

Externe Quanteneffizienzmessungen an organischen 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

M.Sc. Daniel Bahro

geb. in: Bad Saarow

Tag der mündlichen Prüfung: 01. August 2017

Hauptreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Alexander Colsmann

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Organische Solarzellen zeichnen sich durch eine Vielzahl einzigartiger Eigenschaften aus. Sie können semi-transparent, mechanisch flexibel und in nahezu jeder Farbe hergestellt werden. Für den kommerziellen Erfolg dieser Technologie spielt aber auch der Wirkungsgrad eine große Rolle. Um diesen weiter zu steigern, arbeiten verschiedene Forschungsgruppen an der Entwicklung organischer Tandemsolarzellen, bei denen zwei einzelne organische Solarzellen direkt aufeinander abgedichtet und seriell verschaltet werden. Das Ziel ist die bessere Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Lichts durch die Wahl zwei sich ergänzender Absorbermaterialien.

Doch gerade bei dieser Technologie ist die genaue Bestimmung des Wirkungsgrads sehr aufwändig. Dieser wird im Sinne der Vergleichbarkeit immer in Bezug auf ein genormtes Beleuchtungsspektrum berechnet. Da aber auch im Labor keine Lampe dieses Spektrum perfekt wiedergeben kann, weichen die gemessenen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien um eine gewisse spektrale Fehlanpassung von den korrekten Werten ab. Diese Abweichung muss bei der Wirkungsgradberechnung berücksichtigt werden. Dazu wird nach den standardisierten Methoden der ASTM International und der IEC ein spektraler Korrekturfaktor auf Basis der externen Quanteneffizienz (*EQE*) der Solarzelle bestimmt und die Messdaten um diesen korrigiert.

Bei Tandemsolarzellen erfolgt diese Korrektur anhand der *EQE*s der beiden Subzellen. Dafür wird die *EQE*-Messung mit einer spektral selektiven Bias-Beleuchtung durchgeführt, die eine der Subzellen besonders stark anspricht. Dadurch wird dafür gesorgt, dass der Messstrom von der anderen Subzelle limitiert wird und so deren *EQE* bestimmt werden kann. Um den Spannungsabfall über dieser Subzelle, der durch die stärker beleuchtete Subzelle erzeugt wird, zu kompensieren, wird an die Tandemsolarzelle zusätzlich eine Bias-Spannung angelegt.

In dieser Dissertation werden Methoden vorgestellt, dieses Vorgehen zur Bestimmung der Subzell-*EQE*s durch neue Messmethoden zu verbessern und so die Genauigkeit bei der Bestimmung des Wirkungsgrads organischer Tandemsolarzellen zu erhöhen. Dazu wurde ein Modell erarbeitet, das eine vollständige Beschreibung der *EQE*-Messung an Tandemsolarzellen erlaubt und einige sonst getroffene, zu einfache Annahmen, mit denen sich nicht jedes Messergebnis erklären lässt, korrigiert. Darauf aufbauend wurden zwei Methoden erarbeitet, die es erlauben, sowohl für die Bestrahlungsstärke der Bias-Beleuchtung als auch für die Bias-Spannung eine geeignete Wahl zu treffen. Für die Umsetzung der ersten Methode wurden Tandemsolarzellen mit zusätzlichem Mittenkontakt entwickelt, deren optoelektronische Eigenschaften sich nicht von der zu messenden Tandemsolarzelle unterscheiden. Dadurch lassen sich die Subzellen direkt vermessen und die Wahl der Bias-Bedingungen überprüfen. Die zweite Methode ermittelt

mittels Impedanzmessungen an den Tandemsolarzellen die minimal notwendige Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung. Durch zusätzliche Impedanzmessungen an Einzelsolarzellen lässt sich zudem die entsprechende Bias-Spannung ermitteln.

Zuletzt wurde eine völlig neue Methode zur Berechnung des spektralen Korrekturfaktors einer Tandemsolarzelle entwickelt. Diese basiert auf der *EQE* der Tandemsolarzelle unter einer breitbandigen Beleuchtung, die erst durch die Modellierung in dieser Arbeit richtig beschrieben werden konnte. Mit dieser Methode lässt sich nach den getroffenen Fehlerabschätzungen der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle noch genauer bestimmen als mit den *EQEs* ihrer Subzellen.

Publikationen

Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- F. Nickel, T. Haas, E. Wegner, D. Bahro, S. Salehin, O. Kraft, P. A. Gruber, A. Colsmann, *Mechanically robust, ITO-free, 4.8% efficient, all-solution processed organic solar cells on flexible PET foil*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2014**, 130, 317-321.
doi:10.1016/j.solmat.2014.07.005
- 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 3-Terminal Device Architecture*, Adv. Energy Mater. **2015**, 5 (22), 1501019.
doi:10.1002/aenm.201501019
- C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution*, Energy Environ. Sci. **2015**, 8 (9), 2744-2752.
doi:10.1039/c5ee01917f
- D. Bahro, M. Koppitz, A. Colsmann, *Tandem organic solar cells revisited*, Nature Photon. **2016**, 10 (6), 354-355. doi:10.1038/nphoton.2016.96
- A. Mertens, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, A. Colsmann, *Understanding the angle-independent photon harvesting in organic homo-tandem solar cells*, Opt. Express **2016**, 24 (10), A898-A906. doi:10.1364/OE.24.00A898
- D.Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heindinger, T. Windmann, A. Colsmann, *Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices*, Energy Technol. **2017**.
doi:10.1002/ente.201700226
- F. Kraffert, D. Bahro, C. Meier, M. Denne, A. Colsmann, J. Behrends, *Transport-related triplet states and hyperfine couplings in organic tandem solar cells probed by pulsed electrically detected magnetic resonance spectroscopy*, J. Magn. Reson. **2017**.
- D. Landerer, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions*. (Eingereicht)

- D. Bahro, M. Wilck, B. Ebenhoch, A. Mertens, E. von Hauff, A. Colsmann, *Organic Tandem Solar Cells: How Impedance Analyses Can Improve the Quality of External Quantum Efficiency Measurements*. (In Vorbereitung)
- B. Ebenhoch, D. Bahro, I. D. W. Samuel, A. Colsmann, *Parameter extraction of intensity and temperature dependent solar cell data by fitting with current-voltage models*. (In Vorbereitung)
- D. Bahro, B. Ebenhoch, A. Colsmann, *Better spectral mismatch factors from tandem solar cell EQEs*. (In Vorbereitung)
- K. Glaser, J. Fragoso, D. Bahro, A. Colsmann, *A simple and fast experimental method to find optimum design parameters for organic solar modules*. (In Vorbereitung)
- K. Glaser, P. Beu, D. Bahro, C. Sprau, A. Pütz, A. Colsmann, *Rapid experimental optimization of organic tandem solar cells: >200 absorber layer thickness combinations on a 4x4 cm² substrate*. (In Vorbereitung)

Beiträge zu Konferenzen (nur Erstautorenschaft)

Vorträge

- 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*, XIV Brazil MRS Meeting **2015**, Rio de Janeiro, Brasilien.
Ausgezeichnet mit dem Horiba-Award für den besten studentischen Vortrag auf dem XIV Brazil MRS Meeting
- 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*, MRS Fall Meeting & Exhibit **2015**, Boston, USA.

Poster

- 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*, SPIE Optics + Photonics **2015**, San Diego, USA.

Beiträge zu Workshops (nur Erstautorenschaft)**Vorträge**

- D. Bahro, K. Glaser, A. Pütz, J. Mescher, F. Nickel, C. Sprau, U. Lemmer, A. Colsmann, *Device Architectures for Efficient Organic Tandem Solar Cells*, **2013**, Konkuk University, Seoul, Südkorea.
- D. Bahro, K. Glaser, M. Koppitz, J. Mescher, A. Mertens, U. Lemmer, A. Colsmann, *Highly efficient organic tandem solar cells*, The Future at Hand with Solar PV **2014**, Nanyang Technological University, Singapur.
- D. Bahro, A. Mertens, M. Koppitz, K. Glaser, A. Colsmann, *3-Terminal Device Architecture for Efficient Organic Tandem Solar Cells*, Third Rh(e)in-Solar Research & Industry Forum **2014**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Deutschland.
- D. Bahro, S. Höfle, A. Colsmann, *Advanced Device Architectures for Highly-Efficient, Solution-Processable Organic Solar Cells and OLEDs*, HEiKA-Workshop „Organic Electronics“ **2014**, Heidelberg, Deutschland.

Poster

- D. Bahro, J. Mescher, M. Koppitz, A. Mertens, K. Glaser, A. Colsmann, *Highly Efficient Organic Homo-Tandem Solar Cells*, Workshop on Organic Photovoltaics **2014**, Nürnberg, Deutschland.
- 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*, MatHero Summer School on Organic Photovoltaics **2015**, Freudenstadt, Deutschland.

Buchveröffentlichungen

- K. Glaser, A. Puetz, J. Mescher, D. Bahro, A. Colsmann, *in Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*, 2. Auflage, (Ed.: C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov), Wiley-VCH **2014**, Weinheim, Deutschland.

Betreute studentische Arbeiten

- Manuel Koppitz, *Externe Quanteneffizienz-Messungen an organischen Homo-Tandemsolarzellen*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik
- Manfred Wilck, *Impedanzspektroskopie an organischen Homo-Tandemsolarzellen*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik
- Alexander Schulz, *Abscheidung eines Infrarotabsorbers für organische Solarzellen aus o-Xylol*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik
- Maximilian Denne, *Polyelektrolyt-Rekombinationszonen für organische Tandemsolarzellen*, Masterarbeit in Physik
- Felix Manger, *Kennlinien- und externe Quanteneffizienzmessungen organischer Solarzellen mit einem LED-Solarsimulator*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik

Inhaltsverzeichnis

1 Einordnung der vorliegenden Dissertation	1
1.1 Leistungsfähigkeit organischer Solarzellen	1
1.2 Relevanz eines genauen Wirkungsgrads	3
2 Grundlagen organischer Solarzellen	5
2.1 Organische Halbleiter	5
2.2 Organische Solarzellen	6
2.3 Tandemsolarzellen	11
3 Probenherstellung und Messtechnik	19
3.1 Herstellung von Solarzellen im Labormaßstab	19
3.2 Entwicklung von Tandemsolarzellen	23
3.3 3-Terminal-Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt	27
3.4 Probenverkapselung	35
3.5 Schichtdickenbestimmung	36
3.6 Messungen unter dem Solarsimulator	37
3.7 Externe Quanteneffizienz Messungen	40
3.8 Impedanzspektroskopie-Messungen	44
4 Wirkungsgrad auf Grundlage der externen Quanteneffizienz	51
4.1 Definition des Wirkungsgrads	51
4.2 Bestimmung der externen Quanteneffizienz	55
4.3 Die externe Quanteneffizienz von Tandemsolarzellen	56
4.4 Probleme der externen Quanteneffizienz von Tandemsolarzellen	59
5 Mathematische Beschreibung der externen Quanteneffizienzmessung	61
5.1 Linearisierung der Kennlinien	62
5.2 Spezielle Lösungen der Tandem-Gleichung	63
5.2.1 Lösung für ausgeglichene Subzellströme	64
5.2.2 Lösung für stark unterschiedliche Subzellströme	66
5.3 Tandemgleichung für EQE-Messungen	68
5.3.1 Ohne Bias-Beleuchtung	69

5.3.2	Mit Bias-Beleuchtung	73
5.4	Simulation der EQE-Messung	78
5.5	Schlussfolgerungen aus der Modellierung	82
6	Wirkungsgrad auf Basis der EQE der Subzellen	83
6.1	Bestimmung der Bias-Beleuchtung	84
6.1.1	Mithilfe von Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt	84
6.1.2	Mithilfe von Impedanzanalysen	87
6.2	Bestimmung der Bias-Spannung	100
6.2.1	Mithilfe von Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt	101
6.2.2	Mithilfe von Impedanzanalysen	101
6.3	Vergleichende Messungen	109
6.4	Erweiterung der Standardmethoden	111
7	Wirkungsgrad auf Basis der EQE der Tandemsolarzelle	115
7.1	Fehler durch Unterschiede der spektralen Korrekturfaktoren	116
7.2	Verwendung der EQE der Tandemsolarzelle	119
7.3	Vorteile der EQE der Tandemsolarzelle	121
8	Zusammenfassung und Ausblick	125
A	Formelzeichen	129
B	Prozessparameter	135
C	Mathematische Herleitungen	137

1 Einordnung der vorliegenden Dissertation

Erst zu Beginn dieses Jahres gaben das NASA's Goddard Institute for Space Studies und das NOAA's National Centers for Environmental Information bekannt, dass nach ihren unabhängig durchgeführten Messungen das vergangene Jahr 2016 das wärmste seit Beginn der Wetteraufzeichnungen 1880 war.[1] Da nunmehr schon im dritten Jahr in Folge dieser Rekord neu aufgestellt wurde, stellt sich immer dringender die Frage, welche Änderungen, technologisch wie gesellschaftlich, diesen Trend der globalen Erwärmung stoppen können. In der Bundesrepublik Deutschland wird darauf unter anderem mit der Förderung der Umgestaltung der Energieversorgung durch die heute fast allgegenwärtige Energiewende reagiert. In der Forschungslandschaft in Deutschland ist sie spätestens seit der Verabschiedung des 6. Energieforschungsprogramms der Bundesregierung 2011 zum wichtigsten gemeinschaftlichen Forschungsgegenstand geworden.[2] Die Versorgung aus regenerativen Energiequellen, wie zum Beispiel die Stromgewinnung mittels Solarzellen, soll so gezielt vorangetrieben werden. So fördern im Rahmen dieses Programms sowohl das Bundesumweltministerium (BMU) als auch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) die Weiterentwicklung von Dünnschichtsolarzellen bis zur Marktreife.[2] Insbesondere das BMBF berücksichtigt dabei auch die Förderung organischer Solarzellen und stellt die folgende Entwicklung in Aussicht: „Mit der organischen Photovoltaik werden [...] neue Anwendungsgebiete erschlossen. Flexible, leichte, semi-transparente Solarzellen werden neue Anwendungsmöglichkeiten in Gebäudefassaden, Fenstern und im mobilen Einsatz eröffnen.“[2]

1.1 Leistungsfähigkeit organischer Solarzellen

Seit Beginn des 6. Energieforschungsprogramms vor knapp 6 Jahren hat sich das Forschungsfeld der organischen Solarzellen rasant entwickelt. Auch beflügelt durch die intensive Förderung in anderen Ländern, wandten sich viele Forschungsgruppen diesem Thema zu, was in den vergangenen 3 Jahren zu einer beeindruckenden Anzahl von rund 2200 wissenschaftlichen Veröffentlichungen pro Jahr geführt hat (Abfrage der Datenbank Scopus, Suchmaske: TITLE-ABSTRACT, “polymer solar cells” OR “organic solar cells” OR “organic photovoltaics”).[3] Resultierend daraus sind organische Solarzellen der Markteinführung näher denn je zuvor. Während die Anzahl der tatsächlich schon erhältlichen Produkte wie beispielsweise die Solarmodule von Opvius[4] oder das Solar-Tape von infinityPV[5] noch immer eher übersichtlich ist, sind organische Solarzellen in den letzten Jahren öfter in Demonstrationsprojekten umgesetzt worden.

Sicherlich am meisten Aufmerksamkeit erhielt dabei die Installation organischer Solarzellen auf dem deutschen Pavillon auf der EXPO in Mailand 2015[6]. Die aktuell größte Installation organischer Solarmodule befindet sich auf dem Peace and Security Building der Afrikanischen Union in Addis Abeba.[7] Neben diesen Projekten zur Gebäudeintegration sind auch Demonstratoren für mobile Endanwendungen realisiert worden. Exemplarisch kann hier die Solarbrille „Solar Glasses“ genannt werden. Diese generiert Strom aus in den Brillengläsern integrierten organischen Solarzellen. Sie wurde im Rahmen dieser Dissertation mit entwickelt (Abb. 1.1).[8]



Abbildung 1.1: Die im Rahmen dieser Arbeit mit entwickelten Solarbrillen „Solar Glasses“. Die in den Brillengläsern integrierten organischen Solarzellen liefern auch bei Raumbelichtung genug Energie um die Mikrocontroller-Einheit und die beiden in die Bügel integrierten LCD-Displays zu betreiben. Ziel der Entwicklung dieses Prototypen war die Demonstration der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten organischer Solarzellen.

Alle diese Demonstrationsprojekte haben ein gemeinsames Ziel: die vielfältigen neuen Eigenschaften organischer Solarzellen aufzuzeigen, um so die Markteinführung zu ermöglichen. Gegen die Preise der vollentwickelten Industrie für Silizium-Solarzellen kann eine solche neue Technologie nicht konkurrieren. Wohl aber kann sie durch neue Anwendungsmöglichkeiten punkten und sich so einen eigenen Markt aufbauen. Es gibt aktuell keine andere Photovoltaik-Technologie, die derart viele Möglichkeiten der Gestaltung zulässt: organische Solarzellen lassen sich in vielen verschiedenen Farben, undurchsichtig oder semi-transparent, auf Glas oder mechanisch flexibel auf Folien herstellen. Zudem lässt sich schon heute mit organischen Solarzellen die in die Herstellung investierte Energie innerhalb weniger Monate zurückgewinnen, während dies bei anderen Solarzellen eher einige Jahre benötigt.[9] Die Möglichkeiten an denkbaren Anwendungen sind enorm und übersteigen weit den bisher von anderen Photovoltaik-Technologien abgedeckten Markt.

1.2 Relevanz eines genauen Wirkungsgrads

Kommt es zu einer großflächigen Markteinführung organischer Solarzellen, werden neben dem einzigartigen Erscheinungsbild aber auch die Leistungsdaten über den Erfolg dieser Technologie entscheiden. Neben der zuvor erwähnten Energierücklaufzeit sind die wichtigsten Kennzahlen die Lebensdauer und der Wirkungsgrad, die die Wirtschaftlichkeit beeinflussen. Von diesen Größen scheint der Wirkungsgrad die greifbarste: Das Verhältnis aus der eingestrahlten Lichtleistung (Bestrahlungsstärke E) und der generierten elektrischen Leistung pro Fläche (P/A). Der Wirkungsgrad ist das einfachste und wichtigste Maß für die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle. In nahezu jeder wissenschaftlichen Veröffentlichung wird er angegeben, wenn nicht sogar zum Hauptthema. Regelmäßig erscheinende Zusammenfassungen, wie das „NREL Best Research-Cell Efficiency Chart“ [10] oder die halbjährlich erscheinenden „Solar cell efficiency tables“, [11] vergleichen den aktuellen Forschungsstand der verschiedenen Solarzellentechnologien anhand der erzielten höchsten Laborwirkungsgrade. Den Forschungsstand zu organischen Solarzellen voranzutreiben ist gewissermaßen gleichbedeutend mit einer immer weiteren Steigerung ihres Wirkungsgrads. Neben unzähligen Ansätzen, wie der Entwicklung neuer organischer Halbleitermaterialien sowie der Optimierung der elektrischen und optischen Eigenschaften der Solarzellen, ist eines der wichtigsten Konzepte die Entwicklung von sogenannten Tandemsolarzellen. Dabei werden statt einer einzelnen Absorberschicht zwei eingesetzt und seriell verschaltet. Das Ziel ist die bessere Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Lichtspektrums, um mehr elektrische Leistung zu generieren.

Doch so einfach der Begriff des Wirkungsgrads einer Solarzelle auch erscheint, steht dies in keinem Verhältnis zu den Herausforderungen einer exakten Bestimmung. Tatsächlich erscheinen, insbesondere über organische Solarzellen, immer wieder Veröffentlichungen, die vor Fehlern bei der Messung des Wirkungsgrads warnen. Dies beginnt bei Mahnungen, dass gerade weil er das wichtigste Maß einer Solarzelle ist, sowohl Wissenschaftler als auch Editoren der veröffentlichenden Journale auf möglichst exakte Angaben und Messungen achten sollten. [12, 13, 14] Und reicht bis zu Publikationen, die systematisch vorangegangene Veröffentlichungen zu organischen Solarzellen untersuchen und dabei tatsächlich eine alarmierend hohe Anzahl an fehlerhaft dokumentierten Wirkungsgraden festgestellt haben. [15, 16] Doch sogar besonders hoch ist die Fehlerquote, wenn man nur organische Tandemsolarzellen betrachtet. So kamen Timmreck et al. nach einer Untersuchung aller wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu organischen Tandemsolarzellen aus den letzten Jahren zu dem Schluss, dass wenigstens 51 % der angegebenen Wirkungsgrade unzureichend genau bestimmt wurden. [17] Eine alarmierend hohe Zahl, insbesondere weil die Entwicklung von Tandemsolarzellen getrieben wird durch eine immer weitere Steigerung des Wirkungsgrads. Ein grundlegendes Problem scheint die Komplexität der Messungen zu sein, die nötig sind, um den Wirkungsgrad insbesondere

von Tandemsolarzellen genau zu bestimmen. So gibt es zwar standardisierte Verfahren[18, 19], jedoch wird nur selten in wissenschaftlichen Publikationen nach diesen vorgegangen.[17]

Nach diesen Verfahren wird der Wirkungsgrad auf Grundlage der externen Quanteneffizienz (*EQE*) bestimmt. Die *EQE* ist das wellenlängenabhängige Verhältnis aus der Anzahl der einfallenden Photonen und der aus der Solarzelle entnommenen Ladungsträgerpaare. Sie ist also als eine Art wellenlängenabhängiger Wirkungsgrad zu verstehen. Und sie ist die einzige Möglichkeit, zwei Solarzellen miteinander zu vergleichen, die ein unterschiedliches spektrales Verhalten haben. Nur so lässt sich der Wirkungsgrad neu entwickelter Solarzellen zurückbeziehen auf den Wirkungsgrad von Referenzsolarzellen, die als Wirkungsgrad-Normale von Metrologieinstituten wie der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) zur Verfügung gestellt werden. Dieser Bezug zu gemeinsamen Primär-Normalen dient der Vergleichbarkeit von Wirkungsgradmessungen und wäre ohne eine genaue Bestimmung der externen Quanteneffizienz nicht möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden deshalb insbesondere *EQE*-Messungen an organischen Tandemsolarzellen genauer untersucht. Dabei werden Probleme der standardisierten Messverfahren aufgedeckt und analysiert. Insbesondere Fehler, die durch die Wahl von Beleuchtung und Spannung während der *EQE*-Messung entstehen, werden analytisch beschrieben und es werden schrittweise Methoden entwickelt, die zu einer geeigneten Wahl aller Messparameter und damit zu einer genaueren Bestimmung der *EQE* führen. Zu Beginn wird auf die Funktionsweise organischer Tandemsolarzellen eingegangen und die Entwicklung und Herstellung der Proben erläutert. Es folgt eine Erklärung der verwendeten Messtechniken einschließlich einer ausführlichen Beschreibung der Aufbauten zur *EQE*-Messung, welche im Rahmen der Dissertation zur Verfügung standen. Die eigens entwickelten mathematischen Beschreibungen der *EQE*-Messungen werden noch vor der Darstellung der Messergebnisse beschrieben, da sie im Folgenden zur Analyse der Daten und zur Entwicklung der eigenen Messverfahren dienen.

2 Grundlagen organischer Solarzellen

2.1 Organische Halbleiter

Unter dem Begriff „organische Halbleiter“ werden Kohlenwasserstoffverbindungen zusammengefasst, die über halbleitende Eigenschaften verfügen. Als eine Art Ursprung der Entwicklung und Forschung zu diesen Materialien lassen sich sicherlich die Arbeiten von Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa, und Alan G. MacDiarmid 1977 zur Leitfähigkeit von Polyethin sehen, die im Jahr 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet wurden.[20, 21] Doch die Geschichte organischer Halbleiter reicht sogar noch mehr als 100 Jahre weiter zurück. So wurde bereits Mitte des 19. Jahrhundert leitfähiges Polyanilin hergestellt.[22] Durch intensive Forschung in den letzten Jahrzehnten hat sich ein breites Feld an möglichen Anwendungen herauskristallisiert. So wurden im Labormaßstab bereits Transistoren (OFET), Leuchtdioden (OLED), Photodioden, Solarzellen (OPV) und thermoelektrische Generatoren (OTEG) auf Basis organischer Halbleiter realisiert. Doch die bereits heute bedeutendste industrielle Anwendung sind Displays auf OLED-Basis. Vor allem in der Smartphone-Branche konnten sie sich bereits einen nennenswerten Marktanteil gegenüber klassischen LCD-Displays erobern und werden in den nächsten Jahren diese wahrscheinlich sogar dominieren.[23]

Mit organischen Halbleitern sind nahezu alle Anwendungen vorstellbar, die mit klassischen anorganischen Halbleitern wie Silizium längst realisiert und Teil unseres Alltags sind. Doch betrachtet man die grundlegende Funktionsweise dieser Materialien, so stellt man Unterschiede fest. Während in Silizium alle Atome kovalent in einem Kristall gebunden sind und die Wellenfunktion freier Ladungsträger sich praktisch über den gesamten Kristall erstreckt, ist die Bewegungsfreiheit von Ladungsträgern in organischen Halbleitern deutlich eingeschränkter.[24] Hier ist die Wellenfunktion nur über Teile eines Moleküls delokalisiert und der Austausch von Ladungsträgern zwischen diesen Bereichen und zwischen den nur mittels Van-der-Waals Kräften gebundenen organischen Molekülen ist nur durch Hopping-Prozesse möglich.[25] Makroskopisch gesehen lassen sich organische Halbleiter damit mit den selben Formalismen beschreiben wie anorganische Halbleiter, jedoch mit einer deutlich verringerten Mobilität der Ladungsträger.[25] Daraus folgt auch, dass die Leitfähigkeit der meisten organischen Halbleiter um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die anorganischer Halbleitern. Obwohl es also nur wenige Materialien gibt, deren Leitfähigkeit für den Einsatz als Elektrode ausreicht,[22] ist die Leitfähigkeit fast aller organischen Halbleiter hoch genug, um Bauteile aus Dünnschicht-Systemen mit Schichtdicken im Bereich zwischen einigen 10 nm bis zu wenigen 100 nm zu

realisieren. Insbesondere durch die gleichzeitig sehr hohe Absorption, verglichen zu Silizium, ist es aber auch nicht nötig höhere Schichtdicken für den Bau von Solarzellen zu verwenden.

Bei der Absorption von Licht werden in jedem Material Elektronen angeregt. In einem anorganischen Halbleiter, in dem die meisten Elektronen nahe an der Valenzbandkante liegen, müssen die Photonen um absorbiert zu werden, genug Energie bereitstellen, dass die angeregten Elektronen das nächst höhere Band, das Leitungsband, erreichen können. In organischen Halbleitern bilden sich solche Bänder aufgrund der starken Lokalisierung der Wellenfunktionen nicht aus.[25] Stattdessen befinden sich die unangeregten Elektronen im höchsten besetzten Orbital der Halbleitermoleküle (HOMO, engl. highest occupied molecular orbital). Dieses wird zwar im Allgemeinen als analog zum Valenzband in anorganischen Halbleitern betrachtet, ist jedoch eher als eine Art Anhäufung von Zuständen als als Band zu betrachten. Erhalten Elektronen aus dem HOMO genug Energie bei der Absorption von Photonen, können sie den nächsten unbesetzten Zustand, das LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital), erreichen. Auch das LUMO ist eine Ansammlung von Zuständen, die aus dem Aufbau der organischen Moleküle und ihrer Anordnung zueinander resultieren.[24] Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird wie die Differenz von Valenz- und Leitungsband als optische Bandlücke $W_{g,opt}$ des Halbleiters bezeichnet. Einfach ausgedrückt, können Photonen, die eine Energie höher als $W_{g,opt}$ haben, von dem Material absorbiert werden. Photonen mit einer kleineren Energie werden transmittiert.

Ein letzter grundlegender Unterschied ist die Funktionsweise von Dotierungen. Während sich in kristallinen anorganischen Halbleitern die Austrittsarbeit, und damit auch die energetische Anpassung zwischen einzelnen Schichten, bereits durch das Einbringen von Störstellen in den Kristall verschieben lässt, funktioniert dies bei den amorphen organischen Halbleitern nicht. Hier lässt sich eine effiziente Dotierung nur durch den Transfer von Ladungsträgern auf ein anderes Molekül erreichen. Um beispielsweise eine p-Dotierung zu erreichen, wird dem eigentlichen Halbleiter ein Material hinzugegeben, dessen Elektronenaffinität groß genug ist, um aus dem HOMO ein Elektron zu entfernen. Die zurückbleibende Fehlstelle, als Loch bezeichnet, kann sich auf dem HOMO durch das Halbleitermaterial bewegen und trägt so zur Leitfähigkeit und zu einer Annäherung der Austrittsarbeit an das HOMO bei.[26] Beim umgekehrten Prozess, wenn das LUMO des organischen Halbleitermaterials ein Elektron von einem Dotierstoff aufnimmt, spricht man von einer n-Dotierung. Das zusätzliche Elektron kann sich ebenfalls durch den Halbleiter bewegen und senkt die Austrittsarbeit in Richtung des LUMOs ab.[26]

2.2 Organische Solarzellen

Für die Funktion einer organischen Solarzelle sind drei Dinge entscheidend. Die Absorption von Photonen, die Elektronen vom HOMO ins LUMO anregen, die Trennung des Elektrons im LUMO von dem im HOMO zurückbleibenden Loch und der Transport beider Ladungsträger zu den

Elektroden. Für den einfachsten Aufbau einer solchen Solarzelle reicht es, einen organischen Halbleiter zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit einzubringen.[27] Das können beispielsweise verschiedene Metalle, Metalloxide, dotierte Halbleitermaterialien oder Kombinationen davon sein. Typisch ist die Verwendung von Metallen, dotierten Metalloxiden wie ITO (Indium-dotiertes Zinnoxid) oder hoch-leitfähigen Polymeren zur Bereitstellung der lateralen Leitfähigkeit in Kombination mit einer zusätzlichen Schicht, die die Austrittsarbeit dieser Elektroden anpasst, häufig aus Metalloxiden oder dotierten organischen Halbleitermaterialien. Durch den Austausch von Ladungsträgern zwischen dem Material hoher und dem Material niedriger Austrittsarbeit baut sich ein internes elektrisches Feld auf, welches die getrennten Ladungsträger zu den Elektroden abführen kann. Dass solche Solarzellen aus einem einzigen organischen Absorbermaterial dennoch sehr ineffizient sind, liegt daran, dass durch das einfallende Licht zwar Ladungsträger angeregt werden, diese aber eben noch nicht von einander getrennt werden. Stattdessen sind Elektron und Loch nach der Anregung in einem organischen Halbleiter durch die Coulomb-Kraft stark aneinander gebunden und bilden ein elektrisch neutrales Exziton.[28] Dieses kann entsprechend seiner Lebensdauer eine gewisse Distanz diffundieren, aber nicht durch das interne elektrische Feld bewegt oder getrennt werden. Anders als in Silizium, wo die Coulomb-Kraft aufgrund der hohen Permittivität gegenüber der thermischen Anregung der Ladungsträger vernachlässigbar klein ist, und die Ladungsträger fast sofort getrennt vorliegen, ist die Bindungsenergie der Exzitonen in organischen Halbleitern durch die sehr geringe Permittivität ϵ_r von 3 bis 5¹ mit 0,3 eV[29] recht hoch. Eine Trennung dieser Exzitonen ist an Grenzflächen zu anderen Materialien möglich, die für einen der beiden im Exziton gebundenen Ladungsträger einen energetisch günstigeren Zustand bereitstellen, sodass dieser die Bindungsenergie des Exzitons überwinden kann.[30] Ein erster Schritt in Richtung Wirkungsgradsteigerung war daher eine Doppelschicht-Architektur, bei der ein Material das Licht absorbiert und ein anderes der Trennung der Exzitonen dient. Möglich ist dies zum Beispiel durch die Kombination mit einem Material (Akzeptor), dessen LUMO energetisch günstiger liegt als das LUMO des lichtabsorbierenden Materials (Donator). So kann das Elektron beim Übergang auf dieses Material genug Energie gewinnen, um die Bindungsenergie des Exzitons zu überwinden. Für viele organische Absorbermaterialien eignen sich beispielsweise Fulleren-derivate als Akzeptoren.[31] Problem bei einer solchen Doppelschicht ist jedoch, dass immer noch nicht alle generierten Ladungsträger getrennt werden, da die Diffusionslänge der Exzitonen in den meisten organischen Halbleitern maximal wenige 10 nm beträgt und deshalb nicht alle die Grenzfläche der beiden Materialien erreichen, wo sie getrennt werden können.[32] Der nächste große Fortschritt war daher die Entwicklung der Bulk-Heterojunction (BHJ).[33, 34] Dabei werden Donator und Akzeptor nicht mehr als zwei getrennte Schichten aufeinander abgeschieden, sondern sie werden direkt miteinander gemischt (Abb. 2.1a). So bilden sich eine

¹ Typische Werte, entnommen aus spektroskopischen Ellipsometrie- und Impedanzmessungen, durchgeführt am Lichttechnischen Institut des KIT

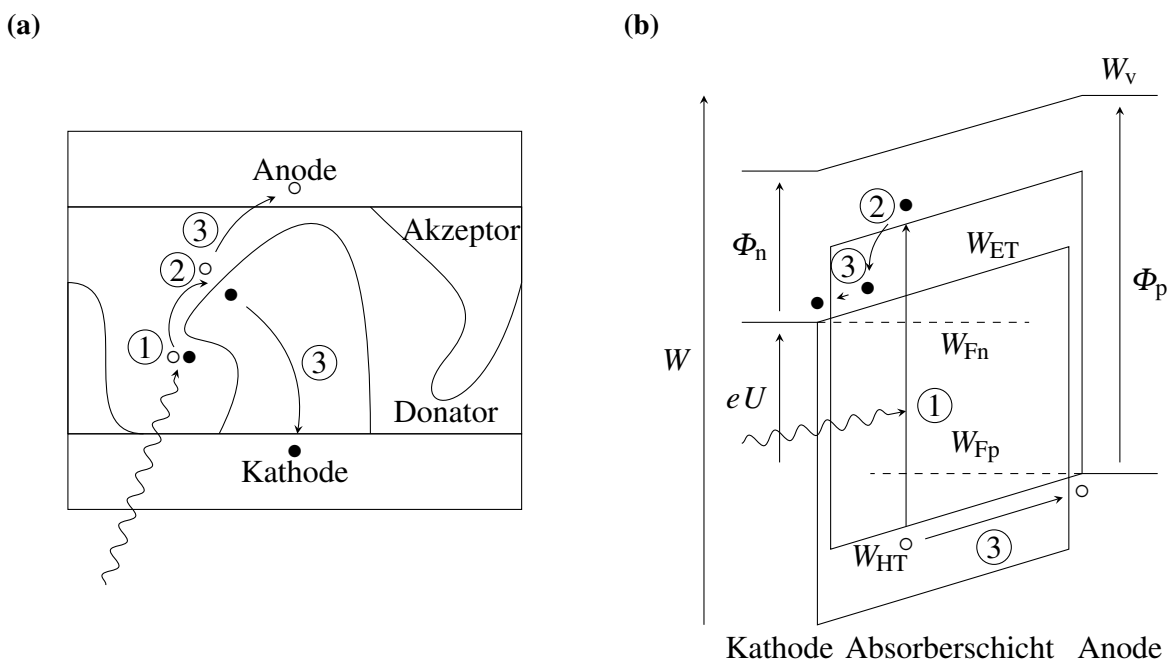


Abbildung 2.1: a) Seitenansicht eines vereinfachten Aufbaus einer organischen Solarzelle mit Bulk-Heterojunction. Das durch die Absorption eines Photons ① generierte Exziton diffundiert bis zu einer Grenzfläche, wo es getrennt werden kann ②. Von dort aus werden das Loch (○) und das Elektron (●) durch das interne elektrische Feld zur Anode beziehungsweise Kathode abgeführt ③. b) Banddiagramm des selben Aufbaus. Eingezeichnet sind die am Transport der Ladungsträger beteiligten Energieniveaus W_{HT} und W_{ET} , die Quasi-Ferminiveaus W_{FP} und W_{FN} , die Austrittsarbeit der Anode Φ_p , die der Kathode Φ_n und das Vakuumniveau W_v .

Vielzahl ausreichend kleiner Material-Domänen und von jeder Position in der Absorberschicht kann eine Grenzfläche innerhalb weniger Nanometer erreicht werden. Dadurch können so gut wie alle Exzitonen, unabhängig davon wo sie in der Absorberschicht erzeugt wurden, getrennt werden und durch das interne elektrische Feld zu den Elektroden abgeführt werden. Die BHJ wird heute standardmäßig für fast alle aus Lösung hergestellten organischen Solarzellen verwendet. Die wichtigsten Weiterentwicklungen dieses Konzepts in letzter Zeit waren die Einführung von Lösemittel-Additiven zur besseren Kontrolle der Größe der Materialdomänen[35, 36] und die Entwicklung neuer Akzeptoren, welche energetisch noch besser an die heute effizientesten Donatoren angepasst sind.[37]

Gut veranschaulichen lässt sich der Aufbau und die Funktion einer solchen organischen Solarzelle durch ein Banddiagramm (Abb. 2.1b). Ähnlich zu einem Banddiagramm anorganischer Halbleiterbauelemente wird der Verlauf der am Ladungstransport beteiligten Energieniveaus durch das Bauteil gezeigt. Hier sind das HOMO und LUMO der Absorbermaterialien und die Austrittsarbeiten der Transportschichten und Elektroden dargestellt. Dabei wird die Absorberschicht aus der Überlagerung der Bänder von Donator und Akzeptor dargestellt. Die Verkippung dieser Bänder entsteht durch das interne elektrische Feld aus der Angleichung der Austrittsar-

beiten der Materialien Φ_n und Φ_p , die an den Absorber angrenzen. Aufgrund der sehr geringen intrinsischen Ladungsträgerdichte in organischen Halbleitern, erstreckt sich die Verarmungszone, also der Bereich, der durch die Angleichung der Austrittsarbeiten als frei von Ladungsträgern betrachtet werden kann, näherungsweise über die gesamte Absorberschicht. Betrachten lässt sich ein solcher Aufbau also als Metall-Isolator-Metall-Kontakt, mit konstantem elektrischen Feld und daher ohne eine Biegung der Bänder der Absorberschicht.[38] Daraus resultiert auch, dass Ladungsträger die getrennt werden, nicht erst wie bei einer Silizium-Solarzelle bis zur Raumladungszone diffundieren müssen, sondern direkt vom elektrischen Feld zu den Elektroden geführt werden. Das Energieniveau auf dem die Elektronen zur Elektrode geführt werden wird im Folgenden mit W_{ET} und das Energieniveau zum Lochtransport mit W_{HT} bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Bändern wird als elektrischen Bandlücke $W_{g,el}$ bezeichnet. Sie ist aufgrund des Verlusts an Anregungsenergie beim Trennen der Exzitonen um mindestens 0,3 eV kleiner als die optische Bandlücke $W_{g,opt}$, die das Absorptionsverhalten der Solarzelle bestimmt. Das Fermienergie W_F ist zunächst konstant durch die Angleichung von Φ_n und Φ_p , wodurch das Vakuumniveau W_v ebenso linear verkippt ist wie die Bänder der Absorberschicht. Bringt man einen solchen Aufbau jedoch aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, wie etwa durch die Absorption von Photonen, so lässt sich das Verhalten am besten durch die Aufspaltung von W_F in zwei Quasi-Fermienergien W_{Fn} und W_{Fp} beschreiben. Die höhere Besetzungsdichte von W_{ET} mit Elektronen und W_{HT} mit Löchern ergibt sich dann aus der Fermiverteilung entsprechend dieser Quasi-Fermienergien und der Zustandsdichte im zugehörigen HOMO und LUMO. Die daraus resultierende Spannung U an der Solarzelle ergibt sich dann aus der Differenz der Quasi-Fermienergien.

$$U = \frac{W_{Fn} - W_{Fp}}{e} \quad (2.1)$$

Für eine ungehinderte Extraktion dieser Ladungsträger ist es daher nötig, dass die Materialien, die an die Absorberschicht angrenzen, so gewählt sind, dass die Differenz $\Phi_n - \Phi_p$ mindestens so groß wie die elektrische Bandlücke $W_{g,el}$ ist.[29]

Da freie Ladungsträger in der Absorberschicht vorrangig durch das elektrische Feld bewegt werden, also einen Driftstrom bilden, ist die sich ausbildende Stromdichte proportional zur Anzahl der Ladungsträger. Die Anzahl der Elektronen N und der Löcher P lässt sich mithilfe der effektiven Zustandsdichten N_{LUMO} und N_{HOMO} und den zugehörigen Energieniveaus W_{ET} und W_{HT} aus der Lage der Quasi-Fermienergien W_{Fn} und W_{Fp} berechnen.[39]

$$N = N_{LUMO} \exp\left(-\frac{W_{ET} - W_{Fn}}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

$$P = N_{HOMO} \exp\left(-\frac{W_{Fp} - W_{HT}}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

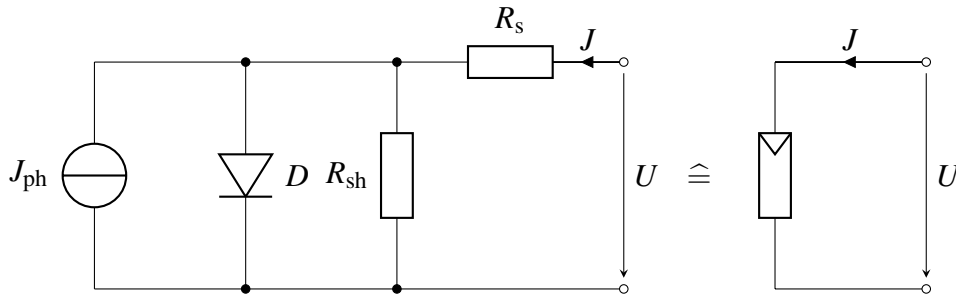


Abbildung 2.2: Ersatzschaltbild einer organischen Solarzelle nach dem Ein-Dioden-Modell. Die ideale Stromquelle J_{ph} simuliert den Photostrom und die Diode D das Verhalten nach der Shockley-Gleichung (2.4). Die Widerstände R_{sh} und R_{s} beschreiben zusätzliche Verluste. Rechts ist das entsprechende Schaltzeichen einer Solarzelle dargestellt, wie es später noch verwendet wird.

Die Boltzmann-Konstante k_{B} und die Temperatur T bestimmen dabei die Schärfe der zugrundeliegenden Fermiverteilung. Aus der exponentiellen Zunahme der Ladungsträgeranzahlen mit zunehmender Annäherung der Quasi-Ferminiveaus W_{Fn} und W_{Fp} an die Bänder W_{ET} und W_{HT} ergibt sich eine ebenso exponentiell mit der Spannung U steigende Stromdichte J und damit das gleichrichtende Verhalten einer Diode. Aus diesem Grund lässt sich eine organische Solarzelle auch näherungsweise mit der Shockley-Gleichung beschreiben, wie sie ursprünglich für anorganische Halbleiterdioden hergeleitet wurde.[40]

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{eU}{n_{\text{D}} k_{\text{B}} T} \right) - 1 \right) \quad (2.4)$$

Dabei wird der Zusammenhang zwischen der Stromdichte J und der Spannung U durch die Sperrstromdichte J_0 , die Elementarladung e , die Boltzmann-Konstante k_{B} , die Temperatur T und den Diodenidealitätsfaktor n_{D} hergestellt. In den weiteren Ausführungen dieser Arbeit wird diese Gleichung den Ausgangspunkt vieler analytischer Betrachtungen bilden. Erwähnt sei jedoch, dass wenn man den Ansatz mit den linearen Bändern eines Metall-Isolator-Metall-Kontakts analytisch weiter verfolgt, sich Abweichungen zu der Herleitung von Shockley et al. ergeben, welche sich beispielsweise in einer zusätzlichen Spannungsabhängigkeit von J_0 [39, 41] oder in unphysikalisch hohen Werten von n_{D} äußern.[42]

Basierend auf der Shockley-Gleichung und unter Berücksichtigung parasitärer Widerstände lässt sich ein Ersatzschaltbild für organische Solarzellen aufstellen (Abb. 2.2). Dabei wird die Photostromdichte J_{ph} durch eine ideale Stromquelle parallel zu einer Diode dargestellt. Für Stromverluste in der aktiven Schicht wird parallel ein Widerstand (R_{sh}) eingeführt und für Verluste in den Elektroden noch ein weiterer Widerstand (R_{s}) in Reihe dazu. Dieses einfache Ersatzschaltbild wird im Allgemeinen als Ein-Dioden-Modell bezeichnet. Aus Gleichung (2.4) und dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.2 ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{U - R_s J}{R_{sh}} - J_{ph} \quad (2.5)$$

Abbildung 2.3a zeigt eine typische Stromdichte-Spannungs (JU)-Kennlinie einer organischen Solarzelle. Man erkennt die Diodenkennlinie, welche um die generierte Photostromdichte J_{ph} verschoben ist. Dadurch läuft sie durch drei Quadranten. Bei negativen angelegten Spannungen U sperrt die Solarzelle und die Stromdichte ist annähernd spannungsunabhängig. Im Kurzschluss ist die Kurzschlussstromdichte J_{SC} messbar, welche in guter Näherung $-J_{ph}$ entspricht. Zwischen dem Kurzschluss und der Leerlaufspannung U_{OC} , bei der kein Strom fließt, liegt der Betriebsbereich einer Solarzelle. Nur hier kann ihr Leistung entnommen werden. Die Banddiagramme für diese und weitere Betriebszustände sind in Abbildung 2.3b dargestellt. Das Maximum des Stromdichte-Spannungs-Produkts entspricht der Leistung, die man der Solarzelle entnehmen kann. Dieser Betriebspunkt heißt MPP (engl. maximum power point). Oberhalb von U_{OC} wird wie bei negativen Spannungen Leistung in die Solarzelle eingespeist und nicht entnommen.

Die wichtigsten Kenngrößen einer JU -Kennlinie einer Solarzellen sind, neben J_{SC} und U_{OC} die Stromdichte J_{MPP} und die Spannung U_{MPP} im MPP sowie der daraus berechnete Füllfaktor FF .

$$FF = \frac{J_{MPP} U_{MPP}}{J_{SC} U_{OC}} \quad (2.6)$$

Mit FF lässt sich, bei bekannter Bestrahlungsstärke E , der Wirkungsgrad η der Solarzelle aus den elektrischen Kenngrößen berechnen.

$$\eta = \frac{FF (-J_{SC}) U_{OC}}{E} \quad (2.7)$$

2.3 Tandemsolarzellen

Für organische Einzelsolarzellen, die dem zuvor beschriebenen Aufbau mit einer Absorberschicht aus zwei Komponenten entsprechen, konnte durch stetige Verbesserung der Materialien bis heute ein Wirkungsgrad von maximal 11,7 % [43] erreicht werden. Der höchste unabhängig bestätigte Wert beträgt 11,5 % [43, 10]. Beide Werte übersteigen ältere Abschätzungen, nach denen der maximale Wirkungsgrad für organische Solarzellen lediglich 11 % erreichen kann. [29] Doch obwohl diese ursprünglichen Schätzungen für heutige Materialien etwas zu pessimistisch sind ($FF \leq 65\%$ und $EQE \leq 65\%$), [29] zeichnet sich trotzdem seit einigen Jahren ab, dass keine großen Steigerungen des Wirkungsgrads mehr zu erwarten sind. [44] Ursachen hierfür sind die für alle Solarzelle gültige Obergrenze durch das Shockley-Queisser-Limit [45] und die Verluste durch den bei organischen Solarzellen besonders hohen Unterschied zwischen optischer Bandlücke $W_{g,opt}$ und elektrischer Bandlücke $W_{g,el}$. [29, 46] Letzteres liegt an der für organi-

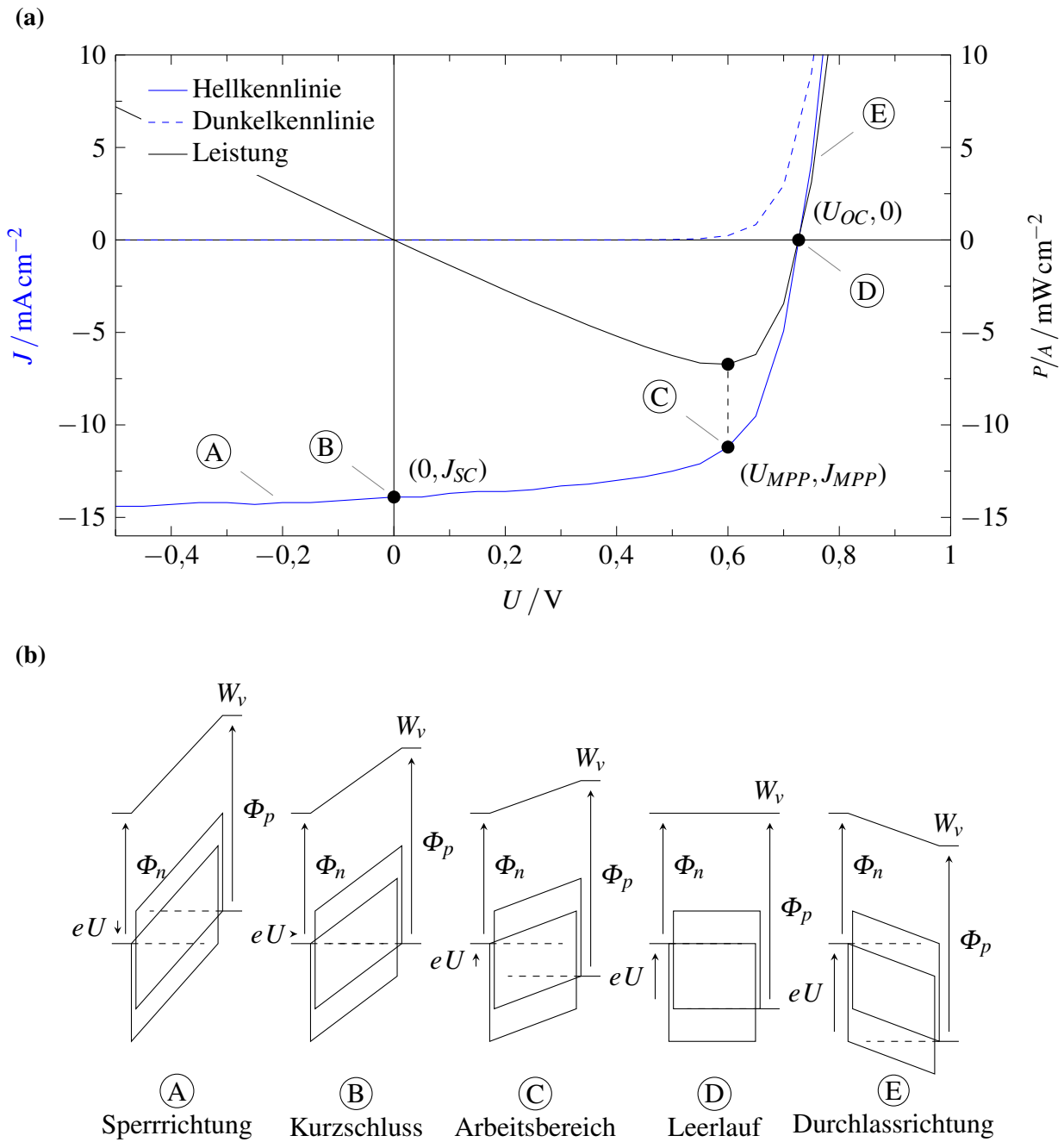


Abbildung 2.3: a) Stromdichte-Spannungs (JU)-Kennlinie einer organischen Solarzelle. Gezeigt sind die Hellkennlinie, welche unter Beleuchtung gemessen werden kann, und die Dunkelkennlinie. Der Punkt maximaler Leistungsabgabe (MPP) kann durch Auftragen der Leistung P/A ermittelt werden. Die Daten stammen aus der Messung einer Einzelsolarzelle mit PTB7:PC₇₁BM-Absorberschicht (s. Abschnitt 3.1) unter dem Solarsimulator. b) Bandverläufe der Solarzelle in den gekennzeichneten Punkten in der JU -Kennlinie.

sche Halbleiter generell recht geringen Permittivität, für die nach heutigem Kenntnisstand noch keine Lösung gefunden wurde.

Doch es gibt auch Konzepte diese Obergrenzen für den Wirkungsgrad auszuhebeln. So sind die Hauptverlustkanäle in der Berechnung von Shockley und Queisser die Transmission von Photonen mit einer Energie kleiner als die optische Bandlücke sowie die Relaxation der Elektronen, die von Photonen mit zu hoher Energie erzeugt wurden, zum LUMO.[45] Eine Solarzelle kann also immer nur Photonen einer Wellenlänge optimal nutzen (Abb. 2.4a). Das Konzept der Tandemsolarzelle setzt genau dort an, indem durch den Einsatz von zwei aufeinander gestapelten Solarzellen die Transmissions- und Relaxationsverluste gleichzeitig vermindert werden. So wird in der Regel auf der lichtzugewandten Seite der Solarzelle ein Absorbermaterial eingesetzt, dessen optische Bandlücke höher ist, um die Relaxationsverluste der Elektronen, die durch Photonen hoher Energie angeregt wurden, klein zu halten. Dadurch hat diese erste Solarzelle eine recht hohe Transmission und ein großer Teil des einfallenden Lichts gelangt hindurch zur zweiten Solarzelle, die mit einer geringeren Bandlücke diese Photonen noch nutzen kann (Abb. 2.4b). Diese beiden, im Folgenden als Subzellen bezeichneten Solarzellen, sollten eine unterschiedliche hohe Leerlaufspannung haben, da in der Regel eine höhere optische Bandlücke $W_{g,opt}$ eine höhere elektrische Bandlücke $W_{g,el}$ erwarten lässt. Der Mehrertrag an Leistung, gegenüber einer Einzelsolarzelle mit einer Bandlücke gleich der Bandlücke der lichtabgewandten Subzelle, ist daher in der erhöhten Spannung der lichtzugewandten Subzelle zu finden.

Mit diesem Konzept für Tandemsolarzellen und unter den gleichen Annahmen wie für Einzelsolarzellen erhöht sich der maximal erreichbare Wirkungsgrad auf 15 %.[47] Nach heutigem Stand ist der höchste veröffentlichte Wirkungsgrad für eine organische Tandemsolarzelle 13,8 %,[48] womit diese Obergrenze noch nicht ganz ausgeschöpft ist.

Im Falle organischer Solarzellen lässt sich dieses Tandemsolarzellen-Konzept noch um das Konzept der Homo-Tandemsolarzelle ergänzen. Bei dieser Art werden nicht zwei sich spektral ergänzende Absorberschichten, sondern zweimal die gleiche Absorberschicht zu einer Tandemsolarzelle verschaltet. Dadurch lässt sich keine Verbesserung gegenüber dem Shockley-Queisser-Limit erreichen und es gilt prinzipiell die selbe Obergrenze für den Wirkungsgrad wie bei Einzelsolarzellen. In deren Berechnung geht aber auch das elektrische Verhalten ein. Da die elektrischen Eigenschaften einer organischen Absorberschicht aber häufig von deren Schichtdicke abhängen, entspricht die Schichtdicke, mit der in einer Einzelsolarzelle der höchste Wirkungsgrad erreicht wird, häufig nicht der Schichtdicke mit der das meiste Licht absorbiert wird. Durch den Bau von Homo-Tandemsolarzellen lässt sich diese Kopplung von Schichtdicke, Absorption und Wirkungsgrad aufheben, da sich hier eine höhere Absorption durch zwei Schichten erreichen lässt, diese einzeln aber dünner sind und so ein besseres elektrisches Verhalten zeigen.[49] So lassen sich Füllfaktor FF und Kurzschlussstromdichte J_{SC} steigern, wodurch sich ein Vorteil gegenüber der Einzelsolarzelle ergibt. Nach dem heutigen Stand wurde mit organischen Homo-Tandemsolarzellen ein maximaler Wirkungsgrad von 11,3 % erreicht,[50] wo-

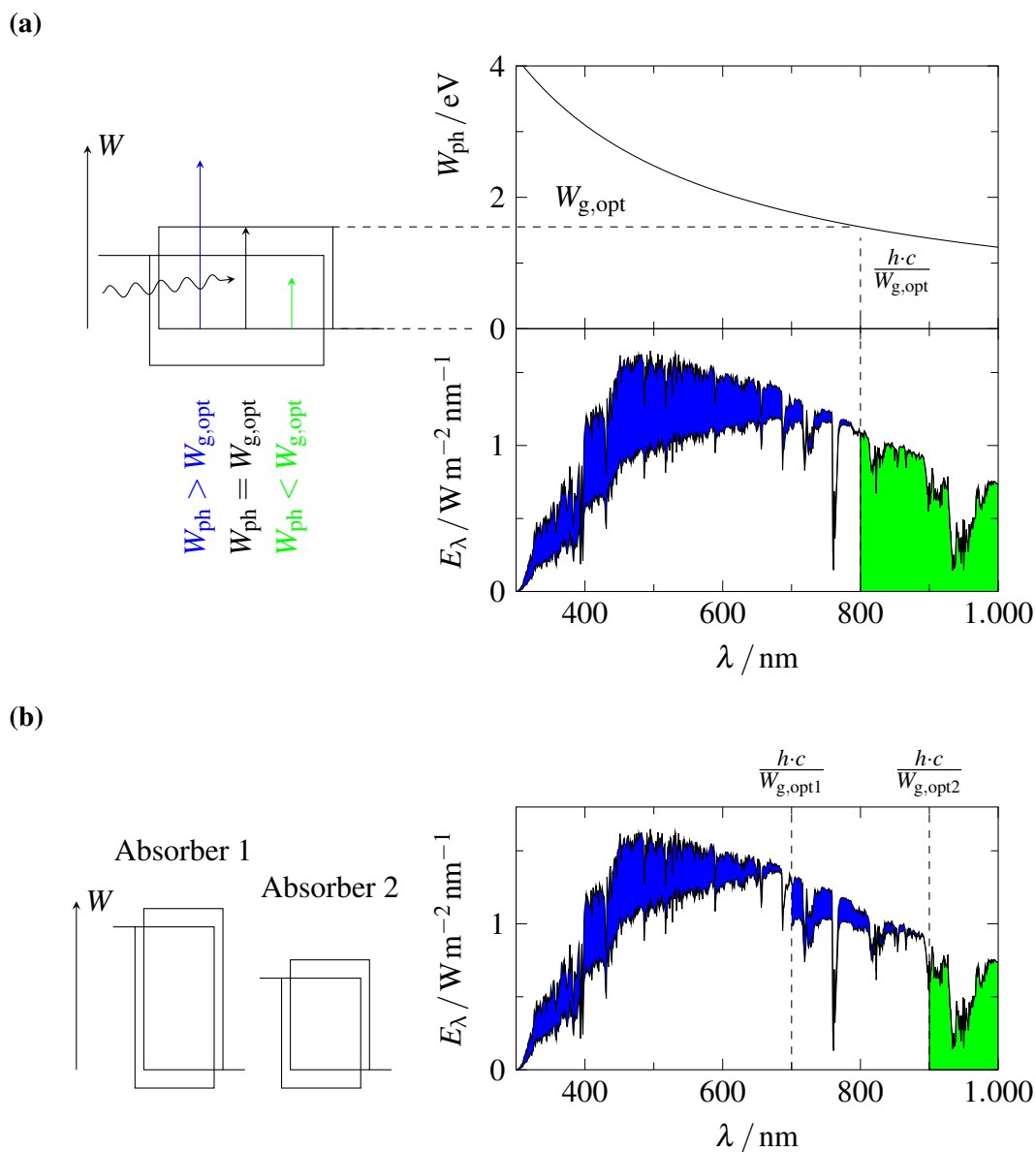


Abbildung 2.4: a) Veranschaulichung der Verluste durch die Relaxation von Ladungsträgern zur Bandkante (blau) und durch die Transmission von Photonen (grün). Der erste Fall wird verursacht durch Photonen deren Energie W_{ph} größer als die optische Bandlücke $W_{\text{g,opt}}$ ist und der zweite Fall durch Photonen mit $W_{\text{ph}} < W_{\text{g,opt}}$. Durch die Wahl von $W_{\text{g,opt}}$ kann das Verhältnis dieser beiden Verlustkanäle beeinflusst werden, jedoch ist die Größe der weißen Fläche, die zur generierten Leistung beiträgt, durch das Shockley-Queisser-Limit beschränkt. b) Bei einer Tandemsolarzelle kann durch die Wahl der Absorbermaterialien mit geeigneter Bandlücke die Leistung über das Shockley-Queisser-Limit hinaus erhöht werden.

bei dieser Wert, zur Zeit seiner Veröffentlichung sogar höher war als der höchste Wirkungsgrad einer Tandemsolarzelle mit zwei verschiedenen Absorberschichten (Hetero-Tandemsolarzelle).

Beiden Tandemsolarzellen-Konzepten gemein ist die grundlegende Verschaltung der beiden Subzellen. Das einfache Aufeinanderstapeln einer semi-transparenten Solarzelle auf einer anderen ist dabei nicht unbedingt zielführend aufgrund der zusätzlichen parasitären Absorptionsverluste der zwei Elektroden zwischen den beiden Subzellen.[51, 52] Stattdessen besteht Konsens darüber, dass die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn die beiden Subzellen monolithisch seriell miteinander verschaltet werden. Das heißt, dass jede Subzelle nur mit einer Elektrode verbunden ist und beide miteinander über eine Rekombinationszone verbunden sind. Dadurch besteht nicht mehr die Möglichkeit beide Subzellen separat zu kontaktieren oder zu vermessen, dafür ist die Gesamtdicke aller Schichten, die nicht zur Generation des Photostroms beitragen, minimal. Daneben existieren noch weitere Arten der Verschaltung organischer Tandemsolarzellen, wie die parallele Verschaltung beider Subzellen über einen dritten Mittenkontakt[53, 54] oder die Verschaltung angewinkelter, parallel angeordneter Subzellen.[55] Diese Konzepte sind jedoch eher als wissenschaftliche Studien zu verstehen.

Bei der seriellen Verschaltung der Subzellen treffen in der Rekombinationszone beide Ladungsträgerspezies, Löcher der ersten Subzelle und Elektronen der zweiten Subzelle, aufeinander. Die Aufgabe der Rekombinationszone ist die energetische Anpassung der beiden Ladungsträger-Transportniveaus, $W_{HT,1}$ der Löcher der ersten Subzelle und $W_{ET,2}$ der Elektronen der zweiten Subzelle, sodass bei der Rekombination dieser Ladungsträger keine Anregungsenergie verloren geht (Abb. 2.5). Nur so bleibt der Zugewinn an Spannung, der den Vorteil einer Tandemsolarzelle ausmacht, in einer solchen seriellen Verschaltung erhalten. Nach dem Vorbild anorganischer Tandemsolarzellen, in denen ein Tunnelkontakt zwischen den Subzellen durch das Einbringen hoch-dotierter Halbleiterschichten den Ladungsaustausch ermöglicht,[56] wird in organischen Tandemsolarzellen die Rekombinationszone aus der Kombination einer Schicht mit geringer Austrittsarbeit $\Phi_{n,1}$ und einer Schicht mit hoher Austrittsarbeit $\Phi_{p,2}$ aufgebaut (Abb. 2.5). Dies können dotierte organische Halbleiter,[57] Metalle oder Metalloxide sein.[58, 59] Ist die Differenz der beiden Austrittsarbeiten groß genug, nähern sich durch den Ausgleich zwischen den Quasi-Fermienergieebenen beider Subzellen $W_{Fp,1} = W_{Fn,2}$ die beiden Transportniveaus $W_{HT,1}$ und $W_{ET,2}$ an einander an. Analog zu der Einzelsolarzelle (Gleichung (2.1)) ergibt sich die Spannung an der Tandemsolarzelle U dann aus der Summe der Subzellenspannungen U_1 und U_2 .

$$U = U_1 + U_2 = \frac{1}{e} (W_{Fn,1} - W_{Fp,1} + W_{Fn,2} - W_{Fp,2}) \quad (2.8)$$

$$= \frac{1}{e} (W_{Fn,1} + W_{Fp,2}) \quad (2.9)$$

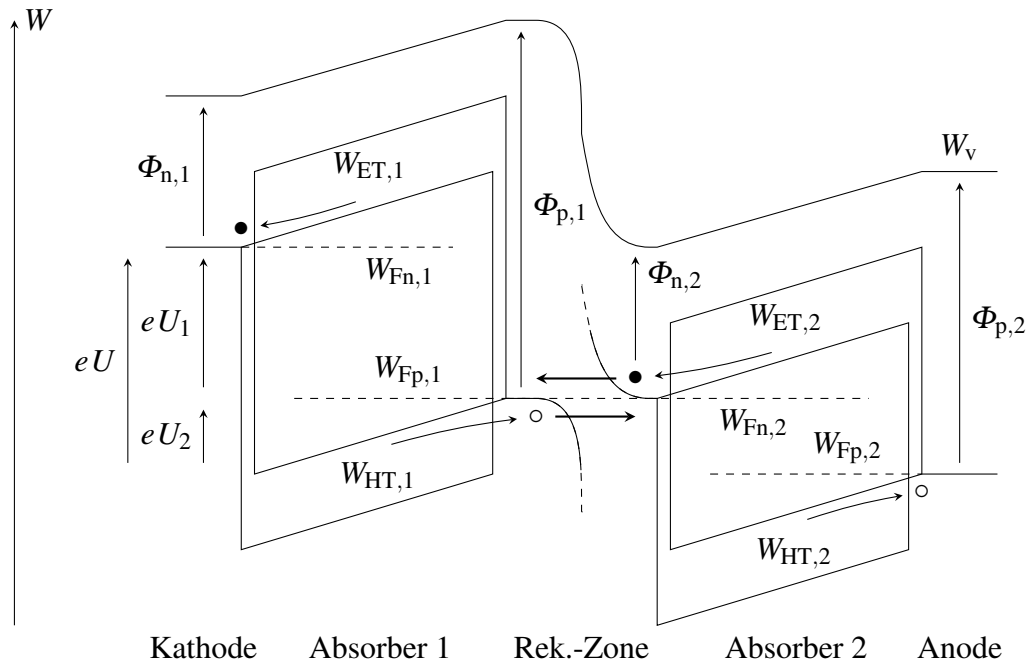


Abbildung 2.5: Banddiagramm einer organischen Tandemsolarzelle. Die Rekombinationszone ist so aufgebaut, dass durch den Ausgleich zwischen den Quasi-Ferminiveaus $W_{FP,1}$ und $W_{Fn,2}$ auch die beiden Transportniveaus $W_{HT,1}$ und $W_{ET,2}$ aneinander angeglichen werden. So wird die verlustfreie Rekombination zwischen Elektronen (•) und Löchern (◦) ermöglicht.

Aus der seriellen Verschaltung beider Subzellen und der Addition ihrer Spannungen $U(J) = U_1(J) + U_2(J)$ ergibt sich die JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle (Abb. 2.6a). Auch bei der Tandemsolarzelle gibt es wieder einen Punkt maximaler Leistungsabgabe MPP, der gegenüber der Einzelsolarzelle jedoch bei höherer Spannung und in der Regel bei geringerem Strom liegt. Je nach Betriebspunkt und Beleuchtung teilt sich die Spannung der Tandemsolarzelle nicht gleichmäßig auf die beiden Subzellen auf. Es ergibt sich vielmehr ein recht komplexes Zusammenspiel beider Subzell- JU -Kennlinien. Befindet sich die Tandemsolarzelle beispielsweise im Kurzschluss, so liegt über den Subzellen in der Regel trotzdem eine Spannung an. Die Ursache ist, dass je nach Beleuchtungsspektrum beide Subzellen nicht zwangsweise den selben Photostrom generieren. Daraus ergibt sich eine positive Spannung über der Subzelle mit dem größeren Photostrom und eine negative Spannung U_{int} des gleichen Betrags über der Subzelle mit dem kleineren Photostrom (Abb. 2.6a, Punkt (A)). Ein entsprechendes Banddiagramm ist in Abbildung 2.6b dargestellt. Die Leerlaufspannung der Tandemsolarzelle U_{OC} ergibt sich hingegen einfach aus der Summe der Leerlaufspannungen der Subzellen $U_{OC} = U_{OC,1} + U_{OC,2}$ (Abb. 2.6a, Punkt (D)). Aus diesem Grund ist die Leerlaufspannung einer Tandemsolarzelle auch ein einfaches Qualitätsmerkmal für die Funktion: Entspricht die Leerlaufspannung der Tandemsolarzelle der Summe der Leerlaufspannungen von Einzelsolarzellen mit dem selben

Aufbau wie die Subzellen, so kann von einer gut funktionierenden Rekombinationszone ausgegangen werden.

Da er insbesondere für die später folgenden externen Quanteneffizienz (*EQE*)-Messungen von Bedeutung ist, ist in Abbildung 2.6 noch ein weiterer Betriebspunkt (B) verzeichnet. Für einige *EQE*-Messungen muss sicher gestellt sein, dass sich die Subzelle mit dem kleineren Photostrom im Kurzschluss befindet. Da dieser Betriebspunkt im Allgemeinen nicht dem Kurzschluss der Tandemsolarzelle entspricht, muss hierfür eine positive Spannung U_{bias} an die Tandemsolarzelle angelegt werden.

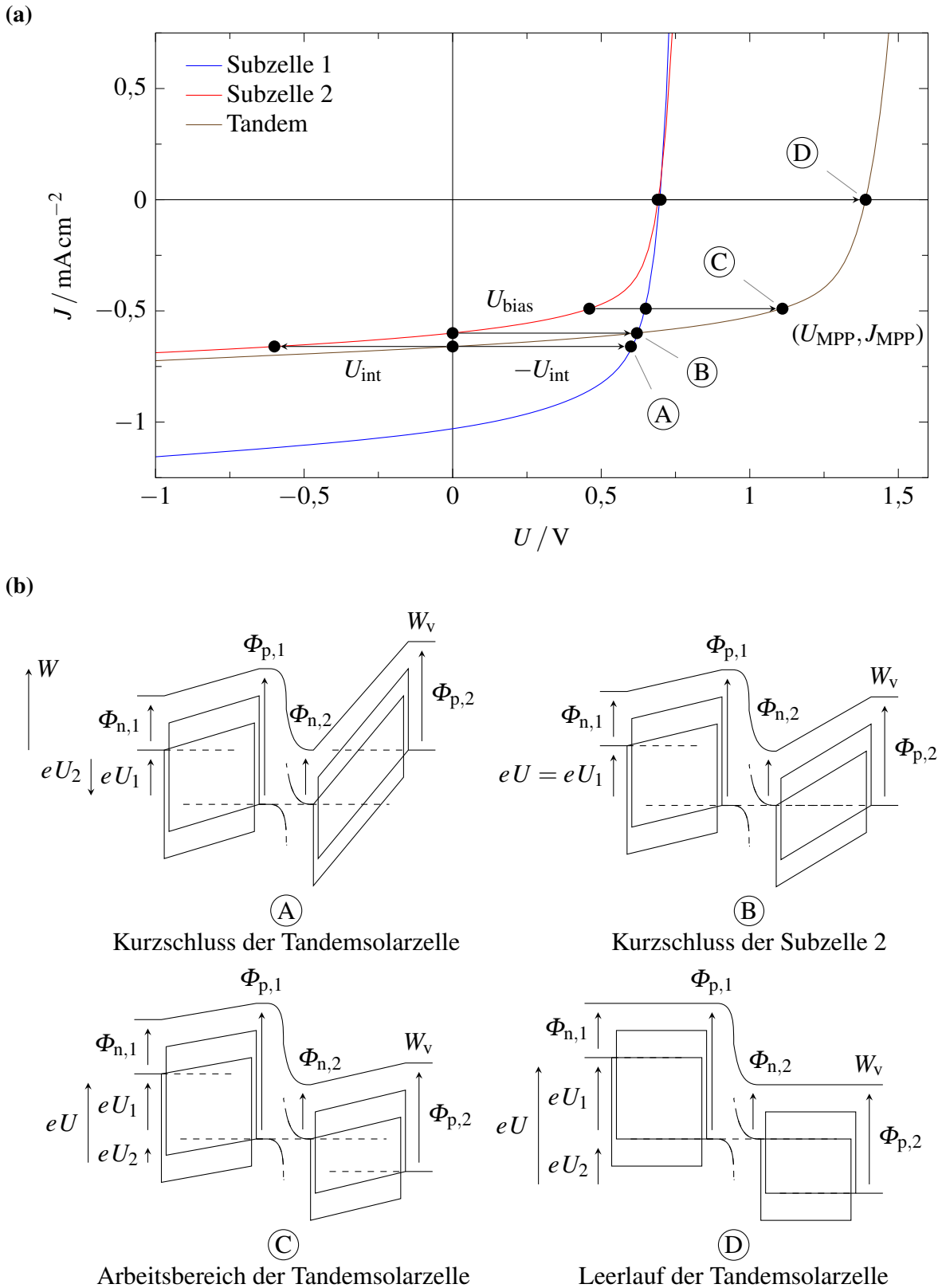


Abbildung 2.6: a) JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle und ihrer beiden Subzellen. Die Daten wurden an einer Hetero-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt unter LED-Beleuchtung gemessen. b) Banddiagramme der Tandemsolarzelle für die gekennzeichneten Punkte in den JU -Kennlinien.

3 Probenherstellung und Messtechnik

3.1 Herstellung von Solarzellen im Labormaßstab

Alle Solarzellen, die im Rahmen dieser Dissertation vermessen wurden, wurden im Reinraum des Lichttechnischen Instituts (LTI) am KIT selbst entwickelt und hergestellt. Während für die Abscheidung einiger Schichten wie den Elektroden aus Gründen der Einfachheit und Reproduzierbarkeit auf die Abscheidung mittels Hochvakuumprozessen zurückgegriffen wurde, wurden alle Absorberschichten und die meisten Ladungsträger-Transportschichten aus einer Lösung abgeschieden. Dies fand vor dem Hintergrund statt, dass sich organische Solarzellen bestens für die Lösungsprozessierung eignen und so in Zukunft eine potentiell kostengünstige und schnelle Produktion beispielsweise in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren erlauben.[60] Auch die einleitend erwähnte besonders kurze Energierücklaufzeit lässt sich nur durch die Herstellung aus Lösung erreichen, da diese keine hohen Temperaturen und damit keinen hohen Energieeinsatz während der Herstellung erfordert. Die Umsetzung in einem vollständig lösungsbasierten Ansatz ist bereits erfolgreich, selbst für so komplexe Bauteile wie Tandemsolarzellen, demonstriert worden.[61, 62] Und anders als beispielsweise bei Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS)-Solarzellen[63] stehen aus Lösung hergestellte organische Solarzellen denen aus Hochvakuumprozessen im Wirkungsgrad nicht nach.

Die hergestellten Solarzellen im Labormaßstab haben eine aktive Fläche von $10,5 \text{ mm}^2$. Das Solarzellen-Layout sieht vier aktive Flächen mit acht Kontakten vor, auf einer Gesamtfläche von $16 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ (Abb. 3.1.) Die Abgrenzung der aktiven, zum Strom beitragenden, Flächen ergibt sich, resultierend aus der vernachlässigbar kleinen lateralen Leitfähigkeit der verwendeten Absorbermaterialien, aus der Schnittfläche der beiden Elektroden. Bis auf die Elektroden sind alle Schichten flächig auf dem gesamten Substrat aufgetragen.

Die untere, lichtdurchlässige Elektrode besteht aus Indium-dotiertem Zinnoxid (ITO), einem sehr leitfähigen anorganischen Halbleitermaterial, welches in der Regel im Hochvakuum durch Kathodenzerstäubung abgeschieden wird. Als Ausgangssubstrat für die Herstellung wurde mit ITO vorbeschichtetes Glas kommerziell bezogen und dieses dann in einem nass-chemischen Prozess strukturiert. Dazu wurde das eigentliche Layout der ITO-Elektrode als strukturierte Folie auf das Substrat geklebt und dieses anschließend in konzentrierter Salzsäure geätzt. Die Folie schützt die darunterliegende ITO-Schicht, wodurch sich das Folienlayout auf das ITO übertragen lässt. Die genauen Prozessparameter dieses und aller weiteren Arbeitsschritte sind im Anhang B aufgeführt.

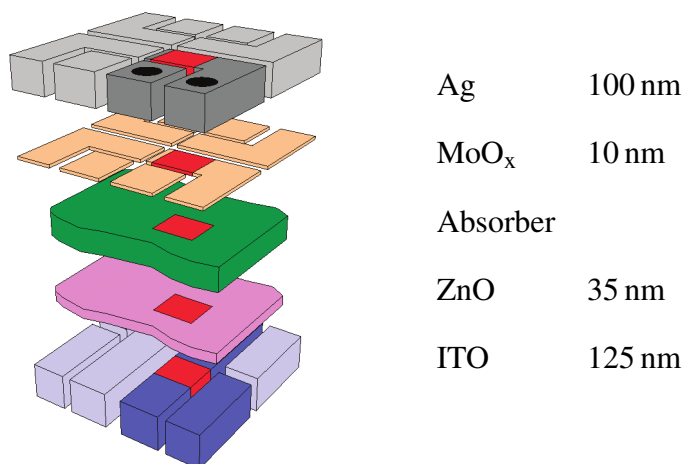


Abbildung 3.1: Probenlayout und Architektur der Einzelsolarzellen die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Auf die lateral strukturierte ITO-Elektrode wurden ZnO und die Absorberschicht aus Lösungen aufgetragen. Danach wurden diese Schichten an zwei Rändern entfernt, dass die darauf folgende MoO_x-Schicht und die Silber-Elektrode mit dem ITO elektrisch verbunden sind. Die exemplarisch dargestellte aktive Fläche (rot) ergibt sich aus der Schnittfläche der vorderen ITO- und Silber-Elektroden, welche dunkel hinterlegt sind. Die entsprechenden Kontaktstellen sind als schwarze Punkte eingezeichnet. Das Licht wurde durch die transparente ITO-Elektrode eingestrahlt. Die gesamte Darstellung ist maßstabsgetreu, aber in der Vertikalen um den Faktor 25 000 gestreckt.

Die obere lichtundurchlässige Elektrode besteht aus 100 nm Silber (Ag). Diese Schicht wurde im Hochvakuum durch thermisches Verdampfen von Silberdraht aufgebracht. Um sie lateral zu strukturieren, wurde sie durch eine Schattenmaske mit Ausschnitten in der Form der Elektroden aufgedampft. Durch den geringen Druck von rund 1×10^{-7} mbar findet keine Streuung der verdampften Silberatome statt, wodurch sie sich linear ausbreiten und nicht im Schatten der Maske abscheiden. Direkt vorher wurde eine 10 nm Molybdänoxid-Schicht (MoO_x) aufgedampft um eine hohe Austrittsarbeit von mehr als 6 eV an dieser Elektrode zu erreichen.[64, 65] Dadurch lässt sich der MoO_x/Ag-Kontakt später als Anode verwenden.

Alle weiteren Schichten wurden aus Lösung mittels Spincoating aufgetragen. Bei diesem Verfahren wird die Lösung auf das Substrat gegeben und dieses anschließend bei einer definierten Drehzahl trocken geschleudert. Es ist eine der einfachsten Beschichtungstechniken für den Labormaßstab, da sich die resultierende Schichtdicke abhängig von Drehzahl, Konzentration und Viskosität der Lösung einstellen lässt.[66] Um einen leitfähigen Kontakt zwischen der aufgedampften Silberelektrode, welche später kontaktiert wird, und der ITO Elektrode zu erhalten, wurde vor dem Aufdampfen der Rand der aus Lösung abgeschiedenen Schichten durch Wischen oder Kratzen entfernt.

Da ITO für die Verwendung als Kathode eine zu hohe Austrittsarbeit besitzt, wurde vor allen anderen Schichten eine 35 nm Zinkoxid (ZnO)-Schicht aus einer Nanopartikeldispersion in Isoopropanol aufgetragen. Dadurch lässt sich die Austrittsarbeit auf nur knapp über 4 eV senken.[67]

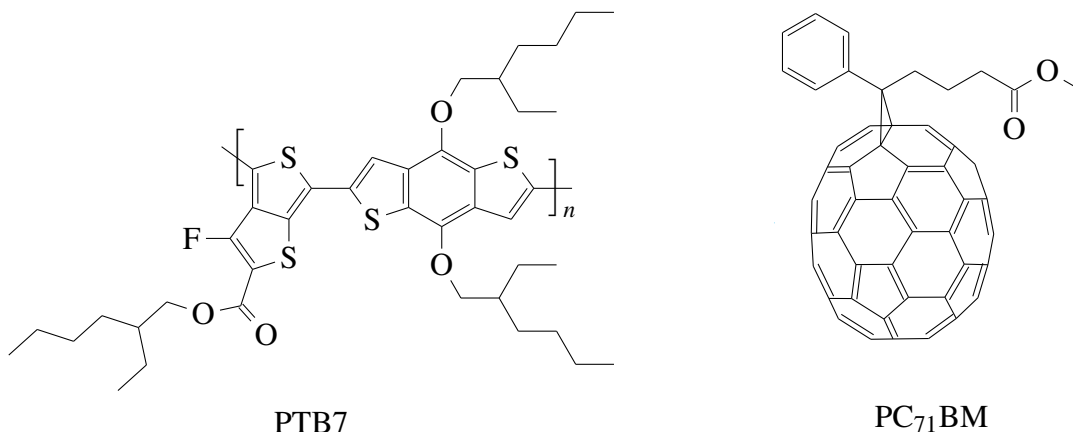
Der resultierende Unterschied zwischen der Austrittsarbeit der Anode Φ_p und der Kathode Φ_n ist damit, mit über 2 eV, ausreichend groß, um eine effektive Extraktion der in der Absorberschicht generierten Ladungsträger zu gewährleisten und so gut funktionierende Solarzellen zu erhalten.

Zwischen ZnO und MoO_x wurde die Absorberschicht, ebenfalls durch Spincoating, abgedichtet. Beziehungsweise bei den Tandemsolarzellen kamen zusätzlich noch die Schichten für die Rekombinationszone hinzu. Für die Absorberschicht wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Materialgemische mit unterschiedlichen optischen und elektronischen Eigenschaften eingesetzt. Zum einen das Gemisch aus dem Donator Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl} - alt - {3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-*b*]thiophendiyl}) (PTB7) und dem Akzeptor [6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester (PC₇₁BM) und zum anderen der Donator Poly({2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyran)} - alt - {4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol)}) (PDTP-DFBT) mit dem Akzeptor [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PC₆₁BM) (Abb. 3.2).

Das Polymer PTB7 wurde erstmals 2009 von Hou et al. synthetisiert und unter dem Akronym PBDTTT-EF veröffentlicht.[68] Wenig später erreichten Liang et al. und He et al. mit diesem Material die zu dieser Zeit höchsten Wirkungsgrade für organische Solarzellen[35, 69]. Aus einer weiteren Studie von Liang et al., in der systematisch verschiedene Benzodithiophen-basierte Polymere untersucht wurden, ergab sich das bis heute in der Literatur verwendete Akronym PTB7.[70] Gegenüber anderen Absorbermaterialien zeichnet sich das Gemisch PTB7:PC₇₁BM vor allem durch seinen hohen Photostrom trotz der Absorption bis nur 750 nm und den hohen Füllfaktor FF der Solarzellen aus. Für die Herstellung von Solarzellen mit PTB7:PC₇₁BM in dieser Arbeit wurden die Materialien mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1,5 gemischt und in Chlorbenzol gelöst. Um zudem die Ausbildung der Materialdomänen während der Schichttrocknung zu kontrollieren, wurden als Lösemitteladditiv 1,8-Diodooctan mit einem Volumenanteil von 1,5 % nach Literaturvorgaben hinzugefügt.[35, 36] Zur Einstellung der Schichtdicke wurden die Gesamtkonzentration der Lösung und die Geschwindigkeit beim Spincoating variiert. So wurde beispielsweise mit einer Konzentration von 25 g l⁻¹ und einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 min⁻¹ eine Schichtdicke von 75 nm erzielt. Die genauen Prozessparameter der jeweils entwickelten Bauteile können der Auflistung im Anhang B entnommen werden.

Das Polymer PDTP-DFBT wurde erstmals 2013 von You et al. veröffentlicht.[71] Das Besondere war, dass es nicht zunächst eine Veröffentlichung zur Synthese und der Entwicklung von Einzelsolarzellen gab, sondern PDTP-DFBT:PC₆₁BM direkt als Teil einer Tandemsolarzelle veröffentlicht wurde. Mit einem unabhängig zertifizierten Wirkungsgrad von 10,6 % war es zu dieser Zeit die effizienteste organische Solarzelle,[71] was auch diesem neuen Absorbermaterial viel Aufmerksamkeit einbrachte. Wenige Monate später folgte dann die Veröffentlichung der Synthese,[72] was auch anderen Arbeitsgruppen den Zugriff auf dieses Material erlaub-

(a)



(b)

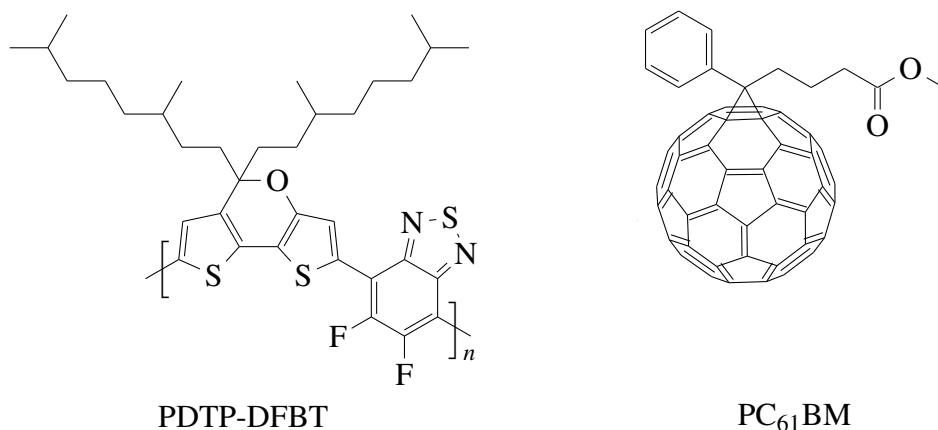


Abbildung 3.2: Strukturformeln der verwendeten Absorbermaterialien, jeweils links der Donator, rechts der Akzeptor. a) Das Polymer PTB7 wurde zusammen mit dem Fullenderivat PC₇₁BM verwendet. b) Das Polymer PDTP-DFBT wurde zusammen mit PC₆₁BM als Absorberschicht eingesetzt.

te. PDTP-DFBT hat mit 1,38 eV eine besonders kleine optische Bandlücke $W_{g,opt}$, wodurch es Licht bis zu einer Wellenlänge von 900 nm absorbiert und sich gut in Hetero-Tandemsolarzellen einsetzen lässt. Zudem ergibt sich aus der Kombination mit PC₆₁BM eine besonders hohe elektrische Bandlücke $W_{g,el}$, was eine vergleichsweise hohe Leerlaufspannung U_{OC} der Einzelsolarzellen von knapp über 0,7 V ergibt.[72] Nachteilig ist bei diesem Material der relativ geringe Füllfaktor FF , welcher zudem sehr stark mit der Kettenlänge der Polymere variiert.[72] Für die Schichtabscheidung mittels Spincoating wurde PDTP-DFBT:PC₆₁BM mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1,5 angesetzt und in *o*-Xylol gelöst. Als Lösemitteladditiv wurde Anisaldehyd mit einem Volumenanteil von 1 % hinzugefügt. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und unterscheidet sich von gängigen Veröffentlichungen, bei denen Dichlorbenzol als alleiniges Lösemittel eingesetzt wird.[73, 71] Bei vergleichenden Experimenten konnte festgestellt werden, dass sich durch diese neue Methode der generierte Photostrom steigern lässt und der Abscheidungsprozess durch die bessere Löslichkeit in *o*-Xylol vereinfacht wird.[73]

Zudem wurde durch die Experimente in dieser Arbeit auch eine besonders gute thermische Stabilität der PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Schichten entdeckt, was zum Beispiel auch den Einsatz in Prozessen, die hohe Temperaturen erfordern, ermöglicht.[74] Die Schichtdicke wurde wie auch bei PTB7:PC₇₁BM durch die Variation der Konzentration der Lösung und durch die Rotationsgeschwindigkeit beim Spincoating eingestellt. So ergab eine Konzentration von 25 g l⁻¹ bei einer Geschwindigkeit von 1200 min⁻¹ eine Schichtdicke von 95 nm. Eine detaillierte Aufstellung der Prozessparameter ist wiederum dem Anhang B zu entnehmen.

3.2 Entwicklung von Tandemsolarzellen

Mit den im vorhergehenden Kapitel aufgeführten Absorbermaterialien PTB7:PC₇₁BM und PDTP-DFBT:PC₆₁BM wurden zwei verschiedene Tandemsolarzellen entwickelt. Zum einen Homo-Tandemsolarzellen mit zweimal PTB7:PC₇₁BM als Absorberschicht und zum anderen Hetero-Tandemsolarzellen mit PTB7:PC₇₁BM als lichtzugewandte und PDTP-DFBT:PC₆₁BM als lichtabgewandte Absorberschicht.

Eine Homo-Tandemsolarzelle mit PTB7:PC₇₁BM wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal realisiert. Die zu der Zeit bekannten Veröffentlichungen belegten Einzelsolarzellen mit PTB7:PC₇₁BM zwar einen hohen Wirkungsgrad, aber gleichzeitig auch eine unvollständige Absorption des Lichts selbst oberhalb der optischen Bandlücke,[35] was zu Reflexionsverlusten führt. Wie einleitend erklärt, lässt sich dieses bisher ungenutzte Licht in Homo-Tandemsolarzellen durch die zweite Absorberschicht einfangen, ohne die Schichtdicke des Absorbers weiter zu erhöhen, was zu gesteigerten elektrischen Verlusten führen würde. Ebenso neu entwickelt wurden Tandemsolarzellen, die den Absorber PTB7:PC₇₁BM mit PDTP-DFBT:PC₆₁BM in einer Hetero-Tandemsolarzelle kombinieren. Durch die relativ gleichmäßige Absorption von PTB7:PC₇₁BM bis 750 nm und die vorrangige Absorption von PDTP-DFBT:PC₆₁BM zwischen 700 nm und 900 nm ergänzen sich beide Materialien spektral sehr gut, was eine gesteigerte Anzahl an absorbierten Photonen gegenüber einer PTB7:PC₇₁BM-Einzelsolarzelle erwarten lässt (Abb. 3.3). Die Steigerung der generierten Leistung wird jedoch begrenzt durch den vergleichsweise geringen Unterschied der elektrischen Bandlücken (zum Vergleich: PTB7:PC₇₁BM: $U_{OC,1} = 740$ mV, PDTP-DFBT:PC₆₁BM: $U_{OC,2} = 720$ mV) und durch den geringen Füllfaktor der PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle, welcher den Füllfaktor der gesamten Tandemsolarzelle begrenzt. Neben diesen beiden Tandemsolarzellen wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weitere realisiert. Tabelle 3.1 gibt dazu eine Übersicht aller hergestellten Bauteile mithilfe der gängigen Akronyme der Absorbermaterialien.

Wie bereits diskutiert, müssen für die gängige Form von Tandemsolarzellen die beiden Absorberschichten über eine Rekombinationszone seriell miteinander verschaltet werden. Da die Auswahl an hochdotierten organischen Halbleitermaterialien, die sich dafür eignen, eher klein ist, ist es nicht verwunderlich, dass sich dafür in den letzten Jahren lediglich eine Material-

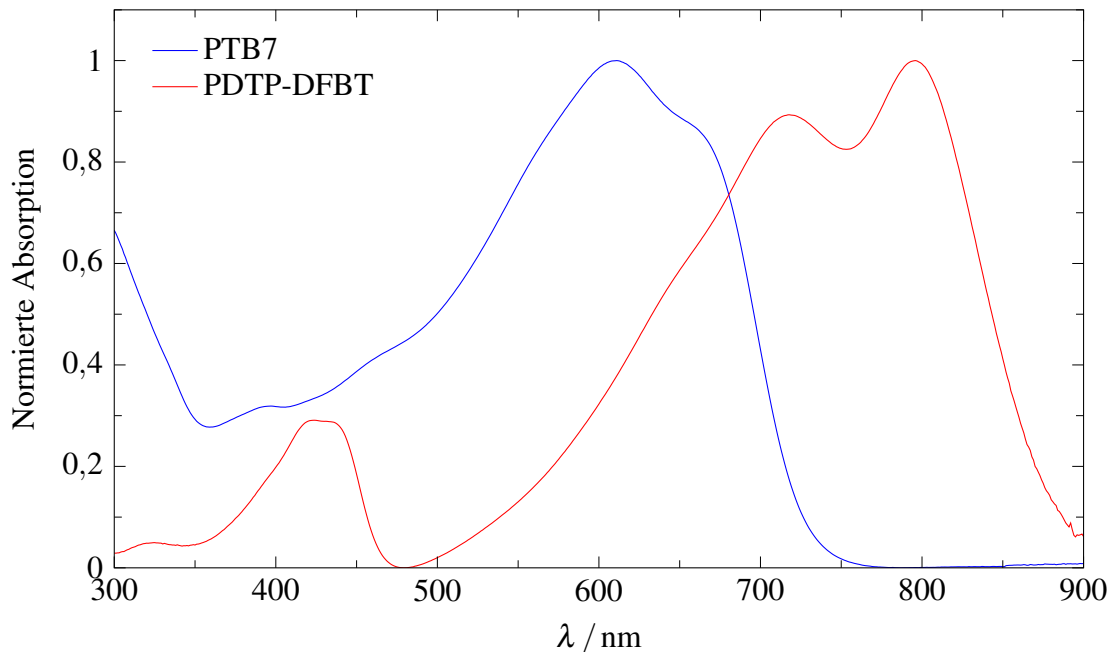


Abbildung 3.3: Absorption einer PTB7- und einer PDTP-DFBT-Schicht. Durch das deutlich unterschiedliche Absorptionsverhalten beider Polymere eignen sich PTB7:PC₇₁BM und PDTP-DFBT:PC₆₁BM hervorragend für den Bau von Hetero-Tandemsolarzellen. Die gezeigte Messung wurde von Adrian Mertens am Lichttechnischen Institut durchgeführt.

Hetero-Tandemsolarzellen	
Lichtzugewandte Absorberschicht	Lichtabgewandte Absorberschicht
PTB7:PC ₇₁ BM	PDTP-DFBT:PC ₆₁ BM
P3HT:IC ₆₀ BA	PSBTBT:PC ₇₁ BM
PBDTPD:PC ₇₁ BM	PDTP-DFBT:PC ₇₁ BM
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	PDTP-DFBT:PC ₆₁ BM
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	PDTP-DFBT:PC ₇₁ BM
Homo-Tandemsolarzellen	
PTB7:PC ₇₁ BM	
P3HT:IC ₆₀ BA	
PDTP-DFBT:PC ₇₁ BM	
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	

Tabelle 3.1: Absorberschichten aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Tandemsolarzellen.

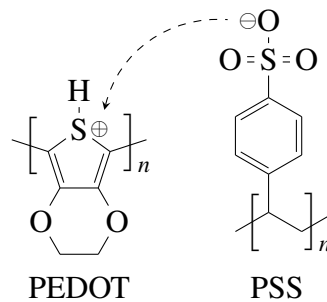


Abbildung 3.4: Strukturformeln von PEDOT und PSS. Aus der Protonierung von PEDOT durch das PSS entsteht die hohe Leitfähigkeit dieses Polymergemischs.

kombination wirklich bewährt hat. So wird in den meisten Publikationen zu effizienten organischen Tandemsolarzellen deshalb die Kombination aus, mit Polystyrolsulfonat (PSS) dotiertem, Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) und Zinkoxid (ZnO) verwendet.[75, 71, 49, 61, 76] PEDOT:PSS ist eines der bekanntesten und kommerziell erfolgreichsten organischen Halbleitermaterialien mit vielen Anwendungen über die organische Photovoltaik hinaus.[22] Seine Leitfähigkeit resultiert aus der Protonierung der PEDOT-Polymerketten durch das PSS, was effektiv einer p-Dotierung entspricht (Abb. 3.4). Man kann es heute kommerziell in vielen Varianten beziehen, die sich vor allem in der Leitfähigkeit und in ihren Beschichtungseigenschaften unterscheiden. Um es an die jeweilige Anwendung anzupassen, werden in den jeweiligen Formulierungen zu dem PEDOT:PSS verschiedene andere Stoffe hinzugegeben. So wird zum Beispiel eine Steigerung der Leitfähigkeit durch die Zugabe von Dimethylsulfoxid oder eine Verbesserung der Haftung auf Polymeroberflächen durch die Zugabe verschiedener Polyurethane erreicht.[22, 77] Die genaue Zusammensetzung der für den Bau der Tandemsolarzellen dieser Arbeit verwendeten, kommerziellen Formulierung Clevios HTL Solar von Heraeus ist bisher nicht offen gelegt worden. Jedoch ist diese Formulierung speziell für die Anwendung in organischen Solarzellen entwickelt worden und verfügt dadurch über sehr gute Haftungseigenschaften auf den verwendeten Absorberschichten und über eine ausreichend hohe Austrittsarbeit. Die besondere Eignung dieser Formulierung für die Anwendung in Rekombinationszonen organischer Tandemsolarzellen wurde in der Masterarbeit nachgewiesen, die dieser Dissertation voranging.[78]

Ein großer Vorteil für den Einsatz in Rekombinationszonen von organischen Tandemsolarzellen, die aus Lösung abgeschieden werden, ist, dass PEDOT:PSS mit seinen Zusatzstoffen in der Regel in Wasser und Alkoholen gelöst beziehungsweise dispergiert ist. Dadurch kann es beim Auftragen, bereits auf dem Substrat abgeschiedene Schichten, wie den ersten Absorber, nicht anlösen oder beschädigen, wie es bei der Verwendung organischer Lösemittel der Fall wäre. Da auf die Rekombinationszone folgend die zweite Absorberschicht aus Lösung abgeschieden wird, muss die Rekombinationszone zusätzlich die Funktion erfüllen, den unteren Absorber vor diesem Lösemittelauftrag zu schützen. Dies ist nicht nur im Fall der

Homo-Tandemsolarzellen wichtig, bei denen für beide Absorberschichten das selbe Lösemittel zum Einsatz kommt, sondern auch bei den Hetero-Tandemsolarzellen, da die hier bereits auf dem Substrat abgeschiedene PTB7:PC₇₁BM Schicht auch durch das für PDTP-DFBT:PC₆₁BM verwendete *o*-Xylol gelöst werden kann. Diese Schutzfunktion wird gewährleistet, indem der PEDOT:PSS Formulierung ein Volumenanteil von 4 % wässriger Natrium Polystyrolsulfonat-Lösung (100 g l⁻¹) hinzugefügt wird. Mit diesem Ansatz, der einer Veröffentlichung von Yang et al. nachempfunden ist,[79] wird ein außerordentlich guter Schutz der unter der so modifizierten m-PEDOT:PSS Schicht liegenden organischen Schichten erreicht. Als geeignete Schichtdicke stellten sich 80 nm heraus, welche mit einer unverdünnten Lösung und einer Spincoating-Geschwindigkeit von 4000 min⁻¹ erreicht wurden. So können Proben, bei denen die Absorberschicht durch eine solche m-PEDOT:PSS Schicht geschützt sind, sogar vollständig in *o*-Xylol eingetaucht werden, ohne dass sie sich wieder lösen. Es ist sicher gestellt, dass bei der Abscheidung der zweiten Absorberschicht die erste in keinem Fall beschädigt wird.

Die zweite Schicht der Rekombinationszone bildet Zinkoxid (ZnO). Da ZnO durch Kristalldefekte bereits intrinsisch n-dotiert vorliegt[80] und wie oben beschrieben eine geringe Austrittsarbeit besitzt, eignet es sich in Kombination mit m-PEDOT:PSS gut für eine effiziente und verlustfreie Ladungsträgerrekombination. Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine 35 nm ZnO Schicht für die Rekombinationszone verwendet, die, wie auch die ZnO Schicht der Kathode, aus einer Nanopartikeldispersion aus Isopropanol abgeschieden wurde.

Die Wahl des invertierten Aufbaus der Solarzellen in dieser Arbeit, also dass sich die Kathode der Subzelle auf der lichtzugewandten Seite befindet, ist ebenso mit der Wahl von PEDOT:PSS und ZnO als Rekombinationszone begründet. Da die verwendete PEDOT:PSS Formulierung HTL Solar einen äußerst geringen pH-Wert von nur 1,5 bis 2,9 hat,[81] ist sie in der Lage, ZnO zu lösen und in ein entsprechendes Salz umzusetzen. Dadurch lässt sich HTL Solar in keinem Fall auf ZnO aufbringen, sondern nur umgekehrt ZnO auf der trockenen und damit nicht mehr sauren m-PEDOT:PSS Schicht abscheiden. Damit bildet die Rekombinationszone aus PEDOT:PSS und ZnO die Anode der lichtzugewandten und die Kathode der lichtabgewandten Subzelle der Tandemsolarzelle.

Zusammen mit dieser Rekombinationszone entsteht dann für die Tandemsolarzellen dieser Arbeit der folgende Aufbau: Die Transparente ITO-Elektrode ist mit 35 nm ZnO beschichtet. Darauf folgt die erste Absorberschicht, die sowohl bei den Homo-, als auch bei den Hetero-Tandemsolarzellen aus PTB7:PC₇₁BM besteht. Darauf wurde die Rekombinationszone aus 80 nm der PEDOT:PSS Formulierung HTL Solar und aus 35 nm ZnO abgeschieden. Es folgte die zweite Absorberschicht, die bei den Homo-Tandemsolarzellen aus PTB7:PC₇₁BM und bei den Hetero-Tandemsolarzellen aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM bestand. Abgesehen von der ITO-Schicht wurden die Schichten bis hier hin per Spincoating in einer Glovebox abgeschieden. Die noch folgende 10 nm MoO_x- und 100 nm Silberschicht wurden anschließend im Hochvakuum aufgedampft. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

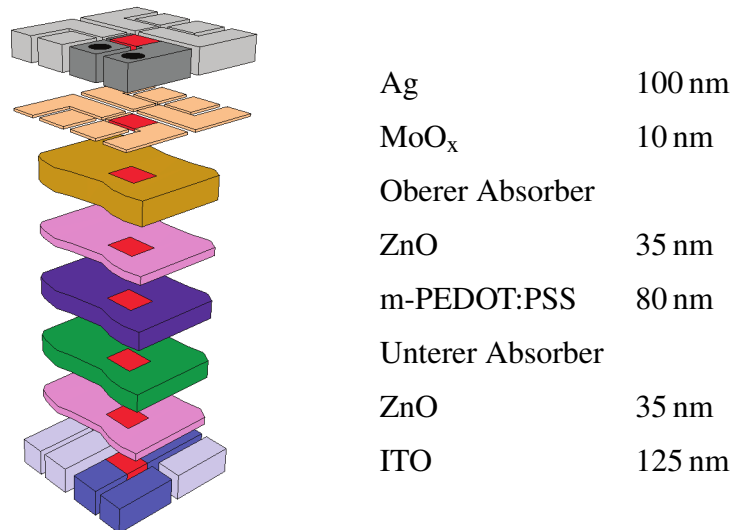


Abbildung 3.5: Aufbau der Tandemsolarzellen in dieser Arbeit. Auf der ersten Absorberschicht wurde die Rekombinationszone aus m-PEDOT:PSS und ZnO abgeschieden. Da diese undurchlässig für Lösemittel ist, konnte auch die zweite Absorberschicht direkt aus einer Lösung aufgebracht werden. Da das Licht wieder durch die ITO-Elektrode eingestrahlt wird, liegt die untere Subzelle auf der lichtzugewandten und die obere Subzelle auf der lichtabgewandten Seite der Tandemsolarzelle. Außer durch die Schichtfolge unterscheidet sich dieser Aufbau nicht von den Einzelsolarzellen in Abbildung 3.1.

Die so aufgebauten Tandemsolarzellen funktionieren sehr gut, was sich auch in ihren Kenndaten widerspiegelt. Ihre Leerlaufspannung (Homo-Tandems.: $U_{OC} = 1,49 \text{ V}$, Hetero-Tandems.: $U_{OC} = 1,45 \text{ V}$) stimmt mit der Summe der Leerlaufspannungen der, mit den Subzellen vergleichbaren, Einzelsolarzellen überein und auch die Füllfaktoren sind mit knapp 70 % für die Homo-Tandemsolarzellen und gut 60 % für die Hetero-Tandemsolarzellen recht gut. Beides lässt auf eine verlustfreie Funktion der Rekombinationszone schließen. Die Kurzschlussstromdichte der Hetero-Tandemsolarzelle liegt mit $8,5 \text{ mA cm}^{-2}$ leicht über der der Homo-Tandemsolarzelle von knapp 8 mA cm^{-2} , was auf die verbreiterte Absorption durch die PDTP-DFBT:PC₆₁BM Subzelle zurückzuführen ist. Die erreichten Wirkungsgrade der Homo-Tandemsolarzelle und der Hetero-Tandemsolarzelle von rund 8 % übersteigt zudem den Wirkungsgrad der entsprechenden Einzelsolarzellen. Diese erreichten mit PTB7:PC₇₁BM gut 7 % und mit PDTP-DFBT:PC₆₁BM knapp 5 %.

3.3 3-Terminal-Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt

Aufgrund ihrer guten Funktion dienen die beiden beschriebenen Tandemsolarzellen als Grundlage für alle Betrachtungen in dieser Dissertation. Will man jedoch die genaue Funktionsweise oder das Zusammenspiel der beiden Subzellen untersuchen, stößt man sehr schnell auf das Problem, dass die Subzellen sich bei dieser Bauweise nicht einzeln kontaktieren und messen lassen. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit fast aller organischer Halbleiter lässt sich nicht

einfach lateral ein Strom abgreifen oder eine einzelne Schicht in der fertigen Tandemsolarzelle kontaktieren. Da genau dies aber für die später folgenden Untersuchungen zu den externen Quanteneffizienz-Messungen (*EQE*-Messungen) wichtig ist, musste ein Weg gefunden werden, dieses Problem zu umgehen.

Die Lösung war der Einbau eines Mittenkontakts, wie er beispielsweise auch bei organischen Tandemsolarzellen paralleler Architektur zu finden ist.[52, 53] Um jedoch Messdaten zu erhalten, die direkt auch auf Tandemsolarzellen ohne Mittenkontakt bezogen werden können, darf durch diesen keine Veränderung des optischen und elektrischen Verhaltens der Tandemsolarzelle hervorgerufen werden. Das heißt insbesondere, dass die optische Feldverteilung in der Solarzelle sich durch den zusätzlichen Kontakt nicht verändern darf. Damit scheiden Kontakte aus Metall, die sich leicht im Hochvakuum aufdampfen lassen,[53] aufgrund der hohen Absorption und Reflexion aus. Ein Metallrahmen, der nur bis an den aktiven Bereich der Solarzelle heranreicht, wie er zuvor von Gilot et al. für *EQE* Messungen realisiert wurde,[82] ist ebenfalls nicht geeignet, da sich damit zwar das Potential zwischen den Subzellen abgreifen, nicht jedoch der Strom messen lässt.

Die Variante, die stattdessen in dieser Arbeit gefunden wurde, beruht darauf, dass sich die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS je nach Formulierung, bis hin zur Eignung als Elektrode, einstellen lässt. So wurde im Zuge der Evaluierung verschiedener kommerziell verfügbarer Formulierungen ein PEDOT:PSS gefunden, das sich im Absorptionsverhalten und Brechungsindex nicht von der bisher verwendeten Formulierung HTL Solar unterscheidet, jedoch eine um Größenordnungen höhere Leitfähigkeit besitzt. Diese Formulierung, F HC Solar, ebenfalls von Heraeus, wird im Folgenden analog zum schwach leitfähigen m-PEDOT:PSS als c-PEDOT:PSS bezeichnet.

Ein einfaches Ersetzen der m-PEDOT:PSS Schicht der Rekombinationszone durch c-PEDOT:PSS ist jedoch aus mehreren Gründen nicht möglich. Zum einen darf der zusätzliche Mittenkontakt nicht flächig über das gesamte Substrat reichen, da er sonst die vier auf dem Substrat befindlichen Solarzellen untereinander kurzschließen würde. Zum anderen erfüllt die m-PEDOT:PSS Schicht, wie beschrieben, auch die Funktion einer Lösemittelbarriere. Außerdem stellte sich bei den Experimenten zur Entwicklung der Rekombinationszone heraus, dass diese je nach PEDOT:PSS Formulierung sehr unterschiedlich funktionieren. So scheint die PEDOT:PSS / ZnO Grenzfläche nicht mit allen PEDOT:PSS Formulierungen einen guten und verlustfreien Kontakt zu bilden. Aus den genannten Gründen wurde der Mittenkontakt deshalb als Doppelschicht ausgeführt, bestehend aus lateral strukturiertem c-PEDOT:PSS und einer flächigen m-PEDOT:PSS Schicht, auf die die weiteren Schichten aufgetragen werden konnten. Da bei der Tandemsolarzelle ohne Mittenkontakt die m-PEDOT:PSS Schicht 80 nm dick ist, muss für die selbe optische Feldverteilung diese Gesamtdicke auch bei den Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt eingehalten werden. Als besonders einfach stellte es sich heraus, die bestehenden Formulierungen im Verhältnis 1:2 mit entionisiertem Reinstwasser zu verdünnen, da so für bei-

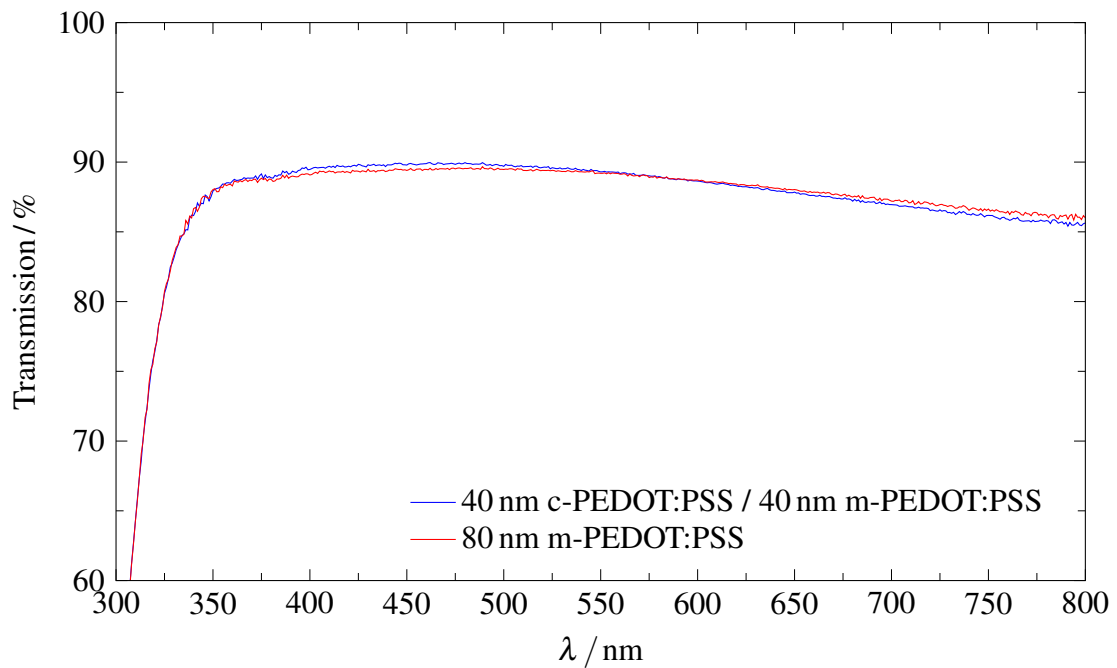


Abbildung 3.6: Transmissionsmessung an einer m-PEDOT:PSS-Schicht und einer c-PEDOT:PSS / m-PEDOT:PSS-Doppelschicht auf Glas. Man erkennt, dass trotz der deutlich höheren Leitfähigkeit der Doppelschicht das optische Verhalten identisch ist. Diese Messung wurde von Adrian Mertens am Lichttechnischen Institut durchgeführt.

de Formulierungen eine Schichtdicke von 40 nm und somit eine Gesamtschichtdicke von 80 nm erreicht wird. Dadurch wird eine ausreichend hohe Leitfähigkeit erreicht und der aktive Bereich der Solarzelle, wo beide Schichten aufeinander liegen, wird effektiv vor aufgetragenen Löse-mitteln geschützt. Eine einfache Transmissionsmessung der Schichten auf Glas zeigte zudem, dass beide Architekturen sich im Absorptionsbereich der Solarzellen optisch gleich verhalten (Abb. 3.6).

Für die laterale Strukturierung der zunächst flächig aufgetragenen c-PEDOT:PSS Schicht wurde ein neues Verfahren entwickelt, welches im Wesentlichen darauf beruht, dass die Haftung der c-PEDOT:PSS Schicht auf der darunterliegenden Absorberschicht schwächer ist, als die Haftung der anderen Schichten aufeinander.[83, 84] Dadurch können, ähnlich wie es auch schon mit Metallelektroden auf organischen Halbleiterschichten gezeigt wurde,[85] mithilfe eines Klebebandes Teile dieser Schicht sauber von der Absorberschicht heruntergezogen werden. Da die aktive Fläche der Solarzellen wieder alleine durch die Überschneidung der transparenten ITO Elektrode und der Silberelektrode begrenzt sein soll, ist es wichtig, dass die Mittenelektrode auch genau diesen Bereich schneidet und nicht darüber hinaus steht. Deshalb wurde anstelle eines einfachen Klebebandes eine mit einem Folienplotter strukturierte Klebefolie (MasterJet S 500 von IGEPA) verwendet. Der mit dem Plotter ausgeschnittene Bereich, in welchem nach Abziehen der Folie die c-PEDOT:PSS Schicht verbleibt, konnte so sehr genau definiert werden, was mit Mikroskopaufnahmen belegt werden konnte (Abb. 3.7).

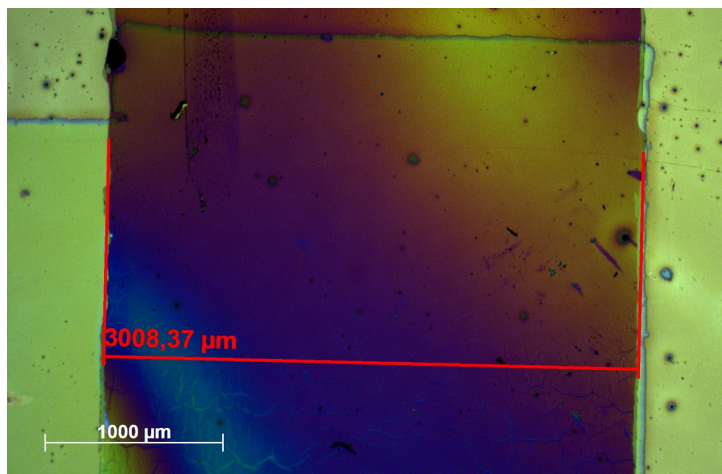


Abbildung 3.7: Mikroskopaufnahme der lateral strukturierten c-PEDOT:PSS-Schicht für den Mittenkontakt. Dieser ist um 90° gegenüber der ebenfalls sichtbaren ITO-Elektrode versetzt. Zusammen definieren beide Elektroden die aktive Fläche der unteren Subzelle.

Der daraus entwickelte Aufbau einer 3-Terminal-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Um die gleichen Probenhalter mit acht Kontaktstellen wie für die anderen Proben nutzen zu können, wurde die Anzahl der Solarzellen pro Substrat auf zwei reduziert. Wie auch bei den anderen Solarzellen wurden zunächst 35 nm ZnO und die Absorberschicht flächig aus Lösung aufgetragen. Bevor jedoch die folgende c-PEDOT:PSS Schicht darauf abgeschieden wurde, wurde auf den äußeren beiden Elektroden durch Wischen oder Kratzen ein Teil dieser Schichten wieder entfernt, um später einen leitfähigen Kontakt zur Mittenelektrode zu erhalten. Nach dem ebenfalls flächigen Auftragen der c-PEDOT:PSS Schicht wurden große Teile dieser Schicht mit der Klebefolie entfernt, sodass nur ein 3 mm breiter Steg stehen blieb, welcher von den äußeren Elektroden zu den aktiven Flächen der Solarzellen führt. Nach dem Auftragen der folgenden m-PEDOT:PSS- und ZnO-Schicht sowie der zweiten Absorberschicht, wurde wiederum auf einer Seite der Rand dieser Schichten entfernt, um einen leitfähigen Kontakt zwischen Silber- und ITO-Elektrode und damit auch zur Mittenelektrode herzustellen. Die folgende MoO_x - und Silberschicht wurden im Hochvakuum strukturiert aufgedampft und bilden die von außen kontaktierbaren Elektroden.

Durch diesen Aufbau lassen sich je nach kontaktierten Elektroden, beide Subzellen separat und die Tandemsolarzelle insgesamt vermessen. In Abbildung 3.9 sind die drei möglichen Kontaktierungen für die erste Subzelle, die zweite Subzelle und die Tandemsolarzelle dargestellt.

Vergleicht man die so gemessenen JU -Kennlinien der Subzellen und der Tandemsolarzelle im 3-Terminal Aufbau mit der einer Tandemsolarzelle ohne Mittenkontakt, so erkennt man deutlich die sehr gute Übereinstimmung (Abb. 3.10). Daraus lässt sich schließen, dass beide Tandemsolarzellen optisch wie elektrisch identisch sind. Es fällt aber auch der zusätzliche Serienwiderstand dieser Subzellen auf, der seinen Ursprung in der begrenzten lateralen Leitfähigkeit der Mittenelektrode hat. Bestimmt man den Flächenwiderstand R_{\square} der 40 nm c-PEDOT:PSS /

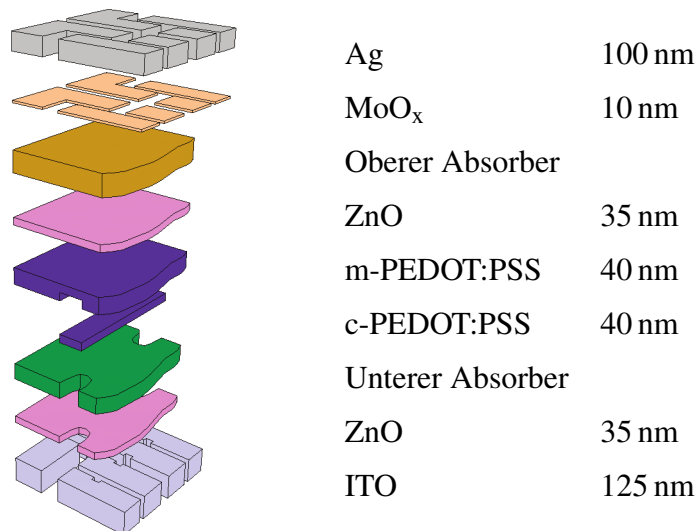


Abbildung 3.8: Layout der 3-Terminal-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt aus c-PEDOT:PSS. In die Schichten der unteren Subzelle sind seitlich zwei Kerben gekratzt worden, dass der Mittenkontakt mit den seitlichen ITO-Streifen verbunden werden können. Daraufaufgehend sind die Schichten der Rekombinationszone und der oberen Subzelle abgeschieden worden. Auch von diesen wurde ein Teil am Rand entfernt, um den Kontakt zu den oberen Silberelektroden herzustellen.

40 nm m-PEDOT:PSS Doppelschicht mittels 4-Punkt Messung, so erhält man rund $740 \Omega/\square$. Dieser Wert ist zwar sehr gut für eine reine Polymerelektrode dieser Dicke, aber eben nicht so gering, wie der einer ITO- oder Metallelektrode. Errechnet man den zusätzlichen seriellen Widerstand $R_{s,ME}$ mithilfe des Abstandes l , der von der ITO-Kante bis zur Mitte der aktiven Fläche mithilfe der Mittenelektrode der Breite b überbrückt werden muss, so erhält man

$$R_{s,ME} = R_{\square} \cdot \frac{l}{b} = 740 \Omega/\square \cdot \frac{2,5 \text{ mm}}{3 \text{ mm}} = 0,6 \text{ k}\Omega \quad (3.1)$$

Dieser Wert passt gut zu dem seriellen Widerstand, der sich aus einer Linearisierung der Subzell-Kennlinien oberhalb der Leerlaufspannung U_{OC} von $R = 0,4 \text{ k}\Omega$ ergibt. Abweichungen zwischen beiden Werten sind nicht ungewöhnlich, da 4-Punkt Messungen an PEDOT:PSS Elektroden erfahrungsgemäß immer mit leichten Beschädigungen der Schicht an den Kontaktpunkten einhergehen.

Um den Einfluss dieses zusätzlichen Serienwiderstands besser abschätzen beziehungsweise eliminieren zu können, wurden zwei Methoden entwickelt, um die „richtigen“ Subzell- JU -Kennlinien ohne zusätzlichen Serienwiderstand $R_{s,ME}$ zu erhalten. Die erste basiert darauf, dass nicht nur die Subzell- JU -Kennlinien, sondern auch die JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle bekannt ist und sich diese durch die Addition der Subzell-Spannungen ergibt. Betrachtet man den Beitrag von $R_{s,ME}$ als zusätzlichen Spannungsabfall, so ergibt sich die gesamte Spannung $U_{1,ges}$ beziehungsweise $U_{2,ges}$ über der jeweiligen Subzelle wie in Gleichung (3.2). Mithilfe der re-

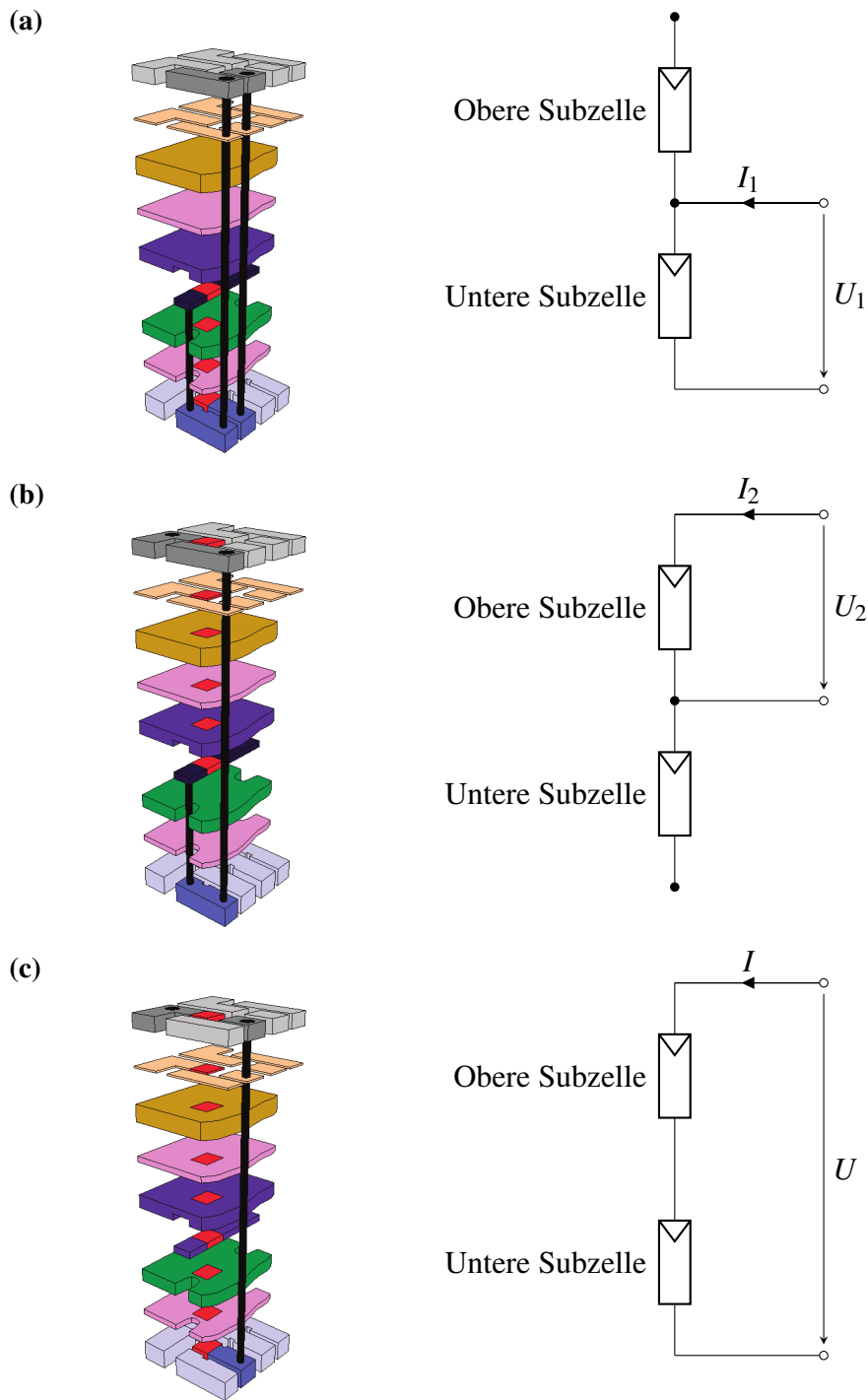


Abbildung 3.9: Kontaktierung der Subzellen und der Tandemsolarzelle im 3-Terminal-Aufbau. Die jeweils verwendeten Elektroden sind dunkel hinterlegt und der entsprechende aktive Bereich der Solarzelle ist rot eingefärbt. Zur besseren Nachvollziehbarkeit sind die senkrechten Strompfade durch schwarze Säulen gekennzeichnet. Rechts ist die jeweilige Kontaktierung in einem entsprechenden Ersatzschaltbild dargestellt.

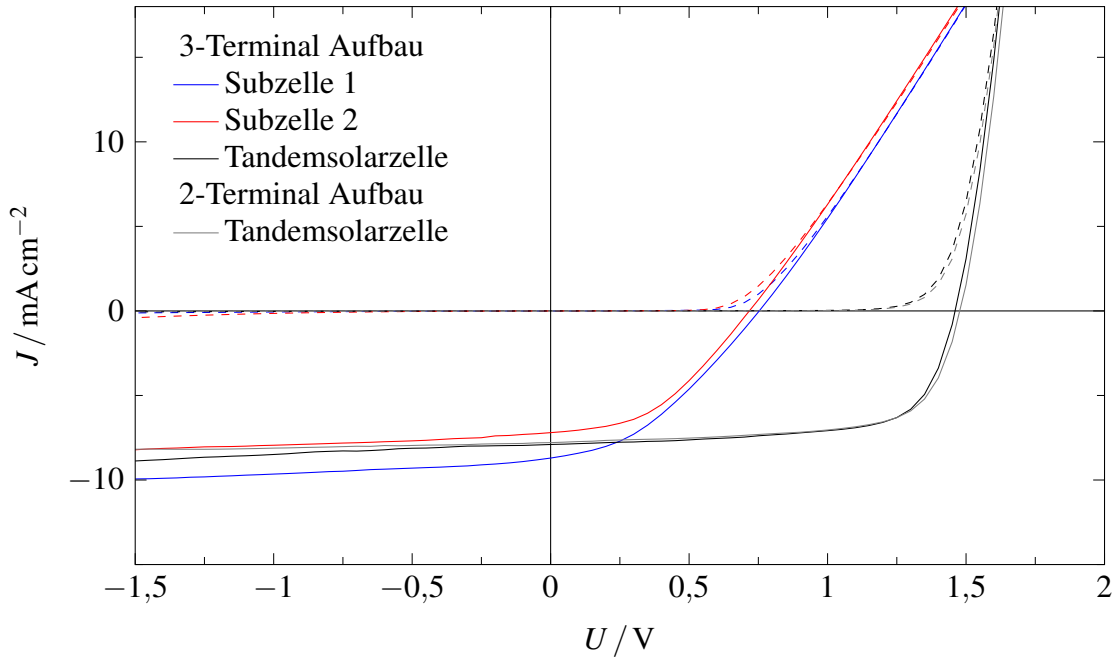


Abbildung 3.10: JU -Kennlinie einer Tandemsolarzelle mit und ohne den zusätzlichen Mittenkontakt.

Da der Mittenkontakt so ausgelegt wurde, dass er zu keiner optischen Veränderung der Tandemsolarzelle führt, liegen die JU -Kennlinien deckungsgleich übereinander. Der zusätzliche laterale Widerstand des Mittenkontakts von rund $0,6 \text{ k}\Omega$ macht sich aber in den JU -Kennlinien der Subzellen bemerkbar. Die gezeigten Daten wurden an einer PTB7:PC₇₁BM-Homo-Tandemsolarzelle unter dem Solarsimulator aufgenommen.

sultierenden Gleichung (3.5) lässt sich dann aus der JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle die „richtige“ Kennlinie der jeweiligen Subzelle U_1 und U_2 errechnen.

$$U_{1,\text{ges}}(J) = U_1(J) + J \cdot R_{s,\text{ME}} \quad (3.2)$$

$$U(J) = U_{1,\text{ges}}(J) + U_{2,\text{ges}}(J) = U_1(J) + J \cdot R_{s,\text{ME}} + U_2(J) + J \cdot R_{s,\text{ME}} \quad (3.3)$$

$$J \cdot R_{s,\text{ME}} = \frac{1}{2} (U(J) - U_1(J) - U_2(J)) \quad (3.4)$$

$$U_1(J) = U_{1,\text{ges}}(J) - \frac{1}{2} (U(J) - U_1(J) - U_2(J)) \quad (3.5)$$

Die zweite Methode beruht auf dem 4-Leiter-Messprinzip, wie es während dieser Arbeit auch für die Messungen unter dem Solarsimulator (Abschnitt 3.6) und für die Impedanzmessungen (Abschnitt 3.8) Anwendung fand. Bei einer solchen Messung wird die Probe mit vier anstelle von zwei Leitungen kontaktiert, um die Stromeinprägung und Spannungsmessung voneinander zu trennen. Die Spannung U_{Force} , die das Messgerät vorgibt, erzeugt einen Strom I_{Force} durch das Bauteil. Dieser fließt aber ebenso durch die Zuleitungen und erzeugt dort einen Spannungsabfall. Über einen sehr hochohmigen Messeingang ($I_{\text{Sense}} \approx 0$) wird über die beiden verbleibenden Leitungen die Spannung U_{Sense} direkt an der Probe gemessen, wodurch dieser Spannungsabfall

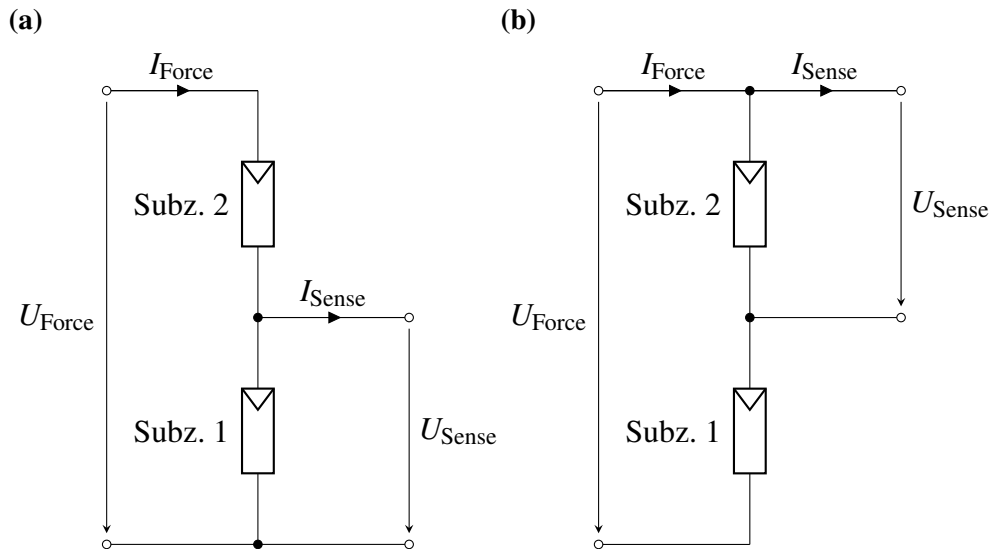


Abbildung 3.11: Ersatzschaltbilder für die Messung der „richtigen“ Subzell- JU -Kennlinien nach dem 4-Leiter-Prinzip. Durch die Trennung der Force- und Sense-Leitungen kann der zusätzliche Serienwiderstand durch die Mittenelektrode eliminiert werden.

entfällt. Durch das Messgerät selbst wird der Strom I_{Force} so geregelt, dass die Spannung U_{Sense} der Vorgabe durch den Benutzer entspricht. Die gemessene Kennlinie ergibt sich dann aus den Wertepaaren $(U_{\text{Sense}}, I_{\text{Force}})$.

In den hier verwendeten Probenhaltern sind die Force- und Sense-Leitungen in den jeweiligen Kontaktpins zusammengeführt. Dadurch werden die Zuleitungsverluste bis zur Probe eliminiert, nicht jedoch Verluste auf der Probe selbst. Durch das Auftrennen dieser Verbindung lässt sich jedoch mit der selben Technik auch der Widerstand der Mittenelektrode $R_{s,ME}$ eliminieren. Für die Messung der Subzellen wird dazu die Tandemsolarzelle mit den Force-Leitungen kontaktiert (Abb. 3.9c) und die zu messende Subzelle über die Sense-Leitungen (Abb. 3.9a und b). Dadurch ergibt sich eine Verschaltung, wie sie in Abbildung 3.11 dargestellt ist.

Durch die hochohmige Verbindung zu der Mittenelektrode (je nach Messgerät einige $10\text{ M}\Omega$) fällt deren Widerstand $R_{s,ME}$ nicht mehr ins Gewicht und es kann die Kennlinie ohne dessen Einfluss gemessen werden. In Abbildung 3.12 ist zum Vergleich eine Messung, bei der die Subzelle mit den Force- und Sense-Leitungen kontaktiert wurde, einer Messung gegenübergestellt, bei der stattdessen die Force-Leitungen an die Tandemsolarzellen-Kontakte angebracht wurden. Man erkennt eine deutliche Reduktion des Serienwiderstandes in den JU -Kennlinien, was auf den Wegfall von $R_{s,ME}$ zurückzuführen ist.

Die zweite Methode erscheint geeigneter, da man so direkt durch die Art der Messung die „richtige“ Subzell- JU -Kennlinie erhält. Sie ist so aber leider nicht in jeder Art von Messaufbau anwendbar. So wurde für die EQE -Messungen der Strom der Solarzelle über einen Transimpedanzverstärker gemessen, der zwar eine Vorgabe der Eingangsspannung erlaubte, diese konnte

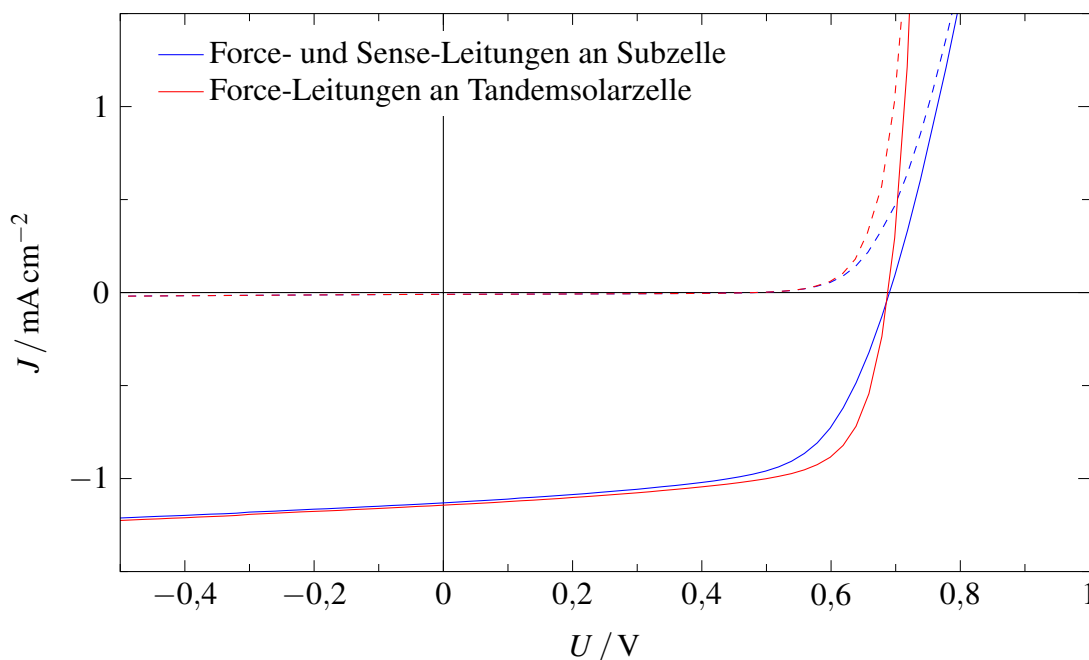


Abbildung 3.12: JU -Kennlinien der Subzelle einer 3-Terminal-Tandemsolarzelle. Gemessen wurde nach dem 4-Leiter-Prinzip, einmal mit den Force-Leitungen an der Tandemsolarzelle und einmal direkt an der Subzelle. In der ersten Variante entfällt der Serienwiderstand der Mittenelektrode. Die Messung wurde an einer PTB7:PC₇₁BM-Homo-Tandemsolarzelle unter LED-Beleuchtung durchgeführt.

aber nicht wie beim 4-Leiter-Messprinzip geregelt werden. Bei dieser Art von Messung half die erste Methode, mit der die „richtige“ Subzell- JU -Kennlinie errechnet werden kann. So konnte bei JU -Kennlinienmessungen gezeigt werden, dass die gemessene Kurzschlussstromdichte um nicht mehr als 3 % von der „richtigen“ Subzell- JU -Kennlinie abweichen kann. Dieser Wert liegt im Rahmen der Messgenauigkeit der EQE -Messungen und ist daher akzeptabel.

3.4 Probenverkapselung

Im Anschluss an die Herstellung und teilweise auch erst nach den ersten Messungen der Solarzellen in der Glovebox wurden einige Proben verkapselt. Die Verkapselung dient dem Schutz der Solarzellen gegenüber Umwelteinflüssen wie Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff und wurde insbesondere vor der Messung der Proben am Impedanzmessplatz angewendet, das sich dieser nicht wie die anderen Messplätze in einer Glovebox befindet.

Bei den Versuchen außerhalb der Glovebox zeigte sich, dass die Tandemsolarzellen wesentlich schneller degradierten als vergleichbare Einzelsolarzellen. Es zeigte sich, dass die Proben insbesondere empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit waren. Die Ursache ist die Hygroskopie des in der Rekombinationszone verwendeten PEDOT:PSS.[22] Durch die Aufnahme von Wasser aus der Luft bildet sich im Bauteil eine saure Umgebung, die die ZnO Schicht angreift und so die Funktion der Rekombinationszone beeinträchtigt.

Für die Verkapselung der Proben wurden im Laufe dieser Arbeit verschiedene Materialien evaluiert. Als am geeignetsten stellte sich das Aufkleben eines Deckglases heraus. Um eine laterale Diffusion von Wasser oder Sauerstoff durch die organischen Schichten in den Bereich unter das Deckglas zu vermeiden, wurde direkt nach der Abscheidung der Rand dieser Schichten bis auf den späteren aktiven Bereich mit Lösemitteln und Tüchern entfernt. Das Deckglas mit einer Größe von $10,5 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ bedeckte so die organischen Schichten vollständig und nach außen wurden nur die Silber- und ITO-Elektroden geführt. Auf eine Begrenzung der Metallelektroden auf den Bereich unterhalb des Deckglases wurde aus praktischen Gründen verzichtet, auch wenn dies unter Umständen eine noch längere Haltbarkeit der Proben ermöglicht hätte.

In Experimenten mit verschiedenen Klebstoffen zum Befestigen der Deckgläser auf den Proben erwies sich der UV- und lichterhärtende Klebstoff KATIOBOND OB642 der Firma DELO als am geeignetsten. Dieser Klebstoff auf Epoxidharz-Basis zeichnet sich durch die gute Haftung auf Polymer- und Glasoberflächen sowie durch eine besonders geringe Wasseraufnahme aus.[86] Nach dem Aufbringen des Klebers auf den Solarzellen und dem Auflegen des Deckglases wurde dieser mit Quecksilber-Niederdrucklampen in der Glovebox für 5 min ausgehärtet. Die UV-Strahlung dieser Lampen hat dabei keinen schädigenden Einfluss auf die Solarzellen, da diese bei der Belichtung durch ihre Metallelektrode geschützt sind.

3.5 Schichtdickenbestimmung

Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte mit einem taktilen Profilometer, welches in der Lage ist, Höhenprofile durch das Abfahren der Probe mit einer feinen Nadel aufzuzeichnen. Um die Dicke einer Schicht zu bestimmen, wird in diese ein schmaler Graben mit einer feinen Kanüle gekratzt. Da das Glassubstrat wesentlich härter als die organischen Schichten ist, wird es dabei nicht beschädigt. So kann nach der Aufnahme im Höhenprofil die Schichtdicke aus der Tiefe des Kratzers bestimmt werden. Das verwendete Gerät war ein Dektak XT von Bruker.

Da bei Schichtstapeln auf diese Weise nur die Gesamtschichtdicke bestimmt werden kann, mussten parallel zum Bau der Solarzellen einzelne Schichten auf Glassubstraten hergestellt werden, welche später der Schichtdickenmessung dienten. Die Messung der Gesamtdicke diente dann lediglich als Referenz für die Summe der Einzeldicken. Bei den Tandemsolarzellen mit PEDOT:PSS / ZnO Rekombinationszone konnte zusätzlich noch die Dicke des ersten Absorbers zusammen mit der darunterliegenden ZnO-Schicht bestimmt werden. Beim Durchkratzen der gesamten Tandemsolarzelle bildet sich an dieser Stelle aufgrund der schwachen Haftung von PEDOT:PSS auf dem Absorber eine Stufe durch Abplatzen einzelner Teile dieser Schicht. Dieses Verhalten und auch die Bestimmung der Schichtdicke der unteren Stufe wurden bereits in der Diplomarbeit des Kollegen Konstantin Glaser beschrieben.[84] Durch diesen zusätzlichen

Messwert konnten die Ergebnisse der aus den Messungen der einzelnen Schichten nochmals verifiziert werden.

Auch wenn mit diesem Verfahren eine deutlich bessere Höhenauflösung erreicht werden kann, werden alle Schichtdicken in dieser Dissertation nur auf 5 nm genau angegeben. Der Grund dafür ist, dass die aus Lösung hergestellten organischen Schichten in ihrer Dicke von Substrat zu Substrat schwanken und auch auf einem Substrat laterale Schwankungen in der Schichtdicke auftreten. Eine Genauigkeit von 5 nm entspricht dabei am ehesten den Erfahrungen.

3.6 Messungen unter dem Solarsimulator

Die Messung der JU -Kennlinien der Solarzellen unter dem Solarsimulator dient dem Nachweis der Funktion, dem Vergleich der Solarzellen untereinander und der Berechnung der wichtigsten Kenngrößen der Solarzelle wie Leerlaufspannung U_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η . In dieser Arbeit standen dafür gleich mehrere Messplätze unterschiedlicher Ausführung zur Verfügung. Sie unterscheiden sich in der Ausführung der Lichtquelle, die aus einer Xenon-Hochdrucklampe oder verschiedenen LEDs besteht, und in der Größe der beleuchteten Fläche.

Der für die meisten Messungen verwendete Solarsimulator (300W M-91160 von Newport) ist in die Seitenwand einer Glovebox eingelassen, verfügt über eine Xenon Hochdrucklampe, deren Spektrum mit einem AM1.5G Filter angepasst wurde, und beleuchtet eine Fläche von rund $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Mit ihm war die Messung auch von nicht verkapselten Proben unter Inertgas-Atmosphäre möglich. Die Bestrahlungsstärke wurde anhand einer kalibrierten Silizium Referenzsolarzelle mit KG5-Filter eingestellt (91150-KG5 von Newport). Für fast alle Messungen wurde der Einfachheit halber die Leistung der Lampe so eingeregelt, dass die Referenzsolarzelle ihren Norm-Kurzschlussstrom erreicht. Dieses Vorgehen ist schnell und effizient und erlaubt den ersten Vergleich der Solarzellen untereinander. Jedoch muss, wie in Kapitel 4 herausgearbeitet wird, für eine exakte Bestimmung der Kennlinien und ihrer Kenngrößen die spektrale Fehlanpassung der Lichtquelle berücksichtigt werden. Zusätzlich zu der Referenzsolarzelle wurde die spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke mit einem Spektrometer (EPP2000 von StellarNet) überprüft, welches in der Glovebox installiert war.

Die eigentliche Messung der Kennlinien erfolgte mit einer Source-Measure-Unit (SMU) (zunächst Keithley 238, später Keithley 2400), einer Kombination aus steuerbarer Strom-Spannungsquelle und Messeinheit. Gemessen wurde mit einem Probenhalter, welcher den Kontakt zu den Elektroden über gefederte Kontaktstifte herstellt, während die Probe mit einer magnetischen Maske angepresst wird. In jedem Kontaktstift sind nach dem 4-Leiter Messprinzip je eine Force- und Sense-Leitung zusammengeführt. Dadurch ist eine hochohmige Spannungsmessung möglich, die den Widerstand der Zuleitungen eliminiert.

Neben diesem Solarsimulatormessplatz wurden im Rahmen dieser Dissertation zwei LED-Solarsimulatoren in Betrieb genommen. Das Gerät SUNlike von FUTURELED verfügt über 26 verschiedene LED-Sorten, die den spektralen Bereich zwischen 350 nm und 1100 nm abdecken und eine Fläche von rund 30 cm × 30 cm beleuchten. Das für die Integration in die Glovebox-Wand vorgesehene Gerät VeraSol-2 von Newport verfügt über 19 verschiedene LEDs, die sich über Wellenlängen von 400 nm bis 1100 nm erstrecken und eine Fläche von rund 5 cm × 5 cm beleuchten. Im Gegensatz zu Solarsimulatoren mit Xenon-Hochdrucklampen oder Modellen mit Halogenlampen, lässt sich durch die individuelle Regelung der LEDs die spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke einstellen. Das erlaubt das Einstellen verschiedenster Beleuchtungsszenarien, erfordert aber auch, anstelle des einfachen Prüfens der Intensität mittels einer Referenz-Solarzelle, eine Überwachung der spektralen Verteilung. Naheliegender wäre die Verwendung eines kalibrierten Spektrometers. Aufgrund der hohen Kalibrationskosten, der Empfindlichkeit dieser Geräte und der aufwändigeren Handhabung wurde diese Lösung zumindest für täglichen Messbetrieb als ungeeignet erachtet. Stattdessen wurde eine Lösung entwickelt, bei der nach dem Einstellen des Spektrums die Intensität jeder einzelnen LED mithilfe einer kalibrierten Photodiode überprüft wurde. Dazu wurde eine separate Photodiode (AUT.LED.PHDIODE von Metrohm Autolab) anstelle der Probe unter dem LED-Solarsimulator platziert. Durch die Kalibration dieser Photodiode ist deren spektrale Antwort SR , das Wellenlängen-abhängige Verhältnis zwischen der Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ und der generierten Kurzschlussstromdichte $J_{SC}(\lambda)$, bekannt:

$$SR(\lambda) = \frac{-J_{SC}(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (3.6)$$

In einem ersten Schritt wurde die Wellenlängenverteilung eines unkalibrierten Spektrometers mithilfe einer Niederdruck-Leuchtstofflampe und ihrer charakteristischen Quecksilber- und Argon-Linien[87] korrigiert. Mit diesem Spektrometer wurde dann von allen LEDs die spektrale Bestrahlungsstärke $E_\lambda(\lambda)$ für verschiedene Ansteuerwerte aufgenommen. Auf Grundlage dieser Daten und der kalibrierten spektralen Empfindlichkeit $SR(\lambda)$ der Photodiode wurde dann für jede LED eine effektive spektrale Empfindlichkeit SR_{eff} wie folgt berechnet:

$$SR_{\text{eff}} = \frac{\int SR(\lambda)E_\lambda(\lambda) d\lambda}{\int E_\lambda(\lambda) d\lambda} \quad (3.7)$$

Der entscheidende Vorteil der Verwendung von SR_{eff} ist aus dieser Gleichung ersichtlich. Eine Abweichung der Spektrometer-Messung E_λ von der tatsächlichen spektralen Bestrahlungsstärke $E_{\text{corr},\lambda}(\lambda)$ ließe sich allgemein als $E_\lambda(\lambda) = c(\lambda)E_{\text{corr},\lambda}(\lambda)$ ausdrücken. Da die meisten LEDs in den Solarsimulatoren aber eher schmalbandiges Licht emittieren, kann man in guter Näherung annehmen, dass der Fehler c unabhängig von der Wellenlänge λ ist. Damit ließe er sich in Gleichung (3.7) herauskürzen was die Berechnung von SR_{eff} unabhängig von der Kali-

bration des Spektrometers macht. Die korrekte gesamte Bestrahlungsstärke E_{corr} jeder LED zu einem bestimmten Ansteuerwert lässt sich dann aus der jeweiligen SR_{eff} und der Kurzschlussstromdichte J_{SC} der kalibrierten Photodiode berechnen:

$$E_{\text{corr}} = \frac{-J_{\text{SC}}}{SR_{\text{eff}}} \quad (3.8)$$

Mit dieser lässt sich dann wiederum das gemessene Spektrum $E_{\lambda}(\lambda)$ korrigieren, womit man auf die korrigierte spektrale Bestrahlungsstärke $E_{\text{corr},\lambda}(\lambda)$ zu jedem Ansteuerwert kommt:

$$E_{\text{corr},\lambda}(\lambda) = E(\lambda) \frac{E_{\text{corr}}}{\int E_{\lambda}(\lambda) d\lambda} \quad (3.9)$$

Der zweite Term dieser Gleichung entspricht dem Kehrwert von c . Die beschriebene Korrektur lässt sich zwar nur für schmalbandige LEDs mit hoher Genauigkeit durchführen, aber da man für jede LED ein c erhält, kann man daraus mittels Interpolation eine Korrekturfunktion für den gesamten Spektralbereich des Spektrometers errechnen. Aus dieser wiederum erhält man auch für breitbandig emittierende LEDs das richtige Bestrahlungsstärke-Spektrum. Der so ermittelte vollständige Satz an Spektren zu jeder LED und ihren entsprechenden Ansteuerwerten dient als Grundlage für die Einstellung der LED-Solarsimulatoren.

Um die LED-Solarsimulatoren nach einem beliebigen Vorgabe-Spektrum einstellen zu können, müssen aus dem Satz der gemessenen Spektren und dieser Vorgabe die notwendigen Ansteuerwerte berechnet werden. Das in LabView geschriebene Programm, das den Solarsimulator steuert, greift hierfür auf eine in MATLAB geschriebene Optimierung zurück. Das MATLAB-Programm berechnet mittels linearer Interpolation aus den LED-Spektren, die nur für eine Auswahl an Ansteuerwerten gemessen wurden, die Spektren für jeden beliebigen Ansteuerwert. Daraus wird eine Funktion aufgestellt, die aus den Ansteuerwerten aller LEDs ein Gesamtspektrum ermittelt. Dieses wird dann nach der Methode der kleinsten Quadrate (Least-Square Optimierung) mit dem MATLAB-Befehl `lsqnonlin` (Levenberg-Marquardt-Algorithmus) an das Vorgabespektrum angepasst. Die Vorgabewerte, welche nach dieser Berechnung das Spektrum am besten wiedergeben, werden an das LabVIEW Programm zurückgegeben und am Solarsimulator eingestellt. Um kleine Veränderungen der LEDs und der Ansteuerelektronik auszugleichen, wird vor der eigentlichen Messung mit dem berechneten Spektrum noch einmal die Intensität jeder einzelnen LED mit der Photodiode überprüft (Gleichung (3.8)) und gegebenenfalls nachgeregelt. Das Spektrum der beiden LED-Solarsimulatoren, welches sich so aus der Nachbildung des AM1.5 Normspektrums ergibt, ist in Abbildung 3.13 zu sehen. Zum Vergleich ist auch die spektrale Bestrahlungsstärke des Xenon-Hochdrucklampen-Solarsimulators dargestellt.

Dass diese Methode zum Einstellen des LED-Solarsimulators sehr genaue Ergebnisse liefert, ließ sich auch mit der KG5-gefilterten Referenz-Solarzelle (91150-KG5 von Newport) zeigen.

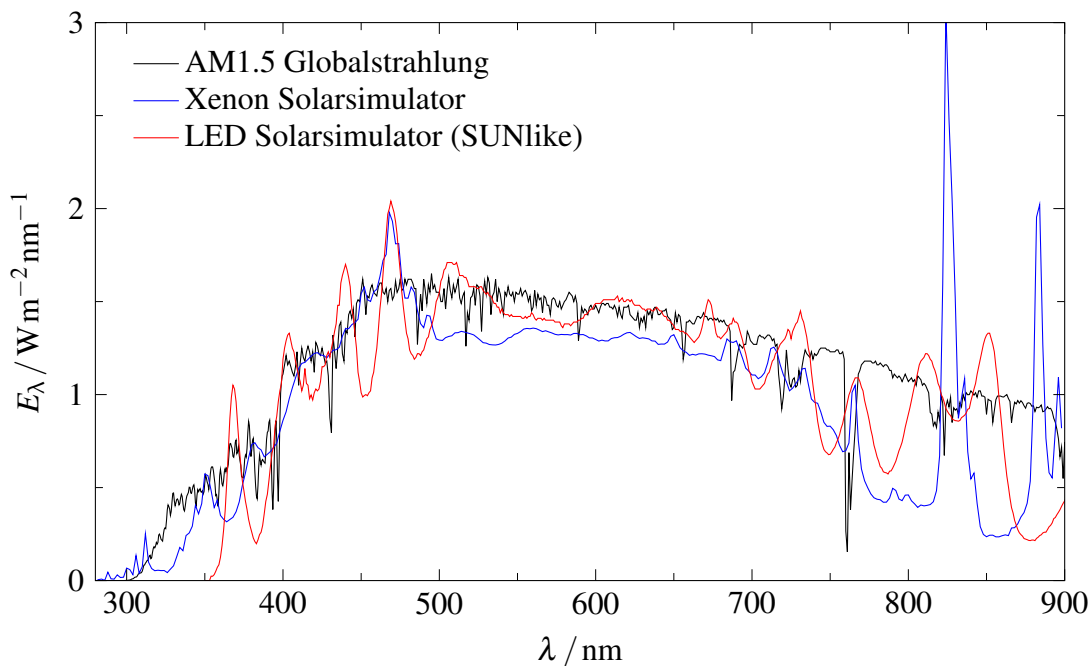


Abbildung 3.13: Die Spektren von Solarsimulatoren sind dem AM1.5-Normspektrum ähnlich, geben es aber nicht in allen spektralen Bereichen perfekt wieder. So weichen Solarsimulatoren mit Xenon-Hochdrucklampen im nahen Infrarotbereich vom Normspektrum ab und Solarsimulatoren auf LED-Basis fehlt in der Regel etwas UV-Anteil.

Sowohl bei der Einreglung des AM1.5 Normspektrums, als auch bei der Begrenzung dieses Spektrums auf den Spektralbereich, der dem KG5-Filter entspricht, wurden Kurzschlussstromdichten gemessen, die um weniger als 1 % vom Kalibrationswert der Referenzsolarzelle abweichen. Da sich mit LEDs zudem eine zeitlich konstantere Bestrahlungsstärke erreichen lässt als mit einer Xenon-Hochdrucklampe, kann davon ausgegangen werden, dass sich mit dem LED-Solarsimulator auch genauere Messergebnisse erreichen lassen.

3.7 Externe Quanteneffizienz Messungen

Die externe Quanteneffizienz $EQE(\lambda)$ beschreibt das wellenlängenabhängige Verhältnis aus der Anzahl der auf die Solarzelle treffenden Photonen $N_{\text{Ph}}(\lambda)$ und der Anzahl der aus der Solarzelle extrahierten Ladungsträgerpaare $N_{\text{LT}}(\lambda)$. Sie ist damit als eine Art wellenlängenabhängiger Wirkungsgrad zu verstehen und lässt vielerlei Schlüsse über die Funktion der Solarzelle zu. Nicht zuletzt bildet sie auch die Grundlage für die Berechnung des tatsächlichen Wirkungsgrades, wie später noch erklärt wird.

Die $EQE(\lambda)$ selbst ist nicht messbar, weshalb sie aus der gemessenen spektralen Antwort $SR(\lambda)$ berechnet werden muss. Dazu wird die Kurzschlussstromdichte $J_{\text{SC},\lambda}(\lambda)$ unter monochromatischer Bestrahlung $E(\lambda)$ für verschiedene Wellenlängen λ gemessen und nach Glei-

chung (3.6) die spektrale Antwort daraus berechnet. Deren Zusammenhang zur EQE lässt sich mithilfe der Photonenergie wie folgt herstellen:

$$EQE(\lambda) = \frac{N_{LT}(\lambda)}{N_{Ph}(\lambda)} \quad (3.10)$$

$$= \frac{hc}{e\lambda} SR(\lambda) \quad (3.11)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und e die Elementarladung. Die ausführliche Herleitung dieses Zusammenhangs ist in Anhang C zu finden.

Für die EQE -Messung stand aus vorhergehenden Arbeiten ein Messplatz zur Verfügung.[88] Zur Erzeugung des Messlichts nutzt dieser eine Xenon-Hochdrucklampe (450W LSH601 von LOT Oriel), deren Licht mithilfe eines Czerny-Turner-Monochromators (Omni- λ 300 von LOT Oriel) spektral zerlegt wird. Durch den Aufbau eines solchen Monochromators bedingt, erhält man an dessen Ausgang nicht nur Licht der eingestellten Wellenlänge, sondern ebenfalls Licht aller höheren Ordnungen. So wird zusätzlich zum Licht der Wellenlänge von 300 nm auch Licht mit 600 nm, 900 nm etc. ausgegeben. Da diese Anteile im Messlicht das Ergebnis verfälschen würden, befindet sich hinter dem Monochromator ein Filtrerrad (MSZ3122, LOT Oriel) mit verschiedenen Farbfiltern, die dieses Licht herausfiltern. Das aus dem Ausgangsspalt des Monochromators austretende monochromatische Licht wird mithilfe eines sphärischen Spiegels kollimiert und über weitere Umlenkspiegel auf die zu messende Probe abgebildet. Zur homogenen Verteilung des Messlichts auf der Probe befindet sich ein Diffusor (NT55-849 von Edmund Optics) hinter dem Filtrerrad. Die Kurzschlussstromdichte der Probe, die sich aus dieser Beleuchtung ergibt, wird mithilfe eines Transimpedanzverstärkers (DLPCA-S, Sonderanfertigung auf Basis des DLPCA-200 von Femto Messtechnik) in eine messbare Spannung umgewandelt, welche über einen Lock-In-Verstärker (eLockIn 203 von Anfattec Instruments) gemessen wird. Bei dieser Messtechnik wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) verbessert, indem das Messlicht mit einem Chopper (C-995 von Terahertz Technologies) periodisch moduliert wird. Der Lock-In-Verstärker arbeitet im Grunde wie ein Bandpass, dessen Frequenzgang sich an die Modulationsfrequenz des Choppers anpasst und so Strom, welcher durch das Messlicht erzeugt wurde, verstärkt und Strom, der durch nicht-moduliertes Licht erzeugt wurde, dämpft. Auf diese Weise lassen sich auch schwache Signale mit gutem SNR aufzeichnen und der Messaufbau wird unempfindlich gegenüber Umgebungslicht.

Da für die Berechnung der EQE beziehungsweise der spektralen Antwort SR neben einer genauen Messung der Kurzschlussstromdichte auch eine genaue Bestimmung der Bestrahlungsstärke des monochromatischen Messlichts $E_p(\lambda)$ der Probe nötig ist, wurde zur Überwachung der Bestrahlungsstärke in den Gang des Messlichts ein Strahlteiler (NT48-920 von Edmund Optics) eingebaut, der einen Teil des Lichts $E_{\text{moni}}(\lambda)$ auf eine Monitordiode (K1713-09 von Ha-

mamatsu) lenkt. Deren Kurzschlussstromdichte $J_{SC,moni}(\lambda)$ wird ebenfalls über einen Transimpedanzverstärker (OE-200S von Femto Messtechnik) in eine Spannung umgewandelt, welche mit dem selben Lock-In-Verstärker aufgezeichnet wird. Weil jedoch das Verhältnis aus $J_{SC,moni}$ und der Bestrahlungsstärke auf der Probe E_p nicht bekannt ist, wird zuvor mit einer kalibrierten Referenzdiode (SM1PD2A-CAL von Thorlabs) eine Referenzmessung durchgeführt. Da deren spektrale Antwort SR_{ref} bekannt ist, kann so das Verhältnis aus E_p und $J_{SC,moni}$ aus der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,ref}(\lambda)$ der Referenzsolarzelle bestimmt werden:

$$\frac{E_p(\lambda)}{-J_{SC,moni}(\lambda)} = \frac{J_{SC,ref}(\lambda)}{J_{SC,moni}(\lambda)SR_{ref}(\lambda)} \quad (3.12)$$

Nach dieser Referenzmessung wird die kalibrierte Referenzsolarzelle durch die zu messende Probe ersetzt. Da das Verhältnis aus E_p und $J_{SC,moni}$ sich gegenüber der Referenzmessung nicht ändert, kann nun damit die spektrale Antwort der Probe bestimmt werden.

$$SR_{prob}(\lambda) = \frac{-J_{SC,prob}(\lambda)}{E_p(\lambda)} = \frac{J_{SC,prob}(\lambda)}{J_{SC,ref}(\lambda)} \frac{J_{SC,moni}(\lambda)}{J_{SC,moni}^*(\lambda)} SR_{ref}(\lambda) \quad (3.13)$$

Mithilfe von Gleichung (3.11) lässt sich daraus die *EQE* der Probe bestimmen. Wichtig ist, dass die Stromdichte der Monitordiode während der Messung der Probe $J_{SC,moni}^*(\lambda)$ nicht zwangsläufig gleich sein muss wie während der Messung der Referenzdiode $J_{SC,moni}(\lambda)$. Sie kürzt sich deshalb in Gleichung (3.13) nicht heraus, sondern gleicht Intensitätsschwankungen im Vergleich zur Referenzmessung aus.

Der Messplatz erlaubt es zudem, den Arbeitspunkt der zu messenden Solarzelle gezielt einzustellen. Dazu kann mithilfe des Transimpedanzverstärkers eine Vorspannung, im Folgenden in Anlehnung an den üblichen englischen Sprachgebrauch als Bias-Spannung bezeichnet, an die Probe angelegt werden. Dadurch lässt sich die *EQE* auch spannungsabhängig, statt nur im Kurzschluss, messen. Zusätzlich zur Bias-Spannung, lässt sich auch eine Bias-Beleuchtung auf die Probe anwenden. Zur Verfügung stehen LED-Ringleuchten mit einer schmalbandigen Emission bei 470 nm, 700 nm und 780 nm. Außerdem lässt sich auch das Licht, des neben dem EQE-Messplatz befindlichen Xenon-Solarsimulators über Umlenkspiegel auf die Probe leiten. Da dieser jedoch kein kollimiertes Licht abgibt, wurde durch den längeren optischen Weg auf Proben unter dem EQE-Messplatz nur rund ein Drittel der Intensität erreicht, die direkt unter dem Solarsimulator möglich ist. Da alle diese Bias-Lichtquellen kontinuierliches, nicht-moduliertes Licht abgeben, wird der von ihnen in der Probe generierte Strom durch den Lock-In-Verstärker herausgefiltert. Dadurch ist es möglich mit dieser Beleuchtung gezielt den Arbeitspunkt der Probe zu variieren, ohne das Messergebnis dabei zu verfälschen.

Der gesamte Messaufbau, wie er bis hier beschrieben wurde, war in eine Glovebox direkt neben dem Solarsimulator integriert. Fast alle Komponenten wurden auf der Glovebox aufgestellt und das Messlicht durch eine Quarzglasscheibe (Suprasil 2 Grade A von Heraeus) in die

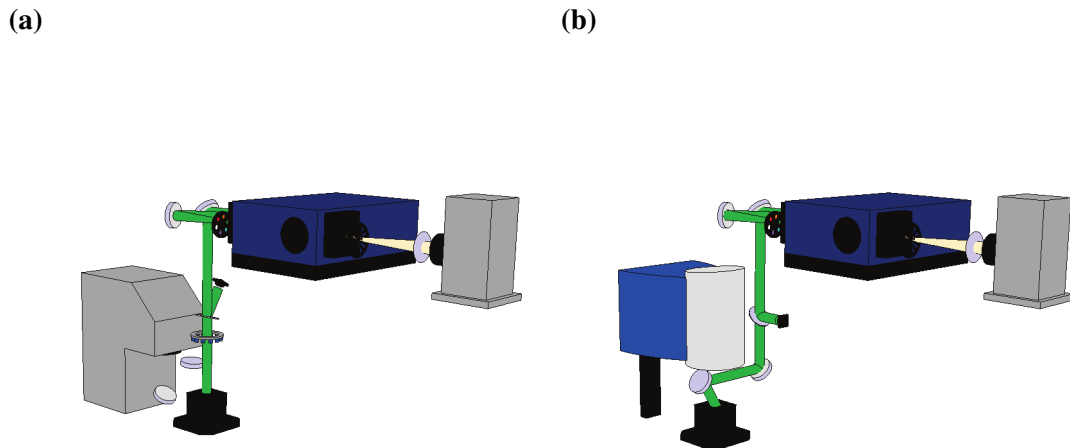


Abbildung 3.14: a) *EQE*-Messplatz nach dem alten Aufbau mit LED-Ringen als Bias-Beleuchtung. Zusätzlich konnte über Spiegel das Licht des Xenon-Solarsimulators auf die Probe gelenkt werden. b) Der neue Aufbau des *EQE*-Messplatz bei dem das Messlicht auf den Probenhalter unter den LED-Solarsimulator gespiegelt wird. Dadurch kann dieser als Bias-Beleuchtung verwendet werden.

Box geführt. Innerhalb der Glovebox befanden sich das Monitordioden-System, sämtliche Bias-Lichtquellen und die Probenhalterung. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 3.14a dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Messplatz weiter modifiziert. Neben kleineren Veränderungen im Strahlengang betrifft dies vor allem die Bias-Beleuchtung. So wurde der Aufbau in eine neue Glovebox integriert. Dort wurde der Probenhalter aber nicht mehr neben dem Solarsimulator aufgestellt, sondern direkt in dessen Strahlengang integriert. An die Stelle des Xenon-Solarsimulators trat der LED-Solarsimulator VeraSol-2 von Newport. Das Messlicht des *EQE*-Messplatzes wurde direkt mittels Umlenkspiegeln in dessen Strahlengang gelenkt. Um mit diesen Spiegeln keinen Schatten des Solarsimulator-Lichts auf der Probe zu erzeugen, wurden sie leicht außerhalb dessen Strahlengangs platziert, wodurch das *EQE*-Licht nun unter einem leichten Winkel auf die Probe trifft. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in den neuen Möglichkeiten, den der LED-Solarsimulator als Bias-Beleuchtung bietet. Statt nur drei schmalbandige LEDs kann man nun auf alle 19 verschiedenen in dem Solarsimulator integrierten LEDs zugreifen. Außerdem lässt sich durch die direkte Platzierung der Probe im richtigen Arbeitsabstand zum Solarsimulator auch dessen volle Intensität ausnutzen. Zum Vergleich ist dieser gesamte modifizierte Aufbau in Abbildung 3.14b dargestellt.

3.8 Impedanzspektroskopie-Messungen

Impedanzmessungen werden in vielen verschiedenen Bereichen zur Charakterisierung von Materialien, Grenzflächen und Bauteilen angewendet. Hauptsächlich Anwendung findet sie in der Elektrochemie, wie beispielsweise der Batterieforschung.[89] Da sie als transiente elektrische Messmethode aber auch mehr Einblicke in die Funktionsweise von Halbleiterbauelementen verspricht als die JU -Kennlinie, hat sie auch ihren Platz in der Erforschung organischer Solarzellen gefunden. Sie dient hier vor allem der Bestimmung mikroskopischer Größen wie beispielsweise der Ladungsträgerlebensdauer und -mobilität,[90, 91] der Bestimmung des Bandverlaufs oder interner Felder,[90, 92] und dem Nachweis von Ladungsanhäufungen.[93, 94, 95]

Der Begriff der Impedanz wurde vermutlich von Oliver Heaviside um 1880 geprägt,[89] was die Messung der Impedanz sicherlich zu einer der ältesten Methoden macht, die heute noch Anwendung finden. Dabei kann man sich die Impedanz Z als eine Art Pendant zum ohmschen Widerstand vorstellen. Sie definiert sich genau wie dieser aus dem Verhältnis aus Spannung und Strom, die jedoch nicht mehr zeitlich konstant sein müssen:[89]

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} \quad (3.14)$$

Betrachtet man zunächst eine sinusförmige Anregung, wie sie später auch für die Messungen verwendet wird, so lassen sich die Spannung $u(t)$ und der Strom $i(t)$ mithilfe der Amplituden \hat{U} und \hat{I} sowie der Kreisfrequenz ω und der Phasenverschiebung ϕ wie folgt ausdrücken:

$$u(t) = \hat{U} \sin(\omega t) \quad (3.15)$$

$$i(t) = \hat{I} \sin(\omega t + \phi) \quad (3.16)$$

Beziehungweise in der komplexen Schreibweise:

$$u(t) = \hat{U} (\cos(\omega t) + j \sin(\omega t)) = \hat{U} \exp(j\omega t) \quad (3.17)$$

$$i(t) = \hat{I} (\cos(\omega t + \phi) + j \sin(\omega t + \phi)) = \hat{I} \exp(j(\omega t + \phi)) \quad (3.18)$$

Um Verwechslungen mit dem Strom i zu vermeiden, wird, wie in der Elektrotechnik üblich, für die imaginäre Einheit ein $j = \sqrt{-1}$ verwendet. Die Impedanz Z ergibt sich damit aus Gleichung (3.14) wie folgt:

$$Z(t) = \frac{\hat{U} \exp(j\omega t)}{\hat{I} \exp(j(\omega t + \phi))} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \exp(-j\phi) = Z \quad (3.19)$$

Somit ist Z eine komplexe Größe, die für eine einzelne sinusförmige Schwingung der Kreisfrequenz ω unabhängig von der Zeit t ist. Das macht das Rechnen mit ihr besonders einfach. Außerdem kann mithilfe der Fourierreihe jede Art von periodischer (Spannungs-)Anregung durch eine Summe aus den orthogonalen trigonometrischen Funktionen mit den Amplituden \hat{U}_k und den Kreisfrequenzen ω_k ausgedrückt werden. Die Kreisfrequenz des Summensignals ist dann ω_0 .

$$u(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \hat{U}_k \exp(j\omega_k t), \quad \omega_k = \omega_0 k \Rightarrow \Delta\omega = \omega_0 \quad (3.20)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \hat{U}_k^*(\omega_k) \exp(j\omega_k t) \Delta\omega \quad (3.21)$$

Die in der Fourierreihe verwendete Amplitude \hat{U}_k lässt sich mithilfe des Abstands $\Delta\omega$ der Einzelkomponenten auch als Amplitudendichte $\hat{U}_k^*(\omega_k)$ (s. Gleichung (3.21)) ausdrücken. Damit kann man die bisherige Darlegung auch auf eine Anregung ausdehnen, deren Periode ($2\pi/\omega_0$) so lang ist, dass sie sich praktisch nicht wiederholt. Betrachtet man also den Grenzfall $\omega_0 \rightarrow 0$, so wird $\Delta\omega$ infinitesimal klein ($d\omega$) und die Summe geht in ein Integral über:[96]

$$u(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{U}^*(\omega) \exp(j\omega t) d\omega \quad (3.22)$$

Man erkennt, dass somit aus der Fourierreihe die Fourier-Transformation geworden ist und dass aus der Amplitudendichte \hat{U}_k^* die Fourier-Transformierte $\hat{U}^*(\omega)$ von $u(t)$ wird:

$$u(t) \quad \circ \text{---} \bullet \quad \mathcal{F}\{u(t)\} = \hat{U}^*(\omega) \quad (3.23)$$

Mit der Fourier-Transformation lassen sich nun auch nicht-periodische Signale $u(t)$ auf viele überlagerte sinusförmige periodische Anregungen zurückführen. Die Anregung $u(t)$ wird dazu mithilfe dieser Integraltransformation vom Zeitbereich in den Frequenzbereich überführt und durch eine spektrale Amplitudenverteilung $\hat{U}^*(\omega)$ ausgedrückt. Da die Impedanz selbst für jede einzelne dieser überlagerten Anregungen zeit- und frequenzunabhängig ist (s. Gleichung (3.19)), bleibt aufgrund der Linearität der Fourier-Transformation ihre Definition (s. Gleichung (3.14)) im Frequenzbereich dieselbe:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{U}^*(\omega)}{\hat{I}^*(\omega)} = Z(\omega) \quad (3.24)$$

Dadurch wird es möglich, mithilfe der Transformationsregeln[96] relativ einfache Ausdrücke für die Impedanz elektrischer Komponenten zu finden. Während im Zeitbereich selbst die Beschreibung einer einfachen Kapazität C eine Differenzialgleichung bildet, kann diese mithilfe der Fourier-Transformation in eine Division überführt werden.

$$i(t) = C \frac{du}{dt} \quad \circ \text{---} \bullet \quad \hat{I}^*(\omega) = C j \omega \hat{U}^*(\omega) \quad (3.25)$$

$$\Rightarrow Z(\omega) = \frac{1}{j \omega C} \quad (3.26)$$

Die Impedanzen einer Induktivität L und eines Widerstands R ergeben sich auf demselben Weg wie folgt:

$$u(t) = L \frac{di}{dt} \quad \Rightarrow \quad Z(\omega) = j \omega L \quad (3.27)$$

$$u(t) = R i(t) \quad \Rightarrow \quad Z = R \quad (3.28)$$

Die Linearität der Fourier-Transformation erlaubt es weiter die Kirchhoffsche Maschen- und Knotenregel in den Frequenzbereich zu übertragen. Die Beschreibung eines komplexen Netzes linearer Bauteile vereinfacht sich somit auf die Betrachtung eines Widerstandsnetzwerks, zusammengesetzt aus mehreren Impedanzen Z . Die Impedanz eignet sich somit zur vollständigen Beschreibung des transienten Verhaltens linearer elektrischer Komponenten und Netzwerke.

Betont werden muss das „linear“. Denn nähert man beispielsweise die exponentiell verlaufende JU -Kennlinie einer Solarzelle durch eine einfache Exponentialfunktion an, so ergeben sich in der Reihenentwicklung auch Polynome höherer Ordnung:

$$i(t) = \exp(u(t)) = 1 + u(t) + \frac{1}{2} u(t)^2 + \dots \quad (3.29)$$

Berechnet man aus den höheren Ordnungen und einer einfachen Sinusschwingung die Stromantwort, so erhält man auch Beiträge höherer Frequenzen ω .

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{U} \exp(j \omega t)}{\frac{1}{2} (\hat{U} \exp(j \omega t))^2} \quad (3.30)$$

Man kann also keinen einzelnen Wert für Z finden, der das gesamte Verhalten einer Solarzelle beschreibt. Stattdessen muss eine Impedanzmessung an einer Solarzelle so gestaltet werden, dass sie sich annähernd linear verhält und den eingeführten Gleichungen folgt. Für die Messung heißt das, dass die angelegte Spannungsamplitude so klein gewählt werden muss, dass die Krümmung der JU -Kennlinie der Solarzelle vernachlässigbar klein ist (Abb. 3.15). Für die meisten Messungen in dieser Dissertation wurde deshalb eine Amplitude von 10 mV verwendet. Um trotz dieser kleinen Amplitude mithilfe der Impedanz das Verhalten der Solarzelle in allen möglichen Spannungsbereichen beschreiben zu können, kann diese sinusförmige Spannungsanregung um eine konstante Spannung U (Offset-Spannung) verschoben werden. Es ergibt sich eine spannungsabhängige Impedanz $Z(\omega, U)$.

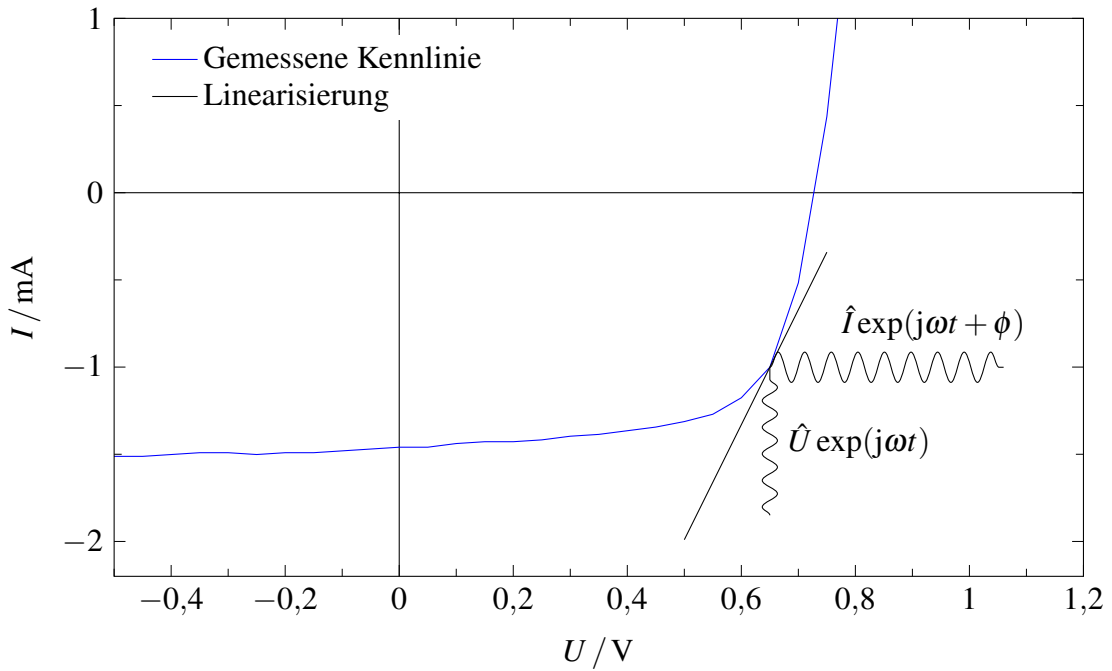


Abbildung 3.15: Prinzip der Impedanzmessung an einer organischen Solarzelle. Durch die Wahl einer ausreichend kleinen Amplitude \hat{U} kann die JU -Kennlinie als annähernd linear betrachtet werden, wodurch sie sich als Impedanz beschreiben lässt.

Das in Abbildung 3.16 dargestellte einfache Ersatzschaltbild für die lineare Näherung einer Solarzelle wurde direkt aus dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.2 abgeleitet. Die parasitären Widerstände R_s und R_{sh} verhalten sich unter Gleich- wie unter Wechselstrom gleich (s. Gleichung (3.28)) und wurden direkt in das neue Ersatzschaltbild übernommen. Die Diode, die das Verhalten nach der Shockley-Gleichung simuliert, wurde durch eine durch die Geometrie des Bauteils bestimmte Kapazität C_{geo} , eine veränderliche Kapazität c_D und durch einen differentiellen Widerstand r_D ersetzt. C_{geo} entspricht dabei der Kapazität, die die Solarzelle annimmt, wenn sie völlig frei von Ladungsträgern ist.[90, 91] Dieser Wert ist konstant und kann aus der Schichtdicke d , der aktiven Fläche A der Solarzelle und der Permittivität $\epsilon_0\epsilon_r$ abgeschätzt werden:

$$C_{geo} \approx \epsilon_0\epsilon_r \frac{A}{d} = 8,854 \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1} \cdot 3 \cdot \frac{0,105 \text{ cm}^2}{100 \text{ nm}} = 2,8 \text{ nF} \quad (3.31)$$

c_D hingegen repräsentiert im Wesentlichen die Ladungen innerhalb der Solarzelle und nimmt nach den Gleichungen (2.1) bis (2.3) annähernd exponentiell mit der Offset-Spannung U zu. r_D ergibt sich aus der spannungsabhängigen Änderung der Steigung der Diodenkennlinie und nimmt entsprechend der Shockley-Gleichung exponentiell mit zunehmender Offset-Spannung U ab (Vgl. Anhang C). Die ideale Stromquelle im Gleichstrom-Ersatzschaltbild, welche den generierten Photostrom simuliert, entfällt in diesem Ersatzschaltbild, da sie keinen zeitabhängigen Anteil besitzt.

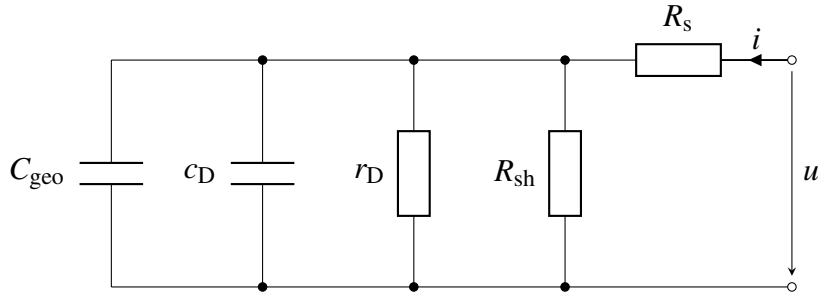


Abbildung 3.16: Kleinsignal-Ersatzschaltbild für Impedanzmessungen an einer organischen Einzelso-larzelle. Mithilfe von c_D und r_D wird das Verhalten der Diodenkennlinie beschrieben. C_{geo} entspricht der geometrischen Kapazität, die sich aus dem Aufbau der Solarzelle ergibt. R_{sh} und R_s entsprechen den parasitären Widerständen aus dem Gleichstrom-Ersatzschaltbild in Abbildung 2.2.

Berechnet man nun entsprechend die Impedanz dieses Ersatzschaltbildes erhält man:

$$Z = R_s + \left(j\omega C_D + \frac{1}{R_D} \right)^{-1} \quad (3.32)$$

$$= R_s + \frac{R_D}{1 + j\omega C_D R_D} \quad (3.33)$$

Da sie sich in einer späteren Messung nicht trennen lassen, wurden die beiden Kapazitäten c_D und C_{geo} zu C_D und die Widerstände r_D und R_{sh} zum Widerstand R_D zusammengefasst:

$$C_D = c_D + C_{geo} \quad (3.34)$$

$$R_D = \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{R_{sh}} \right)^{-1} = \frac{r_D R_{sh}}{r_D + R_{sh}} \quad (3.35)$$

Dadurch erhält C_D dasselbe spannungsabhängige Verhalten wie c_D , jedoch um C_{geo} verschoben und der Widerstand R_D verhält sich spannungsabhängig wie r_D , außer im Sperrbereich der Solarzelle, wo er nicht größer als R_{sh} werden kann. Aus eigenen Messungen an organischen Solarzellen, aber auch aus Veröffentlichungen, ist bekannt, dass R_D neben der Abhängigkeit von der Offset-Spannung U auch eine Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke E zeigt.[97, 98] Grund dafür ist, dass sich mit zunehmender Ladungsträgerdichte im Bauteil auch das Rekombinationsverhalten ändert. Insgesamt ergibt sich aus dem einfachen Ersatzschaltbild in Abbildung 3.16 eine Impedanz Z , die von ω , U und E abhängt:

$$Z(\omega, U, E) = R_s + \frac{R_D(U, E)}{1 + j\omega C_D(U) R_D(U, E)} \quad (3.36)$$

In der Literatur zur Impedanzspektroskopie an organischen Solarzellen wird R_D häufig als Rekombinationswiderstand[90, 92, 99] und c_D häufig als chemische Kapazität[100] bezeichnet.

Zur Bestimmung der Impedanz einer Probe eignet sich im Grunde jede Art von transientem Experiment, solange dieses so ausgelegt wird, dass sich die Probe linear verhält. Typische Impedanzexperimente sind die Aufnahme der Stromantwort einer Probe auf einen Spannungssprung, auf einen Rauschprozess oder auf eine oder mehrere überlagerte Sinusschwingungen.[89, 101] Bei allen diesen Experimenten wird die Linearität der Probe gewährleistet, indem die Spannungsauslenkung $\hat{U}(\omega)$ klein genug gewählt wird. Gemessen wird der zeitliche Verlauf der Spannungsanregung und der Stromantwort. Aus der Fourier-Transformation der Messwerte kann dann nach Gleichung (3.24) die Impedanz der Probe berechnet werden. Bei der Verwendung einer Sinusanregung kann nach Gleichung (3.19) die Impedanz Z auch ohne Fourier-Transformation direkt aus der Amplitude der Stromantwort $\hat{I}(\omega)$ und dem Phasenunterschied ϕ zur Spannungsanregung berechnet werden. Diese Möglichkeit wird insbesondere bei vollständig analogen Messgeräten ausgenutzt.[101]

Für die Impedanzmessungen im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Potentiostat (PGS-TAT302N von Metrohm Autolab) verwendet. Bei einem Potentiostaten wird die vorgegebene Spannung über einen Verstärker zwischen der Arbeits- (WE) und der Gegenelektrode (CE) ausgegeben, welche an die Probe angelegt sind. Die Spannung an der Probe kann jedoch durch die eigene Impedanz der Zuleitungen beeinflusst werden, wodurch sie von der Vorgabespannung abweicht. Deshalb werden direkt an der Probe zwei weitere Elektroden, als Referenzelektrode (RE) und Messelektrode (S) bezeichnet, angebracht. Diese führen auf den hochohmigen Eingang eines Differenzenverstärkers, dessen Ausgang in Gegenkopplung auf den ersten Verstärker zurückgeht.[101, 102] Durch diese Rückkopplung zwischen beiden Verstärkern stellt sich zwischen RE und S genau die Vorgabespannung ein, unabhängig von der Impedanz der Zuleitungen.[101] Der Strom, der bei dieser Spannung durch die Probe fließt, wird mit einem Transimpedanzverstärker an WE in eine messbare Spannung umgewandelt.[101, 102] Das Verhalten dieses Aufbaus ist vergleichbar mit einer Messung nach dem 4-Leiterprinzip, bei dem durch die hochohmige Spannungsmessung der Zuleitungswiderstand eliminiert wird. Die Vorgabespannung für den Potentiostaten wurde mithilfe eines Frequenzanalysemoduls (FRA32M von Metrohm Autolab, verbaut im selben Gerät) erzeugt. Dieses erlaubt die Vorgabe von Sinusschwingungen bis 32 MHz und Amplituden bis 5 V.[103] Der nachgeschaltete Potentiostat teilt diese Spannung jedoch um den Faktor 10 herunter und begrenzt die maximale nutzbare Frequenz auf 1 MHz.[102, 103] Die Berechnung der Impedanz aus den gemessenen Strom- und Spannungswerten erfolgt im FRA32M-Modul im Frequenzbereich durch die vorherige Umwandlung der Daten mittels schneller Fourier-Transformation (FFT).[103] Die Software des Potentiostaten erlaubt das Auslesen der Daten im Zeit- und Frequenzbereich, die automatisierte Ausgabe und Speicherung der Messdaten sowie das Fitten mit verschiedenen Impedanzmodellen.

Der beschriebene Messplatz wurde im Rahmen dieser Dissertation in Betrieb genommen. Für reproduzierbare Messungen an den im Labor hergestellten Solarzellen wurde ein Probenhalter in Anlehnung an bestehende Haltersysteme angefertigt. Gegenüber diesen wurden folgende Änderungen eingeführt um den besonderen Anforderungen eines Impedanzmessplatzes gerecht zu werden: Als Zuleitung wurden geschirmte Twisted-Pair (S/FTP)-Kabel verwendet, welche in Kombination mit der Gleichtaktunterdrückung des Differenzenverstärkers zu einer hohen Störunempfindlichkeit führen. Die Steckverbindung zum Messgerät selbst, wurde in einem Faraday-Käfig (Eigenbau) untergebracht, der, wie die Kabelschirmung, auf das Potential der Geräteschirmung gelegt wurde. Die Verbindungen der Schirmung wurden sternförmig ausgelegt, um Erdschleifen zu vermeiden, über die das Messsignal gestört werden könnte. Die Kontaktierung der Proben wurde wie auch bei den anderen Probenhaltern mittels vergoldeter Federkontaktstifte ausgeführt, auf die die Probe mithilfe einer magnetischen Maske angepresst wird. Zusätzlich wurde eine ebenfalls magnetische Abdeckung gefertigt, die die vollständige Abdunkelung der Probe erlaubt. Der gesamte Probenhalter wurde so entworfen, dass er auf einer optischen Bank (AUT.LED.BENCH von Metrohm Autolab) Platz findet und die Proben so unter Beleuchtung vermessen werden konnten. Zur Verfügung standen LEDs der Wellenlängen 470 nm, 627 nm und 655 nm, welche über einen LED-Treiber (AUT.LED.DRIVER von Metrohm Autolab) angesteuert werden können. Zusätzlich wurden die LED-Ringe des EQE-Messplatzes hier eingesetzt und mittels einer SMU (2450 von Keithley) betrieben. Die Einstellung der Bestrahlungsstärke erfolgte mithilfe einer kalibrierten Photodiode (AUT.LED.PHDIODE von Metrohm Autolab), die anstelle des Probenhalters auf der optischen Bank aufgestellt werden kann. Die Berechnung der Bestrahlungsstärke E erfolgte dabei aus der gemessenen Kurzschlussstromdichte J_{SC} der Photodiode und ihrer spektralen Antwort $SR(\lambda)$ bei der Hauptwellenlänge λ_{peak} der LED:

$$E = \frac{-J_{SC}}{SR(\lambda_{peak})} \quad (3.37)$$

Dieses Vorgehen ist nicht exakt, liefert aber aufgrund der schmalbandigen Emission der LEDs hinreichend genaue Werte. Alternativ könnte aus den gemessenen Emissionsspektren eine effektive spektrale Antwort berechnet (Vgl. Gleichung (3.7)) und diese für die Berechnung der Bestrahlungsstärke herangezogen werden.

4 Wirkungsgrad auf Grundlage der externen Quanteneffizienz

4.1 Definition des Wirkungsgrads

Diese Dissertation befasst sich mit der genauen Bestimmung des Wirkungsgrads organischer Tandemsolarzellen auf Basis von externen Quanteneffizienzmessungen. Die große Herausforderung bei der Bestimmung und Dokumentation des Wirkungsgrads ist die Wahl und das Einstellen der Lichtquelle zum Vermessen der Solarzelle. Um ein reproduzierbares Messergebnis zu erhalten, müssen sowohl die gesamte Bestrahlungsstärke, als auch die spektrale Verteilung genau gewählt sein. Dafür gibt es zwei Gründe:

1. Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle, also das Verhältnis aus der Bestrahlungsstärke E und der maximal generierten elektrischen Leistung (P_{MPP}/A), ist nicht konstant, sondern variiert für verschiedene E .
2. Die spektrale Antwort der Solarzelle $SR(\lambda)$, also das Verhältnis zwischen eingestrahelter Leistung $E(\lambda)$ und generierter Kurzschlussstromdichte $J_{SC}(\lambda)$, ist wellenlängenabhängig. Damit ist auch η selbst wiederum von der spektralen Verteilung des eingestrahlenen Lichts abhängig.

Die Ursachen für 1. sind vielfältig: Alleine schon weil die Stromdichte J und die Spannung U beide mit der eingestrahlenen Leistung E zunehmen, steigt die generierte Leistung überproportional zur eingestrahlenen Leistung und damit auch der Wirkungsgrad. Ebenso gibt es insbesondere bei organischen Solarzellen aber auch Effekte, die im Gegensatz dazu den Wirkungsgrad mit zunehmender eingestrahelter Leistung verringern.[104, 105] Beide Effekte führen zu einer komplexen Abhängigkeit des Wirkungsgrads η von der Bestrahlungsstärke E . Die in 2. beschriebene Wellenlängenabhängigkeit ergibt sich beispielsweise aus dem Absorptionsverhalten der verwendeten Materialien.

Da das Verhältnis aus Eingangsleistung, also der Bestrahlungsstärke E , und Ausgangsleistung P_{MPP}/A derart abhängig von der Lichtquelle ist, kann ein Wirkungsgrad für Solarzellen nur auf Grundlage eines einheitlichen Spektrums definiert werden. Nur so hat η einen eindeutigen Wert und erlaubt es, Vergleiche zwischen verschiedenen Solarzellen und verschiedenen Messeinrichtungen zu ziehen. Die Wahl dieses Normspektrums sollte sich an typischen Umgebungsbedingungen orientieren, in denen Solarzellen eingesetzt werden. Während bis zu den 80er Jahren noch kein Konsens bestand, haben sich heute im wesentlichen zwei Normspektren durchgesetzt. Sie beide sind festgehalten von der ASTM International im Standard G173-03[106] und

von der International Organization for Standardization (ISO) im Standard ISO 9845-1.[107] Beide Spektren sind nicht direkt gemessen, sondern auf Grundlage von Strahlungsmessungen und verschiedener Atmosphären-Modelle berechnet. Sie beziehen sich dabei beide auf die Strahlung, die auf eine 37° geneigte Fläche fällt (entspricht der mittleren geografischen Breite der USA[106]), nach dem sie die 1,5-fache Erdatmosphäre durchlaufen hat (air mass 1,5, kurz AM1.5: entspricht einem Einstrahlungswinkel von $48,2^\circ$ gegenüber der Erdoberfläche). Als extraterrestrische Intensität wird die Solarkonstante von 1367 W m^{-2} angenommen.[108] Das erste der beiden Normspektren entspricht dabei der Direktstrahlung, die auf diese Fläche fällt (Sichtwinkel 6° (ISO),[107] bzw. $5,8^\circ$ (ASTM International)[106], $E = 900 \text{ W m}^{-2}$). Das zweite bezieht sich auf die Gesamtstrahlung, die auf diese Fläche trifft ($E = 1000 \text{ W m}^{-2}$).[106] Beide Normen, die der ISO und die der ASTM International beinhalten einen kompletten Datensatz beider Spektren und finden gleichermaßen Anwendung. Für Dünnschichtsolarzellen, wie sie in dieser Dissertation behandelt werden, ist das Normspektrum zur Gesamtstrahlung zu verwenden, da diese auch diffuse Sonnenstrahlung in Strom umwandeln können.[109]

Mit der Festlegung des Normspektrums lässt sich ein Wirkungsgrad für Solarzellen bestimmen. Es dient jedoch nur der eindeutigen Definition des Wirkungsgrads. Um weltweit alle Messungen vergleichbar zu halten, bedarf es Referenzen, die sich auf ein gemeinsames Normal zurückführen lassen. In der Photovoltaik waren das ursprünglich 20 Referenz-Solarzellen (Primärreferenz), die sich weltweit auf 11 Metrologieinstitute verteilten.[110, 111] Bis heute ist die Anzahl der beteiligten Institute und auch der verfügbaren Primärreferenzen weiter gestiegen. Das sind beispielsweise das National Renewable Energy Laboratory (NREL) in den USA, die Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und das National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan. Kalibriert ist immer die Kurzschlussstromdichte J_{SC} der Solarzellen, da sich diese proportional zur Bestrahlungsstärke E verhält. Nach der letzten Rekalibration dieser Primärreferenzen unter Leitung der PTB lag die Kurzschlussstrom-Abweichung zwischen 43 getesteten Primärreferenzen bei $\pm 2\%$, was damit die höchste Genauigkeit ist, die sich bei der Bestimmung des Wirkungsgrads von Solarzellen erreichen lässt.[111]

Bei der Vermessung von Solarzellen muss sich der bestimmte Wirkungsgrad auf eine dieser Primärreferenzen zurückführen lassen. Dazu muss zu jeder Vermessung einer Solarzelle immer eine kalibrierte Referenzsolarzelle unter der selben Lichtquelle mitgemessen werden. Dadurch lässt sich eine Abweichung der gemessenen Stromdichten von den Werten unter dem AM1.5-Normspektrum erkennen und gegebenenfalls korrigieren. In der Regel wird hierfür eine Sekundärreferenz verwendet, die mit Hilfe einer der Primärreferenzen kalibriert wurde.[112] Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Die spektrale Antwort SR der zu messenden Solarzelle ist identisch zur SR der Referenz-Solarzelle.

2. Das Spektrum der verwendeten Lichtquelle ist identisch zum AM1.5-Normspektrum.
3. Die spektralen Antworten SR der Referenz-Solarzelle und der zu messenden Solarzelle unterscheiden sich und das Spektrum der Lichtquelle entspricht nicht exakt dem AM1.5-Normspektrum.

In den ersten beiden Fällen ist die Bestimmung der korrekten Kurzschlussstromdichte $J_{SC,corr}$ besonders einfach. Stimmen, wie in 1. die spektralen Antworten SR der Referenz und der zu messenden Solarzelle überein, so ergibt sich $J_{SC,corr}$ aus dem Verhältnis der Kurzschlussstromdichten, die für die Referenz-Solarzelle $J_{SC,R}$ und die zu messende Solarzelle J_{SC} unter der selben Lichtquelle bestimmt wurden. Diese werden ins Verhältnis zur Kurzschlussstromdichte, die die Referenzsolarzelle unter dem Normspektrum liefert, gesetzt. Dieser Wert kann aus den Kalibrationsdaten entnommen werden kann $J_{SC,R,calib}$.

$$J_{SC,corr} = \frac{J_{SC,R,calib}}{J_{SC,R}} J_{SC} \quad (4.1)$$

Mit demselben Verhältnis lassen sich auch für den 2. Fall exakte Messergebnisse erreichen. Doch in der Regel treffen beide Fälle nicht zu. Während 1. nur die Vermessung von Silizium-Solarzellen erlaubt, die einen identischen Aufbau zu den Referenz-Solarzellen haben, ist auch 2. technisch nur sehr schwer umzusetzen. In Photovoltaik-Laboren werden aus diesem Grund in der Regel Solarsimulatoren verwendet. Doch auch diese bilden das AM1.5-Normspektrum nicht perfekt ab. Das von ihnen bereitgestellte Spektrum ist dem Normspektrum zwar in weiten Bereichen sehr ähnlich, kann es aber aus technischen Gründen trotzdem nicht perfekt wiedergeben (Abb. 3.13). Dadurch muss in der Regel der 3. Fall betrachtet werden. Um dennoch die richtige Kurzschlussstromdichte zu erreichen, muss bekannt sein, wie unterschiedlich die Referenz-Solarzelle und die zu messende Solarzelle auf das angewendete Beleuchtungsspektrum reagieren. Es muss also ein spektraler Korrekturfaktor M_S bestimmt werden, der angibt, um wie viel das Verhältnis in Gleichung (4.1) korrigiert werden muss. Um diesen Faktor M_S ermitteln zu können, muss die spektrale Antwort SR der zu messenden Solarzelle bekannt sein. Wie in Gleichung (3.6) aufgeführt, beschreibt diese das wellenlängenabhängige Verhältnis aus der Bestrahlungsstärke E und der generierten Kurzschlussstromdichte $J_{SC}(\lambda)$. Etwas intuitiver und auch häufiger in wissenschaftlichen Veröffentlichungen angegeben ist die externe Quanteneffizienz EQE , die das wellenlängenabhängige Verhältnis der Anzahl der von der Solarzelle absorbierten Photonen N_{ph} zur Anzahl der extrahierten Ladungsträgerpaare N_{LT} angibt (Gleichung (3.10)). Mithilfe der EQE lässt sich so der Anteil der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,\lambda}(\lambda)$ berechnen, den eine Solarzelle unter monochromatischer Beleuchtung mit der spektralen Bestrahlungsstärke E_λ bei der Wellenlänge λ erzeugt.

$$J_{SC,\lambda}(\lambda) = -\frac{e}{hc} \lambda EQE(\lambda) E_\lambda(\lambda) \quad (4.2)$$

Um die Kurzschlussstromdichte J_{SC} zu errechnen, die die Solarzelle unter einer bestimmten spektralen Verteilung $E_\lambda(\lambda)$ erzeugt, muss nur über die Beiträge aller Wellenlängen λ integriert werden.

$$J_{SC} = \int J_{SC,\lambda}(\lambda) d\lambda = -\frac{e}{hc} \int \lambda EQE(\lambda) E_\lambda(\lambda) d\lambda \quad (4.3)$$

Nun lässt sich auch der Unterschied der Kurzschlussstromdichten berechnen, zwischen einer Beleuchtung mit AM1.5-Normspektrum E_0 und dem Spektrum der Messbeleuchtung E_S , die in der Regel durch einen Solarsimulator erzeugt wird.

$$M_D = \frac{\int \lambda EQE_D(\lambda) E_{S,\lambda}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda EQE_D(\lambda) E_{0,\lambda}(\lambda) d\lambda} \quad (4.4)$$

Führt man diese Berechnung außer für die zu messende Solarzelle EQE_D auch für die Referenzsolarzelle (EQE_R) durch, so kann der spektrale Korrekturfaktor M_S berechnet werden.[113, 114, 115, 116]

$$M = \frac{\int \lambda EQE_D(\lambda) E_S(\lambda) d\lambda}{\int \lambda EQE_D(\lambda) E_0(\lambda) d\lambda} \left(\frac{\int \lambda EQE_R(\lambda) E_S(\lambda) d\lambda}{\int \lambda EQE_R(\lambda) E_0(\lambda) d\lambda} \right)^{-1} \quad (4.5)$$

Das Integral über EQE_R und E_0 ergibt die kalibrierte Kurzschlussstromdichte der Referenz-Solarzelle $J_{SC,R,calib}$ und ist den Kalibrationsdaten zu entnehmen. Das Integral über EQE_R und E_S entspricht der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,R}$, die die Referenz-Solarzelle unter der Lichtquelle für die Messung erzeugt. Das Integral über EQE_D und $E_{S,\lambda}$ entspricht der Kurzschlussstromdichte J_{SC} der zu vermessenden Solarzelle unter dieser Lichtquelle. Und das letzte Integral über EQE_D und $E_{0,\lambda}$ entspricht der korrekten Kurzschlussstromdichte $J_{SC,corr}$, die die zu messende Solarzelle unter dem AM1.5-Normspektrum liefert. Damit lässt sich die Berechnung der korrekten Kurzschlussstromdichte $J_{SC,corr}$ von oben (Gleichung (4.1)) wie folgt um M_S erweitern.

$$J_{SC,corr} = \frac{1}{M} \frac{J_{SC,R,calib}}{J_{SC,R}} J_{SC} \quad (4.6)$$

Man benötigt also zusätzlich zur Messung der Referenzsolarzelle, unter derselben Lichtquelle wie die zu messende Solarzelle, noch vier spektrale Informationen. Die spektrale Verteilung des Normspektrums E_0 ist bekannt und die EQE der Referenz-Solarzelle EQE_R kann den Kalibrationsdaten entnommen werden. Bestimmt werden müssen hingegen die EQE der zu messenden Solarzelle EQE_D und die spektrale Verteilung der Lichtquelle dieser Messung (E_S). Prinzipiell ließe sich die Kurzschlussstromdichte J_{SC} auch alleine anhand des Ergebnisses von Gleichung (4.3) korrigieren. Der Vorteil bei der Nutzung der Referenz-Solarzelle liegt darin, dass Veränderungen in der Intensität der Lichtquelle, nicht aber deren spektraler Veränderung, bei der Berechnung von M_S wieder herausfallen und somit keinen Einfluss auf die Bestimmung des

Wirkungsgrads haben. Das gleiche gilt für Abweichungen der EQE . Auch hier fallen Fehler, die unabhängig von λ sind, wieder heraus.

Ebenso wie die Kurzschlussstromdichte J_{SC} lässt sich mit dem spektralen Korrekturfaktor M_S die Stromdichte J für jede Spannung korrigieren. Die JU -Kennlinie, welche dann nicht mehr dem Spektrum der verwendeten Lichtquelle sondern dem AM1.5-Normspektrum entspricht, ergibt sich dann wie folgt.[117]

$$J_{\text{corr}} = \frac{1}{M} \frac{J_{\text{SC,R,calib}}}{J_{\text{SC,R}}} J \quad (4.7)$$

$$U_{\text{corr}} = U \quad (4.8)$$

Aus dieser korrigierten JU -Kennlinie kann dann der Punkt maximaler Leistungsabgabe ermittelt und so die Leistung P_{MPP} berechnet werden, die sich der Solarzelle unter Beleuchtung mit dem AM1.5-Normspektrum entnehmen lässt. Entsprechend kann der Wirkungsgrad aus der Bestrahlungsstärke E von 1000 W m^{-2} für das AM1.5-Normspektrum und der Leistung P_{MPP} errechnet werden (Gleichung (2.7)).

Über die bis hierhin beschriebene Methodik zur Bestimmung des Wirkungsgrads von Solarzellen besteht Konsens. So sind die Berechnung des spektralen Korrekturfaktors[118, 119] und die Bestimmung des Wirkungsgrads auf Basis der korrigierten Stromdichten[117, 120, 121] in den Standards der ASTM International und der International Electrotechnical Commission (IEC) festgehalten. Gegenüber diesen Standards hier außer Acht gelassen ist die Temperaturabhängigkeit des spektralen Korrekturfaktors M_S . Da der Wirkungsgrad aller Solarzellen sich mit der Temperatur ändert, ist für Abweichungen von der Normtemperatur von 25°C M_S noch um einen Korrekturterm zu erweitern.[118]. Diese Abweichung wird in dieser Dissertation nicht thematisiert.

4.2 Bestimmung der externen Quanteneffizienz

Der genauen Bestimmung der externen Quanteneffizienz EQE kommt bei der Bestimmung des Wirkungsgrads eine hohe Bedeutung zu. Sie trägt entscheidend zur Messgenauigkeit bei. Beziehungsweise eine ungenau bestimmte EQE kann zu großen Fehlern bei der Bestimmung des Wirkungsgrads führen. Das grundlegende Messprinzip ist dabei relativ einfach und beruht auf dem Zusammenhang zwischen EQE und spektraler Antwort SR in Gleichung (3.11). Gemessen wird die wellenlängenabhängige Kurzschlussstromdichte mit einer durchstimmbaren monochromatischen Lichtquelle. Mit dem Zusammenhang in Gleichung (3.13) kann daraus SR berechnet werden. Das Messlicht wird für die Messung mit einem Chopper periodisch moduliert und mithilfe eines Lock-In-Verstärkers gemessen um durch eine zusätzliche Bias-Beleuchtung den Arbeitspunkt der Solarzelle einstellen zu können. Deren Intensität wird dann annähernd

auf die Bestrahlungsstärke des AM1.5 Normspektrums eingestellt. Um EQE -Daten zu erhalten, welche sich auf eine kalibrierte Referenz zurückführen lassen, wird zuvor mit demselben Aufbau die bekannte spektrale Antwort einer Referenzsolarzelle aufgenommen und diese in die Berechnung der EQE mit einbezogen. Die Berechnung der SR und der entsprechenden EQE erfolgt dann nach Gleichung (3.13) und (3.11). Auch dieses Vorgehen ist von der ASTM International und der IEC standardisiert[122, 123] und diente als Vorgabe für die Entwicklung des in Abschnitt 3.7 beschriebenen EQE -Messplatzes.

4.3 Die externe Quanteneffizienz von Tandemsolarzellen

Während für Einzelsolarzellen dieses Verfahren zur EQE -Messung gut anwendbar ist, zeigen Tandemsolarzellen jedoch eine EQE , die sehr variabel ist. Tatsächlich ergibt die direkte Messung der EQE von Tandemsolarzellen, abhängig vom Messaufbau, sehr unterschiedliche Ergebnisse.[17, 124, 125, 126] Der Grund dafür ist die serielle Verschaltung der Subzellen. Die messbare EQE der Tandemsolarzelle kann so je nach Arbeitspunkt beziehungsweise Bias-Beleuchtung praktisch jeden Wert zwischen den $EQEs$ der beiden Subzellen annehmen und taugt folglich nicht zur eindeutigen Bestimmung des Wirkungsgrads.

Anstelle der EQE der Tandemsolarzelle (EQE_t) werden deshalb für die Berechnung des spektralen Korrekturfaktors M_S die $EQEs$ der Subzellen herangezogen. Dafür muss entschieden werden, welche Subzell- EQE sich am ehesten für die Korrektur der JU -Kennlinie eignet. Das Standardmessprotokoll der ASTM International empfiehlt dafür die EQE der Subzelle zu nehmen, die unter dem AM1.5-Normspektrum den kleineren Photostrom liefert.[18] Um den Photostrom für beide Subzelle zu berechnen und so eine EQE für die Berechnung von M_S auszuwählen, kann Gleichung (4.3) verwendet werden.

Da die Subzellen in einer seriellen Verschaltung nicht direkt kontaktiert werden können, lässt sich aber ihre EQE nicht nach dem bisher beschriebenen Verfahren bestimmen. Stattdessen wird die Bias-Beleuchtung verwendet, um selektiv eine der Subzellen deutlich stärker anzusprechen als die andere. Dazu wird anhand des Absorptionsverhaltens der Subzellen, welches aus Messungen an vergleichbaren Einzelsolarzellen bekannt ist, die spektrale Verteilung der Bias-Beleuchtung so angepasst, dass eine Subzelle den größten Teil dieses Lichts absorbiert, während die andere möglichst wenig Licht absorbiert. Dadurch generiert die eine Subzelle eine deutlich größere Stromdichte $J_{SC,1}$ als die andere und die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ nähert sich unter dieser Beleuchtung der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,2}$ der Subzelle an, die weniger Licht absorbiert. Wird unter einer solchen Bias-Beleuchtung die EQE_t der Tandemsolarzelle gemessen, so wird davon ausgegangen, dass auch diese der EQE_2 dieser Subzelle entspricht. Während der EQE -Messung geht man so vor, dass man die Bias-Beleuchtung schrittweise erhöht, bis keine weitere Veränderung der EQE_t mehr festgestellt wird (Abb. 4.1.) Aus einer solchen Bias-Beleuchtung ergeben sich für die Subzellen und die Tandemsolarzel-

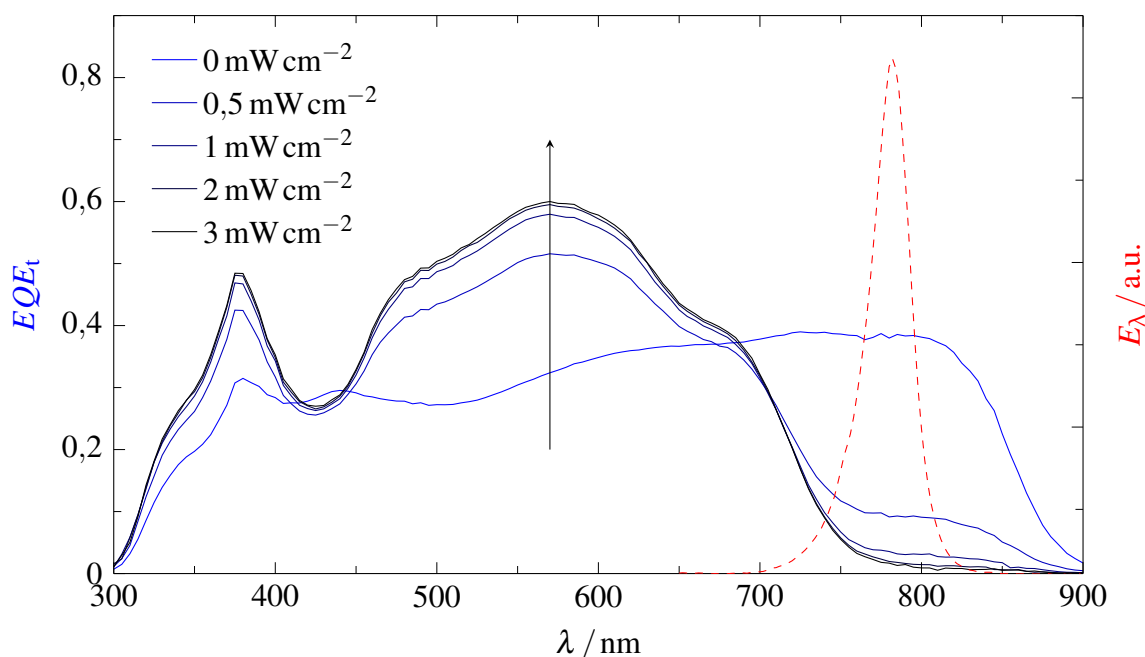


Abbildung 4.1: EQE -Messung an einer Hetero-Tandemsolarzelle für verschiedene Bestrahlungsstärken einer 780 nm-LED, die als Bias-Beleuchtung verwendet wurde. Die entsprechende spektrale Verteilung ist in rot eingezeichnet. Da diese Beleuchtung die PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle deutlich stärker anspricht, nähert sich die EQE der Tandemsolarzelle (EQE_t) der EQE der schwächeren PTB7:PC₇₁BM-Subzelle an.

le JU -Kennlinien, wie sie in Abbildung 2.6 im Punkt (B) dargestellt sind, bei der die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ sich an die Kurzschlussstromdichte der schwächer beleuchteten Subzelle $J_{SC,2}$ annähert. Da EQE_t sich aus dem über den Lock-In-Verstärker messbaren Anteil von $J_{SC,2}$ berechnet (Gleichungen (3.6) und (3.11)), nähert sie sich an EQE_2 an.

Wie man in Abbildung 2.6 in Punkt (B) aber auch erkennt, muss, um auf diese Weise die Kurzschlussstromdichte der Subzelle $J_{SC,2}$ beziehungsweise deren EQE_2 bestimmen zu können, eine positive Spannung U_{bias} an der Tandemsolarzelle anliegen. Diese muss annähernd so hoch sein, wie die Leerlaufspannung der stärker beleuchteten Subzelle $U_{OC,1}$. Durch das Anlegen einer solchen positiven Spannung U_{bias} sinkt die messbare EQE_t entsprechend der Steigung der JU -Kennlinien ab (Abb. 4.2.) Da sich hier nicht wie bei der Verwendung der Bias-Beleuchtung bei der richtigen Wahl eine Sättigung einstellt, ist die Wahl der Bias-Spannung besonders schwierig. Als Kompromiss hat man sich in den letzten Jahren darauf verständigt, als Bias-Spannung stets die Leerlaufspannung der stärker beleuchteten Subzelle $U_{OC,1}$ zu verwenden.[18, 127]

Dieses gesamte Verfahren zur Bestimmung der EQE der Subzellen und die Verwendung dieser zur Berechnung des spektralen Korrekturfaktor für Tandemsolarzellen ist wie auch die Methoden zur Bestimmung der Wirkungsgrade von Einzelsolarzellen durch die ASTM International und die IEC standardisiert.[18, 127] Diese Normen sehen vor, dass für die Kor-

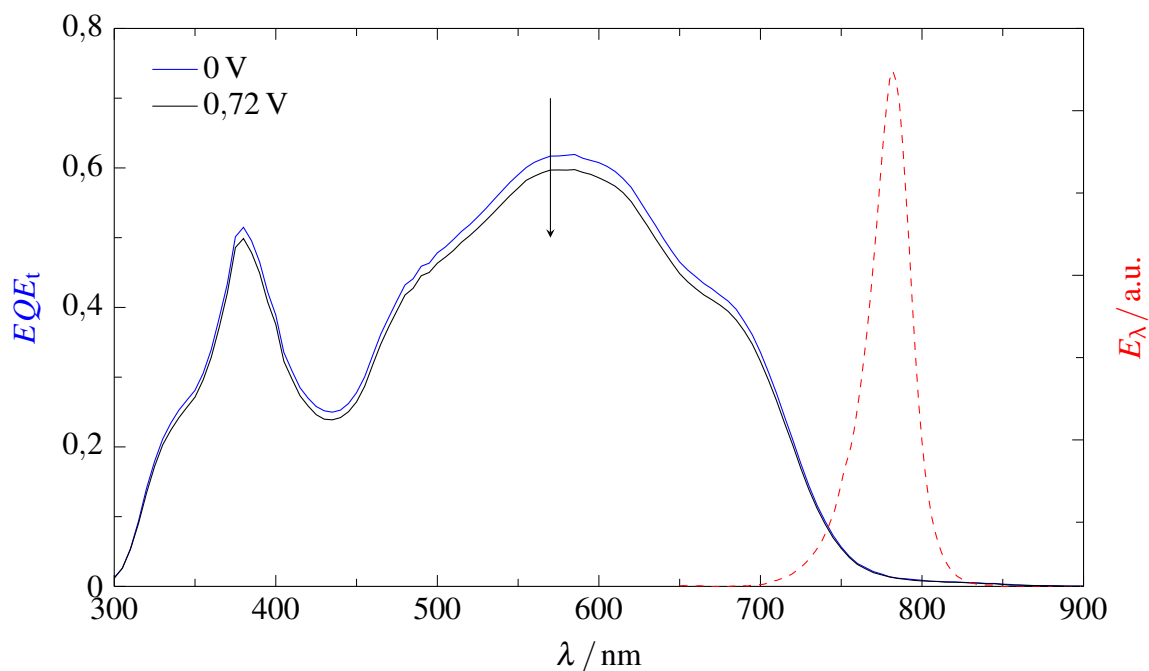


Abbildung 4.2: EQE_t der Hetero-Tandemsolarzelle unter der 780 nm-LED, eingestellt auf 3 mW cm^{-2} . Dass EQE_t genau der EQE der schwächer beleuchteten PTB7:PC₇₁BM-Subzelle entspricht, muss zusätzlich eine Bias-Spannung angelegt werden. Nach den standardisierten Messmethoden muss diese der Leerlaufspannung von 0,72 V der stärker beleuchteten PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle entsprechen.

rektur der JU -Kennlinien von Tandemsolarzellen und zur Berechnung von deren Wirkungsgrad der spektrale Korrekturfaktor M_S der Subzelle verwendet wird, die unter dem AM1.5-Normspektrum den kleineren Photostrom liefert. Wenn statt einem einfachen Solarsimulator mit nur einer Lichtquelle ein Gerät mit mehreren Lichtquellen zur Verfügung steht, wie etwa ein LED-Solarsimulator, so kann statt der Korrektur um M_S auch die spektrale Verteilung der Lichtquelle so angepasst werden, dass der M_S für beide Subzellen gleich 1 ist. Dies erfordert ein iteratives Vorgehen, erzielt am Ende aber die höhere Messgenauigkeit.

Die hier beschriebenen Methoden bilden heute die Grundlage aller genauen Wirkungsgradmessungen von Solarzellen. Nahezu alle Metrologieinstitute der Welt beziehen sich bei der Zertifizierung von Solarzellenwirkungsgraden auf die Standards der IEC oder der ASTM International. Darüber hinaus stellen diese Methoden durch die Einbeziehung von kalibrierten Referenzzellen, deren Wirkungsgrad sich bis auf die Definition der SI-Einheiten zurückführen lässt, eine weltweite Vergleichsbasis für alle Solarzellenmessungen dar. Nur durch sie lassen sich Fortschritt und Wirkungsgradsteigerungen in der Solarzellenforschung einwandfrei feststellen und nachvollziehbar dokumentieren sowie publizieren.

4.4 Probleme der externen Quanteneffizienz von Tandemsolarzellen

Insbesondere bei Tandemsolarzellen, deren eigentlicher Sinn ja die Steigerung des Wirkungsgrads ist (Vgl. Abschnitt 2.3), ist eine besonders genaue Bestimmung von diesem wichtig. Deren Genauigkeit wird aber entscheidend beeinflusst von der Genauigkeit der EQE -Messung, da diese die Verbindung zur kalibrierten Referenz und damit zum Primärnormal herstellt (Gleichung (4.5)). Doch gerade die spezielle Art, wie die EQE der Subzellen bestimmt wird, birgt drei entscheidende Herausforderungen:

- Die Bestimmung der notwendigen Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung, da die allgemein angenommene Sättigung der EQE_t -Kurve nicht in allen Fällen einwandfrei beobachtet werden kann (Abb. 4.3).
- Die Wahl der spektralen Verteilung der Bias-Beleuchtung, da insbesondere bei Homo-Tandemsolarzellen beide Subzellen den gleichen spektralen Bereich abdecken und so nicht gewährleistet werden kann, dass eine Subzelle durch die Bias-Beleuchtung einen deutlich größeren Strom als die andere erzeugt.
- Die genaue Wahl der Bias-Spannung, da sie zwar nahe an der Leerlaufspannung $U_{OC,1}$ liegt, aber nie genau diesem Wert entspricht und in vielen Veröffentlichungen der Einfachheit halber auf das Anlegen einer Bias-Spannung verzichtet wird,[75, 128, 129, 130, 131] was zu einer Überschätzung der EQE (Abb. 4.2) führt.

Sie alle führen zu Fehlern in der Bestimmung der EQE der Subzellen und damit auch zu einer fehlerhaften Berechnung des spektralen Korrekturfaktors M_S , womit wiederum der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle falsch bestimmt wird. Im Sinne nachvollziehbarer Wirkungsgrade für Tandemsolarzellen bedarf es neuer Methoden, die eine verlässliche aber auch einfache Bestimmung der notwendigen Bias-Beleuchtung und Spannung zulassen. Zu groß ist aktuell der Anteil an fehlerhaft bestimmten Wirkungsgraden von Tandemsolarzellen in Publikationen.[125]

Diese Problematik spiegelt sich auch darin wieder, dass zur Zeit keine Einigkeit herrscht, was der aktuell höchste bestätigte Wirkungsgrad organischer Tandemsolarzellen ist. Während erst kürzlich das chinesische National Institute of Metrology (NIM) einen Wirkungsgrad von 13,0% zertifiziert hat,[48] liegt der höchste vom amerikanischen National Renewable Energy Laboratory (NREL) anerkannte Wert bei 10,6%.[71, 10] Andere Angaben bewegen sich zwischen diesen beiden Werten. Betrachtet man das Zertifikat genauer, welches den aktuellen Rekord von 13,0% ausweist, stellt man jedoch auch fest, dass dafür nicht nach den hier vorgestellten standardisierten Methoden der ASTM International oder der IEC vorgegangen wurde. So wurde beispielsweise kein spektraler Korrekturfaktor M_S auf Basis der EQE s der Subzellen berechnet.[48]

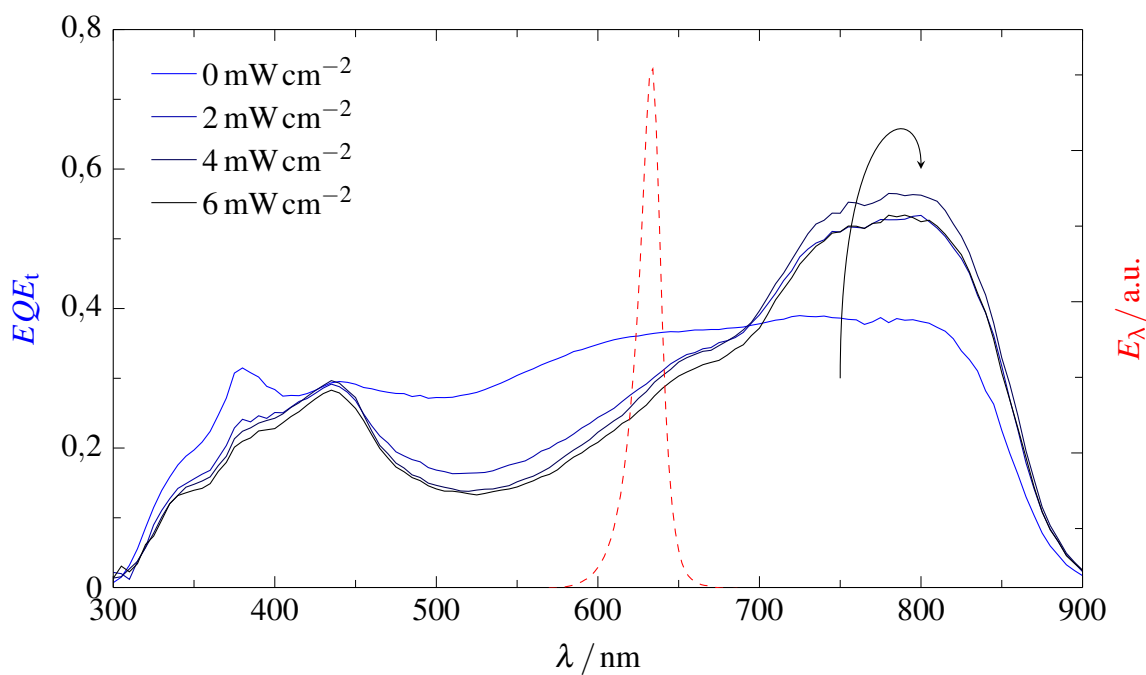


Abbildung 4.3: EQE -Messung an einer Hetero-Tandemsolarzelle unter steigender Beleuchtung durch eine 627 nm -LED. Da hier die Annäherung von EQE_t and die EQE der schwächer beleuchteten PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle mit der Intensitätsabhängigkeit der EQE konkurriert, ist nicht zu erkennen, ob die Bestrahlungsstärke ausreicht um die Subzell- EQE messen zu können, oder ob sie weiter erhöht werden muss.

5 Mathematische Beschreibung der externen Quanteneffizienzmessung

Die Funktionsweise der beschriebenen *EQE*-Messung an Subzellen wird in der Regel mit wenigen einfachen Annahmen erklärt. So wird zum Beispiel üblicherweise angenommen, dass es ausreicht, wenn die Bias-Beleuchtung in der einen Subzelle nur ein wenig mehr Strom erzeugt als in der anderen. Da durch die serielle Verschaltung beider Subzellen so der messbare Strom in jedem Fall durch die Subzelle mit dem kleineren Strom limitiert wird, sollte auch nur deren *EQE* messbar sein. Um diese Limitierung durch den zusätzlichen Strom aus dem modulierten monochromatischen Messlicht nicht zu stören, muss sichergestellt werden, dass dieser Strom kleiner ist, als der Stromüberschuss in der stärker beleuchteten Subzelle. Diese einfache Erklärung scheint stichhaltig und wird der gängigen Literatur geteilt.[17, 132] Tatsächlich widerspricht sie aber völlig der experimentellen Erfahrung. In realen *EQE*-Messungen muss der durch die Bias-Beleuchtung erzeugte Stromüberschuss nicht einfach nur größer sein, als der Strombeitrag durch das Messlicht, sondern muss diesen um gleich mehrere Größenordnungen übersteigen. Bei dieser Beobachtung stößt eine so einfache Beschreibung der *EQE*-Messung an ihre Grenzen. Genauso verhält es sich auch mit einer anderen Beobachtung. Misst man die *EQE* einer Tandemsolarzelle völlig ohne Bias-Beleuchtung und vergleicht sie mit den *EQE*s der Subzellen, so wird allgemein erwartet, dass die Tandem-*EQE* der jeweils kleineren Subzell-*EQE* folgt.[17, 126] Auch diese Erwartung wird mit der einfachen Annahme der Stromlimitierung erklärt. In realen Messungen wiederum kann ohne Bias-Beleuchtung häufig eine *EQE* beobachtet werden, die eher zwischen den *EQE*s der Subzellen liegt.[124]

Da diese häufig vertretenen Annahmen offensichtlich keine hinlängliche Beschreibung der *EQE*-Messung an Tandemsolarzellen erlauben, wird hier zunächst ein eigenes mathematisches Modell entwickelt, das eine möglichst vollständige Beschreibung erlaubt. Dieses basiert auf der Berechnung der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ aus den Subzell-*JU*-Kennlinien mithilfe der Kirchhoffschen Regeln. Da jedoch bis heute kein allgemein gültiges Modell für die *JU*-Kennlinien von organischen Solarzellen gefunden wurde (Abschnitt 2.2), werden alle folgenden Ausführungen auf der Annahme aufgebaut, dass sich die Kennlinien in einem hinreichend kleinen Stromintervall als linear betrachten lassen.

5.1 Linearisierung der Kennlinien

Unabhängig von ihrer Form lässt sich jede JU -Kennlinie mithilfe der ersten beiden Glieder einer Taylor-Reihe linear annähern. Linearisiert man die Kennlinie $J_1(U)$ der Subzelle 1 um die Spannung U_1 und die Kennlinie $J_2(U)$ der Subzelle 2 um die Spannung U_2 erhält man für die linearen Kennlinien $\tilde{J}_1(U)$ und $\tilde{J}_2(U)$ den folgenden Ausdruck.

$$\tilde{J}_1(U) = J_1(U_1) + \left. \frac{dJ_1}{dU} \right|_{U=U_1} (U - U_1) \quad (5.1)$$

$$\tilde{J}_2(U) = J_2(U_2) + \left. \frac{dJ_2}{dU} \right|_{U=U_2} (U - U_2) \quad (5.2)$$

Mit der Verwendung des nächsten Zusammenhangs lässt sich die Darstellung für $\tilde{J}_1(U)$ auf die einfachere Form einer linearen Funktion mit der Steigung m_1 und dem Achsenabschnitt n_1 zurückführen.

$$m_1 = \left. \frac{dJ_1}{dU} \right|_{U=U_1} \quad (5.3)$$

$$n_1 = J_1(U_1) - m_1 U_1 \quad (5.4)$$

Führt man diese Umformung für beide Subzell- JU -Kennlinien durch, erhält man

$$\tilde{J}_1(U) \approx m_1 U + n_1 \quad (5.5)$$

$$\tilde{J}_2(U) \approx m_2 U + n_2 \quad (5.6)$$

Diese Näherung gibt die Subzellkennlinien nur in Bereichen nahe der Spannungen U_1 und U_2 wieder. Deshalb ist im Folgenden darauf zu achten, dass diese geeignet gewählt werden. Da hier die Kurzschlussstromdichte $J_{SC,t}$ der Tandemsolarzelle und später daraus die EQE der Tandemsolarzelle EQE_t bestimmt werden soll, müssen U_1 und U_2 so gewählt werden, dass die Subzell- JU -Kennlinien $J_1(U)$ und $J_2(U)$ in diesem Strombereich gut von den Linearisierungen $\tilde{J}_1(U)$ und $\tilde{J}_2(U)$ wiedergegeben werden.

Aus der seriellen Verschaltung beider Subzellen und der Kirchhoffschen Maschenregel ergibt sich, dass bei einem Kurzschluss der Tandemsolarzelle die beiden Spannungen der Subzellen in Summe 0 sein müssen. Aus der Kirchhoffschen Knotenregel ergibt sich, dass die Stromdichten der Subzellen $J_1(U)$ und $J_2(U)$ und die Stromdichte der Tandemsolarzelle $J_t(U)$ gleich sein müssen.

$$J_1(U) = J_2(-U) = J_t(0) \quad (5.7)$$

$$J_t(0) = J_{SC,t} \quad (5.8)$$

Mithilfe der oben gewonnenen Linearisierung lässt sich daraus ein Ausdruck für die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ finden.

$$m_1 U + n_1 = m_2(-U) + n_2 \quad (5.9)$$

$$U = \frac{n_2 - n_1}{m_1 + m_2} \quad (5.10)$$

$$J_{SC,t} = m_1 \frac{n_2 - n_1}{m_1 + m_2} + n_1 \quad (5.11)$$

$$J_{SC,t} = \frac{n_1 + n_2 \frac{m_1}{m_2}}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \quad (5.12)$$

Fasst man nun noch die beiden Steigungen m_1 und m_2 zum Verhältnis r zusammen, erhält man:

$$J_{SC,t} = \frac{n_1 + n_2 r}{1 + r}, \quad r = \frac{m_1}{m_2} \quad (5.13)$$

Diese Tandem-Gleichung ist ohne Einschränkung für jede Art von Tandemsolarzelle unter jeder Beleuchtung gültig. Einzig die Genauigkeit der berechneten Kurzschlussstromdichte $J_{SC,t}$ hängt von der Wahl der Linearisierungspunkte U_1 und U_2 ab (Gleichung (5.1) und (5.2)). Sie bildet im Folgenden die Grundlage fast aller Betrachtungen in dieser Dissertation, weshalb im nächsten Abschnitt die wichtigsten Lösungen dieser Tandem-Gleichung diskutiert werden.

5.2 Spezielle Lösungen der Tandem-Gleichung

Je nach Beleuchtung der Tandemsolarzelle ergeben sich unterschiedliche Subzellströme. Entscheidend ist die spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke. So kann diese beispielsweise so gewählt sein, dass nur in einer Absorberschicht Ladungsträger generiert werden, oder eben so, dass beide Absorberschichten einen gleich hohen Photostrom J_{ph} produzieren. Beide Szenarien bilden je einen Grenzfall und sind deshalb besonders wichtig. Alle anderen Beleuchtungen führen zu Fällen, die sich zwischen diesen Grenzen bewegen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, wird, wie es auch schon in Abbildung 2.6 dargestellt ist, die Subzelle, die den größeren Strom generiert, im Folgenden immer als Subzelle 1 und die Subzelle mit dem kleineren Strom als Subzelle 2 bezeichnet.

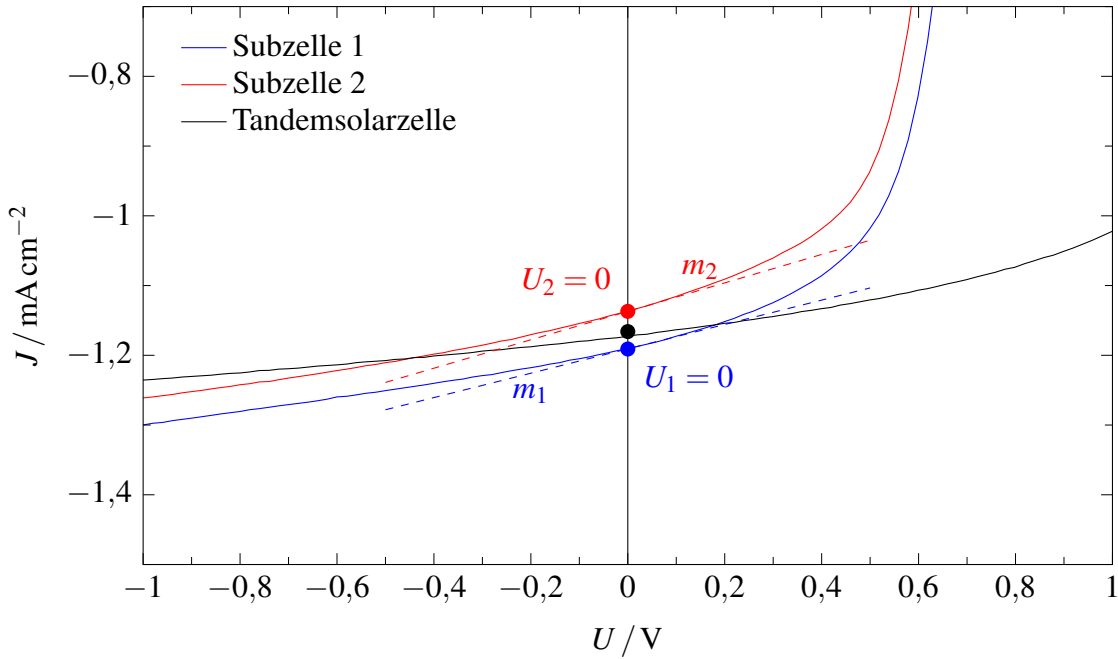


Abbildung 5.1: Linearisierung der Subzell- JU -Kennlinien im Kurzschluss. Liegen die Kurzschlussstromdichten $J_{SC,1}$ und $J_{SC,2}$ nahe genug bei einander, lässt sich durch diese Linearisierung eine gute Abschätzung für die Kurzschlussstromdichte $J_{SC,t}$ der Tandemsolarzelle finden (Punkt ●). Gemessen wurden diese JU -Kennlinien an einer Homo-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt unter LED-Beleuchtung.

5.2.1 Lösung für ausgeglichene Subzellströme

Im Falle annähernd gleicher Subzellströme, im Allgemeinen also wenn durch die Beleuchtung keine der beiden Subzellen besonders bevorzugt wird, lässt sich eine gute Lösung für die Tandem-Gleichung (5.13) finden, indem beide Subzell- JU -Kennlinien um den Kurzschlusspunkt linearisiert werden (Abb. 5.1).

$$U_1 = 0 \Rightarrow n_1 = J_1(0) - m_1 \cdot 0 = J_{1,SC} \quad (5.14)$$

$$J_{SC,t} = \frac{J_{SC,1} + J_{SC,2}r}{1+r}, \quad r = \frac{m_1}{m_2} \quad (5.15)$$

Damit hängt die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ von den Kurzschlussstromdichten der Subzellen $J_{SC,1}$ und $J_{SC,2}$ sowie dem Verhältnis r der Steigungen der Subzell- JU -Kennlinien im Kurzschlusspunkt ab. Auf eine vergleichbare Gleichung kamen zeitgleich und unabhängig von der eigenen Veröffentlichung auch Larsen-Olsen et al. bei ihrer Untersuchung von LBIC (engl.: light beam induced current) Messungen.[133, 134]

Nach der gewonnenen Gleichung (5.15) kann $J_{SC,t}$ abhängig von r praktisch jeden möglichen Wert zwischen $J_{SC,1}$ und $J_{SC,2}$ annehmen und ist keineswegs, wie oft angenommen, auf den Wert von $J_{SC,2}$ limitiert. Ganz im Gegenteil kann $J_{SC,t}$ für $r \rightarrow 0$ sogar bis auf auf die Kurz-

schlussstromdichte der stärkeren Subzelle $J_{SC,1}$ ansteigen. Dieser Fall kann eintreten, wenn die Steigung m_2 deutlich größer als die Steigung m_1 ist. In den meisten Experimenten, gerade mit Homo-Tandemsolarzellen, konnte jedoch ein r nahe 1 beobachtet werden (Abb. 5.1).

Eine Abschätzung, durch welche Faktoren m_1 und m_2 beeinflusst werden, kann man aus Gleichung (2.5) für das Ein-Dioden-Modell erhalten. Leitet man diese mithilfe des totalen Differentials ab, erhält man die Abhängigkeit von m_1 (beziehungsweise m_2) vom Diodenidealitätsfaktor $n_{D,1}$ ($n_{D,2}$), der Temperatur T , der Sperrstromdichte $J_{0,1}$ ($J_{0,2}$), dem parasitären Serienwiderstand $R_{s,1}$ ($R_{s,2}$) sowie dem Parallelwiderstand $R_{sh,1}$ ($R_{sh,2}$).

$$m_1 = \left. \frac{dJ_1}{dU} \right|_{U=U_1} = \left(\frac{n_{D,1} k_B T / e}{J_{0,1} \exp\left(\frac{e(U_1 - R_{s,1} J_1)}{n_{D,1} k_B T}\right) + \frac{1}{R_{sh,1}}} + R_{s,1} \right)^{-1} \quad (5.16)$$

Die schrittweise Herleitung dieses Ausdrucks ist im Anhang C zu finden. In erster Näherung kann man bei ausreichend kleiner Sperrstromdichte $J_{0,1}$ davon ausgehen, dass der Term unter dem Bruchstrich von $R_{sh,1}$ dominiert wird. Da zudem davon ausgegangen werden kann, dass $R_{sh,1} \gg R_{s,1}$ ist, reduziert sich die Gleichung wie folgt.

$$U_1 = 0 \Rightarrow m_1 = \left. \frac{dJ_1}{dU} \right|_{U=0} \approx \frac{1}{R_{sh,1}} \quad (5.17)$$

Mit dieser Näherung kann auch recht gut erklärt werden, wann der oben beschriebene Extremfall auftritt, bei dem die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ der Kurzschlussstromdichte der stärkeren Subzelle $J_{SC,1}$ nahe kommt. Ursache hierfür können defektbedingte Leckströme in der schwächeren Subzelle sein, die zu einem kleinen $R_{sh,2}$ führen und damit zu einem $m_2 \gg m_1$. Praktisch kann man es sich also vorstellen wie eine gut funktionierende Subzelle 1, die einen gewissen Strom erzeugt, der sich in diesem Fall durch die defektbedingte hohe Leitfähigkeit der Subzelle 2, direkt auf die Tandemsolarzelle überträgt. Hier erkennt man auch, weshalb aus diesem erhöhten Strom kein Vorteil gezogen werden kann. Ein so erhöhter Leckstrom würde sich auch auf den Füllfaktor und die Leerlaufspannung dieser Subzelle auswirken, was im Endeffekt, trotz höherer Kurzschlussstromdichte, zu einer verringerten Leistung P/A der Tandemsolarzelle führt. Dies deckt sich auch mit Messdaten von Macko et al., die genau solche Fälle untersucht haben.[135]

Ganz allgemein sind m_1 und m_2 ein Ausdruck für die Leitfähigkeit der jeweiligen Subzelle. Da auch in völlig defektfreien Solarzellen die Leitfähigkeit aber nicht beliebig klein werden kann (dafür wäre eine unendlich hohe Bandlücke nötig), wird in dem hier beschriebenen Fall von annähernd gleichen Kurzschlussstromdichten der Subzellen die oft angenommene Limitierung auf $J_{SC,2}$ nicht beobachtet werden können. Diese Erkenntnis ist außerordentlich wichtig für die später folgende Modellierung der EQE -Messungen und hat beispielsweise auch Einfluss

auf die Vorhersage des Wirkungsgrads von Tandemsolarzellen basierend auf optischen Simulationen.

5.2.2 Lösung für stark unterschiedliche Subzellströme

Im anderen Fall von sehr unterschiedlichen Subzellströmen führt die zuvor hergeleitete Gleichung (5.15) zu keiner guten Abschätzung der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ (Abb. 5.2, Punkt \circ). Der Grund dafür ist, dass bei einer Linearisierung um $U_1 = 0\text{ V}$ $\tilde{J}_1(U)$ keine gute Abschätzung für $J_1(U)$ mehr bildet. Linearisiert man stattdessen um die Leerlaufspannung der stärkeren Subzelle, wählt man also $U_1 = U_{OC,1}$, so erhält man ein genaueres Ergebnis (Vgl. Abb. 5.2, Punkt \bullet). $J_{SC,t}$ ergibt sich dann zu:

$$U_1 = U_{OC,1} \Rightarrow n_1 = 0 - m_1 U_{OC,1} \quad (5.18)$$

$$U_2 = 0 \Rightarrow n_2 = J_{SC,2} \quad (5.19)$$

$$J_{SC,t} = \frac{-m_1 U_{OC,1} + J_{SC,2} r}{1 + r} \quad (5.20)$$

$$= \frac{-m_2 U_{OC,1} + J_{SC,2}}{\frac{1}{r} + 1}, \quad r = \frac{m_1}{m_2} \quad (5.21)$$

Da die Steigung der JU -Kennlinie und damit auch die Leitfähigkeit der Subzelle mit zunehmender Spannung annähernd exponentiell ansteigt, kann man davon ausgehen, dass $m_1 \gg m_2$ ist und r somit sehr große Werte annimmt. Annähern kann man $J_{SC,t}$ also durch $-m_2 U_{OC,1} + J_{SC,2}$. Man erkennt, dass sich die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ im Vergleich zum ersten Fall deutlich der Kurzschlussstromdichte der schwächeren Subzelle $J_{SC,2}$ annähert hat (Abb. 5.2). Einzig der Term $-m_2 U_{OC,1}$ sorgt für eine Abweichung. $J_{SC,t}$ entspricht also nicht genau $J_{SC,2}$, sondern ungefähr der Stromdichte der Subzelle 2 unter einer negativen Spannung U_{int} (Abb. 2.6, \textcircled{A}). In der hier getroffenen Näherung von $r \rightarrow \infty$ entspricht $-U_{int}$ der Leerlaufspannung $U_{OC,1}$ der stärker beleuchteten Subzelle. Verwendet man diese Näherung hingegen nicht, lässt sich ein genauerer Ausdruck für U_{int} finden, indem man die folgende Gleichung ansetzt.

$$J_{SC,t} = \frac{-m_2 U_{OC,1} + J_{SC,2}}{\frac{1}{r} + 1} = m_2 U_{int} + J_{SC,2} \quad (5.22)$$

Wie eben noch $U_{OC,1}$ ist $-U_{int}$ die Spannung, die für eine Abweichung zwischen $J_{SC,t}$ und $J_{SC,2}$ sorgt. Es lässt sich zeigen, dass sie aber kleiner als die Leerlaufspannung sein muss.

$$-U_{int} = \frac{U_{OC,1} + \frac{J_{SC,2}}{m_1}}{\frac{1}{r} + 1} < U_{OC,1} \quad (5.23)$$

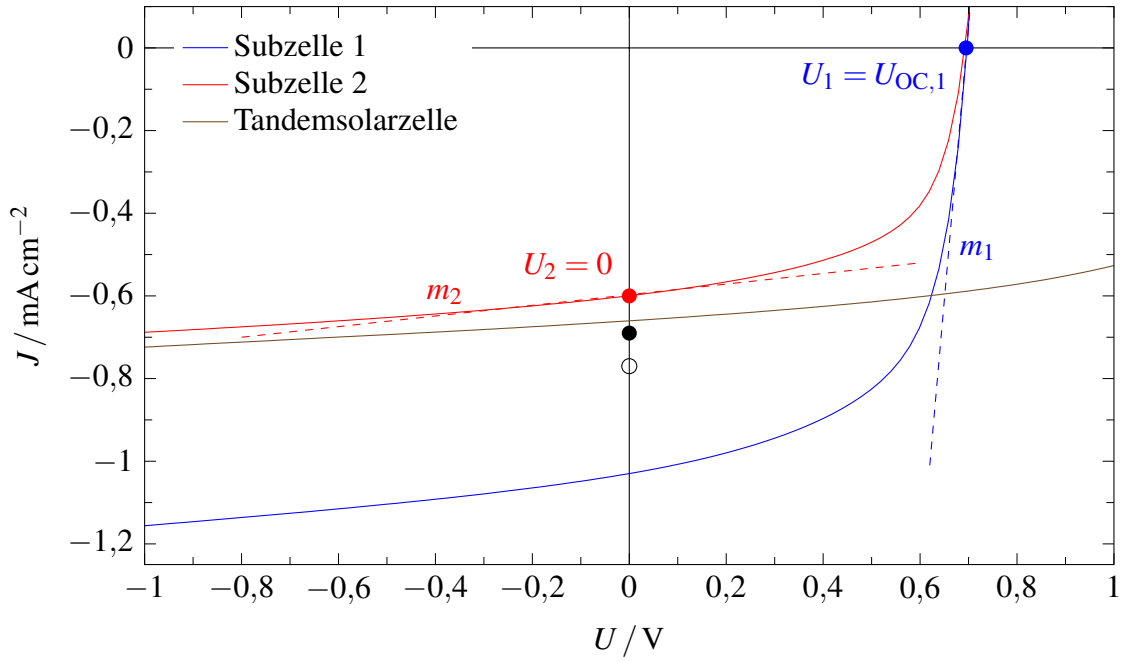


Abbildung 5.2: Linearisierung mit der sich eine Lösung für $J_{SC,t}$ für stark unterschiedliche Kurzschlussstromdichten der Subzellen finden lässt. Die JU -Kennlinie der Subzelle mit dem kleineren Photostrom wird dabei im Kurzschluss und die der Subzelle mit dem größeren Photostrom im Leerlauf linear angenähert. Zum Vergleich ist die Kurzschlussstromdichte $J_{SC,t}$, die sich nach Gleichung (5.15) ergibt (Punkt ○) und die sich nach Gleichung (5.24) (Punkt ●) ergibt, eingezeichnet.

Die Spannung, die an der schwächer beleuchteten Subzelle abfällt wenn sich die Tandemsolarzelle im Kurzschluss befindet, liegt also im Bereich $U_{OC,1} > -U_{int} > 0$. Die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ entspricht unter dieser selektiven Beleuchtung der Subzellen also der Stromdichte der schwächeren Subzelle bei der Spannung U_{int} .

$$J_{SC,t} = m_2 U_{int} + J_{SC,2} = \tilde{J}_2(U_{int}) \quad (5.24)$$

Um eine Abschätzung über die Größe von m_1 zu erhalten, kann man wiederum das Ein-Dioden-Modell aus Gleichung (2.5) heranziehen. Die Herleitung der entsprechenden Ableitung ist ebenfalls in Anhang C zu finden.

$$m_1 = \left. \frac{dJ_1}{dU} \right|_{U=U_1} = \left(\frac{n_{D,1} k_B T / e}{J_{SC,1} + J_1 - \frac{U_1}{R_{sh,1}}} + R_{s,1} \right)^{-1} \quad (5.25)$$

$$U_1 = U_{1,OC} \Rightarrow m_1 = \left(\frac{n_{D,1} k_B T / e}{J_{SC,1} - \frac{U_{OC,1}}{R_{sh,1}}} + R_{s,1} \right)^{-1} \quad (5.26)$$

Eine Abschätzung von m_2 kann anhand von Gleichung (5.16) erfolgen. Aus dem Vergleich von dem so gewonnenen m_1 und m_2 kann man erkennen, dass, wie oben schon verwendet, $m_1 \gg m_2$ für die gewählte Linearisierung praktisch immer gilt.

Der hier betrachtete Fall von Subzellen mit deutlich unterschiedlichen Photoströmen entspricht viel eher den allgemeinen Erwartungen, nach denen der Strom der Tandemsolarzelle durch eine der beiden Subzellen limitiert wird. Dieser Fall ist der, der später in einer *EQE*-Messung erreicht werden soll, um möglichst genau die *EQE* der Subzellen bestimmen zu können. Ebenso darf aber auch nicht die Verschiebung um $U_{\text{int}} \approx -U_{\text{OC},1}$, wie sie sich aus Gleichung (5.24) ergibt, vernachlässigt werden.

5.3 Tandemgleichung für *EQE*-Messungen

Das bis hier entwickelte Modell eignet sich zur Beschreibung der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{\text{SC},t}$ in verschiedenen Betriebsfällen. Durch den generellen Zusammenhang zwischen Kurzschlussstromdichte und spektraler Antwort *SR* einer Solarzelle (Gleichung (3.6)) sowie durch die Möglichkeit aus *SR* die *EQE* zu berechnen (Gleichung (3.11)) lässt sich aus der Kurzschlussstromdichte $J_{\text{SC},\lambda}$ unter monochromatischer Beleuchtung der Wellenlänge λ die *EQE* bestimmen.

$$EQE(\lambda) = -\frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda E_\lambda(\lambda)} J_{\text{SC},\lambda}(\lambda) \quad (5.27)$$

Wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, wird dazu die Messung der *EQE* mit einer durchstimmbaren monochromatischen Lichtquelle durchgeführt. Da die Zusammenhänge, die zum Modell im vorherigen Abschnitt geführt haben, aber völlig unabhängig von der Art der Beleuchtung sind, gelten sie ohne Einschränkung auch für die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle unter dem monochromatischen Messlicht $J_{\text{SC},t}$. Mit Gleichung (5.13) und (5.27) lässt sich so ein allgemeiner Ausdruck für die EQE_t der Tandemsolarzelle herstellen.

$$EQE_t(\lambda) = -\frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda E_\lambda(\lambda)} \frac{n_1(\lambda) + n_2(\lambda)r_p(\lambda)}{1 + r_p(\lambda)}, \quad r_p(\lambda) = \frac{m_1(\lambda)}{m_2(\lambda)} \quad (5.28)$$

Mit dieser Gleichung allein lässt sich wenig anfangen, da man keinen allgemeinen Ausdruck zur Beschreibung von $n_1(\lambda)$, $n_2(\lambda)$, $m_1(\lambda)$ und $m_2(\lambda)$ während einer *EQE*-Messung finden kann. Doch verwendet man die zuvor entwickelten Grenzfälle von annähernd gleichen oder stark unterschiedlichen Subzellströmen, lässt diese Gleichung einige wichtige Schlüsse über *EQE*-Messungen zu, die insbesondere aus den zuvor erwähnten einfachen Anschauungen nicht hervorgehen.

5.3.1 Ohne Bias-Beleuchtung

Betrachtet wird zunächst der mutmaßlich einfachsten Fall einer *EQE*-Messung ohne Bias-Beleuchtung. Da keine weitere Lichtquelle beziehungsweise ihr Beitrag zum generierten Strom berücksichtigt werden muss, kann man direkt mit Gleichung (5.28) arbeiten. Problematisch ist jedoch, dass so die Intensität des Messlichts die Lösung dieser Gleichung bestimmt. Problematisch ist dies vor allem, weil dessen Bestrahlungsstärke $E_p(\lambda)$ in der Regel wellenlängenabhängig ist und während einer Messung dadurch schwankt. Aber auch, weil sich $E_p(\lambda)$ zwischen verschiedenen Messaufbauten stark unterscheidet.

Für den Fall, dass das monochromatische Messlicht in beiden Subzellen annähernd denselben Strom generiert, ergibt kann man aus Gleichung (5.15) mithilfe der Gleichung (5.27) den folgenden Zusammenhang herleiten.

$$EQE_t(\lambda) = -\frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda E_\lambda(\lambda)} \left(\frac{J_{SC,1}(\lambda) + J_{SC,2}(\lambda)r_p(\lambda)}{1 + r_p(\lambda)} \right) \quad (5.29)$$

$$= \frac{EQE_1(\lambda) + EQE_2(\lambda)r_p(\lambda)}{1 + r_p(\lambda)} \quad (5.30)$$

Genau wie die Kurzschlussstromdichte $J_{SC,t}$ im vorhergehenden Abschnitt, bewegt sich also die messbare *EQE* der Tandemsolarzelle ($EQE_t(\lambda)$) abhängig von $r_p(\lambda)$ zwischen den *EQEs* der Subzellen. Dieses Ergebnis ist sehr interessant und widerspricht völlig der anfangs schon aufgeführten Lehrmeinung, dass $EQE_t(\lambda)$ der *EQE* der Subzelle folgt, die unter dem Messlicht den kleineren Strom erzeugt. Auf den ersten Blick scheint dieser Fall, dass das Messlicht in beiden Subzellen annähernd denselben Strom erzeugt, eher eine Ausnahme zu sein. Insbesondere bei Tandemsolarzellen mit Absorberschichten, die ein komplementäres Absorptionsspektrum zeigen, erwartet man in den Subzellen einen unterschiedlichen Strom. Doch in praktisch allen Messungen, die während dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte aber genau dieses Verhalten beobachtet werden (Abb. 5.3). Es scheint also keine Ausnahme sondern eher die Regel zu sein.

Der Grund dafür liegt in der schwachen Intensität des Messlichts. Dessen Bestrahlungsstärke $E_p(\lambda)$ liegt in einem Bereich um $10 \mu\text{W cm}^{-2}$ (Abb. 5.4). Und auch wenn sie abhängig vom Lampenspektrum und den Gitter- und Filterwechseln im Monochromator wellenlängenabhängig schwankt, ist sie durchweg so niedrig, dass die Ströme in den Subzellen, die durch diese Beleuchtung erzeugt werden, während der gesamten Messung so klein sind, dass sie als annähernd gleich angenommen werden können. Darüber hinaus hat sich bei nahezu allen Messungen gezeigt, dass zwar die Steigungen der *JU*-Kennlinien m_1 und m_2 intensitätsabhängig schwanken, deren Verhältnis r jedoch erstaunlich konstant ist. So sieht man in Abbildung 5.3 auch, dass es ein konstantes, wellenlängenunabhängiges $r_p(\lambda) = r_p$ gibt, mit dem man eine gute Lösung

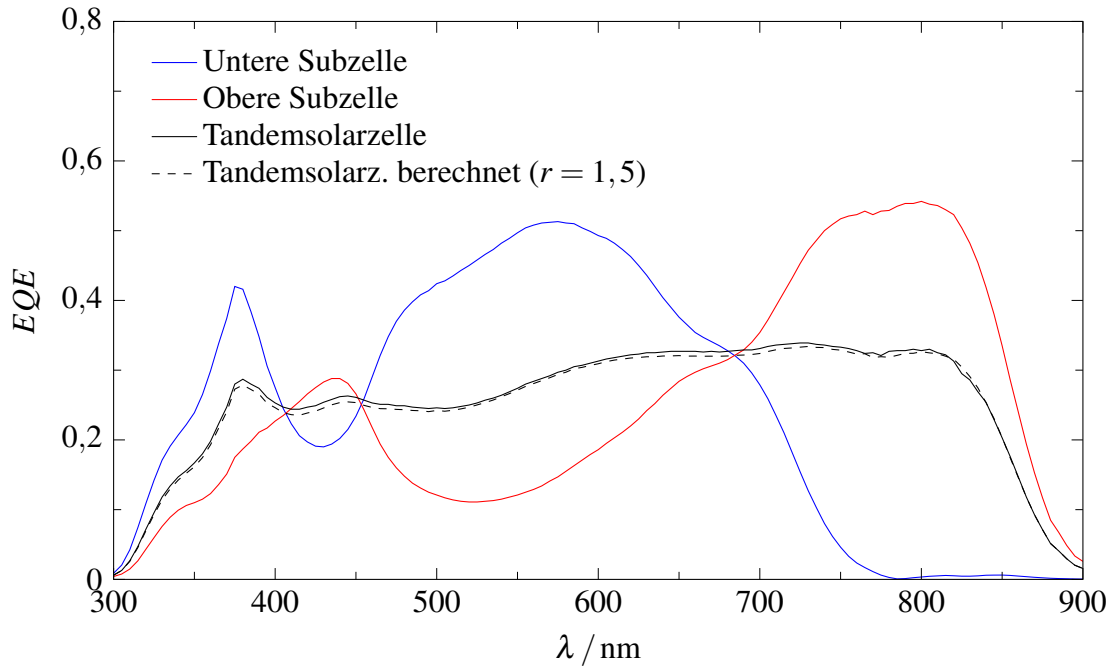


Abbildung 5.3: EQE -Messungen an einer Hetero-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt ohne Bias-Beleuchtung. Die EQE s der Subzellen wurden dazu direkt über den Mittenkontakt gemessen. Diese Messung belegt die Gültigkeit der Gleichung (5.30) für EQE -Messungen ohne Bias-Beleuchtung, da ein r gefunden werden kann, mit dem sich die EQE der Tandemsolarzelle nach dieser Gleichung aus den EQE s der Subzellen berechnen lässt.

der Gleichung (5.30) erhält. Die Gleichung kann damit zu der Form vereinfacht werden, wie sie im Rahmen dieser Dissertation auch veröffentlicht wurde.[133]

$$EQE_t(\lambda) = \frac{EQE_1(\lambda) + EQE_2(\lambda)r_p}{1 + r_p} \quad (5.31)$$

Wichtig zu beachten ist an dieser Stelle, dass zu Beginn $J_{SC,2}(\lambda)$ als die jeweils kleinere Kurzschlussstromdichte definiert wurde. Dementsprechend entspricht $EQE_2(\lambda)$ mal der EQE der lichtzugewandten unteren Subzelle entsprechen und mal der lichabgewandten oberen Subzelle. r ist dadurch immer nur abschnittsweise definiert. Da diese anfängliche Festlegung bei dieser speziellen Lösung jedoch keine Rolle mehr spielt, kann man die EQE s aber auch den Subzellen direkt zuordnen und so ein r für den Bereich des gesamten EQE -Spektrums erhalten. So ist für die Berechnung der Tandem- EQE in Abbildung 5.3 beispielsweise die $EQE_1(\lambda)$ der unteren Subzelle und die $EQE_2(\lambda)$ der oberen Subzelle zugeordnet worden. Hätte man die umgekehrte Wahl getroffen, ergäbe sich genau dieselbe Lösung für die EQE der Tandemsolarzelle, nur mit dem Kehrwert von r .

Generell findet man in recht wenigen Veröffentlichungen EQE -Messungen an Tandemsolarzellen, da einer solchen Messung in der Regel keine Bedeutung zugemessen wird. Eine Ausnah-

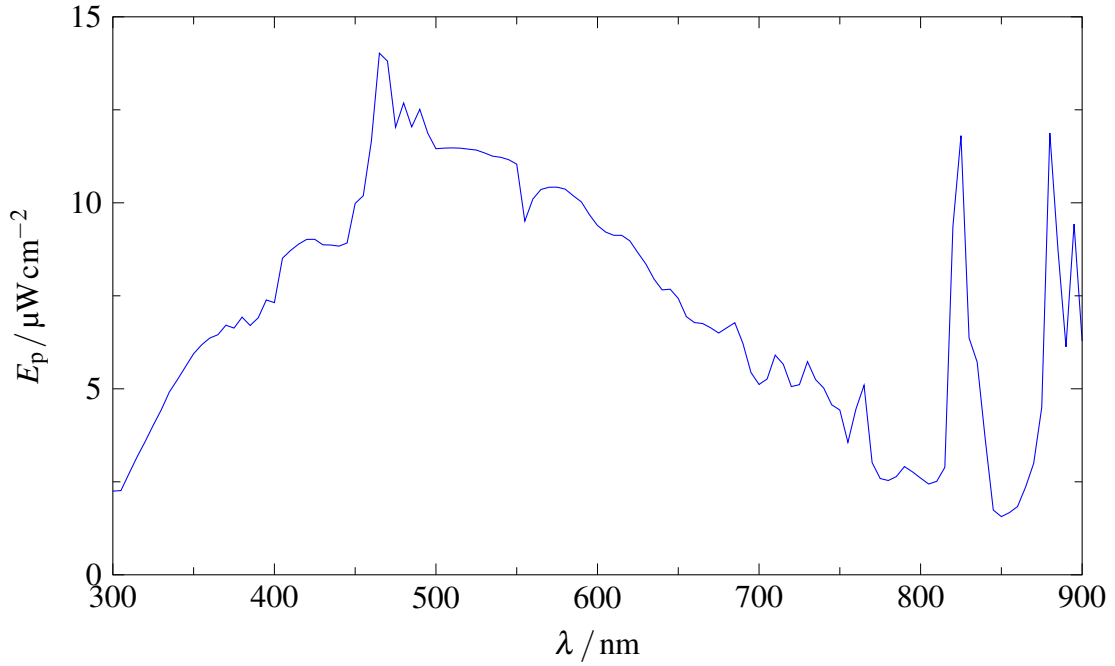


Abbildung 5.4: Bestrahlungsstärke E_p des Messlichts während der EQE -Messung. Diese ist mit rund $10 \mu\text{W cm}^{-2}$ durchweg sehr gering. Ihr spektraler Verlauf ergibt sich im Wesentlichen aus dem Spektrum der verwendeten Xenon-Hochdrucklampe.

me bildet die Publikation von Timmreck et al., in der versucht wird, allgemeine Messvorschriften für organische Tandemsolarzellen zu finden.[17] Dort wird formuliert, dass die EQE einer Tandemsolarzelle ohne Bias-Beleuchtung in jedem Fall der unteren Einhüllenden der EQE s der Subzellen folgen muss. Diese Aussage stimmt nicht mit den Beobachtungen in dieser Arbeit überein, lässt sich aber erklären, wenn man Gleichung (5.28) für den anderen beschriebenen Grenzfall löst. Wenn die Bestrahlungsstärke durch das Messlicht höher ist und die Subzellströme nicht mehr als annähernd gleich angenommen werden können, erhält man die folgende Lösung.

$$EQE_t(\lambda) = -\frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda E_\lambda(\lambda)} (m_2(\lambda)U_{\text{int}}(\lambda) + J_{\text{SC},2}(\lambda)) \quad (5.32)$$

$$= -\frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda E_\lambda(\lambda)} J_{\text{SC},2}(\lambda) \left(1 + \frac{m_2(\lambda)U_{\text{int}}(\lambda)}{J_{\text{SC},2}(\lambda)} \right) \quad (5.33)$$

$$= EQE_2(\lambda) \left(1 + \frac{m_2(\lambda)U_{\text{int}}(\lambda)}{J_{\text{SC},2}(\lambda)} \right) \approx EQE_2(\lambda) \quad (5.34)$$

Man erkennt, dass in diesem Fall die EQE der Tandemsolarzelle $EQE_t(\lambda)$ der $EQE_2(\lambda)$ folgt. Anders als bei der ersten Lösung, lässt sich diese jedoch nicht einer der beiden Subzellen zuordnen, da hier die anfänglich getroffene Definition von $EQE_2(\lambda)$ als die jeweils kleinere EQE der Subzellen eine wichtige Rolle spielt. Dies kann je nach spektralem Bereich innerhalb

einer Messung mal die EQE der oberen, mal die EQE der unteren Subzelle sein. $EQE_t(\lambda)$ folgt der jeweils kleineren Subzell- EQE , also der unteren Einhüllenden, wie von Timmreck et al. gefordert. Genauer betrachtet liegt $EQE_t(\lambda)$ aber nach der Gleichung (5.34) ein kleines Stück darüber, was an der Spannung $U_{\text{int}}(\lambda)$ liegt, die über der Subzelle 2 abfällt, da die Tandemsolarzelle während der EQE -Messung im Kurzschluss betrieben wird. Fällt die Bestrahlungsstärke des Messlichts $E_p(\lambda)$ jedoch nicht zu hoch aus, so kann $m_2(\lambda)$ als klein betrachtet werden, womit die Erhöhung von $EQE_t(\lambda)$ hier noch vernachlässigt werden kann (Gleichung (5.34)).

Beide Tandem- $EQEs$, die, die zwischen den $EQEs$ der Subzellen liegt, und die, die der jeweils kleineren Subzell- EQE folgt, lassen sich durch Lösungen der Gleichung (5.28) erklären. Beide folgen der hier entwickelten Modellvorstellung und bei beiden Beobachtungen handelt es sich folglich nicht um unerklärliche Messfehler. Der Übergang zwischen beiden Szenarien lässt sich recht gut mit einer intensitätsabhängigen JU -Kennlinienmessung an den Hetero-Tandemsolarzellen zeigen (Abb. 5.5). Dazu wird eine 780 nm-LED verwendet, deren Emissionsspektrum nur von der PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle absorbiert wird. Während die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ bei einer Bestrahlungsstärke von $10 \mu\text{W cm}^{-2}$ noch zwischen den JU -Kennlinien der Subzellen verläuft, liegt sie bei 2 mW cm^{-2} ziemlich genau auf der JU -Kennlinie der schwächeren Subzelle. Genau so verhält es sich auch mit den Strömen, die vom Messlicht während der EQE -Messung erzeugt werden, was schlussendlich zu so unterschiedlichen Ergebnissen für $EQE_t(\lambda)$ führt.

Da die Intensität des Messlichts einen solchen Einfluss ausübt, muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Messung einer Tandemsolarzelle ohne Bias-Beleuchtung zu keinen sinnvollen und vergleichbaren Messergebnissen führt. Schon Veränderungen am Messaufbau oder das Messen der selben Solarzelle mit verschiedenen Aufbauten führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Das beste Beispiel liefern am Ende Timmreck et al. selbst. In den Supplementary Information zu ihrer Veröffentlichung zeigen sie die Messdaten, die sie an ihrer Tandemsolarzelle ohne Bias-Beleuchtung erhalten haben.[17] Man erkennt, dass $EQE_t(\lambda)$, wie von ihnen beschrieben, in weiten Bereichen der EQE der jeweils schwächeren Subzelle folgt. Doch betrachtet man den kurzwelligen Teil des Spektrums ($\lambda < 450 \text{ nm}$), so sieht man, dass sich $EQE_t(\lambda)$ mittig zwischen den beiden Subzell- $EQEs$ bewegt. Hin zu noch kleineren Wellenlängen geben sie leider keine Daten mehr an, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass auch hier $EQE_t(\lambda)$ zwischen den $EQEs$ der Subzellen liegt und nicht durch die Kleinere limitiert ist. Sie zeigen somit sehr eindrucksvoll, dass nicht nur verschiedene Messaufbauten zu verschiedenen Ergebnissen für $EQE_t(\lambda)$ führen, sondern dass auch innerhalb einer Messung die Intensität des Messlichts sich so stark verändern kann, dass man in manchen Bereichen die Limitierung beobachtet, in manchen sich aber die Tandem- EQE auch zwischen den Subzellen befinden kann. Die Ursache für den Wechsel zwischen beiden Szenarien in der Messung von Timmreck et al. war vermutlich die starke Abnahme der Intensität des Messlichts hin zum UV-Bereich. Dies ist

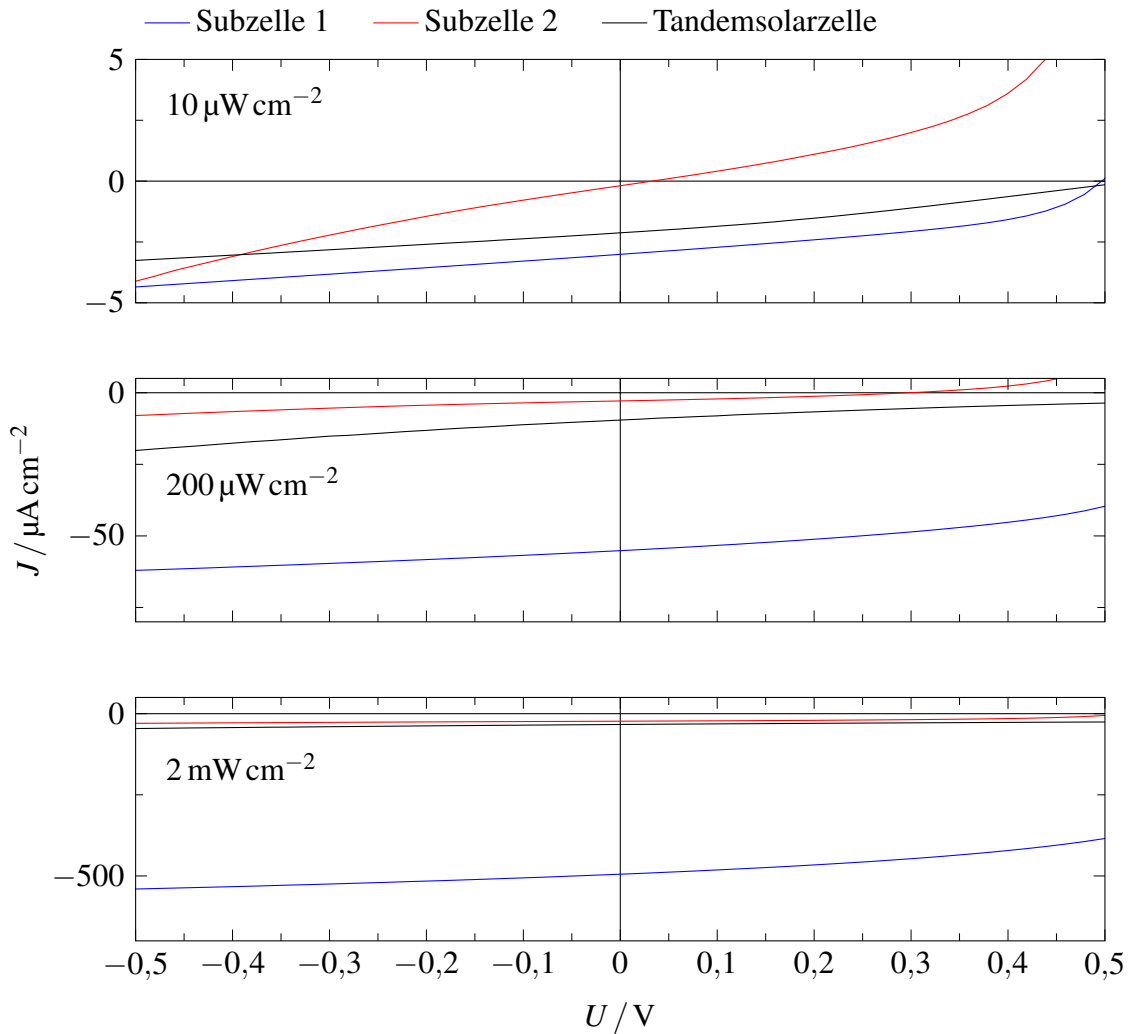


Abbildung 5.5: Messung der JU -Kennlinien einer Hetero-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt unter verschiedenen Bestrahlungsstärken einer 780 nm-LED. Auf diese Weise lässt sich nachvollziehen, weshalb die Bestrahlungsstärke E_p des Messlichts ohne Bias-Beleuchtung einen so großen Einfluss darauf hat, ob die EQE der Tandemsolarzelle zwischen den Subzell- EQE s liegt, oder sich der jeweils kleineren EQE annähert.

sowohl bei Xenon-Hochdruck-Lampen der Fall (Abb. 5.4), tritt aber sogar noch stärker bei, den ebenfalls häufig für EQE -Messungen verwendeten, Halogenlampen auf.

5.3.2 Mit Bias-Beleuchtung

Diese Ambivalenz der EQE -Messung an Tandemsolarzellen ohne Bias-Beleuchtung wurde im Rahmen dieser Dissertation in einer kurzen Correspondence veröffentlicht.[124] In dieser wird der zwingende Schluss gezogen, für belastbare EQE -Daten von Tandemsolarzellen in jedem Fall eine Bias-Beleuchtung zu verwenden, deren Bestrahlungsstärke E_b die des Messlichts $E_p(\lambda_p)$ bei Weitem übersteigt.

$$E_b \gg E_p(\lambda_p) \quad (5.35)$$

Noch genauer muss man es so formulieren, dass die, von der Bias-Beleuchtung in der Probe erzeugte, Kurzschlussstromdichte $J_{SC,b}$ die, durch die Messbeleuchtung generierte, Kurzschlussstromdichte $J_{SC,p}(\lambda_p)$ weit übersteigen muss.

$$J_{SC,b} \gg J_{SC,p}(\lambda_p) \quad (5.36)$$

In diesem Fall werden die JU -Kennlinie der Subzellen und entsprechend auch der Tandemsolarzelle im Wesentlichen durch die Bias-Beleuchtung bestimmt. Das heißt, dass auch die Lösung der Tandemgleichung (5.28) alleine durch die Bias-Beleuchtung beeinflusst wird und unabhängig von Intensitätsschwankungen des Messlichts ist. Erzeugt die Bias-Beleuchtung in beiden Subzellen annähernd den gleichen Strom, ergibt sich die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}(\lambda_p)$ während der EQE -Messung wie folgt.

$$J_{SC,t}(\lambda_p) = \frac{(J_{SC,b,1} + J_{SC,p,1}(\lambda_p)) + (J_{SC,b,2} + J_{SC,p,2}(\lambda_p)) r_b}{1 + r_b} \quad (5.37)$$

Da das Messlicht aufgrund der kleineren Intensität kaum Einfluss auf die Form der JU -Kennlinien nimmt, wird auch das Verhältnis r ausschließlich durch die Bias-Beleuchtung bestimmt (r_b). $J_{SC,t}(\lambda)$ setzt sich aus einem Anteil $J_{SC,b,t}$, der von der Bias-Beleuchtung erzeugt wird, und einem Anteil $J_{SC,p,t}(\lambda)$, der durch das Messlicht generiert wird, zusammen. Durch das Prinzip des Lock-In-Verstärkers wird während der EQE -Messung der Stromanteil, der nicht durch das periodisch modulierte Messlicht beeinflusst wird, herausgefiltert. Zieht man den nicht messbaren Anteil des Stroms ab, erhält man die Stromdichte, die zur Berechnung der EQE der Tandemsolarzelle beiträgt.

$$J_{SC,t}(\lambda) - J_{SC,b,t} = J_{SC,t}(\lambda) - \frac{J_{SC,b,1} + J_{SC,b,2} r_b}{1 + r_b} \quad (5.38)$$

$$= \frac{J_{SC,p,1}(\lambda_p) + J_{SC,p,2}(\lambda_p) r_b}{1 + r_b} \quad (5.39)$$

Berechnet man daraus die EQE mithilfe der Gleichung (5.27), erhält man eine Gleichung, die dieselbe Form hat wie die zuvor hergeleitete Gleichung (5.30).

$$EQE_t(\lambda) = \frac{EQE_1(\lambda) + EQE_2(\lambda) r_b}{1 + r_b} \quad (5.40)$$

Es gibt jedoch zwei wesentliche Unterschiede: Zum einen hat nicht mehr das Messlicht, sondern alleine die Bias-Beleuchtung einen Einfluss auf r_b . Mit einer genauen Angabe von deren Bestrahlungsstärke und ihrer spektralen Verteilung ergibt sich so ein eindeutiges Ergebnis

für $EQE_t(\lambda)$, das auch an anderen Messaufbauten reproduziert werden kann. Zum anderen muss prinzipbedingt die Definition von $EQE_1(\lambda)$ und $EQE_2(\lambda)$ geändert werden. Während zuvor $EQE_1(\lambda)$ die für einen bestimmten spektralen Bereich jeweils höhere EQE und $EQE_2(\lambda)$ die entsprechend niedrigere EQE war, ist jetzt $EQE_1(\lambda)$ die EQE der Subzelle, die unter der Bias-Beleuchtung den höheren Strom liefert beziehungsweise $EQE_2(\lambda)$ die EQE der Subzelle mit dem geringeren Strom.

Die Verwendung einer Bias-Beleuchtung, welche beide Subzellen so anspricht, dass sie annähernd gleiche Ströme erzeugen, ist natürlich eher eine Ausnahme. Stattdessen wird häufig ganz gezielt eine Beleuchtung gewählt, die in einer der beiden Subzellen einen deutlich größeren Strom erzeugt, um dadurch die EQE der anderen Subzelle messen zu können. Wie schon in Abschnitt 4.3 beschrieben wurde, kann nur durch dieses Vorgehen der spektrale Korrekturfaktor und somit der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle bestimmt werden.

Für die Berechnung der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}(\lambda)$ unter einer sehr selektiven Bias-Beleuchtung, die eine der Subzellen bevorzugt, kann auf die Lösung (5.24) zurückgegriffen werden. Wobei aufgrund der höheren Intensität die Steigung m_2 wieder nur durch die Bias-Beleuchtung bestimmt wird und deshalb wellenlängenunabhängig ist ($m_{2,b}$). Die Strombeiträge aus der Bias-Beleuchtung $J_{SC,b,2}$ und vom Messlicht $J_{SC,p,2}(\lambda)$ addieren sich einfach auf.

$$J_{SC,t}(\lambda) = m_{2,b}U_{int,b} + J_{SC,b,2} + J_{SC,p,2}(\lambda) \quad (5.41)$$

$$= (J_{SC,b,2} + J_{SC,p,2}(\lambda)) \left(1 + \frac{m_{2,b}U_{int,b}}{J_{SC,b,2} + J_{SC,p,2}(\lambda)} \right) \quad (5.42)$$

$$\approx (J_{SC,b,2} + J_{SC,p,2}(\lambda)) \left(1 + \frac{m_{2,b}U_{int,b}}{J_{SC,b,2}} \right) \quad (5.43)$$

Wie gezeigt, lässt sich die gewonnene Gleichung noch vereinfachen, indem man ausnutzt, dass $J_{SC,b,2} \gg J_{SC,p,2}(\lambda)$ ist (Gleichung (5.36)). Wichtig ist jedoch, dass man diese Näherung nicht auf die linke Summe anwendet, da die EQE durch eine Differenzenbildung berechnet wird und deshalb der Beitrag von $J_{SC,p,2}(\lambda)$ hier nicht als vernachlässigbar klein angenommen werden kann. Wie bei der Lösung (5.40), muss berücksichtigt werden, dass der Anteil des Stroms, der nicht vom modulierten Messlicht beeinflusst wird, durch die Lock-In-Messung wieder herausfällt.

$$J_{SC,t}(\lambda) - J_{SC,b,t} = J_{SC,t}(\lambda) - J_{SC,b,2} \left(1 + \frac{m_{2,b}U_{int,b}}{J_{SC,b,2}} \right) \quad (5.44)$$

$$= J_{SC,p,2}(\lambda) \left(1 + \frac{m_{2,b}U_{int,b}}{J_{SC,b,2}} \right) \quad (5.45)$$

Mithilfe von Gleichung (5.27) lässt sich daraus die EQE der Tandemsolarzelle wie folgt berechnen.

$$EQE_t(\lambda) = EQE_2(\lambda) \left(1 + \frac{m_{2,b} U_{\text{int},b}}{J_{\text{SC},b,2}} \right) \quad (5.46)$$

Die Lösung für $EQE_t(\lambda)$ hat große Ähnlichkeit zur Gleichung (5.34). Das heißt hier, dass die Tandem- EQE der Form der EQE der Subzelle 2 folgt, also der Subzelle, die unter der Bias-Beleuchtung weniger Strom erzeugt. Es gibt jedoch noch eine weitere wichtige Schlussfolgerung: Der gesamte rechte Term ist unabhängig von der Wellenlänge des Messlichts λ und kann somit nur ein Anheben der gesamten messbaren EQE bedeuten, aber keine Änderung ihres Verlaufs. Dieser zusätzliche Beitrag zur messbaren EQE wird alleine durch die Bias-Beleuchtung verursacht und rührt daher, dass die Tandemsolarzelle während der EQE -Messung im Kurzschluss betrieben wird, über der zu messenden Subzelle 2 aber eine Spannung der Stärke $U_{\text{int},b}$ in Sperrrichtung anliegt (Abb. 2.6, (A)). Da für die spätere Bestimmung des spektralen Korrekturfaktors M_S jedoch die EQE im Kurzschluss benötigt wird, muss während der EQE -Messung unter selektiver Bias-Beleuchtung eine zusätzliche Spannung an die Tandemsolarzelle angelegt werden, die den Beitrag von $U_{\text{int},b}$ kompensiert. Wie man in Abbildung 2.6 in Punkt (B) erkennt, muss diese Bias-Spannung U_{bias} in der Regel ein klein wenig größer als $-U_{\text{int},b}$ sein.

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass der rechte Term in Gleichung (5.44) und (5.45) gleich ist. Das modulierte Messlicht und die Bias-Beleuchtung führen im Endeffekt also zur selben Anhebung der Stromdichte gegenüber dem Kurzschluss. Das heißt, wenn man nur die Bias-Beleuchtung auf die Probe anwendet und die JU -Kennlinien der Subzelle zum Beispiel in einer 3-Terminal-Tandemsolarzelle mit zusätzlichem Mittenkontakt aufnimmt, dass man genau bestimmen kann, wie stark die EQE der schwächeren Subzelle überschätzt wird. Oder andersherum kann man die notwendige Bias-Spannung U_{bias} bestimmen, die für $J_{\text{SC},p,t}(\lambda) = J_{\text{SC},p,2}(\lambda)$ sorgt und damit auch für $EQE_t(\lambda) = EQE_2(\lambda)$.

Ebenso kann man an dieser Stelle aber auch mithilfe des Modells eine erste Abschätzung für U_{bias} gewinnen. Aus Gründen der Einfachheit wird hier nun nicht mehr zwischen dem Beitrag durch die Bias-Beleuchtung und durch das Messlicht unterschieden, da, wie gezeigt, U_{int} in beiden Fällen gleich ist. Da bisher nur die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{\text{SC},t}$ betrachtet wurde, nun aber die Stromdichte der Tandemsolarzelle unter einer positiven Spannung benötigt wird, muss deren JU -Kennlinie zunächst linearisiert werden. Als Linearisierungspunkt U_t bietet sich der Kurzschlusspunkt $U_t = 0$ an. Wie auch bei der Linearisierung der Subzell- JU -Kennlinien kann als Achsenabschnitt n_t die Kurzschlussstromdichte $J_{\text{SC},t}$ gewählt werden. Die Steigung m_t setzt sich aus den Steigungen m_1 und m_2 der Linearisierungen der Subzellen zusammen. Da sich die Spannungen der Subzellen entsprechend der Kirchhoffschen Maschenregel zur Spannung der Tandemsolarzelle aufaddieren, addieren sich die Kehrwerte der Steigungen m_1 und m_2 zum Kehrwert der Steigung m_t .

$$\frac{1}{m_t} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \quad (5.47)$$

Entsprechend ergibt sich die lineare Tandem- JU -Kennlinie zu

$$\tilde{J}_t(U) = m_t U + n_t = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} U + J_{SC,t} \quad (5.48)$$

Die Bias-Spannung U_{bias} ist die Spannung, die unter der selektiven Bias-Beleuchtung angelegt werden muss, dass die Stromdichte der Tandemsolarzelle J_t der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,2}$ der Subzelle 2 entspricht. Verwendet man die Lösung aus Gleichung (5.24) und setzt diese in Gleichung (5.48) ein, erhält man eine Abschätzung von U_{bias} gegenüber U_{int} .

$$\tilde{J}_t(U_{\text{bias}}) = J_{SC,2} \quad (5.49)$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} U_{\text{bias}} + J_{SC,2} + m_2 U_{\text{int}} = J_{SC,2} \quad (5.50)$$

$$\Rightarrow U_{\text{bias}} = -\frac{m_1 + m_2}{m_1} U_{\text{int}} > -U_{\text{int}} \quad (5.51)$$

Die Bias-Spannung U_{bias} muss betragsmäßig also größer als U_{int} sein. Das entspricht genau der Beobachtung aus Abbildung 2.6. Eine weitere Abschätzung für U_{bias} erhält man, indem man Gleichung (5.21) in Gleichung (5.48) einsetzt.

$$\tilde{J}_t(U_{\text{bias}}) = J_{SC,2} \quad (5.52)$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} U_{\text{bias}} + \frac{-m_2 U_{OC,1} + J_{SC,2}}{\frac{1}{r} + 1} = J_{SC,2} \quad (5.53)$$

$$\Rightarrow U_{\text{bias}} = \frac{J_{SC,2}}{m_1} + U_{OC,1} < U_{OC,1} \quad (5.54)$$

Man erkennt, dass die anzulegende Spannung U_{bias} zwar größer sein muss, als die Spannung U_{int} , die über der schwächeren Subzelle aufgebaut wird, aber immer noch kleiner als die Leerlaufspannung der stärkeren Subzelle $U_{OC,1}$. Bestimmend für die Abweichung von $U_{OC,1}$ ist interessanterweise m_1 , welches ja der Steigung der JU -Kennlinie der stärkeren Subzelle im Leerlauf entspricht. Betrachtet man dazu noch einmal Gleichung (5.26), sieht man, dass m_1 besonders klein wird für einen großen Serienwiderstand $R_{s,1}$ und einen hohen Diodenidealitätsfaktor $n_{D,1}$. Wie bereits einleitend erwähnt, wird letzterer bei der Anwendung des Ein-Dioden-Modells auf organische Solarzellen oft besonders groß. Aber auch $R_{s,1}$ kann aufgrund der begrenzten Leitfähigkeit der ITO-Elektrode nicht vernachlässigt werden. Generell lässt sich also sagen, dass insbesondere bei organischen Solarzellen eine hohe Abweichung zwischen der Leerlaufspannung $U_{OC,1}$ der stärkeren Subzelle und der anzuwendenden Bias-Spannung U_{bias}

zu erwarten ist. Festhalten lässt sich jedoch auch, dass $U_{OC,1} > U_{bias}$ dafür sorgt, dass es bei der Anwendung von $U_{OC,1}$ während der EQE -Messung niemals zu einer Überschätzung, sondern nur zu einer Unterschätzung der EQE_2 kommen kann. Damit führen die standardisierten Messprotokolle der ASTM International und der IEC auch bei organischen Solarzelle nicht zu einer Überschätzung, sondern allenfalls zu einer Unterbewertung des Wirkungsgrads von Tandemsolarzellen. Fasst man an dieser Stelle alle Abschätzungen zur Bias-Spannung zusammen, ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$\underbrace{U_{OC,b,1}}_{\text{Abb. 2.6, (D)}} > \underbrace{U_{bias}}_{\text{(B)}} > \underbrace{-U_{int,b}}_{\text{(A)}} > 0 \quad (5.55)$$

5.4 Simulation der EQE-Messung

Möchte man mehr über den Übergang zwischen den beiden Szenarien, dem der annähernd gleichen Subzellströme und dem der spektral selektiven Beleuchtung nur einer der Subzellen lernen, eignet sich die entwickelte Beschreibung durch eine Linearisierung nur bedingt. Mit ihr lassen sich diese Grenzfälle sehr gut abbilden, nicht aber der Übergang zwischen ihnen. Stattdessen wird eine Beschreibung der JU -Kennlinien benötigt, die diese über den gesamten Spannungsbereich gut wiedergibt.

Hier wurde dafür das Ein-Dioden-Modell gewählt, wie es in Abschnitt 2.2 eingeführt wurde. Es beschreibt die Kennlinie einer Solarzelle basierend auf der Shockley-Gleichung, ergänzt um eine ideale Stromquelle, die den Photostromdichte J_{ph} beschreibt, und um die parasitären Widerstände R_s und R_{sh} (Gleichung (2.5)). Die sich ergebende Gleichung ist von impliziter Form, was den Umgang mit ihr etwas erschwert. Um für die Simulation der Ströme während der EQE -Messung die Parameter dieses Modells, also die Sperrstromdichte J_0 , den Diodenidealitätsfaktor n_D , sowie J_{ph} , R_s und R_{sh} bestimmen zu können, wurde deshalb die Methode von Zhang et al. verwendet.[136] Diese ermöglicht eine gute Schätzung und einen anschließenden Fit der Modellparameter aus einer gemessenen JU -Kennlinie. Das genaue Vorgehen ist von Zhang et al., aber auch in der, dieser Dissertation vorangegangenen, Masterarbeit beschrieben.[78, 136] Das Ergebnis eines solchen Fits einer Einzelsolarzelle mit PTB7:PC₇₁BM-Absorberschicht ist in Abbildung 5.6 zu sehen.

Nimmt man nun Einzelsolarzellen, die als Referenzbauteile für die Subzellen der Tandemsolarzelle geeignet sind, und extrahiert mit dieser Methode alle notwendigen Parameter für das Ein-Dioden-Modell, so erhält man eine geeignete mathematische Beschreibung für JU -Kennlinien der Subzellen. Aus diesen lässt sich wiederum die JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle berechnen. Geht man nun davon aus, dass sich der Photostrom J_{ph} der Subzellen aus dem Strombeitrag durch das modulierte monochromatische Messlicht $J_{SC,p}(\lambda)$ und dem Bei-

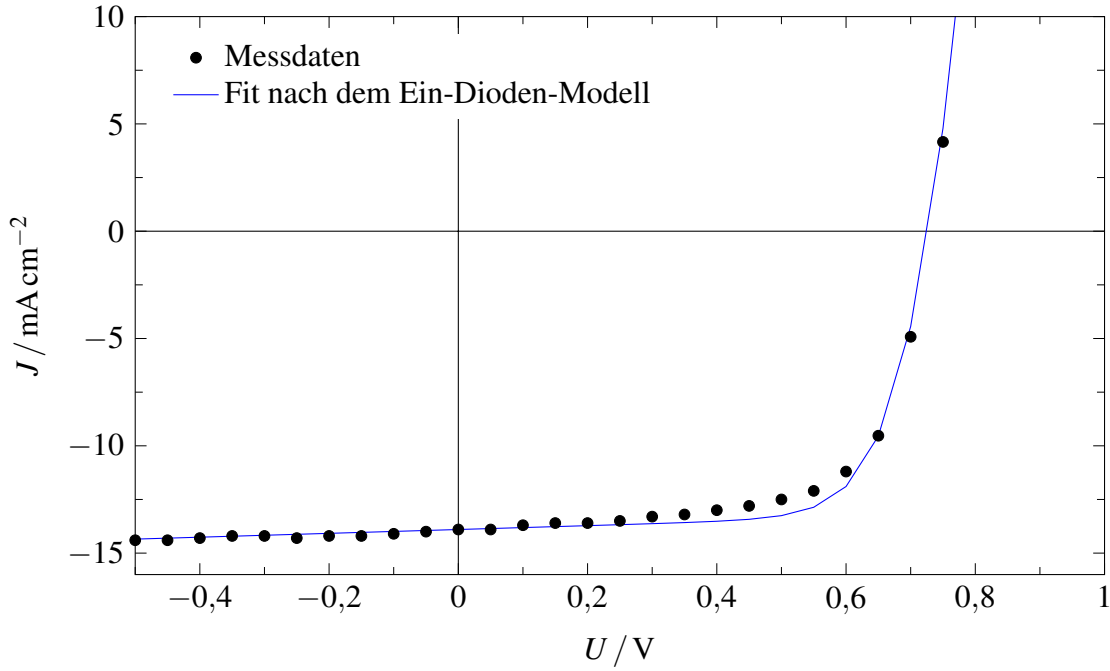


Abbildung 5.6: Fit einer gemessenen JU -Kennlinie einer Einzelsolarzelle nach dem Ein-Dioden-Modell. Diese wird durch den Fit in fast allen Bereichen gut wieder gegeben mit Ausnahme der Messpunkte nahe des MPP. Der Fit ergibt die folgenden Parameter: $n_D = 1,89$, $R_s = 1,65 \Omega \text{ cm}^2$, $R_{sh} = 1,12 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, $J_0 = 4,53 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ und $J_{ph} = 13,92 \text{ mA cm}^{-2}$.

trag durch die Bias-Beleuchtung $J_{SC,b}$ zusammensetzt, erhält man für deren JU -Kennlinien den folgenden Zusammenhang.

$$J_1(U) = J_{0,1} \left(\exp \left(\frac{e(U - R_{s,1} J_1)}{n_{D,1} k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{U - R_{s,1} J_1}{R_{sh,1}} - J_{SC,p,1}(\lambda) - J_{SC,b,1} \quad (5.56)$$

$J_{0,1}$, $n_{D,1}$, $R_{s,1}$ und $R_{sh,1}$ können aus dem Fit der Referenz entnommen werden und die Temperatur T wird zu 300 K angenommen. Die Kurzschlussstromdichten $J_{SC,p,1}(\lambda)$ und $J_{SC,b,1}$, die durch die Beleuchtung während der Messung erzeugt werden, sind die Variablen in diesem Modell. Da die Kennlinien während der Simulation für verschiedene $J_{SC,p,1}(\lambda)$ und $J_{SC,b,1}$ immer wieder berechnet werden müssen, wird die Gleichung (5.56) nach der von Zhang et al. beschriebenen Methode mithilfe der Lambert-W-Funktion $\mathfrak{W}\{x\}$ in eine explizite Form umgewandelt, die sich schneller berechnen lässt.[136]

$$\begin{aligned}
 J_1(U) = & \frac{U}{R_{s,1}} - \frac{R_{sh,1}(U + (J_{SC,p,1}(\lambda) + J_{SC,b,1})R_{s,1} + I_{0,1}R_{s,1})}{(R_{sh,1} + R_{s,1})R_{s,1}} \\
 & + \frac{n_{D,1}k_B T}{eR_{s,1}} \mathfrak{W} \left\{ \frac{eR_{s,1}J_{0,1}R_{sh,1}}{n_{D,1}k_B T(R_{sh,1} + R_{s,1})} \right. \\
 & \cdot \left. \exp \left(\frac{e}{n_{D,1}k_B T} \frac{R_{sh,1}(U + (J_{SC,p,1}(\lambda) + J_{SC,b,1})R_{s,1} + J_{0,1}R_{s,1})}{(R_{sh,1} + R_{s,1})} \right) \right\} \quad (5.57)
 \end{aligned}$$

Mit dieser Gleichung für die JU -Kennlinien der beiden Subzellen $J_1(U)$ und $J_2(U)$ und mithilfe von Gleichung (5.7), die auch schon im Kapitel zuvor bei der Linearisierung Anwendung fand, kann die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ berechnet werden. Da auch hier wieder berücksichtigt werden muss, dass der, von der Bias-Beleuchtung beeinflusste, Stromanteil durch den Lock-In-Verstärker herausgefiltert wird, muss der entsprechende Anteil wieder abgezogen werden. Dazu wird die gesamte Berechnung wiederholt, wobei der Photostrom J_{ph} diesmal nur gleich $J_{SC,b}$ gesetzt wird. Zum Schluss werden beide Ergebnisse voneinander abgezogen, wie in Gleichung (5.38) und (5.44). Man erhält aus dieser Berechnung die Abhängigkeit der messbaren Kurzschlussstromdichten der Subzellen $J_{SC,p,1}$, $J_{SC,p,2}$ und der Tandemsolarzelle $J_{SC,p,t}$ von der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,b,1}$, die durch die Bias-Beleuchtung in der stärkeren Subzelle 1 erzeugt wird. Während die $J_{SC,p,1}$, $J_{SC,p,2}$ und $J_{SC,p,t}$ über Gleichung (5.27) proportional zur messbaren EQE der Subzellen und der Tandemsolarzelle sind, ist $J_{SC,b,t}$ nach Gleichung (3.7) proportional zur Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung. Man erhält also insbesondere die Abhängigkeit der EQE der Tandemsolarzelle von der Intensität der Bias-Beleuchtung. Trägt man diese grafisch auf, ergibt sich der Punkt minimal notwendiger Bestrahlungsstärke dort, wo sich $J_{SC,p,t}$ einem der Subzellströme $J_{SC,p,1}$ oder $J_{SC,p,2}$ angenähert hat (Abb. 5.7).

Eine solche Simulation gibt über zwei wesentliche Punkte Aufschluss. Zum einen bestätigt sie die häufig in EQE -Messungen gemachte Beobachtung, dass die Bias-Beleuchtung wesentlich heller eingestellt sein muss, als das modulierte Messlicht. In der hier gezeigten Rechnung übersteigt der Strom durch die Bias-Beleuchtung den Strom durch das Messlicht um mehr als drei Größenordnungen. Die einfache Annahme, dass die Bias-Beleuchtung in einer der Subzellen lediglich einen Ladungsträgerüberschuss erzeugen muss, kann hier als unzureichend belegt werden. Beim Experimentieren mit den Subzellparametern in dieser Simulation erkennt man vielmehr, dass die eigentlich Form der Subzell- JU -Kennlinien entscheidend die minimal notwendige Bias-Beleuchtung bestimmt. Zum anderen erkennt man, dass die Konkurrenz der Subzellen um das Licht der Bias-Beleuchtung einen großen Einfluss auf die Annäherung von $J_{SC,p,t}$ an $J_{SC,p,1}$ oder $J_{SC,p,2}$ ausübt. Dieser Übergang findet bei wesentlich geringeren Bias-Beleuchtungsintensitäten statt, wenn tatsächlich nur eine der beiden Subzellen Licht der Bias-Beleuchtung absorbiert ($J_{SC,b,2}/J_{SC,b,1} = 0$). Je mehr Strom jedoch auch in der zu messenden Sub-

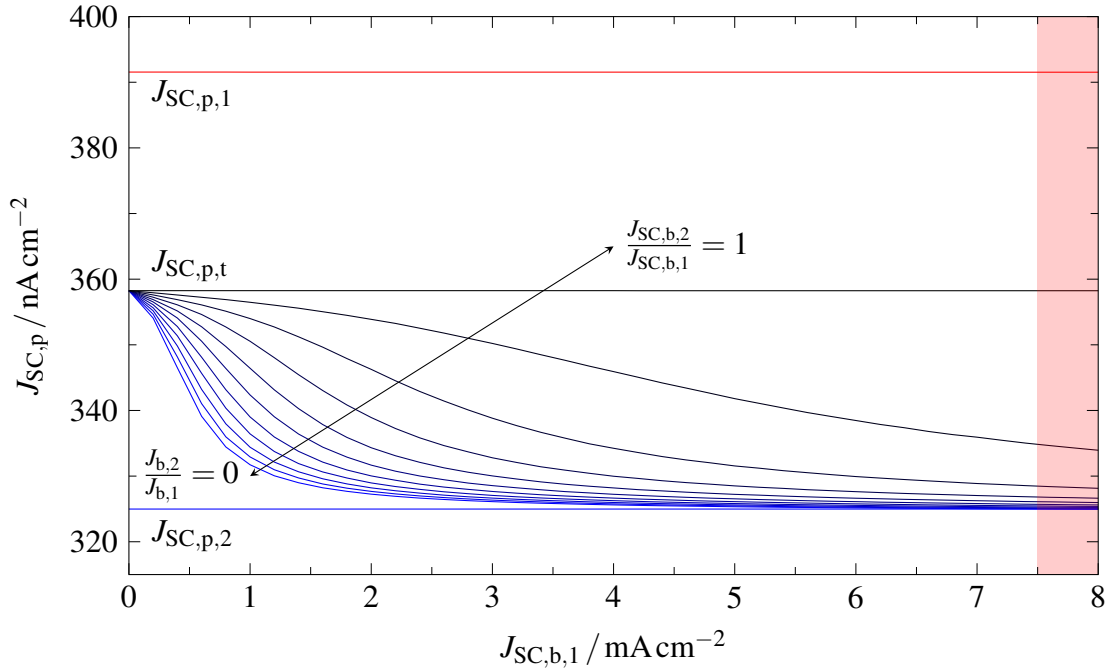


Abbildung 5.7: Simulation der Kurzschlussstromdichten während der *EQE*-Messung. $J_{SC,b,1}$ verhält sich proportional zur Bestrahlungsstärke der Bias-Beleuchtung und die Kurzschlussstromdichten $J_{SC,p,1}$, $J_{SC,p,2}$ und $J_{SC,p,t}$ sind proportional zu den jeweiligen *EQEs*. Dadurch lässt sich mithilfe dieser Simulation erkennen, wie sich abhängig von der Bias-Beleuchtung die *EQE* der Tandemsolarzelle an die *EQE*₂ annähert, die der schwächer beleuchteten Subzelle entspricht. Als Modellparameter wurden für beide Subzellen $n_D = 3,5$, $R_s = 3 \Omega \text{ cm}^2$, $R_{sh} = 1,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ und $J_0 = 4 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ verwendet. Diese Werte wurden zuvor mithilfe einer PTB7:PC₇₁BM-Einzelsolarzelle ermittelt.

zelle durch die Bias-Beleuchtung generiert wird, desto langsamer geht dieser Übergang vonstatten ($J_{SC,b,2}/J_{SC,b,1} \rightarrow 1$). Beachtet werden muss an dieser Stelle auch, dass eine gewisse Selektivität der Bias-Beleuchtung mindestens benötigt wird, da ansonsten dieser Übergang erst bei so hohen Bestrahlungsstärken stattfindet, dass die Bias-Beleuchtung einen höheren Strom generieren würde, als das AM1.5-Normspektrum (Abb. 5.7, roter Bereich).

Um diese Simulation auf eine konkrete Messung beziehen zu können, muss zusätzlich die Proportionalität zwischen den errechneten Kurzschlussstromdichten und der entsprechenden Bestrahlungsstärke durch das Messlicht beziehungsweise die Bias-Beleuchtung bekannt sein. Eine Möglichkeit der Abschätzung dieses Zusammenhangs ist die optische Simulation der Tandemsolarzelle mittels Transfer-Matrix-Methode und die Abschätzung der internen Quanteneffizienz aus Referenzbauteilen.

An dieser Stelle noch nicht berücksichtigt, aber durchaus wichtig, ist die Intensitätsabhängigkeit von R_{sh} . Wie in vielen Messungen an organischen Solarzellen beobachtet werden kann, nimmt die Steigung der *JU*-Kennlinien in Sperrrichtung mit zunehmender Bestrahlungsstärke zu. Dies führt zu einer Abnahme von R_{sh} im Ergebnis des Fits. Um auch diesen Effekt in

der Simulation zu berücksichtigen, kann man wie Si et al. die Abhängigkeit von R_{sh} von der Bestrahlungsstärke durch eine lineare Gleichung annähern.[126]

5.5 Schlussfolgerungen aus der Modellierung

Aus der gesamten Modellierung der *EQE*-Messung an organische Tandemsolarzellen lassen sich ein paar wesentliche Schlüsse ziehen. Einige, wie die letzten beiden aufgeführten Punkte, sind in der Literatur seit Längerem bekannt und wurden auch in der Ausarbeitung der Standardmethoden der ASTM International und der IEC berücksichtigt.[126, 18, 132, 127] Andere hingegen, insbesondere die ersten Punkte, konnten durch das aufgestellte Modell zum ersten Mal erklärt werden.

- Anders als oft angenommen, folgt die *EQE* der Tandemsolarzelle ohne Bias-Beleuchtung nicht zwingend der jeweils kleineren Subzell-*EQE*. Dieses Verhalten hängt von der Bestrahlungsstärke des Messlichts ab und ist kein Messartefakt.
- Erst durch die Verwendung einer Bias-Beleuchtung nimmt die Tandem-*EQE* einen definierten Verlauf an, der auch durch andere Messaufbauten reproduziert werden kann.
- Die Verwendung einer Bias-Beleuchtung ist auch wichtig, wenn man nicht gezielt eine Subzelle stärker ansprechen möchte, um die *EQE* der anderen zu bestimmen. In diesem Fall bietet sich eine breitbandige Bias-Beleuchtung an.
- Die Verwendung einer selektiven Bias-Beleuchtung erlaubt die Messung der *EQE* der Subzelle, die durch diese Beleuchtung weniger Strom erzeugt. Jedoch ist diese *EQE* um einen wellenlängenunabhängigen Faktor erhöht.
- Die notwendige Bestrahlungsstärke dieser Bias-Beleuchtung hängt stark von der Konkurrenz der Subzellen um deren Licht ab. Sie muss zudem wesentlich stärker sein als die Beleuchtung durch das Messlicht.
- Eine Bias-Spannung wird bei selektiver Beleuchtung zwingend benötigt, da insbesondere bei organischen Solarzellen die *EQE* sonst überschätzt werden würde.
- Durch das Anlegen der erwarteten Leerlaufspannung $U_{OC,1}$, der stärker durch die Bias-Beleuchtung angesprochenen Subzelle, wird die EQE_2 leicht unterschätzt. Wird stattdessen jedoch keine Bias-Spannung angelegt und die Tandemsolarzelle im Kurzschluss betrieben, kommt es zu einer Überschätzung der EQE_2 .

6 Wirkungsgrad auf Basis der EQE der Subzellen

Wie zuvor schon herausgearbeitet wurde, besteht bei der Verwendung der standardisierten Messmethoden zur Bestimmung des Wirkungsgrads von Tandemsolarzellen das größte Problem darin, dass die spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke der verwendeten Lichtquelle nicht dem AM1.5-Standardspektrum entspricht. Um die spektrale Fehlanpassung zu korrigieren, müssen die gemessenen Stromdichten um einen spektralen Korrekturfaktor M_S nach Gleichung (4.5) korrigiert werden. Die Herausforderung bei der Bestimmung von M_S besteht im Gegensatz zu Einzelsolarzellen darin, dass die *EQE*s der Subzellen bestimmt werden müssen, die jedoch in der Regel nicht direkt elektrisch kontaktiert werden können. Stattdessen wird während der *EQE*-Messung eine möglichst selektive Bias-Beleuchtung verwendet, die dazu führt, dass der messbare Strom durch die Subzelle begrenzt wird, die unter dieser Beleuchtung den kleineren Strom generiert. Da der Strombeitrag durch diese Bias-Beleuchtung während der *EQE*-Messung durch den Lock-In-Verstärker wieder herausgefiltert wird, kann aus dem übrigbleibenden Beitrag, der vom modulierten monochromatischen Messlicht generiert wird, direkt die *EQE* dieser Subzelle berechnet werden. Beachtet werden muss jedoch, dass diese gemessene *EQE* größer ist als die tatsächliche *EQE* der Subzelle, da über der Subzelle während der *EQE*-Messung eine negative Spannung U_{int} abfällt. Um diesen Effekt zu kompensieren, muss an die Tandemsolarzelle eine Bias-Spannung U_{bias} angelegt werden. Die standardisierten Messmethoden der ASTM International und der IEC sehen vor, dass die Bestrahlungsstärke der Bias-Beleuchtung auf die Subzelle, deren *EQE* gemessen werden soll, vergleichbar zur Bestrahlungsstärke durch das AM1.5-Normspektrum ist. Die andere Subzelle muss selektiv stärker beleuchtet werden, mindestens jedoch so stark, dass eine weitere Erhöhung der Intensität zu keiner Veränderung der messbaren *EQE* führt.[18, 127] Ebenso soll die erwartete Leerlaufspannung $U_{\text{OC},1}$ der Subzelle die stärker beleuchtet wird, an die Tandemsolarzelle angelegt werden, um die Spannung $-U_{\text{int}}$ zu kompensieren.

Wie jedoch schon in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, kann nicht in jeder Messung diese Sättigung der messbaren *EQE* beobachtet werden, mit der sich die minimal notwendige Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung bestimmen lässt. Insbesondere spielen hier bei organischen Tandemsolarzellen auch andere intensitätsabhängigen Effekte mit hinein. Aber auch bei der Messung von Homo-Tandemsolarzellen gestaltet sich die Wahl der Bias-Beleuchtung E_b schwierig, da hier kein spektraler Bereich existiert, in dem eindeutig nur eine der Subzellen Licht absorbiert. Ebenso wurde in der Modellierung der *EQE*-Messung im vorangegangenen Kapitel gezeigt, dass die tatsächlich benötigte Bias-Spannung nicht genau $U_{\text{OC},1}$ entspricht. Für

die Wahl beider Parameter E_b und $U_{OC,1}$ wurden im Rahmen dieser Dissertation neue Methoden entwickelt, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Durch die Verwendung dieser neuen Methoden lässt sich die EQE der Subzellen genauer bestimmen, was am Ende zu einer genaueren Bestimmung des Wirkungsgrads der Tandemsolarzellen führt.

6.1 Bestimmung der Bias-Beleuchtung

Die Wahl der richtigen Bias-Beleuchtung und ihrer Bestrahlungsstärke ist der Ausgangspunkt für die Bestimmung der EQE s der Subzellen. Wenn aus den oben genannten Gründen diese Wahl nicht eindeutig getroffen werden konnte, war die Messung der entsprechenden Tandemsolarzelle bisher nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Methoden entwickelt, die in solchen Fällen zu einem guten Ergebnis führen. Die erste Methode beruht auf den 3-Terminal-Tandemsolarzellen mit zusätzlichem Mittenkontakt, die ebenfalls eine Entwicklung dieser Dissertation sind. Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt, kann so passend zu einer organischen Tandemsolarzelle eine Tandemsolarzelle mit einem dritten Mittenkontakt gefertigt werden, die sich optisch und elektrisch nicht von der zu messenden Probe unterscheidet. Der Mittenkontakt erlaubt die separate Messung der Subzellen, die dann wiederum Aufschluss über die notwendige Bias-Beleuchtung gibt. Mit der zweiten Methode kann direkt aus Impedanzmessungen an den Tandemsolarzellen auf eine geeignete Bias-Beleuchtung geschlossen werden.

6.1.1 Mithilfe von Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt

Die Möglichkeit, einen dritten Mittenkontakt in die Tandemsolarzellen einzubauen, hat schon im vorangegangenen Kapitel die Möglichkeit eröffnet, einzelne Aspekte des ausgearbeiteten Modells mit Messdaten zu belegen. Da mit der hier entwickelten Methode aber nicht nur einfach ein weiterer elektrischer Kontakt in die Solarzelle eingebaut wird, sondern dieser auch keinerlei Veränderung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Tandemsolarzelle mit sich bringt, können die Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt ebenso als Referenzbauteile für normale Tandemsolarzellen herangezogen werden.

Die Messung der EQE der Subzellen der Tandemsolarzelle erfolgt mit der in Abbildung 3.9a und b dargestellten Kontaktierung. Da so die Subzelle ohne Einfluss der anderen gemessen werden kann, kann diese Messung wie an einer Einzelsolarzelle durchgeführt werden. Es wird keine spektral selektive Bias-Beleuchtung benötigt und auch keine Bias-Spannung. In Abbildung 6.1 ist das Ergebnis einer EQE -Messung an einer Hetero-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt zu sehen. Kontaktiert wurde hier die untere PTB7:PC₇₁BM-Subzelle wie in Abbildung 3.9a dargestellt. Misst man darauffolgend die EQE der Tandemsolarzelle ($EQE_t(\lambda)$) mit einer 780 nm-LED als Bias-Beleuchtung, die in eben dieser Subzelle weniger Strom erzeugt (Subzelle 2), als in der anderen, so erkennt man eine deutliche Abhängigkeit von $EQE_t(\lambda)$ von der Bestrahlungsstärke E_b der Bias-Beleuchtung (Abb. 6.1). Ab einer gewissen Höhe von E_b , kann

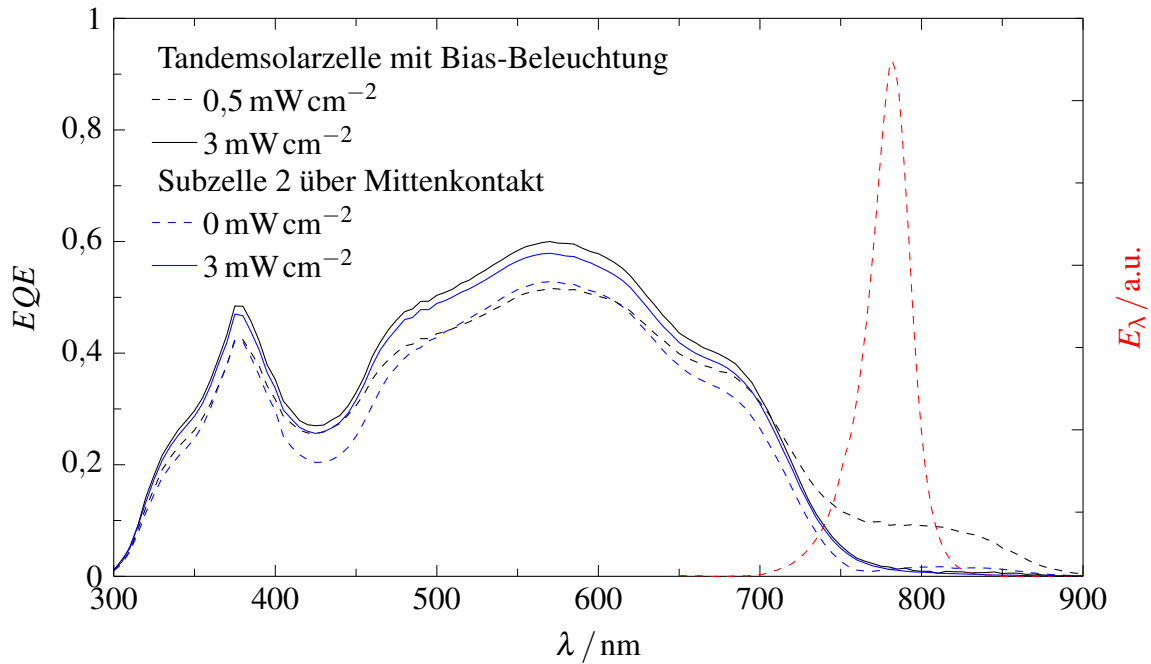


Abbildung 6.1: EQE einer Hetero-Tandemsolarzelle mit einer 780 nm-LED als Bias-Beleuchtung, wodurch sich diese mit steigender Intensität an die EQE der Subzelle 2 annähert. Als Referenz ist die EQE der Subzelle 2 einer optoelektronisch identischen 3-Terminal-Tandemsolarzelle gezeigt, die über deren Mittenkontakt direkt gemessen wurde. Aus dem Vergleich beider EQE s lässt sich erkennen, ab wann bei der ersten die Bias-Beleuchtung hell genug eingestellt ist.

man jedoch feststellen, dass sich $EQE_t(\lambda)$ von der zuvor gemessenen $EQE_2(\lambda)$ nur noch um einen wellenlängenunabhängigen Faktor unterscheidet ($EQE_t(\lambda) = k \cdot EQE_2(\lambda)$). Dies erfüllt die Wellenlängenunabhängigkeit aus Gleichung (5.46) aus der Modellierung und zeigt, dass E_b hoch genug eingestellt ist. In der in Abbildung 6.1 dargestellten Messung war dieser Punkt ab einer Bestrahlungsstärke von rund 3 mW cm^{-2} erreicht.

Ebenfalls in Abbildung 6.1 gezeigt ist eine Messung, bei der die selektive Bias-Beleuchtung mit 3 mW cm^{-2} auch während der Messung von $EQE_2(\lambda)$ über den Mittenkontakt verwendet wurde. Auf den ersten Blick macht das wenig Sinn und man erkennt eindeutig, dass das erwartungsgemäß zu keiner Veränderung der Form der EQE führt. Man erkennt jedoch eine deutliche Veränderung der Höhe der EQE . Dies kann zurückgeführt werden auf eine veränderte Ladungsträgerinteraktion aufgrund der höheren Bestrahlungsstärke und der damit höheren Ladungsträgerdichte im Bauteil. Da diese Effekte aber rein elektrischer Natur sind, zeigt diese Anhebung oder Absenkung der EQE auch keine Wellenlängenabhängigkeit. Der eben angeführte Faktor k zwischen $EQE_2(\lambda)$ und $EQE_t(\lambda)$ setzt sich also bei realen Messungen aus einem Beitrag, hervorgerufen durch $-U_{\text{int}}$, und einem Beitrag, der durch die veränderte Ladungsträgeranzahl entsteht zusammen. Verwendet man auch bei der Messung über den Mittenkontakt die Bias-Beleuchtung, so wird der letztere Beitrag eliminiert und der Unterschied zwischen $EQE_2(\lambda)$

und $EQE_t(\lambda)$ wird alleine durch $-U_{\text{int}}$ bestimmt. Bei der Feststellung der minimalen Bestrahlungsstärke der Bias-Beleuchtung nach der hier beschriebenen Methode stören diese Effekte jedoch nicht, da lediglich festgestellt werden muss, dass sich die beiden EQE s nur um einen wellenlängenunabhängigen Faktor unterscheiden.

Prinzipiell kann man mit dieser Methode noch ein Stück weiter gehen und anstelle die Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt nur als Referenz zu verwenden, kann man die gesamten EQE -Messungen an ihnen durchführen. Der Nachteil ist, dass so am Ende der spektrale Korrekturfaktor M_S nicht mehr anhand der zu messenden Probe selbst bestimmt wird. Man kann an dieser Stelle in Frage stellen, ob auf diese Weise die Rückführbarkeit auf das Primärnormal unterbrochen wird. Der große Vorteil dieser Variante ist jedoch, dass man die Solarzelle während dieser Messung mit einer Lichtquelle beleuchten kann, die annähernd das AM1.5-Normspektrum bereitstellt und die Tandemsolarzelle so genau im richtigen Arbeitspunkt betrieben wird. Dadurch lassen sich Messfehler beispielsweise durch eine veränderte Ladungsträgerdynamik vollständig ausschließen. In Abbildung 6.2 ist eine solche Messung an einer PTB7:PC₇₁BM-Homo-Tandemsolarzelle gezeigt. Als Bias-Beleuchtung wurde hier der Xenon-Solarsimulator verwendet, mit dem Aufbau wie er in Abbildung 3.14a gezeigt ist. Die durch den längeren optischen Weg abgeschwächte Bestrahlungsstärke durch den Solarsimulator betrug rund $1/3$ der Bestrahlungsstärke der AM1.5-Normspektrums. Jedoch konnte in intensitätsabhängigen Messungen an derselben Probe gezeigt werden, dass sie sich unter dieser Beleuchtung exakt gleich verhält und somit die Messung nicht aufgrund der kleineren Bestrahlungsstärke verfälscht wurde.

Eine solche Messung konnte im Rahmen dieser Dissertation zum ersten Mal durchgeführt werden, wodurch zum ersten Mal auch Einblicke in das Zusammenspiel der Subzellen in einer Homo-Tandemsolarzelle möglich waren. Wie man in Abbildung 6.2 erkennt, zeigen die beiden Subzellen, obwohl sie in diesem Bauteil bis hin zur Schichtdicke identisch aufgebaut sind, eine durchaus unterschiedliche EQE . Die Ursache dafür ist in den Dünnschichtinterferenzen zu suchen, die die gesamte optische Feldverteilung im Bauteil prägen. In Anlehnung an die, als optisch komplementär bezeichneten Absorberschichten einer Hetero-Tandemsolarzelle, würde sich hier die Bezeichnung als quasi-komplementäre EQE eignen. Erst diese Beobachtung ließ den Schluss zu, dass auch Homo-Tandemsolarzellen ohne Mittenkontakt nach der Standardmethode mit spektral selektiver Bias-Beleuchtung vermessen werden können. Als die eigene Publikation zu diesen Beobachtungen geschrieben war, veröffentlichten auch Timmreck et al. ihre erste EQE -Messung an Homo-Tandemsolarzellen.[137] Da ihre Bauteile über keinen zusätzlichen Mittenkontakt verfügen, bedienten sie sich dabei optischer Simulationen, um die richtige Wellenlänge für die notwendige Bias-Beleuchtung zu finden.

Durch die Messung in Abbildung 6.2 stellt man zudem fest, dass sich auch bei der Verwendung von breitbandiger Bias-Beleuchtung die EQE der Tandemsolarzelle zwischen den EQE s der Subzellen befindet. Da Tandemsolarzellen meist in die Richtung optimiert werden, dass die Kurzschlussstromdichten der beiden Subzellen unter dem AM1.5-Normspektrum übereinstim-

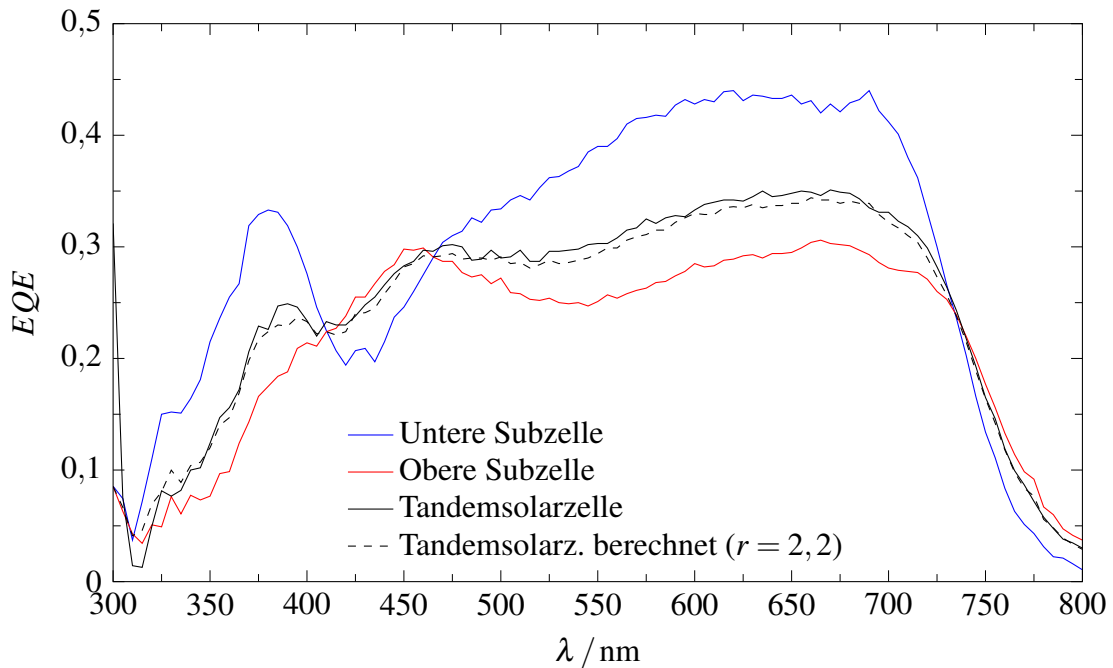


Abbildung 6.2: EQE s einer Homo-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt, gemessen mit dem Xenon-Solarsimulator als Bias-Beleuchtung. Der Vorteil einer solchen Messung ist, dass sich durch diese Beleuchtung beide Subzellen annähernd im selben Arbeitspunkt befinden wie unter dem AM1.5-Normspektrum. Bei dieser Beleuchtung liegt die EQE der Tandemsolarzelle zwischen den EQE s der Subzellen, was sich mit der Gleichung (5.40) erklären lässt.

men, lässt sich die EQE -Messung unter einer Bias-Beleuchtung, am ehesten nach der Gleichung (5.40) für annähernd gleiche Subzellströme beschreiben. Da die Messung hier an Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt durchgeführt wurde, lassen sich auch die gesamten JU -Kennlinien der Subzellen direkt bestimmen. Ermittelt man deren Steigungen m_1 und m_2 im Kurzschluss unter der verwendeten Bias-Beleuchtung, so lässt sich r leicht ausrechnen. Die sich ergebende berechnete EQE der Tandemsolarzellen ist ebenfalls in Abbildung 6.2 dargestellt und stimmt sehr gut mit der direkt gemessenen $EQE_t(\lambda)$ überein.

6.1.2 Mithilfe von Impedanzanalysen

Da es einen gewissen Aufwand bedeutet zu jeder Tandemsolarzelle noch ein Referenzbauteil mit zusätzlichem Mittenkontakt herzustellen und es bei einigen Bauteilen mit einer anderen Rekombinationszone auch nicht ohne weiteres möglich ist, zielt die folgende Methode darauf ab, die minimal notwendige Bias-Beleuchtung ohne eine solche Referenz abzuschätzen.

Wie schon in der Modellierung in Abschnitt 5.2.2 gezeigt, liegt über der schwächer beleuchteten Subzelle eine negative Spannung U_{int} an, wenn die Tandemsolarzelle sich im Kurzschluss befindet (Gleichung (5.24)). Um die EQE dieser Subzelle korrekt zu messen, muss deshalb während der EQE -Messung eine Bias-Spannung U_{bias} angelegt werden. Diese Spannung lässt

sich bei Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt leicht durch eine Messung der JU -Kennlinien bestimmen. Sie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle mit der stärker beleuchteten Subzelle 1 (Abb. 2.6, (B)). Es wurde aber auch gezeigt, dass bei einer sehr schwachen Beleuchtung, auch wenn sie spektral eine der Subzellen bevorzugt, eher die Lösung für annähernd gleiche Subzellströme die richtige Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle wiedergibt. In diesem Fall ergibt sich aber keine Spannung $-U_{\text{int}}$, die über einer der Subzellen abfällt (s. Gleichung (5.15)). Dementsprechend ist hier $U_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$. Interessant ist nun der Übergang zwischen beiden Fällen, der sich mit zunehmender Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung einstellen muss. Mithilfe der Simulation in Abschnitt 5.4 wurde schon gezeigt, wie sich durch diesen Übergang die Kurzschlussstromdichte und damit auch die EQE der Tandemsolarzelle an die der schwächer beleuchteten Subzelle EQE_2 annähert. Durch das Messen der JU -Kennlinien der Hetero-Tandemsolarzelle für verschiedene Intensitäten einer spektral sehr selektiven Beleuchtung durch eine 780 nm-LED sieht man, dass es für U_{bias} ebenso ein Übergangsverhalten gibt (Abb. 6.3a). Verbindet man alle Schnittpunkte zwischen der JU -Kennlinien der Tandemsolarzelle und der stärker beleuchteten PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle (Subzelle 1), so lässt sich die Kurve konstruieren, die im folgenden als Spannungssättigung bezeichnet wird. Sie beginnt im Dunkeln bei $U_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ und nähert sich immer weiter $U_{\text{OC},1}$ an, bis sie kurz vorher sättigt. Diese Sättigung geht einher mit dem Übergang, der in der Simulation beobachtet wurde und damit auch mit dem Übergang der EQE der Tandemsolarzelle zur EQE_2 der Subzelle.

An den Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt lässt sich die Spannung U_{bias} auch direkt messen, indem man wie in Abbildung 3.9 die Sense-Leitungen mit der schwächer beleuchteten Subzelle verbindet und eine Spannung von 0 V vorgibt. Die Spannung, die zum Einregeln vom Messgerät von außen auf die Tandemsolarzelle gegeben wird, entspricht dann genau U_{bias} . In Abbildung 6.3b ist so eine Messung an derselben Hetero-Tandemsolarzelle für die gleiche Beleuchtung wie in Abbildung 6.3a dargestellt. Da aus diesen Messdaten noch nicht so leicht die Sättigung erkannt werden kann, da sich die Leerlaufspannung $U_{\text{OC},1}$ an die sich U_{bias} annähert, selbst mit der Bestrahlungsstärke E_b erhöht, ist zusätzlich das Verhältnis $U_{\text{bias}}/U_{\text{OC},1}$ abgebildet. $U_{\text{OC},1}$ wurde dazu aus den entsprechenden JU -Kennlinien bestimmt. Man erkennt, dass ab ungefähr 2 mW cm^{-2} , spätestens aber ab 3 mW cm^{-2} sich die beiden Spannungen nicht weiter annähern und U_{bias} gesättigt ist. Genau ab diesem Punkt hat die Form der EQE der Tandemsolarzelle endgültig die Form der PTB7-PC₇₁BM-Subzelle (Subzelle 2) angenommen. Die hier gezeigten Messungen wurden an den selben Bauteilen durchgeführt, wie die in Abbildung 4.1 gezeigten EQE -Messungen, die sehr gut mit diesen Ergebnissen übereinstimmen, da hier ab einer Bestrahlungsstärke von 3 mW cm^{-2} die EQE der Tandemsolarzelle die Form von EQE_2 angenommen hat.

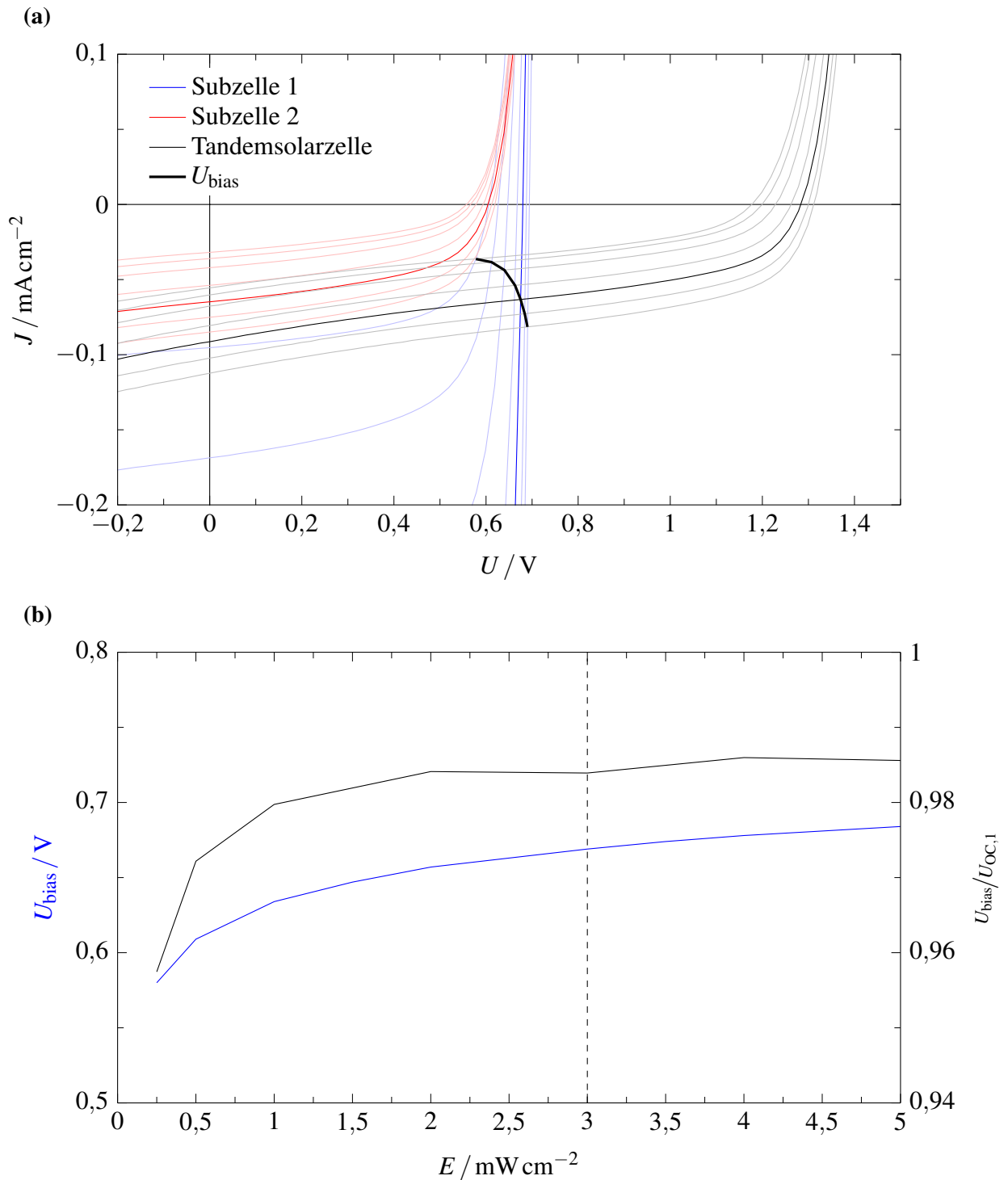


Abbildung 6.3: a) JU -Kennlinien einer Hetero-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt, gemessen für verschiedene Bestrahlungsstärken einer 780 nm-LED. Aus dem Schnittpunkt der JU -Kennlinie der stärker beleuchteten PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle mit der der Tandemsolarzelle kann die Spannung U_{bias} ermittelt werden. Diese steigt mit der Bestrahlungsstärke an. b) Aus dieser Abhängigkeit lässt sich die Sättigung von U_{bias} ab einer bestimmten Bestrahlungsstärke beobachten, insbesondere wenn man das Verhältnis zur Leerlaufspannung $U_{\text{OC},1}$ aufträgt. Der Punkt dieser Sättigung von U_{bias} entspricht der minimal notwendigen Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung während der EQE -Messung.

Schafft man es also mit einer Messmethode, diese Spannungssättigung auch an Tandemsolarzellen ohne Mittenkontakt zu beobachten, so erhält man einen sicheren Nachweis über die minimal notwendige Bestrahlungsstärke der gewählten Bias-Beleuchtung.

Nach dem Impedanzmodell, das in der Einleitung in Abschnitt 3.8 hergeleitet wurde, zeigen die Größen, die mit einer solchen Messung bestimmt wurden eine Spannungsabhängigkeit. Der folgende Ansatz zielt darauf ab genau diese auszunutzen, um eine Sättigung von U_{bias} zu erkennen, ohne sie direkt messen zu müssen. In dem Impedanzmodell nach Gleichung (3.36) ist zunächst noch der parasitäre serielle Widerstand R_s enthalten. Solange man aber während der Messung sicher stellen kann, dass $|Z| \gg R_s$ ist, lässt sich dieser Anteil vernachlässigen.

$$Z(\omega, U, E) = R_s + \frac{R_D(U, E)}{1 + j\omega C_D(U)R_D(U, E)} \approx \frac{R_D(U, E)}{1 + j\omega C_D(U)R_D(U, E)} \quad (6.1)$$

Aus den Fits der JU -Kennlinien, wie sie in Abschnitt 5.4 beschrieben sind, kann entnommen werden, dass R_s , welches identisch zum R_s im Ein-Dioden-Modell ist, im einstelligen Ω -Bereich liegt. Wie später zu sehen ist, liegen die gemessenen Impedanzen Z hingegen eher im Bereich einiger $k\Omega$. Trägt man den Real- (Z') und den negativen Imaginärteil (Z'') der gemessenen Impedanzen gegeneinander in einem Cole-Cole-Diagramm[138] auf, bilden sich die typischen Halbkreise aus (Abb. 6.4). Da sich eine organische Solarzelle nach Gleichung (6.1) durch einen einzelnen Prozess, also ein einzelnes RC -Glied beschreiben lässt, ist immer auch nur ein einzelner Halbkreis zu erkennen. Dieser erfüllt die folgende Kreisgleichung.

$$\left| \frac{R_D(U, E)}{2} - Z(\omega, U, E) \right| = \frac{R_D(U, E)}{2} \quad (6.2)$$

Das heißt, der Durchmesser, der sich am einfachsten auf der Z' -Achse ablesen lässt, entspricht $R_D(U, E)$ und ist damit abhängig von der Offsetspannung U , die während der Impedanzmessung angelegt wurde, und von der Bestrahlungsstärke E . In Abbildung 6.4 sind zwei entsprechende Messreihen für verschiedene U und E in zwei Cole-Cole-Diagrammen dargestellt. Der sich mit U und E verändernde Kreisradius bestätigt die getroffenen Annahmen über $R_D(U, E)$. Durch fitten dieser Daten mit dem Impedanzmodell aus Gleichung (6.1) lassen sich zusätzlich konkrete Werte für $R_D(U, E)$ und $C_D(U)$ bestimmen (Tabelle 6.1). Hier erkennt man, dass $C_D(U)$ sich nahezu nicht mit der Bestrahlungsstärke E , sondern hauptsächlich mit der angelegten Spannung U verändert, wie es dem hergeleiteten Impedanzmodell entspricht. Wenn es also darum geht, eine Spannungsänderung in der Tandemsolarzelle zu erkennen, ist $C_D(U)$ ein gutes Maß dafür. Die hier gezeigten Messungen wurden an Solarzellen mit den Absorbermaterialien PTB7:PC₇₁BM, PTB7-Th:PC₇₁BM und PDTP-DFBT:PC₆₁BM durchgeführt. In allen drei Fällen bestätigte sich das hier gezeigte Verhalten.

Der Scheitelpunkt der gezeigten Halbkreise, also der Punkt, an dem $Z' = -Z''$ ist, entspricht dem Messpunkt bei der charakteristischen Frequenz ω_c . Diese ist der Kehrwert der Zeitkon-

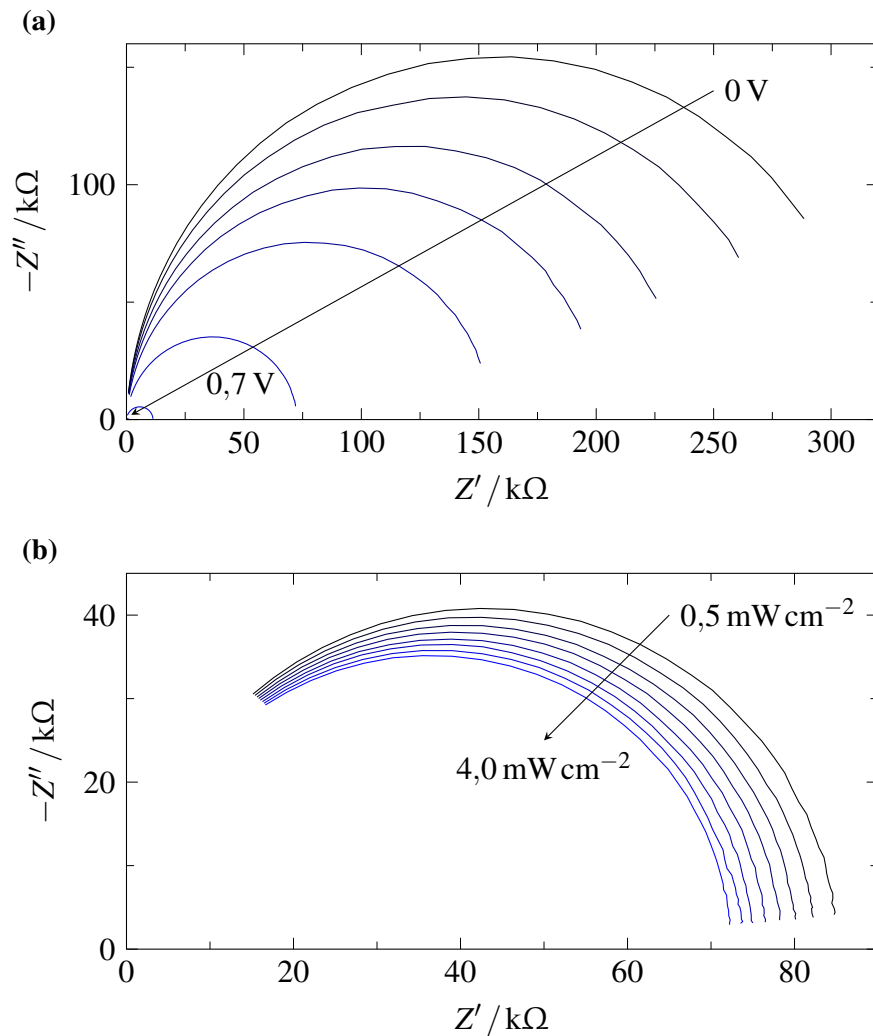


Abbildung 6.4: Impedanzdaten einer PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Einzelsolarzelle aufgetragen in einem Cole-Cole-Diagramm. a) Durch die Erhöhung der Offset-Spannung U sinkt der Kreisdurchmesser, der nach Gleichung (6.2) R_D entspricht. Die Bestrahlungsstärke der 780 nm-LED ist hier noch konstant bei 4 mW cm^{-2} . b) Hält man stattdessen U konstant und variiert die Bestrahlungsstärke, so sieht man, dass R_D auch ebenso von dieser abhängt.

(a)			(b)		
U / V	$R_D / \text{k}\Omega$	C_D / nF	$E / \text{mW cm}^{-2}$	$R_D / \text{k}\Omega$	C_D / nF
0	308	7,24	0,5	83,9	8,53
0,1	274	7,29	1	81,5	8,48
0,2	233	7,37	1,5	79,4	8,45
0,3	198	7,5	2	77,6	8,42
0,4	152	7,75	2,5	75,9	8,40
0,5	71,4	8,17	3	74,4	8,37
0,6	11,3	8,92	3,5	73,1	8,35
0,7	0,83	10,3	4	71,8	8,33

Tabelle 6.1: Fit der Impedanzdaten aus Abbildung 6.4 an das Modell nach Gleichung (6.1). a) Durch die Variation der angelegten Spannung U ändern sich sowohl R_D als auch C_D . b) Die Variation der Bestrahlungsstärke hingegen wirkt sich im Wesentlichen nur auf R_D aus.

stante τ_c des zugrunde liegenden Prozesses und kann mithilfe von Gleichung (6.1) wie folgt berechnet werden.

$$\omega_c = \frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{C_D(U)R_D(U, E)} \quad (6.3)$$

ω_c ist der entscheidende Parameter, wenn es darum geht, verschiedene Prozesse, wie die der seriell verschalteten Subzellen in einer Tandemsolarzelle, voneinander zu unterscheiden. Sind $\omega_{c,1}$ und $\omega_{c,2}$ von zwei verschiedenen Prozessen gleich, so bilden sie einen gemeinsamen Halbkreis im Cole-Cole-Diagramm an dem sich die Beiträge der einzelnen Prozesse nicht mehr unterschieden lassen. Rechnerisch addieren sich beide Prozesse in einer Tandemsolarzelle zu einer Gleichung, die wiederum die Kreisgleichung (6.2) erfüllt.

$$Z = Z_1 + Z_2 = \frac{R_{D,1}}{1 + j\frac{\omega}{\omega_{c,1}}} + \frac{R_{D,2}}{1 + j\frac{\omega}{\omega_{c,2}}} = \frac{R_{D,1} + R_{D,2}}{1 + j\frac{\omega}{\omega_{c,1}}} \quad (6.4)$$

Wie gut sich zwei Prozesse unterscheiden lassen, hängt also davon ab, wie stark $\omega_{c,1}$ und $\omega_{c,2}$ voneinander abweichen. Für den Fall von sehr weit auseinander liegenden $\omega_{c,1}$ und $\omega_{c,2}$ bilden sich zwei separate Halbkreise im Cole-Cole-Diagramm aus, an denen durch einen Fit nach dem folgenden Modell auch eine Bestimmung der Parameter der beider Prozesse möglich ist.

$$Z = \frac{R_{D,1}(U, E)}{1 + j\omega C_{D,1}(U)R_{D,1}(U, E)} + \frac{R_{D,2}(U, E)}{1 + j\omega C_{D,2}(U)R_{D,2}(U, E)} \quad (6.5)$$

Wie man an Gleichung (6.3) erkennen kann, wird bei organischen Solarzellen die charakteristische Frequenz glücklicherweise durch die angelegte Spannung und Beleuchtung beeinflusst.

Dadurch sollte es später möglich sein, in Tandemsolarzellen die Beiträge beider Subzellen sichtbar zu machen, um sie getrennt auswerten zu können.

Nach sehr vielen Versuchen in diese Richtung, bei der das hier vorgestellte Modell an Messungen an Tandemsolarzellen gefittet wurde, konnte zwar festgestellt werden, dass die messbaren Kapazitäten der beiden Subzellen $C_{D,1}(U)$ und $C_{D,2}(U)$ tatsächlich ein gutes Maß für die Spannungen bilden, die über den Subzellen abfallen, aber eine gezielte Auswertung wurde aus zwei Gründen erschwert: Zum einen wiesen die charakteristischen Frequenzen ω_c je nach Architektur und verwendeten Absorbermaterialien eine gewisse Verteilung auf. Dieses Verhalten organischer Solarzellen ist in der Literatur bekannt und wird im wesentlichen auf die Morphologie der Bulk-Heterojunction zurückgeführt.[99, 139] Folglich wird für den Fit häufig anstelle der Kapazität $C_D(U)$ ein Konstantphasenelement verwendet, welches diese Verteilung als einen extra Parameter berücksichtigt. Dadurch wird der Fit zwar besser, aber $C_D(U)$ nicht unbedingt genauer bestimmt. Problematisch ist dies, weil am Ende recht kleine Änderungen von $C_D(U)$ beobachtet werden müssen, um die anliegende Spannung genau zu bestimmen. Zum anderen sorgt eine spektral selektive Beleuchtung, wie sie hier untersucht werden soll, für sehr unterschiedlich große Impedanzen. Aufgrund der deutlich erhöhten Leitfähigkeit ist die Impedanz Z_1 der stärker beleuchteten Subzelle 1 um einige Größenordnungen kleiner als die Impedanz Z_2 der schwächer beleuchteten Subzelle. Dadurch wird der Beitrag von Z_1 zu einem großen Teil durch den Beitrag von Z_2 überdeckt, was die Auswertung den Fit erschwert.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde nach einer Methode gesucht, die gemessenen Impedanzen grafisch, also alleine durch die Gegenüberstellung der Messdaten, zu analysieren. Benötigt wird dazu eine Darstellung, aus der direkt auf die Spannung geschlossen werden kann, die an der Solarzelle anliegt. Möglich ist dies durch die Umrechnung der Messdaten in den Electric Modulus M . Diese Darstellungsform ist schon recht alt, aber selten verwendet. Im Forschungsbereich organischer Solarzellen fand sie bisher nur in einer einzelnen Veröffentlichung Erwähnung.[93] Die früheste Beschreibung konnte hingegen in der Veröffentlichung von McCrum et al. aus dem Jahre 1967 gefunden werden.[140] Dort wird M als Kehrwert der relativen Permittivität ϵ_r eingeführt. Daraus ergibt sich der folgende Zusammenhang zur Impedanz Z .

$$M(\omega, U, E) = j\omega C_0 Z(\omega, U, E) \quad (6.6)$$

Hierbei entspricht C_0 der Kapazität, die sich für $\epsilon_r = 1$ einstellen würde. Einfach gesprochen würde das der Kapazität der Solarzelle entsprechen, wenn man die Absorberschicht entfernt. Im Folgenden wird jedoch eine eigene leicht abgewandelte Definition des Electric Modulus verwendet, bei der die Multiplikation mit C_0 entfällt.

$$M(\omega, U, E) = j\omega Z(\omega, U, E) = \frac{j\omega R_D(U, E)}{1 + j\omega C_D(U) R_D(U, E)} \quad (6.7)$$

Die erste Konsequenz ist, dass M dadurch die etwas ungewöhnliche Einheit F^{-1} erhält. Der zweite und wesentliche Effekt ist, dass dieses M kein reiner Materialparameter mehr ist, sondern auch von der Geometrie der Bauteile beeinflusst wird. Das wird später hilfreich sein, wenn es darum geht, die Vergleichbarkeit von Messungen an verschiedenen Bauteilen nachzuweisen.

Berechnet man M nach dem zuvor hergeleiteten Impedanzmodell (6.1), kann man zeigen, dass auch M in einem Cole-Cole-Diagramm bei dem der Imaginärteil M'' gegenüber dem Realteil M' aufgetragen wird, wieder einen Halbkreis bildet. Dieser erfüllt die folgende Kreisgleichung.

$$\left| \frac{1}{2C_D(U)} - M(\omega, U, E) \right| = \frac{1}{2C_D(U)} \quad (6.8)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} M(\omega, U, E) = 0 \quad (6.9)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} M(\omega, U, E) = \frac{1}{C_D(U)} \quad (6.10)$$

Da der Radius dieses Kreises von $C_D(U)$ und damit praktisch nur von der Spannung U abhängt, ist hiermit eine Darstellung gefunden, in der Spannungsänderungen sofort erkannt werden können. Rechnet man die Messdaten aus Abbildung 6.4 mithilfe von Gleichung (6.7) nach M um, ist dieser Effekt leicht zu erkennen (Abb. 6.5). Während $C_D(U)$ mit zunehmender Spannung ansteigt und der Durchmesser des Halbkreises immer kleiner wird, hat die Bestrahlungsstärke E so gut wie keinen sichtbaren Einfluss.

So richtig ausgespielt wird dieser Vorteil, wenn man die Impedanz von Tandemsolarzellen unter selektiver Beleuchtung misst (Abb. 6.6). Während in der Darstellung der Impedanz auf den ersten Blick nur ein Halbkreis zu erkennen ist und man schnell schließen könnte, dass hier nur ein Prozess beobachtet wird, liegen in der Darstellung des Electric Modulus M zwei klar getrennte Prozesse vor. Beide lassen sich eindeutig je einer der Subzellen der Tandemsolarzelle zuordnen. Auch in der Darstellung der Impedanz Z lässt sich ein weiterer Prozess finden, jedoch verschwindet dieser nahezu aufgrund der deutlich erhöhten Leitfähigkeit (Vergrößerung in Abbildung 6.6a). Problematisch ist, dass dieser Prozess nicht unbedingt als Beitrag der stärker beleuchteten Subzelle erkannt wird, da in manchen Veröffentlichungen speziell beim Absorbermaterial P3HT:PC₆₁BM einer solchen Beobachtung auch andere Effekte zugeordnet werden.[99, 141, 142] Durch einen Fit dieser Daten lassen sich dennoch beide Beiträge trennen (Tabelle 6.2).

Dieser doch erstaunlich große Unterschied zwischen beiden Darstellungen lässt sich anhand von den Messdaten in Abbildung 6.7 recht gut veranschaulichen. Aufgetragen sind hier die Messpunkte $Z(\omega, U, E)$, wobei die Spannung konstant bei $U = 0\text{ V}$ gehalten wurde und ω und E variiert wurden. Verbindet man nun alle Punkte einer Bestrahlungsstärke E , erhält man den

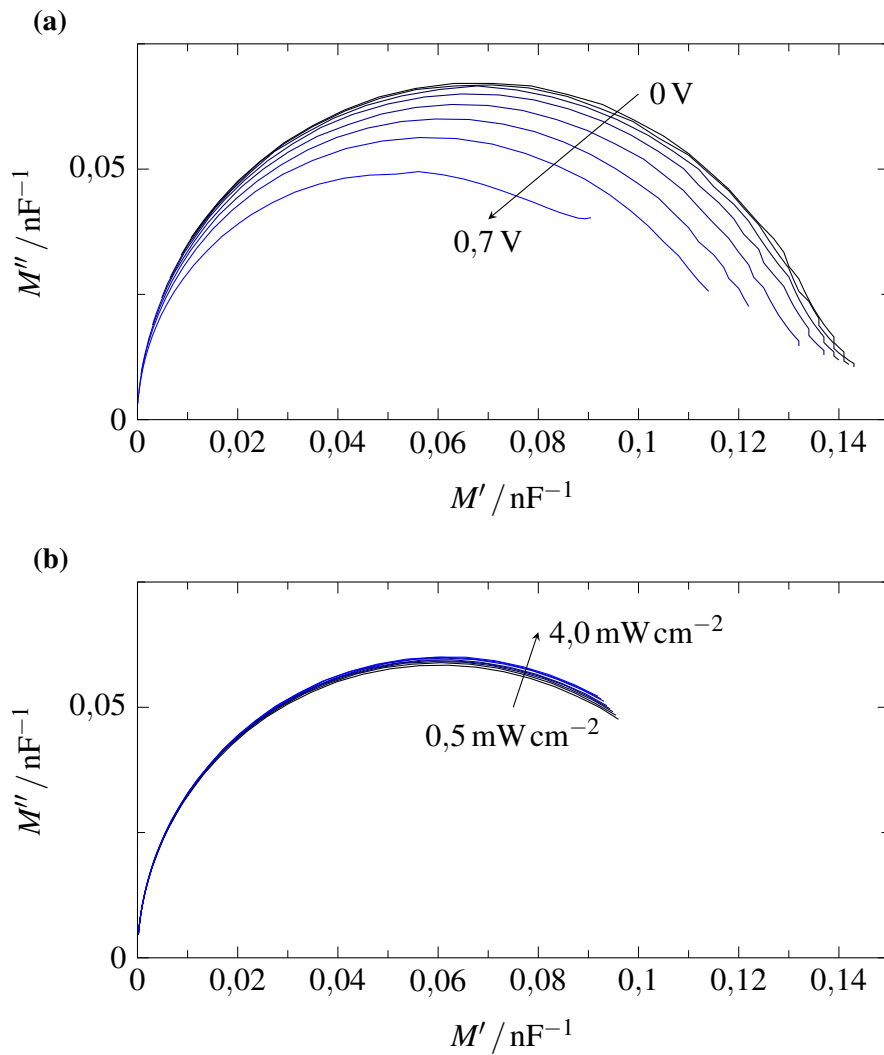


Abbildung 6.5: Electric Modulus-Darstellung der Impedanzdaten aus Abbildung 6.4 in einem Cole-Cole-Diagramm. a) In dieser Darstellung ändert sich durch die Variation der Spannung U der Kreisradius, der nach Gleichung (6.8) dem Kehrwert der Kapazität C_D entspricht. b) Eine Änderung der Bestrahlungsstärke wirkt sich hingegen nicht auf C_D aus.

U / V	$E / \text{mW cm}^{-2}$	$R_{D,1} / \text{k}\Omega$	$C_{D,1} / \text{nF}$	$R_{D,2} / \text{k}\Omega$	$C_{D,2} / \text{nF}$
0	4	175	6,95	0,66	4,62

Tabelle 6.2: Fit der Impedanzdaten aus Abbildung 6.6a nach Gleichung (6.5). Auffällig sind vor allem die großen Unterschiede zwischen $R_{D,1}$ und $R_{D,2}$, die in der Impedanzdarstellung für die unterschiedlich großen Beiträge der Subzellen sorgen. Anhand dieser Daten erkennt man aber auch, dass sich die charakteristischen Frequenzen beider Prozesse unter der selektiven Beleuchtung durch die 780 nm-LED stark unterscheiden.

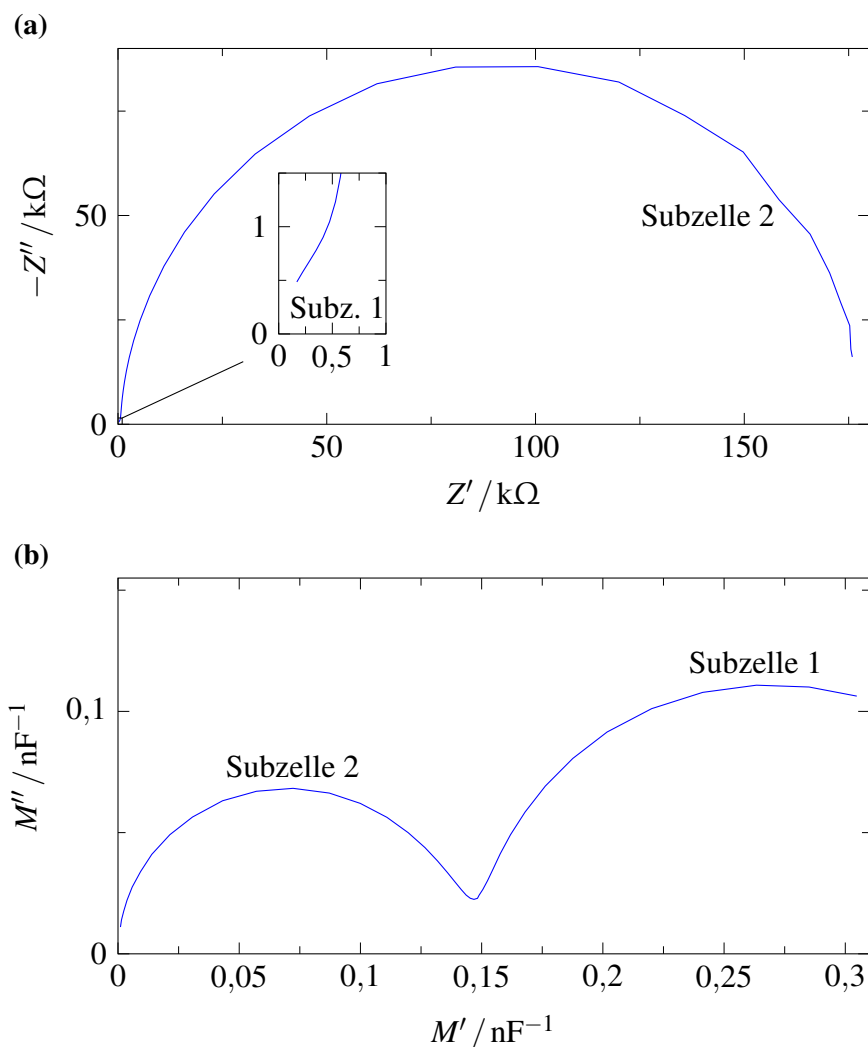


Abbildung 6.6: a) Impedanzdaten einer Hetero-Tandemsolarzelle in einem Cole-Cole-Diagramm. Die Beleuchtung durch die 780 nm-LED sorgt für einen sehr unterschiedlichen Beitrag beider Subzellen. Die Impedanz der stärker beleuchteten Subzelle 1 ist durch eine wesentlich größere Impedanz der schwach beleuchteten Subzelle 2 überlagert. b) In der Electric Modulus-Darstellung der selben Daten bilden beide Subzellen zwei klar unterscheidbare Halbkreise.

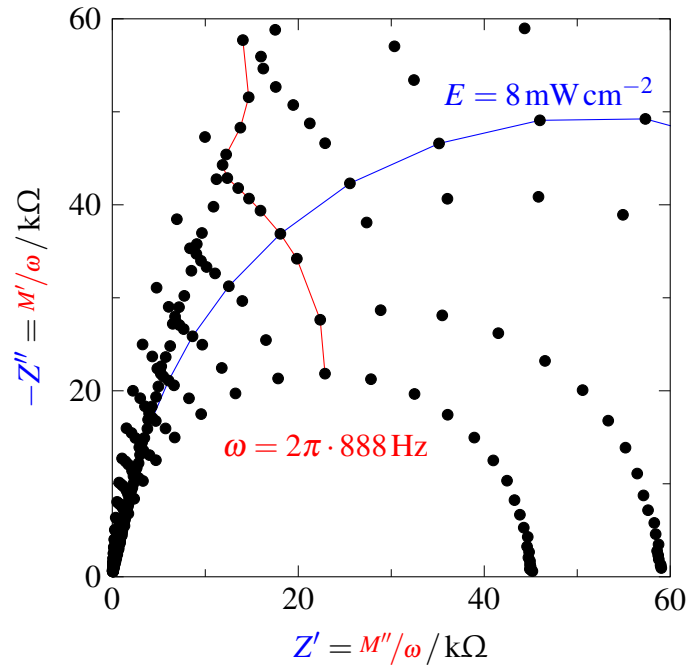


Abbildung 6.7: Impedanzdaten einer Hetero-Tandemsolarzelle unter verschiedenen Bestrahlungsstärken einer 627 nm-LED. Aus der Verbindung aller Punkte einer Frequenz ω lässt sich der Zusammenhang zum Electric Modulus M erkennen.

typischen Halbkreis in der Z -Darstellung. Verbindet man hingegen alle Punkte einer Frequenz ω , so erhält man die Darstellung des Electric Modulus. Dieser ist jedoch um einen Vorfaktor $1/\omega$ skaliert und um die Achse $Z' = -Z''$ gespiegelt.

$$M' + jM'' = j\omega Z' - \omega Z'' \quad (6.11)$$

$$Z' = \frac{M''}{\omega} \quad (6.12)$$

$$-Z'' = \frac{M'}{\omega} \quad (6.13)$$

Die Darstellung von Messdaten von Tandemsolarzellen als M in einem Cole-Cole-Diagramm bieten zwei entscheidende Vorteile. Zum einen lassen sich die Beiträge beider Subzellen deutlich voneinander abgrenzen. Zum anderen lassen sich über den Radius der beiden Halbkreise direkt Aussagen über die Spannungen an den Subzellen treffen.

Der Fall, dass beide Beiträge so unterschiedlich groß abgebildet werden wie in der Impedanzdarstellung, ist ausgeschlossen, da der maximale Kreisdurchmesser durch den Kehrwert der kleinstmöglichen Kapazität begrenzt ist. Nach dem hier vorgestellten Modell ist das die geometrische Kapazität C_{geo} , die sich einstellt, wenn man die Solarzelle in Sperrrichtung betreibt und so alle Ladungsträger aus der Absorberschicht ausräumt.

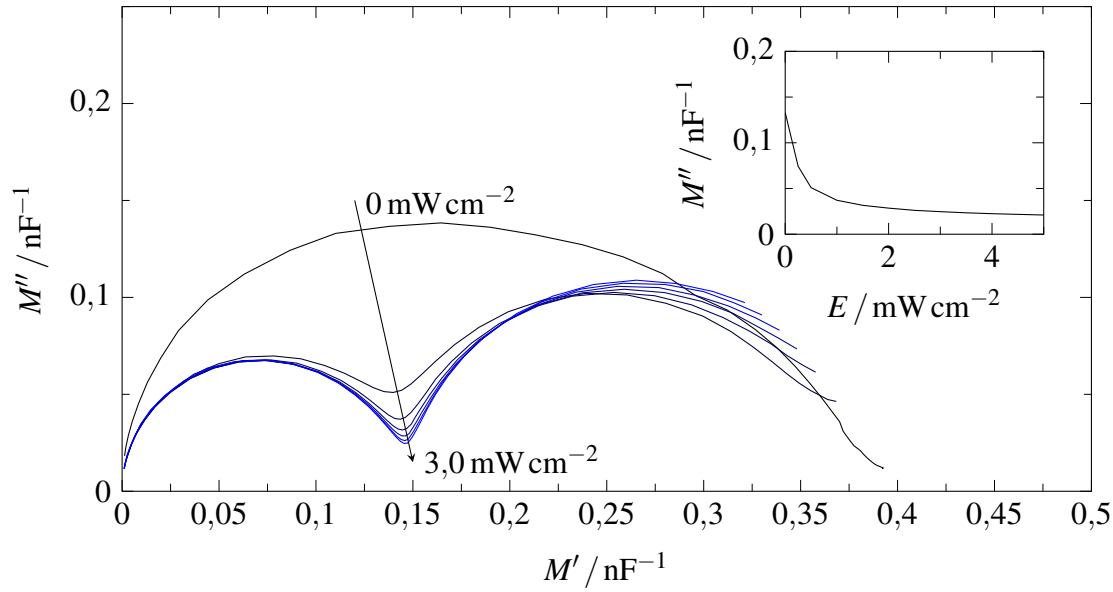


Abbildung 6.8: Impedanzdaten einer Hetero-Tandemsolarzelle unter ansteigende Bestrahlungsstärken einer 780 nm-LED. Die Kurven variieren zwischen 0 mW cm^{-2} und 3 mW cm^{-2} in $0,5 \text{ mW cm}^{-2}$ -Schritten. Man erkennt, dass sich spätestens ab 3 mW cm^{-2} eine Sättigung der Kurven einstellt. Dieser Punkt entspricht der minimal notwendigen Bestrahlungsstärke während der EQE-Messung. Noch deutlicher ist es in dem eingefügten Graph zu erkennen, in dem der Querschnitt des eingezeichneten Pfeils dargestellt ist.

Misst man nun den Electric Modulus M der Hetero-Tandemsolarzelle unter einer spektral selektiven Beleuchtung, so lässt sich mit steigender Bestrahlungsstärke E eine Sättigung der Spannungen an den Subzellen feststellen (Abb. 6.8). Während bei kleinen Intensitäten noch eine deutliche Änderung des Spektrums sichtbar ist, scheinen sich die Kurven bei höheren Intensitäten immer weniger zu verändern, bis schließlich ab circa 3 mW cm^{-2} keine Veränderung mehr beobachtet wird. Besonders deutlich wird dieses Verhalten, wenn man den immer tiefer werdenden Graben zwischen den beiden Halbkreisen beobachtet. Dessen Tiefe hängt direkt von dem Verhältnis der beiden charakteristischen Frequenzen $\omega_{c,1}$ und $\omega_{c,2}$ ab.

$$\frac{\omega_{c,1}}{\omega_{c,2}} = \frac{R_{D,2}C_{D,2}}{R_{D,1}C_{D,1}} \quad (6.14)$$

Findet keine Spannungsänderung mehr statt, nehmen $C_{D,1}$ und $C_{D,2}$ einen konstanten Wert an und das Verhältnis $C_{D,2}/C_{D,1}$ ändert sich nicht mehr. Ebenso ändern sich aber auch $R_{D,1}$ und $R_{D,2}$ eher mit der Spannung U , als mit der Bestrahlungsstärke E (Abb. 6.4). Nimmt U einen konstanten Wert an, ändern sich auch $R_{D,1}$ und $R_{D,2}$ kaum noch. Insbesondere wurde aber auch beobachtet, dass sich das Verhältnis $R_{D,2}/R_{D,1}$ bei konstanten Subzellspannungen nicht mehr ändert. Die Ursache hierfür ist sehr wahrscheinlich die Proportionalität zwischen der Änderung in R_D und der Bestrahlungsstärke E , die sich auf beide Subzellen gleichermaßen auswirkt und so im Verhältnis $R_{D,2}/R_{D,1}$ herausfällt. Zusammen heißt das, dass sobald die Subzellspannungen

einen konstanten Wert annehmen, sich der Graben zwischen den beiden Halbkreisen in der Electric Modulus Darstellung nicht weiter vertieft. Er ist also ein direktes Indiz dafür, ab wann die zuvor beschriebene Spannungssättigung erreicht ist und ab wann die spektral selektive Beleuchtung hell genug ist, um als Bias-Beleuchtung in der *EQE*-Messung verwendet werden zu können. Noch besser erkennt man diese Sättigung der Spannungen, wenn man den Querschnitt durch den in Abbildung 6.8 eingezeichneten Pfeil betrachtet (Vergößerung in Abbildung 6.8).

Die weitere Anhebung der Kurven am rechten Rand des rechten Halbkreises der Electric Modulus-Darstellung ist hingegen ein Effekt des bisher vernachlässigten Serienwiderstands R_s (Abb. 6.8). Da diese Messwerte bei besonders hohen Frequenzen aufgenommen wurden, ist hier die gemessene Impedanz besonders klein, weshalb die zuvor getroffene Annahme $|Z| \gg R_s$ nicht mehr zulässig ist.

Die in Abbildung 6.8 gezeigten Messungen sind an der selben Probe durchgeführt worden, wie die *EQE*-Messung in Abbildung 4.1 und die Bestimmung der Bias-Beleuchtung durch eine Messung über den Mittenkontakt aus dem vorhergehenden Abschnitt. Der Wert von rund 3 mW cm^{-2} , der mithilfe der Impedanzmessungen in diesem Abschnitt gefunden wurde, passt somit sehr gut zu den bereits vorgestellten Messungen, was die hervorragende Eignung dieser Methode belegt. Insbesondere hat sie die Vorteile ohne Mittenkontakt in der Tandemsolarzelle auszukommen und auch nicht durch andere intensitätsabhängige Phänomene beeinflusst zu werden (Abb. 4.3.) Da die Methode darüber hinaus eine direkte grafische Auswertung erlaubt, sind für deren Anwendung keine detaillierten Kenntnisse über die Impedanzspektroskopie oder über das Fitten von Impedanzdaten nötig. Sie kann dadurch recht leicht von jedem angewendet werden und der einfachen Verbesserung der *EQE*-Messung dienen.

Es ergibt sich jedoch noch ein weiterer Vorteil, den so bisher keine andere Messmethode bietet. Mithilfe der dieser Impedanzmessungen lässt sich eine Zuordnung treffen, welche Subzelle genau durch die Bias-Beleuchtung stärker oder schwächer angesprochen wird. Da die Größe der Halbkreise in der Electric Modulus-Darstellung durch die Kapazität der jeweiligen Subzelle bestimmt wird, ist der maximale Radius, der erreicht werden kann, durch die jeweilige geometrische Kapazität $1/C_{\text{geo}}$ bestimmt. Legt man nun eine hohe Sperrspannung an die Tandemsolarzelle an, nehmen beide Subzellen in guter Näherung die Kapazität C_{geo} an, da alle Ladungsträger aus ihnen sofort abgeführt werden. C_{geo} wiederum ist indirekt proportional zur Schichtdicke, womit vereinfacht gesagt der größere Halbkreis der dickeren Absorberschicht entspricht. Die Voraussetzung dafür, dass die Permittivität der beiden Absorbermaterialien ungefähr gleich ist, ist für organische Solarzellen fast immer gegeben. Falls nicht, lässt sie sich aber auch aus Vergleichsmessungen an Einzelsolarzellen bestimmen. Da die stärker beleuchtete Subzelle aufgrund der erhöhten Leitfähigkeit immer den größeren Electric Modulus M zeigt, befindet sich deren Beitrag immer rechts im Cole-Cole-Diagramm. Schaut man sich dazu die Messung der Hetero-Tandemsolarzelle in Abbildung 6.9 an, so sieht man, dass unter der 780 nm-LED-Beleuchtung und einer Sperrspannung von 2,25 V die Subzelle mit der größeren Schichtdicke stärker be-

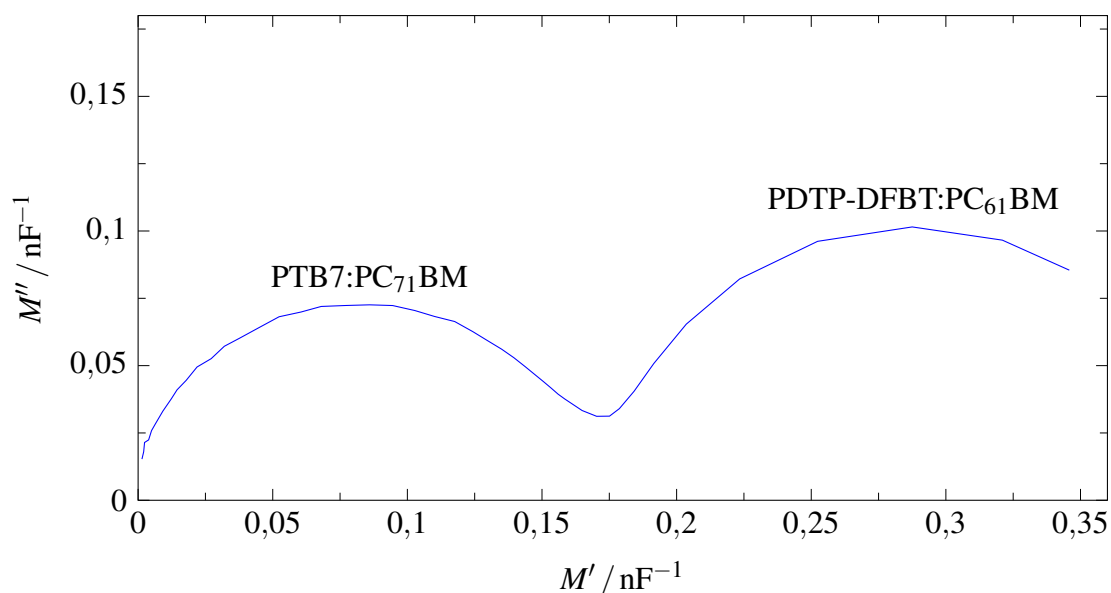


Abbildung 6.9: Aus einer Messung des Electric Modulus M unter hoher Sperrspannung U lassen sich die Subzellen anhand ihrer Schichtdicke unterscheiden. Der größere Kreisdurchmesser entspricht dem Beitrag der dickeren Schicht. Zudem befindet sich bei einer selektiven Beleuchtung der Beitrag der stärker beleuchteten Subzelle immer rechts. Hier wurde eine 780 nm-LED verwendet.

leuchtet wird. Gemessen wurden diese Daten an einer Hetero-Tandemsolarzelle mit einer 65 nm PTB7:PC₇₁BM- und einer 95 nm PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Schicht. Da PTB7:PC₇₁BM Licht bei dieser Wellenlänge kaum noch absorbiert (Abb. 5.3), wird die dickere PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle eindeutig stärker beleuchtet. Damit stimmt die getroffene Zuordnung. Während in diesem Fall aufgrund des spektral selektiven Absorptionsverhaltens beider Absorberschichten die Zuordnung nicht schwer ist, bedeutet sie bei Homo-Tandemsolarzellen häufig eine große Herausforderung. Hier kann eine so einfache Impedanzmessung helfen die gemessenen Beiträge der jeweiligen Subzellen eindeutig zu unterscheiden und zuzuordnen. Möglich wäre dies sonst nur durch eine aufwändige optischen Simulation oder mithilfe der 3-Terminal-Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt.

6.2 Bestimmung der Bias-Spannung

Bisher konnte gezeigt werden, dass mithilfe der Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt als Referenzbauteil, aber auch durch Impedanzmessungen an Tandemsolarzellen ohne Mittenkontakt die minimal notwendige Bestrahlungsstärke E_b der Bias-Beleuchtung bestimmt werden kann. Wie zuvor schon formuliert, besteht die zweite große Herausforderung darin, die dann notwendige Bias-Spannung zu bestimmen. Wie im Kapitel 5 zur Modellierung schon gezeigt wurde, liegt diese zwischen $U_{\text{bias}} = 0\text{V}$ und der Leerlaufspannung $U_{\text{OC},1}$ der stärker durch die Bias-Beleuchtung angesprochenen Subzelle. Wobei U_{bias} selbst von der Bestrahlungsstärke E_b ab-

hängt. Es wird gezeigt, dass mit denselben Mitteln, mit denen eben die Bias-Beleuchtung bestimmt wurde, auch die zugehörige Bias-Spannung ermittelt werden kann. Die Grundlage bildet die Erkenntnis aus der Modellierung, dass die Spannung, die benötigt wird um unter einer selektiven Beleuchtung eine der Subzellen in den Kurzschluss zu bringen, auch genau der Spannung U_{bias} entspricht, die benötigt wird, um die EQE der Subzelle korrekt zu messen (Gleichung (5.44) und (5.45)).

6.2.1 Mithilfe von Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt

Zwei Möglichkeiten, wie die notwendige Bias-Spannung U_{bias} an den 3-Terminal-Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt bestimmt werden kann, wurden bereits im vorhergehenden Abschnitt gezeigt. Zum einen durch die Messung der Kennlinien der Subzellen (Abb. 6.3a), zum anderen durch die Messungen der Spannung an der Tandemsolarzelle, während mithilfe der Sense-Leitungen die schwächer beleuchtete Subzelle auf 0 V geregelt wird. Es wurde gezeigt, dass U_{bias} abhängig von der Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung ist (Abb. 6.3b). Um aus diesen Messungen die richtige Spannung zu wählen, muss zuvor die notwendige Bestrahlungsstärke bestimmt werden. Danach kann aus diesen Graphen U_{bias} direkt abgelesen werden. Bedingung ist jedoch, dass sich die 3-Terminal-Tandemsolarzellen optoelektronisch identisch zu den zu messenden Tandemsolarzellen verhalten. Für die Messung in Abbildung 6.3, ergibt sich eine Bias-Spannung von 0,67 V bei $E_b = 3 \text{ mW cm}^{-2}$. Diese liegt deutlich unterhalb der Leerlaufspannung $U_{\text{OC},1}$ von 0,72 V, wie sie unter dem AM1.5-Standardspektrum gemessen werden kann. Durch die Anwendung der hier vorgestellten Methoden kann also eine Bias-Spannung bestimmt werden, die deutlich unterhalb der Spannung liegt, die in den standardisierten Methoden nach der ASTM International oder der IEC empfohlen wird.[18, 127] Dadurch wird die später bestimmte EQE auch von der aus diesen Messmethoden leicht abweichen. Prinzipbedingt sollte aber durch die genaue Bestimmung von U_{bias} das bessere Ergebnis erzielt werden.

Wichtig ist jedoch Intensitätsabhängigkeit die von U_{bias} weiterhin zu beachten. Das gilt insbesondere bei einer weiteren Veränderung der Bias-Beleuchtung. Mit der minimal notwendigen Bias-Beleuchtung sichergestellt, dass man tatsächlich die EQE der Subzelle messen kann. Oft ist es jedoch notwendig, die Intensität der Bias-Beleuchtung noch weiter zu erhöhen, sodass die Solarzelle unter Bedingungen charakterisiert wird, die denen des AM1.5-Standardspektrums ähnlich sind.[18, 127] In diesem Fall sollte die Bias-Spannung neu bestimmt werden. Dazu kann auch unter der erhöhten Bias-Beleuchtung wie beschrieben vorgegangen werden.

6.2.2 Mithilfe von Impedanzanalysen

In Abschnitt 6.1.2 wurde bereits gezeigt, wie man Impedanzmessungen an Tandemsolarzellen einsetzen kann, um unter steigender Bias-Beleuchtung die Sättigung der Subzellspannungen zu beobachten. Bisher wurde daraus geschlossen, welche die minimal notwendige Bestrahlungs-

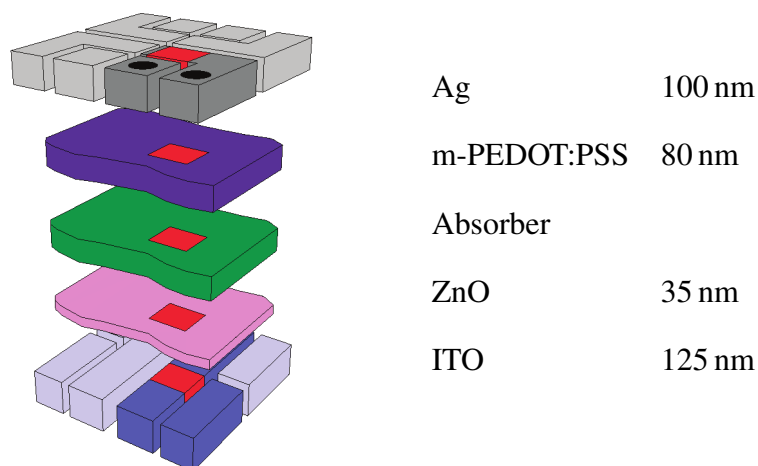


Abbildung 6.10: Aufbau der Referenzsolarzelle für die untere Subzelle der Tandemsolarzelle. Wichtig für eine Vergleichbarkeit der Electric Modulus-Daten ist der exakt gleiche Aufbau der Absorberschicht. Gegenüber dem Aufbau der Standard-Einzelsolarzellen aus Abbildung 3.1 ist nur die MoO_x -Schicht durch m-PEDOT:PSS ersetzt worden.

stärke durch die Bias-Beleuchtung ist. Es wurde aber auch bereits gezeigt, dass die Durchmesser der Kreise, die sich in der Electric Modulus-Darstellung für beide Subzellen bilden, direkt mit deren Spannung zusammenhängen. Im Umkehrschluss heißt das, dass mithilfe der Impedanzmessungen sich diese Spannung aber auch konkret bestimmen lassen muss. Benötigt wird dafür jedoch eine Referenz, die es erlaubt einem gemessenen M -Spektrum den richtigen Spannungswert zuzuordnen. Als eine solche Referenz können Einzelsolarzellen genommen werden, die in ihrem Aufbau genau den Subzellen der Tandemsolarzelle entsprechen.

Für die untere Subzelle der hier untersuchten Tandemsolarzellen entspräche eine solche Referenz dem Aufbau in Abbildung 6.10. Dieser entspricht im Prinzip genau dem Aufbau der Einzelsolarzelle in Abbildung 3.1, jedoch mit dem Unterschied, dass die MoO_x -Schicht durch eine m-PEDOT:PSS-Schicht ersetzt wurde, da auch bei der unteren Subzelle der Tandemsolarzelle diese Schicht auf die Absorberschicht folgt. Nach der bisher beschriebenen Vorstellung, bei der alleine die Absorberschicht für das sich ergebende Impedanzbild verantwortlich ist, sollte dieser Tausch zu keinem Unterschied führen. Tatsächlich wurde in den Experimenten aber festgestellt, dass nur mit solchen Referenzsolarzellen eine gute Vergleichbarkeit zu der unteren Subzelle erreicht wird. Da sich insbesondere auch der spannungsabhängige Verlauf der Kapazität C_D durch den Tausch dieser Schicht verändert, hat sie einen großen Einfluss auf die später daraus bestimmte Spannung an der Subzelle. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die leicht veränderte energetische Anpassung zwischen der Absorberschicht und der darüberliegenden Schicht, die sich auch auf die von Bisquert et al. benannte chemische Kapazität C_μ auswirkt.[100]

Die Referenzsolarzelle für die obere Subzelle könnte eigentlich genau dem Aufbau der Einzelsolarzellen in Abbildung 3.1 entsprechen. Dies würde einer Referenz entsprechen, die über genau dieselben Transportschichten ZnO und MoO_x verfügt. Die Impedanzdaten an diesen Pro-

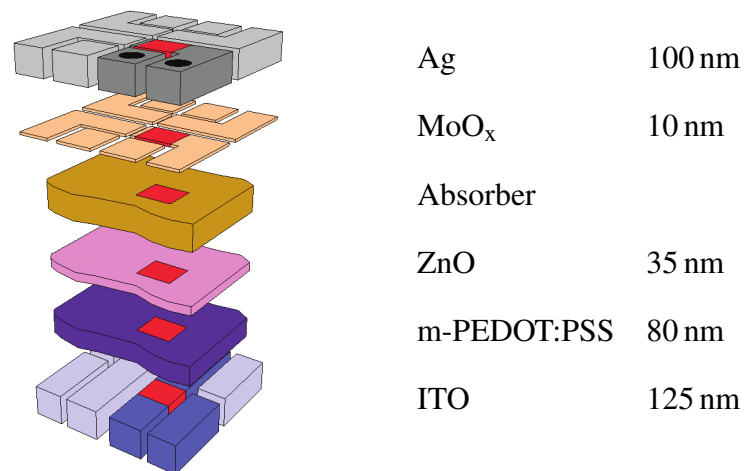


Abbildung 6.11: Aufbau der Referenzsolarzelle für die obere Subzelle der Tandemsolarzelle. Zusätzlich zum Aufbau der Standard-Einzelsolarzellen 3.1 ist eine m-PEDOT:PSS-Schicht unter der ZnO-Schicht abgeschieden worden. Dadurch besteht diese Solarzelle praktisch aus der Rekombinationszone und der oberen Subzelle der Tandemsolarzelle.

ben schienen trotzdem nicht richtig vergleichbar zu denen der Subzellen zu sein. Stattdessen wurden deshalb Referenzsolarzellen verwendet, wie sie in Abbildung 6.11 dargestellt sind. Es wurde zusätzlich unter der ZnO-Schicht m-PEDOT:PSS aufgetragen. Dadurch bestehen diese Referenzsolarzellen im Prinzip aus der Rekombinationszone und der oberen Subzelle. Obwohl in allen Messungen nie ein konkreter Beitrag der Rekombinationszone zum Impedanzspektrum nachgewiesen werden konnte, eignen sich diese Referenzen deutlich besser für den direkten Vergleich zu den Subzellen der Tandemsolarzelle. Wahrscheinlich ist auch dies wieder auf die energetische Anpassung zwischen den Schichten zurückzuführen.

Für eine Vergleichbarkeit zwischen diesen Referenzsolarzellen und den zu messenden Tandemsolarzellen ist zudem wichtig, dass die Impedanz unabhängig von dem genauen Ort der Ladungsträgergeneration ist. Anders gesagt, darf die optische Feldverteilung in der Solarzelle keinen Einfluss auf die messbare Impedanz haben. Das ist wichtig, da es durch die Dünnschichtinterferenzen bedingt unmöglich ist, in der Subzelle der Tandemsolarzelle dieselbe optische Feldverteilung wie in der Referenzsolarzelle zu erreichen. Um eine solche Fehlerquelle auszuschließen, wurde eine der Referenzsolarzellen unter verschiedenen LED-Beleuchtungen vermessen (470 nm, 627 nm und 655 nm). Die LEDs wurden dabei jeweils so eingestellt, dass immer derselbe Kurzschlussstrom erreicht wurde. Da die gemessenen Impedanzen perfekt deckungsgleich und damit völlig unabhängig vom Lichtspektrum waren, konnte so die notwendige Unabhängigkeit belegt werden.

Wenn man nun die Electric Modulus-Spektren der Referenzsolarzellen und der Tandemsolarzellen übereinanderlegt, stellt man noch eine deutliche Abweichung fest. Diese rührt daher, dass die Halbkreise beider Subzellen mehr oder weniger stark überlappen. Die zwei Prozesse der Subzellen liegen also nicht vollständig getrennt im M -Spektrum vor. Um den unbeeinfluss-

ten Anteil der Subzelle zu erhalten, die von der Bias-Beleuchtung schwächer beleuchtet wird, wird der folgende Ansatz zur Berechnung eines effektiven Electric Modulus der Tandemsolarzelle M_{eff} gemacht.

$$M_{\text{eff}} = j\omega (Z - R_{s,\text{eff}}) \quad (6.15)$$

Die Idee ist, den Beitrag der stärker beleuchteten Subzelle einfach als einen zusätzlichen Serienwiderstand $R_{s,\text{eff}}$ zu betrachten und diesen vom Spektrum abzuziehen. Dies sollte möglich sein, da sich die Beiträge beider Subzellen seriell addieren.

$$M = M_1 + M_2 = \frac{j\omega R_{D,1}}{1 + j\omega R_{D,1} C_{D,1}} + \frac{j\omega R_{D,2}}{1 + j\omega R_{D,2} C_{D,2}} \quad (6.16)$$

Da insbesondere unter der selektiven Bias-Beleuchtung die charakteristischen Frequenzen der Prozesse beider Subzellen weit auseinander liegen, kann Gleichung (6.16) für $\omega \ll \omega_{c,1}$ wie folgt angenähert werden.

$$M = M_1 + M_2 = j\omega R_{D,1} + \frac{j\omega R_{D,2}}{1 + j\omega R_{D,2} C_{D,2}} \quad (6.17)$$

Wählt man somit $R_{s,\text{eff}}$ gleich dem Parallelwiderstand der stärker beleuchteten Subzelle $R_{D,1}$, ergibt sich M_{eff} zur Electric Modulus-Kurve der schwächer beleuchteten Subzelle M_2 . Diese ist dann nicht mehr überlagert mit dem Beitrag der anderen Subzelle.

$$R_{s,\text{eff}} = R_{D,1} \Rightarrow M_{\text{eff}} = \frac{j\omega R_{D,2}}{1 + j\omega R_{D,2} C_{D,2}} = M_2 \quad (6.18)$$

Um auf $R_{D,1}$ beziehungsweise $R_{s,\text{eff}}$ zu kommen, kann man entweder die gemessenen Impedanzdaten fitten oder man kann diesen Wert durch Ablesen aus dem Electric Modulus-Spektrum der Tandemsolarzelle erhalten. Dazu nutzt man aus, dass ein zusätzlicher Serienwiderstand nur einen Imaginärteil in der Electric Modulus-Darstellung erzeugt.

$$M = j\omega R_s \Rightarrow R_s = \frac{M''}{\omega} \quad (6.19)$$

Stellt man die Impedanz der Tandemsolarzelle in einem Cole-Cole-Diagramm dar, so entspricht der Wert von $R_{s,\text{eff}}$ dem kleinsten Realteil des rechten Halbkreises. Aufgrund der in Abbildung 6.7 gezeigten Symmetrie zwischen dieser Darstellung und dem Electric Modulus überträgt sich dieser Punkt auf den größten Realteil des linken Halbkreises der Electric Modulus-Kurve. $R_{s,\text{eff}}$ kann in dieser Darstellung also aus dem tiefsten Punkt M_v zwischen den beiden Halbkreisen bestimmt werden. Der Wert kann entsprechend aus dem Imaginärteil berechnet werden.

$$R_{s,\text{eff}} = \frac{M''_v}{\omega_v} \quad (6.20)$$

Führt man diese Berechnung beispielsweise für die beiden Subzellen der Hetero-Tandemsolarzelle durch, so sieht man, wie sich M entsprechend zu M_{eff} verändert (Abb. 6.12). Der Punkt M_v schneidet nun die M' -Achse. Alle Punkte, die der stärker beleuchteten Subzelle zuzuordnen sind, werden negativ. Alle Punkte der Subzelle, die gemessen werden soll, bleiben positiv. Diese Messpunkte können direkt mit den Daten der Referenzsolarzellen verglichen werden. Man erkennt in Abbildung 6.12 auch, dass sich die Umformung nach M_{eff} unterschiedlich stark auswirkt, abhängig davon, wie gut die beiden Prozesse zuvor schon getrennt waren. Unter einer 780 nm-LED-Beleuchtung, welche fast ausschließlich die PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle anspricht, sind beide Beiträge der Subzellen bereits so stark getrennt, dass sich durch die Umrechnung nach M_{eff} kaum eine Änderung ergibt (Abb. 6.12a). Anders ist es bei der 627 nm-LED. Hier konkurrieren beide Subzellen um das einfallende Licht und die Beiträge der Subzellen überlappen stärker. Dadurch bewirkt die Umformung nach M_{eff} auch im linken Halbkreis eine deutliche Änderung der Werte (Abb. 6.12b). Ein Vergleich zwischen den Daten einer Referenzsolarzelle und der Tandemsolarzelle würde ohne diese Umrechnung folglich zu großen Fehlern führen. Um solche Fehler zu vermeiden, sollte generell M_{eff} für den Vergleich herangezogen werden.

Um damit die notwendige Bias-Spannung für die Tandemsolarzelle unter einer bestimmten Bias-Beleuchtung zu ermitteln, muss man deren Electric Modulus M für verschiedene Spannungen messen. Zusätzlich misst man den Electric Modulus der Referenzsolarzelle im Kurzschluss. Aus dem Vergleich der Daten kann man so ermitteln, bei welcher Spannung an der Tandemsolarzelle sich die schwächer beleuchtete Subzelle im Kurzschluss befindet. Diese Spannung entspricht genau der notwendigen Bias-Spannung, wie sie danach bei der *EQE*-Messung verwendet werden kann.

Ein solcher Vergleich ist in Abbildung 6.13 für eine Hetero-Tandemsolarzelle unter 627 nm-Beleuchtung gezeigt, welche die PTB7:PC₇₁BM-Subzelle bevorzugt. Die Bestrahlungsstärke betrug 6 mW cm^{-2} , was zuvor mit den beschriebenen Methoden ermittelt wurde. Die Spannung an der Tandemsolarzelle wurde in 50 mV-Schritten zwischen 0,5 V und 1,1 V variiert. Die zugehörige Referenzsolarzelle wurde mit derselben Lichtquelle, aber der halben Bestrahlungsstärke beleuchtet. Das sollte nach den getroffenen Annahmen keinen Einfluss haben. Da aber zumindest eine geringe Abhängigkeit von M von der Bestrahlungsstärke beobachtet wurde (Abb. 6.5b), sollte es nur vorteilhaft sein, die Bestrahlungsstärke auf der Referenzsolarzelle gegenüber der Tandemsolarzelle zu senken. Da bei 627 nm beide Subzellen Licht absorbieren können, sind 3 mW cm^{-2} eine erste gute Abschätzung.

Aus dem Vergleich der Electric Modulus-Messungen in Abbildung 6.13 sieht man, dass die Kurve der Tandemsolarzelle bei 0,7 V sehr knapp unter der Kurve der Referenzsolarzelle liegt. Das heißt, dass sich aus diesem Graph bestimmen lässt, dass bei einer Bias-Beleuchtung von 6 mW cm^{-2} mit einer 627 nm-LED, während der *EQE*-Messung eine Bias-Spannung von rund 0,71 V angelegt werden muss, dass die Tandem-*EQE* der *EQE* der schwächeren Subzel-

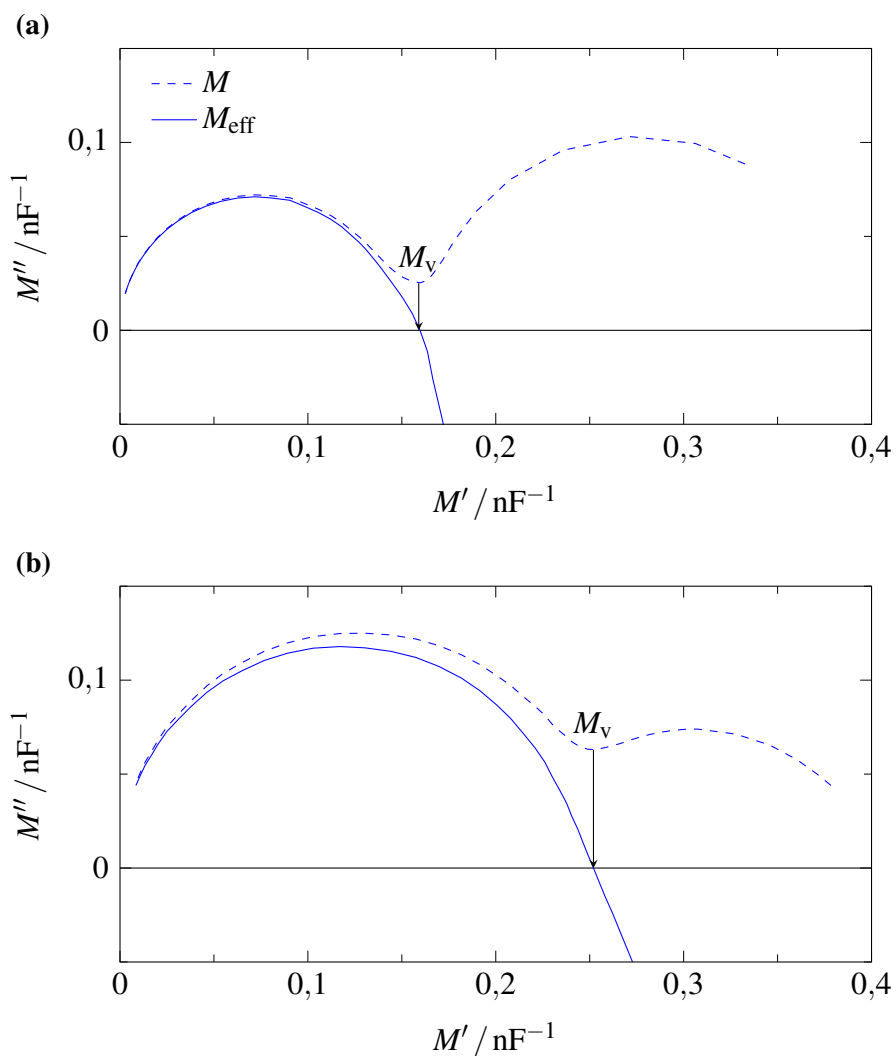


Abbildung 6.12: Um die Electric Modulus-Kurve der schwächer beleuchteten Subzelle zu isolieren, wird der Beitrag der stärker beleuchteten Subzelle in Form eines effektiven Serienwiderstands $R_{s,\text{eff}}$ abgezogen. a) Bei der Electric Modulus-Kurve, die unter einer 780 nm-LED aufgenommen wurde, führt diese Modifikation zu kaum einer Änderung im Beitrag der schwächeren Subzelle. b) Die Daten, welche unter der Beleuchtung durch eine 627 nm gemessen wurden, werden hingegen stärker verändert. Hier scheint die stärkere Konkurrenz der Subzellen zu einer stärkeren Überlagerung der Electric Modulus-Kurven zu führen.

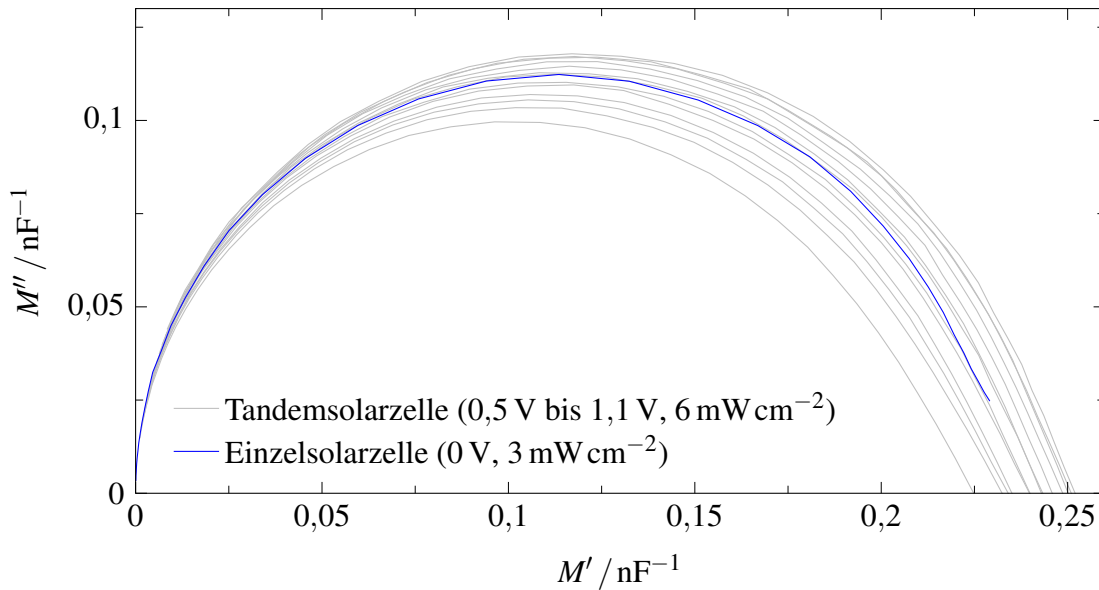


Abbildung 6.13: M_{eff} einer Hetero-Tandemsolarzelle unter einer 627 nm-LED-Beleuchtung. Die an die Tandemsolarzelle angelegte Spannung U_{tandem} wurde zwischen 0,5 V und 1,1 V in 50 mV-Schritten variiert. Durch den Vergleich dieser Kurven zu einer Referenz-Einzelsolarzelle, die im Kurzschluss gemessen wurde, lässt sich die Spannung U_{bias} ermitteln, bei der die entsprechende Subzelle im Kurzschluss vorliegt. Hier liegt die Kurve der Einzelsolarzelle knapp unter der der Tandemsolarzelle, die bei 0,7 V aufgenommen wurde. Daraus ergibt sich $U_{\text{bias}} \approx 0,71$ V.

le entspricht. Durch eine Messung in Sperrrichtung kann man zeigen, dass diese der PDTP-DFBT:PC₆₁BM entspricht. Vergleicht man dieses Ergebnis mit einer Referenzmessung an einer vergleichbaren Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt, bei der man eine Bias-Spannung von 0,68 V bestimmen kann, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung fest.

Aus den anderen gezeigten Messungen ist bereits bekannt, dass um die PTB7:PC₇₁BM Subzelle zu messen, eine Bias-Beleuchtung bei 780 nm verwendet werden kann. Doch bei der Bestimmung der Bias-Spannung nach der eben gezeigten Methode stößt man auf eine Schwierigkeit: Bei Spannungen um 0 V lässt sich kaum eine Änderung der Kapazität C_D an den Referenzsolarzellen feststellen. Anders als bei den PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Solarzellen beginnt C_D erst bei einigen 100 mV langsam anzusteigen. Dadurch ist ein Vergleich mit der Referenzsolarzelle im Kurzschluss nicht möglich. Stattdessen wird ausgenutzt, dass die Spannungsdifferenz $U_{\text{Tandem}} = U_{\text{Subz.2}} - U_{\text{bias}}$ nicht nur im Kurzschluss der schwächeren Subzelle 2 gilt ($U_{\text{Subz.2}} = 0$ V), sondern auch in einem kleinen Spannungsbereich in der Nähe (Abb. 6.14). Dadurch kann U_{bias} auch bestimmt werden, wenn man die Tandemsolarzelle mit ihrer Referenz an anderen Spannungspunkten vergleicht.

Für die Bestimmung der Bias-Spannung der Hetero-Tandemsolarzelle unter der 780 nm-LED-Beleuchtung wurden deshalb die entsprechenden Referenzsolarzellen (Abb. 6.10) bei drei verschiedenen Spannungen vermessen: 0 V, 0,25 V und 0,5 V. Wie man in Abbildung 6.15 er-

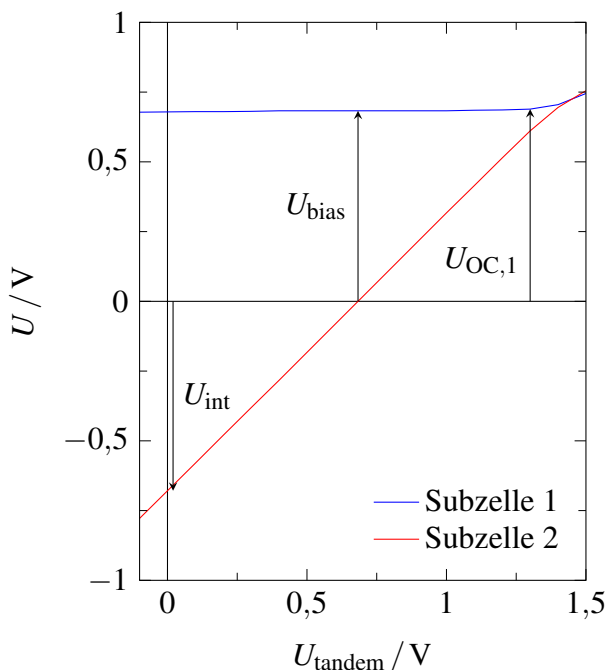


Abbildung 6.14: Die Subzellenspannungen in Abhängigkeit von der Spannung U_{tandem} , die an die Tandemsolarzelle angelegt wurde. Durch die hohe Beleuchtung mit der 780 nm-LED bei 4 mW cm^{-2} liegt an der stärker beleuchteten Subzelle 1 über einen großen Spannungsbereich annähernd die selbe Spannung an. Dadurch lässt sich U_{bias} nicht nur an dem Punkt bestimmen, bei dem die Subzelle 2 kurzgeschlossen ist, sondern auch in einem kleiner Spannungsintervall um diesen Punkt herum.

kennt, überlagern sich die Messungen bei 0 V und 0,25 V, wodurch eine eindeutige Zuordnung zu einer Messung an der Tandemsolarzelle schwer fällt. Die Messung der Referenz bei 0,5 V passt jedoch sehr gut zur Messung der Tandemsolarzelle bei 1,15 V, womit sich eine notwendige Bias-Spannung von 0,65 V ergibt. Auch dieser Wert stimmt wieder sehr gut mit der Vergleichsmessung an der Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt überein, die 0,67 V ergab.

Bei der Wahl der Bestrahlungsstärke der Referenzsolarzelle ergab sich eine weitere Schwierigkeit bei dieser speziellen Messung. Wie man in Abbildung 4.1 und 6.3 erkennen kann wird ein sehr kleiner Teil der 780 nm-Beleuchtung auch in der PTB7:PC₇₁BM-Subzelle absorbiert. Bei dieser effektiv sehr schwachen Beleuchtung dieser Subzelle stellt sich eine gewisse Abhängigkeit der Electric Modulus-Darstellung von der Bestrahlungsstärke ein. Deshalb musste hier versucht werden, die Bestrahlungsstärke E , die in der Tandemsolarzelle auf die Subzelle wirkt so gut wie möglich beim Referenzbauteil nachzuempfinden. Es wurde eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Bestrahlungsstärken durchgeführt, wobei am Ende die Messungen um $0,3 \text{ mW cm}^{-2}$ am vergleichbarsten zur Tandemsolarzelle erschienen. Prinzipiell kann aus dieser Messreihe aber gelernt werden, dass es in jedem Fall vermieden werden sollte eine Bias-Beleuchtung so nah an der Bandkante der zu untersuchenden Absorberschicht zu verwenden.

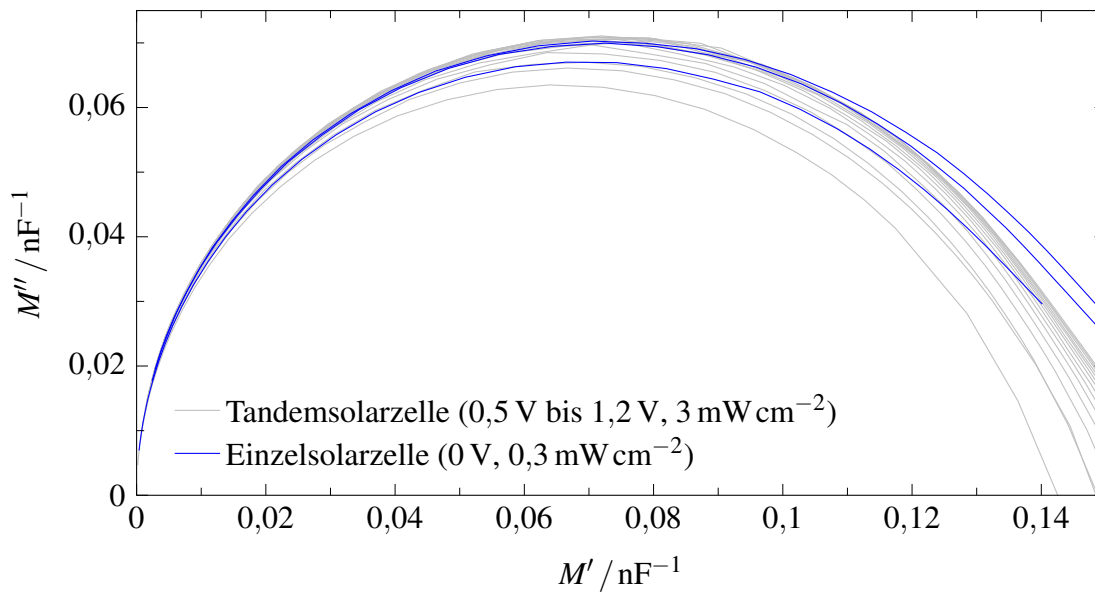


Abbildung 6.15: M_{eff} der Hetero-Tandemsolarzelle unter einer 780 nm-LED-Beleuchtung. Die an die Tandemsolarzelle angelegte Spannung U_{tandem} wurde hier zwischen 0,5 V und 1,2 V in 50 mV-Schritten erhöht. Während ein Vergleich mit der Referenzsolarzelle bei 0 V nicht möglich ist, liegt die Kurve der Tandemsolarzelle bei 1,15 V genau über der der Einzelsolarzelle bei 0,65 V. Daraus ergibt sich $U_{\text{bias}} = 0,65$ V.

6.3 Vergleichende Messungen

Da die bisher in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an verschiedenen Proben durchgeführt wurden und vor allem der Veranschaulichung der vorgestellten Prinzipien dienen, werden an dieser Stelle noch einmal zwei konkrete Beispiele herausgegriffen, in denen die neu entwickelten Methoden die *EQE*-Messung verbesserten.

Zunächst bestand das Problem, dass es nicht möglich war, die *EQE* der Subzellen der Homo-Tandemsolarzelle mit zwei PTB7:PC₇₁BM-Absorberschichten zu bestimmen. Da hier beide Subzellen denselben spektralen Bereich abdecken, konnte keine Bias-Beleuchtung gewählt werden, die eine der Subzellen klar bevorzugt und es so erlaubt, die *EQE* der anderen Subzelle zu messen. Abhilfe konnte hier durch den Bau von 3-Terminal-Tandemsolarzellen mit Mitlenkontakt geschaffen werden, die die gleichen optoelektronischen Eigenschaften wie die zu messenden Tandemsolarzellen zeigen. An diesen konnte zunächst die *EQE* beider Subzellen direkt bestimmt werden. Danach war es möglich, eine Lichtquelle für die Bias-Beleuchtung zu wählen. So bot sich beispielsweise für die Messung der *EQE* der oberen PTB7:PC₇₁BM-Subzelle eine 700 nm-LED an. Nach der Methode aus Abschnitt 6.1.1 konnte mithilfe der 3-Terminal-Tandemsolarzellen die Bestrahlungsstärke dieser LED hoch genug eingestellt werden, dass die Form der Subzell-EQE korrekt wiedergegeben wird. Die dann noch nötige Bias-Spannung wurde wie in Abschnitt 6.2.1 ebenfalls mithilfe dieser Referenzbauteile bestimmt. Danach konnten diese direkt durch die eigentlich zu messenden Tandemsolarzellen getauscht

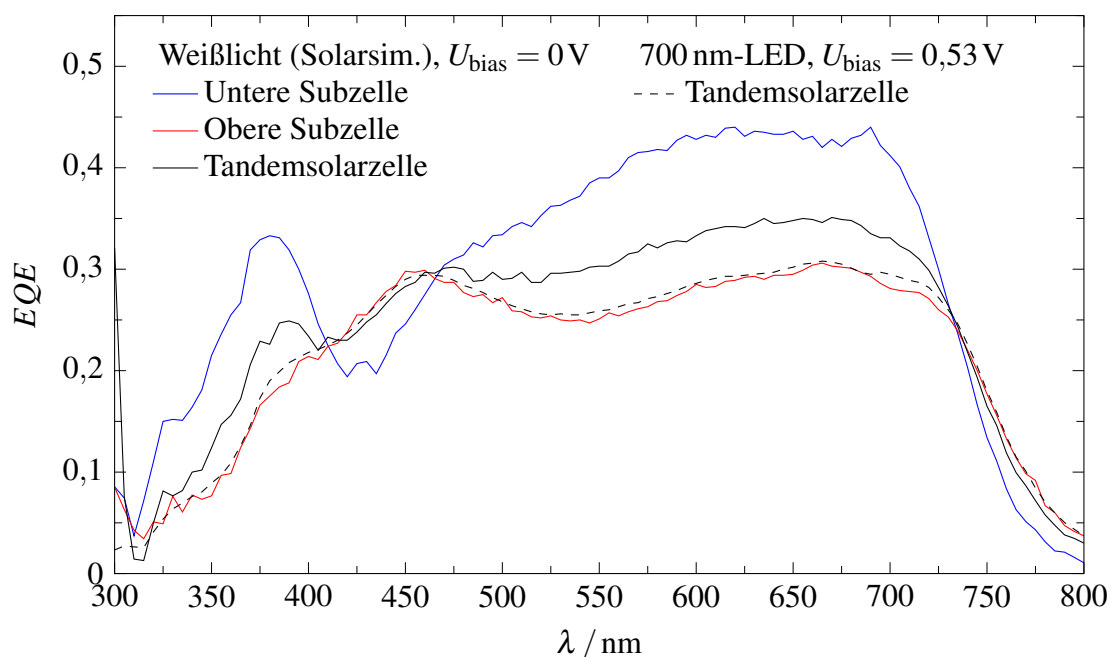


Abbildung 6.16: *EQE*-Messungen an einer Homo-Tandemsolarzelle mit Mittenkontakt. Die *EQE*-Kurven wurden zunächst mit dem Xenon-Solarsimulator als Bias-Beleuchtung aufgenommen. Danach wurden die Bias-Beleuchtung und die Bias-Spannung, die mithilfe der 3-Terminal-Tandemsolarzelle bestimmt wurden, angewandt und die *EQE* der Tandemsolarzelle gemessen. Diese folgt dadurch genau der *EQE* der oberen Subzelle.

werden, wodurch es möglich wurde deren Subzell-*EQE* zu bestimmen. Diese stimmt sehr gut mit der direkt gemessenen *EQE* der Subzelle der 3-Terminal-Tandemsolarzelle überein. Das gesamte Vorgehen und die Messergebnisse sind im Rahmen dieser Dissertation publiziert worden.[133]

Der wichtigste Beleg für die Richtigkeit dieser Methode ist in Abbildung 6.16 zu sehen. Die *EQE*s der Subzellen der 3-Terminal-Tandemsolarzelle sowie der Tandemsolarzelle selbst sind unter einer breitbandigen Beleuchtung durch den Solarsimulator gemessen worden. Zusätzlich wurde eine Messung durchgeführt, bei der statt dem Solarsimulator die 700 nm-LED zum Einsatz kam und die zuvor ermittelte Bias-Spannung von 0,53 V an die Tandemsolarzelle angelegt wurde. Dadurch nimmt die *EQE* der Tandemsolarzelle genau die *EQE* der oberen Subzelle an (Abb. 6.16). Die Übereinstimmung mit der zuvor über den Mittenkontakt bestimmten *EQE* ist nahezu perfekt.

Die Methoden, die auf den vorgestellten Impedanzmessungen aufbauen, wurden vor allem an den Hetero-Tandemsolarzellen, mit PTB7:PC₇₁BM als untere und PDTP-DFBT:PC₆₁BM als obere Subzelle, getestet. Da hier eine klare Separation der Absorptionsspektren beider Absorbermaterialien vorliegt, fiel zumindest die Wahl der Lichtquelle für die Bias-Beleuchtung nicht schwer. Mit einer 627 nm-LED lässt sich gezielt in der PTB7:PC₇₁BM-Subzelle ein höherer Strom erzeugen, während eine 780 nm-LED die PDTP-DFBT:PC₆₁BM bevorzugt. Für die

Wahl der minimal notwendigen Bestrahlungsstärke wurden Impedanzmessungen durchgeführt, wie sie in Abbildung 6.8 gezeigt sind. Für die 627 nm-LED ergab sich daraus eine minimale Bestrahlungsstärke von 6 mW cm^{-2} und für die 780 nm-LED eine minimale Bestrahlungsstärke von 3 mW cm^{-2} . Der höhere Wert für die 627 nm-LED lässt sich recht leicht damit begründen, dass an dieser Stelle beide Subzellen um das eingestrahlte Licht konkurrieren. Wie auch durch die Simulation in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, erhöht sich dadurch die minimal notwendige Bestrahlungsstärke durch die Bias-Beleuchtung.

Die Bestimmung der passenden Bias-Spannungen 0,65 V und 0,71 V erfolgte anhand der Messungen, die in Abbildung 6.13 und 6.15 im vorhergehenden Abschnitt gezeigt sind. In Abbildung 6.17 sind die sich ergebenden *EQE*-Messungen gezeigt. Diese wurden farblich hinterlegt, wobei der obere Rand der farbigen Fläche einer *EQE*-Messung entspricht, bei der sich die Tandemsolarzelle im Kurzschluss befindet, und untere Rand einer Messung, bei der die Leerlaufspannung $U_{OC,1}$ der stärkeren Subzelle an die Tandemsolarzelle angelegt wurde. Da die Bias-Spannung U_{bias} Werte genau zwischen diesen Grenzen annehmen kann, stellt dieser farbige Bereich daher die Unsicherheit dar, die ohne eine genaue Bestimmung von U_{bias} entsteht. Man sieht sehr gut, dass die *EQE*, die mit den hier vorgestellten Methoden bestimmt wurde, sehr nah an der *EQE* liegt, bei der $U_{OC,1}$ an die Tandemsolarzelle angelegt wurde. Die Abweichung zwischen diesen beiden *EQEs* ist für einfache *EQE*-Messungen so gut wie vernachlässigbar. Damit kann man sagen, dass die aufwändige Bestimmung der Bias-Spannung mit den beiden Methoden, wie sie hier eingeführt wurden, nicht in jedem Fall notwendig ist. Man lernt jedoch auch, dass das schon in den Standardmethoden der ASTM International und der IEC geforderte Anlegen der Leerlaufspannung der stärker beleuchteten Subzelle in jedem Fall erfolgen muss, da es sonst zu sehr großen Abweichungen kommt (Abb. 6.17). Die Anwendung der Methoden zur genaueren Bestimmung der notwendigen Bias-Spannung macht aber genau dann Sinn, wenn es, wie bei einer Zertifizierung darum, geht den Wirkungsgrad einer Tandemsolarzelle sehr genau zu bestimmen. Auch deshalb, weil je nach Kennlinien der Subzellen der Unterschied zwischen der *EQE*-Messung bei $U_{OC,1}$ und einer *EQE*-Messung mit der genau bestimmten Bias-Spannung durchaus größer ausfallen kann, als in den hier gezeigten Beispielen.

6.4 Erweiterung der Standardmethoden

Die bis hier vorgestellten Methoden bauen auf den standardisierten Messverfahren auf und dienen vor allem der Reduzierung der Messungenauigkeit, die durch die Wahl der Bias-Beleuchtung und der Bias-Spannung entstehen. Man kann sie von daher auch nutzen, um das standardisierte Messverfahren neu zu formulieren. Voraussetzung dafür ist, dass ein Messplatz zur Verfügung steht, bei dem die Impedanz- und *EQE*-Messungen unter derselben Beleuchtung durchgeführt werden können. In Anlehnung an der Standard E2236 der ASTM International zur Bestimmung

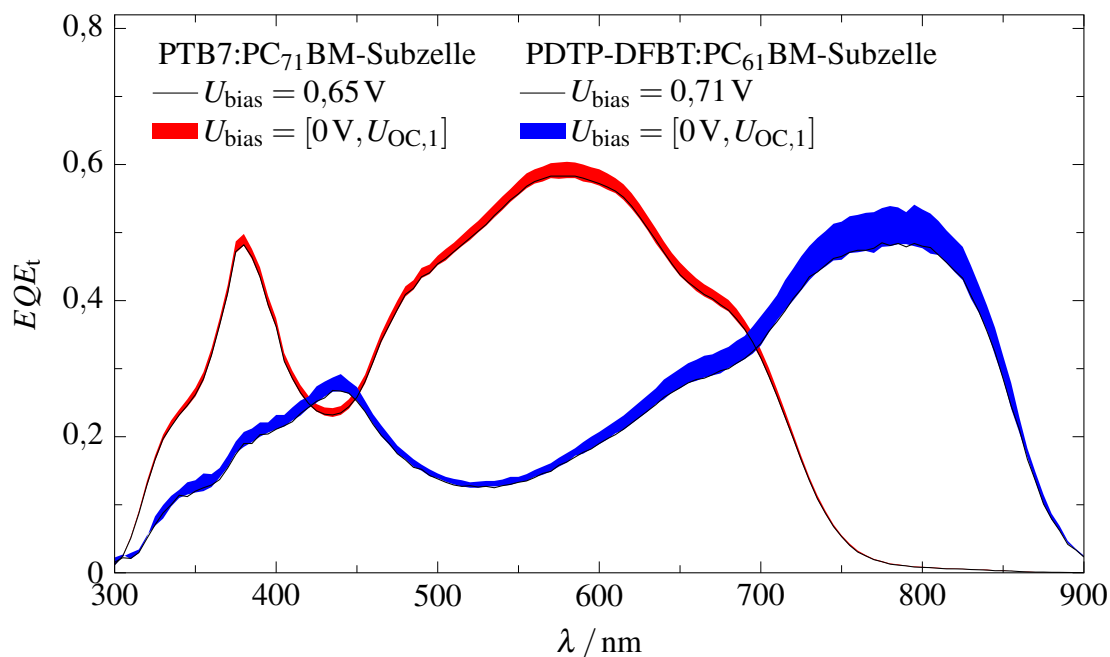


Abbildung 6.17: EQE der Subzellen einer Tandemsolarzelle ohne Mittenkontakt. Die Biasbedingungen wurden hier alleine anhand der Electric Modulus-Messungen bestimmt. Hinterlegt sind die Messungen der beiden Subzellen mit einer Fläche, die die Unsicherheit angibt, wenn man keine Kenntnis über die Bias-Spannung hat. Diese kann nach der Modellierung in Kapitel 5 jeden Wert zwischen 0 V und der Leerlaufspannung $U_{OC,1}$ der stärker während der EQE -Messung beleuchteten Subzelle annehmen.

der EQE der Subzellen kann das Vorgehen mit den neu eingeführten Methoden so formuliert werden:

1. Der eigentlichen Messung vorausgehend sollte an geeigneten Referenz-Einzelsolarzellen überprüft werden, dass deren Electric Modulus intensitätsunabhängig ist. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die folgenden Schritte.
2. Danach wird die zu messende Tandemsolarzelle mit einem Messhalter in Position gebracht. Die Bestrahlungsstärke der gewählten Lichtquelle für die Bias-Beleuchtung wird schrittweise erhöht. Für jede Intensität wird der Electric Modulus M der Probe aufgezeichnet. Sobald keine Änderung von M_t mehr beobachtet wird, ist die minimal notwendige Bestrahlungsstärke erreicht.
3. Entspricht diese Bestrahlungsstärke noch nicht der Intensität, mit der die schwächere Subzelle unter dem AM1.5-Standardspektrum beleuchtet wird, muss die Bestrahlungsstärke noch weiter erhöht werden, um eine intensitätsabhängige Verfälschung der EQE auszuschließen.
4. Bei genau dieser Beleuchtung wird der spannungsabhängige Electric Modulus der Tandemsolarzelle M_t gemessen. Durch das Abziehen des Beitrags der stärker beleuchteten

Subzelle in Form eines effektiven Serienwiderstands $R_{s,\text{eff}}$, wird die Vergleichbarkeit der schwächeren Subzelle zum Referenzbauteil gewährleistet. $R_{s,\text{eff}}$ kann aus dem Minimum zwischen den Subzell-Beiträgen im Electric Modulus-Diagramm nach der Gleichung $R_{s,\text{eff}} = M_v''/\omega_v$ bestimmt werden.

5. Anschließend wird die Bestrahlungsstärke E reduziert und die Tandemsolarzelle durch die, der schwächeren Subzelle entsprechende, Referenz ersetzt. Es empfiehlt sich E um etwa die Hälfte zu senken. Der Electric Modulus der Referenzsolarzelle M_2 wird bei 0 V und gegebenenfalls auch bei anderen Spannungen bestimmt.
6. Aus dem Vergleich zwischen M_t und M_2 kann die notwendige Bias-Spannung für die Tandemsolarzelle bestimmt werden. Stimmen die Kurven M_t und M_2 überein, entspricht die Bias-Spannung der Differenz der Spannungen, bei denen diese Kurven gemessen wurden.
7. Anschließend kann mit der bestimmten Bias-Beleuchtung und der ermittelten Bias-Spannung die EQE der Subzelle gemessen werden.
8. Für die Messung der anderen Subzelle werden die Punkte 2 bis 7 mit einer entsprechenden anderen Lichtquelle als Bias-Beleuchtung wiederholt.
9. Das weitere Verfahren, inklusive der Aufnahme der JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle, der Berechnung der spektralen Fehlanpassung M_S , der entsprechenden Korrektur der JU -Messwerte und der Berechnung des Wirkungsgrads erfolgt genau nach dem bisherigen Standard E2236 der ASTM International.

7 Wirkungsgrad auf Basis der EQE der Tandemsolarzelle

Die im letzten Kapitel beschriebenen Methoden zielen darauf ab, die Bestimmung der *EQE* der Subzellen durch zusätzliche Messungen zu verbessern. Dadurch ergänzen sie die standardisierten Messmethoden und erhöhen deren Genauigkeit. Da die *EQE* der Subzellen entscheidend ist für die Vergleichbarkeit zwischen der kalibrierten Referenzsolarzelle und der zu messenden Tandemsolarzelle, wirkt sich eine genaue Bestimmung der Subzell-*EQE* direkt auf die Genauigkeit des resultierenden Wirkungsgrads aus. Um Messfehler aufgrund der unterschiedlichen spektralen Empfindlichkeit der Referenzsolarzelle und der Tandemsolarzelle zu vermeiden, wird die *EQE* der Subzellen herangezogen, um einen spektralen Korrekturfaktor M_S zu berechnen. Mit diesem lässt sich die unter dem Solarsimulator gemessene *JU*-Kennlinie der Tandemsolarzelle korrigieren und so deren Wirkungsgrad in Bezug auf die kalibrierte Referenz berechnen. Besteht alternativ die Möglichkeit, einen Solarsimulator mit veränderbarem Spektrum zu verwenden, kann stattdessen iterativ die spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke so eingestellt werden, dass M_S für beide Subzelle gleich 1 ist, und so eine *JU*-Kennlinie gemessen werden, die keiner Korrektur mehr bedarf.

In der Regel steht eine solche Lichtquelle für die Vermessung von Solarzellen jedoch nicht zur Verfügung. Solarsimulatoren mit Xenon-Hochdrucklampen, die sich zwar in der Intensität, nicht aber in der spektralen Verteilung anpassen lassen, sind heute die meist genutzten Geräte zur Charakterisierung von Solarzellen. Dadurch muss bei einer Tandemsolarzelle in Kauf genommen werden, dass die spektralen Korrekturfaktoren der Subzelle $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ nicht zwangsweise gleich sind. Deshalb muss einer dieser beiden Faktoren für die Korrektur der *JU*-Kennlinien ausgewählt werden. In dem Standard E2236 der ASTM International, wird hierfür die Subzelle vorgeschlagen, die unter dem AM1.5-Normspektrum den kleineren Photostrom liefert.[18]

Im Folgenden wird jedoch gezeigt, dass die Wahl der Subzelle anhand deren spektralen Korrekturfaktors der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle bestimmt wird, entscheidend die Genauigkeit der Wirkungsgradbestimmung beeinflussen kann. Die Fehler, die insbesondere daraus entstehen, dass $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ sich unterscheiden, ließen sich bisher nicht so richtig beurteilen. Doch mit dem Modell zur Beschreibung der *EQE*-Messung, wie es in Kapitel 5 hergeleitet wurde, lässt sich zum ersten Mal eine Abschätzung für diesen Einfluss angeben. Darüber hinaus lässt sich daraus ein völlig neuer Ansatz für *EQE*-Messungen an Tandemsolarzellen motivieren, mit dem sich, ohne die Bestimmung der *EQEs* der Subzellen, ein geeigneter spektraler Korrekturfaktor errechnen lässt. Dadurch entfallen alle Schwierigkeiten bei der Bestimmung

der Bias-Bedingungen. Unter Umständen hat dieser Ansatz so das Potential sogar die bisherigen Standards abzulösen und eine vereinheitlichte Messmethode für alle Arten von Solarzellen zu bilden.

7.1 Fehler durch Unterschiede der spektralen Korrekturfaktoren

Die Korrektur der JU -Kennlinie der Tandemsolarzelle anhand des spektralen Korrekturfaktors $M_{S,2}$ kann nach Gleichung (4.6) wie folgt durchgeführt werden.

$$J_{SC,t,corr} = \frac{1}{M_{S,2}} \frac{J_{SC,R,calib}}{J_{SC,R}} J_{SC,t,S} \quad (7.1)$$

Dabei entspricht $M_{S,2}$ dem spektralen Korrekturfaktors der Subzelle, die unter dem AM1.5-Normspektrum den kleineren Strom liefert. Dieser lässt sich anhand von Gleichung (4.3) mithilfe von deren EQE berechnen. Führt man diese Korrektur für die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle durch, so erhält man folgenden Ausdruck.

$$J_{SC,t,corr} = \frac{1}{M_{S,2}} \frac{J_{SC,R,calib}}{J_{SC,R}} \frac{J_{SC,1,S} + J_{SC,2,S} r_S}{1 + r_S} \quad (7.2)$$

Hierbei wurde ausgenutzt, dass die Kurzschlussstromdichten der Subzellen $J_{SC,1,S}$ und $J_{SC,2,S}$ annähernd gleich sind und sich deshalb die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle unter dem Solarsimulator $J_{SC,t,S}$ gut mit Gleichung (5.15) beschreiben lässt. r_S entspricht dabei dem Verhältnis der Steigungen der Subzell- JU -Kennlinien unter der Beleuchtung durch den Solarsimulator. Außerdem lassen sich die Kurzschlussstromdichten $J_{SC,1,0}$ beziehungsweise $J_{SC,2,0}$, die die Subzellen unter dem AM1.5-Normspektrum annehmen, ebenfalls durch ihren spektralen Korrekturfaktor berechnen.

$$J_{SC,1,0} = J_{SC,1,corr} = \frac{1}{M_{S,1}} \frac{J_{SC,R,calib}}{J_{SC,R}} J_{SC,1,S} \quad (7.3)$$

$$J_{SC,2,0} = J_{SC,2,corr} = \frac{1}{M_{S,2}} \frac{J_{SC,R,calib}}{J_{SC,R}} J_{SC,2,S} \quad (7.4)$$

$$J_{SC,t,corr} = \frac{\frac{M_{S,1}}{M_{S,2}} J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_S}{1 + r_S} \quad (7.5)$$

Vergleicht man allerdings den Ausdruck in Gleichung (7.5), der die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t,corr}$ nach Anwendung des spektralen Korrekturfaktors wiedergibt, mit der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t,0}$, die sich unter dem AM1.5-Normspektrum einstellen würde, so stimmen beide nicht exakt miteinander überein.

$$J_{SC,t,corr} \neq J_{SC,t,0} = \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_0}{1 + r_0} \quad (7.6)$$

Es stellen sich genau zwei Ursachen für eine Abweichung ein. Ein Grund liegt darin, dass die spektralen Korrekturfaktoren beider Subzellen nicht unbedingt gleich sind. Dadurch wird die Subzelle 1, deren Korrekturfaktor nicht berücksichtigt wurde, um den Faktor $M_{S,1}/M_{S,2}$ über- oder unterschätzt. Die zweite Ursache ist, dass auch das Verhältnis der Steigungen der Subzell-*JU*-Kennlinien r_S unter dem Solarsimulator nicht zwingend dem Verhältnis r_0 unter dem AM1.5-Normspektrum entsprechen muss.

Für beide Fehler lässt sich hier durch das Modell eine Abschätzung angeben, indem man die Abweichung $|J_{SC,t,S} - J_{SC,t,0}|$ untersucht. Betrachtet man zunächst nur Fehler A, der aus $M_{S,1}/M_{S,2} \neq 1$ resultiert, so erhält man folgende Abweichung $\Delta J_{SC,t,A}$ in der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle.

$$\Delta J_{SC,t,A} = \left| \frac{\frac{M_{S,1}}{M_{S,2}} J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_S}{1 + r_S} - \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_S}{1 + r_S} \right| \quad (7.7)$$

$$= -J_{SC,1,0} \frac{1}{1 + r_S} \left| \frac{M_{S,1}}{M_{S,2}} - 1 \right| \quad (7.8)$$

Man sieht, dass Fehler A entscheidend beeinflusst wird von dem tatsächlichen Unterschied zwischen $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$, aber auch von der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,1,0}$ der stärkeren Subzelle und vom Verhältnis r_S . Je stärker sich $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ unterscheiden, desto größer ist der Fehler nachher im Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle. Und das, obwohl die Messung nach den allgemein etablierten Standards durchgeführt wurde. Um eine Abschätzung darüber zu erhalten, wie stark sich dieser Fehler wirklich auf konkrete Messwerte auswirkt, werden noch einmal die *EQE*s der Subzellen der Hetero-Tandemsolarzellen aus dieser Arbeit herangezogen (Abb. 7.1). Zunächst werden für die untere PTB7:PC₇₁BM- und die obere PDTP-DFBT:PC₆₁BM-Subzelle die spektralen Korrekturfaktoren berechnet. Als kalibrierte Referenz wird eine KG5-gefilterte Silizium-Solarzelle verwendet, wie es üblich ist für die Referenzierung von organischen Solarzellen, deren Bandlücke deutlich über der von Silizium liegt. Betrachtet man aber deren *EQE* im Vergleich zu den *EQE*s der Subzellen, so fällt auf, dass sie sehr gut mit der unteren Subzelle übereinstimmt, mit der oberen aber kaum eine Überlappung hat. Zudem weicht gerade in dem Spektralbereich, in dem die obere Subzelle die höchste *EQE* zeigt, die Bestrahlungsstärke durch den Solarsimulator stark von dem AM1.5-Normspektrum ab (Abb. 7.1). Beides resultiert in zwei sehr unterschiedlichen spektralen Korrekturfaktoren. Die untere Subzelle, die auch gleichzeitig den kleineren Photostrom unter dem AM1.5-Normspektrum zeigt, hat einen spektralen Korrekturfaktor von $M_{S,2} = 0,992$, was sehr nah an 1 liegt und der guten Übereinstimmung mit der Referenzsolarzelle geschuldet ist. Der spektrale Korrekturfaktor der oberen Subzelle liegt hingegen bei $M_{S,1} = 0,908$, was im Wesentlichen an den Einbrüchen im Spektrum des Solarsimulators liegt. Da diese Messungen an einer 3-Terminal-Tandemsolarzelle

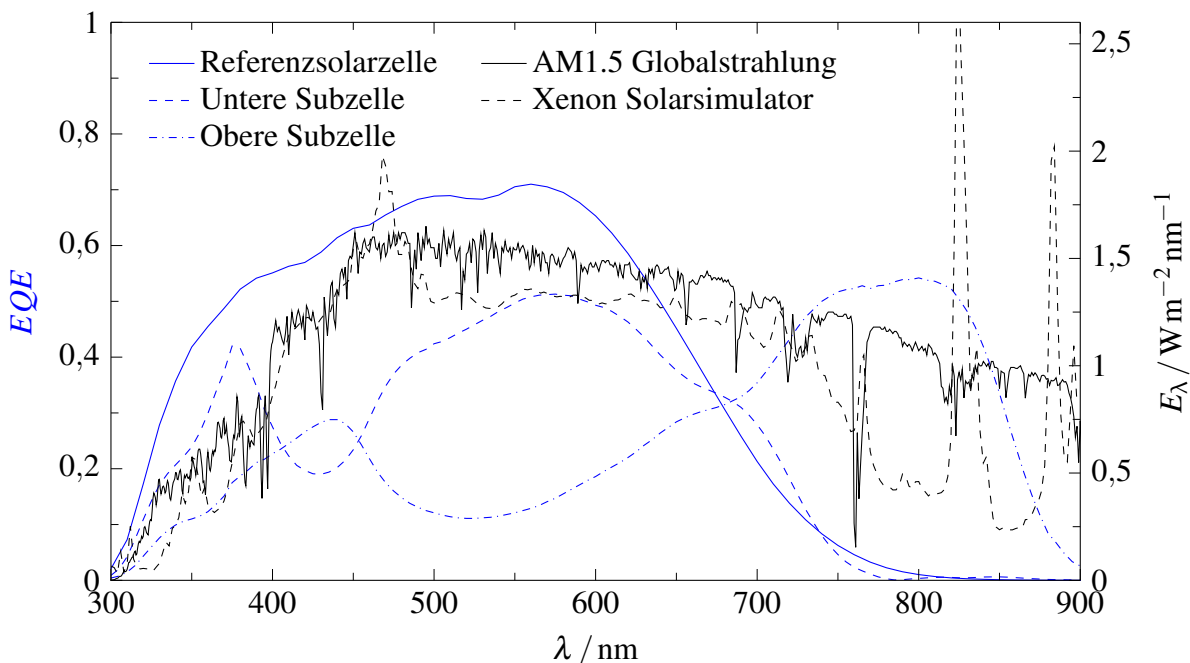


Abbildung 7.1: Die EQE s der Subzellen einer Hetero-Tandemsolarzelle im Vergleich zur EQE der kalibrierten Silizium-Referenzsolarzelle mit KG5-Filterung. Man erkennt, dass die Referenz vor allem für die untere Subzelle mit PTB7:PC₇₁BM-Absorberschicht geeignet ist. Die Fehlanpassung ist bei der oberen Subzelle auch deswegen besonders groß, weil oberhalb der Wellenlängen von 750 nm die Abweichung des Solarsimulatorspektrums vom AM1.5-Normspektrum recht groß ist.

mit Mittenkontakt durchgeführt wurden, lässt sich zudem r_S aus der Steigung der Subzell- JU -Kennlinien im Kurzschluss berechnen. Mit dem sich ergebenden $r_S = 1,0$ erhält man, dass der Fehler in der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle gut 4,2 % der Kurzschlussstromdichte der stärkeren Subzelle $J_{SC,1,0}$ entspricht. Diese Abweichung ist enorm und wirkt sich zudem direkt auf den Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle aus. Da zudem $M_{S,1}/M_{S,2} < 1$ ist, entspricht dies einer Unterschätzung der Kurzschlussstromdichte und des Wirkungsgrads. Bei Hetero-Tandemsolarzellen mit den gleichen Absorberschichten, aber in einer anderen Schichtdickenkombination, bei denen die obere PDTP-DFBT:PC₆₁BM den kleineren Photostrom liefert, konnte aber ebenso auch eine Überschätzung des Wirkungsgrads aufgrund dieses Fehlers festgestellt werden.

Der Fehler B, der der Abweichung der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $\Delta J_{SC,t,B}$ entspricht, die sich aus den unterschiedlichen Verhältnissen der Steigungen r_S und r_0 der Subzell- JU -Kennlinien ergibt, kann hingegen wie folgt abgeschätzt werden.

$$\Delta J_{SC,t,B} = \left| \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0}r_s}{1 + r_s} - \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0}r_0}{1 + r_0} \right| \quad (7.9)$$

$$= \frac{|(J_{SC,1,0} - J_{SC,2,0})(r_0 - r_s)|}{(1 + r_s)(1 + r_0)} \quad (7.10)$$

Auch wenn keine Möglichkeit besteht einen genauen Wert für r_0 anzugeben, so kann man trotzdem sagen, dass es umso näher an r_s liegt, je besser der Solarsimulator das AM1.5-Normspektrum wiedergibt. Generell lässt sich aber auch sagen, dass Fehler B wesentlich kleiner ausfällt als der Fehler A, da in ihn die Differenz der Kurzschlussstromdichten $J_{SC,1,0} - J_{SC,2,0}$ der Subzellen eingeht. Er sollte deshalb gegenüber Fehler A vernachlässigbar klein sein.

Es kann also festgehalten werden, dass insbesondere der Unterschied in den spektralen Korrekturfaktoren der Subzellen eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle darstellt. Umgehen ließe sich diese bisher nur mit einem spektral anpassbaren Solarsimulator, der es erlaubt $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ einander anzugleichen. Da in vielen Laboren ein solches Gerät jedoch nicht zur Verfügung steht, müssen eventuell alternative Methoden zur Korrektur der spektralen Fehlanpassung gefunden werden.

7.2 Verwendung der EQE der Tandemsolarzelle

Resultierend aus den Fehlerbetrachtungen im vorangegangenen Abschnitt, wird an dieser Stelle ein völlig neue Methode zur Bestimmung des spektralen Korrekturfaktors $M_{S,t}$ für Tandemsolarzellen vorgeschlagen. Während die bisherige Methode auf den *EQE*s der Subzellen beruht, mit all den Schwierigkeiten durch die Wahl der Bias-Beleuchtung und Bias-Spannung, wird statt dieser die *EQE* der Tandemsolarzelle unter einer spektral breitbandigen Beleuchtung zur Berechnung von $M_{S,t}$ verwendet. Genauer gesagt, wird gezeigt, dass die *EQE* einer Tandemsolarzelle, die unter Verwendung eines Solarsimulators als Bias-Beleuchtung gemessen wird, nicht nur einfacher zu bestimmen ist, als die *EQE*s der Subzellen, sondern am Ende auch eine genauere Berechnung des Wirkungsgrads erlaubt.

Da dies zunächst noch nicht besonders einsichtig ist, wird wieder die Modellierung der *EQE*-Messung aus Kapitel 5 herangezogen, um eine geeignete Beschreibungsform zu finden. Danach lässt sich die *EQE* der Tandemsolarzelle unter einer Bias-Beleuchtung, die keine der beiden Subzellen besonders bevorzugt, mithilfe der *EQE*s der Subzellen wie in Gleichung (5.40) ausdrücken.

$$EQE_t(\lambda) = \frac{EQE_1(\lambda) + EQE_2(\lambda)r_b}{1 + r_b} \quad (7.11)$$

Dieser Ausdruck ist zudem von r_b abhängig, dem Verhältnis der Steigungen der Subzell- JU -Kennlinien unter der breitbandigen Bias-Beleuchtung. Verwendet wird zudem die Definition des spektralen Korrekturfaktors M aus Gleichung (4.5).

$$M = \frac{\int \lambda EQE_D(\lambda) E_S(\lambda) d\lambda}{\int \lambda EQE_D(\lambda) E_0(\lambda) d\lambda} \left(\frac{J_{SC,R}}{J_{SC,R,calib}} \right)^{-1} \quad (7.12)$$

Setzt man in diese statt der EQE der schwächeren Subzelle die EQE der Tandemsolarzelle $EQE_t(\lambda)$ für $EQE_D(\lambda)$ ein, ergibt sich der spektrale Korrekturfaktor $M_{S,t}$.

$$M_{S,t} = \frac{\int \lambda (EQE_1(\lambda) + EQE_2(\lambda)r_b) E_S(\lambda) d\lambda}{\int \lambda (EQE_1(\lambda) + EQE_2(\lambda)r_b) E_0(\lambda) d\lambda} \left(\frac{J_{SC,R}}{J_{SC,R,calib}} \right)^{-1} \quad (7.13)$$

$$= \frac{\int \lambda EQE_1(\lambda) E_S(\lambda) d\lambda + \int \lambda EQE_2(\lambda) E_S(\lambda) d\lambda r_b}{\int \lambda EQE_1(\lambda) E_0(\lambda) d\lambda + \int \lambda EQE_2(\lambda) E_0(\lambda) d\lambda r_b} \left(\frac{J_{SC,R}}{J_{SC,R,calib}} \right)^{-1} \quad (7.14)$$

$$= \frac{J_{SC,1,S} + J_{SC,2,S} r_b}{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_b} \left(\frac{J_{SC,R}}{J_{SC,R,calib}} \right)^{-1} \quad (7.15)$$

Aufgrund der Linearität der Integrale und weil r_b wellenlängenunabhängig ist, lässt sich $M_{S,t}$ auf die Subzell-Kurzschlussstromdichten unter Solarsimulatorbeleuchtung und unter dem AM1.5-Normspektrum zurückführen. Setzt man $M_{S,t}$ ein um die gemessene Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle $J_{SC,t}$ zu korrigieren, so erhält man den folgenden Ausdruck für $J_{SC,t,corr}$.

$$J_{SC,t,corr} = \frac{1}{M_{S,t}} \frac{J_{SC,R,calib}}{J_{SC,R}} J_{SC,t} \quad (7.16)$$

$$= \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_b}{J_{SC,1,S} + J_{SC,2,S} r_b} J_{SC,t} \quad (7.17)$$

Wenn man nun die EQE mithilfe eines Solarsimulators als Bias-Beleuchtung gemessen hat, und genau diesen Solarsimulator auch zur Messung der JU -Kennlinien und insbesondere der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,t,S}$ verwendet, so entspricht r_b während der EQE -Messung genau r_S aus der Solarsimulatoremessung. Damit lässt sich die so korrigierte Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle so beschreiben:

$$J_{SC,t,corr} = \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_S}{J_{SC,1,S} + J_{SC,2,S} r_S} \frac{J_{SC,1,S} + J_{SC,2,S} r_S}{1 + r_S} \quad (7.18)$$

$$= \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0} r_S}{1 + r_S} \quad (7.19)$$

Führt man wieder, wie im vorangegangenen Abschnitt den Vergleich zur Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle unter AM1.5-Beleuchtung durch, so erkennt man, dass Fehler A eliminiert wurde und nur noch der kleinere Fehler B übrig geblieben ist.

$$J_{SC,t,corr} \neq J_{SC,t,0} = \frac{J_{SC,1,0} + J_{SC,2,0}r_0}{1 + r_0} \quad (7.20)$$

Damit bietet die *EQE* der Tandemsolarzelle mit dem Solarsimulator als Bias-Beleuchtung die Möglichkeit, einen besseren spektralen Korrekturfaktor zu berechnen, als die *EQE*s ihrer Subzellen. Besonders im Fall von voneinander abweichenden spektralen Korrekturfaktoren $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ für die beiden Subzellen, kann mit dem spektralen Korrekturfaktor der Tandemsolarzelle $M_{S,t}$ eine deutlich genauere Bestimmung von deren Wirkungsgrad erreicht werden. Da sich für ausgeglichene Korrekturfaktoren $M_{S,1} = M_{S,2}$ zeigen lässt, dass $M_{S,t}$ den gleichen Wert wie $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ annimmt (Gleichung (7.5) und (7.19)), bietet diese neue Methode hier die selbe Genauigkeit wie die etablierte. Dieser neue spektrale Korrekturfaktor $M_{S,t}$ für Tandemsolarzellen ist also nicht nur einfacher zu bestimmen, als der der Subzellen, sondern bietet in jedem Fall ein mindestens gleich gute und in vielen Fällen sogar eine höhere Genauigkeit bei der Bestimmung der *JU*-Kennlinien und des Wirkungsgrads von Tandemsolarzellen.

Zuletzt werden noch einmal die Hetero-Tandemsolarzellen aus dieser Arbeit zum Vergleich herangezogen. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass in diesen die Abweichung von $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ besonders groß ist. Misst man stattdessen wie beschrieben die *EQE* dieser Tandemsolarzellen mithilfe des Xenon-Solarsimulators als Bias-Beleuchtung, so ergibt sich ein sehr breitbandiges *EQE*-Spektrum (Abb. 7.2). Es bewegt sich zwischen den *EQE*-Spektren der Subzellen und entspricht genau der Erwartung nach Gleichung (5.40). Zudem lässt es sich sehr gut mit $r_b = r_s = 1,0$ mit dieser Gleichung rechnerisch reproduzieren.

Berechnet man anhand dieser Messung den spektralen Korrekturfaktor $M_{S,t}$, so sieht man, dass er mit $M_{S,t} = 0,949$ genau zwischen dem zuvor bestimmten $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ liegt. Ebenso verhält es sich mit den *JU*-Kennlinien und dem Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle (s. Tabelle 7.1 und Abbildung 7.3). $M_{S,t}$ sorgt verglichen mit $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ also für eine Art Ausgleich. Dies liegt vor allem daran, dass aufgrund des Unterschiedes zwischen $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ die Korrektur der *JU*-Kennlinien nach $M_{S,1}$ für eine Überschätzung und nach $M_{S,2}$ eine Unterschätzung der korrekten *JU*-Kennlinie verursacht. Grund dafür ist der beschriebene Fehler A, der bei der Verwendung von $M_{S,t}$ wegfällt.

7.3 Vorteile der EQE der Tandemsolarzelle

Die Verwendung der *EQE* der Tandemsolarzelle um einen spektralen Korrekturfaktor $M_{S,t}$ zu berechnen, ist ein völlig neuer Ansatz, der sich von den über Jahrzehnte entwickelten Standardmethoden zur Charakterisierung von Tandemsolarzellen unterscheidet. Nach der hier vorgenommenen Fehlerbetrachtung, die erst durch eine geeignete mathematische Beschreibung

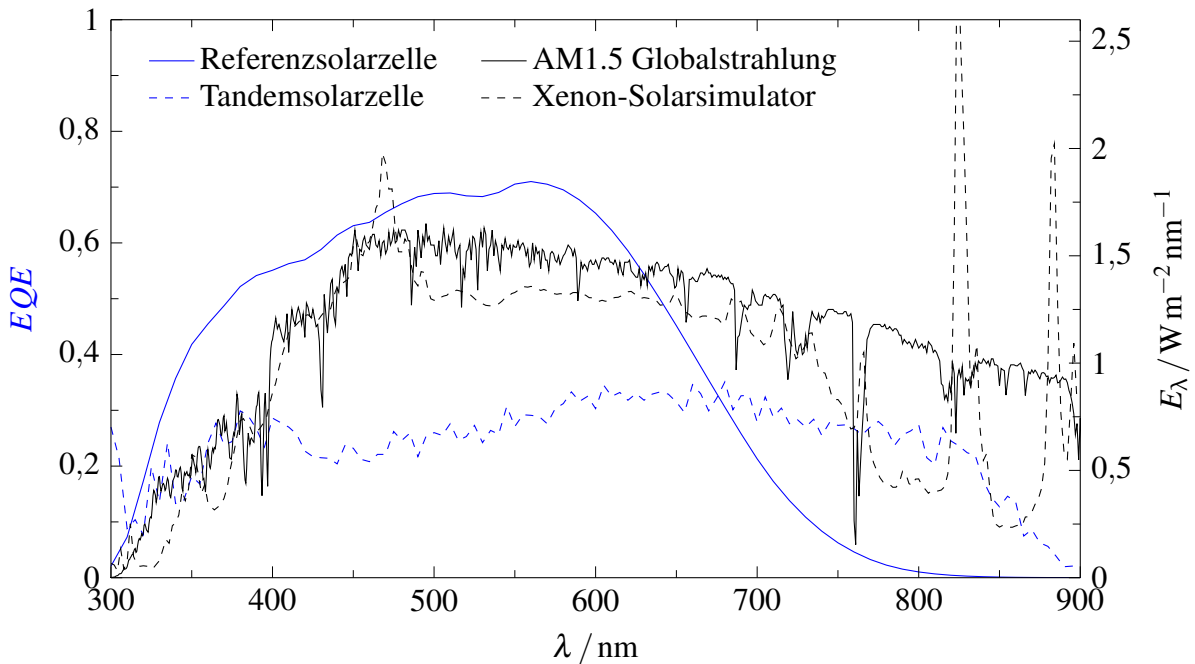


Abbildung 7.2: Durch die Verwendung der EQE der Tandemsolarzelle welche mit dem Solarsimulator als Bias-Beleuchtung gemessen wurde, lässt sich ein neuer spektraler Korrekturfaktor $M_{S,t}$ berechnen. So werden Bereiche in denen das Solarsimulatorspektrums das AM1.5-Normspektrum nicht gut wiedergibt auf jeden Fall in der Berechnung des Wirkungsgrads berücksichtigt. Bei der Berechnung anhand der EQE nur einer Subzelle können diese Bereiche herausfallen oder übergewichtet werden.

M_S	$J_{SC,t} / \text{mA cm}^{-2}$	$\eta / \%$
$M_{S,2} = 0,908$	8,92	7,2
$M_{S,1} = 0,992$	8,17	6,6
$M_{S,t} = 0,949$	8,54	6,9

Tabelle 7.1: Wirkungsgrade η der Tandemsolarzelle in Abhängigkeit vom Spektralen Korrekturfaktor M_S . $M_{S,1}$ und $M_{S,2}$ sind nach der herkömmlichen Methode aus den EQE s der Subzellen bestimmt. $M_{S,t}$ wurde nach der neuen hier eingeführten Methode aus der EQE der Tandemsolarzelle berechnet und sollte das genaueste Ergebnis liefern.

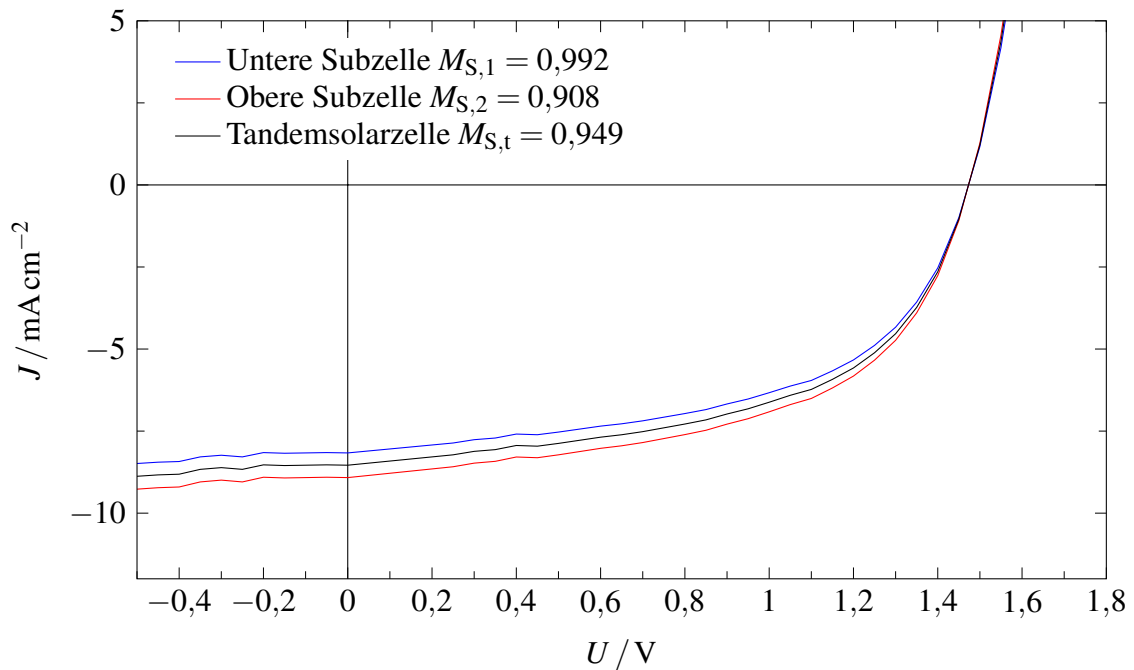


Abbildung 7.3: JU -Kennlinien der Tandemsolarzelle nach der Korrektur um die verschiedenen spektralen Korrekturfaktoren $M_{S,1}$, $M_{S,2}$ und $M_{S,t}$.

der EQE -Messung möglich wurde, bietet diese neue Methode aber die Aussicht auf genauere Messergebnisse. Darüber hinaus bietet sie noch weitere Vorteile:

- Da nicht die EQE der Subzellen bestimmt werden muss, entfallen alle Probleme und auch mögliche Messungenauigkeiten im Zusammenhang mit der Bestimmung der Bias-Beleuchtung und der notwendigen Bias-Spannung.
- Aus diesem Grund ist es mit dieser Methode auch deutlich leichter den Wirkungsgrad von Homo-Tandemsolarzellen zu bestimmen, bei denen die Wahl die Bias-Bedingungen besonders schwer ist.
- Das Gleiche gilt auch für Solarzellen bei der sogar noch mehr als zwei Absorberschichten seriell miteinander verschaltet sind. Bei diesen Multi-junction-Solarzellen ist die Wahl geeigneter Bias-Bedingungen ebenfalls fehleranfällig.
- Und nicht zuletzt bietet diese neue Methode die einzigartige Möglichkeit eine Standardmethode zu schaffen, die sich auf alle Arten von Solarzellen gleichermaßen anwenden lässt. Da sie ebenso für die Charakterisierung von Einzelsolarzellen geeignet ist, für die die Verwendung einer Bias-Beleuchtung auch empfohlen wird,[117, 123] kann mit dieser Methode der spektrale Korrekturfaktor für jede Art Solarzelle bestimmt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist unumstritten ihre wichtigste Kenngröße. Er dient dem Vergleich verschiedener Bauteile und Technologien, aber ebenso auch der Bewertung ihrer Wirtschaftlichkeit. Gerade die Einfachheit und Genauigkeit dieses Begriffs verschleiert aber häufig den großen Aufwand und auch die Unsicherheit die hinter der Messung des Wirkungsgrads von Solarzellen stehen. Dieser Widerspruch fällt insbesondere bei Tandemsolarzellen besonders groß aus. Während der eigentliche Zweck der Tandemtechnologie die bessere Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Lichts und damit die Steigerung des Wirkungsgrads ist, ist gerade hier eine genaue Bestimmung besonders schwer.

Bis heute haben sich die Standards der ASTM International und der IEC soweit etabliert, dass sie nahezu weltweit bei der Messung und Zertifizierung von Wirkungsgraden Anwendung finden und somit eine umfassende Vergleichbarkeit gewährleisten. Definiert ist der Wirkungsgrad einer Solarzelle anhand eines einheitlichen Normspektrums. Referenziert wird er immer in Bezug auf einen Primärstandard, eine der weltweit auf die verschiedenen Metrologieinstitute verteilten Silizium-Solarzellen. Anhand dieser werden Referenzsolarzellen kalibriert, die als Vergleichsstandard im Labor zur Verfügung stehen. Bei der Ermittlung des Wirkungsgrads einer neuen Solarzelle ergeben sich daraus zwei entscheidende Probleme: Keine verfügbare Lichtquelle gibt genau das AM1.5-Normspektrum wieder. Und die kalibrierte Referenzsolarzelle und die zu messende Solarzelle müssen sich nicht zwangsweise in jedem spektralen Bereich gleich verhalten. Dadurch ist es im Allgemeinen nicht ausreichend, eine Lichtquelle so einzustellen, dass die Referenzsolarzelle ihren kalibrierten Kurzschlussstrom annimmt und danach, mit der so eingestellten Lichtquelle, den Wirkungsgrad der neuen Solarzelle zu bestimmen. Je nachdem, wie stark sich das Spektrum der Lichtquelle vom Normspektrum und die zu messende Solarzelle von der kalibrierten Referenz unterscheidet, muss eine gewisse spektrale Fehlanpassung berücksichtigt werden. Das ist insbesondere bei der Zertifizierung von Wirkungsgraden wichtig.

Diese Fehlanpassung lässt sich durch einen spektralen Korrekturfaktor ausgleichen. Grundlage von dessen Berechnung bildet die externe Quanteneffizienz (*EQE*) der zu messenden Solarzelle und der kalibrierten Referenzsolarzelle. Diese lässt sich recht einfach aus der Kurzschlussstromdichte unter monochromatischer Beleuchtung bestimmen. Ein vollständiges *EQE*-Spektrum lässt sich durch das Durchstimmen der Wellenlängen des monochromatischen Messlichts erhalten. Für die Messung wird ein Lock-In-Verstärker verwendet, um durch weitere Lichtquellen den Arbeitspunkt der Solarzelle beeinflussen zu können. So kann beispielswei-

se mit einer Bias-Beleuchtung eine Tandemsolarzelle während der *EQE*-Messung so betrieben werden, dass eine der beiden Subzellen deutlich weniger Strom generiert als die andere. Dadurch nähert sich die *EQE* der Tandemsolarzelle der *EQE* dieser schwächeren Subzelle an, wodurch ihre *EQE* gemessen werden kann. Dieses Vorgehen bildet den Schlüssel bei der Bestimmung des spektralen Korrekturfaktors für Tandemsolarzellen. Denn für dessen Berechnung wird die *EQE* der Subzelle verwendet, für die unter dem AM1,5-Normspektrum der kleinere Photostrom zu erwarten ist. Dieses gesamte Verfahren zur Bestimmung des spektralen Korrekturfaktors für Einzel- und Tandemsolarzellen ist von der ASTM International und der IEC standardisiert und weltweit etabliert.

Bei der Messung der *EQEs* der Subzellen einer Tandemsolarzelle gibt es jedoch zwei Größen, die das Messergebnis entscheidend beeinflussen können: 1. Die Wahl der Bias-Beleuchtung und ihrer Intensität und 2. Die Wahl der Bias-Spannung. Diese Spannung muss an die Tandemsolarzelle während der Messung angelegt werden, um sicherzustellen, dass die Subzelle, deren *EQE* bestimmt werden soll, im Kurzschluss betrieben wird. Denn nur aus der Kurzschlussstromdichte kann die *EQE* für den spektralen Korrekturfaktor richtig berechnet werden.

In dieser Dissertation wurden für die Wahl der Bias-Beleuchtung und die Wahl der Bias-Spannung für die *EQE*-Messung an Tandemsolarzellen neue Methoden entwickelt. Sie dienen im Wesentlichen der Verbesserung der Wahl dieser beiden zentralen Parameter. Dadurch ist es am Ende möglich, den Wirkungsgrad einer Tandemsolarzelle mit höherer Genauigkeit bestimmen zu können. Alle gezeigten Verfahren wurden an eigens entwickelten organischen Tandemsolarzellen getestet. Verfolgt wurden dabei zwei verschiedene Ansätze. Zum einen wurden 3-Terminal-Tandemsolarzellen mit Mittenkontakt entwickelt, bei denen die Messung der *EQEs* beider Subzellen direkt und auch ohne Bias-Beleuchtung möglich ist. Diese wurden so angepasst, dass sie dasselbe optoelektronische Verhalten wie die zu charakterisierenden Tandemsolarzellen zeigen. Dadurch ist es möglich die notwendige Bias-Beleuchtung für Tandemsolarzellen ohne diesen Mittenkontakt durch vergleichende Messungen zu ermitteln. Zudem lässt sich die Spannung, die während der Messung an den Subzellen anliegt über den Mittenkontakt direkt messen. Dadurch lässt sich an diesen Bauteilen leicht ermitteln, welche Bias-Spannung während der *EQE*-Messung von außen angelegt werden muss, um die zu messende Subzelle im Kurzschluss zu betreiben. Als zweiter Ansatz wurde eine Methode entwickelt, mit der sich mithilfe von Impedanzmessungen an Tandemsolarzellen die notwendige Bias-Beleuchtung und Bias-Spannung bestimmen lässt. Diese beruht insbesondere auf dem Vergleich der Dielectric Modulus-Daten der Tandemsolarzellen und Referenz-Einzelsolarzellen. Dazu wurde eine Möglichkeit der grafischen Analyse der Daten entwickelt, die es ermöglicht, auch ohne einen Fit zu einem Ergebnis zu kommen. Dadurch kann sie leicht auch ohne tiefer gehende Kenntnisse der Impedanzspektroskopie angewendet werden.

Mit diesen beiden Methoden war es im Rahmen dieser Dissertation beispielsweise erstmals möglich, auch organische Homo-Tandemsolarzellen genauer zu analysieren. Bei die-

sen Solarzellen wird zweimal dieselbe Absorberschicht zu einer Tandemsolarzelle verschaltet, was die Wahl der Bias-Beleuchtung stark erschwert. Begleitet wurde die gesamte Entwicklung der Methoden von einer detaillierten Modellierung der *EQE*-Messung. Mit der gefundenen mathematischen Beschreibung, die im Grunde auf einer geeigneten Linearisierung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien beruht, lässt sich jedes mögliche Szenario einer *EQE*-Messung beschreiben. So konnte zum Beispiel eine Erklärung gefunden werden, weshalb eine *EQE*-Messung an einer Tandemsolarzelle ohne Bias-Beleuchtung nicht der jeweils kleineren *EQE* der Subzellen folgt. Diese Annahme ist häufiger in der Literatur zu finden, als es passende Messungen gibt, die dieser Erwartung entsprechen.

Basierend auf dieser Modellierung konnte zuletzt aber noch ein völlig neues Konzept für die Bestimmung des spektralen Korrekturfaktors einer Tandemsolarzelle gefunden werden. Anstelle auf der *EQE* der Subzellen, basiert dieser auf der *EQE* der Tandemsolarzelle unter einer spektral breitbandigen Beleuchtung. Dieses Konzept ermöglicht nicht nur eine deutlich einfachere *EQE*-Messung, da die komplizierte Wahl von Bias-Beleuchtung und -Spannung entfällt. Es erlaubt zudem eine noch genauere Bestimmung des Wirkungsgrads der Tandemsolarzelle. Die Entwicklung dieser neuen Methode wurde nur möglich, weil durch die Modellierung der *EQE*-Messung zum ersten Mal eine geschlossene Erklärung der *EQE* der Tandemsolarzelle unter einer breitbandigen Beleuchtung gefunden wurde.

Perspektivisch eröffnet sich so die Möglichkeit, auf ein gemeinsames standardisiertes Messprotokoll für alle Typen von Solarzellen hinzuarbeiten, da sich mit der letzten Methode Solarzellen unabhängig davon ob es Einzel-, Tandem- oder Multi-junction-Solarzellen sind, mit genau derselben Methode charakterisieren lassen. Die Wirkungsgradbestimmung aller Solarzellen könnte so vereinfacht und vereinheitlicht werden.

A Formelzeichen

Formelzeichen

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
Energien		
W	Energie	eV
Φ_n	Austrittsarbeit der Kathode	eV
Φ_p	Austrittsarbeit der Anode	eV
W_v	Vakuumniveau	eV
W_{ET}	Transportniveau der Elektronen	eV
W_{HT}	Transportniveau der Löcher	eV
W_{Fn}	Quasi-Fermilevel der Elektronen	eV
W_{Fp}	Quasi-Fermilevel der Löcher	eV
W_{ph}	Photonenenergie	eV
$W_{g,opt}$	Optische Bandlücke	eV
$W_{g,el}$	Elektrische Bandlücke	eV
Anzahlen		
N	Anzahl der Elektronen (pro Volumeneinheit)	cm^{-3}
P	Anzahl der Löcher (pro Volumeneinheit)	cm^{-3}
N_{LUMO}	Effektive Zustandsdichte des LUMO	cm^{-3}
N_{HOMO}	Effektive Zustandsdichte des HOMO	cm^{-3}
N_{LT}	Anzahl der extrahierten Ladungsträger	
N_{Ph}	Anzahl der absorbierten Photonen	
Elektrische Größen		

U	Spannung	V
I	Strom	mA
J	Stromdichte	mA cm^{-2}
J_{ph}	Photostromdichte	mA cm^{-2}
R_{s}	Serienwiderstand	$\Omega \text{ cm}^2$
R_{sh}	Parallelwiderstand	$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
J_0	Sperrstromdichte	mA cm^{-2}
n_{D}	Diodenidealitätsfaktor	
FF	Füllfaktor	
U_{OC}	Leerlaufspannung	V
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte	mA cm^{-2}
U_{MPP}	Spannung im Punkt höchster Leistungsabgabe	V
J_{MPP}	Kurzschlussstromdichte bei höchster Leistungsabgabe	mA cm^{-2}
P	Leistung	mW
η	Wirkungsgrad	
U_{int}	Spannung über der schwächer beleuchteten Subzelle im Kurzschluss der Tandemsolarzelle	V
U_{bias}	Spannung die für einen Kurzschluss der schwächer beleuchteten Subzelle an die Tandemsolarzelle angelegt werden muss	V
R_{\square}	Flächenwiderstand	Ω/\square
U_{Force}	Spannung an den stromführenden Messleitungen	V
I_{Force}	Messstrom	mA
U_{Sense}	Messspannung	V
I_{Sense}	Stromfluss verursacht durch die Spannungsmessung	mA

\tilde{J}	Linearisierte Stromdichte	mA
m	Steigung der Kennlinie im Punkt der Linearisierung	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$
n	Achsenabschnitt der Linearisierung	mA cm^{-2}
r	Verhältnis von m_1 und m_2	
$\Delta J_{\text{SC,t,A}}$	Fehler in der Stromdichte der Tandemsolarzelle verursacht durch $M_{\text{S},1} \neq M_{\text{S},2}$	mA cm^{-2}
$\Delta J_{\text{SC,t,B}}$	Fehler in der Stromdichte der Tandemsolarzelle verursacht durch $r_{\text{S}} \neq r_0$	mA cm^{-2}
Spektrale Größen		
E	Bestrahlungsstärke	mW cm^{-2}
λ	Wellenlänge	nm
E_{λ}	Spektrale Bestrahlungsstärke	$\text{mW cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$
SR	Spektrale Antwort	mA mW^{-1}
SR_{eff}	Effektive spektrale Antwort	mA mW^{-1}
E_{corr}	Bestrahlungsstärke berechnet aus SR_{eff}	mW cm^{-2}
EQE	Externe Quanteneffizienz	
M_{D}	Spektraler Korrekturfaktor ohne Referenzbezug	
M_{S}	Spektraler Korrekturfaktor	
Geometrische Größen		
A	Fläche	cm^2
l	Länge	cm
b	Breite	cm
d	Schichtdicke	nm
Größen der Impedanzmessung		
u	Zeitabhängiges Spannungssignal	V
i	Zeitabhängiges Stromsignal	mA

Z	Impedanz	Ω
ω	Kreisfrequenz	Hz
t	Zeit	s
ϕ	Phasenverschiebung	
\hat{U}	Spannungsamplitude	V
\hat{I}	Stromamplitude	mA
\hat{U}^*	Fouriertransformierte von u	V
\hat{I}^*	Fouriertransformierte von i	mA
C	Kapazität	F
C_{geo}	Geometrische Kapazität	F
R_s	Serienwiderstand	Ω
R_{sh}	Parallelwiderstand	k Ω
L	Induktivität	H
ϵ_r	Relative Permittivität	
C_0	Kapazität für $\epsilon_r = 1$	F
c_D	Chemische Kapazität	F
r_D	Differenzieller Widerstand der Diodenkennlinie	Ω
C_D	Überlagerung aus c_D und C_{geo}	F
R_D	Rekombinationswiderstand	Ω
ω_c	Charakteristische Kreisfrequenz	Hz
τ_c	Zeitkonstante	s
M	Electric Modulus	nF $^{-1}$
M_{eff}	Effektiver Electric Modulus	nF $^{-1}$
$R_{s,\text{eff}}$	Effektiver Serienwiderstand	Ω
M_V	M zur Berechnung von M_{eff}	nF $^{-1}$
ω_V	ω zur Berechnung von M_{eff}	Hz

 Sonstige Größen

T	Temperatur	K
-----	------------	---

Konstanten

Konstante	Beschreibung	Wert
e	Elementarladung	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
k_{B}	Boltzmann-Konstante	$1,380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ε_0	Permittivität des Vakuums	$8,854 \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
j	Imaginäre Einheit	$\sqrt{-1}$
π	Kreiszahl	3,142

Indizes

Index	Bezug
<hr/>	
Bezug zur Probe	
<hr/>	
1	Eine der beiden Subzellen, in der Regel die stärker beleuchtete
2	Eine der beiden Subzellen, in der Regel die schwächer beleuchtete
t	Tandemsolarzelle
MPP	Punkt maximaler Leistungsabgabe
ges	Zusammenfassung beider Subzellen
ME	Mittenelektrode
λ	Größen in Abhängigkeit zu E_λ
ref	Referenzbauteil
kalib	Kalibriertes Referenzbauteil
moni	Referenzbauteil für das Monitoring
<hr/>	
Bezug zur Beleuchtung	
<hr/>	
p	Probe beziehungsweise das Messlicht auf der Probe
b	Bias-Beleuchtung
s	Beleuchtung durch den Solarsimulator
0	AM1.5-Normspektrum

B Prozessparameter

Arbeitsschritt	Parameter	Messwerte
Strukturierung der Substrate		
Strukturübertragung	Folienplotaufkleber MasterJet S500, Strukturiert mit Folienplotter	
Ätzen	Salzsäure 39 %ig, 7 min	
Reinigung der Substrate		
Abwischen	Aceton	
Ultraschallbad	Aceton 10 min, Isopropanol 10 min, Trocknung mit Stickstoffpistole	
Spincoating		
ZnO 1 % in Isopropanol (nach Gewicht)	4000 min ⁻¹ für 30 s, Ausheizen 80 °C für 10 min	
PTB7:PC ₇₁ BM 1:1,5 25 g l ⁻¹ in Chlorbenzol + 4 % Diiodoctan (nach Volumen)	Substrat auf 50 °C, 2000 min ⁻¹ für 60 s, Ausheizen 60 °C für 20 min	$d = 90 \text{ nm}$
PTB7:PC ₇₁ BM 1:1,5 23 g l ⁻¹ in Chlorbenzol + 4 % Diiodoctan (nach Volumen)	Substrat auf 60 °C, 2000 min ⁻¹ für 60 s, Ausheizen 60 °C für 20 min	$d = 65 \text{ nm}$
PDTP-DFBT:PC ₇₁ BM 1:1,5 25 g l ⁻¹ in <i>o</i> -Xylol + 1 % <i>p</i> -Anisaldehyd (nach Volumen)	Substrat auf 60 °C, 1200 min ⁻¹ für 60 s, Ausheizen 60 °C für 10 min	$d = 95 \text{ nm}$
HTL Solar:(NaPSS 100 g l ⁻¹ in H ₂ O) 25:1	Gefiltert mit 0,45 µm PVDF-Filter, 4000 min ⁻¹ für 40 s, Ausheizen 80 °C für 10 min	$d = 80 \text{ nm}$

HTL Solar:(NaPSS 100 g l⁻¹ in H₂O) 25:1 Gefiltert mit 0,45 μm PVDF-Filter, $d = 40$ nm
verdünnt mit H₂O 2:1, 4000 min⁻¹
für 40 s, Ausheizen 80 °C für
10 min

F HC Solar Verdünnt mit H₂O 2:1, 4000 min⁻¹ $d = 40$ nm
für 40 s, Ausheizen 80 °C für
10 min

Strukturierung der Mittenelektrode

Abziehen der F HC Solar-Schicht Folienplotaufkleber MasterJet
S500, Strukturiert mit Folienplotter
auf 3 mm Breite

Aufdampfen im Hochvakuum

MoO_x Druck 1×10^{-7} mbar, Rate 1 Å s⁻¹ $d = 10$ nm

Ag Druck 1×10^{-7} mbar, Rate 2 Å s⁻¹ $d = 100$ nm

C Mathematische Herleitungen

Zusammenhang zwischen externer Quanteneffizienz und spektraler Antwort

Der Zusammenhang zwischen externer Quanteneffizienz EQE und spektraler Antwort SR basiert auf der Photonenenergie W_{ph} , welche sich mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c aus der Wellenlänge λ berechnen lässt.

$$W_{ph}(\lambda) = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (C.1)$$

Die Anzahl Ladungsträger N_{LT} pro Zeiteinheit Δt lässt sich aus der gemessenen Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Elementarladung e und der bestrahlten Fläche A der Solarzelle berechnen und die Anzahl der Photonen N_{Ph} pro Zeiteinheit Δt aus der monochromatischen Bestrahlungsstärke E_λ und der Photonenenergie W_{ph} .

$$N_{LT}(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda) \cdot A}{\Delta t \cdot e} \quad (C.2)$$

$$N_{Ph}(\lambda) = \frac{E_\lambda(\lambda)}{\Delta t \cdot W_{ph}(\lambda)} \quad (C.3)$$

Mit den Gleichungen 3.10 und C.1 ergibt sich für den Zusammenhang zwischen externer Quanteneffizienz EQE und spektraler Antwort SR die folgende Gleichung.

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda) \cdot A / \Delta t \cdot e}{E_\lambda(\lambda) / \Delta t \cdot W_{ph}(\lambda)} \quad (C.4)$$

$$= \frac{J_{SC}(\lambda) \cdot A \cdot W_{ph}(\lambda)}{E_\lambda(\lambda) \cdot e} \quad (C.5)$$

$$= \frac{W_{ph}(\lambda)}{e} SR(\lambda) = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot e} \cdot SR(\lambda) \quad (C.6)$$

Differentiation der Shockley-Gleichung für Solarzellen

Die Gleichung (2.5) zur Beschreibung der Kennlinie nach der Shockley-Gleichung liegt in impliziter Form vor.

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{U - R_s J}{R_{sh}} - J_{ph} \quad (C.7)$$

$$f(U, J) = J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{U - R_s J}{R_{sh}} - J_{ph} - J = 0 \quad (C.8)$$

Die Ableitung dieser Gleichung kann mithilfe des totalen Differentials gebildet werden. Dieselbe Herleitung ist auch schon in der Abschlussarbeit verwendet worden, die dieser Dissertation vorausging.[78] Da es hier zu übersichtlicheren Gleichungen führt, wird der Kehrwert der eigentlich benötigten Ableitung hergeleitet.

$$df = \frac{\partial f}{\partial U} dU + \frac{\partial f}{\partial J} dJ = 0 \quad (C.9)$$

$$\frac{dU}{dJ} = - \frac{\partial f / \partial J}{\partial f / \partial U} \quad (C.10)$$

Es werden aus (C.8) die partiellen Ableitungen bestimmt und das totale Differential wie folgt berechnet.

$$\frac{\partial f}{\partial U} = \frac{e}{n_D k_B T} J_0 \exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) + \frac{1}{R_{sh}} \quad (C.11)$$

$$\frac{\partial f}{\partial J} = - \frac{e R_s}{n_D k_B T} J_0 \exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) - \frac{R_s}{R_{sh}} - 1 \quad (C.12)$$

$$\frac{dU}{dJ} = \frac{\frac{e R_s}{n_D k_B T} J_0 \exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) + \frac{R_s}{R_{sh}} + 1}{\frac{e}{n_D k_B T} J_0 \exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) + \frac{1}{R_{sh}}} \quad (C.13)$$

$$\frac{dU}{dJ} = \frac{1}{\frac{e}{n_D k_B T} J_0 \exp \left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T} \right) + \frac{1}{R_{sh}}} + R_s = \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{R_{sh}} \right)^{-1} + R_s \quad (C.14)$$

Aus der so gewonnenen Ableitung lässt sich auch ein Ausdruck für den differentiellen Widerstand r_D , wie er in Abschnitt 3.8 verwendet wird, bestimmen. Dieser Term lässt sich nach der Methode von Zhang et al.[136] noch weiter reduzieren: Der Exponentialterm wird zunächst entfernt, indem man (C.8) nach (C.15) umstellt und in (C.16) einsetzt. Für ausreichend hohe Spannungen in Durchlassrichtung kann nun angenommen werden, dass $U \gg R_s J$ und $U \gg n_D k_B T / e$ ist. Außerdem gilt generell, dass $J_{ph} \gg J_0$ und $J_{ph} \approx J_{SC}$ ist. Es ergibt sich die verwendete Näherung (C.18).

$$J_0 \exp\left(\frac{e(U - R_s J)}{n_D k_B T}\right) = J - \frac{U - R_s J}{R_{sh}} + J_{ph} + J_0 \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{dU}{dJ} = \frac{1}{\frac{e}{n_D k_B T} \left(J - \frac{U - R_s J}{R_{sh}} + J_{ph} + J_0 \right) + \frac{1}{R_{sh}}} + R_s \quad (\text{C.16})$$

$$\frac{dU}{dJ} = \frac{n_D k_B T / e}{J_{ph} + J_0 + J - \frac{U - R_s J - n_D k_B T / e}{R_{sh}}} + R_s \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{dU}{dJ} \approx \frac{n_D k_B T / e}{J_{SC} + J - \frac{U}{R_{sh}}} + R_s \quad (\text{C.18})$$

Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Schmidt, D. Arndt. Annual Global Analysis for 2016. Pressemitteilung, Januar 2017. https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/noaa-nasa_global_analysis-2016.pdf (abgerufen 19.01.2017).
- [2] Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, Das 6. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung, Juli 2011. <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/6-energieforschungsprogramm-der-bundesregierung,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf> (abgerufen 19. Januar 2017).
- [3] Scopus Document Search Results, TITLE-ABS-KEY (“polymer solar cells” OR “organic solar cells” OR “organic photovoltaics”). Website, 2017. <https://www.scopus.com/> (abgerufen 19. Januar 2017).
- [4] Design2Module by SOLARTE. Website, 2016. <http://d2m.solarte.de/en/> (abgerufen 19. Januar 2017).
- [5] infinityPV Solar Tape. Website, 2017. <https://infinitypv.com/products/opv/solar-tape> (abgerufen 19. Januar 2017).
- [6] Heraeus and BELECTRIC bring OPV “solar trees” to EXPO Milan. Website, 2015. <http://www.belectric.co.uk/opv-solar-trees-expo/> (abgerufen 19. Januar 2017).
- [7] Transparent OPV rooftop powers African Union lighting. Website, 2015. <http://www.belectric.co.uk/opv-for-african-union/> (abgerufen 19. Januar 2017).
- [8] D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heindinger, T. Windmann, and A. Colsmann. Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart Wearable Devices. *Energy Techn.*, 2017.
- [9] Weltweit erste netzgekoppelte OPV Anlage läuft seit 2012 stabil. Website, 2016. http://solarte.de/de/?file=files/theme_data/pdf/2016-10-07-BEL-OPV_PM_Mainova_DE.pdf (abgerufen 19. Januar 2017).
- [10] Best Research-Cell Efficiency Chart. Website, 2016. http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg (abgerufen 19. Januar 2017).

- [11] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, and A. W. Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 49). Prog. Photovoltaics: Research and Applications, 25(1):3–13, 2017. PIP-16-252.
- [12] G. Dennler. The value of values. Materials Today, 10(11):56, 2007.
- [13] Snaith, Henry J. How should you measure your excitonic solar cells? Energy Environ. Sci., 5:6513–6520, 2012.
- [14] G. P. Smestad and F. C. Krebs and C. M. Lampert and C. G. Granqvist and K.L. Chopra and X. Mathew and H. Takakura. Reporting solar cell efficiencies in Sol. Energ. Mater. Sol. C. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 92(4):371 – 373, 2008.
- [15] E. Zimmermann, P. Ehrenreich, T. Pfadler, J. A. Dorman, J. Weickert, and L. Schmidt-Mende. Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research. Nat. Photon., 8(9):669–672, 2014.
- [16] H. J. Snaith. The perils of solar cell efficiency measurements. Nat. Photon., 6(6):337–340, 2012.
- [17] R. Timmreck, T. Meyer, J. Gilot, H. Seifert, T. Mueller, A. Furlan, M. M. Wienk, D. Wynnands, J. Hohl-Ebinger, W. Warta, R. A. J. Janssen, M. Riede, and K. Leo. Characterization of tandem organic solar cells. Nat. Photon., 9(8):478–479, 2015.
- [18] ASTM E2236-10, Standard Test Methods for Measurement of Electrical Performance and Spectral Response of Nonconcentrator Multijunction Photovoltaic Cells and Modules. Website, 2015. <https://doi.org/10.1520/E2236-10R15> (abgerufen 28. Januar 2017).
- [19] IEC 60904-1-1 PRV, Photovoltaic devices - Part 1-1: Measurement of current-voltage characteristics of multi-junction photovoltaic devices. Website, 2017. <https://webstore.iec.ch/publication/60049> (abgerufen 02. April 2017).
- [20] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. Phys. Rev. Lett., 39(17):1098, 1977.
- [21] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 16:578–580, 1977.
- [22] PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer, 2011. Includes bibliographical references and index. - Description based on print version record.

- [23] UBI sees OLED displays overtaking LCDs in the smartphone market by 2020. Website, 2016. <http://www.oled-info.com/ubi-oled-lcd-market-smartphone-2020> (abgerufen 29. Januar 2017).
- [24] W. Brütting. Introduction to the Physics of Organic Semiconductors, pages 1–14. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [25] S.-S. Sun and L. R. Dalton. Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices (Optical Science and Engineering Series). CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, USA, 2008.
- [26] M. Pfeiffer and K. Leo and X. Zhou and J. S. Huang and M. Hofmann and A. Werner and J. Blochwitz-Nimoth. Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. Org. Electron., 4(2-3):89–103, 2003. High Efficiency Light Emitters.
- [27] S.-S. Sun and N. S. Sariciftci. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices. CRC Press, 2005.
- [28] Knupfer, M. Exciton binding energies in organic semiconductors. Appl. Phys. A, 77(5):623–626, 2003.
- [29] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. Adv. Mater., 18(6):789–794, 2006.
- [30] Ch. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Lett., 48(2):183–185, 1986.
- [31] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. Science, 258(5087):1474–1476, 1992.
- [32] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. J. Appl. Phys., 105(5):053711, 2009.
- [33] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. Appl. Phys. Lett., 58(10):1062–1064, 1991.
- [34] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. Science, 270(5243):1789, 1995.

- [35] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. Adv. Mater., 22(20), 2010.
- [36] 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. Adv. Energy Mater., 3(1):65–74, 2013.
- [37] S. M. McAfee, J. M. Toppole, I. G. Hill, and G. C. Welch. Key components to the recent performance increases of solution processed non-fullerene small molecule acceptors. J. Mater. Chem. A, 3(32):16393–16408, 2015.
- [38] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. J. Mater. Res., 19(7):1925, 2004.
- [39] P. de Bruyn, A. H. P. van Rest, G. A. H. Wetzelaer, D. M. de Leeuw, and P. W. M. Blom. Diffusion-Limited Current in Organic Metal-Insulator-Metal Diodes. Phys. Rev. Lett., 111:186801, 2013.
- [40] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal, and W. Shockley. Theory and Experiment for a Germanium $p - n$ Junction. Phys. Rev., 81:637–638, Feb 1951.
- [41] P. H. Nguyen and S. Scheinert and S. Berleb and W. Brütting and G. Paasch. The influence of deep traps on transient current-voltage characteristics of organic light-emitting diodes. Org. Electron., 2(3-4):105 – 120, 2001.
- [42] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, and S. Albrecht. Impact of charge transport on current-voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells. Nature Comm., 6, 2015.
- [43] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, and H. Yan. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. Nat. Energy, 1:15027, 2016.
- [44] M. C. Scharber. On the Efficiency Limit of Conjugated Polymer:Fullerene-Based Bulk Heterojunction Solar Cells. Adv. Mater., 28(10):1994–2001, 2016.
- [45] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. J. Appl. Phys., 32(3):510–519, 1961.
- [46] W. Li, K. H. Hendriks, A. Furlan, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. High Quantum Efficiencies in Polymer Solar Cells at Energy Losses below 0.6 eV. J. Am. Chem. Soc., 137(6):2231–2234, 2015.
- [47] G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, and C. J. Brabec. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Tandem Solar Cells Towards 15% Energy-Conversion Efficiency. Adv. Mater., 20(3):579–583, 2008.

- [48] Y. Cui, H. Yao, B. Gao, Y. Qin, S. Zhang, B. Yang, C. He, B. Xu, and J. Hou. Fine Tuned Photoactive and Interconnection Layers for Achieving over 13% Efficiency in a Fullerene-free Tandem Organic Solar Cell. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017.
- [49] 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. *Adv. Mater.*, 25(29):3973–3978, 2013.
- [50] 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%. *Adv. Mater.*, 27(10):1767–1773, 2015.
- [51] V. Shrotriya, E. H.-E. Wu, G. Li, Y. Yao, and Y. Yang. Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 88(6):064104, 2006.
- [52] A. Hadipour, B. de Boer, and P. W. M. Blom. Solution-processed organic tandem solar cells with embedded optical spacers. *J. Appl. Phys.*, 102(7):074506, 2007.
- [53] S. Sista, Z. Hong, M.-H. Park, Z. Xu, and Y. Yang. High-Efficiency Polymer Tandem Solar Cells with Three-Terminal Structure. *Adv. Mater.*, 22(8):E77–E80, 2010.
- [54] L. Zuo, C.-C. Chueh, Y.-X. Xu, K.-S. Chen, Y. Zang, C.-Z. Li, H. Chen, and A. K.-Y. Jen. Microcavity-Enhanced Light-Trapping for Highly Efficient Organic Parallel Tandem Solar Cells. *Adv. Mater.*, 26(39):6778–6784, 2014.
- [55] K. Tvingstedt, V. Andersson, F. Zhang, and O. Inganäs. Folded reflective tandem polymer solar cell doubles efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 91(12):123514, 2007.
- [56] M. Yamaguchi. III–V compound multi-junction solar cells: present and future. *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, 75(1):261–269, 2003.
- [57] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. *Chem. Rev.*, 107(4):1233–1271, 2007.
- [58] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn. Transition metal oxides for org. electron.: energetics, device physics and applications. *Adv. Mater.*, 24(40):5408–5427, 2012.
- [59] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, and C. J. Brabec. Organic tandem solar cells: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2(4):347–363, 2009.
- [60] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials today*, 15(1):36–49, 2012.

- [61] T. R. Andersen, H. F. Dam, M. Hösel, M. Helgesen, J. E. Carlé, T. T. Larsen-Olsen, S. A. Gevorgyan, J. W. Andreasen, J. Adams, N. Li, F. Machui, G. D. Spyropoulos, T. Ameri, N. Lemaître, M. Legros, A. Scheel, D. Gaiser, K. Kreul, S. Berny, O. R. Lozman, S. Nordman, M. Välimäki, M. Vilkmann, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, C. J. Brabec, and F. C. Krebs. Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules. *Energy Environ. Sci.*, 7(9):2925–2933, 2014.
- [62] F. Guo, N. Li, V. V. Radmilović, V. R. Radmilović, M. Turbiez, E. Spiecker, K. Forberich, and C. J. Brabec. Fully printed organic tandem solar cells using solution-processed silver nanowires and opaque silver as charge collecting electrodes. *Energy Environ. Sci.*, 8(6):1690–1697, 2015.
- [63] T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, and D. B. Mitzi. Solution-processed $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. *Prog. Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1):82–87, 2013.
- [64] S. R. Hammond, J. Meyer, N. E. Widjonarko, P. F. Ndione, A. K. Sigdel, A. Garcia, A. Miedaner, M. T. Lloyd, A. Kahn, D. S. Ginley, J. J. Berry, and D. C. Olson. Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.*, 22(7):3249–3254, 2012.
- [65] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, and Z.-H. Lu. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nature Mater.*, 11(1):76–81, 2012.
- [66] C. J. Lawrence. The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids*, 31(10):2786–2795, 1988.
- [67] Prod. 6038: Nanograde N-10. Website, 2017. <http://nanograde.com/shop/electron-injection-material-n-10> (abgerufen 26. Februar 2017).
- [68] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, and G. Li. Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(43):15586–15587, 2009.
- [69] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photon.*, 6(9):591–595, 2012.
- [70] Y. Liang and L. Yu. A new class of semiconducting polymers for bulk heterojunction solar cells with exceptionally high performance. *Accounts Chem. Res.*, 43(9):1227–1236, 2010.

- [71] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. Nature Comm., 4:1446, 2013.
- [72] 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.
- [73] 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(9):2744–2752, 2015.
- [74] D. Landerer, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, and Colsmann A. Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions. Eingereicht.
- [75] M. Li, K. Gao, X. Wan, Q. Zhang, B. Kan, R. Xia, F. Liu, X. Yang, H. Feng, W. Ni, Y. Wang, J. Peng, H. Zhang, Z. Liang, H.-L. Yip, X. Peng, Y. Cao, and Y. Chen. Solution-processed organic tandem solar cells with power conversion efficiencies > 12%. Nat. Photon., 11:85–90, 2017.
- [76] T. Ameri, N. Li, and C. J. Brabec. Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review. Energy Environ. Sci., 6(8):2390–2413, 2013.
- [77] Coating Guide, Clevios™ P Formulations . Website, 2012. https://www.heraeus.com/media/media/group/doc_group/products_1/conductive_polymers_1/p/Clevios_P_coating_guide.pdf (abgerufen 06. März 2017).
- [78] D. Bahro. Ladungsträger-Rekombinationszonen für Polymer-Tandemsolarzellen. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [79] 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. Adv. Mater., 23(30):3465–3470, 2011.
- [80] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of zno. Phys. Rev. B, 63(7):075205, 2001.
- [81] CLEVIOS HTL Solar 0,25KG(P,25D)K30. Sicherheitsdatenblatt, 2016.
- [82] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. Measuring the current density–voltage characteristics of individual subcells in two-terminal polymer tandem solar cells. Org. Electron., 12(4):660–665, 2011.

- [83] Clevios™ HTL Solar 2: A new solvent based PEDOT:PSS for organic photovoltaics. 12th European Conference on Molecular Electronics, 2013. <http://www.project-establis.eu/discover-establis/scientific-results/277-ecme-2013-clevios-htl-solar-2-a-new-solvent-based-pedot-pss-for-organic-photovoltaics> (abgerufen 11.03.2017).
- [84] K. Glaser. Einfluss von Dickevariationen funktionaler Schichten auf die optoelektronischen Eigenschaften organischer Tandemsolarzellen. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [85] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri, R. Müller, D. Di Nuzzo, and P. Heremans. Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer: fullerene solar cells. Org. Electron., 12(5):736–744, 2011.
- [86] DELO KATIOBOND OB642. Datenblatt, 2016. [https://www.delo.de/fileadmin/datasheet/DELO%20KATIOBOND_OB642_\(TIDB-D\).pdf](https://www.delo.de/fileadmin/datasheet/DELO%20KATIOBOND_OB642_(TIDB-D).pdf) (abgerufen 11.03.2017).
- [87] NIST Atomic Spectra Database Lines Form. Website, 2017. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (abgerufen 17.03.2017).
- [88] M. F. G. Klein. Entwicklung von Analysetechniken zur Optimierung der Morphologie organischer Solarzellen. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [89] E. Barsoukov and J. R. Macdonald. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley & Sons, 2 edition, 2005.
- [90] G. Garcia-Belmonte, P. P. Boix, J. Bisquert, M. Sessolo, and H. J. Bolink. Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. Sol. Energ. Mater. Sol. C., 94(2):366–375, 2010.
- [91] G. Garcia-Belmonte, A. Munar, E. M. Barea, J. Bisquert, I. Ugarte, and R. Pacios. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. Org. Electron., 9(5):847–851, 2008.
- [92] J. Bisquert and G. Garcia-Belmonte. On voltage, photovoltage, and photocurrent in bulk heterojunction organic solar cells. J. Phys. Chem. Lett., 2(15):1950–1964, 2011.
- [93] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, and A. Gombert. Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. Sol. Energ. Mater. Sol. C., 91(5):390–393, 2007.
- [94] T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, and K. Takahashi. Characterization of inverted-type organic solar cells with a zno layer as the electron collection electrode by ac impedance spectroscopy. ACS Appl. Mater. Interf., 1(10):2107–2110, 2009.

- [95] B. Ecker, H.-J. Egelhaaf, R. Steim, J. Parisi, and E. von Hauff. Understanding s-shaped current–voltage characteristics in organic solar cells containing a TiO_x interlayer with impedance spectroscopy and equivalent circuit analysis. *J. Phys. Chem. C*, 116(31):16333–16337, 2012.
- [96] U. Kiencke and H. Jäkel. *Signale und Systeme*. Oldenbourg Verlag, 2008.
- [97] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. C. Hummelen. Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Func. Mater.*, 14(1):38–44, 2004.
- [98] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec. Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells. *J. Appl. Phys.*, 95(5):2816–2819, 2004.
- [99] B. J. Leever, C. A. Bailey, T. J. Marks, M. C. Hersam, and M. F. Durstock. In situ characterization of lifetime and morphology in operating bulk heterojunction organic photovoltaic devices by impedance spectroscopy. *Adv. Energy Mater.*, 2(1):120–128, 2012.
- [100] J. Bisquert. Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. *Phys. Chem. Ch. Ph.*, 5(24):5360–5364, 2003.
- [101] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley, New York, 2 edition, 2001. Includes index.
- [102] NOVA Getting started. Manual, 2017.
- [103] NOVA Impedance Spectroscopy Tutorial. Tutorial, 2017. http://www.ecochemie.nl/download/NovaTutorials/Impedance_measurements_tutorial.pdf (abgerufen 24.03.2017).
- [104] D. J. Wehenkel and K. H. Hendriks and M. M. Wienk and R. A. J. Janssen. The effect of bias light on the spectral responsivity of organic solar cells. *Org. Electron.*, 13(12):3284 – 3290, 2012.
- [105] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells. *Adv. Func. Mater.*, 16(15):2016–2023, 2006.
- [106] G173-03, Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. Website, 2012. https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?G173 (abgerufen 22. Januar 2017).

- [107] ISO 9845-1, Solar energy - Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions - Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1,5. Website, 1992. http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csn=17723 (abgerufen 22. Januar 2017).
- [108] E490-00a, Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. Website, 2014. https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?G173 (abgerufen 22. Januar 2017).
- [109] C. Riordan and R. Hulstron. What is an air mass 1.5 spectrum? [solar cell performance calculations]. In IEEE Conference on Photovoltaic Specialists, pages 1085–1088 vol.2, May 1990.
- [110] C. R. Osterwald, S. Anevsky, K. Bücher, A. K. Barua, P. Chaudhuri, J. Dubard, K. Emery, B. Hansen, D. King, J. Metzdorf, F. Nagamine, R. Shimokawa, Y. X. Wang, T. Wittchen, W. Zaaïman, A. Zastrow, and J. Zhang. The world photovoltaic scale: an international reference cell calibration program. Prog. Photovoltaics: Research and Applications, 7(4):287–297, 1999.
- [111] S. Winter, J. Metzdorf, K. Emery, F. Fabero, Y. Hishikawa, B. Hund, H. Mullejans, A. Sperling, and W. Warta. The results of the second World Photovoltaic Scale recalibration. In Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pages 1011–1014, Jan 2005.
- [112] E1362-15, Standard Test Methods for Calibration of Non-Concentrator Photovoltaic Non-Primary Reference Cells. Website, 2015. <https://doi.org/10.1520/E1362-15> (abgerufen 26. Januar 2017).
- [113] C. H. Seaman. Calibration of solar cells by the reference cell method-The spectral mismatch problem. Sol. Energy, 29(4):291–298, 1982.
- [114] C.R. Osterwald. Translation of device performance measurements to reference conditions. Sol. Cells, 18(3):269–279, 1986.
- [115] K.A. Emery and C.R. Osterwald. Solar cell efficiency measurements. Sol. Cells, 17(2):253 – 274, 1986.
- [116] K. A. Emery, C. R. Osterwald, T. W. Cannon, D. R. Myers, J. Burdick, T. Glatfelter, W. Czubytyj, and J. Yang. Methods for measuring solar cell efficiency independent of reference cell or light source. In Proc. 18th IEEE PV Spec. Conf, pages 21–25, 1985.
- [117] E948-16, Standard Test Method for Electrical Performance of Photovoltaic Cells Using Reference Cells Under Simulated Sunlight. Website, 2016. <https://doi.org/10.1520/E0948-16> (abgerufen 26. Januar 2017).

- [118] E973-16, Standard Test Method for Determination of the Spectral Mismatch Parameter Between a Photovoltaic Device and a Photovoltaic Reference Cell. Website, 2016. <https://doi.org/10.1520/E0973-16> (abgerufen 26. Januar 2017).
- [119] IEC 60904-7, Photovoltaic devices - Part 7: Computation of the spectral mismatch correction for measurements of photovoltaic devices. Website, 2008. <https://webstore.iec.ch/publication/3878> (abgerufen 26. Januar 2017).
- [120] IEC 60891, Photovoltaic devices - Procedures for temperature and irradiance corrections to measured I-V characteristics. Website, 2009. <https://webstore.iec.ch/publication/3821> (abgerufen 26. Januar 2017).
- [121] IEC 60904-1, Photovoltaic devices - Part 1: Measurement of photovoltaic current-voltage characteristics. Website, 2006. <https://webstore.iec.ch/publication/3872> (abgerufen 26. Januar 2017).
- [122] ASTM E1021-15, Standard Test Method for Spectral Responsivity Measurements of Photovoltaic Devices. Website, 2015. <https://doi.org/10.1520/E1021-15> (abgerufen 26. Januar 2017).
- [123] IEC 60904-8, Photovoltaic devices - Part 8: Measurement of spectral responsivity of a photovoltaic (PV) device. Website, 2014. <https://webstore.iec.ch/publication/3879> (abgerufen 26. Januar 2017).
- [124] D. Bahro, M. Koppitz, and A. Colsmann. Tandem organic solar cells revisited. *Nat. Photon.*, 10(6):354–355, 2016.
- [125] R. Timmreck, T. Meyer, J. Gilot, H. Seifert, T. Mueller, A. Furlan, M. M. Wienk, D. Wynands, J. Hohl-Ebinger, W. Warta, R. A. J. Janssen, M. Riede, and K. Leo. Reply to 'Tandem organic solar cells revisited'. *Nat. Photon.*, 10(6):355–355, 2016.
- [126] F. T. Si, O. Isabella, and M. Zeman. Artifact Interpretation of Spectral Response Measurements on Two-Terminal Multijunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 7(6):1601930, 2016.
- [127] IEC 60904-8-1 PRV, Photovoltaic devices - Part 8-1: Measurement of spectral responsivity of multi-junction photovoltaic (PV) devices. Website, 2017. <https://webstore.iec.ch/publication/60048> (abgerufen 02. April 2017).
- [128] J. Lee, H. Kang, J. Kong, and K. Lee. A Depletion-Free, Ionic, Self-Assembled Recombination Layer for Tandem Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 4(5), 2014.
- [129] N. Li and C. J. Brabec. Air-processed polymer tandem solar cells with power conversion efficiency exceeding 10%. *Energy Environ. Sci.*, 8(10):2902–2909, 2015.

- [130] K. Li, Z. Li, K. Feng, X. Xu, L. Wang, and Q. Peng. Development of large band-gap conjugated copolymers for efficient regular single and tandem organic solar cells. J. Am. Chem. Soc., 135(36):13549–13557, 2013.
- [131] Vasilopoulou, M. and Polydorou, E. and Douvas, A. M. and Palilis, L. C. and Kennou, S. and Argitis, P. Annealing-free highly crystalline solution-processed molecular metal oxides for efficient single-junction and tandem polymer solar cells. Energy Environ. Sci., 8:2448–2463, 2015.
- [132] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. Measuring the external quantum efficiency of two-terminal polymer tandem solar cells. Adv. Func. Mater., 20(22):3904–3911, 2010.
- [133] 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. Adv. Energy Mater., 5(22), 2015.
- [134] T. T. Larsen-Olsen, T. R. Andersen, H. F. Dam, M. Jørgensen, and F. C. Krebs. Probing individual subcells of fully printed and coated polymer tandem solar cells using multichromatic opto-electronic characterization methods. Sol. Energ. Mater. Sol. C., 137:154–163, 2015.
- [135] J. A. Macko, R. R. Lunt, T. P. Osedach, P. R. Brown, M. C. Barr, K. K. Gleason, and V. Bulovic. Multijunction organic photovoltaics with a broad spectral response. Phys. Chem. Ch. Ph., 14(42):14548–14553, 2012.
- [136] C. Zhang, J. Zhang, Y. Hao, Z. Lin, and C. Zhu. A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve. J. Appl. Phys., 110(6):064504, 2011.
- [137] R. Timmreck, K. Leo, and M. Riede. Characterization of tandem organic solar cells comprising subcells of identical absorber material. Prog. Photovoltaics: Research and Applications, 23(10):1353–1356, 2015.
- [138] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. J. Chem. Phys., 9(4):341–351, 1941.
- [139] W. L. Leong, S. R. Cowan, and A. J. Heeger. Differential Resistance Analysis of Charge Carrier Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: Observing the Transition from Bimolecular to Trap-Assisted Recombination and Quantifying the Order of Recombination. Adv. Energy Mater., 1(4):517–522, 2011.
- [140] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. Wiley, 1967.

- [141] J. Bisquert, I. Mora-Sero, and F. Fabregat-Santiago. Diffusion–recombination impedance model for solar cells with disorder and nonlinear recombination. ChemElectroChem, 1(1):289–296, 2014.
- [142] G. Garcia-Belmonte, A. Guerrero, and J. Bisquert. Elucidating operating modes of bulk-heterojunction solar cells from impedance spectroscopy analysis. J. Phys. Chem. Lett., 4(6):877–886, 2013.

Danksagung

Diese letzten Seiten möchte ich dazu nutzen, um allen zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und dieses schöne Umfeld geschaffen haben, in dem ich die letzten dreieinhalb Jahre forschen durfte.

Beginnen will ich bei Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann, ohne den es die Arbeitsgruppe Organische Photovoltaik am KIT nicht geben würde und der sie durch seinen unermüdlichen Einsatz beim Einwerben von Forschungsgeldern zu einem großen Team hat werden lassen. Ich danke ihm vor allem für die vielen Freiheiten, die jeder in diesem Team genießen kann und die jedem Raum zur (wissenschaftlichen) Entfaltung lassen. Ebenso möchte ich ihm danken für seine Offenheit gegenüber Ideen wie dem Amt des Kuchenbeauftragten oder dem monatlichen OPV-Lunch, zu dem er sich auch gerne mal zum Sushi überreden ließ.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée für die Übernahme des Koreferats, sodass ich meine Promotionsprüfung am KIT ablegen kann.

Ein großer Dank geht an meine Kollegen in der Arbeitsgruppe und am ganzen Lichttechnischen Institut. Sie waren nicht nur eine große Unterstützung in der täglichen Arbeit und in wissenschaftlichen Fragen, sondern sind darüber hinaus zu tollen Freunden geworden. Dr. Tanja Schneider danke ich für ihre Geduld mit der sie immer wieder versucht hat, uns Ingenieuren einfachste Chemie zu erklären und dass sie uns so vor den Gefahren in unserem eigenen Labor bewahrt hat. Meinem Tischnachbarn Konstantin Glaser, der auch an organische Tandemsolarzellen geforscht hat, danke ich für die enge und erfolgreiche gemeinsame Arbeit auf diesem Thema und für die Ruhe, die er verbreitet hat, wenn es in unserem Büro mal wieder stressig wurde. Ebenso danke ich auch Christian Sprau, dass ich ihn jeder Zeit mit mehr oder weniger wissenschaftlichen Fragen von der eigenen Arbeit abhalten durfte. Holger Röhm danke ich für viele gemeinsame Stunden „klassischer“ Elektrotechnik mit Lötkolben und Multimeter. Einen großen Dank für die Einführung des Currywurst-Donnerstags, für das gemeinsame Backen der essbaren Solarzelle und für viele andere verrückte Ideen möchte ich Dr. Adrian Mertens aussprechen. Manuel Koppitz danke ich für die tolle Unterstützung schon während seiner Masterarbeit, die eine ganz wesentliche Grundlage für diese Dissertation bildet. Dr. Stefan Gärtner danke ich für den Einblick in die faszinierende Welt der Molekülbaukästen und für die Nerven, die er beweisen musste, wenn wir ihn ständig nach der Löslichkeit von Polymeren fragten. Joshua Fragoso danke ich dafür, dass er mich immer wieder bei Fragen der Lasermaterialbearbeitung

mit einbezogen hat, weil er weiß, dass mich dieses Thema besonders interessiert. Dr. Bernd Ebenhoch danke ich für die tollen fachlichen Diskussionen, die nicht nur kritisch, sondern vor allem sehr hilfreich waren. Für die unglaubliche Begeisterung, die er allen neuen Ideen und vor allem der Solarbrille entgegen gebracht hat, und für die Fähigkeit, wirklich alle damit anstecken zu können, möchte ich Dominik Landerer danken. Tobias Leonhard danke ich für das gemeinsame Leid, dass uns beim täglichen Pendeln zwischen Pforzheim und Karlsruhe widerfahren ist. Vielen Dank auch an Jens Czolk, der durch seine lange Erfahrung in der Arbeitsgruppe oft als einziger wusste, was sich in den Untiefen der Unordnung im LTI noch alles finden lässt. Ebenso möchte ich mich beim Team OLED bedanken, dass ein bunte Abwechslung in unseren Solarzellen-Alltag brachte: Dr. Stefan Höfle danke ich für eine verrückte Konferenzreise nach Boston und die vielen Stunden die er in den Bau der OLED-Demonstratoren für unsere Messeauftritte gesteckt hat. Min Zhang danke ich für die vielen Dumplings, die unverständlichen chinesischen Schriftzeichen an unserer Bürotafel und die gute Laune, die sie jeden Tag in der ganzen Arbeitsgruppe verbreitet hat.

Darüber hinaus möchte ich ganz besonders meinen Studenten danken, ohne die nicht mal ein Bruchteil der Ergebnisse dieser Dissertation erreicht worden wären. Neben Manuel Koppitz sind das Manfred Wilck, Alexander Schulz, Maximilian Denne und Felix Manger.

Stellvertretend für alle weiteren Kollegen, die im Lichttechnischen Institut arbeiten, möchte ich noch denen danken, die es insbesondere am Leben halten. Das sind in der Leitung Prof. Dr. Uli Lemmer und im Sekretariat Astrid Henne und Claudia Holeisen, ohne deren Arbeit keine Forschung möglich wäre. Der selbe Dank gilt aber auch unseren Administratoren, insbesondere Jonathan Lehr, der viele Stunden alleine mit meinem Computer zugebracht hat. Christian Kayser danke ich für seinen täglichen Einsatz für einen nahezu reibungslosen Forschungsbetrieb im Reinraum. Darüber hinaus danke ich dem Werkstattteam um Mario Sütsch und Felix Geislhöninger für die Fertigung der vielen kleinen und großen Bestandteile unserer Messaufbauten.

Genauso danke ich auch allen Kollegen außerhalb des Lichttechnischen Instituts, die mir mit ihrer Hilfe und ihrem Wissen zur Seite standen. Für die gemeinsamen EDMR-Messungen und den Einblick in dieses Forschungsfeld danke ich Prof. Dr. Jan Behrends und Felix Kraffert von der Freien Universität Berlin. Für die Hilfe und die Unterstützung bei den Impedanzmessungen dieser Arbeit danke ich Dr. Elizabeth von Hauff und Dr. Sabrina Jüchter von der Vrije Universiteit Amsterdam.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Projekts TAURUS.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Ohne den Rückhalt und die Unterstützung die ich seit jeher bekomme, wäre ich im Leben nicht so weit gekommen. Vor allem das Interesse an Technik, dass mir von meinem Opa in Fürstenwalde und meinem Opa in Treppeln

mitgegeben wurde, hat meinen Weg entscheidend beeinflusst. Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Annika bedanken. Sie hat nicht nur immer Geduld sich alle möglichen Laborgeschichten anzuhören, sondern hat mich vor allem auch in Momenten, in denen ich gerne über dieser Arbeit verzweifelt wäre, immer wieder aufgebaut und mich motiviert.

Daniel Bahro