

Hochskalierung und Defektcharakterisierung von organischen Tandem-Solarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Konstantin Franz Glaser

geb. in Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:	24.11.2017
Hauptreferent:	PD Dr.-Ing. Alexander Colsmann
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm Stork



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>

Publikationsliste

Artikel in referierten Fachjournalen

K. Glaser & J. Fragoso*, D. Bahro and 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 and A. Colsmann. Rapid experimental optimization of organic tandem solar cells: >200 absorber layer thickness combinations on a $4 \times 4 \text{ cm}^2$ substrate, in Vorbereitung

R. Eckstein, N. Strobel, T. Rödlmeier, **K. Glaser**, U. Lemmer and G. Hernandez-Sosa. Fully Digitally Printed Image Sensor Based on Organic Photodiodes, eingereicht

F. Mathies, T. Abzieher, A. Hochstuhl, **K. Glaser**, A. Colsmann, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer and A. Quintilla. Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 4:19207-19213, 2016

M. Pfohl, **K. Glaser**, A. Graf, A. Mertens, D. D. Tune, T. Pürckhauer, A. Alam, L. Wei, Y. Chen, J. Zaumseil, A. Colsmann, R. Krupke and B. S. Flavel. Probing the Diameter Limit of Single Walled Carbon Nanotubes in SWCNT: Fullerene Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 6(21):1600890, 2016

S. Sankaran & **K. Glaser***, S. Gärtner, T. Rödlmeier, K. Sudau, G. Hernandez-Sosa and A. Colsmann. Fabrication of polymer solar cells from organic nanoparticle dispersions by doctor blading or ink-jet printing, *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 28:118-122, 2016

P. Ensslen, S. Gärtner, **K. Glaser**, A. Colsmann and H.-A. Wagenknecht. A DNA-Fullerene Conjugate as a Template for Supramolecular Chromophore Assemblies: Towards DNA-Based Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, 55:1904-1908, 2016

M. Pfohl, **K. Glaser**, J. Ludwig, D. D. Tune, S. Dehm, C. Kayser, A. Colsmann, R. Krupke and B. S. Flavel. Performance Enhancement of Polymer-Free Carbon Nanotube Solar Cells via Transfer Matrix Modeling, *Advanced Energy Materials*, 6(1):1501345, 2016

* Die ersten beiden Autoren trugen gleichermaßen zu dieser Arbeit bei.

D. Bahro, M. Koppitz, A. Mertens, **K. Glaser**, J. Mescher and A. Colsmann. Understanding the External Quantum Efficiency of Organic Homo-Tandem Solar Cells Utilizing a Three-Terminal Device Architecture, *Advanced Energy Materials*, 5(22):1501019, 2015

Buchkapitel

K. Glaser, A. Pütz, J. Mescher, D. Bahro and A. Colsmann. Organic Tandem Solar Cells *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies*, eds Christoph Brabec, Ullrich Scherf and Vladimir Dyakonov, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2014

Vorträge auf internationalen Konferenzen

K. Glaser, S. Sankaran, J. Fragoso, S. Gärtner, M. Koppitz and A. Colsmann. Fabrication of efficient organic solar cells from eco-friendly nanoparticle dispersions utilizing scalable deposition processes, *11th European Coating Symposium (ECS15)*, Eindhoven, Niederlande, 2015

K. Glaser, D. Bahro, A. Pütz, C. Sprau, J. Mescher, F. Nickel and A. Colsmann. Matching the subcell currents in organic tandem solar cells via spatial photocurrent mapping, *Large-area, Organic and Printed Electronics Convention (LOPEC)*, München, Deutschland, 2014

Poster auf internationalen Konferenzen

K. Glaser, P. Beu and A. Colsmann. Matching the subcell currents in organic tandem solar cells via spatial photocurrent mapping, *MatHero Summer School on Organic Photovoltaics*, Freudenstadt, Deutschland, 2015

K. Glaser, D. Bahro, A. Pütz, C. Sprau and A. Colsmann. Matching the subcell currents in organic tandem solar cells via spatial photocurrent mapping, *International Summer School on Organic Photovoltaics*, Straßburg, Frankreich, 2014

K. Glaser, A. Pütz, C. Sprau, U. Lemmer and A. Colsmann. Matching the subcell currents in organic tandem solar cells via spatial photocurrent mapping, *2nd International Next Generation Solar Energy (NGSE)*, Erlangen, Deutschland, 2013

Betreute studentische Arbeiten

A. Hennhöfer. *Herstellung effizienter organischer Tandem-Solarmodule*,
Bachelorarbeit, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017

M. Delhougne. *Optische Defektcharakterisierung an organischen Einzel- und Tandem-Solarzellen*,
Masterarbeit, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2016

A. Hochstuhl: *Ortsaufgelöste Photostrommessungen an organischen Solarzellen*,
Bachelorarbeit, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2015

C. Füllner: *Dark Lock-In-Thermographie (DLIT) an organischen Solarzellen*,
Bachelorarbeit, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2014

P. Beu: *Monolithische Verschaltung von organischen Leuchtdioden**,
Bachelorarbeit, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2014

F. Völz: *Herstellung und Charakterisierung organischer Mini-Solarmodule*,
Bachelorarbeit, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2014

M.-M. Barf: *Organische Solarzellen mit Benzodithiophen-basierten Absorberpolymeren*,
Bachelorarbeit, Fakultät für Physik, 2014

* Die Betreuung erfolgte in Zusammenarbeit mit Stefan Höfle.

Kurzfassung

Obwohl die Forschung im Bereich der organischen Photovoltaik mittlerweile seit mehr als zwei Jahrzehnten forciert wird, beschränken sich die aktiven Flächen der hocheffizienten organischen Solarzellen üblicherweise auf weniger als 1 cm^2 .

Ziel dieser Arbeit ist es, den hocheffizienten Solarzellen den Weg zu größeren Flächen zu ebnen und somit die nutzbare elektrische Leistung der Solarzellen zu erhöhen. Um den hohen Wirkungsgrad der Bauteile zu gewährleisten, wurden hierfür Tandem-Architekturen ausgewählt. Hierbei werden zwei Solarzellen direkt übereinander appliziert, um die Absorption des Bauteils zu erhöhen. Durch die größere Anzahl an Schichten und Schichtübergängen im Bauteil verkompliziert sich das optische Feld im Vergleich zu einer Einzel-Solarzelle, die Leistung der Solarzelle ist stark abhängig von den Dicken der einzelnen Schichten. Deren Optimierungsprozess genießt eine entsprechend hohe Priorität.

In einem ersten Schritt wurde daher ein schneller, experimenteller Ansatz entwickelt, um zwei Schichten innerhalb einer Tandem-Solarzelle simultan bezüglich ihrer Dicke zu optimieren. Die optimierten Schichtdicken wurden dazu genutzt, mit einem industrienahen Prozess (der Rakelbeschichtung) Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 8,1% auf einer Fläche von $0,1 \text{ cm}^2$ zu erreichen.

Im zweiten Schritt wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem das Layout eines Solarmoduls derart optimiert werden kann, dass der resultierende Wirkungsgrad des Moduls als Kompromiss aus elektrischen Verlusten durch die Substratvergrößerung und geometrischen Verlusten durch die notwendige Strukturierung möglichst nahe an die Leistung der ursprünglichen Solarzelle herankommt. Es handelt sich hierbei ebenfalls um einen experimentellen Ansatz, der mit einem möglichst geringen Aufwand an Maschinen, Material und Zeit auskommt. Basierend auf diesen Versuchen konnten schließlich Solarmodule mit einem Wirkungsgrad von bis zu 5,9% bezogen auf ihre aktive Fläche von 84 cm^2 (4,4% bezogen auf die Modulfläche von 112 cm^2) realisiert werden.

Um die orts aufgelöste Untersuchung der Solarzellen zu ermöglichen, wurde ein Messplatz für *light beam induced current*-Messungen (LBIC) aufgebaut. Bei Vermessungen verschiedener Einzel-Solarzellen mit diesem Messplatz zeigte sich, dass durch die vergleichende Charakterisierung eines Bauteils mit unterschiedlichen Wellenlängen des anregenden Lichts eine Aussage über die absolute Schichtdicke der Absorberschicht getroffen werden kann.

Abschließend wurde mit ersten Versuchen an Tandem-Solarzellen auf Basis von nanopartikulären Absorberschichten gezeigt, dass bei der Herstellung von Tandem-Solarzellen auf den Einsatz von halogenierten Lösemitteln verzichtet werden kann.

Danksagung

In Zahlen gesprochen reduziert sich meine Promotionszeit auf die vorliegenden knapp 200 Schriftseiten. Während all diejenigen, die direkt an den wissenschaftlichen Ergebnissen dieser Zeit beteiligt waren, an entsprechender Stelle erwähnt wurden, so haben doch noch weitere Personen diesen Lebensabschnitt geprägt. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle für Ihre Hilfe und Unterstützung danken!

- Ich bedanke mich bei PD Dr.-Ing. Alexander Colsmann: Über deine Vorlesung wurde ich auf den Themenbereich der Organischen Photovoltaik aufmerksam. Du hast mir die Möglichkeit gegeben, mich als HiWi, als Diplomand und schließlich als Doktorand „auszutoben“, sodass aus dem anfänglichen Interesse sechs spannende Jahre auf diesem Gebiet wurden. Zum Beispiel mit dem Forschungsaufenthalt in Korea hast du mir Möglichkeiten geboten, die über meine Erwartungen an meine Promotionszeit hinausgingen. Besonders für das über die gesamte Zeit hinweg erwiesene Vertrauen danke ich dir sehr.
- Bei Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm Stork bedanke ich mich dafür, dass Sie freundlich und unkompliziert das Korreferat für meine Arbeit übernommen haben.
- Beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) bedanke ich mich dafür, dass Sie meine Arbeit im Rahmen des Projekts TAURUS (Förderkennzeichen 03EK3504) finanziell gefördert und somit möglich gemacht haben.
- Viele alltägliche Hindernisse konnte ich nur dadurch überwinden, dass ich Rückhalt bei Menschen mit entsprechender Erfahrung fand. Stellvertretend für alle Festangestellten des KIT, denen ich in den letzten Jahren auf die Nerven ging, bedanke ich mich bei den Festangestellten des LTI: Bei Astrid Henne und Claudia Holeisen dafür, dass ich Ihnen vor allem im Rahmen unseres Umzugs eine gefühlte Tonne Papier zur Bearbeitung auf die Schreibtische legte; bei Christian Kayser dafür, dass du den Reinraum am LTI am Laufen hältst und du immer noch eine Schraube gefunden hast, mit der sich ein System noch optimieren oder wieder ans Laufen bringen ließ; schließlich bei unserem technischen Team aus Felix Geislhöringer, Mario Süttsch, Hans Vögele und Klaus Ochs dafür, dass Sie mich in den vergangenen Jahren bei allen technischen Umsetzungen (Probenhalter, Umhausungen, Messaufbauten...) äußerst tatkräftig unterstützt und viele Messungen so überhaupt erst ermöglicht haben.

- Besonderer Dank geht an alle, die meine Höhen und Tiefen im Labor und am Schreibtisch ganz direkt miterlebt haben. Dazu zählen in erster Linie die (ehemaligen) Doktoranden der OPV-Gruppe. Ob Reise nach Korea, Konferenzbesuche, Workshops, Stadtwerekecup, gemeinsame Messungen, zugehörige Diskussionen, Frustabbau oder einfach das gemeinsame Mittagessen, es war eine tolle Zeit! Insbesondere bedanke ich mich bei
 - Joshua Fragoso dafür, dass du mit mir mal 36 h in zwei Tagen im Labor verbrachtest - oder auch mal die Reißleine zogst, wenn ich es übertreiben wollte.
 - Daniel Bahro dafür, dass du für ständige Diskussionen - nicht nur als „Tandem-Partner“ - zur Verfügung standest.
 - Christian Sprau dafür, dass du als erste Anlaufstelle für eine zweite Meinung, insbesondere im Bezug auf „technische Basteleien“, herhieltest.
 - Stefan Gärtner dafür, dass du durch deine ruhige und durchdachte Art viel Produktivität gefördert hast - und mich auch mal zum Fußballspielen aus dem Büro brachtest
 - Moritz Pfohl dafür, dass wir während der Messungen stets interessante Diskussionen führten und du immer einen neuen Literaturtip hattest.
 - Adrian Mertens dafür, dass du als sozialer Kitt der OPV und des LTI Aktionen wie die Currywurstwoche oder die Essenstombola ins Leben riefst.
 - Marc-Michael Barf, Felix Völz, Patrick Beu, Christoph Füllner, Eduard Wegner, Adam Hochstuhl, Marcel Delhougne und Aaron Hennhöfer dafür, dass ihr im Rahmen ihrer studentischen Tätigkeiten einen großen Teil zu dieser Arbeit beigetragen habt.
- Ich bedanke mich bei dem Korrekturteam dieser Arbeit für ihre Zeit, Mühen und jede Menge hilfreicher Tipps. Namentlich waren dies: Joshua Fragoso, Patrick Beu, Christian Sprau, Adam Hochstuhl, Stefan Gärtner, Matthias Baßler sowie Irmgard und Horst Glaser.
- Bei meinen Sportfreunden im Verein für Deutsche Schäferhunde SV e.V. (insbesondere den Ortsgruppen Gaggenau-Hörden und Karlsruhe 02) bedanke ich mich dafür, dass ihr mir einen Raum geboten habt, in dem ich regelmäßig den Kopf frei bekommen konnte.
- Bei meiner Familie bedanke ich mich für die fortwährende Unterstützung nicht nur während der Promotion, sondern während des gesamten Zeitraums seit 1987. Gemeint sind meine große kleine Schwester Isabel, mein kleinen (großen?) Bruder Carsten, meine „Schwiegermutter“ Maria und, in ganz besonderer Weise, meine Eltern: meine Mutter Irmgard und mein Vater Horst, die ihr euch beide nie in den Vordergrund stellt, aber einfach immer und beständig da seid, wenn ihr gebraucht werdet.

-
- Einen ganz besonderen Dank habe ich mir für den Schluss aufgespart: Ich bedanke mich bei meiner Freundin **Christina**, die meine Promotion aus nächster Nähe miterlebt hat. Entsprechend warst du auch am stärksten betroffen, wenn ein Experiment nicht lief und ich eine Nacht oder ein Wochenende für oder an der Uni verbracht habe. Im Team mit Honey, Enka und Jack hast du dafür gesorgt, dass ich trotzdem einen positiven Blick behalten habe und mich gerade in diesen Zeiten auch mal von der Uni lösen konnte. Besonders auch die längeren Aufenthalte im Ausland oder auf Konferenzen wären ohne dich nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste / Betreute studentische Arbeiten	iii
Kurzfassung	vii
Inhaltsverzeichnis	xiii
1 Einleitung und Einordnung der Arbeit	1
2 Grundlagen organischer Solarzellen	5
2.1 Elektrische Kenngrößen und Ersatzschaltbild einer Solarzelle	5
2.2 Funktionsweise organischer Solarzellen	8
2.3 Funktionale Materialien - Struktur und Eigenschaften	14
2.4 Erweiterte Bauteil-Architekturen	19
2.4.1 Multiple Absorberschichten - Tandem-Solarzellen	20
2.4.2 Multiple Solarzellen - Solarmodule	23
3 Probenpräparation und allgemeine Charakterisierung	27
3.1 Probenpräparation	27
3.1.1 Substratvorbereitung	27
3.1.2 Prozessierung aus der Flüssigphase	28
3.1.3 Thermisches Verdampfen	30
3.1.4 Selektive fs-Laserablation	31
3.2 Allgemeine Charakterisierung	32
3.2.1 Mechanische Schichtdickenbestimmung: Taktiles Profilometer	32
3.2.2 Mechanische Schichtdickenbestimmung: Rasterkraftmikroskop (AFM)	33
3.2.3 Optische Schichtdickenbestimmung: Konfokalmikroskop	33
3.2.4 Bestimmung elektrischer Kenngrößen: Solarsimulator	34
3.2.5 Spektral aufgeteilter Photostrom: Externe Quanteneffizienz	35
3.2.6 Optische Transparenz: Spektrometer	35
4 Experimentelle Schichtdicken-Optimierung organischer Tandem-Solarzellen	37
4.1 Schichtstapel: Materialauswahl und Übertrag der Prozessparameter	37
4.2 Absorption in dünnen Schichten	41
4.3 Iterativer Optimierungsprozess - eine keilförmige Absorberschicht	43
4.4 Simultaner Optimierungsprozess - zwei keilförmige Absorberschichten	46

4.5	Traditioneller Optimierungsprozess / Verifikation - planare Absorberschichten	48
5	Experimentelle Layout-Optimierung organischer Solarmodule	53
5.1	Motivation und Layoutgestaltung	53
5.2	Laserstrukturierte Module und Referenzbauteile	56
5.3	Optimierungsprozess	61
5.4	Laserstrukturierte Solarmodule im Quadratzentimeter-Maßstab	65
6	Mechanisch strukturierte Solarmodule & Arbeiten auf flexiblen Substraten	69
6.1	Mechanisch strukturierte Solarmodule	69
6.2	Solarzellen auf flexiblen Substraten	76
7	Light Beam Induced Current Measurement (LBIC) - Aufbau und Ergebnisse	79
7.1	Motivation und Hintergrund	79
7.2	LBIC-Messplatz - Aufbau und Kenngrößen	81
7.3	Schichtdickenmessungen per LBIC	89
7.4	Kombination verschiedener Messmethoden und weitere Probenarten	96
8	Solarmodule und Tandem-Solarzellen mit nanopartikulären Absorberschichten	101
8.1	Motivation und Hintergrund	101
8.2	Nanopartikuläre Schichten durch skalierbare Prozessmethoden	104
8.3	Modul, Tandem, Semitransparenz - erweiterte Architekturen mit Nanopartikeln	107
9	Zusammenfassung und Ausblick - quo vadis, OPV?	113
A	Substratlayouts	117
A.1	Überblick und Legende	117
A.2	Charakterisierung einzelner Solarzellen	119
A.3	Optimierung von Solarzellen- bzw. Solarmoduleigenschaften	121
A.4	Laserstrukturierte Solarmodule	124
A.5	Mechanisch strukturierte Solarmodule	126
B	Parameter der Flüssigprozessierung	131
B.1	Rakelprozessierung der Transportschichten	132
B.2	Rakelprozessierung der Absorberschichten	134
B.3	Solarzellen per Rotationsbeschichtung	136
	Literaturverzeichnis	137
	Abbildungsverzeichnis	149
	Tabellenverzeichnis	151
	Abkürzungsverzeichnis	153

1 Einleitung und Einordnung der Arbeit

„Die Welt ist im Wandel“, mit diesen Worten beginnt Peter Jacksons Verfilmung von „Der Herr der Ringe“ aus dem Jahre 2001¹. In mancherlei Hinsicht kann diese Äußerung als trivial angesehen werden, speziell in technischen Bereichen mit immer neuen Weiterentwicklungen und immer kürzeren Produktzyklen ist der Wandel allgegenwärtig. Zwei Alltagsgegenstände, an denen er sich bereits an der Anzahl der genutzten Geräte sehr gut ablesen lässt, sind das Kraftfahrzeug oder auch das Smartphone: Wurden in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1960 bei 73 Millionen Einwohnern 8 Millionen Kraftfahrzeuge (davon etwa 4,5 Millionen Personenkraftwagen) genutzt, so waren es im Jahre 2015 bei 82 Millionen Einwohnern 56 Millionen Kraftfahrzeuge (davon 46 Millionen Personenkraftwagen)^{2,3}. Absolut gesehen erhöhte sich die Anzahl an Kraftfahrzeugen (Personenkraftfahrzeugen) in diesen 55 Jahren somit um einen Faktor 6,7 (9,9); relativ gesehen ergibt sich ein Anstieg von 0,10 (0,06) auf 0,65 Kraftfahrzeuge pro Einwohner (0,54 Personenkraftwagen pro Einwohner), also eine Steigerung um einen Faktor 6,5 (9,0). Für Smartphones ergibt sich für den Zeitraum von 2009 bis 2015 ein Anstieg von 6,3 auf 45,6 Millionen genutzter Geräte (von 0,08 auf 0,55 genutzte Smartphones pro Einwohner)^{3,4}. Es leuchtet ein, dass die deutlichen Anstiege in beiden Produktkategorien starke Auswirkungen auf die zugehörigen Infrastruktur- und Dienstleistungsbereiche hatten. Nutzt man diese Zahlen zudem als stellvertretende Beispiele dafür, in welcher Weise die Technik in den deutschen Haushalten Einzug gehalten hat, so ist es erstaunlich, wie sich der Primärenergiebedarf in Deutschland in den vergangenen Jahren verhalten hat: Nach einem Anstieg von 254 (1965) auf 340 Millionen Tonnen Öleinheiten (1973), verblieb er seither auf einem nahezu konstanten Niveau⁵.

Betrachtet man die Klimaschutzziele Deutschlands, wie sie das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit formuliert, so ist ein konstanter Primärenergieverbrauch allerdings nicht ausreichend: Eigentlich sollte der Primärenergieverbrauch bis zum Jahre 2020 um 20% gegenüber dem Wert von 2008 zurückgehen, vor allem um das gestellte Ziel der reduzierten Treibhausgasemissionen (-40% im Jahre 2020 gegenüber 1990) nicht zu verfehlen⁶.

Insbesondere vor dem Hintergrund, dass Deutschland im Jahre 2011 den Ausstieg aus der atomaren Energieerzeugung beschlossen hat, ist eine solche Reduktion nur durch einen massiven Ausbau der erneuerbaren Energien möglich. Neben Wasser- und Windkraft ist hierbei die Photovoltaik, d.h. die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie, ein Hoffnungsträger. Unter anderem durch die finanziellen Anreize, die privaten Bürgern im Rahmen des Stromeinspeisungsgesetzes und des Erneuerbare-Energien-Gesetzes geboten wurden, liegt die installierte Photovoltaikleistung in Deutschland mittlerweile bei über 41 GWp. Da-

mit trug sie im Jahre 2016 mit 2,5% zum deutschen Primärenergieverbrauch bei^{7,8}. Bei den dabei genutzten Anlagen handelt es sich mehrheitlich um Solarmodule aus Silizium. Die Geschichte dieser Module datiert mittlerweile über 60 Jahre zurück, in dieser Zeit hat die Technik ihre Einsetzbarkeit insbesondere an isolierten Standorten (z.B. in Leuchttürmen oder im Weltall) demonstriert⁹. Hohe Modulwirkungsgrade von über 15% sowie ihre Robustheit gegenüber Wettereinflüssen, die durch die Hersteller garantierte Lebenszeiten von bis zu 25 Jahre ermöglichen, sind die Basis für die dominierende Marktposition der Silizium-Solarmodule.

Allerdings haben diese Solarmodule auch Einschränkungen: Sie sind in ihrer Farbgebung und (durch ihre Sprödigkeit) in ihrer Form eingeschränkt. Hier gibt es andere Photovoltaik-Technologien, die sich als variabler erwiesen haben und somit eine angenehmere Integration in alltägliche Gegenstände versprechen. Die größte Variabilität bietet sicherlich die organische Photovoltaik: Hierbei bestehen die Absorbermaterialien aus organischen Oligo- oder Polymeren. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Integration zusätzlicher Atome oder Veränderungen in den Seitenketten in ihren physikalischen Eigenschaften einstellen und können im Idealfall gezielt an ihren Einsatzzweck angepasst werden. Ein Beispiel für eine gezielte Anpassung wäre eine an ihre Umgebung angepasste Farbe der Solarzelle. Da die Prozessierung der einzelnen Schichten einer organischen Solarzelle nicht auf hohe Temperaturen angewiesen ist, ist außerdem eine Abscheidung auf Foliensubstraten möglich. Intrinsisch ergibt sich dadurch die Möglichkeit, mechanisch flexible Solarzellen herzustellen. So werden insgesamt bei der Gestaltung von Solarzellen ganz neue Freiräume geschaffen. Ein Beispiel für die kreativen Möglichkeiten waren die Solarbäume, welche am deutschen Pavillon auf der Expo2015 in Mailand, Italien, ausgestellt wurden¹⁰.

Während somit schon vereinzelte Beispiele für die Anwendung der organischen Photovoltaik auf großer Fläche demonstriert wurden, beschränkt sich die Arbeit an hocheffizienten organischen Solarzellen zumeist auf Forschungsarbeiten im Labormaßstab. Ein Grund hierfür ist die Fülle an möglichen Absorbermaterialien: Positiv zu beurteilen ist hierbei die bereits angesprochenen Variabilität, als negativ erweist sich die Tatsache, dass generell jedes mögliche Material separat getestet werden muss. Entsprechend existiert ein Bedarf an schnellen, materialsparenden Methoden zur Optimierung neuer Solarzell-Architekturen. Dies ist der Punkt, an dem die vorliegende Arbeit ansetzt: In einem ersten Schritt (Kap. 4) wird dargestellt, wie eine Methodik zur experimentellen Optimierung von organischen Solarzellen^{11,12} dahingehend weiterentwickelt werden kann, dass die beiden Absorberschichten einer Tandem-Solarzelle simultan optimiert werden können (bei einer Tandem-Solarzelle werden zwei Solarzellen direkt übereinander abgeschieden, um so eine bessere Ausnutzung des einfallenden Sonnenlichts zu erreichen). Der optimierte Schichtstapel wird über einen industrienahen Prozess, das Rakelverfahren, im Labormaßstab realisiert, um seinen hohen Wirkungsgrad zu demonstrieren. Anschließend wird über einen weiteren experimentellen Optimierungsprozess aufgezeigt (Kap. 5), wie das Layout der Solarzelle ausgeführt werden muss, um die elektrischen Verluste bei einer anwachsenden Substratfläche möglichst gering zu halten. Als Zusammenspiel dieser beiden Schritte entsteht eine Optimierungsrouten, die den Übergang

von der ursprünglichen Absorberlösung zum optimierten Solarmodul mit einem Minimum an Zeit-, Material- und Maschinenaufwand ermöglicht.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden in der Folge (Kap. 6) dazu genutzt, Solarzellen herzustellen, wie sie für den alltäglichen Gebrauch interessant sind: Dies beinhaltet einerseits Solarmodule, die mit einer Fläche von 112 cm^2 drei Größenordnungen über der üblichen organischen Solarzellen liegen und damit an die Grenzen dessen stoßen, was mit dem vorhandenen Maschinenpark realisiert werden konnte. Andererseits wurden Einzel- und Tandem-Solarzellen auf mechanisch flexiblen Substraten hergestellt.

Die übliche Charakterisierung einer Solarzelle mit Hilfe eines Solarsimulators liefert Messwerte, die über die gesamte Fläche der Solarzelle gemittelt werden. Für kleine Flächen kann davon ausgegangen werden, dass diese gemittelten Werte mit den lokalen Eigenschaften der Solarzelle übereinstimmen. Für größere Flächen verliert diese Näherung jedoch ihre Gültigkeit; es müssen Möglichkeiten gefunden werden, Solarzellen orts aufgelöst zu untersuchen. Ein dafür passendes Prozedere besteht darin, die Solarzelle mit Hilfe einer fokussierten Lichtquelle lediglich lokal anzuregen. Der Aufbau eines Messplatzes nach dem Prinzip der *light beam induced current*-Messung (LBIC) sowie die zugrundeliegenden Überlegungen werden erläutert (Kap. 7). Insbesondere wird aufgezeigt, wie der Einsatz unterschiedlicher Wellenlängen zur Anregung der Solarzellen dazu genutzt werden kann, Rückschlüsse auf die absolute Dicke der Absorberschicht einer Einzel-Solarzelle zu ziehen bzw. zwischen Defekten in den unterschiedlichen Schichten einer Tandem-Solarzelle zu unterscheiden.

In einem abschließenden Schritt (Kap. 8) wird demonstriert, dass zur Prozessierung von Tandem-Solarzellen nicht zwingend auf halogenhaltige Lösemittel zurückgegriffen werden muss, vielmehr können hierzu auch Nanopartikeldispersionen auf alkoholischer Basis¹³ genutzt werden.

2 Grundlagen organischer Solarzellen

Zum Verständnis der späteren Kapitel wird hier auf die Funktionsweise organischer Solarzellen eingegangen. Nach einem Blick auf die makroskopischen Eigenschaften einer funktionierenden Solarzelle in Abschnitt 2.1 werden in Abschnitt 2.2 die physikalischen Vorgänge im Inneren einer organischen Solarzelle, d.h. die dort stattfindende Lichtabsorption und den Ladungsträgertransport, beschreiben. Im Abschnitt 2.3 werden die im Laufe der Arbeit genutzten Materialien erläutert und im Abschnitt 2.4 wird gezielt auf die speziellen Problemstellungen der organischen Photovoltaik eingegangen, die Teil dieser Arbeit sind.

2.1 Elektrische Kenngrößen und Ersatzschaltbild einer Solarzelle

Um das Verhalten eines komplexen elektrischen Bauteils zu verstehen, kann es modellhaft mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes beschrieben werden. Im Ersatzschaltbild werden dazu verschiedene Eigenschaften des Bauteils durch einfachere Bauteile dargestellt. Die Komplexität des Ersatzschaltbildes hängt dabei auch davon ab, ob das zu beschreibende Bauteil in allen Situationen oder nur in einem bestimmten Arbeitsbereich beschrieben werden soll.

Soll eine Solarzelle zur Energieerzeugung genutzt werden, so beschränkt sich der interessierende Arbeitsbereich auf den Bereich, in dem die Solarzelle als Generator fungiert. Eine erste Näherung zur Beschreibung ihres dortigen Verhaltens liefert das Eindiodenmodell. Es besteht aus vier einzelnen Bauteilen (Abb. 2.1a):

1. Eine **Diode** beschreibt eine unbeleuchtete Solarzelle.
2. Ein mit der Diode in Reihe geschalteter **Widerstand** (R_s) beschreibt die Leitungsverluste auf dem Weg zwischen Solarzelle und Verbraucher.
3. Ein parallel zur Diode geschalteter **Widerstand** (R_p) beschreibt Verluste durch Leckströme zwischen den Elektroden (z.B. falls die Schichten der Solarzelle an einer bestimmten Stelle zu dünn sind).
4. Eine parallel zur Diode geschaltete **Stromquelle** beschreibt den unter Beleuchtung mit einer bestimmten Strahlungsstärke E_Φ entstehenden Photostrom $I_{ph}(E_\Phi)$.

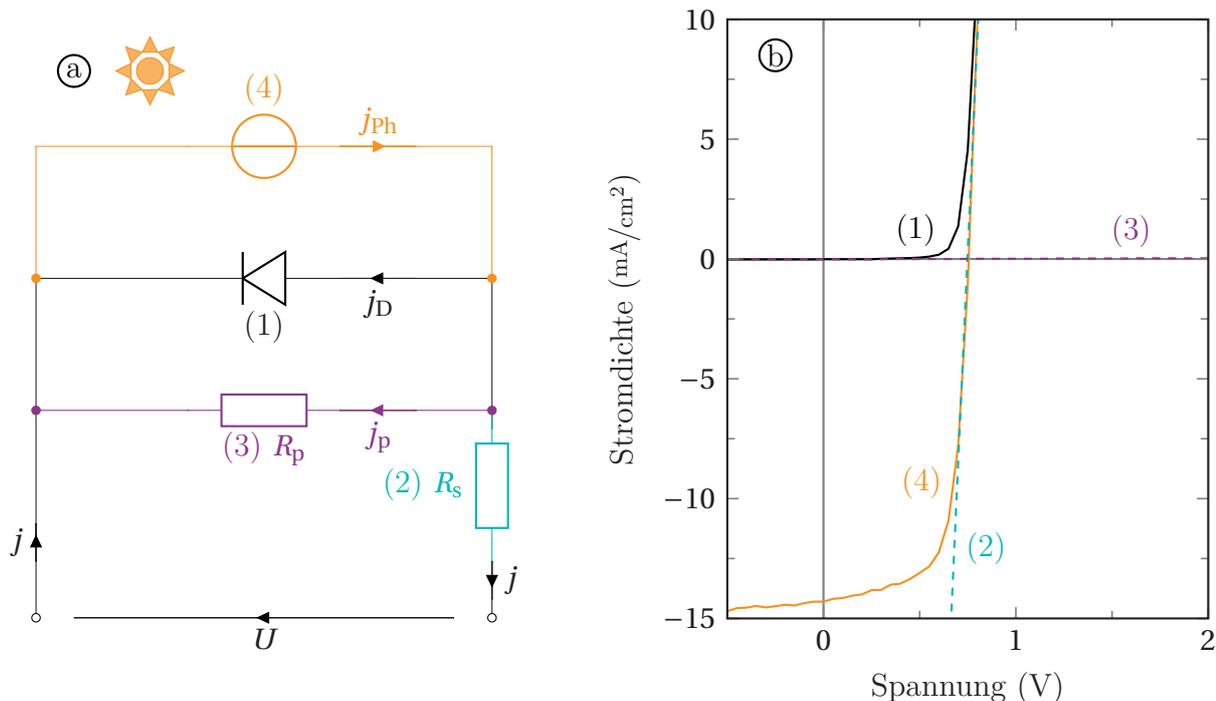


Abbildung 2.1: a) Im Eindiolenmodell wird die Funktionsweise einer Solarzelle mit Hilfe von 4 Bauteilen dargestellt: (1) Eine Diode repräsentiert die unbeleuchtete Solarzelle. (2) Der Widerstand R_s beschreibt die Zuleitungsverluste. (3) R_p steht für Leckströme durch eventuell auftretende Kurzschlüsse. (4) Eine Stromquelle repräsentiert die Photostromerzeugung der Solarzelle unter Beleuchtung. Entsprechend sind die fließenden Stromdichten und sich ausbildenden Spannungen dargestellt.

b) In der jU -Kennlinie der Solarzelle finden sich die Einflüsse der einzelnen Bauteile des Ersatzschaltbilds wieder: Als Tangenten an die Kennlinie der unbeleuchteten Solarzelle lassen sich die Kennlinien der Widerstände ableiten. Der Einfluss der Beleuchtung resultiert in einer Verschiebung der Kennlinie um den Photostrom.

Entsprechend ergibt sich der durch die Solarzelle generierte Strom in Abhängigkeit der anliegenden Spannung U :

$$I = I_D + I_p + I_{ph} = -I_S \cdot \left[\exp\left(\frac{U + I \cdot R_s}{m \cdot U_T}\right) - 1 \right] - \frac{U + I \cdot R_s}{R_p} + I_{ph}(E_\Phi) \quad (2.1)$$

Dabei sind der Sättigungsstrom I_S , die Temperaturspannung U_T und der Diodenfaktor m die notwendigen Parameter zur Beschreibung eines Diodenstroms entsprechend der Shockley-Gleichung.

Um Solarzellen verschiedener Substratgrößen besser vergleichen zu können, ist es üblich, den Strom auf die aktive Fläche der Solarzelle zu beziehen und die daraus resultierende Stromdichte zu benutzen. Der typische Verlauf einer Stromdichte-Spannungskennlinie (jU -Kennlinie) ergibt sich als Überlagerung der Kennlinien der einzelnen Bauteile des Ersatzschaltbilds: Im unbeleuchteten Zustand zeigt sich eine charakteristische Diodenkennlinie (Dunkelkennlinie). Die im negativen Bereich daran angelegte Tangente zeigt den Einfluss des Parallelwiderstands der Solarzelle - je kleiner die Steigung in diesem Bereich ist, desto weniger Kurzschlüsse zwischen den Elektroden sind vorhanden. Der Serienwiderstand der Solarzelle zeigt sich in der Steigung der Kennlinie oberhalb der Schwellspannung, also in dem Bereich, in dem die Solarzelle leitend wird. Wird die Solarzelle beleuchtet, so wird die Dioden-

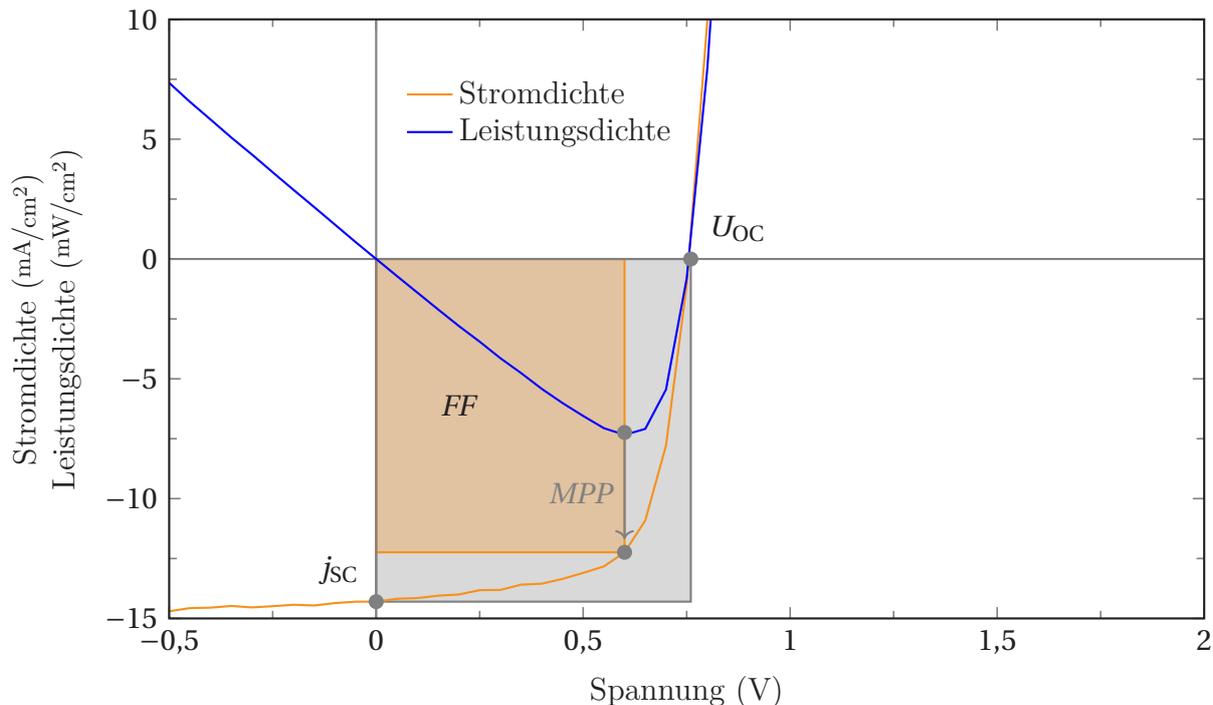


Abbildung 2.2: Aus dem Extrempunkt der Leistungsdichte folgt der optimale Arbeitspunkt der Solarzelle (*MPP*). Mit dessen Hilfe lässt sich der Füllfaktor (*FF*) als Verhältnis von grauem und orangefarbenem Viereck bestimmen. Als Funktion von Füllfaktor, Kurzschlussstromdichte (j_{sc}) und Leerlaufspannung (U_{OC}) ergibt sich der Wirkungsgrad der Solarzelle.

kennlinie um den Photostrom gegenüber der Dunkelkennlinie verschoben werden. Aufgrund der erhöhten Ladungsträgerdichte im Bauteil können sich zusätzliche Veränderungen in der Kennlinie ergeben, da z.B. die Rekombinationsrate der Ladungsträger im Bauteil von der externen Spannung abhängt und zu einer erhöhten Steigung der Kennlinie im Bereich um 0 V führen kann.

Effekte dieser Art werden vom Eindiolenmodell nicht mehr abgedeckt und müssen mit Hilfe entsprechender Erweiterungen beschrieben werden, daraus resultieren z.B. das Zweidiolenmodell oder das Zweidiolenmodell mit Erweiterungsterm¹⁴.

Um die jU -Kennlinie einer Solarzelle qualitativ zusammenzufassen, werden üblicherweise vier Kenngrößen verwendet (Abb. 2.2):

- Die Kurzschlussstromdichte (j_{sc}), engl. *short circuit current density*, beschreibt den Strom, den die Solarzelle produziert, ohne dass eine externe Spannung anliegt.
- Die Leerlaufspannung (U_{OC}), engl. *open circuit voltage*, beschreibt die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, die sich idealerweise im Leerlauf ausbildet. Sie zeigt sich in der jU -Kennlinie entsprechend als Nulldurchgang: Die Solarzelle verwandelt sich an dieser Stelle vom Generator zum Verbraucher.
- Der Füllfaktor (*FF*) ist ein Maß für die Güte der Solarzelle. Er ergibt sich als Verhältnis von real an der Solarzelle abgreifbarer Leistung zum Produkt aus j_{sc} und U_{OC} :

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

(*MPP*: Punkt maximaler Leistung, engl. *maximum power point*)

- Der Wirkungsgrad (η) einer Solarzelle ergibt sich als Verhältnis der maximal erzeugten elektrischen Leistung und der Bestrahlungsstärke und kann mit Hilfe der vorangegangenen Größen berechnet werden:

$$\eta = \frac{P_{\text{MPP}}}{E_{\Phi} \cdot A} = \frac{FF \cdot j_{\text{SC}} \cdot U_{\text{OC}}}{E_{\Phi}} \quad (2.3)$$

(P: Leistung, A: Fläche der Solarzelle)

Sowohl aus Gleichung 2.1 als auch aus Graph 2.1b lassen sich die gleichen Anforderungen an R_{p} und R_{s} einer optimierten Solarzelle stellen:

- Der Widerstandsterm der Gleichung verschwindet für $R_{\text{p}} \rightarrow \infty, R_{\text{s}} \rightarrow 0$, speziell für den Kurzschlussfall ($U = 0$) entfällt auch der Diodenterm und es gilt:

$$j_{\text{SC}} = j_{\text{ph}} \quad (2.4)$$

- Graphisch gesehen wandert der *MPP* sowohl für große Werte des R_{s} als auch für kleine Werte des R_{p} in Richtung des Ursprungs (die Steigung der entsprechenden Tangenten ändert sich, während j_{SC} und U_{OC} nahezu konstant bleiben). *FF* und η werden entsprechend reduziert.

Die Folgerungen stimmen auch mit der anschaulichen Erklärung überein, dass ein niedriger R_{s} geringen Leitungsverlusten in den Elektroden und ein hoher R_{p} geringen Leckströmen, also geringen Defektstellen in den Schichten, entsprechen. Wie bereits erwähnt, wird die Kennlinie auch von weiteren Prozessen im Inneren der Solarzelle beeinflusst (z.B: Rekombinationsprozesse), sodass ein verschwindender R_{s} und ein unendlich hoher R_{p} zusammen nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für einen hohen Wirkungsgrad bilden.

2.2 Funktionsweise organischer Solarzellen

Die Namensgebung der organischen Solarzellen beruht auf den zu ihrer Herstellung verwendeten Kohlenwasserstoffen. Im Kern der Kohlenwasserstoffe befindet sich dabei das Kohlenstoffatom, sodass die Funktionsweise der organischen Solarzelle von den Eigenschaften des Kohlenstoffatoms hergeleitet werden kann:

Das Kohlenstoffatom besteht aus 6 Elektronen, 6 Protonen und (in seiner häufigsten Form) 6 Neutronen. Im Grundzustand besetzen die Elektronen die energetisch günstigsten Energiezustände, d.h. die 1s- und 2s-Orbitale sind mit je zwei Elektronen vollständig gefüllt, zwei Elektronen verteilen sich auf die energetisch entarteten 2p_x, 2p_y, 2p_z-Orbitale (Abb. 2.3a). Durch äußere Kräfte, z.B. durch benachbarte Atome, kann der geringe Energieunterschied zwischen 2s- und 2p-Orbitalen aufgelöst werden und es ergeben sich neue Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die vier Valenzelektronen in Form der Hybridorbitale¹⁵. Zu unterscheiden

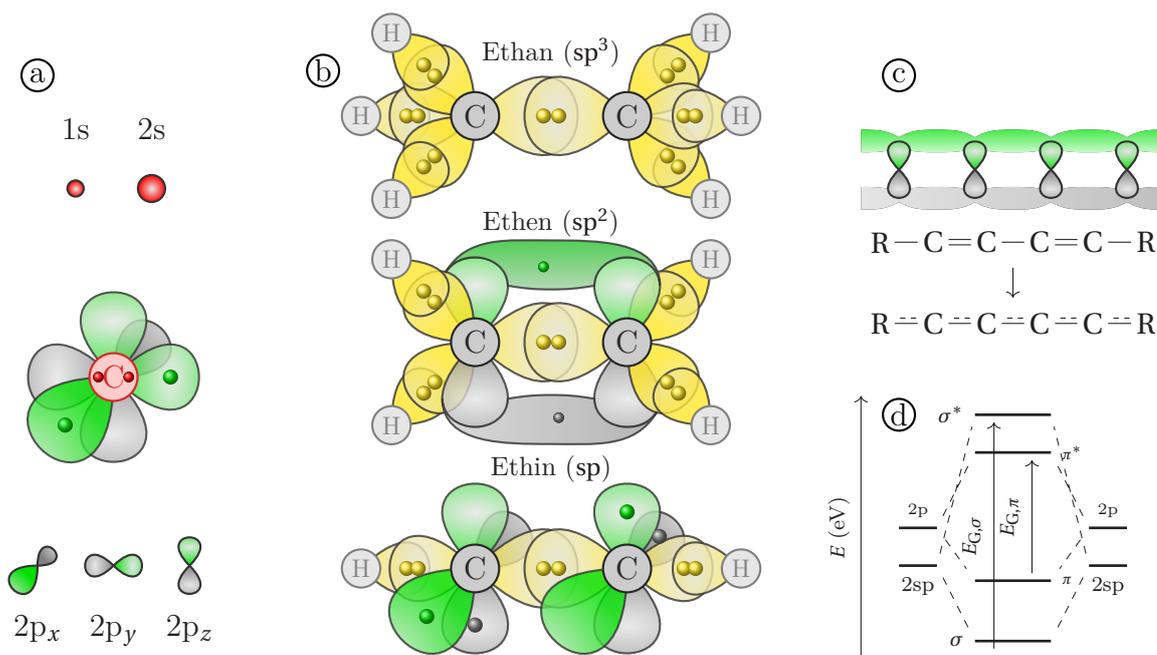


Abbildung 2.3: a) Die 6 Elektronen des Kohlenstoffatoms verteilen sich auf vier Orbitale ($1s^2$, $2s^2$ und $(p_x p_y p_z)^2$). Die vier Elektronen in der zweiten Schale stehen für kovalente Bindungen zur Verfügung. b) In Abhängigkeit verfügbarer Bindungspartner können sich 2s- und 2p-Orbitale zu bis zu vier gleichwertigen sp-Hybridorbitalen vereinigen und σ -Bindungen mit anderen Atomen eingehen. Verbleibende p-Orbitale können bindende π -Orbitale bilden; dadurch können Doppel und Dreifachbindungen entstehen (der Übersichtlichkeit wegen wurde auf deren Darstellung im Ethin verzichtet). c) In konjugierten Polymeren ist eine eindeutige Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindungen nicht mehr möglich, es entsteht ein delocalisiertes Elektronensystem über die gesamte Polymerlänge. d) Zu jedem bindenden Orbital entsteht ein antibindendes Pendant. Die Übergangsenergie zwischen beiden ist umso kleiner, je schwächer die resultierende Bindungsenergie des bindenden Orbitals ist. Für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt sie typischerweise im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichts.

ist dabei zwischen sp^3 -, sp^2 und sp -Hybridorbitalen - die hochgestellte Zahl gibt dabei an, wie viele p-Orbitale an der Bildung der Hybridorbitale beteiligt sind: So resultieren bei der sp^2 -Hybridisierung aus den 2s- und 2p-Orbitalen drei 2sp-Orbitale, während ein 2p-Orbital unberührt bleibt. Welche Hybridisierung sich einstellt, hat folglich keinen Effekt auf die Anzahl der für kovalente Bindungen zur Verfügung stehenden Elektronen, allerdings ergeben sich direkte Implikationen für die Art der Bindung und die Geometrie des entstehenden Moleküls. Hierbei gilt, dass bei einer Bindung eines Kohlenstoffatoms mit einem oder mehreren anderen Atomen die Ausbildung der Hybridorbitale, der chemischen Bindung und der Molekülgeometrie derart erfolgt, dass die Gesamtenergie des resultierenden Komplexes minimal wird.

Beispiele ähnlicher Moleküle mit unterschiedlichen Hybridorbitalen sind Ethan (H_3C-CH_3), Ethen ($H_2C=CH_2$) und Ethin ($HC\equiv CH$). In allen drei Fällen sind die einzelnen Atome kovalente Bindungen eingegangen. Bildlich gesprochen haben sich die Atomkerne im Versuch, ihre Valenzschale mit Elektronen zu füllen, einander so weit genähert, bis die Kern-Kern-

Abstoßung eine weitere Annäherung verhindert. Dabei wurde ein Zustand minimaler Energie erreicht, in dem sich beide Elektronen der zuvor getrennten, halbgefüllten Orbitale mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen beiden Kernen befinden und daher von ihnen geteilt werden.

Die drei benannten Moleküle unterscheiden sich allerdings in der Anzahl der Elektronen, die sich die beiden beteiligten Kohlenstoffatome untereinander teilen und zu ihrer Bindung beitragen (Abb. 2.3b): Beim Ethan geht jedes Kohlenstoffatom vier gleichberechtigte Bindungen ein, aus der Überlappung der sp^3 -Orbitale miteinander bzw. mit den $1s$ -Orbitalen der beteiligten Wasserstoffe entstehen bindende σ -Orbitale. Beim Ethen bzw. Ethin sind hierfür nicht genug Bindungspartner vorhanden, daher bilden sich pro Kohlenstoffatom weniger Hybridorbitale aus. Die verbleibenden p -Orbitale ragen senkrecht zur Bindungsebene zwischen den Kohlenstoffatomen hervor und jeweils zwei p -Orbitale können sich zu einem ebenfalls bindenden π -Orbital vereinigen. Die Elektronen, die sich in einem σ - oder π -Orbital befinden, können keinem einzelnen Atomkern mehr zugeordnet werden. Im Unterschied zu den Elektronen eines σ -Orbitals, ist der Aufenthaltsbereich der Elektronen eines π -Orbitals jedoch nicht auf den Bereich zwischen den Atomkernen beschränkt, sondern sie können sich direkt „oberhalb“ bzw. „unterhalb“ davon befinden (die hantelförmige Form der ursprünglichen p -Orbitale sorgt für das Vorhandensein beider Richtungen). Dies führt dazu, dass bei einer Verlängerung des Ethenmoleküls durch weitere Kohlenstoffe (oder auch Fremdatome wie Stickstoff) ein ausgedehntes π -Elektronensystem über das gesamte Molekül entstehen kann. Insbesondere für konjugierte Polymere, d.h. Polymere, in denen sich Einzel- und Doppelbindungen streng abwechseln, ergeben sich auf diese Art und Weise delokalisierte Elektronen entlang der kompletten Polymerkette (Abb. 2.3d).

Die bisherige Darstellung widerspricht der Molekülorbitaltheorie in einem Punkt: Folgt man der LCAO-Methode (engl. *linear combination of atomic orbitals*), so muss die Gesamtanzahl der Orbitale konstant bleiben, wenn von der Betrachtung einzelner Atome zu der Betrachtung der von ihnen gebildeten Moleküle übergegangen wird. Hingegen wurde bisher argumentiert, dass sich zwei Atomorbitale zu einem bindenden Molekülorbital vereinigen. Der zentrale Punkt ist an dieser Stelle, dass bisher nur die bindenden, nicht aber die antibindenden Molekülorbitale betrachtet wurden: Während das bindende Molekülorbital der konstruktiven Überlagerung der beteiligten Atomorbitale entspricht, ergibt sich das antibindende Molekülorbital als deren destruktive Überlagerung. Es ist energetisch weniger günstig und entspricht daher einem angeregten Molekülzustand. Namenstechnisch wird es durch einen * gekennzeichnet. Generell gilt, dass die Energiedifferenz zwischen bindendem und zugehörigem antibindendem Orbital umso größer wird, je stärker die mit dem bindenden Orbital einhergehende Bindung und je weniger ausgedehnt das zugrundeliegende Elektronensystem ist (Abb. 2.3c). So entspricht die typische Übergangsenergie eines $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergangs einer anregenden Wellenlänge im kurzwelligen UV-Bereich, für einen Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ ist sie in Richtung des sichtbaren Lichtes verschoben und wandert mit steigender Kettenlänge in den IR-Bereich¹⁵.

Als Folge der bisherigen Ausführungen besitzt ein größeres organisches Molekül ein vollständig besetztes delokalisiertes Elektronensystem, das sich aus den bindenden Molekülorbitalen

ergibt, sowie ein nicht besetztes delokalisiertes Elektronensystem, das sich aus den antibindenden Molekülorbitalen ergibt. Der höchste besetzte Zustand wird dabei als HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*), der niedrigste unbesetzte Zustand als LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Eine Ladungsträgerbewegung ist in beiden Elektronensystemen nicht möglich, solange sie vollständig besetzt sind. Dies ändert sich, wenn ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angeregt wird: Sowohl das angeregte Elektron als auch das zurückbleibende Loch können dann zum fließenden Strom beitragen. Solange die Übergangsenergie E_G zwischen beiden Energien im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt (1,2 - 4,1 eV), handelt es sich um ein halbleitendes Material (Abb.2.4a).

Die erste Messung der halbleitenden Eigenschaften an einem organischen System geschah 1948¹⁶. Es handelte sich dabei nicht um ein langkettiges Polymer, sondern um verschiedene makrozyklische Verbindungen (Phtalocyanine). Knapp 30 Jahre später veröffentlichten Chiang et al. ihre Ergebnisse, wonach die Leitfähigkeit organischer Materialien durch das Einbringen von Dotieratomen deutlich gesteigert werden kann¹⁷. In neueren Abschätzungen wird sogar davon ausgegangen, dass die Leitfähigkeit von dotierten Polymeren unter bestimmten Bedingungen die von Kupfer übersteigt¹⁸.

Im Bereich der konjugierten Polymerketten ist die Mobilität der Ladungsträger mit Werten um $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sehr hoch¹⁹, in der Realität wird die Leitfähigkeit der Polymere durch zwei Faktoren deutlich reduziert: Defekte in der Konjugation - z.B. mehrere hintereinander auftretende Einzel- oder Doppelbindungen - können das Elektronensystem unterbrechen. Erreicht ein Ladungsträger das Ende eines Polymerstrangs oder möchte er sich in eine andere Richtung als der entlang des Polymers bewegen, erreicht er ebenfalls ein Ende des Elektronensystems. Über den gesamten Schichtverlauf gesehen gibt es daher kein einheitliches Bandschema, vielmehr ergeben sich oberhalb und unterhalb der Bandlücke Gruppen nahe beieinanderliegender Zustände (Abb.2.4a). Um sich zwischen diesen fortzubewegen, müssen Ladungsträger von einem Zustand zum anderen tunneln. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein solcher Tunnelvorgang erfolgreich durchgeführt wird, kann dabei anhand des Abstands der beiden Elektronensysteme (sowohl in örtlicher als auch in energetischer Hinsicht) abgeschätzt werden^{20,21}. Die Geschwindigkeit, mit der ein Ladungsträger mit Hilfe solcher *Hopping-Prozesse* eine gewisse Distanz zurücklegt, ist entsprechend reduziert.

Nach der Entdeckung der halbleitenden Eigenschaften mancher organischer Verbindungen, lag die Idee nahe, sie in Solarzellen einzusetzen. Wie dem Review von Chamberlain aus dem Jahre 1983 zu entnehmen ist, lagen die dabei erzielten Wirkungsgrade deutlich unter 1%²². Der Grund hierfür liegt in der niedrigen Permittivität $\epsilon_r \approx 3$ und der damit verbundenen hohen Bindungsenergie zwischen Ladungsträgern gegensätzlicher Ladung²³. C.W. Tang gelang es durch die Kombination zweier unterschiedlicher organischer Halbleiter, einen Wirkungsgrad über 1% zu erreichen²⁴: Werden zwei Halbleiter mit unterschiedlichen Energieniveaus zusammengebracht, so kann ein Ladungsträger die durch den Materialübergang gewonnene Energie nutzen, um die Bindung mit einem gegensätzlich geladenen Partner aufzubrechen (Abb.2.4b). Dies bedeutet, dass die einzelne Halbleiterschicht die Diffusionslänge eines Exzitons in der Größenordnung von ca. 10 nm nicht überschreiten darf. Werden beide Halblei-

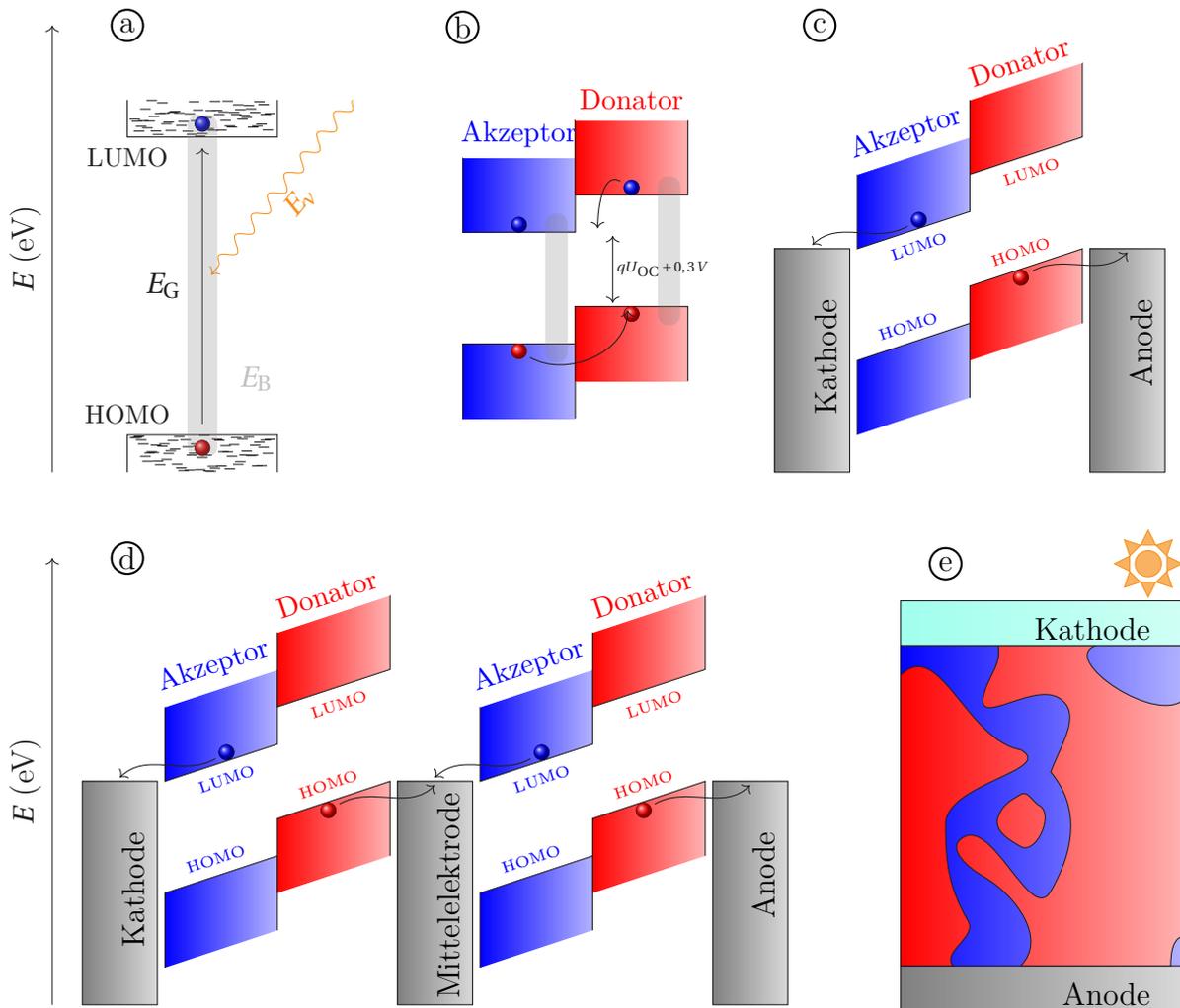


Abbildung 2.4: Um Ladungsträger aus einer organischen Solarzelle zu extrahieren, müssen mehrere Schritte durchlaufen werden: a) Durch optische Anregung entsteht ein stark gebundenes Exziton, wobei sich das Elektron in der Gruppe der Zustände oberhalb des LUMO wiederfindet und ein Loch unterhalb des HOMO zurückbleibt. b) An einem Materialübergang mit entsprechenden Energieniveaus verlässt einer der Ladungsträger den gebundenen Zustand mit hoher Wahrscheinlichkeit, zwei freie Ladungsträger bleiben zurück. Ein Teil der Anregungsenergie geht durch den Materialübergang verloren, sodass sich die maximale Leerlaufspannung reduziert. c) Passende Elektrodenmaterialien erzeugen ein internes Feld in der Solarzelle und sorgen so dafür, dass die Ladungsträger ihre zugehörigen Elektroden erreichen. d) Bei einer seriellen Verschaltung mehrerer Solarzellen rekombinieren gegensätzliche Ladungsträger an der Mittelelektrode. Im Idealfall entstehen an dieser Stelle keine weiteren energetischen Verluste. e) Die *bulk-heterojunction* entsteht, indem Donator- und Akzeptormaterial gemeinsam aus einer Lösung aufgebracht werden. Die selbstoporganisierten Domänen bieten idealerweise überall in der Schicht Materialübergänge und passende Transportpfade, sodass die Ladungsträger ihre zugehörige Elektrode erreichen können. Ungewollt können kleine Inseln entstehen, in denen Ladungsträger gefangen werden.

terschichten übereinander aufgebracht, so ist ihre gemeinsame Dicke auf ca. 20 nm begrenzt. Auch wenn übliche Absorptionskoeffizienten organischer Materialien in Größenordnungen von 10^5 1/cm liegen²⁵, fällt die Absorption des Schichtstapels entsprechend gering aus. Als weiterer negativer Effekt geht ein Teil der Anregungsenergie bei diesem Vorgang direkt verloren; durch die verringerte effektive Bandlücke ergibt sich eine reduzierte Leerlaufspannung:

$$U_{OC} = \frac{1}{q} \cdot (|E_{HOMO,Donator}| - |E_{LUMO,Akzeptor}|) - 0,3V \quad (2.5)$$

(q : Elementarladung; bei den 0,3 V handelt es sich um einen empirisch bestimmten Wert²⁶) Der Anteil der Ladungsträger, die aus der lichtabsorbierenden Schicht extrahiert werden, unterliegt im ersten Moment rein der Ladungsträgerdiffusion in der Schicht. Er kann erhöht werden, indem in der Solarzelle ein internes Feld erzeugt wird, welches unterschiedliche Ladungsträger zu den passenden Elektroden treibt. Im einfachsten Fall reicht hierbei der Einsatz von Elektrodenmaterialien mit entsprechenden Austrittsarbeiten (Abb. 2.4c), zusätzlich angebrachte Ladungsträgertransportschichten können diesen Effekt noch verstärken. Wichtig ist hierbei, dass sich zwischen den einzelnen Schichten keine Barrieren ausbilden, die den Ladungsträgertransport behindern könnten.

Von besonderer Wichtigkeit ist dies bei der monolithischen Verschaltung mehrerer Solarzellen (Abb. 2.4d): Hierbei rekombinieren Ladungsträger aus einer Solarzelle mit ihren Gegenparts aus einer zweiten Solarzelle in der zwischen den Solarzellen befindlichen Mittelelektrode. Entsprechend kann maximal die Hälfte der durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger an den äußeren Elektroden abgeführt werden, dagegen kann sich die Leerlaufspannung des Bauteils verdoppeln - solange es nicht zu zusätzlichen energetischen Verlusten im Bereich der Mittelelektrode kommt. Warum die serielle Verschaltung organischer Solarzellen von besonderem Interesse ist, wird im Abschnitt 2.4 genauer dargestellt.

Es wäre eine Möglichkeit, viele dünne Absorberschichten übereinander zu stapeln und mit Hilfe transparenter Elektroden miteinander zu verbinden, um die Absorption des gesamten Schichtstapels zu erhöhen. Da für eine effiziente Absorption üblicherweise von Schichtdicken im Bereich von 200 nm ausgegangen wird²⁷, müsste dieser theoretische Schichtstapel aus ca. 30 einzelnen Schichten (Donator-, Akzeptor- und Elektrodenschichten) bestehen. Zusätzlich ergibt sich das Problem, dass organische Donatoren und Akzeptoren üblicherweise in den gleichen Lösemitteln löslich sind - bei einer direkten Abscheidung übereinander würde die untere Schicht in Mitleidenschaft gezogen werden.

Aus dieser Not machten Sariciftci et al. im Jahre 1992 eine Tugend, indem sie ein Polymer mit einem Buckminster-Fulleren (C_{60}) in einer Lösung mischten, beide zusammen auf ein Substrat aufbrachten und an diesem Mischsystem einen photoinduzierten Elektronenübergang nachwiesen²⁸. Kurze Zeit später wurden die ersten Solarzellen hergestellt, bei denen Donator- und Akzeptormaterialien zusammen angesetzt wurden und sich erst auf dem Substrat in Domänen organisierten²⁹. Seither sind diese selbstorganisierten Domänen, die eine sogenannte *bulk-heterojunction* bilden, die Basis effizienter flüssigprozessierter organischer Solarzellen. Dabei hängt der Wirkungsgrad eines derart konzipierten Bauteils maßgeblich von der Größe der einzelnen Domänen ab: Je kleiner die Domänen sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Exziton nach seiner Erzeugung einen Materialübergang erreicht und die Ladungsträger dort getrennt werden können - in zu kleinen Domänen werden die getrennten Ladungsträger allerdings anschließend gefangen gehalten, da sie ihre zugehörige Elektrode nicht mehr erreichen können. Wie genau die ideale Domänengröße erreicht wird,

hängt von den beteiligten Materialien ab und kann mit verschiedenen Stellschrauben beeinflusst werden (Donator-Akzeptor-Verhältnis, Trocknungsgeschwindigkeit, Lösemittel, Zugabe von Additiven...). Abbildung 2.4e zeigt, wie eine selbstorganisierte *bulk-heterojunction* aussehen kann. Tatsächlich stellt diese Abbildung noch einen weiteren Gesichtspunkt der organischen Solarzellen dar: Durch die bereits erwähnte geringe Mobilität der Ladungsträger in den photoaktiven Schichten, müssen beide Elektroden flächig ausgeführt werden - selbst geringe Abstände (wie z.B. in einem Gitter) führen dazu, dass Ladungsträger nicht mehr effizient eingesammelt werden können. In der Konsequenz muss mindestens eine der Elektroden transparent für das einfallende Licht sein. Im Rahmen dieser Arbeit handelte es sich bei der transparenten Elektrode um die Kathode, also die Elektrode, an der die Elektronen aus der Solarzelle eingesammelt werden. Entsprechend bewegen sich die Elektronen in der aktiven Schicht dem einfallenden Licht entgegen und der Aufbau wird allgemein als „invertiert“ bezeichnet. In einem „regulären“ Aufbau würden sich die Elektronen in die gleiche Richtung wie das einfallende Licht bewegen.

2.3 Funktionale Materialien - Struktur und Eigenschaften

Entsprechend den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt lassen sich die zur Herstellung einer organischen Solarzelle benötigten Materialien in vier Kategorien aufteilen: Elektroden, Ladungsträgertransportschichten und Donator- bzw. Akzeptormaterialien der (photo)aktiven Schicht. In diesem Abschnitt werden die standardmäßig in dieser Arbeit genutzten Materialien vorgestellt, sodass im weiteren Verlauf nur noch auf Sonderfälle im Aufbau der Solarzellen explizit eingegangen wird. Die Energieniveaus sind teilweise als Bereich statt eines fixen Wertes angegeben, da aufgrund unterschiedlicher Messmethoden bzw. unterschiedlicher Materialchargen die entsprechenden Werte in der Literatur variieren.

Akzeptormaterialien

Auch wenn sich in letzter Zeit andere Materialien recht eindrucksvoll in Szene gesetzt haben³⁰⁻³², so gelten Fullerenderivate seit ihrem ersten Einsatz in organischen Solarzellen im Jahre 1995²⁹ weitgehend als Standardakzeptoren. Sie bestehen im Kern aus den „klassischen“ Fullerenen C₆₀ bzw. C₇₀, deren Eigenschaften (Löslichkeit, Energieniveaus...) durch angehängte funktionale Gruppen verändert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften eignen sie sich für den Einsatz mit verschiedenen Donatoren. In dieser Arbeit kamen die folgenden Fullerenderivate zum Einsatz (siehe auch Abb.2.5):

1. [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PC₆₁BM)
2. [6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester (PC₇₁BM)
3. Inden-C₆₀-bisaddukt (IC₆₀BA)

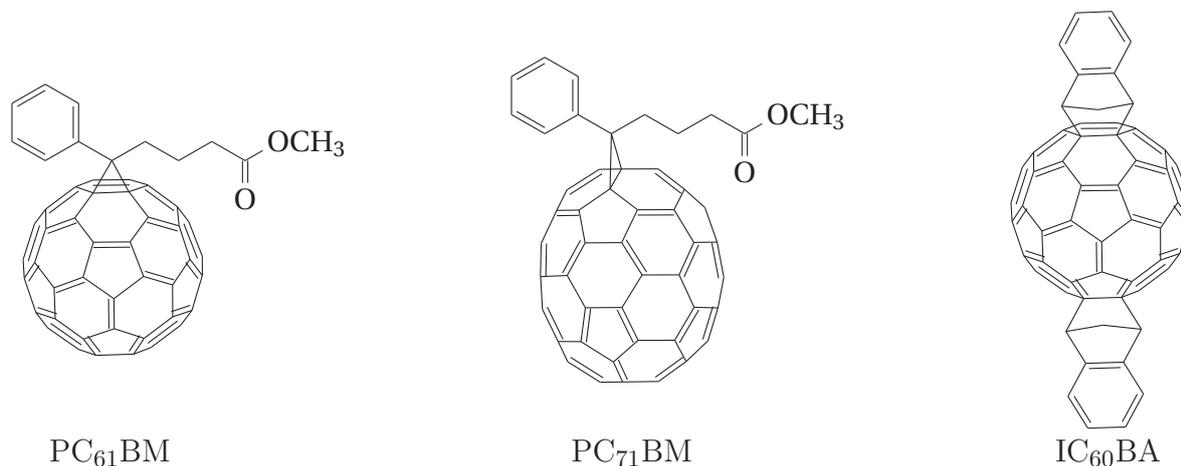


Abbildung 2.5: Als Elektronenakzeptoren wurden verschiedene Fullerenderivate eingesetzt. Sie unterscheiden sich in ihrer Form, der Lage ihrer Energieniveaus und den angehängten funktionalen Gruppen.

Die ersten beiden Fullerenderivate verfügen über identische funktionale Gruppen, die zu einer erhöhten Löslichkeit und einer verringerten Neigung zur Kristallbildung gegenüber reinen Fullerenen führen²⁹. Aufgrund der unterschiedlichen Form der Fullerene (C_{60} ist kugelförmig, C_{70} ähnelt einem Rugby-Ei) ergeben sich bei ihrem Einsatz unterschiedliche Morphologien in der *bulk-heterojunction*. Zusätzlich sorgt die reduzierte Bandlücke des PC_{71}BM ^{33,34} für eine zusätzliche Absorption im Bereich grüner und blauer Wellenlängen.

Das IC_{60}BA beruht ebenfalls auf der Basis des kugelförmigen C_{60} , allerdings verfügt es über zwei Seitengruppen. Seine Energieniveaus sind gegenüber dem PC_{61}BM verschoben, sodass sich speziell im Zusammenhang mit P3HT als Donatormaterial ein höherer Wirkungsgrad ergibt³⁵. Allerdings verhindert eben diese Lage der Energieniveaus eine effiziente Exzitonentrennung in Zusammenhang mit den meisten anderen Polymeren, sodass IC_{60}BA nur einen eingeschränkten Einsatzbereich aufweist.

Donatormaterialien

Während die Absorption der Fullerene im Wellenlängenbereich um 350 nm ihr Maximum erreicht³⁶, ist die Absorption der als Donatoren in organischen Solarzellen eingesetzten Polymere deutlich besser dazu geeignet, die Energie des Sonnenspektrums (maximale Intensität bei 531 nm) optimal auszunutzen. Zusätzlich sind Polymerketten in ihren Eigenschaften (z.B. Absorptionsbereich, Transporteigenschaften, Löslichkeit) einstellbar. Über die Jahre wurde darum eine stetig wachsende Zahl an Polymeren für den Einsatz in organischen Solarzellen synthetisiert.

Für diese Arbeit wurden vier verschiedene Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften ausgewählt (Abb. 2.6):

1. Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT)
2. Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophendiyl-alt-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophendiyl] (PCDTBT)

3. Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol)] (PDTP-DFBT)
4. Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-b]thiophendiyl)] (PTB7)

P3HT ist das in organischen Solarzellen meistgenutzte Polymer: Bereits im Jahre 2005 wurden damit Wirkungsgrade von knapp 5% erreicht³⁷. Danach entwickelte es sich zum „Arbeitspferd“ der flüssigprozessierten organischen Photovoltaik und wurde sogar zum „Bestseller“ gekürt³⁸. Durch die Verbindung mit neuen Akzeptoren konnte der Wirkungsgrad P3HT-basierter Solarzellen weiter gesteigert werden, sowohl im Bereich der Fullerene durch das bereits erwähnte IC₆₀BA³⁵ als auch im Zusammenspiel mit fullerenfreien Akzeptoren: Erst im Jahre 2016 wurde so ein Wirkungsgrad von 6,4% erreicht³⁹. Für das Material spricht zusätzlich die dabei festgestellte Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen (d.h., Temperatur und Luftkontakt). Außerdem konnten Gärtner et al. zeigen, dass sich der Materialverbund aus P3HT:IC₆₀BA auch in Form von Nanopartikeln in Nichtlösemitteln dispergieren lässt, ohne dass die resultierende Leistung nachlässt⁴⁰. Der Absorptionsbereich des P3HT:IC₆₀BA-Gemischs erstreckt sich von 310 - 680 nm.

Park et al. veröffentlichten 2009 die ersten organischen Solarzellen mit Wirkungsgraden um 6%. Sie nutzten dabei eine *bulk-heterojunction* aus PCDTBT und PC₇₁BM. Die Leistungsfähigkeit des Systems beruhte dabei auf einer sehr hohen internen Quanteneffizienz (d.h., ein sehr hoher Anteil der durch absorbierte Photonen angeregten Ladungsträger konnte auch erfolgreich aus dem Bauteil extrahiert werden)²⁵. Trotz der schmalbandigen Absorption (330 - 720 nm) ergeben sich in der Folge hohe Kurzschlussstromdichten.

Im Gegensatz dazu erstreckt sich die Absorption von PDTP-DFBT:PC₆₁BM über den Bereich 330 - 900 nm. Diese breitbandige Absorption sorgt für eine hohe Kurzschlussstromdichte und Wirkungsgrade von nahezu 8%⁴¹. Im Sinne einer umweltfreundlichen Prozessierung konnten Sprau et al. außerdem zeigen, dass der Verzicht auf halogenierte Lösemittel bei diesem Materialsystem zu keinen Einbußen in der Leistungsfähigkeit führt⁴².

Gleichermaßen demonstrierten sie, dass bei der Verwendung von PTB7:PC₇₁BM auf den Einsatz von halogenierten Lösemitteln verzichtet werden kann⁴². Mit einem HOMO-Niveau von -5.2 eV und einer Bandlücke von 1,6 eV⁴³ liegt es nahe an Werten von -5.5 bzw. 1,5 eV, die Scharber et al. als optimale Werte für einen Donatorpartner des PC₆₁BM vorhergesagt hatten²⁶. Mit Wirkungsgraden von über 8%⁴⁴ wurde diese These unterstrichen. Der Absorptionsbereich des Systems erstreckt sich von 330 - 800 nm.

Zusammenfassend handelt es sich um vier Materialsysteme, die in der Literatur bereits bekannt und in verschiedener Weise prozessiert wurden. Es war daher davon auszugehen, dass mit ihnen reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden könnten und sie somit für die weiterführenden Schritte, d.h. die Integration in eine Tandem-Solarzelle und deren Hochskalierung, geeignet wären.

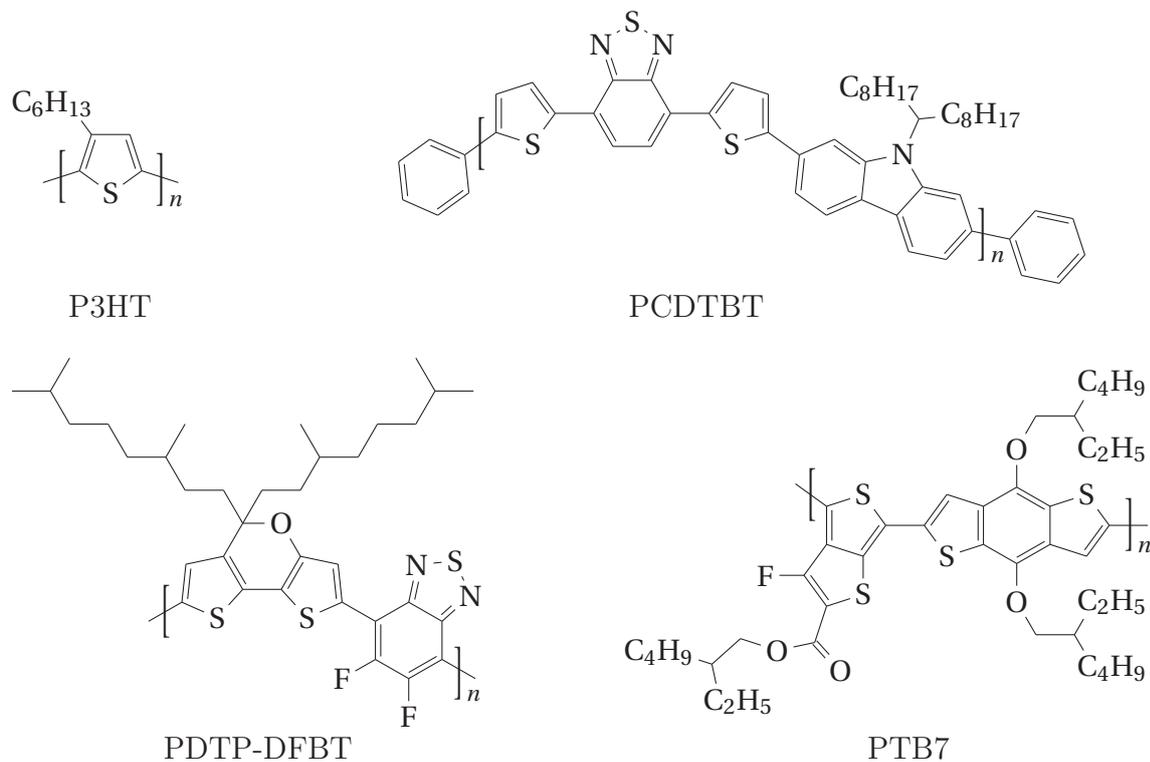


Abbildung 2.6: Vier verschiedene Polymere wurden als Donatormaterialien verwendet. Die deutlichen Unterschiede in den chemischen Strukturen führen zu stark veränderten Eigenschaften bzgl. Absorptionsverhalten und Ladungsträgertransport.

Ladungsträgertransportschichten

Durch das Aufbringen dotierter Schichten auf ein Elektrodenmaterial gleichen sich Fermi-niveau der dotierten Schicht und Austrittsarbeit der Elektrode einander an. Da das interne Feld der Solarzelle durch den Unterschied in den Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien entsteht, wirken sich diese Veränderungen auf das interne Feld aus. Die Ladungsträgerextraktion aus der Absorberschicht kann somit durch diese sogenannten Ladungsträgertransportschichten spezifisch verbessert oder verschlechtert werden.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Materialien als Ladungsträgertransportschichten genutzt:

1. Zinkoxid (ZnO)
2. Molybdänoxid (MoO_x)
3. Poly(3,4-ethyldioxythiophen):poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS)

Bei den ersten beiden Materialien handelt es sich um Metalloxide. Sie vereinen drei Vorteile in sich: eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich, eine hohe mechanische Stabilität und eine zu vernachlässigende Löslichkeit in den zur Herstellung der Absorberschicht genutzten Lösemitteln. Lediglich in saurer Umgebung werden sie angelöst bzw. teilweise in Salze umgebildet. Außerdem lassen sie sich auf vielfältige Arten prozessieren, z.B. durch thermische Aufdampfprozesse, über Präkursorprozesse oder aus nanopartikulären Dispersionen.

Zur Prozessierung der ZnO-Schichten wurde auf Nanopartikeldispersionen der Firma avantama AG (ehem. nanograde AG) zurückgegriffen, da sich hierbei eine höhere Reproduzierbarkeit gegenüber präkursorbasierten Prozessen herausgestellt hatte. Entsprechend den Herstellerangaben liegt der Durchmesser der Nanopartikel in der Dispersion bei etwa 12 nm, während die Austrittsarbeit bei etwa 4.3 eV liegt⁴⁵. Durch diese niedrige Austrittsarbeit eignet sich diese Formulierung als Elektronenextraktionsschicht zwischen Kathode und Absorberschicht⁴⁶.

Im Gegensatz dazu liegt die Austrittsarbeit von MoO_x bei etwa 5,9 eV⁴⁷, wobei der genaue Wert von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Schicht abhängt. Es eignet sich durch die hohe Austrittsarbeit als Lochextraktionsschicht zwischen Anode und Absorberschicht⁴⁸. Da das Anodenmaterial üblicherweise aufgedampft wurde, wurde aus Praktikabilitätsgründen auch für die Prozessierung des MoO_x der thermische Aufdampfprozess gewählt.

Das dritte genutzte Ladungsträger-Transportmaterial unterscheidet sich von den anderen beiden insofern, als dass es sich bei PEDOT:PSS um eine Mischung zweier Polymere handelt. Durch das Mischungsverhältnis, Dotierungen, Veränderungen an den Seitenketten und die Zugabe von Additiven lassen sich Leitfähigkeit, Austrittsarbeit und Löslichkeit der Schicht über einen weiten Bereich hinweg einstellen - entsprechend umfasst der Produktkatalog der Heraeus-Gruppe mittlerweile über 20 verschiedene Standardformulierungen für unterschiedliche Anwendungsbereiche. Typischerweise liegt die Austrittsarbeit der in organischen Solarzellen eingesetzten Formulierungen bei etwa 5,1 eV^{49,50}, sodass sie sich analog zu MoO_x als Lochextraktionsschicht zwischen Anode und Absorberschicht einsetzen lassen.

Elektrodenmaterialien

Neben der für das interne Feld wichtigen Austrittsarbeit ist die elektrische Leitfähigkeit bei der Auswahl der Elektrodenmaterialien das wichtigste Kriterium. Entsprechend ist Silber (Ag) mit einer Austrittsarbeit von 4,3 eV und seiner bekannt hohen Leitfähigkeit eine offensichtliche Wahl. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit daher per thermischem Verdampfen prozessiert und als Anodenmaterial benutzt.

Durch die mangelnde Transparenz einer Ag-Schicht ist sie jedoch nicht als flächige Elektrode für beide Seiten einer organischen Solarzelle geeignet. Üblicherweise wird als transparente Elektrode auf *indium tin oxide*, zu deutsch: Indiumzinnoxid (ITO) zurückgegriffen. Es handelt sich dabei um ein transparentes, leitfähiges Metalloxid, das kommerziell mit verschiedenen Transmissions- und Leitfähigkeitswerten erworben werden kann. Das verwendete ITO hat eine Dicke zwischen 120 und 160 nm mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 9-15 Ω/□ bei einer Transparenz über 84% ($\lambda = 550$ nm)⁵¹.

Abschließend sind die Energieniveaus sämtlicher beschriebenen Schichten in Abbildung 2.7 zusammengefasst. Die zugrundeliegenden Werte wurden aus verschiedenen Veröffentlichungen zusammengetragen (ITO⁴⁹, ZnO⁴⁹, P3HT³⁴, PCDTBT^{49,52}, PDTP-DFBT⁴¹, PTB7^{43,49}, IC₆₀BA^{44,49}, PC₇₁BM^{34,50}, PC₆₁BM^{33,44,49,53}, MoO_x⁴⁹, PEDOT:PSS^{49,50} bzw. Ag⁴⁹).

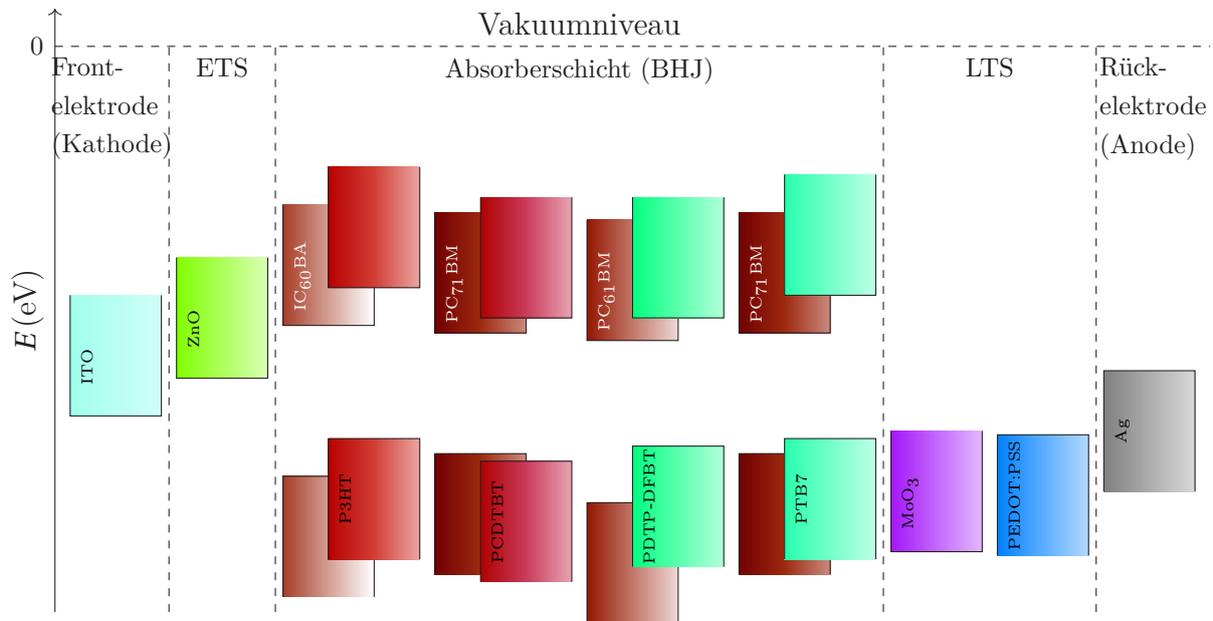


Abbildung 2.7: Die Energieniveaus der verwendeten Materialien auf einen Blick (v.l.n.r.): ITO als transparente Frontelektrode, ZnO als Elektronentransportschicht (ETS), die vier verschiedenen Mischsysteme aus je einem Polymer und einem Fulleren zur Herstellung einer *bulk-heterojunction*, MoO_x und PEDOT:PSS als mögliche Lochtransportschichten (LTS) und Ag als reflektierende Rückelektrode

2.4 Erweiterte Bauteil-Architekturen

In den bisherigen Abschnitten dieses Kapitels ist die Funktionsweise einer organischen Solarzelle dargestellt worden, sowohl „von außen“, d.h. als elektrisches Bauteil in einem Schaltkreis, als auch „von innen“, d.h. von ihrer physikalischen Funktionsweise her. Anschließend wurden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien aufgelistet. Der Wirkungsgrad organischer Solarzellen wurde dabei nur am Rande gestreift; die Frage nach dem maximal möglichen Wirkungsgrad ist daher noch unbeantwortet. Ein Blick in die Literatur lässt keine eindeutige Antwort zu: Verschiedene Vorhersagen siedeln den maximalen Wirkungsgrad organischer Solarzellen zwischen 5 und 15% an^{26,54–56}. Zwei Faktoren, die sich maßgeblich negativ auf diese Prognosen auswirken, sind der Energieverlust bei der Auftrennung der Exzitonen und die begrenzte Absorption einer organischen Solarzelle. Letztere lässt sich durch die Realisierung von Tandem-Solarzellen deutlich erhöhen.

Weitere Probleme stellen sich ein, wenn die Größe der Solarzellen vom Sub-cm²-Bereich aus vergrößert wird. Die Einbußen im Wirkungsgrad gründen in diesem Fall allerdings weniger auf den Eigenschaften der aktiven Absorberschicht, sondern hauptsächlich auf denen der Elektroden. Eine mögliche Lösung ist die Verschaltung mehrerer Zellen kleinerer Flächen zu einem Modul.

Wie genau Veränderungen der Architekturen die Wirkungsgrade organischer Solarzellen erhöhen bzw. bewahren, soll im Folgenden dargestellt werden.

2.4.1 Multiple Absorberschichten - Tandem-Solarzellen

Durch die begrenzte Ladungsträgermobilität in organischen Halbleitern ist es häufig nicht zielführend, die aktive Schicht in organischen Solarzellen beliebig dick auszuführen. Der positive Effekt der mit der Schichtdicke zunehmenden Absorption steht im Wettstreit mit dem reduzierten Anteil an Ladungsträgern, der aus der aktiven Schicht extrahiert werden kann. Es gibt daher eine Schichtdicke, bei der der maximale Wirkungsgrad einer Einzel-Solarzelle erreicht wird, obwohl ein Teil des eintreffenden Lichts nicht genutzt wird. Moet et al. demonstrierten, dass in einem solchen Fall eine Auftrennung der aktiven Schicht von Vorteil sein kann: Sie prozessierten zwei dünne Solarzellen mit identischem Absorbermaterial direkt übereinander, wobei deren Verbindung durch einen Mittelkontakt bewerkstelligt wurde⁵⁷. In der so realisierten Tandem-Solarzelle konnten sie den Wirkungsgrad gegenüber der optimierten Einzel-Solarzelle um 13% erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die integrierte Externe Quanteneffizienz (*EQE*) durch eine solche „Homo-Tandem-Solarzelle“ mit identischen Absorbermaterialien aus PTB7:PC₇₁BM um 18% (relativ) gegenüber der Einzel-Solarzelle gesteigert werden (Abb. 2.8e & f).

Während die Wirkungsgradsteigerung einer Homo-Tandem-Solarzelle auf den elektrischen Eigenschaften der Absorberschichten beruht, folgt die Wirkungsgradsteigerung einer „Hetero-Tandem-Solarzelle“, d.h. einer Tandem-Solarzelle mit zwei unterschiedlichen Absorberschichten, aus deren optischen Eigenschaften: Durch die geringe energetische Höhe der Zustandsgruppen unterhalb des HOMO bzw. oberhalb des LUMO ergeben sich für organische Halbleiter Absorptionsspektren mit begrenzter Breite. Eine einzelne Absorberschicht nutzt daher nur einen gewissen Bereich des Sonnenspektrums effizient aus. Durch eine Kombination verschiedener Absorbermaterialien konnte die *EQE* einer Hetero-Tandem-Solarzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM und PDTP-DFBT:PC₆₁BM gegenüber der stärkeren Einzelzelle um 9% gesteigert werden (Abb. 2.8c & d). Ein zusätzlicher Wirkungsgradgewinn resultiert dabei aus der Tatsache, dass die Subzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM eine höhere Bandlücke aufweist als die Subzelle aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM; entsprechend entstehen bei der Absorption höherenergetischer Photonen geringere Relaxationsverluste.

Aus den Graphen in Abbildung 2.8 ergibt sich insgesamt auch die Motivation für die Auswahl der verwendeten Absorbermaterialien: P3HT:IC₆₀BA und PTB7:PC₇₁BM eignen sich für den Bau von Homo-Tandem-Solarzellen, weil ihre Absorption im Bereich des Maximums des Sonnenspektrums erfolgt. Die komplementären Absorptionsbereiche von PCDTBT:PC₇₁BM und PDTP-DFBT:PC₆₁BM ermöglichen dagegen den Bau einer effizienten Hetero-Tandem-Solarzelle.

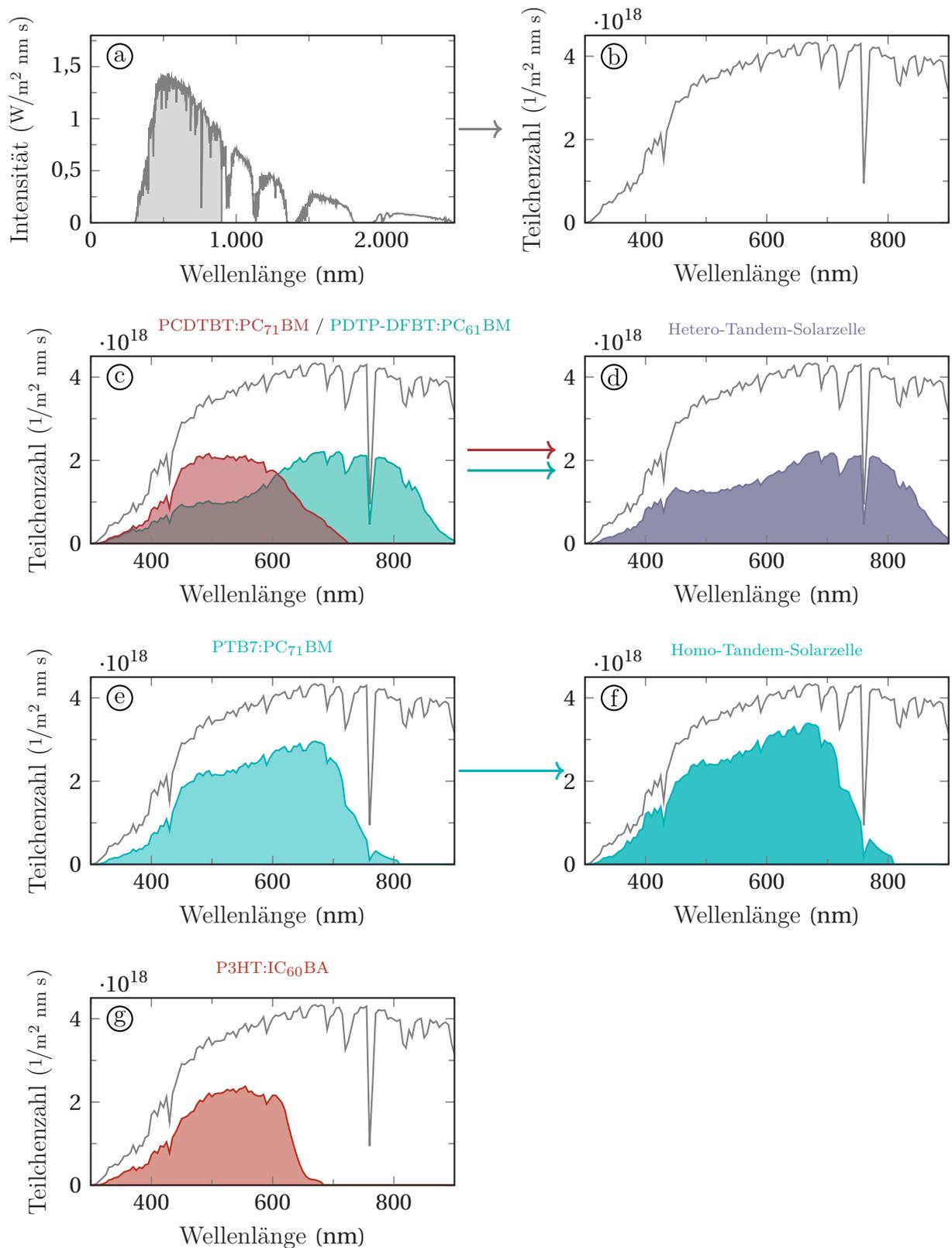


Abbildung 2.8: a) Üblicherweise wird das Sonnenspektrum als Intensität über der Wellenlänge angegeben⁵⁸. b) Über die Photonenenergie $E_v(\lambda)$ ergibt sich die Photonenzahl über der Wellenlänge. c)-g) Bei einer Kombination mehrerer Absorberschichten in einem Bauteil ergibt sich eine erhöhte Ausnutzung des Sonnenspektrums. Dabei können zwei unterschiedliche (Hetero-Tandem-Solarzelle) oder gleichartige Absorberschichten (Homo-Tandem-Solarzelle) zum Einsatz kommen.

Die elektrischen Eigenschaften der Tandem-Solarzellen ergeben sich unabhängig von der Zusammensetzung ihrer Absorberschichten aus den beiden beteiligten Solarzellen: Solange in einem solchen System zwei Solarzellen miteinander in Serie verschaltet werden, addieren sich die Leerlaufspannungen der beiden Subzellen (Abb. 2.9), Füllfaktor und interne Quanteneffizienz der Subzellen bleiben in erster Näherung erhalten. Analog zu den Elektroden wird die der Lichtquelle zugewandte Solarzelle als „Frontzelle“, die davon abgewandte Solarzelle als „Rückzelle“, die darin enthaltenen Absorberschichten als „Frontabsorber“ bzw. „Rückabsorber“ bezeichnet. Da es sich bei Front- und Rückzelle um gleichberechtigte Teile der Tandem-Architektur handelt, wird der Begriff „Subzelle“ definiert. Er wird genutzt, um in allgemeinerer Form über Front- und Rückzellen sprechen zu können.

Generell lässt sich die elektrische Leistung zweier direkt aufeinander applizierter Solarzellen auf unterschiedliche Weisen abgreifen:

1. Die zwei Zellen können seriell verschaltet werden.
2. Die beiden Zellen können parallel verschaltet werden.
3. Die beiden Zellen können isoliert voneinander betrieben werden.

Ein isolierter Betrieb beider Solarzellen hat den Vorteil, dass sie elektrisch unabhängig voneinander arbeiten können. Allerdings müssen für jede Solarzelle zwei Elektroden kontaktiert werden („4-Terminal-Struktur“).

Bei einer parallelen Verschaltung muss darauf geachtet werden, dass die Betriebsspannungen beider Solarzellen möglichst identisch sind, da es ansonsten zu parasitären Verlusten innerhalb der Solarzelle kommt. Allerdings muss auch hier eine externe Verbindung zur Mittelelektrode geschaffen werden („3-Terminal-Struktur“).

Die serielle Verschaltung bietet den Vorteil, dass lediglich die äußeren Elektroden des Schichtstapels kontaktiert werden müssen („2-Terminal-Struktur“), während beide Subzellen monolithisch miteinander verbunden werden. Sie hat daher die geringsten Ansprüche an das Design des Zellsubstrats und wurde im Rahmen dieser Arbeit verfolgt. Allerdings müssen hierbei die Ströme der beiden Subzellen möglichst identisch sein, da sonst die schwächere Subzelle die Leistung des gesamten Bauteils dominiert.

Im Falle einer monolithischen Verschaltung muss die Mittelelektrode mehreren Ansprüchen genügen:

1. Sie muss optisch möglichst transparent sein, da in ihr absorbierte Photonen nicht zum Strom der Solarzelle beitragen.
2. Sie muss energetisch so geartet sein, dass sie eine hohe Extraktion der gegensätzlichen Ladungsträger aus den Subzellen und deren verlustfreie Rekombination gewährleistet (vgl. Abb. 2.4d). Wegen dieser Funktion wird sie auch als Rekombinationszone (RKZ) bezeichnet.

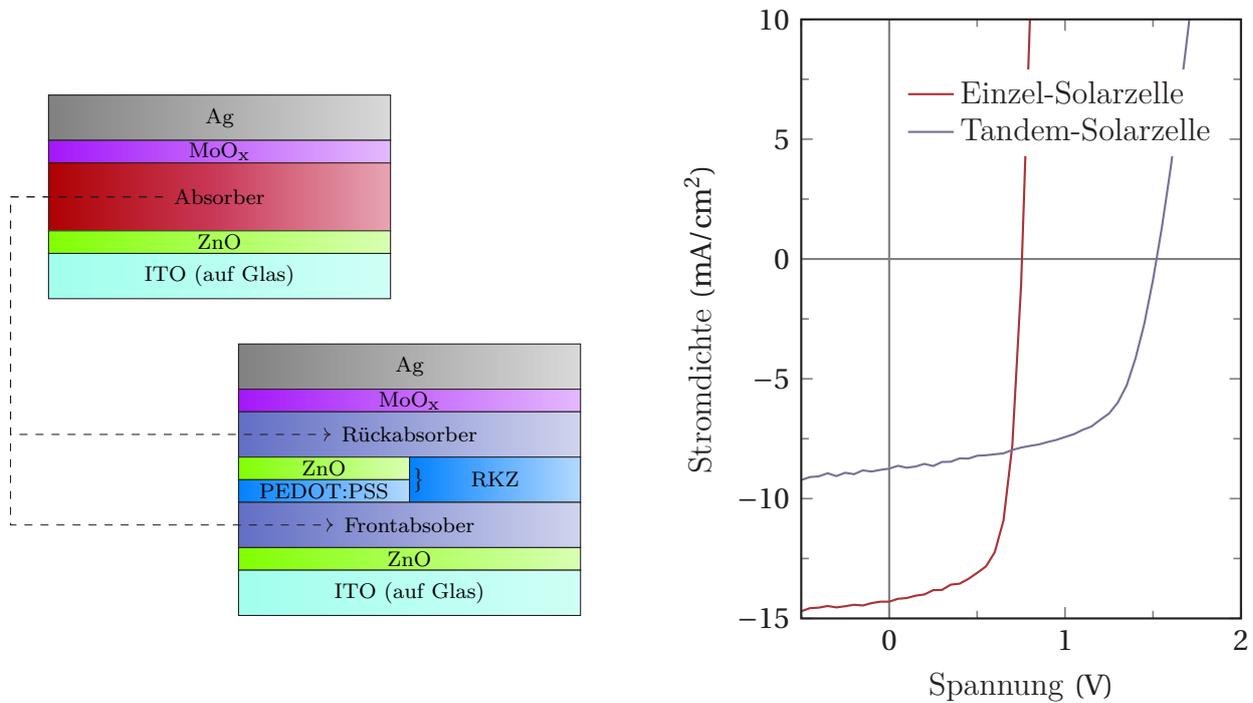


Abbildung 2.9: In Abhängigkeit der Ladungsträgermobilitäten im Bauteil, kann eine Homo-Tandem-Solarzelle aus zwei dünnen Absorberschichten einen höheren Wirkungsgrad aufweisen als eine Solarzelle mit einer einzelnen, dickeren Schicht. Bei einer monolithischen Verbindung entsteht aus den Ladungsträgertransportschichten in der Mitte des Bauteils die sogenannte Rekombinationszone, in der gegensätzliche Ladungsträger aus den beiden Subzellen rekombinieren. Die jU -Kennlinie ergibt sich aus der Addition der Spannungswerte der Subzellen bei gleichen Strömen - im Idealfall addieren sich die Leerlaufspannungen der Subzellen, während der Füllfaktor nahezu konstant bleibt und die Kurzschlussstromdichte in erster Näherung durch die schlechtere Subzelle dominiert wird.

3. Sie muss mechanisch stabil sein, insbesondere dürfen Lösemittel, die bei der Prozessierung der zweiten Subzelle eingesetzt werden, die erste Subzelle nicht anlösen.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Yang et al.⁵⁹ konnten am LTI gute und reproduzierbare Ergebnisse mit einer Mittelelektrode aus PEDOT:PSS und ZnO erzielt werden⁶⁰.

2.4.2 Multiple Solarzellen - Solarmodule

Während das Konzept der Tandem-Solarzelle einer Wirkungsgradsteigerung bei konstant gehaltener Fläche dient, wird die monolithische Verschaltung im Bereich der organischen Solarzellen in einer anderen Form genutzt: Vergrößert man die Fläche einer Solarzelle, so nehmen die durchschnittlichen Ströme in den Elektroden und damit die ohmschen Verluste zu (Abb. 2.10a). Für diese gilt:

$$P = R \cdot I^2 \quad (2.6)$$

Da sich die Verluste proportional zum elektrischen Widerstand R verhalten und der elektrische Widerstand der Silber-Elektrode in der genutzten Architektur deutlich geringer ist als der der ITO-Elektrode, werden die elektrischen Verluste durch die Eigenschaften der ITO-Elektrode dominiert.

Indem sie eine organische Solarzelle in einzelne, parallelgeschaltete Flächenelemente unterteilten, berechneten Pandey et al., dass organische Solarzellen auf Seitenlängen deutlich unter 1 cm beschränkt wären, bevor sich diese ohmschen Verluste in den Elektroden auf j_{SC} und FF der Solarzelle auswirken würden⁶¹. Erschwerend kommt bei dieser Beschreibung hinzu, dass durch die lokal unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen die an den elementaren Solarzellen anliegenden Potentiale variieren. Dadurch wird die Ladungsträgerextraktion aus der Absorberschicht in bestimmten Bereichen negativ beeinflusst, im Endeffekt wird nur ein Teil der elementaren Solarzellen an ihrem optimalen Arbeitspunkt betrieben⁶².

Einen möglichen Ausweg bietet hier die monolithische Verschaltung einzelner Solarzellen von geringer Breite zu einem Solarmodul (Abb. 2.10b): Elektroden und funktionale Schichten werden derart strukturiert, dass Unterbrechungen in allen drei Schichtbereichen entstehen. Die Unterbrechungen in den Elektroden definieren die aktiven Bereiche der einzelnen Solarzellen, die Unterbrechung in den funktionalen Schichten ermöglicht einen Kontakt von Kathode und Anode benachbarter Solarzellen. Analog zum Verhalten monolithisch verschalteter Subzellen in einer Tandem-Architektur rekombinieren die gegensätzlichen Ladungsträger der beiden beteiligten Solarzellen an diesem Mittelkontakt. Wiederum addieren sich die Leerlaufspannungen der Zellen, während die maximale Stromdichte in den Elektroden deutlich reduziert ist.

Nachteilig an dieser Art der Verschaltung ist, dass der Bereich der Strukturierung nicht zu dem durch das Solarmodul erzeugten Strom beitragen kann. Entsprechend reduziert sich der maximal mögliche Wirkungsgrad. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit flächigen Solarzellen zu ermöglichen, wird die Stromdichte (und damit der Wirkungsgrad) der Solarzelle üblicherweise in Bezug auf die aktive Fläche des Solarmoduls berechnet und eine zusätzliche Kenngröße eingeführt, der geometrischen Füllfaktor (GFF):

$$GFF = \frac{A_{aktiv}}{A} \quad (2.7)$$

Der geometrische Füllfaktor ist somit abhängig von der Strukturierungsbreite zwischen den Solarzellen. Diese ergibt sich als Summe aus den einzelnen Schichtstrukturierungen. Zur besseren Unterscheidung werden die Strukturierungsschritte als P1 (Strukturierung der Frontelektrode), P2 (funktionale Schichten) und P3 (Rückelektrode) bezeichnet. Dabei werden die an die Elektroden angrenzenden Transportschichten teilweise zusammen mit den Elektroden, teilweise zusammen mit den funktionalen Schichten strukturiert.

Wie groß der Flächenverlust durch die einzelnen Strukturierungsschritte ist, hängt von der eingesetzten Methode ab: Lithographische Prozesse sind aufwendig, ermöglichen jedoch Strukturierungsbreiten im μm -Bereich und werden häufig zur Strukturierung der ITO-Elektrode genutzt. Die Strukturierung der flüssigprozessierten Schicht ist bei bestimmten Techniken (z.B. Schlitzgießen oder Tintenstrahl Druck) bereits bei der Aufbringung der Schichten möglich, häufig wird jedoch eine von der Schichtbildung getrennte Strukturierung gewählt: Beispielsweise können die einzelnen Bereiche durch mechanisches Kratzen voneinander isoliert werden. Die Strukturierung aufgedampfter Elektroden lässt sich am

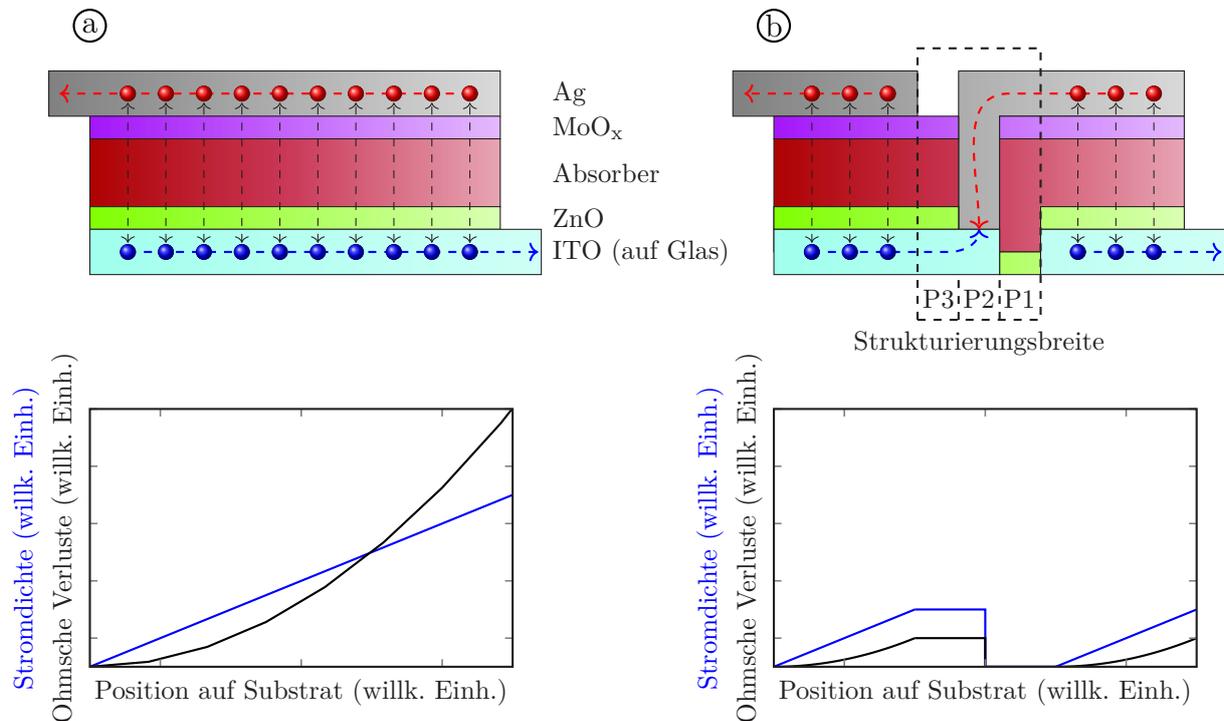


Abbildung 2.10: a) Bei einer Verbreiterung einer organischen Solarzelle wächst die Stromdichte in den Elektroden näherungsweise linear an. Dadurch nehmen die ohmschen Verluste in den Elektroden (am Beispiel der Kathode) quadratisch zu. b) Bei einer Unterteilung der Solarzelle in mehrere Teilstücke kommt es zur Rekombination der Ladungsträger an der Mittelelektrode. Die Stromdichte in den Elektroden und die ohmschen Verluste sind stark reduziert, allerdings kann im Bereich der Strukturierung kein Strom mehr erzeugt werden. Die Breite der Strukturierung ergibt sich im Falle einer monolithischen Verschaltung als Summe der drei notwendigen Strukturierungsschritte von Frontelektrode (P1), funktionalen Schichten (P2) und Rückelektrode (P3).

einfachsten durch die Verwendung einer Aufdampfmaske realisieren, die die Schichtbildung nur in definierten Bereichen zulässt.

Während der Einsatz der vorgenannten Techniken auf einzelne Bereiche des Schichtstapels begrenzt ist, lassen sich durch eine Laserstrukturierung mit angepassten Parametern alle Schichten selektiv strukturieren. Zusätzlich ermöglicht der Einsatz von ultraschnellen Lasersystemen geometrische Füllfaktoren oberhalb von 95%⁶³.

In Abhängigkeit des geometrischen Füllfaktors bzw. der Strukturierungsbreite durch die eingesetzten Prozesstechniken lässt sich für jede Solarzellenarchitektur ein optimales Moduldesign finden, bei dem die elektrischen Verluste die Modulleistung noch nicht dominieren, während die Flächenverluste durch die Strukturierungen in einem akzeptablem Rahmen liegen. In Abhängigkeit von verwendetem Elektrodenmaterial und betrachteten Lichtverhältnissen kann die optimale Breite der einzelnen Solarzellen dabei zwischen einigen mm und mehreren cm liegen^{64,65}.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass mit einer Kombination aus Tandem-Solarzellenkonzept und monolithischer Verschaltung mehrerer Solarzellen zu einem Solarmodul eine Möglichkeit bestehen sollte, um hocheffiziente Solarzellen auf kleiner Fläche zu rea-

lisieren und deren Wirkungsgrad bei der Prozessskalierung hin zu Rolle-zu-Rolle-tauglichen Modulen auf einem hohen Niveau zu stabilisieren.

3 Probenpräparation und allgemeine Charakterisierung

Die Herstellung einer organischen Solarzelle erfolgt in mehreren sequentiellen Schritten. Auf die Herstellung folgt die Charakterisierung unterschiedlicher Eigenschaften. Die Charakterisierung lässt sich in zwei Kategorien unterteilen: Auf der einen Seite stehen allgemeine Messmethoden, die unabhängig von der genauen Zielsetzung eines Experiments durchgeführt werden und so eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Experimenten erlauben. Durch die allgemeine Natur dieser Messungen können jedoch nicht alle Fragestellungen eines Experiments beantwortet werden. Deshalb stehen auf der anderen Seite spezifische Messmethoden, die gezielt bestimmte Eigenschaften detaillierter betrachten.

Dieses Kapitel widmet sich der Beschreibung allgemeiner Prozess- und Charakterisierungsabläufe: In Abschnitt 3.1 wird beschrieben, wie die einzelnen Materialien aus Abschnitt 2.3 aufgebracht und strukturiert werden. Zusätzlich wird dabei zwischen Prozesstechniken aus der Flüssigphase (Rotations- bzw. Rakelbeschichtung) und aus der Gasphase (thermisches Verdampfen) unterschieden. Anschließend werden in Abschnitt 3.2 verschiedene Messmethoden zur Bestimmung allgemeiner Charakteristika der hergestellten Solarzellen beschrieben (Schichtdicke, jU -Kennlinie und externe Quanteneffizienz). Zur Minimierung der Bauteilkontamination wurden alle hier aufgeführten Schritte in einem Reinraum (Reinraumklasse min. ISO 7) oder in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox durchgeführt.

Verwendete Substratlayouts, einzelne Prozessparameter sowie speziellere Messmethoden werden ausdrücklich nicht an dieser Stelle präsentiert, da sie sich später von Kapitel zu Kapitel ändern und durch ihre Menge an dieser Stelle für Verwirrung sorgen würden. Die spezifischen Messmethoden werden in den entsprechenden Kapiteln, Substratlayouts und Prozessparameter in den Anhängen A bzw. B diskutiert.

3.1 Probenpräparation - Substratvorbereitung und -beschichtung

3.1.1 Substratvorbereitung

In dem kommerziell erhältliches, flächig beschichtetes Borosilikatglas als Substrat für die Solarzellen genutzt wird, muss das als Frontelektrode genutzte Indiumzinnoxid (engl. ITO) im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgebracht werden. Der erste Schritt bei der Herstellung einer

Solarzelle besteht daher darin, die flächige ITO-Schicht in definierten Bereichen zu entfernen: Durch die geringe laterale Leitfähigkeit in den flüssigprozessierten Schichten ist es möglich, die aktive Fläche einer Solarzelle mit Hilfe der Schnittfläche strukturierter Front- und Rückelektroden zu definieren. Für diesen Strukturierungsschritt wird das Substratglas für 10 min in ein Bad aus 37-%iger Salzsäure eingelegt, nachdem die später benötigten ITO-Flächen mit einem Säureschutz (Photolack oder säurebeständiger Aufkleber) bedeckt wurden. Anschließend werden die Substrate für jeweils 10 min in Aceton bzw. Isopropanol eingelegt und mit Hilfe eines Ultraschallbades gereinigt.

3.1.2 Prozessierung aus der Flüssigphase

Die Elektronentransportschicht aus ZnO, die verschiedenen Absorbergemische sowie die für unterschiedliche Funktionen genutzten PEDOT:PSS-Derivate wurden aus der Flüssigphase aufgebracht. Auch wenn für unterschiedliche Substratgrößen zwei unterschiedliche Beschichtungsverfahren eingesetzt wurden, so bleibt das Grundprinzip der Flüssigprozessierung erhalten: Während des Beschichtungsvorgangs wird das Substrat mit einem Flüssigkeitsfilm einer gewissen Dicke bedeckt, anschließend dampft das Löse- bzw. Dispersionsmittel aus und der Feststoffanteil des Films verbleibt auf dem Substrat. Unterschiedliche Beschichtungsparameter beeinflussen die Höhe des sich bildenden Flüssigkeitsfilms, aus der sich (unter Berücksichtigung des Feststoffgehalts in der Flüssigkeit) die Schichtdicke des trockenen Films auf dem Substrat ergibt. Bei kleinen Feststoffkonzentrationen ist davon auszugehen, dass die Beschichtungsparameter in erster Linie von den Eigenschaften des eingesetzten Löse- bzw. Dispersionsmittels abhängig sind und sich die resultierende Schichtdicke linear zum Feststoffgehalt in der Flüssigkeit verhält⁶⁶.

In dieser Arbeit wurden zwei Beschichtungsverfahren aus der Flüssigphase genutzt:

Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung wird das Trägersubstrat auf einem drehbaren Teller fixiert. Die zu verteilende Flüssigkeit wird gleichmäßig auf das Substrat aufpipettiert und der Teller in Rotation versetzt. In Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit (v_{SC}) und der physikalischen Eigenschaften des Systems (Lösung und Substrat, zusammengefasst in den empirischen Parametern k und α) resultiert die Schichtdicke des Films (d)⁶⁶:

$$d = k \cdot v_{SC}^{\alpha} \quad (3.1)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der hohen Homogenität bereits bei kleinen Substratdimensionen (ab ca. $10 \times 10 \text{ mm}^2$). Nachteile sind der hohe Materialbedarf sowie die Tatsache, dass es nicht mit der Vision einer Rolle-zu-Rolle-Produktion kompatibel ist.

Bei dem hier eingesetzten Gerät handelte es sich um einen in eine Handschuhbox integrierten RC5 (Karl Süss KG).

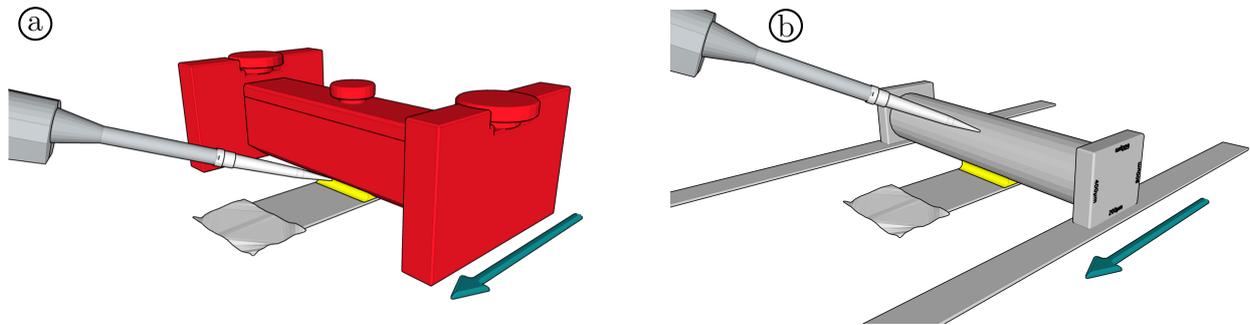


Abbildung 3.1: Beim Rakelverfahren wird Flüssigkeit zwischen den Applikator und das Substrat pipettiert und der Applikator dann horizontal über das Substrat hinweg bewegt. Erreicht der Applikator das Substratende, wird überschüssige Flüssigkeit in einem kleinen Papier aufgesaugt. Unterschiedliche Applikatorformen beeinflussen die Geometrie des Flüssigkeitsmeniskus auf dem Substrat und eignen sich daher für verschiedene Ziele: a) Der Universal-Applikator wird zur Herstellung von Schichten konstanter Dicke genutzt. b) Der Raketstabs ermöglicht die Erzeugung linearer Schichtdickengradienten (Bilder aus der Arbeit von F. Völz⁶⁸).

Rakelverfahren

Für das Rakelverfahren wurde eine Filmziehgerät (ZAA 2300, Zehntner GmbH Testing Instruments) genutzt. Auf der temperierbaren Fläche des Filmziehgeräts wird das zu beschichtende Substrat positioniert und ein Applikator über dem Substrat platziert. Die gewünschte Flüssigkeit wird zwischen Substrat und Applikator eingebracht und dieser anschließend mit einer definierten Geschwindigkeit horizontal über das Substrat hinwegbewegt. Als Applikatoren stehen am Lichttechnischen Institut (LTI) ein Universal-Applikator (ZUA 2000 Universal-Applikator, Zehntner GmbH Testing Instruments) sowie zwei runde Raketstäbe (Durchmesser 6,3 bzw. 10 mm) zur Verfügung (Abb. 3.1). Eine Abschätzung der resultierenden Schichtdicke des Films (d) in Abhängigkeit der Applikatorgeschwindigkeit (v) kann auf Grundlage der Arbeit von Landau und Levich getroffen werden⁶⁷:

$$d = c \cdot v^{2/3} \quad (3.2)$$

Die Schichtdicke des resultierenden Flüssigkeitsfilms ist neben der Geschwindigkeit des Applikators hauptsächlich von der Geometrie des sich zwischen Applikator und Substrat ausbildenden Meniskus abhängig. In diese Geometrie fließen dabei sowohl Eigenschaften der Flüssigkeit (z.B. ihre Oberflächenspannung) als auch Eigenschaften des Setups (z.B. Applikatorform, Abstand zum Substrat, Volumen der Flüssigkeit) ein. In der Praxis hat es sich bewährt, eine empirische Konstante c für eine explizite Kombination aus Flüssigkeit und Setup zu bestimmen.

Da das Flüssigkeitsvolumen zwischen Applikator und Substrat im Laufe der Beschichtung abnimmt, ändert sich die Dicke der Schicht im Substratverlauf. Durch eine Variation der Applikatorgeschwindigkeit während des Beschichtungsprozesses kann dieser Effekt eliminiert oder gezielt verstärkt werden: Eine leichte exponentielle Beschleunigung des Applikators über dem Substrat wirkt dem Flüssigkeitsverlust entgegen und ermöglicht planare Beschichtungen auf bis zu 15 cm langen Substraten. Eine starke exponentielle Beschleunigung führt zu einem linearen Anstieg der Schichtdicke über dem Substrat und ermöglicht in der Folge die

schichtdickenabhängige Charakterisierung des Photostroms organischer Solarzellen bei sehr geringem Materialaufwand^{69,70}. Für die Prozessierung dieser keilförmigen Schichten zeigten sich dabei die Rakelstäbe als geeigneter, während der Einsatz des Universal-Applikators im allgemeinen zu homogeneren Schichtdicken führte. Letzterer wurde daher im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung der meisten planaren Schichten eingesetzt.

Der größte Nachteil dieses Verfahrens besteht in den Inhomogenitäten, die sowohl im Start- als auch im Endbereich der Beschichtung entstehen. Als Vorteile stehen dem ein sehr geringer Materialverbrauch sowie eine gute Skalierbarkeit gegenüber. Dabei bezieht sich die gute Skalierbarkeit sowohl auf verschiedene Substratbreiten (eine im Verhältnis linear angepasste Flüssigkeitsmenge lieferte hier bereits gute Ergebnisse) als auch auf einer Umstellung auf ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren: Der Einsatz einer Rolle-zu-Rolle-tauglichen Schlitzdüse zum Aufbringen der Flüssigkeit auf dem Substrat hält den darunter entstehenden Meniskus (und entsprechend den daraus resultierenden Flüssigkeitsfilm) mit Hilfe der stetig nachgeführten Flüssigkeit auf einem konstanten Niveau, ohne die Trocknungskinetik des Films zu beeinflussen.

3.1.3 Thermisches Verdampfen

Speziell für das Aufbringen der opaken Rückelektrode aus Silber ist das thermische Verdampfen die bewährteste Lösung am LTI. Zusätzlich wurde in den meisten Architekturen dieser Arbeit aufgedampftes Molybdänoxid (MoO_x) als Lochtransportschicht eingesetzt. Dadurch konnte an manchen Stellen der Einsatz von PEDOT:PSS umgangen werden, das durch seinen hydrophilen Charakter häufig einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer organischer Solarzellen hat⁷¹.

Zum thermischen Verdampfen eines Materials wird dieses in einen leitenden Tiegel eingeladen. Anschließend wird an den Tiegel ein Strom im Bereich von 100 bis 150 A angelegt, sodass der Tiegel sich erhitzt und das Material verdampft. Dadurch bildet sich über dem Tiegel eine traubenförmige Gasphase des Materials aus. Wird das zu beschichtende Substrat kopfüber in dieser Traube positioniert, so lagert sich Material am Substrat an. Wird das Substrat dabei durch eine Maske teilweise bedeckt, ist die Materialaufbringung auf klar definierte Bereiche beschränkt.

Um eine möglichst homogene Aufdampftraube zu erreichen, wird der gesamte Vorgang in einem Vakuumrezipienten durchgeführt. Das dreistufige Pumpsystem aus einer Drehschieber-, einer Turbo- und einer Kryopumpe ermöglicht es der genutzten Anlage (Spectros, Kurt J. Lesker Company Limited), innerhalb einer Viertelstunde ein Hochvakuum von 10^{-6} mbar zu erreichen.

Der Bereich der Aufdampftraube, der für eine homogene Beschichtung genutzt werden kann, kann durch die Rotation des Substrats um seine eigene Achse vergrößert werden. Insgesamt erreicht die genutzte Anlage so einen homogenen Aufdampfbereich mit einem Durchmesser von ca. 153 mm, d.h. Substrate können maximal auf einer Fläche von 108×108 mm homogen beschichtet werden.

Die Detektion der Dicke der aufgetragenen Schicht erfolgt über einen Schwingquarz: Lagert sich während des Aufdampfvorgangs Material an einem Schwingquarz an, so ändert sich dessen Resonanzfrequenz. Aus dieser Veränderung kann bei bekannter Dichte des verdampften Materials deren Schichtdicke berechnet werden. Eine Kalibrationsmessung liefert die benötigten Korrekturfaktoren, um die Differenzen in der Materialanlagerung an Schwingquarz und Substrat auszugleichen. Somit kann die Schichtdicke auf dem Substrat bereits während des Prozesses genau bestimmt werden.

Diese In-Situ-Bestimmung der Schichtdicke ist neben der hohen Homogenität und der Präzision im unteren nm-Bereich der größte Vorteil des thermischen Verdampfens. Nachteilig für diese Technik ist der hohe Technologieaufwand durch die benötigte Vakuumtechnik, insbesondere im Hinblick auf eine anvisierte Rolle-zu-Rolle-Produktion.

3.1.4 Selektive fs-Laserablation

Um eine monolithische Verschaltung mehrerer Solarzellen zu einem Modul zu realisieren, muss eine Strukturierung beider Elektroden sowie des dazwischen befindlichen Schichtstapels vorgenommen werden (vgl. Abschnitt 2.4). Während die Strukturierung der beiden Elektroden durch selektives Ätzen bzw. durch eine Schattenmaske während des Aufdampfvorganges bereits beschrieben wurde, sind beide Techniken für die Strukturierung eines flüssigprozessierten Schichtstapels nur bedingt geeignet. Als erfolgreich haben sich hierfür im Laufe der vorliegenden Arbeit das mechanische Kratzen mit einem scharfen Gegenstand (z.B. einer metallischen Pinzette) sowie der Einsatz des vorhandenen fs-Laserablationssystems erwiesen. Erstere Methode hat den Vorteil, dass die Prüflinge zur Strukturierung nicht aus der schützenden Handschuhbox entfernt werden müssen, die notwendige Breite für alle drei Strukturierungsschritte liegt dabei allerdings im mm-Bereich.

Beim Einsatz der Laserablation für alle drei Strukturierungsschritte kann dieser Platzbedarf auf 100 μm reduziert werden. Der Geometrische Füllfaktor (*GFF*) und damit der Wirkungsgrad des Moduls bezogen auf die komplette Substratfläche können so erhöht werden.

Bei sämtlichen Versuchen mit laserstrukturierten Substraten wurden die Strukturierungsschritte und die Bestimmung der notwendigen Parameter durch Joshua Fragoso durchgeführt: Das genutzte fs-Lasersystem ist zu komplex aufgebaut, um damit „nebenbei“ zu hantieren. Entsprechend wird der Aufbau des Systems hier reduziert dargestellt, eine detailliertere Version findet sich zum Beispiel in der Masterarbeit von Thorsten Friedrich⁷².

Das gesamte Lasersystem stammt aus dem Hause Coherent (Coherent Incorporated) und besteht aus insgesamt drei größeren Modulen:

- **LibraTM**: In diesem Modul wird das fs-Lasersignal in hoher Intensität erzeugt: Das Laserlicht eines Infrarotlasers ($\lambda = 800 \text{ nm}$) wird durch einen Titan-Saphir-Kristall moduliert und anschließend mit Hilfe eines grünen Lasers ($\lambda = 527 \text{ nm}$) optisch gepumpt. Für den eigentlichen Verstärkungsvorgang wird das grüne Ausgangssignal erst zeitlich ausgedehnt, in einem Verstärkerkreislauf auf die gewünschte Intensität gebracht und

anschließend auf seine finale Pulsweite komprimiert. Nach diesem ersten Modul besteht der Laserstrahl aus 90 fs langen Pulsen (Pulswiederholrate: 5 kHz, Pulsenergie: 0,72 mJ) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm.

- **OPerA SoloTM**: Dieser optisch parametrische Verstärker ist optimiert auf die Verarbeitung ultrakurzer Laserpulse. Er ermöglicht neben der zweistufigen Verstärkung des Eingangssignals die Konversion der einfallenden Wellenlänge und kann daher zur Erzeugung von Wellenlängen zwischen 260 und 2600 nm (Schrittweite: 20 nm) genutzt werden.
- **μ FABTM**: Das letzte Modul des Aufbaus lenkt das Lasersignal auf die zu bearbeitende Probe. Dabei wird es mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs auf der Probenoberfläche fokussiert; die Probe selbst liegt auf einer xy-Stage, die ihre relativen Bewegungen zum Laserstrahl ermöglicht.

Durch die Bestimmung geeigneter Parameter für die Intensität des einfallenden Laserstrahls sowie für die Bewegungsgeschwindigkeit der Probe unter dem Strahl lassen sich einzelne (oder mehrere) Schichten eines Schichtstapels selektiv entfernen; die Breite einer einzelnen Strukturierungslinie lässt sich auf bis zu 5 μ m reduzieren.

3.2 Allgemeine Charakterisierungstechniken

Die generellen Eigenschaften der organischen Solarzellen wurden mit den folgenden Messsystemen untersucht:

3.2.1 Mechanische Schichtdickenbestimmung: Taktiles Profilometer

Bei der taktilen Profilometrie wird - der wörtlichen Bedeutung entsprechend - das Profil eines Bauteils durch Berührung (lat. *tactilis*: berührbar) charakterisiert. Bei dem hier verwendeten DektakXT (Bruker Corporation) wird eine dünne Diamantnadel (Durchmesser: 12,5 μ m) mit einer definierten Kraft (1-12 μ N) auf der Oberfläche des Prüflings aufgesetzt und über diese hinwegbewegt. Während der Bewegung wird die vertikale Auslenkung der Nadel protokolliert und auf diese Weise ein Höhenprofil des Prüflings erzeugt. Mit Hilfe eines vor der Messung erzeugten Kratzers lässt sich aus dem Höhenprofil die Differenz zwischen Schicht- und Substratoberfläche (und damit die Dicke einer Schicht bzw. eines Schichtstapels) ablesen. Eine Beschädigung der Substratoberfläche durch das Kratzen wird dabei durch die mechanische Stabilität des Glases verhindert.

Vorteile dieser Methode liegen in ihrer Messdauer im Sekundenbereich und ihrer Unabhängigkeit von den optischen Eigenschaften des zu untersuchenden Prüflings, somit lassen sich auch weitgehend transparente, dünne Schichten untersuchen.

Größter Nachteil dieser Methode ist ihr taktiles Charakter: Bei zu hoch eingestellter Andruckkraft der Nadel kann diese das zu vermessende Material beschädigen oder bei der Messung

in das Material eindringen; bei zu niedrig eingestellter Andruckkraft kann die Nadel auf rauen Oberflächen ins Schwingen geraten, übertrieben dargestellte Oberflächenrauigkeiten sind die Folge. Durch üblicherweise auftretende Oberflächenrauigkeiten sind bei korrekter Verwendung Messgenauigkeiten im Bereich von 5 nm realistisch.

3.2.2 Mechanische Schichtdickenbestimmung: Rasterkraftmikroskop (AFM)

Durch die Nutzung eines Rasterkraftmikroskops (engl. *atomic force microscope* (AFM), hier: Dimension Icon, Bruker Corporation) lassen sich Schichtdicken und Oberflächeninformation einer Schicht ebenfalls auf mechanischem Wege messen. Im Vergleich zum taktilen Profilometer ist die Auflösung der Messergebnisse mit negativen Auswirkungen auf die Messdauer deutlich erhöht. Im für die Bilder dieser Arbeit eingesetzten Tapping-Mode wird die AFM-Spitze mit einer definierten Frequenz angeregt und in die Nähe der zu untersuchenden Oberfläche gebracht. Durch die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Spitze ändert sich die Amplitude der Schwingung in Abhängigkeit ihres Abstands. Die detektierten Veränderungen vermitteln einen Eindruck über die Oberflächenbeschaffenheit.

Besonders hilfreich ist die höhere Auflösung gegenüber der taktilen Profilometrie bei der Schichtdickenmessung rauer Schichten und bei der Untersuchung von Schichthomogenitäten im μm -Maßstab (letztere wird über die mittlere quadratische Rauheit bei jeder Messung ebenfalls bestimmt).

3.2.3 Optische Schichtdickenbestimmung: Konfokalmikroskop

Mit Hilfe eines Konfokalmikroskops (hier: PLu neox, Sensofar Tech S.L.) können auf optischem Wege Oberflächenaufnahmen einschließlich Höheninformationen eines Prüflings gewonnen werden. Im Gegensatz zu einem Lichtmikroskop wird hierbei nicht ein Bild von dem gesamten zu untersuchenden Probenausschnitt gemacht, vielmehr wird dieser mit einem fokussierten Lichtstrahl pixelförmig abgerastert. Einen Beitrag zum entstehenden Bild liefert dabei jeweils nur der im Fokus stehende Punkt. Die Höheninformation entsteht dadurch, dass die Distanz zwischen Objektiv und Prüfling variiert wird: Eine Fokussierung auf die einzelnen Pixel ist dabei nur bei einer bestimmten Distanz möglich. Wiederum über einen Kratzer durch den Schichtaufbau des Prüflings lässt sich die Höhendifferenz zwischen Schichtoberfläche und Substrat, also die Höhe des Schichtstapels bestimmen.

Während die laterale Auflösung durch die Beugungseigenschaften des eingesetzten Objektivs im Bereich von 1 μm liegt, wird die vertikale Auflösung durch die Software auf den einstelligen nm-Bereich erhöht.

Die Vor- und Nachteile dieser Methodik sind komplementär zu denen der taktilen Profilometrie: Da es sich um eine berührungslose Messung handelt, wird der Prüfling während der Messung nicht verändert; speziell bei dünnen, hochtransparenten Schichten auf einem Glassubstrat kann es jedoch zu Fehleinschätzungen bezüglich der Schichtdicke kommen.

3.2.4 Bestimmung elektrischer Kenngrößen: Solarsimulator

Die wichtigste Kenngröße einer Solarzelle ist ihr Wirkungsgrad. Wie bereits in Abschnitt 2.1 dargestellt, lässt sich dieser aus der jU -Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle extrahieren. Zur Bestimmung ihrer jU -Kennlinie wird mit Hilfe einer Quellenmesseinheit (engl. *source measurement unit* (SMU), hier: 238 High Current SMU, Keithley Instruments Incorporated) eine externe Spannung an die beleuchtete Solarzelle angelegt und der dort erzeugte Strom gemessen. Das Spektrum zur Beleuchtung der Solarzelle wird von einem Solarsimulator geliefert: Das verwendete Gerät (M-91160, Oriel Instruments Corporation) wandelt das Licht einer Xenon-Bogenlampe (Lampenleistung: 300 W) mit Hilfe eines Air-Mass-Filters und einem optischen Linsensystem so um, dass es dem anerkannten globalen Normspektrum der American Society for Testing and Materials in seiner aktuellen Form (ASTM G-173-03 global) möglichst nahe kommt. Auf diese Weise entsteht eine homogen ausgeleuchtete Fläche von $50,8 \times 50,8 \text{ mm}^2$. Da das gesamte System in eine Handschuhbox integriert ist, konnte auf eine Verkapselung der Solarzellen verzichtet werden. Die größten hergestellten Module mit einer Substratgröße von $132 \times 132 \text{ mm}^2$ (Layout M3) wurden die einzelnen Module verkapselt und an einem Solarsimulator mit einer homogenen Leuchtfläche von $300 \times 300 \text{ mm}^2$ vermessen (SUNlike, FUTURELED GmbH). Als Lichtquelle kommt hierbei eine Kombination aus LEDs mit 26 unterschiedlichen Wellenlängen zum Einsatz, bei der verwendeten Quellenmesseinheit handelt es sich um eine SourceMeter-SMU 2420 (Keithley Instruments Incorporated). Üblicherweise wird bei der Charakterisierung einer organischen Solarzelle das gesamte Substrat beleuchtet. Damit werden auch neben der aktiven Fläche der Solarzelle, definiert durch die Schnittmenge der zugehörigen Elektroden, Ladungsträger erzeugt. Durch die geringe laterale Leitfähigkeit können diese Ladungsträger die Elektroden jedoch nicht erreichen, sodass sie nicht zum messbaren Strom beitragen. In bestimmten Situationen kann es erwünscht sein, das Substrat oder eine einzelne Solarzelle nur teilweise zu beleuchten (vgl. Kapitel 4). Zu diesem Zweck werden Schattenmasken direkt über dem Substrat platziert, die das einfallende Licht auf klar definierte Bereiche begrenzen. Um vergleichbare Messergebnisse auf einem Substrat zu erhalten, kann das Substrat zusätzlich unter einer solchen Schattenmaske in zwei Dimensionen bewegt werden. Die Bewegung wird dabei mit Hilfe von zwei automatischen Lineartischen realisiert (Lineartische: M-443, Schrittmotoren: LTA-HS, Steuereinheit: ESP300 Motion Controller, alle Newport Corporation).

Um die Intensität des einfallenden Lichts an der Position der Solarzelle zu verifizieren, wird vor jeder Messung eine kalibrierte Silizium-Solarzelle (91150-KG5, Newport Corporation) genutzt. Das Deckglas der Kalibrations-Solarzelle ist mit einer filternden Schicht bedeckt, um ihren Absorptionsbereich an den üblichen Absorptionsbereich organischer Solarzellen anzugleichen. Für die LED-Lichtquelle erfolgte eine zusätzliche spektrale Kalibration mit einer kalibrierten Photodiode (AUT.LED.PHDIODE von Metrohm Autolab B.V.).

Neben der standardmäßigen Hellkennlinie zur Bestimmung der wichtigen Kenngrößen (j_{SC} , U_{OC} , FF und η) lassen sich weitere Untersuchungen mit Hilfe des Solarsimulators durchführen: Die Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Intensität des einfallenden Lichts kann

Rückschlüsse auf die Rekombinationsarten der Ladungsträger in der Solarzelle zulassen⁷³, aus einem Vergleich der Kennlinien von beleuchteter und unbeleuchteter Solarzelle können Informationen über Kurzschlüsse zwischen den Elektroden (engl. *shunt*) gezogen werden.

3.2.5 Spektral aufgeteilter Photostrom: Externe Quanteneffizienz

Die Externe Quanteneffizienz (EQE) beschreibt das wellenlängenabhängige Verhältnis der aus einer Solarzelle extrahierten Elektronen (N_e) zu an der Solarzelle ankommenden Photonen (N_ν):

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_\nu(\lambda)} \quad (3.3)$$

Im Laufe seiner Zeit am LTI hat Michael Klein einen EQE -Messplatz aufgebaut und in seiner Dissertation entsprechend detailliert beschrieben⁷⁴. In groben Zügen wird das Licht einer 450 W-Kurzbogenlampe (XBO 450W OFR, Osram Licht AG) mit Hilfe eines Monochromators (Omni- λ 300, LOT-QuantumDesign GmbH) in seine einzelnen Wellenlängen zerlegt und auf die zu vermessende Solarzelle gelenkt. Durch die spektrale Aufteilung ist die Intensität des einfallenden Lichts gegenüber einer Messung am Solarsimulator reduziert. Über eine Strahlauftteilung und eine Monitordiode (K1713-09, Hamamatsu Photonics K.K.) werden Schwankungen in der Intensität der Xenon-Lampe während der Messung ausgeglichen; der Einsatz eines optischer Zerhackers (C-995, Terahertz Technologies Incorporated) gemeinsam mit einem Trägerfrequenzverstärker (engl.: *lock-in amplifier*, hier: eLockIn 23, Anfatec Instruments AG) sorgt dafür, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung verbessert und es unabhängig von konstanter Zusatzbeleuchtung wird. Die Zusatzbeleuchtung kann dabei genutzt werden, um durch eine Weißlichtquelle mit hoher Intensität den Betriebszustand der Solarzelle von der Schwachlichtbeleuchtung des Monochromators in ihren Normalzustand unter Sonneneinstrahlung zu überführen; alternativ kann durch eine monochromatische Lichtquelle eine Subzelle in einer Tandem-Solarzelle gesättigt und damit die zweite Subzelle individuell messbar gemacht werden. Insbesondere letzteres Verfahren ist im Zusammenhang mit Tandem-Solarzellen interessant, da es die EQE und folglich - per Integration über alle absorbierten Wellenlängen - auch die Photostromdichte der einzelnen Subzellen unter Beleuchtung messbar macht. Auf diese Weise kann überprüft werden, ob die beiden Subzellen einer Tandem-Architektur aufeinander abgestimmt sind.

3.2.6 Optische Transparenz: Spektrometer

Da eine direkte Bestimmung der Absorption (A_0) einer Schicht nicht möglich ist, muss an entsprechender Stelle auf eine indirekte Messung über die Transmission (T_0) und Reflexion (R_0) zurückgegriffen werden. Es gilt dann:

$$A_0 = 1 - T_0 - R_0 \quad (3.4)$$

Hierzu wird ein Spektrometer (Cary 5000, Agilent Technologies Inc.) in Kombination mit einer Ulbricht-Kugel genutzt: Mit Hilfe eines Monochromators wird die zu untersuchende Schicht mit einzelnen Wellenlängen bestrahlt und deren Reflexion sowie direkte Transmission über zwei Photodetektoren gemessen. Die Ulbricht-Kugel sorgt dafür, dass der bei der Transmission diffus gestreute Anteil des einfallenden Lichts auf den Transmissionsdetektor gelenkt wird und dort zum Messsignal beiträgt.

4 Experimentelle Schichtdicken-Optimierung organischer Tandem–Solarzellen

Aufgrund der komplizierten Architektur einer organischen Tandem-Solarzelle ist ihre Optimierung ein anspruchsvolles Vorhaben. Die übliche Vorgehensweise beinhaltet die Bestimmung der optischen Konstanten der beteiligten Materialien, simulative Berechnungen sowie verifizierende Messungen. Der Optimierungsprozess ist daher materiell und zeitlich aufwendig und benötigt Expertisen auf verschiedenen Gebieten. In diesem Kapitel werden drei verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, wie die Optimierung der Absorberschichtdicken in einer organischen Tandem-Solarzelle experimentell angegangen werden kann. Dem eigentlichen Optimierungsprozess gehen jedoch verschiedene, grundlegendere Prozessschritte voraus: Der erste Schritt besteht in der Auswahl eines vielversprechenden Schichtsystems für eine Tandem-Solarzelle. Im zweiten Schritt müssen die Prozessparameter der einzelnen Schichten an das Rakelverfahren angepasst werden, da die übliche Prozessweise für eine Tandem-Solarzelle am LTI aus der Rotationsbeschichtung besteht. Diese beiden Schritte sind in Abschnitt 4.1 zusammengefasst. In Abschnitt 4.2 wird die Absorption in nanoskaligen Schichten beschrieben. In Abschnitt 4.3 wird dargestellt, wie die Verwendung einer keilförmigen Absorberschicht zur Optimierung derselben führen kann. In Abschnitt 4.4 wird gezeigt, wie die Verwendung zweier keilförmiger Absorberschichten zu einer simultanen Optimierung beider Absorberschichtdicken der Tandem-Architektur genutzt werden kann. In Abschnitt 4.5 wird der einfachste experimentelle Ansatz beschrieben: Hier werden planare Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten hergestellt. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden zur Verifikation der ersten beiden Optimierungsrouten genutzt.

4.1 Schichtstapel: Materialauswahl und Übertrag der Prozessparameter

Der Schichtstapel einer organischen Tandem-Solarzelle besteht aus etwa zehn Schichten mit unterschiedlichen Funktionen. Aufbauend auf der allgemeinen Darstellung in Kapitel 2 werden an dieser Stelle die Kriterien aufgeführt, die zur Auswahl der konkret in diesem Kapitel genutzten Architektur führten:

Ein grundlegender Anspruch an Solarzellen ist es, dass sie ihre Leistungsfähigkeit über einen möglichst langen Zeitraum beibehalten. Organische Solarzellen mit einer regulären Architektur sind jedoch auf Materialien mit niedriger Austrittsarbeit (z.B. Kalzium) als Rückelektrode angewiesen. Die niedrige Austrittsarbeit sorgt für eine hohe Reaktivität mit dem Luftsauerstoff, was sich negativ auf die Lebensdauer der Solarzellen auswirkt⁷⁵. In gleicher Weise verringert der Einsatz von PEDOT:PSS die Lebensdauer organischer Solarzellen: Durch seine hygroskopischen Eigenschaften nimmt es Wasser aus der Umgebung auf. Die sauren Eigenschaften von wässrigem PEDOT:PSS wiederum sorgen für Reaktionen mit angrenzenden Schichten⁷¹. In invertierten Einzel-Solarzellen kann auf den Einsatz von PEDOT:PSS zu Gunsten von Metalloxiden verzichtet werden, zudem werden metallische Elektroden mit höherer Austrittsarbeit verwendet. Dadurch können die angesprochenen Degradationseffekte ausgeschlossen werden. Entsprechend wurde an dieser Stelle zu Gunsten einer invertierten Architektur mit einer transparenten ITO-Frontelektrode mit ZnO-Elektronentransportschicht und einer aufgedampften, opaken Ag-Elektrode mit MoO_x-Lochtransportschicht entschieden. Auf Basis metallischer Oxide konnten Pütz et al. eine Rekombinationszone für Tandem-Solarzellen entwickeln, die sich durch ihre geringe Anfälligkeit gegenüber äußeren Einflüssen auszeichnet: Sie besteht aus zwei Metalloxidschichten (ZnO als Elektronen-, MoO_x als Lochtransportschicht der zugehörigen Subzellen), an deren Grenzfläche einige Gold-Atome eingedampft werden. Diese vereinfachen durch ihre hohe Zustandsdichte den Ladungsträgerübergang zwischen beiden Metalloxiden und verringern so die energetischen Verluste an dieser Stelle⁷⁶. Ein negativer Einfluss auf die Leerlaufspannung der Tandem-Solarzelle verbleibt jedoch, sie liegt typischerweise 200 mV unter dem Erwartungswert (d.h. unter der Summe der Leerlaufspannungen der zugehörigen Subzellen). Ein weiterer Nachteil liegt in der Tatsache, dass die beschriebenen Erfolge durch eine Prozessierung der MoO_x- und Gold-Schichten aus der Flüssigphase nicht reproduziert werden konnten, sodass diese Art der Rekombinationszone auf zusätzliche Aufdampfschritte angewiesen ist.

Als umgänglicher erwies sich eine Kombination aus einer PEDOT:PSS-Schicht als Lochtransportschicht und einer ZnO-Schicht als Elektronentransportschicht. Die zuvor erwähnte hygroskopische Natur des PEDOT:PSS wirkt sich zwar negativ auf die Lebensdauer der Bauteile aus, es ergibt sich jedoch eine Reihe an Vorteilen: PEDOT:PSS lässt sich aus verschiedenen Lösemitteln (Wasser, Isopropanol, Toluol) abscheiden; durch Zusätze lassen sich Leitfähigkeit und Viskosität über weite Bereiche einstellen und so an die Prozessbedingungen anpassen. Insbesondere kann durch den Zusatz von Na-PSS eine robuste Lösemittelbarriere hergestellt werden, die in einer organischen Tandem-Solarzelle die Beschädigung der ersten Absorberschicht beim Auftragen der zweiten Absorberschicht verhindert⁵⁹. Aufbauend auf diesem Ansatz von Yang et al. wurden am LTI verschiedene Rekombinationszonen mit unterschiedlichen Ergebnissen getestet^{77,78}. Zu den geänderten Parametern gehörten dabei die Konzentration des Na-PSS, der Zusatz von verschiedenen Dipolmaterialien sowie unterschiedliche kommerziell erwerbliche PEDOT:PSS-Dispersionen als Grundlage der Mischung. Die reproduzierbarsten Ergebnisse per Rotationsbeschichtung konnten dabei durch den Ein-

satz der PEDOT:PSS-Dispersion „Clevios HTL Solar“ (Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG) erzielt werden⁶⁰.

Der Übergang von Rotations- zur Rakelbeschichtung gestaltete sich jedoch schwierig: (Clevios) HTL Solar ist laut Hersteller speziell für den Einsatz auf polaren Oberflächen wie organischen Absorbermaterialien optimiert⁷⁹, d.h. dass sich bei der Abscheidung auf solchen Oberflächen ein kleiner Benetzungswinkel ergibt. Diese Optimierung wird jedoch durch den Zusatz der Na-PSS-Ionen aus wässriger Lösung wieder zunichtegemacht: Der Benetzungswinkel der HTL Solar-Formulierung mit zugesetzten Na-PSS-Ionen ist gegenüber reinem HTL Solar deutlich erhöht. Während dies für die Rotationsbeschichtung kleiner Substrate durch ein erhöhtes Flüssigkeitsvolumen ausgeglichen werden konnte, resultierte die Rakelbeschichtung in inhomogenen Schichten. Dies konnte durch den Zusatz von Isopropanol verbessert werden⁶⁸, selbst im besten Fall ergaben sich jedoch typische Schichtdicken von 165 ± 20 nm bei einer Substratgröße von 75×25 mm². Die bei dieser Schichtdicke zu erwartende Absorption sowie die hohe Oberflächenrauigkeit stellen deutliche Verschlechterungen gegenüber den per Rotationsbeschichtung erreichten Werten dar⁶⁰.

Um die Homogenität der Schicht aus modifiziertem HTL Solar zu erhöhen, wurde im Schichtstapel eine zusätzliche Schicht angebracht: Bei (Clevios) CPP 105D handelt es sich um ein weiteres PEDOT:PSS-Derivat, welches durch verschiedene Zusätze und die Tatsache, dass als Hauptlösemittel der Formulierung Isopropanol verwendet wird, besonders gute Benetzungseigenschaften auf organischen Absorbermaterialien aufweist⁸⁰. Durch einen kurzen Ausheisschritt (5 min bei 68 °C) vernetzt die Schicht derart, dass sie eine kurzzeitige Stabilität gegenüber einer wässrigen Umgebung aufweist. Dadurch eignet sie sich als Haftvermittler zwischen der Absorberoberfläche und dem modifiziertem HTL Solar: Die kombinierte Schichtdicke der beiden PEDOT:PSS-Schichten liegt bei der Verwendung optimierter Prozessparameter bei etwa 80 ± 8 nm (Substratgröße: 75×25 mm²) und ist somit mit den per Rotationsbeschichtung hergestellten Schichten vergleichbar⁶⁰. Die genaue Schichtdicke der CPP 105D-Schicht kann dabei auf etwa 5 - 10 nm abgeschätzt werden. Da sie minimal gehalten wurde, um die gesamte Rekombinationszone möglichst dünn herzustellen, gestaltete sich eine exaktere Schichtdickenmessung als schwierig.

Den Abschluss dieser Auflistung bilden die aktiven Schichten der Solarzelle: Die bisherige Beschreibung der Tandem-Architektur hat hierfür noch keine Einschränkungen gesetzt, sie ist sowohl für die Kombination zweier Absorbermaterialien zu einer Hetero-Tandem-Solarzelle als auch für die Gestaltung einer Homo-Tandem-Solarzelle mit zwei identischen Absorberschichten geeignet. Erstere verfügt über den Vorteil, dass sich beide Subzellen durch ihre unterschiedlichen Absorptionsbereiche unkomplizierter individuell vermessen lassen. Die verfügbaren Materialien bzw. die bis dahin vorhandenen Erfahrungen mit diesen Materialien zum Zeitpunkt dieser Versuche favorisierten allerdings die Homo-Tandem-Solarzelle: Wie bereits im Kapitel 2 erwähnt, zeigt sich PTB7 bezüglich der Lage seiner energetischen Niveaus als ein sehr vielversprechendes Material, um die theoretischen Vorhersagen für hocheffiziente Absorbermaterialien in Einzel- und Tandem-Solarzellen zu erfüllen^{26,81}. Wirkungsgrade über 7% waren schon bei der ersten Vorstellung des Materials erreicht worden⁴³, zusätzlich

war das Material im LTI bereits für den Einsatz in Solarzellen eingehend untersucht worden, sodass die damit hergestellten Solarzellen eine hohe Reproduzierbarkeit aufwiesen. Speziell Sprau et al. hatten eingehende Versuche mit verschiedenen Lösemitteln unternommen und dabei festgestellt, dass der Einsatz halogenfreier Lösemittel ohne Verluste im Wirkungsgrad möglich ist⁴².

Der komplette, angepasste Schichtstapel der Tandem-Solarzelle ist in Abbildung 4.1a dargestellt. Da die Optimierung der Absorberschichtdicken Bestandteil dieses Kapitels ist, werden sie an dieser Stelle noch nicht angegeben.

Im Gegensatz zu den anderen Schichten dieser Architektur ist die Morphologie der aktiven Schicht nicht direkt durch die Feststoffanteile in der Flüssigkeit vorgegeben, sondern hängt stark von den Prozessbedingungen ab. Durch die unterschiedlichen Trocknungskinetiken beider Prozesse können die sich ausbildenden Morphologien eines Materialsystems unterschiedlich ausfallen, je nach dem, ob die Prozessierung per Rotations- oder per Rakelbeschichtung durchgeführt wird. Dies muss nicht negativ sein, es gibt Beispiele für Materialsysteme, die mit unterschiedlichen Morphologien vergleichbare Leistungen erzielen⁸². Insbesondere für Materialien, für deren Prozessierung Additive verwendet werden, kann eine Anpassung der Additivkonzentration bei Veränderung der Prozessmethode notwendig werden, um Einbußen im Wirkungsgrad zu vermeiden⁸³: da der Zusatz von Additiven speziell die Formation von Strukturen während der Trocknungsphase beeinflusst^{27,84}, wird durch die veränderte Additivkonzentration die Formation der Strukturen an die Trocknungsgeschwindigkeit angepasst. Bevor die komplette Tandem-Architektur optimiert werden konnte, wurden daher Einzel-Solarzellen mit verschiedenen Additivkonzentrationen in der Absorberlösung untersucht. Als minimaler Wert wurde dabei ein Anteil von 2% des Volumens gewählt, wie er von Sprau et al. als Optimum für die Prozessierung per Rotationsbeschichtung identifiziert wurde⁴². Im direkten Vergleich resultieren leicht erhöhte Additivkonzentrationen (3% des Volumens) in einer leicht reduzierten Leerlaufspannung (relative Veränderung: -1,8%) und in einem leicht erhöhten Füllfaktor (relative Veränderung: +3,5%). Die Kurzschlussstromdichte beider Varianten zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant, daher erhöht sich der Wirkungsgrad durch die höhere Additivkonzentration leicht (relative Veränderung: +1,6%). Eine weitere Erhöhung der Additivkonzentration auf 5 bzw. 7% resultiert in deutlichen Einbußen in sämtlichen elektrischen Kenngrößen, sodass die Additivkonzentration in den weiteren Versuchen bei 3% des Volumens lag.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Sprau et al. liegen die Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung auf gleichem Niveau (14,5 gegenüber 14,3 mA/cm² bzw. 740 gegenüber 738 mV); der Füllfaktor ist mit entsprechenden Folgen für den Wirkungsgrad deutlich reduziert (60 gegenüber 70% bzw. 6,4 gegenüber 7,4%). Mögliche Erklärungen für die leichten Unterschiede liegen in der größeren aktiven Fläche der Solarzellen (Substratlayout O1D mit 1,1 cm² gegenüber Substratlayout S1 mit 0,11 cm², siehe auch Anhang A) sowie der etwas höheren Schichtdicke (97 ± 4 nm gegenüber 85 nm). Generell kann der Übergang von der Rotations- zur Rakelbeschichtung aber als erfolgreich bewertet werden.

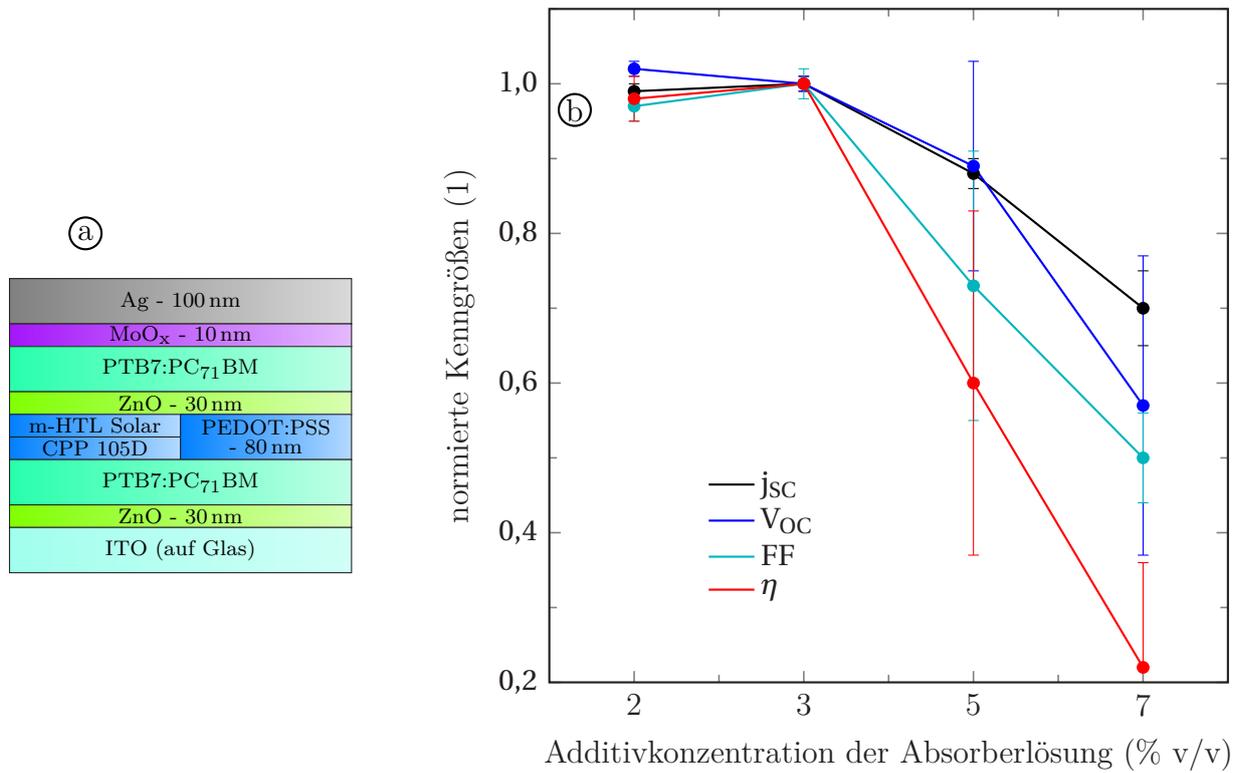


Abbildung 4.1: a) Gegenüber der bei der Rotationsbeschichtung üblichen Konfiguration enthält der Tandemschichtstapel eine weitere Schicht (CPP 105D), die die Haftung des modifizierten HTL Solar auf der Absorberschicht verbessert. Im fertigen Bauteil vereinigen diese zwei Lagen sich zu einer PEDOT:PSS-Schicht. b) Bei der Rakelbeschichtung ergibt sich die optimale Additivkonzentration zur Prozessierung des PTB7:PC₇₁BM zu 3% (Messung an invertierten Solarzellen mit einer Absorberschicht).

4.2 Absorption in dünnen Schichten

Der Einfluss der Schichtdicke der Absorberschicht auf die Leistung einer Solarzelle hat sowohl mechanische, optische als auch elektrische Gründe: Unter mechanischen Gesichtspunkten erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von Defekten mit abnehmender Schichtdicke. Elektrisch gesehen nimmt die mittlere Weglänge vom Entstehungsort eines Ladungsträger bis zur zugehörigen Elektrode mit steigender Schichtdicke zu; entsprechend erhöhen sich die Verluste durch Ladungsträgerrekombination. Auf der optischen Seite interferiert das einfallende Licht mit dem Licht, welches an den einzelnen Schichtübergängen und speziell an der opaken Rückelektrode reflektiert wird. Wird das Absorptionsverhalten homogener Materialien mit Schichtdicken d im μm -Maßstab über das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben (α_O : Absorptionskoeffizient, $I_\Phi(d)$: Strahlungsintensität)

$$A_O(d) = \frac{I_\Phi(d)}{I_\Phi(0)} = \exp(-\alpha_O d) \quad (4.1)$$

so greift diese Beschreibung für Dünnschichtbauteile zu kurz. Sobald die Schichtdicken entsprechend klein werden, ergeben sich lokale Maxima und Minima im Absorptionsverhalten. Anschaulich gesprochen schwingt die mikroskopische Lösung um die exponentielle Kurve des Lambert-Beer'schen Gesetzes. Als Resultat folgt aus einer Erhöhung der Schichtdicke nicht

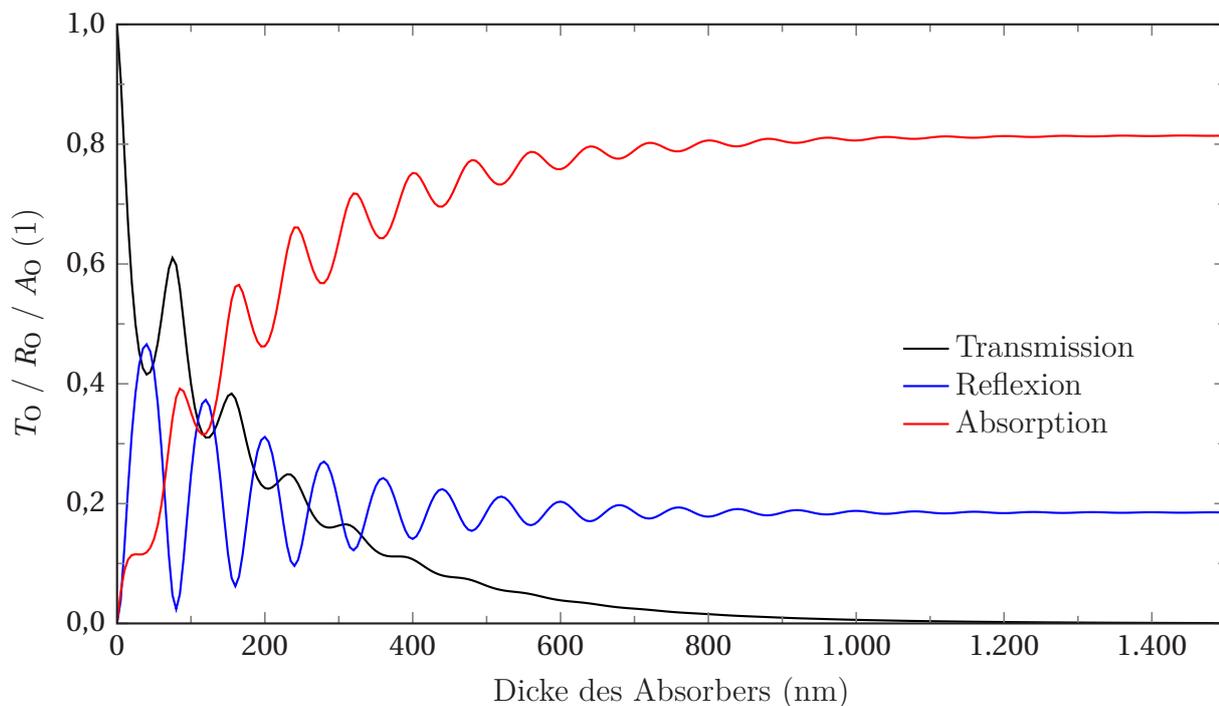


Abbildung 4.2: Bei optischer Simulation per Transfer-Matrix-Methode zeigen sich die lokalen Minima und Maxima in der Absorption dünner Schichten. Für höhere Schichtdicken geht die Kurve in das makroskopische Lambertsche Gesetz über. Dargestellt ist der einfachste Fall des senkrechten Lichteinfalls aus einer monochromatischen Lichtquelle ($\lambda = 400 \text{ nm}$) auf ein Glassubstrat ($n_{\text{O}} = 1,5$), bedeckt von einer einzelnen absorbierenden Schicht ($n_{\text{O}} = 2,5 - 0,15i$)

zwingend eine erhöhte Absorption in der aktiven Schicht. Während die Bestimmung des exponentiellen Absorptionsverhaltens mit Hilfe weniger Stützpunkte möglich ist, benötigt die Bestimmung der Absorptionskurve für Dünnschichtbauteile eine höhere Auflösung der Messpunkte (Abb. 4.2).

Eine Möglichkeit, eine beliebig hohe Auflösung zu erhalten, besteht in der Durchführung einer Simulation: Auf diese Weise können schichtdickenabhängige Kurzschlussstromdichte und EQE im interessanten Bereich berechnet werden^{85,86}. Auch am LTI wurde eine entsprechende Simulationsumgebung entwickelt und erfolgreich eingesetzt^{87,88}. Für den simulativen Ansatz sprechen die einfache Erweiterung des betrachteten Bereichs bzw. Anpassung der Umgebungsvariablen und die hohe Zahl der Daten, die sich aus einem funktionierenden Modell ergeben. Als nachteilig können das benötigte Hintergrundwissen sowie die nötigen Eingabeparameter gesehen werden: Die zugrundeliegenden Annahmen der Simulation (häufig: homogene Schichten, plane Grenzflächen, senkrechter Lichteinfall...) müssen beachtet, Materialeigenschaften (z.B. komplexe Brechungsindizes für die optische, Ladungsträgermobilitäten für die elektrische Simulation) bestimmt werden.

Die einer Simulation zu Grunde liegenden Messungen sind nicht trivial, sodass für den gesamten Prozess verschiedene Spezialisten mit geeignetem Equipment benötigt werden; deren Expertise deckt sich nicht zwingend mit den Kenntnissen, die für die Prozessierung einer Solarzelle nötig sind. Entsprechend groß ist der für die Optimierung notwendige Aufwand. Am LTI wurde in den vergangenen Jahren eine Technik entwickelt, um aus der Flüssigphase

heraus keilförmige Schichten (d.h. mit der Substratposition linear ansteigende Schichtdicken) zu erzeugen. Über orts aufgelöste Messungen konnte der Schichtdicke einer einzelnen Schicht eine bestimmte Leistung zugeordnet und so eine für das Bauteil optimale Schichtdicke bestimmt werden. Dieses Verfahren konnte erfolgreich für Bauteile (organische Laser, organische Leuchtdioden und organische Solarzellen) mit einer aktiven Schicht angewendet^{69,70,89} und auf Bauteile mit mehreren aktiven Schichten erweitert¹² werden. Der Charme dieser Methoden liegt dabei in der Nähe des Optimierungsprozesses zu der späteren großflächigen Prozessierung: Im Falle der organischen Solarzellen ist beide Male nur das Rakelsystem sowie der Solarsimulator von Nöten.

Speziell in Bauteilen mit mehreren aktiven Schichten ist es durch die auftretenden Dünnschichtinterferenzen nicht selbstverständlich, dass sich die einzelnen Schichten unabhängig voneinander optimieren lassen. Insofern kann der experimentelle Ansatz über eine keilförmige Schicht zu kurz greifen. Entsprechend wird in diesem Kapitel ein Ansatz vorgestellt, mit dem die beiden Absorberschichten der Tandem-Architektur keilförmig aufgetragen werden, wobei die Gradienten der Schichten senkrecht zueinander stehen. Dies ermöglicht die simultane Schichtdickenoptimierung beider Absorberschichten.

4.3 Iterativer Optimierungsprozess - eine keilförmige Absorberschicht

Wie im vergangenen Abschnitt erwähnt, konnte mit Hilfe einer keilförmigen Absorberschicht eine Bauteiloptimierung für Tandem-Solarzellen demonstriert werden¹². Hierbei wurde der Frontabsorber per Rakelverfahren mit Hilfe des runden Applikators mit einem linearen Gradienten aufgetragen, während die anderen Schichten in planarer Form appliziert wurden¹². Das zugehörige Substratlayout O1D sowie die zur Messung verwendete Schattenmaske sind in Abbildung 4.3 und in ausführlicherer Form in Anhang A beschrieben. Das Layout bietet Platz für zwei längliche Solarzellen mit einer aktiven Fläche von $2,2 \times 0,5 \text{ cm}^2$; die Breite der Aussparung in der Schattenmaske von 1,2 mm ermöglicht daher 18 unabhängige lokale Messungen unter dem Solarsimulator. Üblicherweise wird die orts aufgelöste Messung der Kurzschlussstromdichte mit einer Schrittweite von 0,5 mm durchgeführt, um eine Vermessung der kompletten Solarzelle sicherzustellen.

Als konsequente Weiterentwicklung der bisherigen Ergebnisse wird hier in einem ersten Schritt die Schichtdicke des Rückabsorbers der Tandem-Solarzelle optimiert. Da die reflektierende Rückelektrode einen Knotenpunkt des optischen Feldes in der Solarzelle darstellt, wird hier die Annahme zu Grunde gelegt, dass das optische Feld in der hinteren Subzelle starke Ähnlichkeit mit dem optischen Feld in einer Einzel-Solarzelle hat. Im ersten Teil dieses Optimierungsprozesses wird daher die Absorberschicht eines derartigen Bauteils optimiert. Während vorherige Versuche an Einzel-Solarzellen⁷⁰ bestrebt waren, einen möglichst weiten Bereich der Absorberschichtdicke abzudecken und die resultierende Kurzschlussstromdichte an den ersten beiden lokalen Maxima der Absorption (vgl. Abb. 4.2) miteinander zu ver-

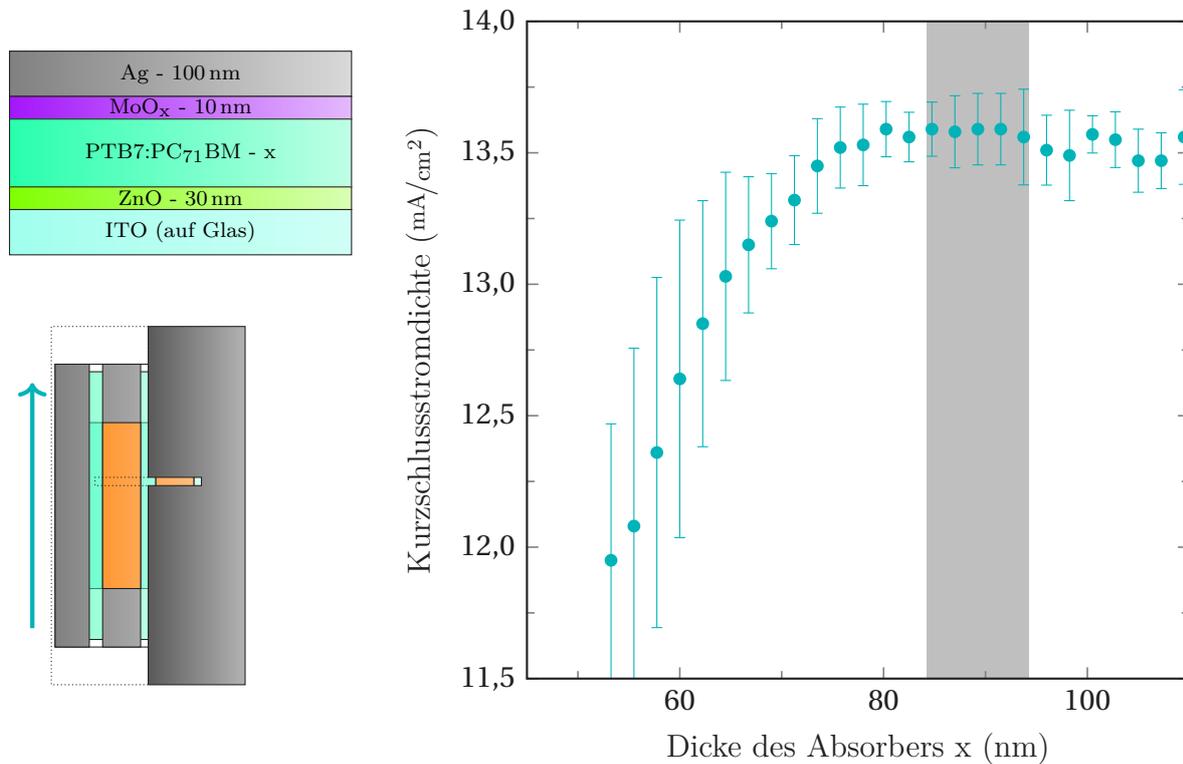


Abbildung 4.3: Bei Auftragung der orts aufgelösten Kurzschlussstromdichte gegenüber der Absorberschichtdicke ergibt sich eine optimale Schichtdicke von 89 nm für die Absorberschicht in einer einzelnen Solarzelle - und damit auch für die Rückabsorberschicht der Tandem-Solarzelle. Der graue Bereich stellt eine Abweichung von ± 5 nm dar: Bewegt sich die Schichtdicke der Absorberschicht einer Solarzelle in diesem Bereich, so kann von homogenen Schichteigenschaften ausgegangen werden. Unterhalb des Schichtstapels auf der linken Seite ist eine Aufsicht des Substratlayouts inkl. zur Messung verwendeter Schattenmaske zu sehen; der Pfeil gibt die Richtung des Schichtgradienten an.

gleichen, sollte jetzt ein hochauflösendes Bild des ersten Maximums der Absorption erzeugt werden.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur Erstellung der Kurve wurden sechs Solarzellen mit identischen Prozessparametern hergestellt und ihre Kurzschlussstromdichten orts aufgelöst aufgenommen. Um Einflüsse auf kurzer Zeitskala zu reduzieren, wurde jede Messung doppelt ausgeführt. Mit Hilfe des Konfokalmikroskops wurden die einzelnen Schichtdicken bestimmt, dabei ergab sich für die Absorberschichten ein Schichtdickenbereich von 52 bis 110 nm mit einer mittleren Steigung von $4,5 \text{ nm/mm}$. Da auf allen Substraten eine Position gefunden worden war, an der die Schichtdicke der Absorberschicht zwischen 109 und 110 nm betrug, wurde ein Wert von 109,5 nm als gemeinsame Schichtdicke gewählt. Durch die Messabstände (0,5 mm) und die mittlere Steigung ergaben sich weitere Schichtdicken bis zu einem Wert von 53,25 nm, die als Stützstellen für eine Interpolation der Kurzschlussstromdichte über der Schichtdicke genutzt wurden. Durch diese Wahl der Stützstellen wurde sichergestellt, dass die aus der Interpolation resultierenden Werte möglichst nahe bei den real gemessenen Werten liegen. Die dargestellte Kurve zeigt den Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung der Interpolationen.

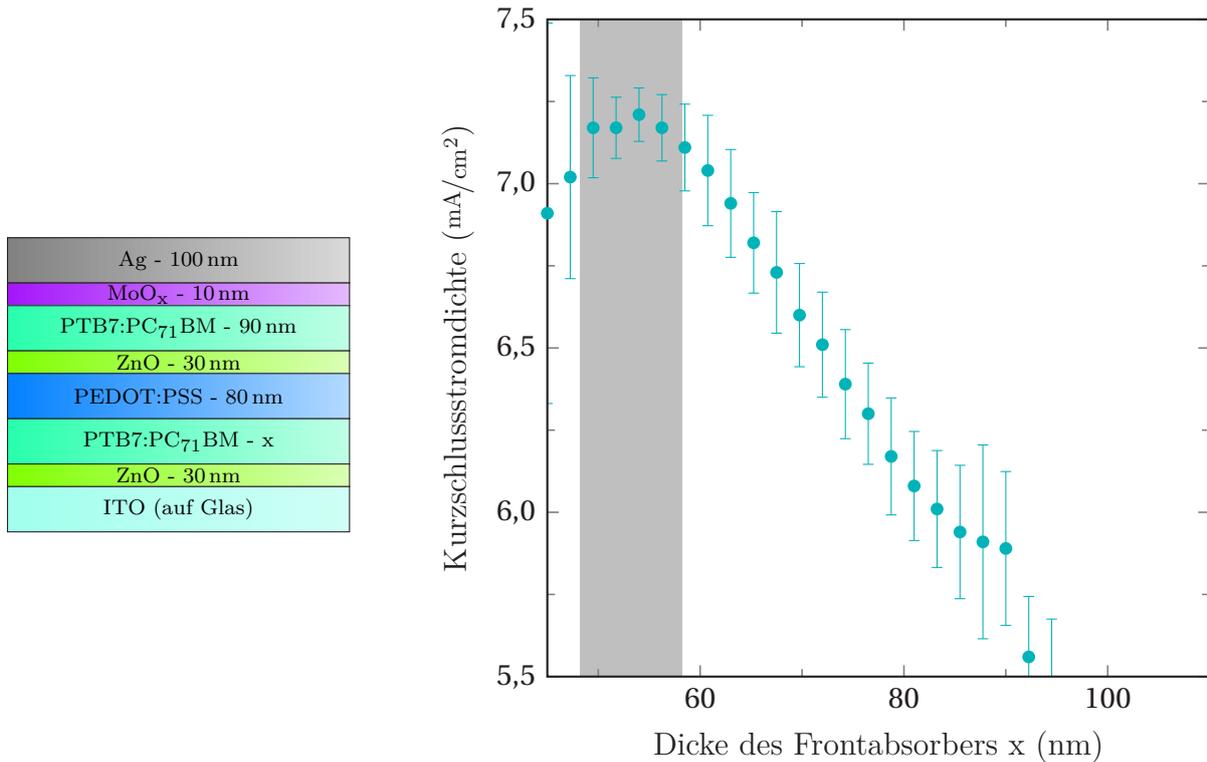


Abbildung 4.4: Bei Auftragung der orts aufgelösten Kurzschlussstromdichte gegenüber der Schichtdicke der Frontabsorberschicht ergibt sich eine optimale Schichtdicke von 54 nm. Dieser Wert ist abhängig von der zuvor optimierten Schichtdicke der Rückabsorberschicht (hier: 90 nm). Der graue Bereich stellt wiederum eine Abweichung von ± 5 nm dar und identifiziert einen Bereich mit homogenen Schichteigenschaften.

Im linken Bereich des Graphen zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Kurzschlussstromdichte mit der Schichtdicke, der in einem Maximum bei 89 nm mündet. Um leichte Variationen während der Prozessierung planarer Schichten aus der Flüssigphase mit einzubeziehen, wird ein Fenster von ± 5 nm um dieses Maximum herum betrachtet. Es zeigt sich, dass die zu erwartende Kurzschlussstromdichte in diesem Bereich als konstant angesehen werden kann. Aufbauend auf diesem Ergebnis wurden im nächsten Schritt Homo-Tandem-Solarzellen auf gleichem Substratlayout abgeschieden: die Schicht des Frontabsorbers wurde in Keilform prozessiert, die restlichen Schichten in planarer Form. Die Verarbeitung der Daten erfolgt analog zu der Vorgehensweise an den Einzel-Solarzellen, gleichermaßen erfolgt die Mittelwertbildung über sechs Solarzellen / zwölf Messungen.

Im Kurvenverlauf (Abb. 4.4) ergibt sich ein klar ausgeprägtes Maximum bei einer Schichtdicke von 54 nm für den Frontabsorber. Für dünnere Schichten des Frontabsorbers erweist er sich als zu dünn, sodass der in der vorderen Subzelle erzeugte Strom geringer ausfällt als der in der hinteren Subzelle. Entsprechend begrenzt die vordere Subzelle den Strom der Tandem-Architektur. Für Schichtdicken oberhalb von 54 nm ist die vordere Subzelle so dick, dass nicht ausreichend Licht die hintere Subzelle erreichen kann. Entsprechend fällt der dort erzeugte Strom geringer aus als der in der vorderen Subzelle erzeugte Strom, die hintere Subzelle limitiert das gesamte Bauteil.

Auch in diesem Fall ergibt sich eine Verbreiterung des Maximums, für den Bereich von ± 5 nm ist der Kurvenverlauf nahezu konstant. In einer rein optischen Simulation würde sich das Maximum noch spitzer abzeichnen, da nur bei einem klar definierten Wert die Menge der absorbierten Photonen in beiden Subzellen identisch ist. In der Realität wird ein leichter Unterschied in der Stromerzeugung der beiden Subzellen dadurch ausgeglichen, dass die überschüssigen Ladungsträger der stärkeren Subzelle sich in der Rekombinationszone ansammeln und das resultierende Feld die Extraktion der Ladungsträger aus der schwächeren Subzelle unterstützt⁶⁰.

Deutlich zu sehen ist an dieser Stelle, dass sich über die getrennte Optimierung beider Absorberschichtdicken ein eindeutig favorisierter Schichtaufbau bestimmen lässt. Dieser favorisierte Aufbau basiert bis dato auf der Annahme, dass die einzelnen Schichten der Tandem-Architektur unabhängig voneinander optimiert werden könnten. Ob diese Annahme korrekt ist, wird sich im Vergleich mit den Ergebnissen der nächsten beiden Abschnitte zeigen.

4.4 Simultaner Optimierungsprozess - zwei keilförmige Absorberschichten

In einem Versuch, die benötigte Anzahl an Experimenten zur Optimierung einer Tandem-Architektur weiter zu reduzieren und gleichzeitig die erzeugte Datenmenge zu erhöhen, wurden im nächsten Schritt beide Absorberschichten des Bauteils keilförmig appliziert. Das Substrat wurde dabei nach der Prozessierung der PEDOT:PSS-Schichten um 90° gedreht, sodass die Gradienten der Absorberschichten senkrecht zueinander standen. Entsprechend kam bei der Vermessung unter dem Solarsimulator eine Schattenmaske mit einer kreisförmigen Aussparung ($A = 0,03 \text{ cm}^2$) zum Einsatz, die Solarzelle wurde darunter in zwei Dimensionen bewegt (Abb. 4.5a). Die Rückelektrode des Layouts ist strukturiert, sodass nahezu entlang ihrer gesamten Außenkante Schichtdickenmessungen durchgeführt werden können.

Die Problematik exakter Schichtdickenmessungen wird durch die zwei keilförmigen Absorberschichten verstärkt: Auf dem zuvor genutzten Layout O1D können Schichtdickenmessungen in Bereichen mit sichtbaren Defekten umgangen werden, indem eine verifizierende Messung an einem Kratzer durchgeführt wird, der parallel zu dem ursprünglichen Kratzer (d.h. senkrecht zum Schichtgradienten) verschoben ist. Ermöglicht wird dies dadurch, dass die Schichtdicke des Stapels entlang der Linien senkrecht zum Schichtgradienten konstant ist. Im Gegensatz dazu ist die Schichtdicke der Tandem-Architektur beim Einsatz von zwei keilförmigen Absorberschichten an jedem Punkt des Substrates einzigartig. Von besonderer Bedeutung ist es daher, Variationen in der Dicke gezielt einer bestimmten Schicht zuweisen zu können. Hier erwies es sich als hilfreich, dass die unterschiedlichen Schichten des Bauteils unterschiedlich stark aneinander haften: Durch den richtigen Winkel zwischen kratzender Nadel und Bauteil teilt sich der Tandemstapel reproduzierbar in drei Teilstücke auf. Durch Vergleichsmessungen an Substraten, auf denen nur ein Teil der Schichten aufgebracht worden waren, konnten die sichtbaren Oberflächen als Rückabsorber, Rekombinationszone,

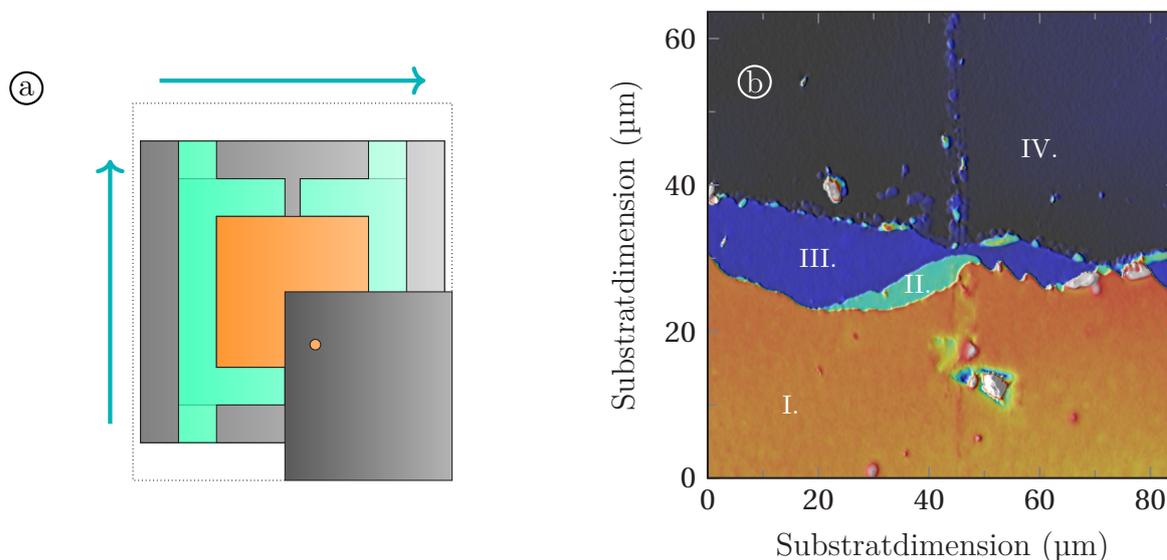


Abbildung 4.5: a) Das Substratlayout O2D bietet Platz für eine Solarzelle mit einer aktiven Fläche von 4 cm^2 . Über eine gelochte Schattenmaske kann diese in zwei Dimensionen abgerastert werden, die zwei Pfeile geben die Richtungen der Dickengradienten der Absorberschichten an. b) Durch gezieltes Kratzen reißen die Schichten im Tandemstapel voneinander ab, sodass die Schichtdicken der einzelnen Bereiche individuell vermessen werden können (I.: Rückabsorber, II.: Rekombinationszone, III.: Frontabsorber, IV.: ITO-Elektrode)

Frontabsorber und Frontelektrode identifiziert werden (Abb. 4.5b). Die einzige funktionale Schicht, die nur in einem Teil der Bilder sichtbar wurde, war die Elektronentransportschicht aus ZnO. Allerdings konnte bei dieser Schicht eine hohe Homogenität auch auf großen Substratflächen gemessen werden⁶⁸. Entsprechend konnten sämtliche Dicken der individuellen Schichten orts aufgelöst bestimmt werden.

Analog zu der Vorgehensweise im vergangenen Abschnitt wurde ein Messbereich identifiziert, in dem mehrere Substrate vergleichbare Schichtdicken aufwiesen. Ein gleichmäßiger Gradient der Schichtdicke konnte für den Bereich von 34 bis 88 nm (Frontabsorber) bzw. 84 bis 130 nm (Rückabsorber) bestimmt werden. Die Gradienten der Schichtdicke ergaben sich für beide Absorberschichten zu $3,5 \text{ nm/mm}$. In diesem Bereich wurden wiederum Stützstellen für gemeinsame Schichtdicken der Substrate erzeugt, aus den Messwerten der Kurzschlussstromdichte die zugehörigen Daten interpoliert und die Mittelwerte über alle Messungen (zwei Substrate / vier Messungen) gebildet. Der hauptsächliche Unterschied zum Verfahren des letzten Abschnitts besteht darin, dass die Stützstellen hier ein zweidimensionales Netz bilden, die Interpolation entsprechend dreidimensional durchgeführt wurde.

Das Resultat ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die resultierende Kurzschlussstromdichte des Tandembauteils von beiden Absorberschichtdicken abhängig ist. Bei einem festgehaltenen Wert für die Dicke des Rückabsorbers ergibt sich ein zugehöriger Wert für die Dicke des Frontabsorbers, sodass die Kurzschlussstromdichte ein lokales Maximum annimmt. Eine Verbindung dieser lokalen Maxima ergibt die sogenannte Isolinie; sie erhielt ihre Bezeichnung durch die Tatsache, dass sie Punkte verbindet, an denen die beiden Subzellen des Tandemstapels identische Ströme liefern. Dabei ist deutlich erkennbar, dass dies nicht bedeutet, dass alle Punkte auf der Isolinie auch identische Kurzschlussströme

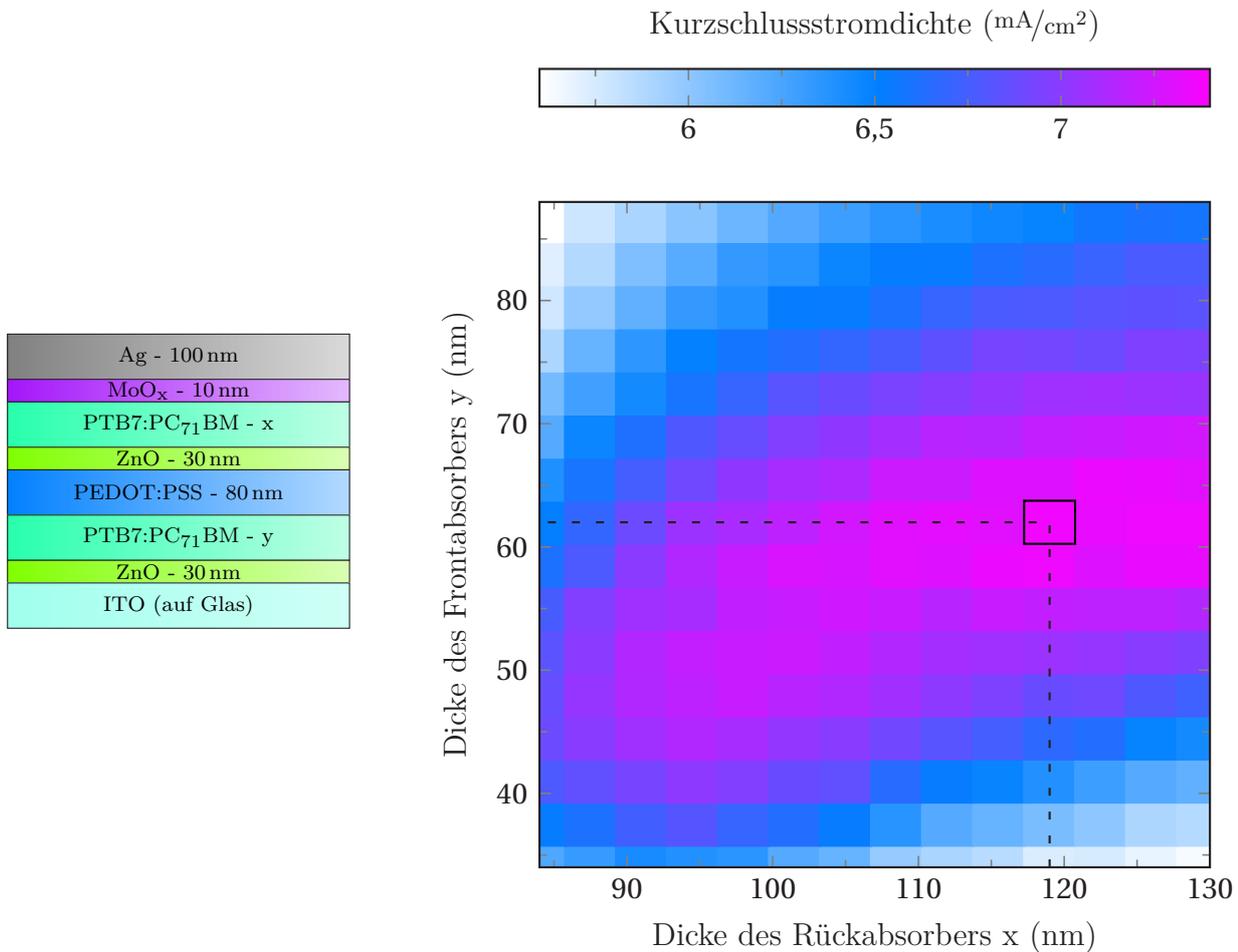


Abbildung 4.6: Mit Hilfe von zwei keilförmigen Absorberschichten lassen sich deren Schichtdicken simultan optimieren. Es zeigt sich ein Bereich mit hoher Kurzschlussstromdichte, in dem beide Subzellen des Tandemstapels etwa gleiche Mengen an Strom produzieren. Wird eine der beiden Subzellen zu dick oder zu dünn, so wird die Leistung des gesamten Schichtstapels beeinträchtigt.

liefern. In ihrem Verlauf wechseln sich ebenfalls lokale Minima und Maxima ab. Eindeutig sichtbar wird die komplette Charakteristik einer Isolinie jedoch erst bei Betrachtung eines größeren Schichtdickenbereichs per Simulation⁸⁸. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen das erste Maximum der Isolinie, das gleichbedeutend mit dem globalen Maximum des betrachteten Bereichs ist. Es findet sich bei einer Schichtdickenkombination von 62 nm (Frontabsorber) zu 119 nm (Rückabsorber). Damit ergibt sich eine deutliche Abweichung von den Werten des vergangenen Abschnitts (54 bzw. 90 nm), die Hintergründe für diese Abweichungen werden am Ende des nächsten Abschnitts thematisiert.

4.5 Traditioneller Optimierungsprozess / Verifikation - planare Absorberschichten

Die beiden in den letzten Abschnitten vorgestellten Optimierungsprozesse haben jeweils zu einem eindeutigen Ergebnis für die optimalen Absorberschichtdicken in der betrachteten Tandem-Architektur geführt. In diesem Abschnitt soll die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle

mit optimierten Schichtdicken untersucht werden. Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse der letzten beiden Abschnitte bietet es sich an, Tandem-Solarzellen mit unterschiedlichen Absorberschichtdicken her- und damit einen klassischen *sample-by-sample*-Optimierungsprozess nachzustellen. Ohne großen Mehraufwand können auf diese Weise nicht nur möglichst hoch-effiziente Bauteile hergestellt, sondern die Ergebnisse von drei verschiedenen Optimierungsrouten miteinander verglichen werden.

Zu diesem Zweck wurde das am LTI übliche Standardlayout S1 genutzt. Als Kombination aus je drei Schichtdicken für die vordere bzw. hintere Absorberschicht wurden acht verschiedene Schichtstapel realisiert. Pro Schichtstapel wurden vier Substrate mit je vier Solarzellen hergestellt und jeweils drei Mal vermessen. Von den 128 derart hergestellten Solarzellen erwiesen sich sechs Stück als kurzgeschlossen, die restlichen Solarzellen zeigten ein sehr gleichmäßiges Verhalten. Diese Erfolgsquote von über 95% demonstriert die hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse trotz insgesamt sechs flüssigprozessierter Schichten.

Die Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Leerlaufspannung verhält sich erwartungsgemäß unabhängig von den Absorberschichten; der Füllfaktor ist ebenfalls nahezu konstant - dickere Absorberschichten gehen mit leicht schlechteren Füllfaktoren einher. Diese Tendenz liegt in diesem Versuch im Rahmen der Messgenauigkeit, sodass ihre Aussagekraft nicht überbewertet werden sollte. Der Wert, der am stärksten mit den Absorberschichtdicken variiert und damit den Wirkungsgrad bestimmt, ist die Kurzschlussstromdichte. Dabei zeigt sich, dass eine Veränderung der Frontabsorberschicht einen deutlich stärkeren Einfluss hat als eine Änderung der Rückabsorberschicht: Die höchste Kurzschlussstromdichte ergibt sich für eine Frontabsorberdicke von 62 nm und eine Rückabsorberdicke von 105 nm. Nahezu gleichwertige Resultate zeigen die Tandem-Solarzellen mit identischer Frontabsorberdicke und Rückabsorberdicken von 117 nm: Der Mittelwert der Kurzschlussstromdichte ist hier leicht reduziert, dafür ist auch die Standardabweichung etwas geringer und das beste Bau-

Tabelle 4.1: Diese Tabelle enthält die Kenndaten von 122 Tandem-Solarzellen mit planaren Absorberschichten. Die Schichtdicken bewegen sich im Bereich des zuvor identifizierten Optimums, daher können diese Proben gleichzeitig als Referenzbauteile und als Beispiel eines klassischen *sample-by-sample*-Optimierungsprozesses dienen (d_F : Dicke des Frontabsorbers, d_R : Dicke des Rückabsorbers). Zum Vergleich stehen in der untersten Zeile die Kenndaten der Einzel-Solarzellen aus Abschnitt 4.1. Ergebnisse in [...] repräsentieren das beste Bauteil der Serie.

d_F / d_R (nm)	j_{SC} (mA/cm ²)	U_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
62 / 105	7,6 ± 0,2 [7,8]	1,49 ± 0,01 [1,50]	66 ± 1 [66]	7,4 ± 0,2 [7,8]
62 / 117	7,4 ± 0,1 [7,9]	1,49 ± 0,01 [1,49]	64 ± 1 [64]	7,1 ± 0,2 [7,6]
78 / 105	7,1 ± 0,1 [7,3]	1,49 ± 0,01 [1,49]	65 ± 1 [67]	6,9 ± 0,2 [7,3]
78 / 117	7,1 ± 0,1 [7,4]	1,50 ± 0,01 [1,50]	64 ± 2 [63]	6,8 ± 0,2 [7,2]
78 / 133	7,2 ± 0,1 [7,4]	1,48 ± 0,01 [1,48]	63 ± 1 [63]	6,7 ± 0,1 [6,9]
94 / 105	6,3 ± 0,1 [6,4]	1,49 ± 0,01 [1,49]	66 ± 1 [66]	6,2 ± 0,2 [6,4]
94 / 117	6,5 ± 0,1 [6,8]	1,49 ± 0,01 [1,49]	65 ± 1 [66]	6,3 ± 0,1 [6,7]
94 / 133	6,3 ± 0,3 [6,3]	1,48 ± 0,02 [1,48]	63 ± 4 [67]	5,9 ± 0,1 [6,3]
97	14,6 ± 0,1 [14,5]	0,74 ± 0,00 [0,73]	60 ± 1 [61]	6,4 ± 0,0 [6,5]

teil dieser Serie erreicht mit $7,9 \text{ mA/cm}^2$ den höchsten Wert dieses Experiments. Diese beiden Schichtdickenkombinationen sind daher als gleichwertig anzusehen.

Im Vergleich mit den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Einzel-Solarzellen zeigt sich die erfolgreiche Umsetzung der Tandem-Architektur: Die Leerlaufspannung der Tandem-Solarzellen liegt um 1% [1%] über dem Erwartungswert (d.h. über dem Doppelten der Einzel-Solarzellen), der Füllfaktor ist um relative 8% [8%] erhöht und die Kurzschlussstromdichte liegt um 4% [8%] über dem Erwartungswert (d.h. über der Hälfte der Einzel-Solarzellen). Entsprechend ist der Wirkungsgrad gegenüber der Einzel-Solarzelle um 16% [20%] erhöht. Dabei ergeben sich die vorgenannten Werte in Klammern beim Vergleich der Solarzellen mit höchstem Wirkungsgrad. Die Resultate liegen somit in der Größenordnung der Steigerung um 13%, die Moet et al. auch in ihren Experimenten beobachteten⁵⁷.

Im direkten Vergleich ergeben sich durch die drei Optimierungsansätze deutlich unterschiedliche Ergebnisse für den optimierten Schichtaufbau des Bauteils ($d_F : d_R = 54 : 90$ gegen $d_F : d_R = 62 : 119$ gegen $d_F : d_R = 62 : 105$). Die Widersprüche lösen sich bei einer genaueren Betrachtung der Erkenntnisse auf: In Abbildung 4.7 ist gut erkennbar, dass das globale Maximum des ersten Optimierungsansatzes einem lokalen Maximum des zweiten Ansatzes entspricht. Die logische Erklärung ist, dass die Grundannahme des ersten Ansatzes („das optische Feld in der hinteren Subzelle einer Tandem-Solarzelle ähnelt dem optischen Feld in einer Einzel-Solarzelle“) nicht korrekt ist, sodass die aus dieser Annahme gefolgerten 90 nm als optimale Schichtdicke der hinteren Absorberschicht falsch sind. Bei einem direkten Vergleich des zweiten und des dritten Optimierungsansatzes zeigt sich, dass der Bereich der maximalen Kurzschlussstromdichte für die Dicke der hinteren Absorberschicht einen relativ losen Rahmen setzt (zwischen 105 und 133 nm liegt die Variation der Messwerte unterhalb von 2%). Dies verstärkt die bereits getroffene Aussage, dass die Solarzellen mit Absorberschichten von $d_F : d_R = 62 : 105$ und $d_F : d_R = 62 : 117$ als gleichwertig anzusehen sind.

An der graphischen Darstellung ist deutlich der größte Vorteil des zweiten Ansatzes der simultanen Optimierung beider Absorberschichten abzulesen: Die mit einem einzigen Versuch erstellte Datenmenge ist um einen Faktor 10 gegenüber dem iterativen Optimierungsprozess, um einen Faktor 16 gegenüber der *sample-by-sample*-Optimierung erhöht. Noch eindrucksvoller wird dieser Wert, wenn der benötigte Material- und Zeitaufwand für die Datenerhebung der Abbildung 4.7 betrachtet wird:

1. iterative Optimierung: 900 μl Absorberlösung, 3,5 h Messzeit am Solarsimulator, 27 h Messzeit am Konfokalmikroskop
2. simultane Optimierung: 640 μl Absorberlösung, 12 h Messzeit am Solarsimulator, 13 h Messzeit am Konfokalmikroskop
3. *sample-by-sample*-Optimierung: 512 μl Absorberlösung, 2 h Messzeit am Solarsimulator, 8 h Messzeit am Konfokalmikroskop

Die erhöhte Datenmenge des simultanen Optimierungsansatzes ergibt sich trotz vergleichbarem Mess- und Materialaufwand.

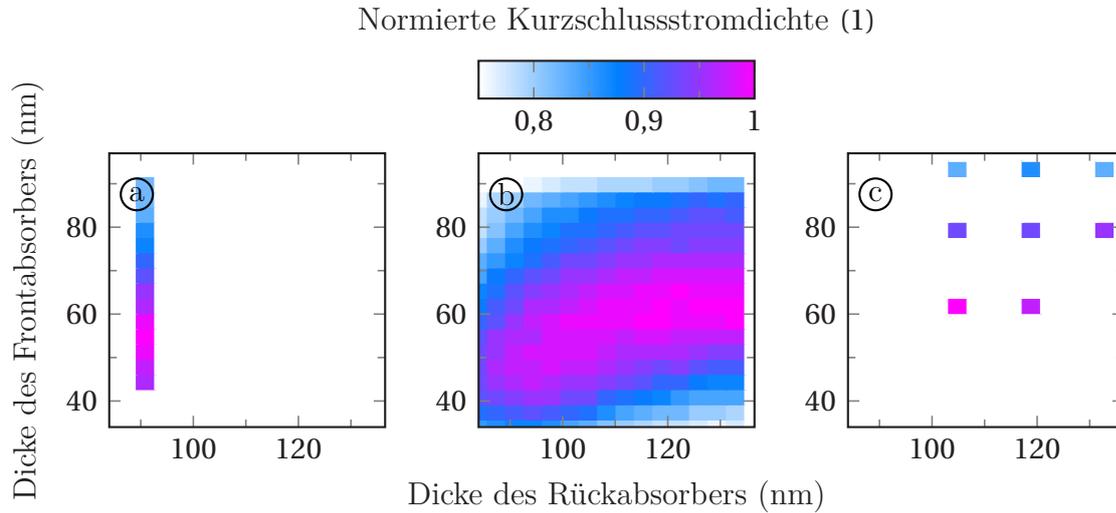


Abbildung 4.7: Bei einem direkten Vergleich der normierten Ergebnisse der einzelnen Optimierungswege fällt auf, um wie viel größer die erzeugte Informationsmenge durch den Ansatz der beiden keilförmigen Absorberschichtdicken aus Abschnitt 4.4 (b) ist. Die jeweils produzierten Ergebnisse sind lokal sehr ähnlich, ein globaler Vergleich ist durch die geringere Datendichte in a) (Substrate mit einer keilförmigen Absorberschicht aus Abschnitt 4.3) und c) (Referenzzellen mit planaren Absorberschichten aus Abschnitt 4.5) schwierig.

Zusammenfassend wurden in den letzten drei Abschnitten drei Methoden vorgestellt, um den Wirkungsgrad organischer Tandem-Solarzellen zu optimieren. Während die ersten beiden Methoden lediglich auf eine Optimierung der Kurzschlussstromdichten hinzielen, werden bei der traditionellen *sample-by-sample*-Variation auch die anderen Kenngrößen der Solarzellen sichtbar. Dabei zeigt sich, dass die Kurzschlussstromdichte die Größe ist, die am stärksten mit den Absorberschichtdicken variiert. Eine Reduktion der Experimente auf diese Kenngröße ist daher ausreichend. Auf dieser Basis ist es möglich, keilförmige Absorberschichten und orts aufgelöste Messungen der Kurzschlussstromdichte einzusetzen, um mit einem überschaubaren Maß an Material, Messzeit und eingesetzten Maschinen die Absorberschichtdicken einer Tandem-Architektur zu optimieren. Dabei zeigt sich, dass eine individuelle Optimierung der einzelnen Schichten keine vollständige Lösung des Problems liefert: Durch den Einfluss der Dünnschichtinterferenzen auf das optische Feld in der Tandem-Solarzelle beeinflussen Veränderungen an einer Schicht die Funktionsweise so stark, dass nur eine simultane Optimierung beider Absorberschichten genügend Daten liefert, um eine optimale Bauteilarchitektur realisieren zu können.

5 Experimentelle Layout-Optimierung organischer Solarmodule

In ähnlicher Weise, wie im vorangegangenen Kapitel die Absorberschichtdicken in einer Tandem-Solarzelle optimiert werden, wird in diesem Kapitel eine Möglichkeit zur Anpassung des Layouts eines Solarmoduls an die entsprechende Solarzelle beschrieben. In Abschnitt 5.1 werden generelle Überlegungen und das generelle Layout für diesen Optimierungsprozess vorgestellt. Erste laserstrukturierte Module im Vergleich mit Standard-Solarzellen werden in Abschnitt 5.2 präsentiert. Diese Module bilden die Grundlage für die weiteren Experimente. Die Ergebnisse des Optimierungsprozesses sind in Abschnitt 5.3 dargestellt. Im abschließenden Abschnitt 5.4 werden laserstrukturierte Solarmodule mit aktiven Flächen bis 10 cm^2 präsentiert. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind in enger Zusammenarbeit mit Joshua Fragoso durchgeführt worden, der sämtliche Arbeiten mit dem Strukturierungslaser durchgeführt hat. Die Tandem-Solarmodule in Abschnitt 5.4 sind im Rahmen der Betreuung der Bachelorarbeit von Aaron Hennhöfer entstanden⁹⁰.

5.1 Motivation und Layoutgestaltung

Bereits in Abschnitt 2.4 wurde angesprochen, wie die Unterteilung einer großflächigen Solarzelle in mehrere monolithisch verschaltete Solarzellen zu einer Reduzierung der ohmschen Verluste in den Elektroden führen kann. Die Höhe dieser Verluste ist sowohl von den Eigenschaften der Elektrode (d.h. dem spezifischen Widerstand des Elektrodenmaterials) als auch von den Eigenschaften der Solarzell-Architektur (insbesondere von der lokal erzeugten Ladungsträgerdichte und damit dem in den Elektroden fließenden Strom) abhängig. Es ist daher nicht möglich, ein universelles Modullayout für sämtliche Architekturen und Anwendungen zu finden - beispielsweise stellen Schwachlichtanwendungen durch die geringeren erzeugten Ströme im Bauteil andere Anforderungen an das Layout als der Regelbetrieb im Sonnenlicht.

Die Aufgabe, ein effizientes Moduldesign zu kreieren, ähnelt daher der Ausgangssituation in Kapitel 4: Es muss ein Optimierungsprozess für jede neue Architektur durchgeführt werden, simulative oder experimentelle Ansätze mit entsprechenden Vor- und Nachteilen sind denkbar. In der Literatur sind Überlegungen zu diesem Themenkomplex unter der Überschrift „size-effekt“ zu finden^{61,62,64,65}. Die dabei vorgestellten Ergebnisse befassen sich entweder mit der grundlegenden Erklärung des Effekts oder präsentieren simulativ optimierte Layouts.

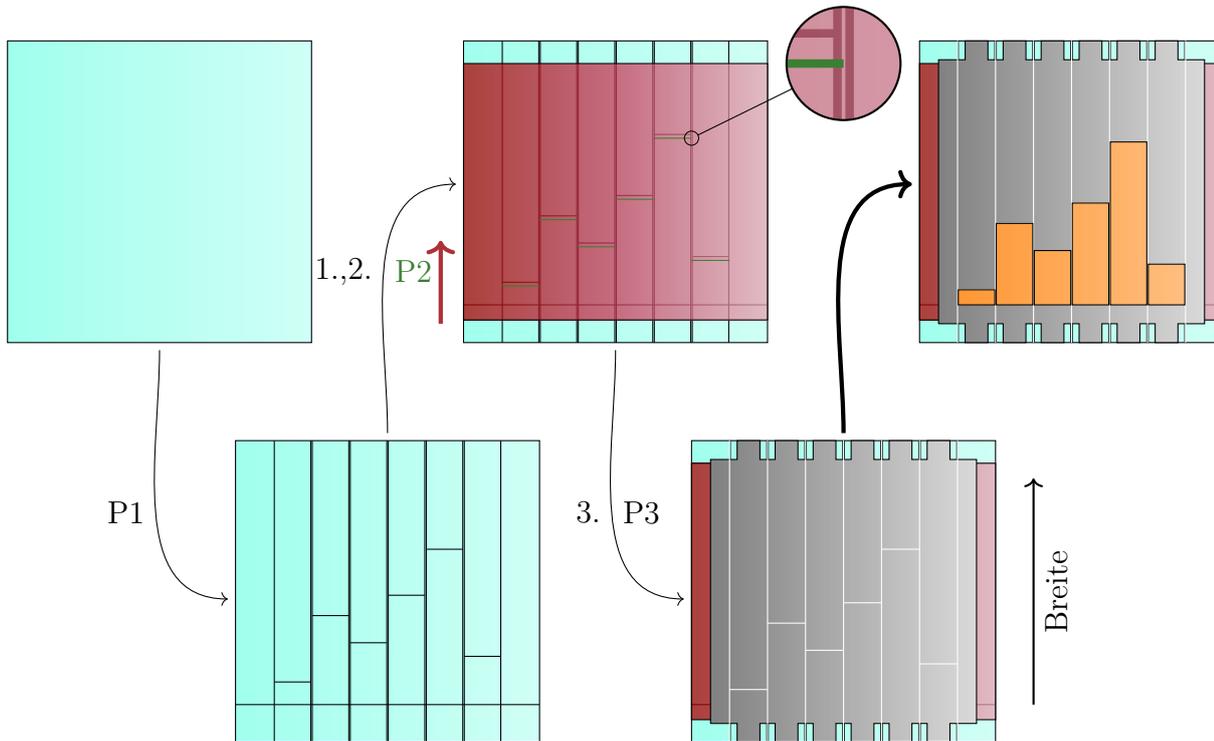


Abbildung 5.1: Die Layout-Optimierung eines monolithisch verschalteten organischen Solarmoduls erfolgt mit Hilfe von sechs gleichwertigen Solarzellen mit unterschiedlichen Breiten auf einem ITO-Substrat: Die ITO-Elektrode wird entsprechend strukturiert (P1), anschließend werden die flüssig prozessierten Schichten flächig aufgetragen (1.), Kontaktstellen am Substrat freigelegt (2.) und derart strukturiert (P2), dass die aufgebrauchte Silberelektrode (3.) in definierten Kontakt mit der ITO-Elektrode tritt. Durch einen letzten Strukturierungsschritt (P3) werden die einzelnen aktiven Flächen der Solarzellen definiert, ihre Kontaktierung erfolgt - analog dem Betrieb in einem Modul - hinter dieser Strukturierung. Die doppelte Ausführung des P1 in vertikaler Richtung stellt sicher, dass benachbarte Zellen bei der P2-/P3-Strukturierung nicht beschädigt werden (siehe Vergrößerung). Insgesamt ergeben sich sechs (orange gekennzeichnete) Solarzellen unterschiedlicher Größe.

Sie liefern jedoch keine konkrete Antwort auf die Frage, wie ein optimales Modul layout für eine neue Anwendung oder neue Architektur aussehen sollte.

An genau dieser Stelle möchte das hier präsentierte Verfahren ansetzen, in dem es einen universell einsetzbaren, experimentellen Weg aufzeigt, die optimale Breite der Solarzellen in einem monolithisch verschalteten Modul zu bestimmen:

Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, wird dabei ein Substrat mit einer Grundfläche von $4 \times 4 \text{ cm}^2$ derart strukturiert, dass sechs individuell kontaktierbare Solarzellen entstehen. Wie für Module üblich verläuft die Strukturierung in drei Schritten: Strukturierung der ITO-Elektrode (P1), der flüssigprozessierten Schichten (P2) sowie der Silber-Elektrode (P3). Die aktive Fläche der Solarzelle wird dabei nach drei Seiten hin durch die P1-Strukturierung begrenzt, auf der vierten Seite (in der Abbildung nach oben) durch die P3-Strukturierung. Die vertikalen P1-Strukturierungen sind doppelt ausgeführt, sodass die P2- und P3-Strukturierungen über die aktive Fläche der Solarzellen hinausreichen können. So wird eine durchgehende Strukturierung sichergestellt, ohne dass angrenzene Solarzellen in Mitleidenschaft gezogen werden können (beispielhaft für P2 in der Vergrößerung dargestellt). Die Silberelektrode reicht bis an die Substratränder. Dies ermöglicht eine direkte Kontaktierung der Silberelektrode (in

der Abbildung am unteren Rand). Auf der anderen Seite (d.h. am oberen Rand der Zellen) ermöglicht die dargestellte Strukturierung den Übergang der Ladungsträger aus der ITO- in die Silberelektrode und einen anschließenden quasi-verlustfreien Transport der Ladungsträger zum oberen Substratrand. Die Länge der Solarzelle zwischen der unteren P1- und der oberen P3-Strukturierung entspricht daher der Breite einer Solarzelle im späteren Modul. Durch den Übergang von ITO- zu Silberelektrode am oberen Ende gehen die Einflüsse der monolithischen Verschaltung im Modul in die Messung mit ein.

Die Beschichtung des Substrates erfolgt für alle Solarzellen eines Substrats identisch. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Solarzellen sich tatsächlich nur in ihrer Breite unterscheiden. Somit können die elektrischen Kenngrößen für Solarzellen mit Zellbreiten bis zu 3 cm mit diesem Layout untersucht werden.

Zusätzlich zu den elektrischen Kenngrößen ist der geometrische Füllfaktor (*GFF*) ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung eines Solarmoduls. Wie im Abschnitt 2.4 beschrieben, ergibt er sich aus dem Verhältnis der aktiven Fläche zur Substratfläche des Moduls:

$$GFF = \frac{A_{\text{aktiv}}}{A} \quad (5.1)$$

Im Bereich der organischen Solarzellen ist es üblich, lediglich die aktive Fläche der Solarzellen sowie die zwischen ihnen befindliche inaktive Fläche als Substratfläche zu berücksichtigen. Das bedeutet, dass die externen Elektroden des Moduls sowie für die Verkapselung des Moduls notwendige Flächen den geometrischen Füllfaktor nicht negativ beeinflussen. Der geometrische Füllfaktor ergibt sich somit zu:

$$GFF = \frac{A_{\text{aktiv}}}{A_{\text{aktiv}} + A_{\text{inaktiv}}} \quad (5.2)$$

Für beide Definitionen gilt, dass sie von den Dimensionen des verwendeten Substrates abhängig sind. Eine von der Substratfläche unabhängige Definition ergibt sich, indem statt der gesamten Flächen die Flächen der einzelnen Solarzellen (SZ) und Strukturierungen (Str) betrachtet werden:

$$\begin{aligned} GFF &= \frac{A_{\text{aktiv}}}{A_{\text{aktiv}} + A_{\text{inaktiv}}} = \frac{N_{\text{SZ}} \cdot A_{\text{SZ}}}{N_{\text{SZ}} \cdot A_{\text{SZ}} + N_{\text{Str}} \cdot A_{\text{Str}}} \\ &= \frac{N_{\text{SZ}} \cdot l_{\text{SZ}} \cdot b_{\text{SZ}}}{N_{\text{SZ}} \cdot l_{\text{SZ}} \cdot b_{\text{SZ}} + N_{\text{Str}} \cdot l_{\text{Str}} \cdot b_{\text{Str}}} \\ &= \frac{N_{\text{SZ}} \cdot b_{\text{SZ}}}{N_{\text{SZ}} \cdot b_{\text{SZ}} + (N_{\text{SZ}} - 1) \cdot b_{\text{Str}}} \\ &\approx \frac{b_{\text{SZ}}}{b_{\text{SZ}} + b_{\text{Str}}} \\ &= GFF^* \end{aligned} \quad (5.3)$$

Der derart definierte effektive geometrische Füllfaktor GFF^* ist lediglich von den Breiten (b) der Solarzellen und der Strukturen auf dem Solarmodul abhängig, deren Längen (l) kürzen sich während der Berechnung heraus. Gleiches gilt näherungsweise für ihre Anzahl

(N) - die Näherung erfolgt in diesem Fall dadurch, dass für die Unterteilung einer Fläche in N Streifen lediglich $N - 1$ Strukturierungsschritte benötigt werden. Speziell für Module, die lediglich aus einer geringen Anzahl an Solarzellen bestehen, weichen GFF und GFF^* daher voneinander ab. Da es sich bei dem zuvor definierten GFF durch Vernachlässigung von Elektroden- und Laminationsflächen lediglich um einen virtuellen Wert mehr handelt, verspricht die Benutzung von GFF keine Vorteile; GFF^* hingegen überzeugt durch seine Unabhängigkeit von den Dimensionen des Modulssubstrates.

5.2 Laserstrukturierte Module und Referenzbauteile

Die am LTI etablierten Strukturierungsprozesse (Ätzen der ITO-Elektrode, mechanisches Kratzen der flüssigprozessierten Schichten, definiertes Aufdampfen mit Hilfe von Schattenmasken) haben den Nachteil, dass für jeden Arbeitsschritt mechanische Werkzeuge (Strukturierungs-, Kratz- und Aufdampfmasken) gefertigt werden müssen. Für das im letzten Abschnitt vorgestellte Substratlayout bedeutet dies, dass ohne größeren Aufwand lediglich eine vorbestimmte Auswahl an Breiten der Solarzellen untersucht werden kann. Als flexibler erweist sich die Arbeit mit dem fs-Strukturierungslaser: Für unterschiedliche Bauteile können verschiedene Breiten und Längen untersucht werden. Ebenso können die Positionen der Solarzellen mit unterschiedlichen Breiten auf dem Substrat variiert werden, um mögliche Positionsabhängigkeiten der Beschichtung auszuschließen. Final ist es möglich, für jede untersuchte Architektur Solarmodule mit dem optimierten Layout herzustellen.

Bevor jedoch an die Umsetzung komplexer laserstrukturierter Layouts gedacht werden konnte, musste im ersten Schritt gezeigt werden, dass das fs-Lasersystem zur Strukturierung der interessanten Bauteile genutzt werden kann. Da im letzten Kapitel die Bauteilarchitekturen für invertierte Einzel- und Tandem-Solarzellen mit Absorberschichten aus PTB7:PC₇₁BM hinsichtlich ihrer Schichtdicken optimiert wurden, wurden diese beiden Schichtstapel für die anstehenden Versuche ausgewählt.

Die Parameter zur Strukturierung der einzelnen Schichten wurden wie folgt bestimmt:

- P1 (ITO & ZnO): $\lambda = 550 \text{ nm}$, $F = 0,37 \text{ J/cm}^2$, $PO = 86\%$
- P2 (Einzel-Solarzellen): $\lambda = 550 \text{ nm}$, $F = 0,13 \text{ J/cm}^2$, $PO = 85\%$
- P2 (Tandem-Solarzellen): $\lambda = 550 \text{ nm}$, $F = 0,15 \text{ J/cm}^2$, $PO = 89\%$
- P3 (MoO_x & Ag): $\lambda = 550 \text{ nm}$, $F = 0,34 \text{ J/cm}^2$, $PO = 65\%$

(λ : Wellenlänge, F : Laserfluenz, PO : Überlappung der einzelnen Laserpulse auf dem Substrat) Im nächsten Schritt wurden mit diesen Parametern erste laserstrukturierte Module hergestellt. Dazu wurde das Substratlayout L1 genutzt (siehe Anhang A). Es handelt sich dabei um das Standardlayout S1, welches bereits im letzten Kapitel für die Herstellung der Referenz-Solarzellen genutzt wurde; zwei der vier Solarzellen auf dem Substrat werden nun in kleine Module aus je zwei monolithisch verbundenen Solarzellen umgewandelt. Auf diese Weise

lässt sich ein direkter Vergleich zwischen zwei Solarzellen und zwei identisch behandelten Modulen herstellen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Im oberen Teil der Tabelle stehen dabei die Resultate an Einzel-, im unteren Teil die Resultate an Tandem-Solarzellen. Diese Solarzellen wurden zwar in der inerten Atmosphäre einer stickstoffgefüllten Handschuhbox hergestellt, für die Strukturierung mussten sie jedoch aus dieser schützenden Umgebung entfernt und im Laserlabor bearbeitet werden. Entsprechend waren die Schichten für einige Zeit einer unkontrollierten Temperatur und Luftfeuchte ausgesetzt. Um den Einfluss dieser Umgebung abzuschätzen, wurden zusätzlich einige Solarzellen gebaut und vermessen, die bis zu ihrer Vermessung in der Schutzatmosphäre verblieben. Sie sind in der Tabelle entsprechend mit „N₂“ gekennzeichnet.

Für die Einzel-Solarzellen wurde mit Hilfe des Konfokalmikroskops eine Strukturierungsbreite von $110 \pm 40 \mu\text{m}$ ermittelt. Gegenüber den typischen Linienbreiten der einzelnen Strukturierungsschritte von etwa 5-10 μm wirkt diese Breite relativ groß. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Substrate manuell für den Strukturierungsprozess ausgerichtet werden. Dies gestaltet sich speziell bei kleinen Substratgrößen schwierig; entsprechende Sicherheitsabstände zwischen den einzelnen Strukturierungen sind notwendig.

Die gesamte Modulbreite liegt in diesem Fall bei 3 mm. Die Breite einer einzelnen Solarzelle liegt folglich im Schnitt bei 1,45 mm, es ergibt sich $GFF^* = 93\%$. Beim Vergleich der elektrischen Kenngrößen der Module mit den zugehörigen Referenz-Solarzellen spiegelt sich der inaktive Bereich der Strukturierung in einer verringerten Kurzschlussstromdichte der Module wider: Da die Referenz-Solarzellen einen Wert von $12,8 \text{ mA/cm}^2$ erreichen, wird für die Module ein Wert von $6,4 \text{ mA/cm}^2$ erwartet. Der tatsächliche gemessene Wert liegt mit $5,8 \text{ mA/cm}^2$ bei 91% dieses Wertes. Die Abweichung zum Erwartungswert kann somit in hohem Maße auf den inaktiven Bereich der Strukturierung zurückgeführt werden. Leichte zusätzliche Abweichungen ergeben sich dadurch, dass die Solarzellen des Moduls aufgrund der manuellen Ausrichtung des Substrates während des Strukturierungsprozesses keine identischen Flächen

Tabelle 5.1: Vergleich von Modulen (Mod) mit einer aktiven Fläche von $0,11 \text{ cm}^2$, Referenz-Solarzellen (Ref), die mit gleicher Fläche auf denselben Substraten prozessiert wurden, und Solarzellen, die sich bis zu ihrer Vermessung in schützender Stickstoffatmosphäre befanden (N₂). Die Module erfüllen sowohl für Einzel- (E) als auch für Tandem-Solarzellen (T) die an sie gestellten Erwartungen, allerdings zeigt sich ein starker Einfluss der Atmosphäre außerhalb der Handschuhboxen auf die Eigenschaften der Tandem-Architekturen.

	j_{sc} (mA/cm ²)	U_{OC} (V)	FF (%)	η (%)	GFF^* (%)
N ₂ (E)	$14,1 \pm 0,2$ [14,3]	$0,72 \pm 0,01$ [0,73]	59 ± 4 [63]	$6,0 \pm 0,4$ [6,5]	
Ref (E)	$12,8 \pm 0,6$ [13,4]	$0,72 \pm 0,01$ [0,73]	62 ± 1 [64]	$5,7 \pm 0,3$ [6,2]	
Mod (E)	$5,8 \pm 0,6$ [6,7]	$1,45 \pm 0,01$ [1,45]	66 ± 1 [64]	$5,5 \pm 0,5$ [6,3]	93
N ₂ (T)	$8,3 \pm 0,5$ [9,1]	$1,46 \pm 0,01$ [1,48]	53 ± 2 [55]	$6,4 \pm 0,6$ [7,5]	
Ref (T)	$7,5 \pm 0,4$ [8,0]	$1,29 \pm 0,01$ [1,31]	47 ± 1 [48]	$4,6 \pm 0,2$ [5,0]	
Mod (T)	$3,6 \pm 0,6$ [3,9]	$2,48 \pm 0,05$ [2,51]	44 ± 2 [46]	$4,0 \pm 0,5$ [4,5]	87

aufweisen. In der Folge dominiert die kleinere Solarzelle die Leistungsfähigkeit des gesamten Moduls.

Die Leerlaufspannung der Module zeigt sich im Mittel als doppelt so hoch wie die der Referenz-Solarzellen. Dies beweist die erfolgreiche serielle Verschaltung der beiden Solarzellen.

Die Füllfaktoren der Module sind gegenüber den Referenz-Solarzellen leicht erhöht; die Unterschiede bewegen sich allerdings im Rahmen der üblichen Schwankungen in einer Baureihe und sollten daher nicht überbewertet werden.

Insgesamt bleibt der Wirkungsgrad dieser Module leicht hinter dem der Referenz-Solarzellen zurück. Da sich dies rein auf die reduzierte photoaktive Fläche zurückführen lässt, stimmen die Module gut mit den an sie gestellten Erwartungen überein.

Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch an den Bauteilen mit Tandem-Architekturen machen: Die Strukturierungsbreiten der Solarzellen sind mit $210 \pm 90 \mu\text{m}$ etwas größer ausgefallen, sodass sich $GFF^* = 87\%$ ergibt. Die Kurzschlussstromdichte der Module ist gegenüber den Referenz-Solarzellen wiederum leicht reduziert, die Leerlaufspannung veranschaulicht eine erfolgreiche monolithische Verschaltung und die Füllfaktoren liegen auf nahezu gleichem Niveau.

Die größten Unterschiede zwischen Einzel- und Tandem-Solarzellen ergeben sich beim Vergleich der Referenz-Solarzellen mit den Solarzellen, die permanent in der Schutzatmosphäre gelagert wurden: Während die Einzel-Solarzellen lediglich leicht reduzierte Wirkungsgrade (-5% relativ) aufgrund von reduzierten Kurzschlussstromdichten aufweisen, sind bei den Tandem-Solarzellen zusätzlich Leerlaufspannung und Füllfaktor durch den Kontakt mit der Umgebungsluft in Mitleidenschaft gezogen worden. In der Summe sind ihre Wirkungsgrade um relative 30% gesunken.

Zu einer ersten Betrachtung dieser Degradationserscheinungen wurde eine Charge per Rakelverfahren beschichteter Tandem-Solarzellen nach ihrer Vermessung aus der Glovebox entfernt, in der Umgebung des Reinraums aufbewahrt und nach 8 und 72 h Lagerung erneut vermessen. Dabei erweist sich die Kurzschlussstromdichte für die ersten 8 h als stabil, dann sinkt sie ab. Leerlaufspannung und insbesondere Füllfaktor werden von Beginn an von der Umgebungsluft beeinträchtigt, sodass der Wirkungsgrad nach 72 h weniger als die Hälfte seines Ausgangswertes aufweist (Abb. 5.2, schwarze Kurven).

Zu einer genaueren Betrachtung wurden in Zusammenarbeit mit Daniel Bahro und Dominik Landerer fünfzehn weitere Substrate mit Tandem-Solarzellen hergestellt. Die Schichten wurden hierbei per Rotationsbeschichtung hergestellt, die Absorberschicht aus einer Chlorbenzol-Lösung appliziert. Drei Substrate wurden mit Hilfe eines UV-aushärtenden Klebers (KATIOBOND LP686, DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA) und einer Glasplatte derart verkapselt, dass die aktiven Bereiche durch die Glasplatte geschützt wurden und lediglich Kontaktpunkte der Elektroden freilagen. Die Solarzellen wurden unter dem Solarsimulator charakterisiert. Anschließend wurden je vier unverkapselte und ein verkapseltes Substrat bei einer konstanten Temperatur von 25 °C und unterschiedlicher relativer Luftfeuchte (5%, 50%, 95%) in einer Klimakammer aufbewahrt. Nach 8, 24, 48 und 72 h in

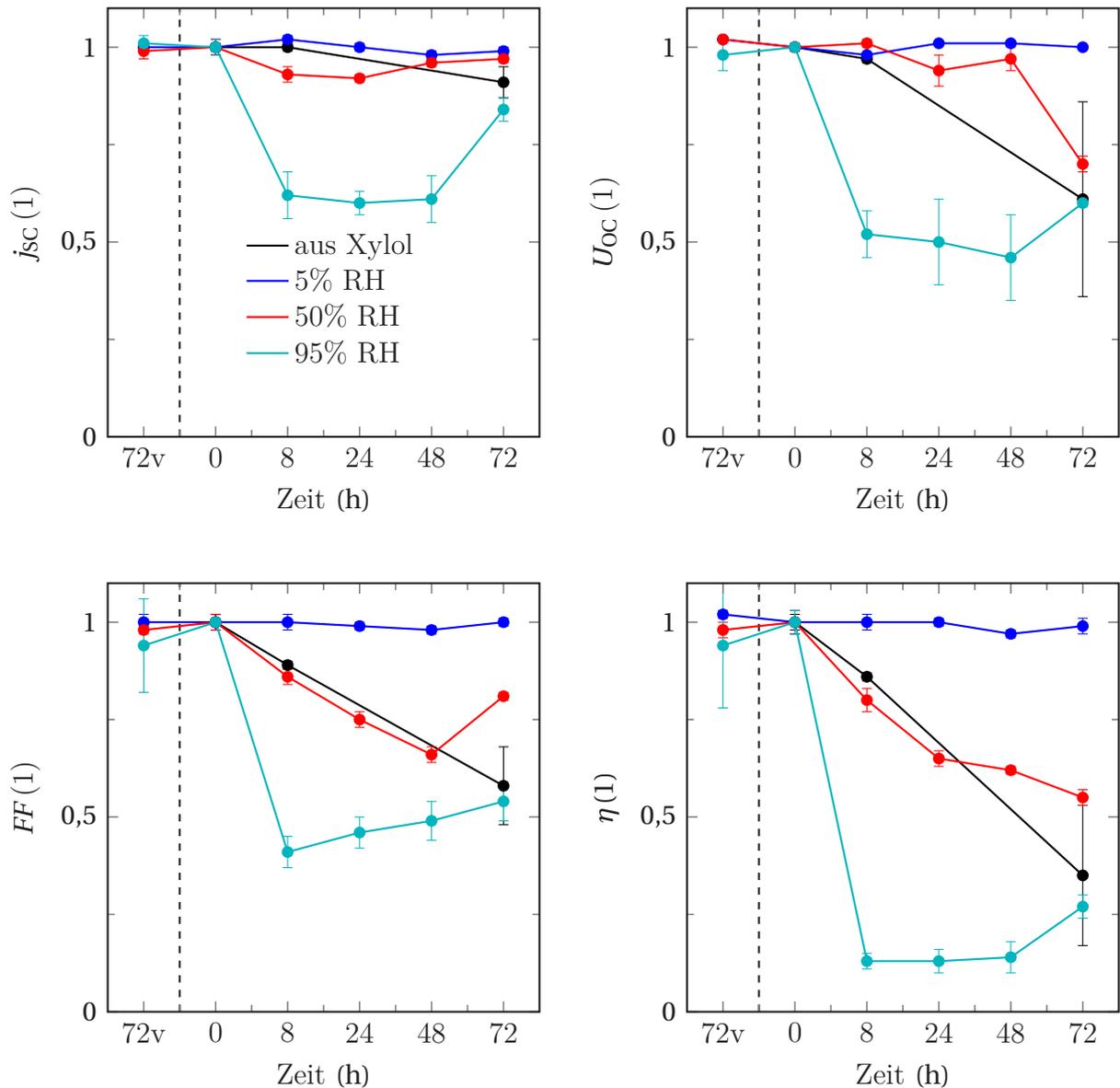


Abbildung 5.2: Zur Untersuchung der Degradation von organischen Tandem-Solarzellen wurden entsprechende Bauteile direkt nach der Prozessierung vermessen, anschließend aus der Schutzatmosphäre genommen und in regelmäßigen Abständen wieder vermessen. Die schwarzen Kurven zeigen das Verhalten gerakelter Solarzellen, deren Absorberschichten aus o-Xylol prozessiert wurden. Die farbigen Kurven zeigen das Verhalten von Solarzellen, die per Rotationsbeschichtung aus Chlorbenzol hergestellt und bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten (RH) in einer Klimakammer gelagert wurden. Die auftretende Degradation erweist sich als stark feuchteabhängig. Im Vergleich dazu weisen verkapselte Bauteile auch nach 72 h (Kennzeichnung: „72v“) noch fast ihre volle Leistungsfähigkeit auf.

der Klimakammer wurden jeweils vier unverkapselte Solarzellen (d.h. ein Substrat) erneut unter dem Solarsimulator charakterisiert; zusätzlich wurden auch die jeweiligen verkapselten Solarzellen nach 72 h in der Klimakammer erneut vermessen.

Es zeigt sich (Abb. 5.2), dass die verkapselten Solarzellen selbst bei einer relativen Luftfeuchte von 95% nur sehr geringe Degradationserscheinungen aufweisen. Entsprechend kann ausgeschlossen werden, dass interne Prozesse in der Solarzelle für die Degradation ursächlich sind. Bei den unverkapselten Solarzellen zeigt sich, dass höhere Luftfeuchten zur schnelleren Degradation führen. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die Einzel-Solarzellen durch

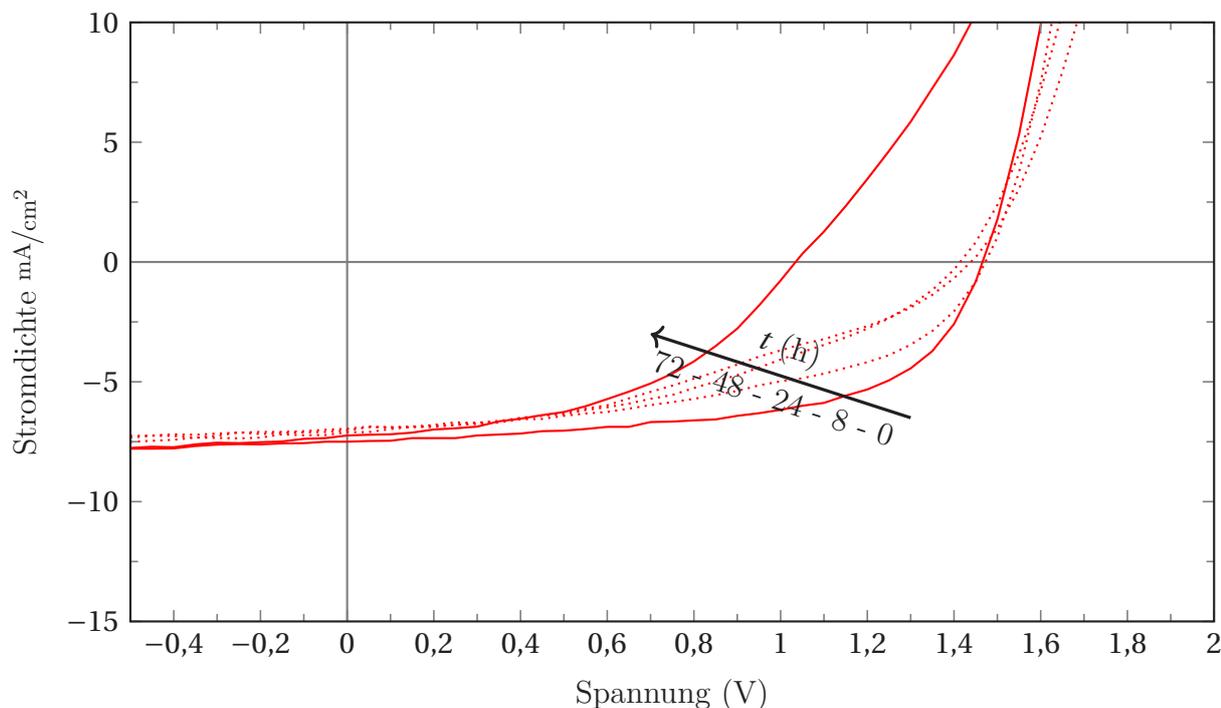


Abbildung 5.3: Die jU -Kennlinie einer Tandem-Solarzelle, die einer Umgebung mit einer Luftfeuchte von 50% ausgesetzt war, nimmt mit der Zeit eine S-Form an. Füllfaktor und Wirkungsgrad gehen dabei stark zurück. Im weiteren Verlauf scheint eine Subzelle ihre Funktion komplett zu verlieren, es bildet sich die Kennlinie einer Einzel-Solarzelle aus. Damit sinkt die Leerlaufspannung deutlich ab, der Füllfaktor steigt jedoch wieder an. Als Resultat steigt auch der Wirkungsgrad wieder an.

die Umgebungsatmosphäre weniger beeinflusst zeigten, liegt die Vermutung nahe, dass Veränderungen in der Rekombinationszone für die Degradationen verantwortlich sind. Da sich zudem ein Zusammenhang mit der Luftfeuchte erkennen lässt, ist wahrscheinlich das hydrophile PEDOT:PSS an diesen Veränderungen beteiligt: Durch die Einlagerung von Wasser in dieser Schicht können ihre sauren Eigenschaften zu Tage treten, chemische Veränderungen im Bauteil sind die Folge.

Auf den ersten Blick verwirrt die Tatsache, dass der Füllfaktor der Solarzellen, die hohen Luftfeuchten ausgesetzt waren, erst drastisch einbricht und sich anschließend wieder deutlich erholt. Ein Blick auf die zugehörigen jU -Kennlinien zeigt (Abb. 5.3), dass sich durch die Degradation in den ersten Stunden eine deutliche S-Form der Kennlinien ergibt. Zu einem gewissen Zeitpunkt scheint eine der beiden Subzellen jedoch vollständig degradiert zu sein: Die Leerlaufspannung der Tandem-Architektur geht auf das Niveau einer Einzel-Solarzelle zurück, der Füllfaktor erholt sich wieder. In der Folge steigt der Wirkungsgrad wieder an.

Die an dieser Stelle präsentierten Ergebnisse und daraus gezogenen Schlussfolgerungen haben keinen endgültigen Charakter, umfangreichere Untersuchungen müssen folgen. Es ist jedoch klar, dass die Eigenschaften laserstrukturierter Tandem-Solarmodule stark von der Umgebungsatmosphäre abhängig sind, in der sie gefertigt werden. Abgesehen davon konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die gefundenen Parameter die Herstellung laserstrukturierter Einzel- und Tandem-Module ermöglichen.

5.3 Optimierungsprozess

Aufbauend auf den Überlegungen in Abschnitt 5.1 und den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 wurden im nächsten Schritt Substrate mit unterschiedlich breiten Solarzellen hergestellt. Dabei wurde ein Bereich bis 2 cm Breite als interessant befunden. Dieses Maß richtet sich an verschiedenen Ergebnissen aus, wie sie in der Literatur gefunden werden können: Die dort präsentierten Module haben typische Breiten von 5 - 13 mm^{64,91,92}.

Eine weitere Begrenzung ergibt sich durch den am LTI vorhandenen Maschinenpark: Der homogene Aufdampfbereich von $108 \times 108 \text{ mm}^2$ der Aufdampfanlage begrenzt die möglichen Modulgrößen nach oben hin (vgl. Abschnitt 3.1). Als interessante Breiten für die Solarzellen wurden daher 2,0 / 3,6 / 5,4 / 7,2 / 9,0 / 10,8 / 13,5 / 18,0 / 21,6 mm identifiziert: In Kombination mit einer Länge der Solarzellen von 4,8 mm liegt die kleinste aktive Fläche damit auf dem Niveau der Referenz-Solarzellen aus dem letzten Abschnitt. Bis zu einer Breite von 10,8 mm ist die Schrittweite nahezu konstant, sodass eventuelle Zusammenhänge zwischen geometrischen und elektrischen Kenndaten der Solarzellen offensichtlich sein sollten. Zudem handelt es sich um Werte, deren gemeinsames Vielfaches 108 mm beträgt, sodass ein angestrebtes Solarmodul mit dieser Kantenlänge direkt aus den untersuchten Solarzellen zusammengesetzt werden könnte.

Abbildung 5.4 enthält die gemessenen elektrischen Kenngrößen als Funktion der Breite für Einzel- und Tandem-Solarzellen. Es ist ersichtlich, dass weniger Messdaten für die Tandem- als für die Einzel-Solarzellen zur Verfügung standen: Für die Auswertung wurden nur Tandem-Solarzellen mit Füllfaktoren über 35% und Leerlaufspannung über 1,35V herangezogen. Dass relativ viele Bauteile diesen Kriterien nicht genügten, wird ihrer schnellen Degradation außerhalb der Schutzatmosphäre zugesprochen.

Unabhängig von der betrachteten Architektur erweist sich die Leerlaufspannung als unabhängig von der Größe der Solarzellen ($0,74 \pm 0,01 \text{ V}$ bzw. $1,39 \pm 0,04 \text{ V}$). Im Gegensatz dazu zeigen Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte ein lineares Verhalten:

$$\begin{aligned}
 j_{\text{SC, Einzel}} &= -0,064 \text{ mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mm}) \cdot b_{\text{SZ}} + 14,20 \text{ mA}/\text{cm}^2 \\
 j_{\text{SC, Tandem}} &= -0,015 \text{ mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mm}) \cdot b_{\text{SZ}} + 7,74 \text{ mA}/\text{cm}^2 \\
 FF_{\text{Einzel}} &= -1,47 \%/ \text{mm} \cdot b_{\text{SZ}} + 71,0\% \\
 FF_{\text{Tandem}} &= -0,47 \%/ \text{mm} \cdot b_{\text{SZ}} + 55,2\%
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Die Steigungen der Funktionen der Tandem-Architekturen sind geringer als die der Funktionen der Einzel-Solarzellen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die ohmschen Verluste in den Elektroden in Relation mit den dortigen Ladungsträgerdichten stehen und in den Tandem-Solarzellen entsprechend geringer ausfallen. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Xiao et al.⁹³.

Der vierte Graph der Abbildung zeigt keine elektrische Kenngröße, sondern visualisiert den effektiven geometrischen Füllfaktor (GFF^*). Seine Berechnung erfolgte dabei nach Glei-

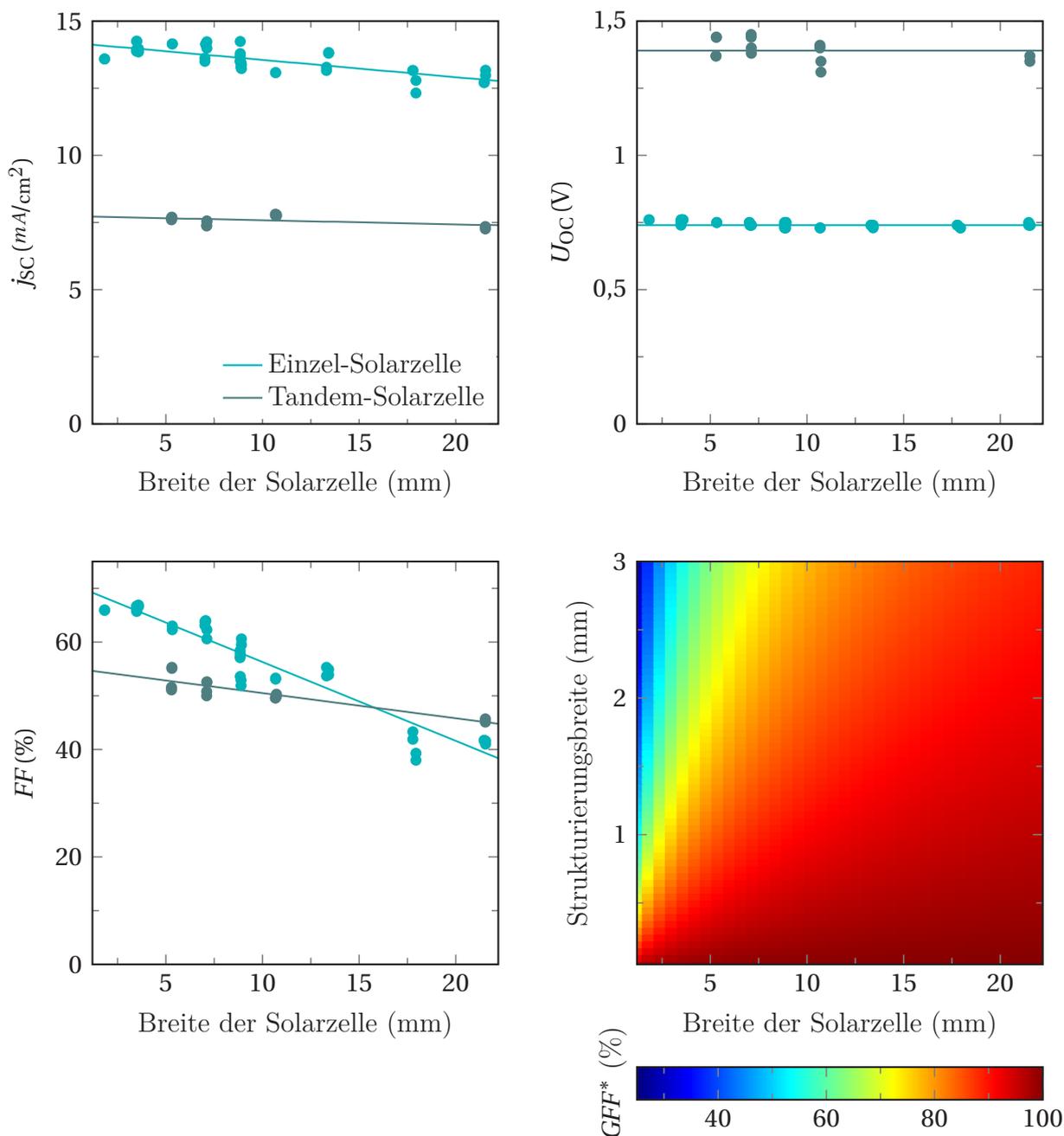


Abbildung 5.4: Bei einer Auftragung der elektrischen Kenndaten über der Breite der entsprechenden Solarzellen ergeben sich für Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor lineare Zusammenhänge, während die Leerlaufspannung unberührt von den Substratdimensionen ist. Dabei erweisen sich die Steigungen der Kurven an den Einzel-Solarzellen aufgrund der höheren Ladungsträgerdichten in den Elektroden als größer als die der Tandem-Solarzellen. Im letzten Graph visualisiert der effektive geometrische Füllfaktor, wie groß die rein geometrischen Verluste aufgrund der reduzierten aktiven Fläche in einem Solarmodul sind.

chung 5.3 für Solarzellenbreiten von 1,2 bis 22,2 mm in 0,6 mm-Schritten und Strukturierungsbreiten von 0,05 bis 3 mm in 0,05 mm-Schritten. Es zeigt sich, dass für Solarzellenbreiten von unter 10 mm die Strukturierungsbreite auf weniger als 1 mm reduziert werden muss, um die Einbußen an aktiver Fläche auf weniger als 10% zu reduzieren.

Mit Hilfe der in Abbildung 5.4 dargestellten Kenngrößen lässt sich der Wirkungsgrad eines möglichen Modullayouts aus N_{SZ} Solarzellen abschätzen:

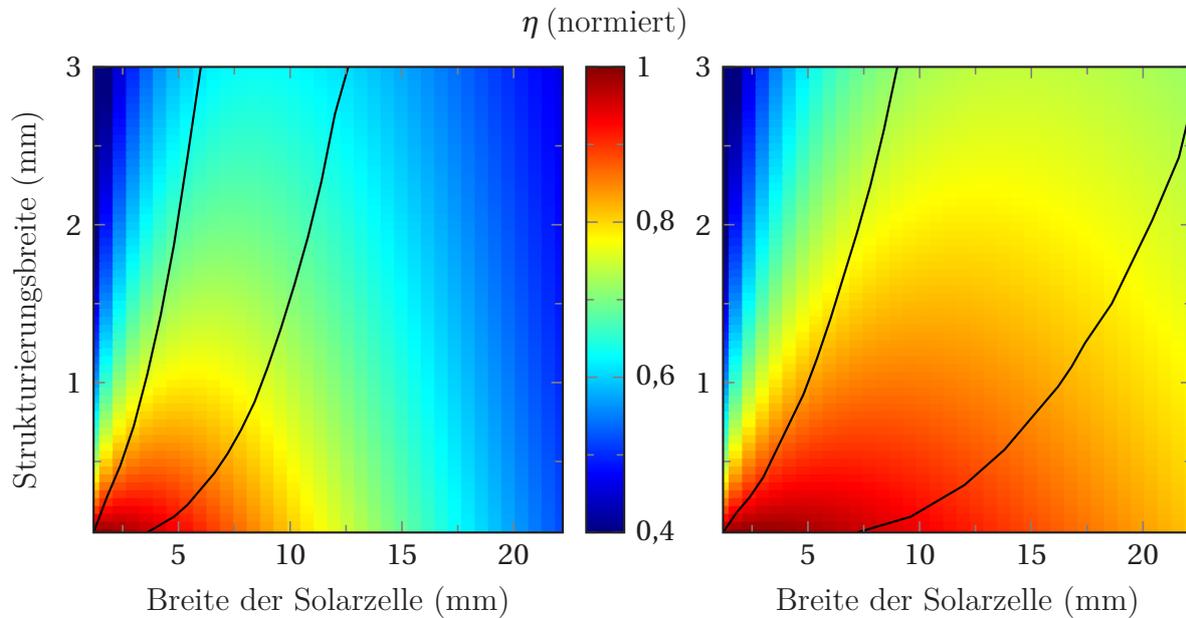


Abbildung 5.5: Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse und des geometrischen Füllfaktors lassen sich die Wirkungsgrade für Module aus Einzel- (links) und Tandem-Solarzellen (rechts) prognostizieren. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Wirkungsgrade normiert. Während im linken Teil der Graphen die geometrischen Eigenschaften dominieren, begrenzen im rechten Teil die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen den Wirkungsgrad. Für jede Strukturierungsbreite ergibt sich eine explizite Breite der Solarzellen, für die Solarmodule einen maximalen Wirkungsgrad erreichen sollten. Entsprechend existieren in Abhängigkeit der Strukturierungsbreite zwei Werte für die Breite der Solarzellen, für die Solarmodule noch 96% des entsprechenden Maximums erreichen sollten. Die schwarzen Kurven verbinden diese Punkte über die Strukturierungsbreiten hinweg. Es ist klar ersichtlich, dass der Abstand zwischen diesen beiden Kurven für die Tandem-Architektur breiter ausfällt: Hier treten Leistungseinbußen erst bei breiteren Strukturen auf.

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{Modul}} &= \frac{N_{\text{SZ}} \cdot U_{\text{OC}} \cdot FF \cdot I_{\text{SC}}}{E_{\Phi} \cdot A_{\text{Modul}}} \\
 &= \frac{N_{\text{SZ}} \cdot U_{\text{OC}} \cdot FF \cdot j_{\text{SC}} \cdot A_{\text{SZ}}}{E_{\Phi} \cdot N_{\text{SZ}} \cdot (A_{\text{SZ}} + A_{\text{Str}})} \\
 &= \frac{U_{\text{OC}} \cdot FF \cdot j_{\text{SC}} \cdot A_{\text{SZ}}}{E_{\Phi} \cdot (A_{\text{SZ}} + A_{\text{Str}})} \\
 &= \eta_{\text{SZ}} \cdot GFF^*
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Abbildung 5.5 visualisiert die Resultate der Berechnungen für Einzel- und Tandem-Solarzellen. Zu einer besseren Vergleichbarkeit der Graphen wurden sie jeweils auf ihren maximalen Wert normiert. Die resultierenden Formen lassen sich gut auf die zuvor diskutierten Ergebnisse zurückführen: Mit steigender Strukturierungsbreite nimmt der prognostizierte Wirkungsgrad aufgrund der reduzierten aktiven Fläche des Solarmoduls immer weiter ab. Für eine feste Strukturierungsbreite steigt der Wirkungsgrad mit der Breite der Solarzelle erst an, erreicht einen maximalen Wert und sinkt in der Folge stetig ab. Dabei ist der ansteigende Teil auf die zunehmende aktive Fläche des Solarmoduls zurückzuführen und hat somit geometrische Gründe. Der absinkende Teil hingegen ist die Folge der elektrischen Eigenschaften der So-

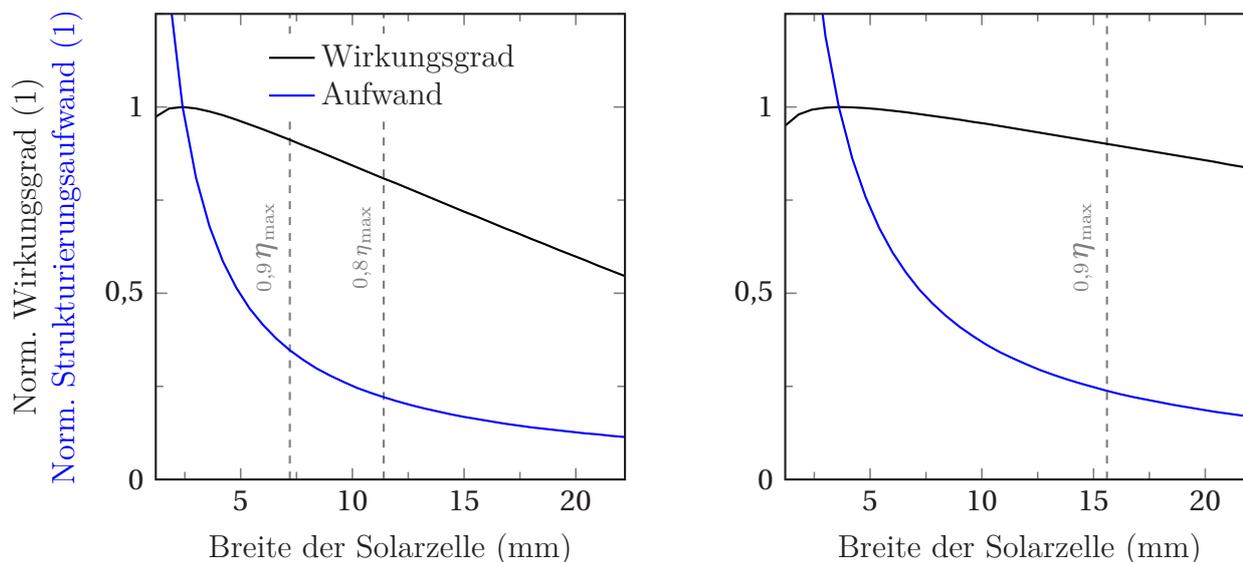


Abbildung 5.6: Bei einer Gegenüberstellung von prognostiziertem Wirkungsgrad und Strukturierungsaufwand (links: Einzel-Solarzelle, rechts: Tandem-Solarzelle) zeigt sich, dass für schmale Solarzellen überschaubare Verluste im Wirkungsgrad mit stark minimiertem Strukturierungsaufwand einhergehen. Im Einzelfall, speziell zur Vermeidung des Totalausfalls von Modulen durch die Strukturierung, kann es daher sinnvoll sein, ein Modullayout bevorzugt bezüglich des notwendigen Aufwandes zu optimieren.

larzellen, die die Moduleigenschaften ab einer gewissen Breite der Solarzellen dominieren. Die Graphen zeigen somit analoges Verhalten zu den Ergebnissen, die Seeland et al. auf theoretischem Wege erhalten haben⁹⁴.

Es ist deutlich sichtbar, dass die Vorhersage für Einzel-Solarmodule einen wesentlich schärferen Eindruck vermittelt. Die Prognose für die Tandem-Solarmodule wirkt dagegen verwischener. Im Resultat ist die Tandem-Architektur robuster, d.h. bei nicht-optimalen Breiten der Solarzellen oder größeren Strukturierungsbreiten verbleibt der Wirkungsgrad länger auf einem hohen Niveau. Ergänzend dargestellt wird dies durch die zusätzlich eingefügten schwarzen Kurven: Diese verbinden die Punkte, bei denen die Solarzellen in Abhängigkeit der entsprechenden Strukturierungsbreite noch 96% ihres maximalen Wirkungsgrades erreichen. Der Bereich, der zwischen den beiden Kurven liegt, fällt für die Tandem-Solarzellen deutlich breiter aus als für die Einzel-Solarzellen.

Für beide Architekturen erlaubt es diese Art der Darstellung, die optimale Breite der Solarzellen in Abhängigkeit des gewählten Strukturierungsprozesses und der damit verbundenen Strukturierungsbreite schnell und einfach abzulesen. Aus den Erfahrungen des Abschnitts 5.2 ergibt sich eine realistische Strukturierungsbreite von 150 µm für laserstrukturierte Module. In Abbildung 5.6 sind die entsprechenden Zeilen aus Abbildung 5.5 auf alternative Weise dargestellt: Es zeigen sich optimale Breiten für die Solarzellen von 2,4 mm (Einzel-Solarzellen) bzw. 3,6 mm (Tandem-Solarzellen). Unter Beachtung der Strukturierungsbreite bedeutet dies, dass ein Solarmodul mit einer Kantenlänge von 108 mm in 42 bzw. 28 Solarzellen unterteilt werden müsste, um optimale Wirkungsgrade zu erreichen. Für eine im Rolle-zu-Rolle-Verfahren übliche Substratbreite von 300 mm lägen die Zahlen mit 117 bzw. 80 Solarzellen pro Modul deutlich höher.

Da die Strukturierungsschritte in der Prozesskette insofern eine kritische Stelle einnehmen, als dass eine fehlerhafte Strukturierung zum Ausfall des gesamten Solarmoduls führen kann, wird an dieser Stelle auch eine Betrachtung des Strukturierungsaufwandes durchgeführt. Dieser gibt an, wie viele Strukturierungen in Abhängigkeit der Breite der Solarzellen bei der Herstellung eines Moduls durchgeführt werden müssen und berechnet sich zu

$$\text{Strukturierungsaufwand} = \frac{b_{\text{Mod}}}{b_{\text{SZ}} + b_{\text{Str}}} \cdot \frac{1}{N_{\text{SZ}(b_{\text{max}})}} = \frac{b_{\text{Mod}}}{b_{\text{SZ}} + b_{\text{Str}}} \cdot \frac{b_{\text{max}} + b_{\text{Str}}}{b_{\text{Mod}}} \quad (5.6)$$

Er hat für festgehaltene Breiten des Solarmoduls und der Strukturierung die Form einer Hyperbel. Durch die Normierung auf den Wert 1 bei der Breite b_{max} , die einer maximalen Moduleffizienz entspricht, wird der Strukturierungsaufwand unabhängig von der Breite des Solarmoduls.

Durch die hyperbolische Form dieser Funktion führen bereits leicht verbreiterte Solarzellen zu einem deutlich geringeren Strukturierungsaufwand bei relativ geringen Einbußen im Modul-Wirkungsgrad. Beispielhaft sind in der Abbildung die Breiten der Solarzellen markiert, bei denen der Modulwirkungsgrad noch 90% bzw 80% seines Maximalwertes erreicht. Dabei zeigt sich, dass eine Abnahme um 10% im Wirkungsgrad mit einer Abnahme um 65% (76%) im Strukturierungsaufwand im Falle der Einzel-Solarmodule (Tandem-Solarmodule) verbunden ist. Eine Reduktion auf 80% des Maximalwertes führt für die Einzel-Solarmodule zu einer Minimierung des Strukturierungsaufwandes um 78%. Ob ein solcher Tausch von Wirkungsgrad gegen Strukturierungsaufwand in der Praxis sinnvoll ist, muss dann von Fall zu Fall entschieden werden.

5.4 Laserstrukturierte Solarmodule im Quadratzentimeter-Maßstab

Während die Vorhersagen des letzten Abschnitts in sich schlüssig erscheinen, bleibt die Frage, ob sie zur Prozessierung effizienter Solarmodule genutzt werden können. Zu diesem Zweck wurde das Layout L3 kreiert (vgl. Anhang A): Es beruht auf einem Glassubstrat von $2,5 \times 7,5 \text{ cm}^2$ Größe, das flächig mit ITO bedeckt ist. Die aktive Fläche des Solarmoduls wird durch die Form der Ag-Elektrode bzw. der zugehörigen Aufdampfmaske definiert. Sie hat eine maximale Größe von etwa $17 \times 60 \text{ mm}^2$ ($l \times b$). Durch eine manuelle Reduzierung der Länge dieser Aufdampffläche mittels Klebestreifen wurden auf diesem Layout Solarmodule mit Flächen zwischen 6 und $10,3 \text{ cm}^2$ hergestellt. Dabei wurden die individuellen Modulflächen mit Hilfe des Konfokalmikroskops bestimmt, da die Ausrichtung der Klebestreifen sowie die Strukturierungsbreiten von Modul zu Modul variierten.

Bei einer Strukturierungsbreite von $150 \mu\text{m}$ ergeben sich die bereits erwähnten $2,4 \text{ mm}$ ($3,6 \text{ mm}$) als optimale Breite für die Einzel-Solarzellen (Tandem-Solarzellen). Aus der Modulbreite von 60 mm folgt eine Anzahl von $N = 25$ ($N = 17$) Solarzellen pro Modul, unabhängig von der Länge des Solarmoduls. Um das Risiko zu minimieren, die Module im Laufe des

Strukturierungsprozesses zu zerstören, wurde die Anzahl der Solarzellen in Anlehnung an Abbildung 5.6 deutlich reduziert: Für die Einzel-Solarmodule wurden $N_{SZ,1} = 6$ (prognostiziert: $\eta = 0,86 \eta_{\max}$) und $N_{SZ,2} = 8$ ($\eta = 0,91 \eta_{\max}$) ausgewählt; Tandem-Solarmodule wurden aus $N_{SZ,3} = 3$ ($\eta = 0,86 \eta_{\max}$) und $N_{SZ,4} = 4$ ($\eta = 0,92 \eta_{\max}$) Solarzellen hergestellt. Dabei wurden jeweils Module mit maximaler Länge ($l \approx 17$ mm, $A_{\text{Mod}} \approx 10,3$ cm²) und reduzierter Länge ($l \approx 10$ mm, $A_{\text{Mod}} \approx 6,5$ cm²) realisiert. Im Idealfall hat die Länge eines Moduls keinen Einfluss auf seine elektrischen Eigenschaften, jedoch steigt mit der Fläche die Wahrscheinlichkeit für lokale Defekte, die zu einem Ausfall einer einzelnen Solarzelle führen können.

Leider erwies sich die Herstellung der Solarmodule in dieser Form als relativ aufwändig. Unkontrollierbare Faktoren wie die Luftfeuchte im Laserlabor einerseits, eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für lokale Defekte aufgrund der vergrößerten Fläche andererseits, wirken sich im Vergleich zur Arbeit auf kleineren Substraten negativ auf die Erfolgsquote aus: Statt einer Rate von 95% funktionierender Solarzellen (vgl. Abschnitt 4.5), ergab sich lediglich eine Rate von etwa 50% funktionierender Solarmodule. Zusätzlich wird in den Rakelschritten nur ein Solarmodul gleichzeitig beschichtet, zuvor waren es 8 Solarzellen. Zu guter Letzt können nur drei Module pro Aufdampfvorgang beschichtet werden, zuvor waren es 64 Solarzellen. In Kombination wurde es daher deutlich erschwert, eine derart große Menge an funktionierenden Modulen herzustellen, um eine sinnvolle statistische Betrachtung der Kenndaten durchführen zu können. Die Darstellung der Module in Tabelle 5.2 konzentriert sich folglich auf die elektrischen Kenngrößen des jeweils besten Bauteils pro Architektur. Die geometrischen Parameter (Länge, Breite der Solarzellen, Breite der Strukturierungen) wurden auf dem jeweiligen Substrat an verschiedenen Positionen gemessen, sodass hier eine statistische Auswertung möglich war.

Zum Vergleich sind neben den experimentellen Ergebnissen auch die auf dem Abschnitt 5.3 beruhenden prognostizierten Werte aufgeführt.

Erster Indikator für die erfolgreiche serielle Verschaltung ist die Leerlaufspannung des resultierenden Solarmoduls: Die hier präsentierten Werte weisen gegenüber den Prognosen teilweise Verluste auf, allerdings sind diese zu gering als dass eine komplette Solarzelle des Moduls ausgefallen sein könnte. Lediglich in dem letzten Modul aus vier Tandem-Solarzellen ($A_{\text{Mod}} = 10,3$ cm²) ist wahrscheinlich eine der Subzellen kurzgeschlossen.

Die Füllfaktoren sind für die Einzel-Solarmodule gegenüber den prognostizierten Werten leicht reduziert, im Bereich der Tandem-Solarmodule leicht erhöht.

Die Kurzschlussstromdichten sind im Falle der Einzel-Solarmodule aus 6 Solarzellen gegenüber der Prognose um 15% reduziert, für die anderen Module zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Experiment.

Die effektiven geometrischen Füllfaktoren fielen durch die unterschiedlichen Strukturierungsbreiten unterschiedlich aus. Mit Werten von 97-99% liegen sie insgesamt auf einem sehr hohen Niveau. Insbesondere sind sie höher als die Werte in vergleichbaren Arbeiten an laserstrukturierten Solarmodulen⁹⁵.

Die elektrischen Kenngrößen der Solarzellen sind insgesamt noch nicht optimal. Da hauptsächlich Einbußen in Füllfaktor und Leerlaufspannung zu sehen sind, sind Defekte in Form

kleiner Löcher als Ursache zu vermuten. Dass gerade die Module, die aus den meisten Solarzellen bestehen, den prognostizierten Werten am nächsten kommen (sie im Falle der Tandem-Solarzellen sogar übertreffen), spricht dafür, dass die Strukturierungen insgesamt sehr gut funktioniert haben.

Trotz der noch nicht optimalen Ergebnisse zeigt sich im Vergleich mit der entsprechenden Literatur, dass die erzielten Wirkungsgrade von über 5% im Fall der Einzel-Solarmodule aus 8 bzw. der Tandem-Solarmodule aus 4 monolithisch verschalteten Solarzellen deutlich über dem liegen, was andere Arbeitsgruppen im Bereich laserstrukturierter Solarmodule erreichen⁹⁵. Im Vergleich mit mechanisch strukturierten Modulen liegen die Resultate der Tandem-Solarmodule auch über dem Niveau der von Hanisch et al. veröffentlichten Werte⁹². Der höhere Wirkungsgrad fällt umso mehr ins Gewicht, als die in den zitierten Quellen präsentierten Ergebnisse auf Modulflächen von maximal 2 cm² erzielt wurden; damit sind die hier präsentierten Module um eine Größenordnung größer ausgeführt.

Im Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 liegen die Wirkungsgrade der besten Solarmodule sehr nahe an den Werten der besten Referenz-Solarzellen: Die Wirkungsgrade reduzierten sich von 6,2 auf 5,3% für Bauteile aus Einzel-Solarzellen (stiegen von 5,0 auf 5,2% für Tandem-Architekturen). Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Solarmodule in der Erwartung gebaut wurden, maximal 91% (92%) des maximalen Wirkungsgrades zu erreichen und die Referenzzellen mit einer Breite von 3 mm dem als optimal identifizierten Wert von 2,4 mm (3,6 mm) sehr nahe kommen, ergeben sich als korrigierte Werte für den Vergleich 6,2 gegen $5,4/0,91 = 5,8\%$ (5,0 gegenüber 5,7%). Aus der Vergrößerung der Bauteilfläche um 2 Größenordnungen resultiert für die Einzel-Solarzellen somit ein Wirkungsgradverlust von lediglich 6% (relativ). Der Anstieg des Wirkungsgrades bei der Vergrößerung der Substratfläche im Fall der Tandem-Solarzellen erschwert eine Abschätzung dessen, wie nahe die Ergebnisse der Tandem-Solarmodule ihrem Optimum stehen. Für zukünftige Versuche in diesem Bereich muss daher eine kontrollierte Umgebung für die gesamte Prozesskette garantiert werden oder es müssen die Ursachen für die Degradation des Bauteils beseitigt werden.

Abgesehen von diesem „Wermutstropfen“ konnte in diesem Kapitel erfolgreich demonstriert werden, wie mit einem geringen Aufwand an Zeit und Material die Abhängigkeit der elektrischen Kenngrößen von Solarzellen in Abhängigkeit ihrer Breite bestimmt werden können. Aufbauend darauf wurden Prognosen erstellt, die in Abhängigkeit einer bekannten Strukturierungsbreite eine Breite für Solarzellen derart bestimmen, dass sich bei ihrer monolithischen Verschaltung zum Solarmodul ein maximaler Wirkungsgrad als Kompromiss aus geometrischen Verlusten durch die Strukturierung und elektrischen Verlusten durch die Länge der Ladungsträgerwege im Bauteil ergibt. Als Beweis für die Validität dieses Verfahrens wurden hocheffiziente Solarmodule hergestellt, die durch Flächen bis 10 cm² und effektive geometrische Füllfaktoren bis 99% überzeugen. Speziell für die Einzel-Solarzellen erfolgte dieser Vergrößerung der Bauteile nahezu verlustfrei.

Tabelle 5.2: Laserstrukturierte Solarmodule zeigen im Experiment (Exp) leichte Verluste gegenüber den prognostizierten Werten (Prog). Da sich die Verluste hauptsächlich auf Füllfaktor und Leerlaufspannung erstrecken, aber unabhängig von der Modulfläche und der Anzahl der Strukturierungen sind, werden zufällig auftretende Defekte als Grund dafür vermutet. Mit Wirkungsgraden von über 5% bezogen auf die gesamte Modulfläche sowohl für Einzel- (E) als auch für Tandem-Architekturen (T) erreichen einzelne Solarmodule dennoch Werte, die über den in der Literatur bekannten Werten für laserstrukturierte Solarmodule liegen. Bemerkenswert ist dies insbesondere deshalb, weil die üblicherweise verwendeten Modulgrößen deutlich kleiner (ca. 1 - 2 cm²) ausfallen.

Typ	Met	Nsz (1)	A _{Mod} (cm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)	U _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	GFF* (%)	b _{Sz} (mm)	b _{Sr} (mm)	l (mm)
E	Prog	6	-	2,3	4,44	56	5,6	99	9,9	0,13	-
E	Exp	6	6,8	1,9	4,15	53	4,3	99	9,93 ± 0,17	0,15 ± 0,00	11,31 ± 0,08
E	Exp	6	10,3	2,0	4,29	46	3,9	99	9,95 ± 0,11	0,10 ± 0,00	17,15 ± 0,01
E	Prog	8	-	1,7	5,92	60	6,0	99	7,5	0,06	-
E	Exp	8	6,5	1,6	5,98	56	5,2	99	7,48 ± 0,09	0,06 ± 0,00	10,78 ± 0,13
E	Exp	8	10,3	1,7	5,96	52	5,3	99	7,47 ± 0,09	0,06 ± 0,01	17,14 ± 0,01
T	Prog	3	-	2,5	4,17	46	4,7	98	19,7	0,32	-
T	Exp	3	6,5	2,4	3,82	53	4,9	98	19,68 ± 0,02	0,32 ± 0,01	10,83 ± 0,18
T	Prog	4	-	1,9	5,56	48	4,9	97	14,6	0,45	-
T	Exp	4	6,4	1,9	5,45	52	5,2	97	14,55 ± 0,04	0,43 ± 0,00	10,74 ± 0,20
T	Exp	4	10,3	1,9	4,91	48	4,4	97	14,57 ± 0,09	0,46 ± 0,08	17,14 ± 0,01

Met: Methode, mit der Ergebnisse produziert wurden; Nsz: Anzahl der seriell verschalteten Solarzellen im Modul; A_{Mod}: Modulfläche (Summe aus aktiven Flächen und strukturierten Bereichen); b_{Sz}: Breite der Solarzellen; b_{Sr}: Breite des Strukturierungsbereichs (P1, P2 & P3); l: Länge des Solarmoduls

6 Mechanisch strukturierte Solarmodule & Arbeiten auf flexiblen Substraten

In den vergangenen beiden Kapiteln wurde jeweils ein Optimierungsansatz für eine bestimmte Eigenschaft einer organischen Solarzelle, die zugehörigen Experimente und optimierte Bauteile zur Validierung der Optimierungsansätze vorgestellt. Die Ergebnisse dieses Kapitels gehen über den „proof-of-concept“-Gedanken hinaus und stellen weiterführende Experimente dar. Dazu gehören weitere Solarmodule in Abschnitt 6.1, die in diesem Fall mechanisch strukturiert wurden. Zusätzlich wird in Abschnitt 6.2 die Herstellung der Tandem-Solarzellen von starren auf flexible Substrate übertragen.

6.1 Mechanisch strukturierte Solarmodule

Layout der Solarmodule

In Bezug auf die Herstellung von Tandem-Solarmodulen hat sich in Kapitel 5 gezeigt, dass die Laserstrukturierung erfolgreich zur Realisierung von Solarmodulen mit hohen geometrischen Füllfaktoren genutzt werden kann. Die Leistungsfähigkeit speziell der Tandem-Solarmodule kann jedoch durch die Atmosphäre des Laserlabors in Mitleidenschaft gezogen werden. Da die Atmosphäre des Laserlabors nicht kontrolliert werden kann, erhalten die Ergebnisse einen nicht-reproduzierbaren Charakter. Die am LTI vorhandenen kontrollierten Umgebungen des Reinraums, insbesondere der Handschuhboxen, können hier Abhilfe schaffen, solange auf die Laserstrukturierung verzichtet wird. Alternative Strukturierungsmöglichkeiten wurden bereits in Kapitel 2 erwähnt: Lithografieprozesse (P1), mechanisches Kratzen (P2) und die Arbeit mit strukturierten Aufdampfmasken (P3). Theoretisch lassen sich damit Strukturierungsbreiten im Bereich weniger μm für die einzelnen Schritte erreichen, praktisch existieren jedoch Grenzen:

- Für lange Strukturen schmaler Breite erweist sich der Ätzschritt des Lithografieprozesses als fehleranfällig; für eine zuverlässige Isolation der Substratbereiche sollten die geätzten Strukturen eine minimale Breite von 0,5 mm aufweisen.
- Das mechanische Kratzen der flüssigprozessierten Schichten erfolgt, sobald das Substrat in den Aufdampfhalter eingebaut wurde. Eine definierte Strukturierung wird möglich, indem eine Kratzmaske über dem Substrat positioniert wird. Da der Zuschnitt des Glases, die Ausrichtung der Lithografiemaske auf dem Substrat, die Ausrichtung

des Substrats im Aufdampfhalter sowie das Ansetzen des Kratzwerkzeugs (üblicherweise eine spitze, metallische Pinzette) per Augenmaß erfolgen, verlaufen die einzelnen Strukturierungen nicht zwingend parallel zueinander. In Abhängigkeit der Substratlänge muss daher ein Sicherheitsbereich von mindestens 0,5 mm für die P2-Strukturierung angesetzt werden.

- Die Aufdampfmasken am LTI bestehen üblicherweise aus einem Sub-mm dicken Metall, um die Verschattungen einzelner Bereiche während des Aufdampfprozesses zu minimieren. Im Falle langer, streifenförmiger Elektroden ergibt sich dadurch eine minimale Breite der trennenden Stege, bei der diese Stege mechanisch noch stabil sind. Werden die Stege zu dünn gewählt, so heben sie sich durch ihr Eigengewicht vom Substrat ab, sobald der Aufdampfhalter kopfüber eingebaut wird. Dadurch kann Elektrodenmaterial unter die Stege gedampft werden, die einzelnen Bereiche der Elektrode sind nicht voneinander getrennt. In Abhängigkeit der Substratlänge ergibt sich auch für die P3-Strukturierung eine minimale Breite von 0,5 mm.

Summa summarum ergibt sich eine Breite von mindestens 1,5 mm für die mechanische Strukturierung. Sie liegt damit um eine Größenordnung über den Werten, die im letzten Kapitel mit der Laserstrukturierung erreicht wurden. Anders gesprochen: Ergibt sich bei einer Breite der Solarzellen von 10 mm für die Laserstrukturierung $GFF^* = 98,5\%$, so ist dieser Wert für mechanische Strukturierung auf $GFF^* = 87\%$ reduziert. Bezogen auf die gesamte Modulfläche sinkt der Wirkungsgrad entsprechend.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Substratlays für mechanisch strukturierte Module verwendet. Ihre geometrischen Eckdaten sind in Tabelle 6.1 festgehalten. Es handelt sich dabei um geplante Werte, durch die angesprochenen Unsicherheiten während der Prozessierung fielen die Breiten der Strukturierungsbereiche üblicherweise etwas breiter, die Breiten der Solarzellen etwas schmaler aus. Mit Hilfe des Konfokalmikroskops wurden daher die Strukturgrößen jedes hergestellten Moduls überprüft. Detaillierte Darstellungen der einzelnen Layouts sind in Anhang A dargestellt.

Während das Layout M1 bereits vor dieser Arbeit am LTI existierte und als erster Schritt für mechanisch strukturierte Module aus organischen Solarzellen⁶⁸ bzw. organischen Leuchtdioden⁹⁶ genutzt wurde, wurden die Layouts M2 und M3 im Rahmen dieser Arbeit kreiert. Aufgrund der Erfahrungen an Solarmodulen vom Typ M1, speziell der Unsicherheiten, die

Tabelle 6.1: Die verschiedenen Layouts mechanisch strukturierter Module unterscheiden sich bezüglich ihrer geometrischen Größen sowie der Anzahl monolithisch verschalteter Solarzellen.

Name	A_{Sub} (cm^2)	N (1)	A_{aktiv} (cm^2)	l (mm)	b_{SZ} (mm)	b_{Str} (mm)	GFF^* (%)
M1	$4,00 \times 4,00$	3	7,1	34	7,0	3,0	70
M2	$6,40 \times 6,40$	4	25,0	50	12,5	1,5	89
M3	$13,20 \times 13,20$	10	90,7	108	8,4	2,8	75

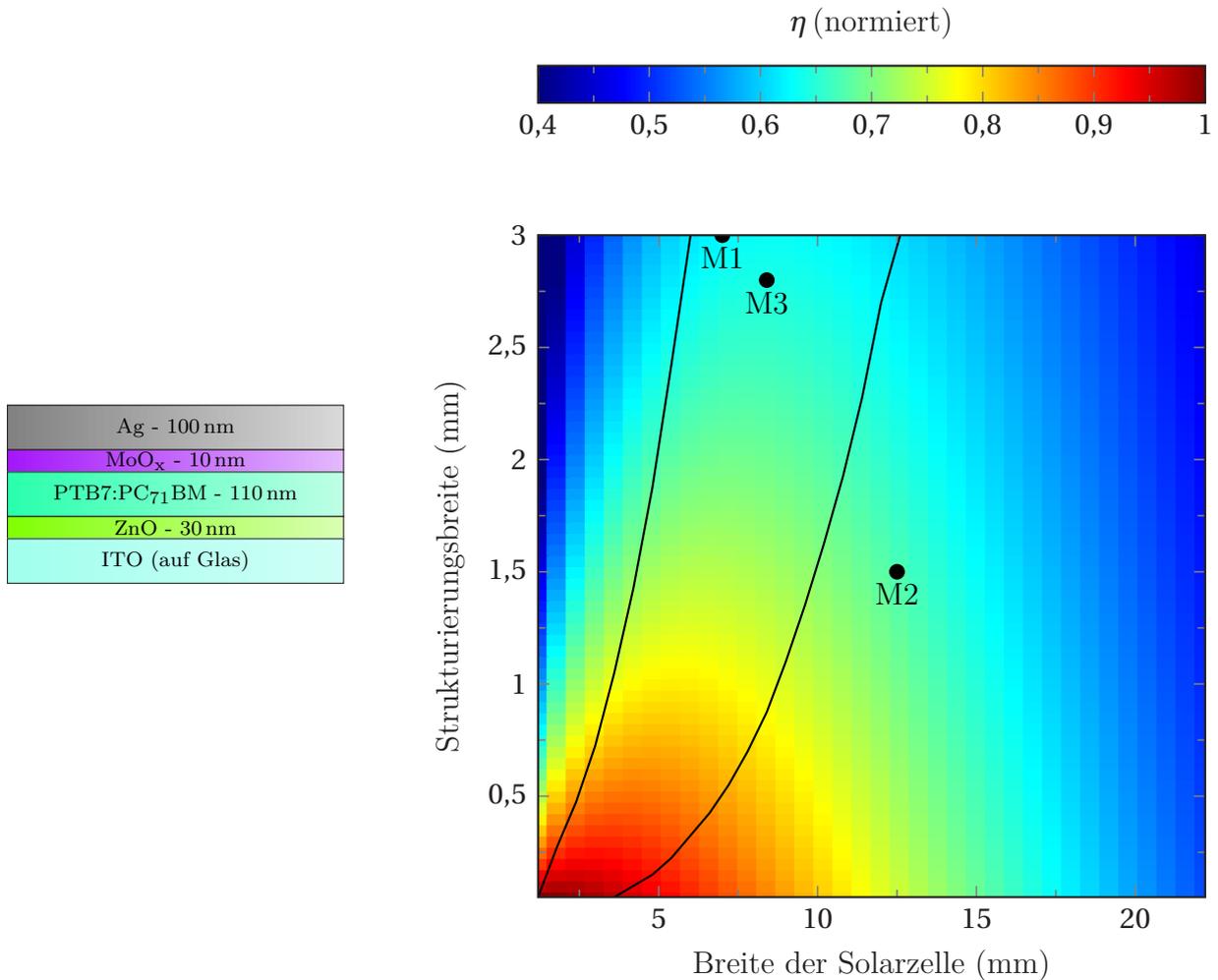


Abbildung 6.1: Der Vergleich der Modullayouts mit den prognostizierten Werten für Einzel-Solarzellen aus Kapitel 5 zeigt, dass die Breite der Solarzellen auf Layout M3 auf einen optimalen Wirkungsgrad hin optimiert ist. M2 und M1 sind durch die geringere Anzahl an Solarzellen weniger anfällig gegenüber Fehlern, die bei der Strukturierung entstehen können.

sich durch die Strukturierungsprozesse ergaben, wurde M2 aus lediglich vier Solarzellen aufgebaut. Die einzelnen Solarzellen sind daher deutlich breiter als auf dem Modullayout M1. Das Hauptaugenmerk lag darauf, mit möglichst geringem Strukturierungsaufwand eine aktive Fläche von 25 cm^2 effizient zu unterteilen. Wie später ersichtlich wird, waren die dabei erzielten Wirkungsgrade gegenüber den Solarmodulen auf Layout M1 reduziert und führten zu den in Kapitel 5 präsentierten Überlegungen. Layout M3 entstand in Folge der Optimierungsversuche: Da sich die optimale Breite der Solarzellen eines Moduls im Falle der Einzel-Solarzellen als kritischer erwiesen hatte und die Prozessierung von Einzel-Solarmodulen am LTI allgemein wahrscheinlicher erschien als die von Tandem-Solarmodulen, wurde Layout M3 auf Basis der Erkenntnisse an den PTB7:PC₇₁BM-Einzel-Solarzellen entworfen. Entsprechend befindet sich M3 bei der optimalen Breite der Einzel-Solarzellen für die gewählte Strukturierungsbreite von 2,8 mm (siehe Abb. 6.1). Die Ausführung der Solarzellen auf Layout M2 erweist sich im Nachhinein als zu breit, das Layout besticht allerdings durch die niedrige Strukturierungsbreite und den hohen geometrischen Füllfaktor. Zufälligerwei-

se weist Layout M1 in Anbetracht seiner Strukturierungsbreite eine relativ gute Breite der Solarzellen auf.

Die Prognose für Einzel-Solarmodule mit diesen Layouts ergibt 62% des maximalen globalen Wirkungsgrads (M1), 67% (M2) bzw. 64% (M3). Für Tandem-Solarmodule folgen 68% (M1), 81% (M2) bzw. 72% (M3).

Experimentelle Ergebnisse

Ein großer Teil der folgenden Ergebnisse wurde im Rahmen der betreuten Bachelorarbeit von Aaron Hennhöfer erarbeitet⁹⁰. Da diese Arbeit hauptsächlich in den neuen Laboratorien des Materialwissenschaftlichen Zentrums für Energiesysteme (MZE) durchgeführt wurde, wurden im ersten Schritt Einzel-Solarzellen und Tandem-Solarzellen im Standardlayout S1 realisiert. Aufgrund der guten Resultate, die Marcel Delhougne im Rahmen seiner Masterarbeit ohne großen Optimierungsaufwand mit Hetero-Tandem-Solarzellen aus PCDTBT:PC₇₁BM und PDTP-DFBT:PC₆₁BM erzielt hatte, wurde diese Architektur als zusätzliche Option betrachtet. Die erzielten Ergebnisse waren sehr vielversprechend (vgl. Tab. 6.2) und dienen somit als Referenzpunkt der im weiteren betrachteten Module.

Im direkten Vergleich mit den Einzel-Solarzellen aus PTB7:PC₇₁BM ist der Wirkungsgrad der zugehörigen Homo-Tandem-Solarzellen um 9% (relativ) erhöht. Dabei ist die Leerlaufspannung verdoppelt, der Füllfaktor ist um 5% (relativ) reduziert. Die erhöhte Kurzschlussstromdichte ist die treibende Kraft hinter dem erhöhten Wirkungsgrad: Statt eines erwarteten Wertes von etwa 7,1 mA/cm² (d.h., dem halben Wert der Einzel-Solarzelle) ergibt sich ein Wert von 8,3 mA/cm². Dies entspricht der in Kapitel 2.4 erwähnten Verbesserung um 18% in der EQE.

Im Gegensatz dazu ist die Kurzschlussstromdichte der Hetero-Tandem-Solarzelle gegenüber der stärkeren Subzelle aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM lediglich um 3% erhöht. Durch die hohe Leerlaufspannung der Subzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM ist die Leerlaufspannung des Tandem-Bauteils gegenüber der Subzelle aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM allerdings sogar um 120% (statt 100%) erhöht. Im Vergleich mit der Subzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM ergibt sich für die Tandem-Solarzelle eine Erhöhung um 38% in der Kurzschlussstromdichte, um 83% in der Leerlaufspannung. Zusätzlich kann das Produkt aus Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung betrachtet werden: Der resultierende Wert der Tandem-Solarzelle ist um 14% gegenüber der Einzel-Solarzelle aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM erhöht, sogar um 26% gegenüber der Einzel-Solarzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM. Der schlechte Füllfaktor der Subzelle aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM beeinflusst die Tandem-Solarzelle allerdings derart, dass ihr Wirkungsgrad lediglich 5% (relativ) über dem der Einzel-Solarzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM liegt. Das Aufwand-zu-Nutzen-Verhältnis fällt daher geringer aus als bei der vorgestellten Homo-Tandem-Solarzelle. Attraktiv an diesem Aufbau bleibt, dass die Subzellen durch monochromatische optische Anregung getrennt voneinander charakterisiert werden können - an einer Homo-Tandem-Solarzelle ist dies nur mit erhöhtem Aufwand möglich⁶⁰.

Im Anschluss an diese Referenzbauteile wurde der Übergang zu den großskaligen, mechanisch strukturierten Modulen vollzogen. Aufgrund der Ausmaße der einzelnen Substrate kann für die Layouts M2 und M3 lediglich ein Substrat pro Aufdampfvorgang beschichtet werden. Entsprechend gering fällt die übliche Anzahl an Solarmodulen pro Experiment aus, die hohe Wahrscheinlichkeit für lokale Defekte sorgt zusätzlich für eine reduzierte Erfolgsquote. In der Folge gibt die Tabelle 6.3 für die meisten Layouts lediglich die Kenndaten der besten prozessierten Module an.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Referenz-Solarzellen wird in dieser Tabelle η_{aktiv} angegeben: Hierbei wird die Strukturierungsfläche vernachlässigt, Kurzschlussstromdichte und Wirkungsgrad werden nur auf die aktive Fläche des Moduls bezogen.

Beim Vergleich der Module auf dem Layout M1 mit den Referenzbauteilen zeigt sich für die Hetero-Tandem-Solarzellen, dass die Kurzschlussstromdichte erwartungsgemäß auf ein Drittel zurückgeht. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass Modul M1 aus drei Solarzellen besteht. Der Anstieg in der Leerlaufspannung bleibt dagegen deutlich hinter den Erwartungen zurück: Die gemessenen 3,47 V entsprechen lediglich etwas mehr als zwei seriell verschalteten Tandem-Solarzellen. Da der Füllfaktor des Moduls im Bereich des Referenzbauteils liegt, ergibt sich der Wirkungsgrad des Moduls zu etwas mehr als zwei Dritteln (71%) des Wirkungsgrads des Referenzbauteils.

Für die Homo-Tandem-Solarmodule ergibt sich eine ähnliche Beobachtung für den Füllfaktor auf dem Modullayout M1, er liegt im Bereich der Referenz-Solarzellen. Die Leerlaufspannung des Moduls ist wiederum reduziert, allerdings fallen die Verluste mit 10% (relativ) geringer aus als im Falle des Hetero-Tandem-Solarmoduls. Die Kurzschlussstromdichte ist leicht abgefallen, sie liegt ebenfalls bei 90% des Erwartungswerts. In der Folge liegt der Wirkungsgrad des Moduls bei 80% des Wirkungsgrads der einzelnen Solarzelle. Dabei können die Verluste teilweise den längeren Wegen der Ladungsträger in den Elektroden, teilweise der höheren Anzahl an Defekten auf der größeren aktiven Fläche zugesprochen werden.

Im Vergleich der Hetero- und Homo-Tandem-Solarmodule auf dem Layout M1 zeigt sich, dass das Homo-Tandem-Solarmodul einen deutlich höheren Wirkungsgrad aufweist. Dies liegt einerseits an der Tatsache, dass die entsprechenden Referenz-Solarzellen einen höheren Wirkungsgrad erreichen. Außerdem fallen die relativen Verluste durch den Übergang zur

Tabelle 6.2: Einzel- und Tandem-Solarzellen im direkten Vergleich mit einer aktiven Fläche von $0,1 \text{ cm}^2$ (Layout S1); sie dienen als Referenzbauteile der mechanisch strukturierten Solarmodule. Im Falle der Einzel-Solarzellen ist lediglich das zugehörige Absorberpolymer angegeben.

Absorber	j_{SC} (mA/cm^2)	U_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
PTB7	$14,1 \pm 0,2$ [14,3]	$0,75 \pm 0,01$ [0,76]	64 ± 5 [68]	$6,8 \pm 0,6$ [7,3]
Homo-Tandem	$8,3 \pm 0,4$ [8,8]	$1,51 \pm 0,10$ [1,52]	59 ± 2 [61]	$7,4 \pm 0,4$ [8,1]
PCDTBT	$8,7 \pm 0,2$ [9,0]	$0,85 \pm 0,01$ [0,85]	59 ± 2 [60]	$4,3 \pm 0,2$ [4,6]
PDTP-DFBT	$11,6 \pm 0,5$ [12,5]	$0,71 \pm 0,01$ [0,71]	42 ± 3 [48]	$3,5 \pm 0,3$ [4,3]
Hetero-Tandem	$6,0 \pm 0,4$ [6,8]	$1,56 \pm 0,02$ [1,52]	48 ± 3 [54]	$4,5 \pm 0,5$ [5,5]

größeren Fläche geringer aus. Für die weiteren Versuche auf den Modullayouts M2 und M3 wurde daher nur der Homo-Tandem-Aufbau genutzt.

Es zeigt sich, dass diese weiteren Skalierungsprozesse mit geringeren Verlusten verbunden sind: Ging der Wirkungsgrad beim Übergang von S1 auf M1 um 20% (relativ) zurück, sind es beim Übergang zu M2 bzw. M3 maximal 10%. Speziell beim Übergang von M1 auf M3 bleibt der Füllfaktor konstant, der leichte Rückgang in Kurzschlussstromdichte wird durch eine leicht erhöhte Leerlaufspannung ausgeglichen. Der resultierende Wirkungsgrad ist auf beiden Layouts identisch. Im Vergleich von M2 zu M1 ist die Leerlaufspannung weiterhin konstant, Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte sind reduziert. Diese Beobachtung ist eine Bestätigung der in Kapitel 5 genutzten Randbedingung, dass für die Kenndaten eines Solarmoduls nicht die Abmessungen des Substrats, sondern die Abmessungen der einzelnen Solarzellen ausschlaggebend sind.

Auch wenn die Anzahl der hergestellten Solarmodule in diesen Größen nicht für eine sinnvolle statistische Betrachtung ausreicht, so handelt es sich bei den gezeigten Kenndaten nicht um zufällige Werte. Dies zeigt sich an den Durchschnittswerten von vier Solarmodulen des größten Layouts (M3), die im unteren Teil der Tabelle 6.3 dargestellt sind.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Referenz-Solarzellen und zwischen den verschiedenen Modullayouts wurden bisher die Kurzschlussstromdichten bezogen auf die aktiven Flächen der Solarzellen und -module angegeben. So konnten die Verluste durch die Skalierungsprozesse wie beschrieben identifiziert werden. Bei einer Auftragung der Kurzschlussstromdichte über der Spannung entsteht jedoch der Eindruck, dass sich die elektrische Leistung des Bauteils durch die Hochskalierung kaum verändert. Der Übergang zu einer Auftragung von Strom über Spannung zeigt deutlich, wie stark die produzierten Ströme der Solarzellen mit der Fläche ansteigen (Abb. 6.2). Entsprechend nimmt die extern abgreifbare Leistung der Solarzellen deutlich zu: Beim Vergleich der maximal entnehmbaren Leistung ergeben sich

Tabelle 6.3: Im oberen Teil der Tabelle sind die Kenndaten mechanisch strukturierter Solarmodule mit unterschiedlichen Architekturen und Layouts im Vergleich mit zugehörigen Referenz-Solarzellen dargestellt. Da sich die Homo-Tandem-Solarzelle auf dem Layout M1 als effizienter erwies, wurden nur damit weitere Hochskalierungsschritte unternommen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die durchschnittlichen Werte pro Solarzelle der Module in Klammern angegeben, die Kurzschlussstromdichte und der Wirkungsgrad sind nur auf Basis der aktiven Fläche der Solarmodule berechnet. Der untere Teil der Tabelle enthält den Mittelwert über vier Homo-Tandem-Solarmodule des Layouts M3; es zeigt sich eine gute Reproduzierbarkeit.

Typ	j_{sc} (mA/cm ²)	U_{OC} (V)	FF (%)	η_{aktiv} (%)
Hetero (S1)	6,0	1,56	48	4,5
Hetero (M1)	2,0 (6,0)	3,47 (1,16)	46	3,2
Homo (S1)	8,3	1,51	59	7,4
Homo (M1)	2,5 (7,5)	4,08 (1,36)	58	5,9
Homo (M2)	1,7 (6,8)	5,64 (1,41)	55	5,3
Homo (M3)	0,7 (7,0)	14,06 (1,41)	58	5,9
Homo (M3)	$0,7 \pm 0,0$ [0,7]	$13,89 \pm 0,23$ [14,06]	55 ± 3 [58]	$5,5 \pm 0,4$ [5,9]

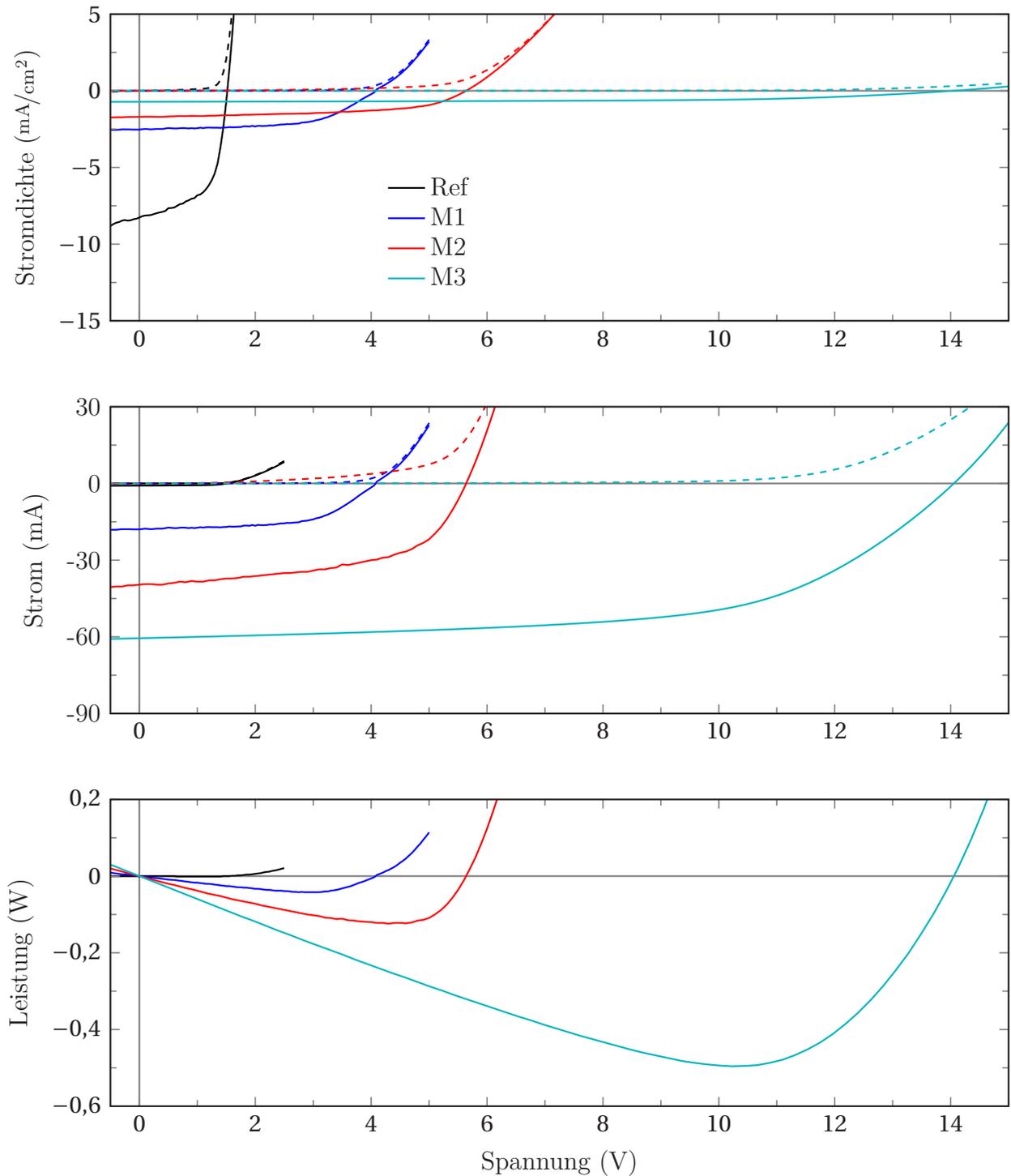


Abbildung 6.2: Die Betrachtung der Stromdichte über der Spannung ermöglicht die Betrachtung der elektrischen Verluste durch die Hochskalierung; die Betrachtung des Stroms bzw. der Leistung über der Spannung zeigt dagegen, wie die elektrische Ausgangsleistung mit der Fläche stark zunimmt. Der Vollständigkeit halber sind die Dunkelkennlinien der Bauteile in gestrichelter Form angegeben.

Werte von 0,0008 W (S1), 0,04 W (M1), 0,12 W (M2) und 0,50 W (M3). Gegenüber den Referenzbauteilen vervielfacht sie sich somit um einen Faktor 54 (M1), 160 (M2) bzw. 639 (M3). Die Fläche der Solarmodule (inkl. des inaktiven Strukturierungsbereiches) wächst dabei um einen Faktor 68 (M1), 238 (M2) bzw. 864 (M3). Die Leistungsdichte auf der aktiven Fläche der Solarmodule ist mit 80% (M1), 67% (M2) bzw. 74% (M3) für alle Modullayouts in ei-

nem vergleichbaren Bereich. Wie bereits erwähnt, ergeben sich die größten Verluste beim Übergang von Layout S1 zu M1, wahrscheinlich aufgrund der höheren Anzahl an lokalen Defekten im Bauteil. Weitere Verluste im Skalierungsprozess können durch ein geschicktes Moduldesign verhindert werden.

Alle diese Betrachtungen berücksichtigen lediglich die aktive Fläche der Solarmodule. Unter Berücksichtigung der inaktiven Bereiche durch die Strukturierungsschritte ergibt sich für den Wirkungsgrad:

$$\eta = \eta_{\text{aktiv}} \cdot GFF^* \quad (6.1)$$

Es ergeben sich $\eta = 4,1\%$ (M1), $\eta = 4,7\%$ (M2) und $\eta = 4,4\%$ (M3). Hier zeigt sich, wie entscheidend der Platzbedarf der einzelnen Strukturierungsschritte für den Wirkungsgrad eines Solarmoduls ist: Der geringere Wirkungsgrad des Solarmoduls auf dem Layout M2 wird durch den höheren geometrischen Füllfaktor mehr als ausgeglichen, die zuvor gleichwertigen Wirkungsgrade auf den Layouts M1 und M3 weichen nun deutlich voneinander ab.

Gewisse Abweichungen waren dabei zu erwarten: Im letzten Abschnitt wurde prognostiziert, dass die Solarmodule 68% (M1), 81% (M2) bzw. 72% (M3) des globalen Maximalwerts erreichen würden. Aus den gemessenen Wirkungsgraden ergibt sich dieser maximale Wert zu $\eta_{\text{max}} = \frac{4,1\%}{68\%} = 6,1\%$ (M1), $\eta_{\text{max}} = 5,8\%$ (M2) bzw. $\eta_{\text{max}} = 6,1\%$ (M3). Speziell die globalen Maximalwerte, die sich aus den Wirkungsgraden der Layouts M1 und M3 ergeben, sind identisch und verifizieren somit den Optimierungsprozess des Kapitels 5.

6.2 Solarzellen auf flexiblen Substraten

Einer der am stärksten beworbenen Vorzüge der organische Photovoltaik ist, dass sie auf mechanisch flexiblen Substraten aufgebracht und anschließend in fast beliebige Formen gebracht werden kann. Da die bisher beschriebenen Solarzellen und -module auf starren Substraten prozessiert wurden, soll in diesem Schritt gezeigt werden, dass die Prozessierung der beschriebenen Tandem-Architekturen auch auf flexiblen PET-Substraten möglich ist.

ITO ist durch seine spröde Natur relativ ungeeignet für den Einsatz auf mechanisch flexiblen Substraten anzusehen. Alternative, bereits am LTI verwendete Elektrodenschichten bestehen aus flüssigprozessierten Silberschichten und Gemischen aus PEDOT:PSS und Ag-Nanodrähten⁹⁷. Flächig prozessierte Ag-Silberschichten sind durch ihre opaken Eigenschaften allerdings nicht als ITO-Ersatz für die hier verwendeten Bauteile geeignet. Es gibt jedoch die Möglichkeit, die Silberschicht in Form eines dünnen Silber-Gitters aufzubringen. Durch eine zusätzliche, hochleitfähige PEDOT:PSS-Schicht (Clevios F HC Solar, Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG) werden die Maschen des Gitters aufgefüllt, sodass eine planare Schichtoberfläche entsteht und Ladungsträger, die in der Mitte einer Masche erzeugt werden, die Gitterlinien erreichen können. Die entsprechenden Silber-Gitter wurden dabei nicht intern hergestellt, sondern unter dem Namen PolyTC von der Firma PolyIC GmbH & Co. KG bezogen. Das Substratlayout entspricht dabei dem Layout O1D mit einer aktiven Flä-

che von $1,1 \text{ cm}^2$ (siehe Anhang A). Czolk et al. konnten mit dieser Herangehensweise bereits Wirkungsgrade von 5,9% mit semi-transparenten Solarzellen erreichen⁹⁸.

Prozesstechnisch besteht das größte Problem bei diesem Wechsel der Substratart in der Handhabung des flexiblen Substrats. Speziell muss es während der Beschichtung glatt gehalten werden. Während eine Fixierung des Substrats auf einer Rolle-zu-Rolle-Anlage bereits dadurch zustande kommt, dass das Substrat zwischen den einzelnen Rollen der Anlage gespannt wird, muss die Fixierung für kleinere Beschichtungsverfahren auf andere Art und Weise erfolgen. Nickel et al. nutzten hierzu erstmals 2-Ethylhexylacetat, welches in Form eines dünnen Films zwischen PET-Substrat und einem Glassubstrat identischer Größe aufgebracht wird⁹⁷. Durch die vorherrschenden Kapillarkräfte haftet das PET-Substrat gleichmäßig auf dem Glasträger und bildet somit eine planare, gut handhabbare Oberfläche. Nach der Prozessierung wird das 2-Ethylhexylacetat durch einen thermischen Ausheizschritt wieder entfernt. Leider führten die im Vergleich mit den Arbeiten von Nickel et al. bzw. Czolk et al. hohen Prozesstemperaturen von 68°C und die langen Prozesszeiten für die Realisierung der Tandem-Architekturen dazu, dass das 2-Ethylhexylacetat bereits während der Prozessierung der einzelnen Schichten teilweise verdampfte. Dadurch bildeten sich Gasblasen zwischen Glas und PET-Folie; in der Folge wölbte sich das PET an den entsprechenden Stellen, die planaren Eigenschaften waren nicht mehr gegeben.

In der Folge zeigen insbesondere die Tandem-Solarzellen (vgl. Tab. 6.4) im Vergleich mit ihren Pendants auf starren Substraten reduzierte Füllfaktoren und Leerlaufspannungen. Die Kurzschlussstromdichten verbleiben dagegen auf einem relativ konstanten Niveau. Mit Wirkungsgraden von bis zu 5,8% für Einzel-Solarzellen bzw. 5,2% für Tandem-Solarzellen konnten die Werte der Solarzellen auf starren Substraten nicht erreicht werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Prozessierung der Tandem-Solarzellen auf PET-Substraten grundsätzlich möglich ist. Da die mangelnde Planarität der PET-Oberfläche durch die Gaseinschlüsse zwischen Trägerglas und PET-Substrat zudem als wahrscheinlichste Ursache für die festgestellten Verluste identifiziert wurde und sich diese Planarität beim Übergang auf einen industriellen Rolle-zu-Rolle-Prozess intrinsisch einstellt, kann die Herstellung von hocheffizienten Tandem-Solarzellen auf flexiblen PET-Substraten als erfolgsversprechend angesehen werden.

Tabelle 6.4: Im Vergleich zu den Solarzellen auf starren Substraten vergrößert sich die Streuung bei Solarzellen auf mechanisch flexiblen Substraten. Die Kurzschlussstromdichte ist unabhängig von der Substratart, die Leerlaufspannung und insbesondere der Füllfaktor sind auf den mechanisch flexiblen Substraten stark reduziert.

Typ	j_{sc} (mA/cm^2)	U_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
Starr (E)	$14,1 \pm 0,2$ [14,3]	$0,75 \pm 0,01$ [0,76]	64 ± 5 [68]	$6,8 \pm 0,6$ [7,3]
Flex (E)	$13,8 \pm 1,2$ [15,6]	$0,69 \pm 0,01$ [0,71]	46 ± 4 [52]	$4,4 \pm 0,8$ [5,8]
Starr (T)	$8,3 \pm 0,4$ [8,8]	$1,51 \pm 0,10$ [1,52]	59 ± 2 [61]	$7,4 \pm 0,4$ [8,1]
Flex (T)	$8,3 \pm 0,7$ [8,8]	$1,28 \pm 0,05$ [1,37]	36 ± 4 [43]	$3,8 \pm 0,6$ [5,2]

Somit bildet dieser Abschnitt den gemeinsamen Abschluss der ersten drei Kapitel dieser Arbeit: In einer gemeinsamen Betrachtung der darin präsentierten Ergebnisse zeigt sich der Weg von einer funktionierenden Einzel-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 6,4% im Abschnitt 4.1 über Tandem-Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 7,8% im Abschnitt 4.5 und laserstrukturierte Solarmodule mit effektiven geometrischen Füllfaktoren von 99% in Abschnitt 5.4 hin zu den Arbeiten auf mechanisch flexiblen Tandem-Solarzellen und mechanisch strukturierten Tandem-Solarmodulen, die in ihrer Fläche drei Größenordnungen über den kleineren Referenz-Solarzellen liegen und dennoch Wirkungsgrade bis 5,9% bezogen auf die aktive Fläche (4,4% bezogen auf die Modulfläche) aufweisen. Das Besondere an diesen Arbeiten ist, dass für die einzelnen Entwicklungsschritte zeit- und materialsparende experimentelle Prozessmethoden entwickelt wurden, die zusätzlich den benötigten Maschinenpark auf das Beschichtungsequipment (inkl. Strukturierungslaser), den Solarsimulator und das Konfokalmikroskop reduzieren. Dies entspricht dem Equipment, das auch für die industrielle Herstellung der organischen Solarzellen notwendig ist, sodass der gesamte Entwicklungsprozess auf einem industrienahen Niveau ablaufen kann.

Es ist folglich eine Stelle erreicht, einen Haltepunkt der aktuellen Entwicklung zu definieren: Für das weitere Voranschreiten in Richtung industriell gefertigter, hocheffizienter Solarmodule müssten entweder andere Maschinen genutzt werden, um dergestalt die Fläche der Solarmodule weiter zu erhöhen, oder es müssten einzelne Schichten der verwendeten Architektur ersetzt werden, um zu höheren Wirkungsgraden oder geringeren Degradationserscheinungen zu gelangen. In beiden Fällen ergeben sich spannende neue Aufgabengebiete, die leider den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

7 Light Beam Induced Current Measurement (LBIC) - Aufbau und Ergebnisse

Das folgende Kapitel besteht aus vier Abschnitten: Abschnitt 7.1 enthält eine grundlegende Motivation für die optische Defektcharakterisierung. Dabei wird auf Funktionsweise, Vor- und Nachteile von EL-, DLIT- und LBIC-Messungen eingegangen. Im Abschnitt 7.2 wird der Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit entstandenen LBIC-Systems dargestellt und auf dessen Charakteristika (beispielsweise sein Auflösungsvermögen) eingegangen. In Abschnitt 7.3 wird aufgezeigt, wie LBIC-Messungen zur Prozesskontrolle eingesetzt werden können, indem mit ihnen Veränderungen der Schichtdicken in organischen Solarzellen detektiert werden. Im Abschnitt 7.4 werden abschließend die Ergebnisse zusammengefasst, die durch Kombination unterschiedlicher Messmethoden bzw. an unterschiedlichen Bauteilen erzielt werden konnten.

7.1 Motivation und Hintergrund

Die übliche Charakterisierung einer Solarzelle besteht in der Bestimmung ihrer jU -Kennlinie unter dem normierten Spektrum eines Solarsimulators. Die so erzielten Resultate ermöglichen eine gute Vergleichbarkeit der Wirkungsgrade verschiedener Bauteile untereinander, sie liefern jedoch nur in begrenztem Umfang Informationen darüber, wie dieser Wirkungsgrad zustande kommt. Genauer gesagt, handelt es sich bei dem Ergebnis um einen über die gesamte Zellfläche gemittelten Wert: Dadurch kann eine Solarzelle mit einer homogen mittelmäßigen Architektur gleichwertig zu einer Solarzelle erscheinen, die lokal sehr gut und lokal sehr schlecht funktioniert. Es kann nicht zwischen Leistungseinbußen aufgrund von Materialeigenschaften und Leistungseinbußen aufgrund von Prozessfehlern unterschieden werden. Für die Detektion lokaler Defekte können unterschiedliche Charakterisierungstechniken verwendet werden. Drei davon, die - ähnlich der Messung unter dem Solarsimulator - die optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen ansprechen, wurden im Rahmen dieser Arbeit bzw. der betreuten studentischen Arbeiten am LTI etabliert: Christoph Füllner beschäftigte sich in seiner Bachelorarbeit mit dem Aufbau eines DLIT-Messplatzes (DLIT: *dark lock-in thermography*)⁹⁹, Marcel Delhougne führte im Rahmen seiner Masterarbeit die Inbetriebnahme eines EL-Messplatzes (EL: Elektrolumineszenz) durch¹⁰⁰ und Adam Hochstuhl baute im

Rahmen seiner Bachelorarbeit und der folgenden Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft einen LBIC-Messplatz (LBIC: *light beam induced current*) auf¹⁰¹.

Bei den ersten beiden Methoden handelt es sich um bildgebende Verfahren: Mit Hilfe von (N)IR-Kameras wird die Strahlung aufgenommen, die eine Solarzelle abgibt, wenn sie an eine externe Stromquelle angeschlossen wird. In beiden Fällen wurden zu diesem Zweck kommerziell erhältliche Systeme inklusive passender Softwareumgebungen erworben. Beide Kamerasysteme können Bildgrößen von 640×512 Pixeln aufnehmen, wobei die Kamerachips gekühlt werden, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf einem möglichst guten Niveau zu halten.

In den gut funktionierenden Teilen der Solarzelle kommt es zu einer strahlenden Rekombination der induzierten Ladungsträger und damit zu Elektrolumineszenz; die Energie der emittierten Strahlung wird durch den Unterschied zwischen E_{HOMO} des Donators und E_{LUMO} des Akzeptors definiert und entspricht einer Wellenlänge im NIR-Bereich. Die eingesetzte Kamera (SWIR InGaAs deep cooled camera system, Photonic Science Ltd) verfügt über eine Quanteneffizienz größer 70% im Wellenlängenbereich von 950 bis 1700 nm, sodass sie diese Energien gut verarbeiten kann. Im Falle einer gut funktionierenden Solarzelle ergibt sich ein homogenes Elektrolumineszenzsignal über die aktive Fläche, lokale Defekte erscheinen als dunkle Bereiche.

Im Gegensatz dazu detektiert die DLIT-Kamera (ImageIR 8310, InfraTec GmbH) abgestrahlte thermische Wärme, also Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von 2000 bis 5500 nm. Diese Wärme entsteht als thermische Verlustleistung in der Solarzelle und sorgt für eine leichte Erwärmung der gesamten aktiven Fläche, spezielle Defekte (z.B. Kurzschlüsse zwischen den Elektroden) treten als deutlich hellere Bereiche in Erscheinung. In dieser Hinsicht verhalten sich die Ergebnisse aus EL- und DLIT-Messungen folglich komplementär.

Aufgrund ihrer bildgebenden Natur verfügen beide Methoden über die gleichen Vor- und Nachteile bezüglich Messdauer und -präzision: Die Messdauer ist relativ kurz, da sämtliche Pixel der eingesetzten Kamera parallel arbeiten. Eine einzelne Messung dauert daher einige Sekunden bis maximal Minuten. Die Auflösung ist durch die Größe der Pixel und die Vergrößerung des eingesetzten Objektivs begrenzt, außerdem kann nur ein Probenanteil mit hoher Auflösung oder die gesamte Probe mit niedrigerer Auflösung aufgenommen werden.

Das dritte angesprochene System weicht in mehreren Punkten von diesen beiden Systemen ab: Wird bei den EL- und DLIT-Messungen jeweils die ganze Probe elektrisch angeregt und das resultierende optische Signal orts aufgelöst gemessen, so wird bei einer LBIC-Messung die Probe mit Hilfe eines dünnen Lichtstrahls lokal optisch angeregt und das so erzeugte elektrische Signal gemessen. Die Probe wird dabei unter dem Lichtstrahl bewegt, sodass sie Punkt für Punkt vermessen wird. Die Auflösung ist somit unabhängig von den Dimensionen der untersuchten Solarzelle, aber abhängig von der Schrittweite der Bewegung und dem Durchmesser des einfallenden Lichtstrahls. Durch die serielle Signalverarbeitung kann die Messdauer den Bereich einiger Stunden oder Tage erreichen.

Da die kommerziell erhältlichen LBIC-Systeme nicht in allen Punkten den gestellten Ansprüchen genügen, wurde an dieser Stelle beschlossen, ein eigenes System aufzubauen.

7.2 LBIC-Messplatz - Aufbau und Kenngrößen

Der Aufbau des LBIC-Messplatzes lässt sich in drei Bereiche unterteilen: Einrichtung der Hardware, Programmierung der Messsoftware und Charakterisierung des Systems, d.h. Identifizierung sinnvoller Messbereiche.

LBIC-Messplatz - Hardware

Prinzipiell steht die LBIC-Messung der orts aufgelösten Messung unter dem Solarsimulator sehr nahe, wie sie in Kapitel 4 zur Vermessung der Solarzellen mit keilförmigen Absorberschichten genutzt wurde. Während jene Messmethode allerdings ein Auflösungsvermögen im mm-Bereich hat, sollten mit einem LBIC-Messplatz deutlich kleinere Strukturen detektiert werden können. In seiner einfachsten Form muss ein LBIC-Messplatz daher aus einer Lichtquelle mit einem geringen Strahldurchmesser, einer Positioniereinheit für relative Bewegungen von Lichtquelle und Prüfling sowie einer Auswerteeinheit für das erzeugte Stromsignal bestehen.

Zusätzlich wurden im Rahmen der Konzeption des LBIC-Messplatzes die folgenden Randbedingungen definiert:

- Integration in eine Handschuhbox
- Charakterisierung unterschiedlicher Solarzellenflächen von $0,3 \times 0,3$ bis $10 \times 10 \text{ cm}^2$
- Charakterisierung der individuellen Subzellen in einer Tandem-Architektur

Um die Integration eines Messplatzes in eine Handschuhbox zu ermöglichen, müssen die Ausmaße des Systems passend gewählt werden: Die Dimensionen des Messplatzes sind durch die typische Innenhöhe einer Handschuhbox auf maximal 90 cm begrenzt; die Tiefe des Systems sollte 50 cm nicht überschreiten, sodass eine Justage des Systems in der Handschuhbox möglich ist. Während ein optisches System üblicherweise so aufgebaut wird, dass der optische Pfad in einer horizontalen Ebene liegt, würden die dabei resultierenden Ausmaße des Systems die genannten 50 cm deutlich überschreiten. Es wurde daher entschieden, den optischen Strahlengang vertikal aufzubauen. Entsprechend besteht der LBIC-Messplatz aus einer Grundplatte mit den Maßen $75 \times 45 \text{ cm}^2$ sowie einer senkrecht darauf angebrachten Platte ($75 \times 75 \text{ cm}^2$, 25 cm Abstand zur Vorderkante der Grundplatte), auf der die einzelnen Bauteile montiert werden. Der komplette Aufbau wurde zum Schutz der Personen vor den verwendeten Strahlungsquellen derart eingehaust, dass sich ein Quader mit den Abmessungen $75 \times 45 \times 76,3 \text{ cm}^3$ ($l \times b \times d$) bildet. Die Höhe des Quaders d enthält dabei die Dicke der Grundplatte.

Die Charakterisierung unterschiedlicher Solarzellenflächen verfolgt unterschiedliche Ziele: Eine Architektur, die auf kleiner Fläche viele lokale Defekte aufweist, wird selten auf größeren Flächen appliziert werden. Daraus folgt, dass unterschiedliche Solarzellengrößen mit unterschiedlichen Auflösungen vermessen werden. Um den Durchmesser des einfallenden Lichtstrahls variieren zu können, stehen Mikroskopobjektive mit unterschiedlichen Vergrößerun-

gen zur Verfügung. Damit die dabei auf der Solarzelle eintreffende Intensität konstant gehalten werden kann, wird ein variabler Neutraldichtefilter eingesetzt.

Die Charakterisierung der individuellen Subzellen einer Tandem-Architektur folgt dem Messprinzip des *EQE*-Messplatzes (Abschnitt 3.2): Durch eine konstante monochromatische Beleuchtung einer bestimmten Wellenlänge wird eine der beiden Subzellen gesättigt, woraufhin die zweite Subzelle für die gesamte Solarzelle strombegrenzend wird. Um zwischen dem durch die konstante Beleuchtung erzeugten Strom und dem gewünschten Messsignal unterscheiden zu können, wird ein optischer Zerhacker in Kombination mit einem Trägerfrequenzverstärker genutzt: Durch den Zerhacker wird der einfallende Messstrahl von seiner konstanten in eine gepulste Form überführt. In der Folge erzeugt die Solarzelle ein moduliertes Stromsignal, das durch die konstante Beleuchtung auch im durch den Messstrahl unbeleuchteten Fall nie ganz auf Null zurückgeht. Der Verstärker filtert den konstanten Beitrag aus dem Stromsignal heraus, sodass der durch den Messstrahl erzeugte Stromanteil zurückbleibt. Durch den Einsatz passender Wellenlängen können daher die Subzellen einer Tandem-Architektur getrennt voneinander vermessen werden.

In Abbildung 7.1 ist der komplette Messaufbau grafisch dargestellt. Die Kennzeichnung der einzelnen Baugruppen entspricht dabei den Bezeichnungen der Tabelle 7.1. Die Tabelle enthält neben einer Kurzzusammenfassung ihrer wichtigsten Funktionen auch die zugehörigen Hersteller und Artikelnummern.

Aufbauend auf den Merkmalen, die in den vergangenen Absätzen behandelt wurden, ergibt sich der folgende Ablauf im Rahmen einer Messung:

Ein HeNe-Laser ($\lambda = 543 \text{ nm}$, Ausgangsleistung $P_{\text{out}} = 2 \text{ mW}$, zufällig polarisiertes Licht) ist mit Hilfe eines passenden Halters (1.) auf der vertikal ausgerichteten Platte montiert, sodass er sein Licht nach oben abgibt. Der effektive Strahldurchmesser des Lasers beträgt $0,83 \text{ mm}$. Dabei ist der effektive Strahl eines gaußschen Strahlenbündels derart definiert, dass er $86,5\%$ ($= 1/e^2$) der gesamten Leistung des Strahlenbündels enthält. Über den Halter kann der Laser so ausgerichtet werden, dass der Strahl nacheinander auf zwei runde Zerodurspiegel (2.) trifft, an denen er jeweils im rechten Winkel abgelenkt wird. Nach dem zweiten Spiegel verläuft der Strahlengang somit antiparallel zur Orientierung des Lasers. In diesem Bereich wird der Lichtstrahl erst durch einen optischen Zerhacker (3.), dann durch einen variablen Neutraldichtefilter (4.) geführt. Wie in der Zeichnung dargestellt, besteht der Zerhacker aus einem Rad mit regelmäßigen offenen und geschlossenen Flächen. Rotiert er mit einer festen Frequenz, wandelt er den ankommenden konstanten Lichtstrahl in ein gepulstes Signal um. Der Neutraldichtefilter besteht aus 10 einzelnen Feldern mit unterschiedlichen Transmissionsgraden (Transmission von $0,01 - 91\%$) und kann dazu genutzt werden, die Intensität des einkommenden Lichtstrahls zu begrenzen. Anschließend wird der Strahl durch ein Mikroskopobjektiv fokussiert (5.). Für die Fokussierung stehen drei unterschiedliche Objektive ($4\times$, $25\times$, $100\times$) zur Verfügung. Um den Aufbau zwischen den Messungen möglichst unberührt zu lassen, sind diese drei Objektive in einem Objektivrevolver montiert. Durch Verdrehen des Revolvers kann zwischen den einzelnen Vergrößerungen gewechselt werden; der vierte Objektivplatz ist unbesetzt, sodass auch der unfokussierte Strahl eingesetzt werden kann.

Da die Fokusslänge (und damit der Arbeitsabstand) vom eingesetzten Objektiv abhängig ist, ist der Revolver auf einem Lineartisch montiert. Über eine Mikrometerschraube kann dieser Tisch bewegt und so der Lichtstrahl auf der darunter platzierten Solarzelle fokussiert werden (auch 5.). Wenn die Solarzelle sich im Fokus des verwendeten Objektivs befindet, ist der daran messbare Strom minimal (je kleiner die bestrahlte Fläche bei konstantem Lichtstrom ist, desto höher ist die lokale Ladungsträgerdichte und somit die Rekombinationsrate, desto kleiner folglich der extrahierbare Strom). Die Solarzelle wird mit Hilfe einer Kontaktstation positioniert und kontaktiert (6.). Die Kontaktstation ist auf zwei übereinander montierten Lineartischen befestigt (7.), sodass die Solarzelle relativ zum Strahlengang in x- und y-Richtung bewegt und so Punkt für Punkt vermessen werden kann. Die reproduzierbare Genauigkeit der eingesetzten automatischen Lineartische liegt dabei im einstelligen μm -Bereich.

Als zusätzliche Bauteile können zwei Hochleistungs-LEDs ($\lambda = 470$ bzw. 740 nm, Ausgangsleistung $P_{\text{out}} = 2$ mW zufällig polarisierten Lichts) genutzt werden. Diese können entweder vor dem optischen Zerhacker in den Strahlengang eingebracht oder so positioniert werden, dass sie unterhalb der Objektive die gesamte Solarzelle beleuchten (8.). Im ersteren Fall bilden sie alternative Wellenlängen zur Vermessung der Solarzellen, im letzteren Fall können sie zur Sättigung einer Subzelle in einer Tandem-Architektur eingesetzt werden (s.o.). Werden sie als Alternative zum Laserlicht eingesetzt, sinkt das Auflösungsvermögen allerdings durch die schlechter Kollimation des Lichts ab.

Drei der bisher angesprochenen Bauteile benötigen eine externe Energieversorgung: Das Vorschaltgerät (A.) stellt die Energie für die Versorgung des Lasers bereit. Das Kontrollgerät für die LEDs (E.) gewährleistet zusätzlich die Kommunikation mit dem Messrechner; so ist es möglich, die Intensität der beiden LEDs per Software zu steuern. Das Kontrollgerät des optischen Zerhackers (B.) dient als Justageeinheit für dessen Rotationsgeschwindigkeit. Ein Transimpedanzverstärker (C.) nimmt das Stromsignal der Solarzelle auf, wandelt es in ein äquivalentes Spannungssignal um und verstärkt es dabei. Durch neun unterschiedliche Betriebsbereiche kann er dabei Stromsignale zwischen 1 pA und 10 mA aufnehmen; das Ausgangssignal liegt im Bereich ± 2 V. Die ausgehende Spannung wird an einen Trägerfrequenzverstärker (D.) übergeben. Dieser erzeugt intern ein sinusförmiges Signal mit der Frequenz, die ihm von dem optischen Zerhacker vorgegeben wird. Durch eine Multiplikation dieser Sinusfunktion mit dem Messsignal aus dem Transimpedanzverstärker werden die Gleichstromanteile aus dem Messsignal herausgemittelt; übrig bleibt das Signal, das durch den gepulsten Messstrahl in der Solarzelle erzeugt wurde.

LBIC-Messplatz - Software

Die Software des LBIC-Messplatzes ist bereits sehr detailliert in Adam Hochstuhls Bachelorarbeit beschrieben worden¹⁰¹. Anschließend wurde die Software in einigen Punkten modifiziert, um zusätzliche Anforderungen zu erfüllen. Daher soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die Möglichkeiten der Software gegeben werden.

Tabelle 7.1: Diese Tabelle enthält die einzelnen Bauteile des LBIC-Messplatzes. Hierbei sind mechanische und optische Bauteile (1.-8.) zusammengefasst, da sie zusammen den optischen Strahlengang des Messplatzes bilden. Die elektronischen Bauteile (A.-E.) sorgen für den Betrieb der optischen Geräte sowie für die Kommunikation mit dem Messrechner.

Bezeichnung	Hersteller	Artikelnr.	Funktion
1. HeNe-Laser	Newport	R-30972	Primäre Lichtquelle ($\lambda = 543 \text{ nm}$, $d_{\text{eff}} = 0,83 \text{ mm}$, $P_{\text{out}} = 2 \text{ mW}$)
Laserhalterung	Newport	ULM	Befestigung und Ausrichtung des HeNe-Lasers
2. Spiegel	Newport	10Z20BD.2	Strahlumlenkung
3. Zerhacker	Thorlabs	MC2000EC	Umwandlung des konstanten in einen gepulsten Lichtstrahl
4. ND-Filter	Thorlabs	NDC100S4M	Neutraldichtefilter zur Reduzierung der Lichtintensität
5. Objektive	Edmund Optics	36131 + 36134 + 38339	Fokussierung des Lichtstrahls ($4\times$, $20\times$, $100\times$)
Objektivrevolver	Thorlabs	OT1	Wechsel der Mikroskopobjektive
Lineartisch	Newport	M-443 + SM-50	Justage der Objektivhöhe
Kontaktstation	Eigenbau	—	Positionierung und Kontaktierung der Probe
7. Lineartische	Thorlabs	LTS150/M	Bewegung der Probe relativ zum Lichtstrahl
8. LED, blau	Mightex	LCS-0470-03-11	Alternative Lichtquelle ($\lambda = 470 \text{ nm}$, $N_A = 11 \text{ mm}$, $P_{\text{out}} = 0,2 \text{ W}$)
LED, rot	Mightex	LCS-0740-03-11	Alternative Lichtquelle ($\lambda = 740 \text{ nm}$, $N_A = 11 \text{ mm}$, $P_{\text{out}} = 0,2 \text{ W}$)
A. HeNe-Laser	Newport	R-30972	Energieversorgung des HeNe-Lasers
B. Zerhacker	Thorlabs	MC2000EC	Energieversorgung und Controller des optischen Zerhackers
C. TI-Verstärker	Melles-Griot	CVI 13AMP003/A	Verstärkung und Umwandlung von Strom in Spannung
D. TF-Verstärker	Anfatec	USB LockIn 250	Befreiung des Messsignals von konstanten Störeinflüssen
E. LED-Kontroller	Mightex	LCS-MA02-U	2-Kanal-Controller zur parallelen Bedienung beider LEDs

λ : Wellenlänge; d_{eff} : effektiver Strahldurchmesser; P_{out} : Ausgangsleistung der Strahlquelle; N_A : numerische Apertur

Allgemein handelt es sich bei der LBIC-Software um ein LabVIEW-Interface. Es erlaubt die Kontrolle einzelner Teile des Messplatzes, namentlich der automatischen Lineartische, des Trägerfrequenzverstärkers sowie der LEDs. Während einer Messung werden Datentriples aus x -Koordinate, y -Koordinate und äquivalentem Spannungssignal protokolliert und in Form einer Matrix gespeichert. Zusätzlich erlaubt es die Software, die manuell eingestellten Parameter (z.B. Messbereich des Transimpedanzverstärkers oder den Transmissionsgrad des ND-Filters) auszuwählen, sodass sie dem Messprotokoll hinzugefügt werden können.

Einzugebende Parameter für eine Messung sind eine Startkoordinate der Form (x_0, y_0) , die Länge des Messbereichs für beide Dimensionen (x bzw. y) sowie die Schrittweite, die die Lineartische zwischen zwei Messpunkten zurücklegen (Δx bzw. Δy). Des Weiteren besteht die Möglichkeit, eine Messung automatisiert mehrfach hintereinander auszuführen, z.B. um sich die Degradation einer Solarzelle anzuschauen. Schließlich gibt es drei verschiedene Messmodi, die sich in der Aufnahme der Messwerte leicht unterscheiden:

1. „*Step*“: In diesem Modus werden alle Befehle nacheinander abgearbeitet: Erst verfährt ein Lineartisch, es wird ein Stromwert aufgenommen, der Lineartisch verfährt, es folgt ein zweiter Stromwert... Erreicht der erste Lineartisch das Ende seines Messbereichs, verfährt der zweite Tisch um eine Schrittweite und der erste Lineartisch bewegt sich in Richtung seines Ausgangspunkts. Der Vorteil dieses Modus liegt in seiner Robustheit, als nachteilig erweist sich die benötigte Messdauer durch die streng serielle Schrittfolge, insbesondere müssen die Lineartische zwischen jedem Messpunkt beschleunigt und abgebremst werden.
2. „*Continuos*“: In diesem Modus wird ein Lineartisch erst auf eine bestimmte Geschwindigkeit v beschleunigt, dann werden über feste Zeitintervalle $dt = dx/v$ integrierte Stromwerte aufgenommen. Die Zeitintervalle können aufgrund der Funktionsweise des Trägerfrequenzverstärkers dabei nicht beliebig klein gewählt werden. Aus der bekannten Geschwindigkeit und der Dauer des Zeitintervalls können zu einer bestimmten Position zugehörige Messwerte rekonstruiert werden. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in einer verkürzten Messdauer, allerdings ist das Auflösungsvermögen reduziert: Vor allem bei hohen Auflösungen wirken die so gewonnen Messergebnisse „verwaschener“ als die Aufnahmen im „*Step*“-Modus.
3. „*Get Position*“: Hierbei handelt es sich um eine Abwandlung des „*Step*“-Modus; die Befehlskette wird wiederum streng seriell abgearbeitet, jedoch bewegt sich die Probe nun spiralförmig unter dem Lichtstrahl. Dies erweist sich dann als vorteilhaft, wenn keine komplette Aufnahme der Probe gemacht, sondern lediglich deren aktive Fläche bestimmt werden soll. Beispielsweise kann eine schnelle Messung mit einer groben Auflösung gewählt werden, um die Eckpunkte der aktiven Fläche zu bestimmen und anschließend diesen reduzierten Bereich mit hoher Auflösung abzufahren. Da in solchen Fällen nur die Eckpunkte der aktiven Fläche von Interesse sind, kann durch eine entsprechende Abbruchbedingung die Messung automatisch gestoppt werden.

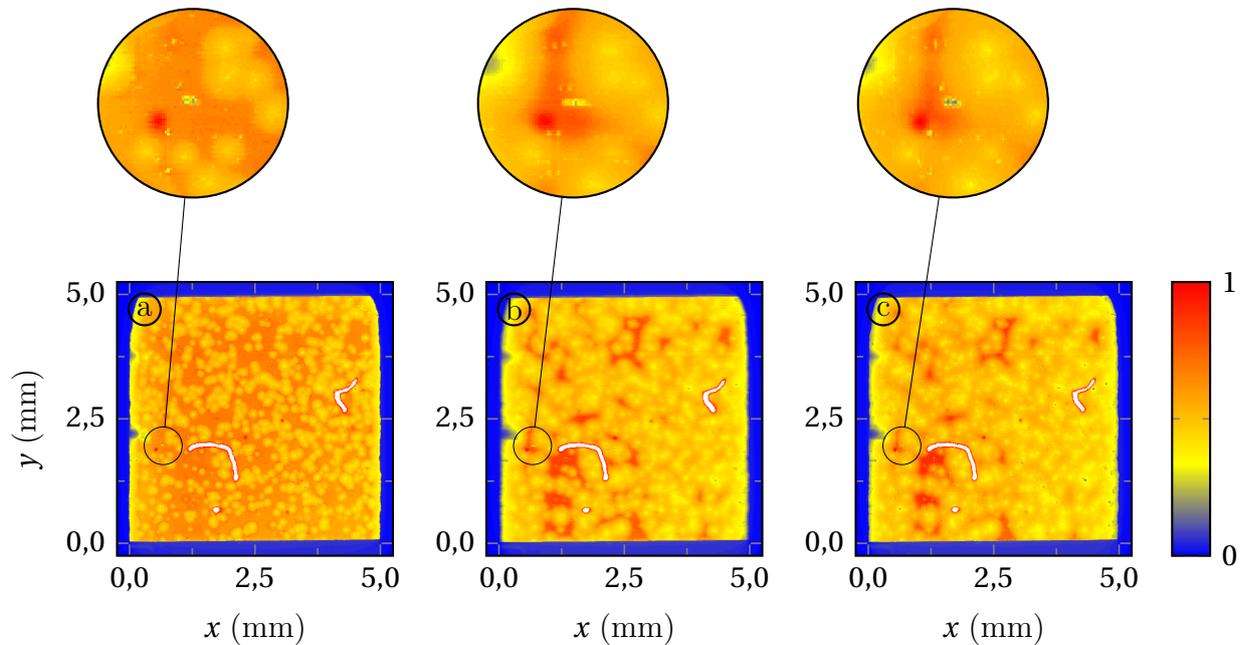


Abbildung 7.2: Im direkten Vergleich zeigt sich, dass die Auflösung des „*Continuos*“-Modus (b) eine leicht schlechtere Auflösung aufweist als „*Step*“-Modus (a) und „*Get-Position*“-Modus (c). Gut erkennbar ist in den Darstellungen die Degradation der Solarzelle durch die ambiente Atmosphäre (zwischen Messung a und b lagen etwa 230 h, zwischen b und c etwa 140 h): Zum Rand hin nimmt der Strom mit der Zeit ab, es entstehen vermehrt lokale Defekte.

In jedem Fall kann die Messung über einen zuschaltbaren Graphen mitverfolgt werden, der sich in regelmäßigen Abständen aktualisiert.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen Messmodi sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine invertierte Solarzelle mit einer Absorberschicht aus PCDTBT:PC₇₁BM. Deutlich zu sehen ist, dass der „*Continuos*“-Modus bei der verwendeten Schrittweite von 10 µm eine unschärfere Darstellung liefert, sowohl im Vergleich mit der zuvor aufgenommenen Messung im „*Step*“-Modus als auch mit der später aufgenommenen Messung im „*Get Position*“-Modus. Die Resultate der anderen beiden Modi sind in dieser Hinsicht vergleichbar, durch die Degradation der Solarzelle (zwischen beiden Messungen liegen etwa 10 Tage, die die Solarzelle ungeschützt in normaler Atmosphäre verbracht hat) nahm der Photostrom im Randbereich ab und es bildeten sich lokale Defekte aus.

Sinnvolle Messbereiche

Die Eingabemaske des LBIC-Messplatzes sorgt dafür, dass das Messergebnis in rechteckiger Form vorliegt. Die Dauer einer Messung ist dabei linear abhängig von der Anzahl der einzelnen Messpunkte, die Anzahl der Messpunkte ergibt sich aus der zu vermessenden Fläche und der Schrittweite aufeinanderfolgender Messungen. Da Länge und Breite eines Substrates in diesem Zusammenhang gleichberechtigte Größen sind, wird die Schrittweite in x- und y-Richtung üblicherweise gleich gewählt. Für die Messdauer folgt daher:

$$t \propto \frac{1}{\Delta x \cdot \Delta y} = \left(\frac{1}{\Delta x} \right)^2 \quad (7.1)$$

Um eine zeiteffiziente Messung durchzuführen, ist eine sorgfältige Wahl der Schrittweite unabdingbar. Im Idealfall stimmt die Schrittweite der Messung mit dem Auflösungsvermögen des Messplatzes überein. Für reproduzierbare Messungen ist dieses abhängig von der minimalen wiederholbaren Schrittweite der automatischen Lineartische ($10\ \mu\text{m}$) und dem Durchmesser des verwendeten Lichtstrahls. Zusätzlich kann die Größe der zu erwartenden Strukturen auf der Probe berücksichtigt werden.

Zur regelmäßigen Charakterisierung des einfallenden Lichtstrahls werden zwei Geräte genutzt: Der effektive Strahldurchmesser wird mit einer Strahlkamera (LaserCam-HR II, Coherent Incorporated) bestimmt. Mit Hilfe eines Leistungssensors (PowerMax USB - UV/VIS Quantum Power Sensor, Coherent Incorporated) wird die Leistung des einfallenden Lichts bestimmt. Zusätzlich können mit dieser Messung die Transmissionswerte des ND-Filterrads verifiziert werden.

Die derart bestimmten Werte sind in Tabelle 7.2 angegeben. Die Leistung des Lichtstrahls ist unabhängig von der gewählten Fokussierung, sie liegt für LEDs und Laser in einem ähnlichen Bereich. Es zeigt sich, dass die 4 \times -fokussierten LEDs und der unfokussierte Laser bezüglich ihres Strahldurchmessers auf einem Niveau liegen. Eine Vermessung der unfokussierten LEDs ist nicht möglich, da die sich ergebenden Strahldurchmesser den maximalen Messbereich deutlich überschreiten. Eine Vermessung des 20 \times -fokussierten Laserstrahls ist ebenfalls nicht möglich, weil aufgrund des geringen Arbeitsabstandes zwischen Objektiv und Strahlkamera eine mechanische Beschädigung der Kamera nicht ausgeschlossen werden kann. Da sich zwischen dem 4 \times - und dem 20 \times -fokussierten Strahl der LEDs ein Faktor 4,1 ergibt, kann der Strahldurchmesser des 20 \times -fokussierten Laserstrahls auf etwa $10\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass inaktive Bereiche mit einer Ausdehnung von $10\ \mu\text{m}$ auf den Messbildern eindeutig identifiziert werden können. $5\ \mu\text{m}$ breite Strukturen sind noch erkennbar, der Photostrom geht hierbei jedoch nicht mehr auf Null zurück (neben dem inaktiven Bereich wird immer noch ein gewisser aktiver Bereich bestrahlt).

Tabelle 7.2: Das Auflösungsvermögen des LBIC-Messplatzes liegt auf dem Niveau des effektiven Strahldurchmessers (d_{eff}) der verwendeten Lichtquelle. Dabei ist die optische Leistung (P_{out}) der verwendeten Quellen vergleichbar, solange die LEDs mit maximalem Strom betrieben werden (I_{ein} : Ansteuerstrom der LED). Der effektive Strahldurchmesser des unfokussierten Lasers hat einen ähnlichen Wert wie der der 4 \times -fokussierten LEDs. Mit Hilfe des ND-Filters lassen sich daher vergleichbare Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen (λ) durchführen.

Quelle	λ (nm)	I_{ein} (mA)	P_{out} (mW)	Objektiv	d_{eff} (μm)
Laser	543	–	1104	–	1143
				4x	40
LED	470	1000	1245	4x	964
				20x	235
LED	740	1000	506	4x	1126
				20x	277

Zur definierten Erzeugung derart kleiner inaktiver Bereiche wurde das fs-Lasersystem herangezogen^{100,101}.

Im Vergleich zeigt sich, dass beim Einsatz des 4×- oder 20×-Objektivs der Strahldurchmesser noch die begrenzende Größe für das Auflösungsvermögen des Messplatzes ist. Dabei liegt der Strahldurchmesser bei der Kombination von Laser und 20×-Objektiv allerdings in der Größenordnung der minimal wiederholbaren Schrittweite der automatischen Lineartische, sodass eine weitere Fokussierung des Strahls zu Messartefakten durch die Bewegung der Lineartische führen dürfte. Zusammenfassend ist der Einsatz des Messplatzes für Strukturgrößen ab 10 µm sinnvoll.

7.3 Schichtdickenmessungen per LBIC

Die bisherige Darstellung des LBIC-Messplatzes bzw. der -Messmethode könnte den Eindruck erwecken, dass es sich dabei um ein quasi-binäres System handelt: Ein beleuchteter Punkt funktioniert entweder oder nicht. Der erste Einsatz dieser Messmethode geht jedoch in das Jahr 1951 zurück, in dem Goucher et al. auf diese Weise die Lebenszeiten von Ladungsträgern in einem Germanium-Kristall untersuchten¹⁰². Durose et al. skizzierten in ihrer Zusammenfassung aus dem Jahre 2004, wie sich die Messmethodik über die Jahre hinweg gewandelt hat¹⁰³. Dabei gibt es Veränderungen, die sich durch technischen Fortschritt erklären lassen (z.B. verbessertes Auflösungsvermögen oder höhere Messgeschwindigkeiten), und Veränderungen, die durch die Anwendung der Messmethode auf neue Materialsysteme hinzukamen. Im Bereich der organischen Photovoltaik hat sich die LBIC-Messung zu einem gern genutzten Werkzeug gewandelt, um (teilweise in Kombination mit anderen Messmethoden) Defekte in Solarzellen zu detektieren¹⁰⁴, die aktiven Flächen der Solarzellen genau zu bestimmen⁶⁵ oder einzelne Solarzellen in Modulen zu vermessen¹⁰⁵. In der Zwischenzeit wurde auch eine Methode vorgestellt, wie LBIC-Messungen ohne mechanische Kontaktierung durchgeführt werden können, sodass eine Integration der Messmethode direkt in die Rolle-zu-Rolle-Prozessierung möglich wird¹⁰⁶.

Bereits während erster Experimente mit unterschiedlichen Wellenlängen am vorgestellten Setup fiel auf, dass sich das Messergebnis in Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge nicht nur in absoluten Werten änderte, sondern sich vielmehr auch die relativen Werte auf dem Substrat gegeneinander verschoben. Der Quotient beider Messungen ergibt daher keinen konstanten Wert¹⁰¹. Kästner et al. konnten demonstrieren, dass durch ähnliche „differentielle LBIC-Messungen“ die Phasenseparation in grob durchmischten Absorberschichten sichtbar gemacht werden kann¹⁰⁷. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob Messungen mit unterschiedlichen Wellenlängen derart kombiniert werden können, dass sie Informationen über die Dicke der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle liefern.

Als Architektur für diese Versuche wird eine invertierte Einzelzelle gewählt. Entsprechend besteht der Schichtstapel aus ITO - ZnO - Absorber - MoO_x - Ag. Um die generelle An-

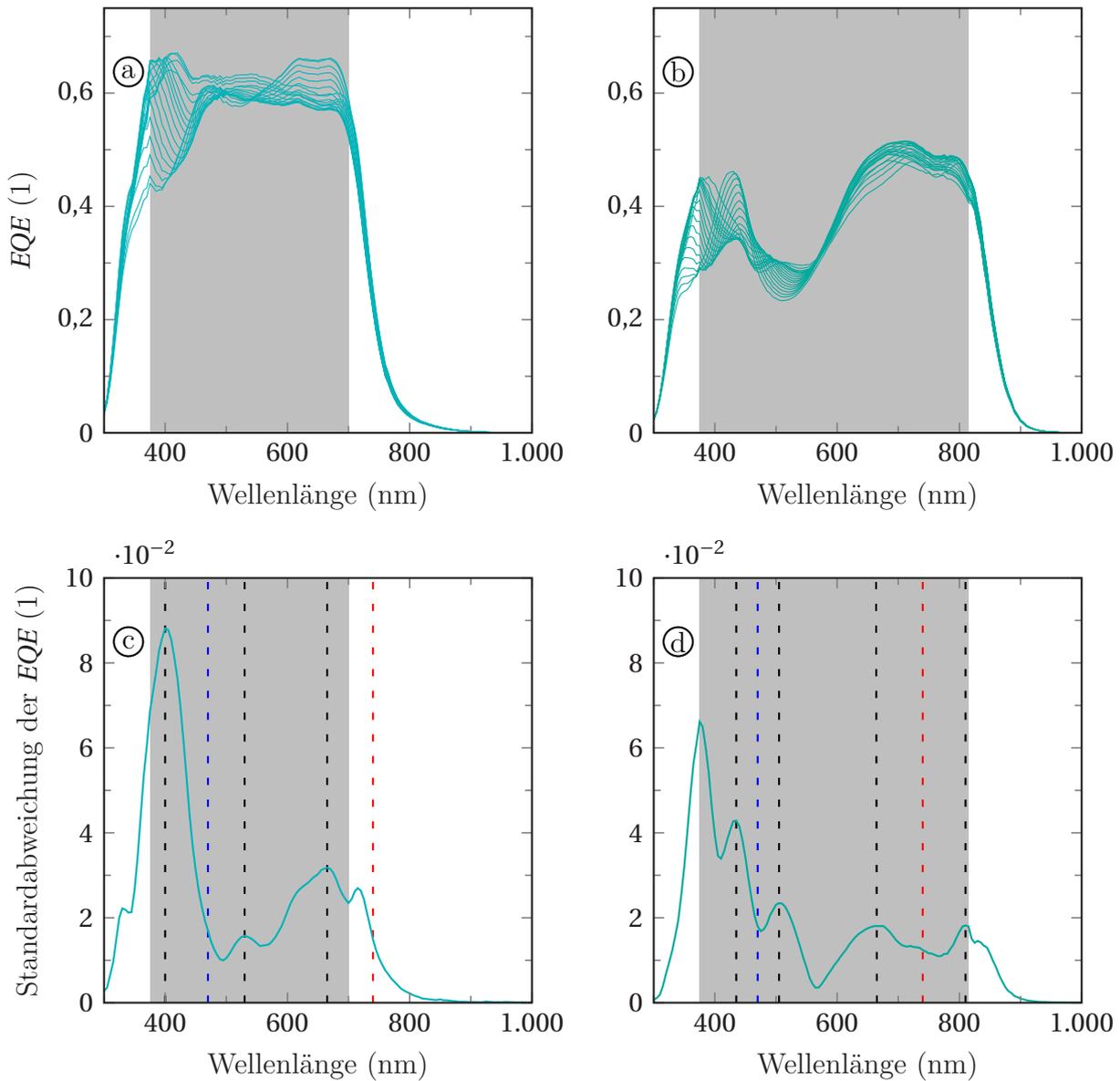


Abbildung 7.3: Für Einzel-Solarzellen ändert sich die *EQE* mit der verwendeten Absorberschichtdicke (a: PTB7:PC₇₁BM, b: PDTP-DFBT:PC₆₁BM). Im grau hinterlegten Bereich ergeben sich sowohl Wellenlängen, für die die *EQE* unabhängig von der Schichtdicke des Absorbermaterials ist, als auch Wellenlängen, für die Kurvenscharen weit auffächern. Durch die Betrachtung der Standardabweichungen (c,d) können die Wellenlängen identifiziert werden, an denen die Kurvenscharen sich maximal auffächern (schwarze gestrichelte Linien). Die farbige gestrichelten Linien symbolisieren die Wellenlängen der am Messplatz vorhandenen LEDs.

wendbarkeit des Verfahrens untersuchen zu können, werden zwei unterschiedliche Absorberschichten eingesetzt (PTB7:PC₇₁BM bzw. PDTP-DFBT:PC₆₁BM).

In einem ersten Schritt wird bestimmt, wie sich der Photostrom einer Solarzelle in Abhängigkeit der eingestrahlt Wellenlänge und der Dicke der aktiven Schicht verändert. Dazu werden auf dem Substratlayout O1D Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht aufgetragen, wie es in Kapitel 4 bereits geschehen ist. Da in diesem Fall die Veränderungen des Photostroms über einen möglichst weiten Schichtdickenbereich untersucht werden sollten, wurde die aktive Schicht mit gegenüber Kapitel 4 veränderten Parametern appliziert (Tab. B.2). Unter Benutzung der schlitzförmigen Schattenmaske und der automatischen Lineartische,

die unter dem Solarsimulator genutzt wurden, wurden die Solarzellen orts aufgelöst unter dem *EQE*-Messplatz charakterisiert.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in den Abbildungen 7.3a und b dargestellt, wobei jede Messkurve einer anderen Schichtdicke entspricht: Für beide Absorbermaterialien zeigen sich Gebiete am Rande ihres Absorptionsbereich, in denen die Messkurven unabhängig von der Schichtdicke sehr stark ansteigen bzw. abfallen. In diesen Gebieten können bereits kleine Schwankungen der absoluten Messwerte zu starken relativen Veränderungen führen, sodass sie aus den weiteren Beobachtungen ausgeklammert werden. Zwischen diesen Gebieten ergibt sich jeweils ein breiter Bereich, in dem die *EQE* auf einem stabilen Niveau verläuft. Zur besseren Verdeutlichung ist er in den Graphen grau hinterlegt.

In den grau hinterlegten Bereichen zeigen sich Punkte, an denen sich die dargestellten Kurven schneiden, d.h. die *EQE* dieser Wellenlängen ist unabhängig von der Schichtdicke des Absorbers. Bei anderen Wellenlängen fächert sich die Kurvenschar weit auf, eine starke Abhängigkeit der Schichtdicke von der *EQE* ist gegeben.

Die Grundlage einer robusten Messmethode bilden hohe Messsignale. Daher wäre es vorteilhaft, die Wellenlängen zu identifizieren, bei denen sich die Kurvenscharen möglichst weit auffächern. Eine Möglichkeit dazu ist, die Standardabweichung über sämtliche Kurven zu bilden. Dabei ergeben sich Kurven, die mehrere lokale Maxima aufweisen (Abb. 7.3c,d). Diese lokalen Maxima sind durch schwarze, gestrichelte Linien gekennzeichnet. Zusätzlich sind die Wellenlängen der beiden am LBIC-Messplatz vorhandenen LEDs in ihren Farben rot bzw. blau aufgeführt.

Im nächsten Schritt folgt die Betrachtung der Variation der *EQE* mit der Schichtdicke des Absorbers bei festgehaltenen Wellenlängen. Die Schichtdicken der vermessenen Proben lagen dabei im Bereich von etwa 50 bis 180 nm, die Ergebnisse für die zuvor bestimmten Wellenlängen maximaler Änderung sind in den Graphen 7.4 aufgetragen. Für eine Schichtdickenbestimmung per LBIC-Messung ist eine eindeutige Beziehung zwischen der Schichtdicke und der *EQE* notwendig, ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen wäre wünschenswert. Entsprechend wird an die einzelnen Kurven ein linearer Fit angelegt, als Maß für die Güte des Fits wird der Pearson-Korrelationskoeffizient r verwendet:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (7.2)$$

Es gilt dabei, dass r immer einen Wert zwischen -1 und +1 annimmt, wobei -1 einem streng monoton fallenden, +1 einem streng monoton steigenden Zusammenhang zwischen den Messgrößen entspricht.

Für die betrachteten Wellenlängen ergeben sich die folgenden Korrelationskoeffizienten:

- PTB7:PC₇₁BM:

$$+0,94 \text{ (400 nm)} \mid +0,27 \text{ (470 nm)} \mid +0,95 \text{ (530 nm)} \mid -0,81 \text{ (665 nm)}$$

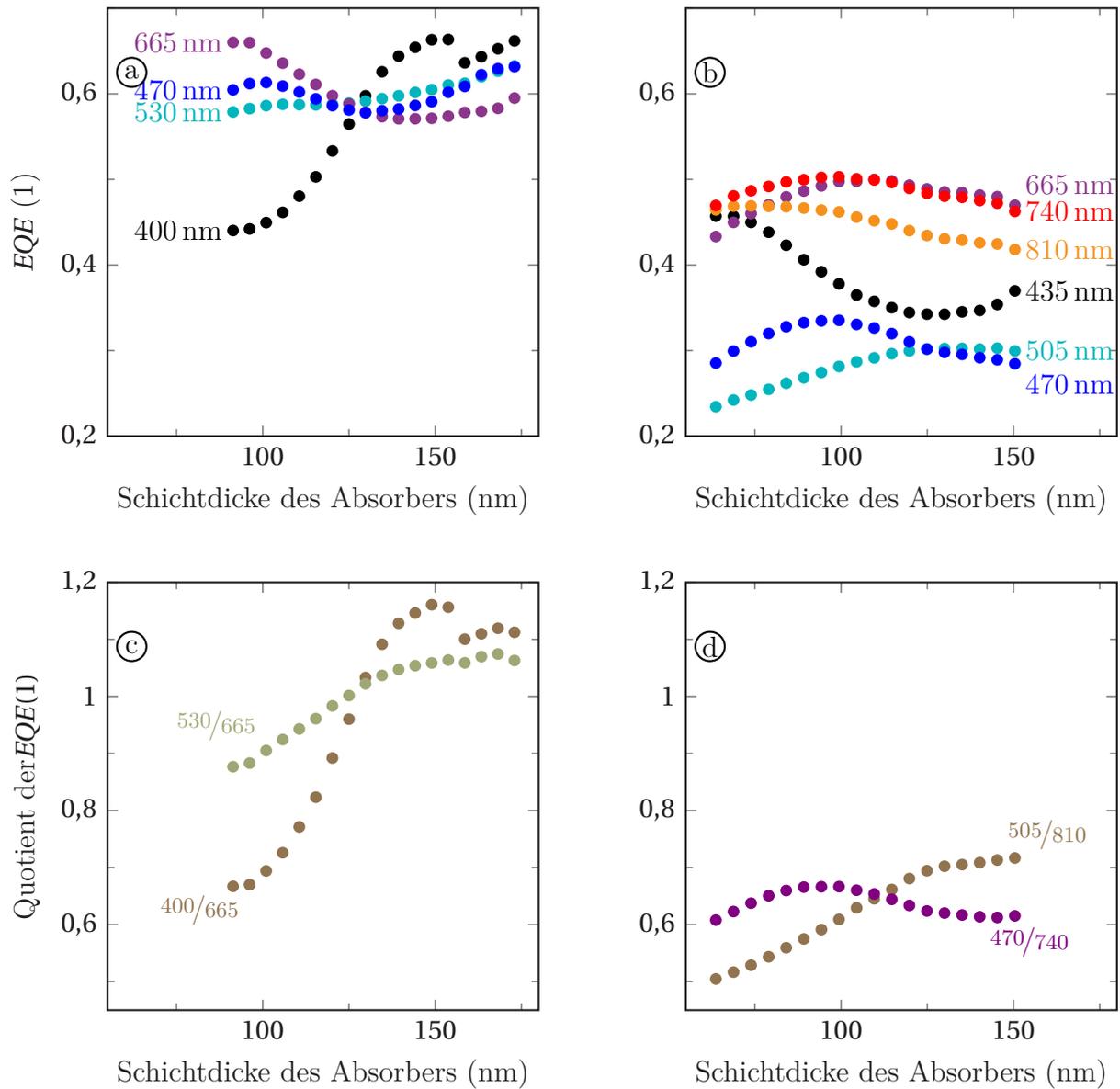


Abbildung 7.4: Bei einer Auftragung der *EQE* einer festen Wellenlänge über der Absorberschichtdicke ergeben sich verschiedene Kurvenverläufe (a: PTB7:PC₇₁BM, b: PDTP-DFBT:PC₆₁BM). Die dargestellten Wellenlängen entsprechen den Werten, bei denen zuvor eine maximale Veränderung mit der Schichtdicke festgestellt worden war. Einzelne Kurven folgen einem Verlauf, der durch eine lineare Funktion angenähert werden kann. Die Korrelation zwischen den Messgrößen erhöht sich, wenn zwei Messkuvern mit je einem positiven und einem negativen Korrelationskoeffizienten durcheinander geteilt werden (c,d).

- PDTP-DFBT:PC₆₁BM:

$$\begin{aligned}
 & -0,89 \text{ (435 nm)} \mid -0,41 \text{ (470 nm)} \mid +0,94 \text{ (505 nm)} \\
 & +0,48 \text{ (665 nm)} \mid -0,39 \text{ (740 nm)} \mid -0,96 \text{ (810 nm)}
 \end{aligned}$$

Für PTB7:PC₇₁BM ergeben sich für Wellenlängen von 400 bzw. 530 nm eine stark positive, für 665 nm eine stark negative Korrelation der Messwerte. Für PDTP-DFBT:PC₆₁BM zeigt sich eine stark positive Korrelation für 505 nm, eine stark negative Korrelation für 435 bzw. 810 nm. Eine monochromatische Vermessung einer Probe mit einer dieser fünf Wellenlängen liefert daher Informationen über die Dicke ihrer Absorberschicht. Jedoch können verschie-

dene Störeinflüsse (hohe lokale Defektdichte, Veränderung der beleuchteten Fläche durch Verkippen der Probe...) zu einer Fehlinterpretation der Messergebnisse führen. Durch die Bildung eines Quotienten zweier Messungen, die in identischer Umgebung mit unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt werden, können diese Störeinflüsse aus den Messdaten herausgemittelt werden. Eine geschickte Wahl der Wellenlängen kann das Messsignal zusätzlich verstärken: Ist die Korrelation der im Nenner stehenden Größe mit der Schichtdicke entgegengesetzt zur Korrelation der im Zähler stehenden Größe, sind Steigung über die und Korrelation mit der Schichtdicke für den Quotienten erhöht gegenüber den monochromatischen Messungen.

Aus den zuvor präsentierten Korrelationen ergeben sich damit die folgenden interessanten Quotienten:

- PTB7:PC₇₁BM:

$$+0,92 \text{ (400 nm/665 nm)} \mid +0,95 \text{ (530 nm/665 nm)}$$

- PDTP-DFBT:PC₆₁BM:

$$+0,99 \text{ (505 nm/810 nm)} \mid -0,41 \text{ (470 nm/740 nm)}$$

In drei Fällen zeigen sich sehr hohe Werte für die Korrelationskoeffizienten. Sichtbar sind diese auch in den Kurvenverläufen der Abbildung 7.4c und d. Leider gibt es keine Überschneidungen der dabei verwendeten Wellenlängen mit den am LBIC-Messplatz verfügbaren Leuchtquellen. Speziell für PTB7:PC₇₁BM gilt, dass nur eine der am Messplatz vorhandenen LEDs im Absorptionsbereich des Materials emittiert. Daher bestand nur für PDTP-DFBT:PC₆₁BM die Möglichkeit, die bis dato angestellten Überlegungen mit Hilfe von LBIC-Messungen zu verifizieren.

Zu diesem Zweck wurden Solarzellen in der bekannten invertierten Architektur hergestellt. Als Substratlayout wird das Layout S2 ausgewählt: Während auf dem kleineren Layout S1 mit dem Strahldurchmesser der LEDs von etwa 250 μm bei 20 \times -Fokussierung lediglich 12 bzw. 14 Messpunkte entlang der Solarzellendimensionen zulässt, sind es auf dem größeren

Tabelle 7.3: Durch die unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen (β_i) ergeben sich bei gleichbleibenden Prozessparametern unterschiedliche Schichtdicken (d) der Absorberschicht und dadurch Variationen in den elektrischen Kenngrößen. Für $\beta_i = 24 \text{ g/l}$ hat leider nur eine Zelle funktioniert, daher kann keine Standardabweichung angegeben werden. Der Quotient der LBIC-Messungen bei 470 und 740 nm in der letzten Spalte zeigt einen eindeutigen Zusammenhang mit der Schichtdicke.

β_i (g/l)	d (nm)	j_{sc} (mA/cm ²)	U_{OC} (V)	FF (%)	η (%)	$Q_{470/740}$ (1)
12	50	$4,8 \pm 0,2$	$0,47 \pm 0,07$	37 ± 2	$0,8 \pm 0,1$	$1,07 \pm 0,02$
18	60	$8,1 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,01$	45 ± 2	$2,5 \pm 0,2$	$1,13 \pm 0,03$
24	75	12,4	0,71	49	4,3	1,19
30	85	$12,8 \pm 0,3$	$0,71 \pm 0,01$	49 ± 1	$4,4 \pm 0,2$	$1,31 \pm 0,04$
36	95	$13,6 \pm 0,2$	$0,71 \pm 0,00$	47 ± 1	$4,6 \pm 0,1$	$1,33 \pm 0,04$

Substrat 20 pro Richtung. Auf die Fläche bezogen, ergeben sich 400 statt 168 Messpunkte. Durch unterschiedliche Feststoffkonzentrationen in der Lösung (12, 18, 24, 30 und 36 g/l) wurden bei gleichen Beschichtungsparametern Solarzellen mit unterschiedlichen Dicken der Absorberschicht hergestellt. Die genauen Beschichtungsparameter sind im Anhang in Tabelle B.3 angegeben. Bei einer Betrachtung der elektrischen Kenngrößen zeigt sich, dass ab einer Schichtdicke von 60 nm die Leerlaufspannung auf einem konstanten Niveau liegt, sodass von defektfreien Schichten ausgegangen werden kann. Die Kurzschlussstromdichte steigt zu dickeren Schichtdicken hin an, ab 95 nm sinkt jedoch der Füllfaktor ab, sodass in diesem Bereich mit einem maximalen Wirkungsgrad gerechnet werden kann.

In der letzten Spalte der Tabelle ist der Quotient der LBIC-Messungen angegeben ($Q^{470/740}$). Die Messvorschrift, die zu deren Bestimmung geführt hat, lautet folgendermaßen:

1. Nach ihrer Fertigstellung werden sämtliche Solarzellen unter dem Solarsimulator charakterisiert. Defekte Bauteile werden aussortiert, die Solarzelle mit höchster Kurzschlussstromdichte wird bestimmt.
2. Die Solarzelle mit der höchsten Kurzschlussstromdichte wird in den LBIC-Messplatz eingebaut und mit der unfokussierten blauen LED beleuchtet ($\lambda = 470 \text{ nm}$). Die Eingangsleistung der LED wird derart eingestellt, dass das Signal S_{blue} der Solarzelle gut zum Eingangsbereich des Transimpedanz-Verstärkers passt. So wird verhindert, dass dieser während der eigentlichen Messung in die Sättigung getrieben wird.
3. Das Licht der LED wird mit dem 20 \times -Objektiv fokussiert; der effektive Strahldurchmesser beträgt 235 μm .
4. Die Solarzelle wird mit einer Schrittweite von 200 μm vermessen. Der Messbereich beträgt $6 \times 6 \text{ mm}^2$ und ist somit größer als die aktive Fläche der Solarzelle ($5 \times 5 \text{ mm}^2$). Die Schrittweite ist kleiner als der effektive Strahldurchmesser, sodass garantiert jeder Punkt der aktiven Fläche vermessen wird. Die Messdauer beträgt dadurch etwa 15 min.
5. Anstelle der blauen wird die rote LED eingebaut ($\lambda = 740 \text{ nm}$). Bei unfokussiertem Strahl wird die Eingangsleistung der LED derart eingestellt, dass für das Signal der Solarzelle gilt: $S_{\text{red}} = S_{\text{blue}}$
6. Das Licht der LED wird mit dem 20 \times -Objektiv fokussiert; der effektive Strahldurchmesser beträgt etwa 280 μm .
7. Die Solarzelle wird analog Schritt 4 vermessen.
8. Die Messungen aus Schritt 4 bzw. 7 werden für alle anderen Solarzellen wiederholt. Die Eingangsleistungen der LEDs werden dabei nicht neu bestimmt, sondern verbleiben bei den in Schritt 2 bzw. 5 bestimmten Werten.
9. Für jede Solarzelle ergeben sich pro eingesetzter Wellenlänge 24×24 (=576) Messpunkte im Bereich der aktiven Fläche. Die einzelnen Solarzellen zeigen dabei eine hohe Homogenität (die Standardabweichung pro Substrat liegt unter 10%).

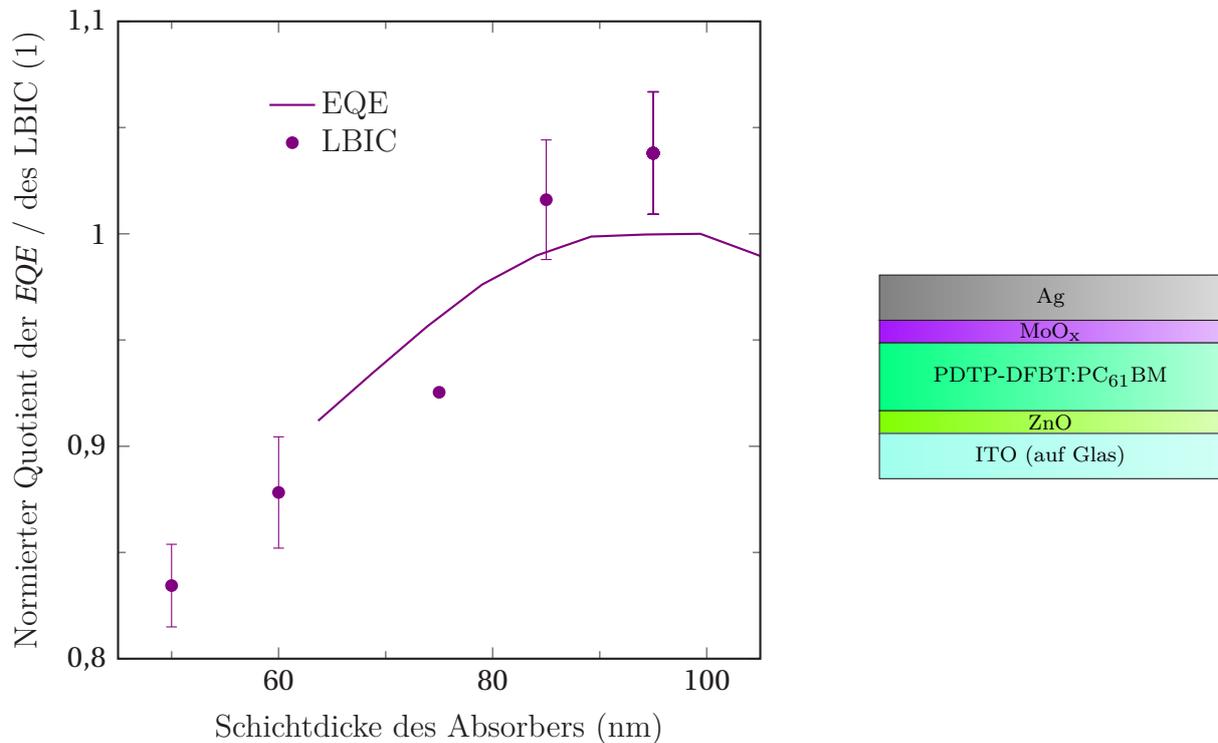


Abbildung 7.5: Für den Schichtdickenbereich von 50 bis 100 nm stimmen die Messwerte, die sich als Quotienten aus den LBIC-Messungen ergeben haben, und die Messwerte, die zuvor aus den EQE-Messungen gezogen wurde, gut miteinander überein.

10. Punktweise wird der Quotient der beiden Messungen gebildet und der Mittelwert der Resultate gebildet. Es ergibt sich ein Wert für den Quotienten der LBIC-Messung pro Solarzelle.
11. In einem letzten Schritt wird über die Quotienten der Solarzellen mit identischen Lösungsansätzen gemittelt sowie deren Standardabweichung berechnet.

Hervorzuheben ist hierbei die Bedeutung der Schritte 2 und 5: Um die Ergebnisse der vorhergehenden EQE-Messungen an den LBIC-Messplatz übertragen zu können, müssten eigentlich identische Bedingungen geschaffen werden. Dazu gehört, dass die beleuchtete Fläche unabhängig von der eingestrahlteten Wellenlänge ist und dass die Intensität des einfallenden Lichts sehr genau bekannt ist. Ist eine dieser beiden Voraussetzungen nicht erfüllt, ergibt sich ein zusätzlicher, konstanter Faktor für die Kurvenverläufe der Abbildung 7.4. Damit bleibt die Korrelation zwischen Schichtdicke und Messsignal bestehen, die absoluten Messwerte verschieben sich jedoch nach oben (oder unten). Die genaue Lage der Kurve kann daher bestimmt werden, indem die eingesetzten Strahlquellen hinsichtlich Durchmesser und Intensität sehr genau charakterisiert werden oder aber, indem ein Punkt der Kurve bewusst festgesetzt wird. Durch die Schritte 2 und 5 wird eine Schichtdicke festgesetzt, für die der Quotient der unfokussierten LBIC-Messung den Wert 1 annimmt. Charmant ist dabei, dass diese Kalibrierung direkt mit einer zu vermessenden Probe erfolgt - alternativ wäre es möglich, eine kalibrierte Photodiode mit langer Lebensdauer (z.B. Silizium) einzusetzen.

Durch die anschließende Fokussierung ergeben sich unterschiedliche effektive Strahldurchmesser, sodass die resultierenden Quotienten der fokussierten Messungen allesamt von 1 abweichen. Wichtiger ist jedoch, dass sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schichtdicke und dem Quotienten ergibt (Tab. 7.3). Bei einem Vergleich mit den Resultaten der EQE-Messungen, zeigt sich im ersten Moment eine deutliche Abweichung. Bei Division der LBIC-Werte durch den Faktor 1,285 kann diese Abweichung jedoch eliminiert werden, es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Messkurven (Abb. 7.5). Der Korrekturfaktor wurde gefunden, indem der mittlere quadratische Abstand zwischen den beiden Messkurven minimiert wurde. Er ist auf unterschiedliche Flächen- und Intensitätsverhältnisse der beiden Messplätze zurückzuführen.

Auch wenn die Wellenlängen der eingesetzten LEDs nicht optimal zu der untersuchten Bauteil-Architektur passen, konnte für den untersuchten Bereich von 50 bis 100 nm eine gute Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen der LBIC-Messung und den zuvor formulierten Prognosen festgestellt werden. Durch eine Erweiterung des Messplatzes um weitere Lichtquellen sollte es daher möglich werden, durch die Kombination von LBIC-Messungen mit verschiedenen Wellenlängen eine Aussage über die Schichtdicke der Absorberschicht einer organischen Solarzelle zu treffen.

Im bisher beschriebenen Aufbau findet die Messung der Schichtdicke nach der vollständigen Prozessierung der Solarzelle statt. Wirkungsvoller wäre es, wenn die Messung bereits während der Prozessierung stattfinden würde. Wie bereits an anderer Stelle in diesem Kapitel erwähnt, konnten Krebs et al. zeigen, dass eine LBIC-Messung auch während der Prozessierung auf einer Rolle-zu-Rolle-Maschine möglich ist¹⁰⁶. In der Folge wäre es möglich, einen Messaufbau derart zu konstruieren, dass zwei Lichtstrahlen mit unterschiedlichen Wellenlängen und unterschiedlichen Zerhackerfrequenzen auf die gleiche Stelle der Solarzellen einstrahlen. Durch die unterschiedlichen Frequenzen sollte ein Zwei-Kanal-Trägerfrequenzverstärker in der Lage sein, die durch die unterschiedlichen Wellenlängen erzeugten Ladungsträger zu sortieren. Der aus den beiden Messsignalen gebildete Quotient kann berechnet und, bei entsprechender Kalibration des Systems, direkt dazu genutzt werden, die Beschichtungsparameter der Absorberschicht anzupassen. Im Idealfall entstünde ein selbstkorrigierendes System.

7.4 Kombination verschiedener Messmethoden und weitere Probenarten

Die Idee eines selbstkorrigierenden Systems, wie es im letzten Abschnitt skizziert wurde, ist vom aktuellen Stand des Verfahrens noch ein gutes Stück entfernt, zweifelsfrei haben die auf den letzten Seiten präsentierten Ergebnisse jedoch demonstriert, dass die Kombination verschiedener Messparameter einen deutlichen Zuwachs an Resultaten ergeben kann. Ein Problem ist es, dass die Menge der erzeugten Daten durch das Anlegen verschiedener Messparameter schnell ansteigt. Der bei einer manuellen Auswertung anfallende Aufwand wächst entsprechend an. Spätestens wenn verschiedene Messaufbauten miteinander kombiniert wer-

den, von denen jeder Aufbau Ergebnisse in unterschiedlichen Dateiformaten produziert, entsteht eine unübersichtliche Menge an Informationen.

Ein Ausweg aus dieser Situation in Form eines benutzerfreundlichen Programms auf Matlab-Basis wurde im Rahmen der Masterarbeit von Marcel Delhougne geschaffen¹⁰⁰. In seiner aktuellen Version ermöglicht es sowohl das Einlesen von Messresultaten in Form von Komma-separierten Variablen (z.B. LBIC-Daten) als auch den Umgang mit verschiedenen Bilddateien (z.B. die Daten, die während einer Vermessung mit der EL-Kamera entstehen). Da die Ergebnisse vieler weiterer Messmethoden sich ohne größeren Aufwand in eine solche Bilddatei konvertieren lassen (z.B. LIT-Aufnahme, AFM-Aufnahmen, Aufnahmen an optischem Mikroskop, Weißlichtinterferometer oder Elektronenmikroskop), kann das Programm auf weitere Messmethoden erweitert werden.

Ausgehend von den Rohdaten können zwei beliebige Messergebnisse in das Programm geladen und dort in bildhafter Form dargestellt werden. Um eine optimale Vergleichbarkeit der beiden erzeugten Bilder zu gewährleisten, stehen im Anschluss verschiedene Optionen zur Verfügung: So können inaktive Bildausschnitte mit Hilfe eines manuell festzulegenden Schwellwertes entfernt werden (dies ermöglicht eine Angleichung der Größe der betrachteten Bilder), die Bilder können rotiert, gespiegelt oder verschoben werden und die Skalen der Bilder können aufeinander angepasst werden. Als statistische Werte können Mittelwert und Standardabweichung über die Bildfläche ausgelesen werden. Sollten die so erzeugten Bilder weiterhin zu unübersichtlich sein, um Unterschiede zwischen ihnen zu erkennen, können die Informationen beider Bilder direkt übereinander gelegt werden. Wiederum sind hierfür unterschiedliche Methoden vorbereitet: Es können beide Bilder auf ihre Konturen oder ihre Kanten reduziert werden oder es kann - ähnlich der Vorgehensweise in Abschnitt 7.3 - die punktweise Differenz der beiden Bilder erzeugt werden. Letztere Funktion ist speziell nützlich, wenn unterschiedliche Aufnahmen nach demselben Messprinzip miteinander verglichen werden sollen, die ersten beiden Funktionen haben sich als sehr nützlich beim Vergleich unterschiedlicher Messmethoden erwiesen.

Zwei Beispiele derartiger vergleichender Messungen sind in Abbildung 7.6 dargestellt: Die Teilgraphiken 7.6a und 7.6c zeigen Messungen an derselben Hetero-Tandem-Solarzelle (Absorbermaterialien: PCDTBT:PC₇₁BM und PDTP-DFBT:PC₆₁BM). In Abbildung 7.6a wurde die Subzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM mit Hilfe der blauen LED gesättigt, sodass die Subzelle aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM strombegrenzend wurde und punktförmig vermessen werden konnte. In Abbildung 7.6c wurde dagegen die Subzelle aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM gesättigt, sodass die Subzelle aus PCDTBT:PC₇₁BM vermessen werden konnte. Abbildung 7.6b zeigt den Vergleich beider Messungen mit Hilfe ihrer Konturplots. Es zeigt sich, dass die einzelnen Konturen unterschiedliche Ausprägungen haben. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass Konturen, die sich nur in einer der Subzellen wiederfinden, auf Defekte in der zugehörigen Absorberschicht hindeuten. Konzentrische Konturen, die sich in beiden Aufnahmen wiederfinden, weisen dagegen auf Defekte hin, die sich durch den gesamten Schichtstapel hindurchziehen oder auf die Elektroden begrenzt sind.

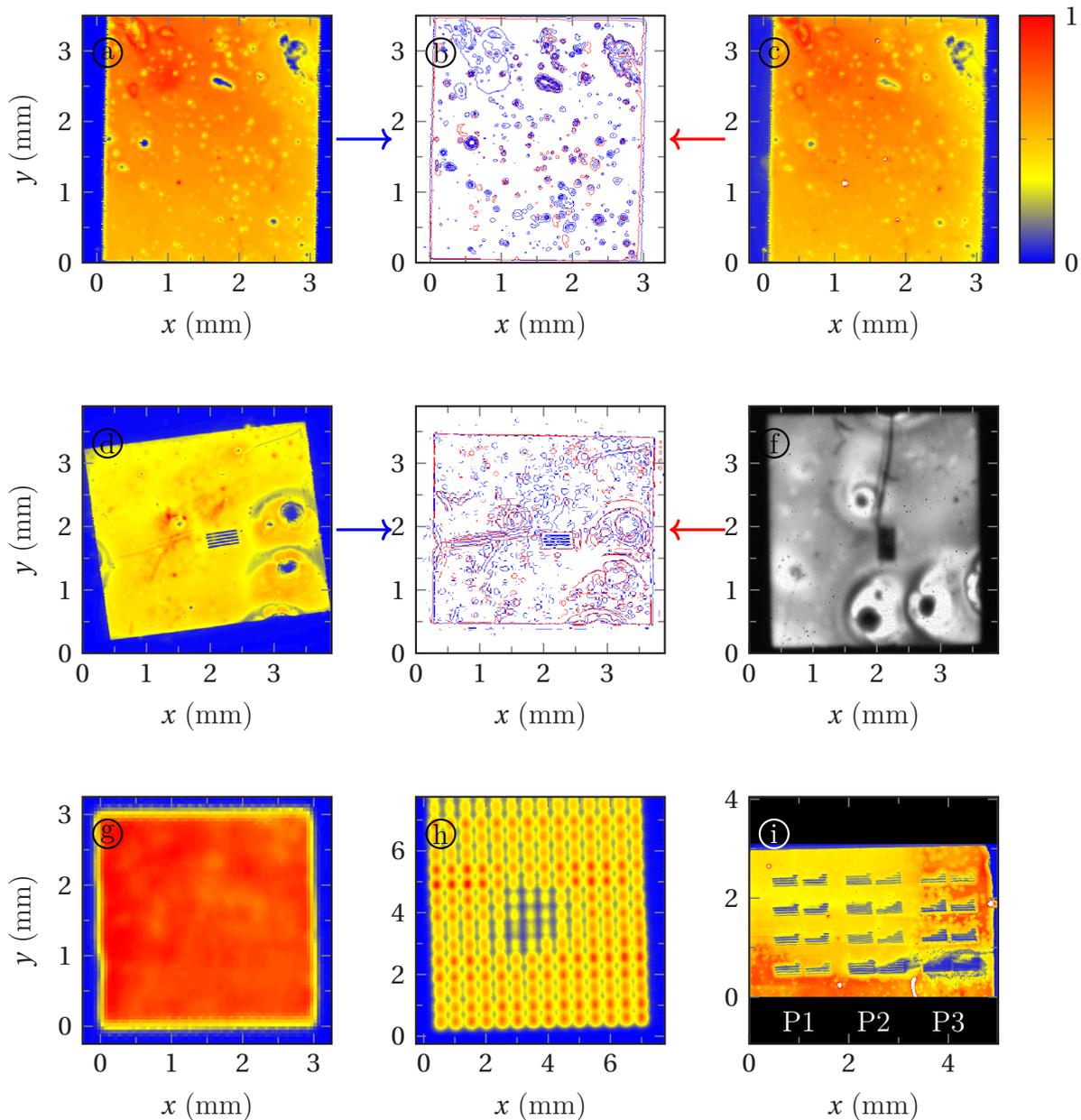


Abbildung 7.6: a,c) Durch monochromatische Beleuchtung während der Messung können die einzelnen Subzellen einer Tandem-Solarzelle individuell vermessen werden. b) Überinandergelagerte Konturplots beider Messungen erlauben die Zuordnung eines Defekts zu einer bestimmten Schicht. d,e,f) Gleichermaßen können Konturplots zum Vergleich zwischen verschiedenen Messmethoden (d: LBIC, f: EL) eingesetzt werden.

Beispiele für weitere durchgeführte Messungen sind g) Messungen an Perovskit-Solarzellen¹⁰⁸ h) Messungen an einem Feld aus Photodioden¹⁰⁹ i) Untersuchungen an Laserablationsschritten mit unterschiedlichen Laserleistungen (in Zusammenarbeit mit Joshua Fragoso)

In analoger Weise zeigt Abbildung 7.6e die Überlagerung der Konturlinien, wie sie aus einer LBIC-Messung (Abb. 7.6d) und einer Elektrolumineszenz-Messung (Abb. 7.6f) an einer invertierten Einzel-Solarzelle (Absorbermaterial: PCDTBT:PC₇₁BM) entstanden sind. Insbesondere in dem Fall, dass die Solarzelle zwischen verschiedenen Messplätzen hin- und herbewegt wird, erweisen sich die Rotations- und Translationsmöglichkeiten der Auswertesoftware als hilfreich. Im überlagerten Bild zeigen sich deutliche Übereinstimmungen zwischen beiden Messungen.

Die letzten Bilder der Abbildung 7.6 enthalten Darstellungen weiterer Substrate mit unterschiedlichen Merkmalen, an denen mit Hilfe dieses LBIC-Messplatzes bereits erfolgreiche Messungen durchgeführt werden konnten:

- Abbildung 7.6g enthält die LBIC-Messung an einer Perovskit-Solarzelle. Mathies et al. konnten zeigen, dass Perovskit-Solarzellen aus Methylammonium-Blei-Iodid auch durch Tintenstrahldruck mit einer Effizienz von über 11% hergestellt werden können. Der positive Einfluss eines Vakuum-Ausheizschritts auf die Homogenität der Solarzelle konnte dabei mit Hilfe dieser LBIC-Messung untersucht werden.
- Abbildung 7.6h zeigt ein Feld aus Photodioden, die Ralph Eckstein im Rahmen seiner Promotion untersucht hat¹⁰⁹. Von speziellem Interesse waren bei dieser LBIC-Messung die Homogenität der einzelnen Photodioden sowie der zwischen den Dioden (nicht) stattfindende Signalaustausch.
- Abbildung 7.6i zeigt eine invertierte Einzel-Solarzelle (Absorbermaterial: PCDTBT: PC₇₁BM, in die mit Hilfe des fs-Strukturierungslasers verschiedene Strukturierungen eingebracht wurden. Die Breite der Linien liegt im Bereich von etwa 20 μm , die einzelnen Linien unterscheiden sich hinsichtlich eingesetzter Laserleistung und Überlappung der einzelnen Laserpulse. Von besonderem Interesse war in dieser Messung für Joshua Fragoso, inwieweit das umliegende Material durch den Hitzeintrag während des Strukturierungsprozesses beschädigt wird bzw. ob sich derartige Schäden bereits im Photostrom bemerkbar machen.

Abschließend lässt sich sagen, dass der LBIC-Messplatz in seiner jetzigen Form bereits ein breites Spektrum an Ergebnissen liefern konnte. In manchen Bereichen, speziell was die Kombination mit den Messmethoden der Elektrolumineszenz und der Lock-In-Thermografie betrifft, weisen die Messergebnisse allerdings einen eher anfänglichen Charakter auf. Es bleibt daher zu hoffen, dass die Kombination der verschiedenen Messplätze in Zukunft zu weiteren spannenden Ergebnissen führen wird.

8 Solarmodule und Tandem-Solarzellen mit nanopartikulären Absorberschichten

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich hocheffiziente organische Solarzellen mit Hilfe von industrienahen Prozessen optimieren und hochskalieren lassen. Mit dem Aufbau verschiedener Systeme zur optischen Defektcharakterisierung organischer Solarzellen wurde außerdem die Möglichkeit geschaffen, Defekte in Solarzellen zu detektieren und zu analysieren. Für eine Entwicklung der organischen Photovoltaik hin zu einer industriellen Fertigung sind jedoch weitere Entwicklungen der Prozesstechnik notwendig. In diesem Kapitel wird beschrieben, inwiefern Nanopartikeldispersionen der Absorbermaterialien einen Anteil an diesen Entwicklungen haben könnten (Abschnitt 8.1). Anschließend werden Ergebnisse für nanopartikuläre Solarzellen per Rakelverfahren (Abschnitt 8.2) präsentiert. Abschließend werden in Abschnitt 8.3 erste Ergebnisse für Tandem-Solarzellen und Solarmodule diskutiert.

8.1 Motivation und Hintergrund

Ziel der organischen Photovoltaik ist die günstige und umweltfreundliche Erzeugung elektrischer Energie. Bereits in den vorangegangenen Kapiteln wurden Punkte aufgezeigt, die diese Zielsetzung unterstützen: Speziell bei der Produktion aus der Flüssigphase bieten etablierte Beschichtungstechniken wie der Schlitzdüsendruck oder der Tintenstrahldruck die Möglichkeit zur schnellen Produktion großer Bauteile und können so helfen, die Kosten auf einem niedrigen Niveau zu halten. Die benötigten Schichtdicken im Nanometerbereich sorgen gleichzeitig dafür, dass der Materialbedarf im Herstellungsprozess gering ausfällt.

Ein klarer Kritikpunkt sind jedoch die zur Herstellung der aktiven Schicht benötigten Lösemittel: Üblicherweise werden halogenierte oder aromatische Lösemittel eingesetzt. Dass ein häufiger Kontakt mit eben diesen Lösemitteln erhöhte Gesundheitsrisiken, z.B. ein erhöhtes Krebsrisiko, nach sich zieht, wurde bereits in den 80er-Jahren des vergangenen Jahrhunderts für Bereiche der Lack- und Lederverarbeitung aufgezeigt^{110,111}. Dies hat dazu geführt, dass es mittlerweile auf europäischer Ebene Grenzwerte für den Anteil (flüchtiger) organischer Lösemittel in Farben gibt¹¹². Es kann davon ausgegangen werden, dass der Aufbau einer Rolle-zu-Rolle-Anlage zur großflächigen Flüssigprozessierung organischer Solarzellen ebenfalls mit starken Sicherheitsauflagen verbunden wäre.

Eine deutliche Reduzierung der Lösemittelanteile in Farben konnte durch die Einführung von sogenannten Dispersionsfarben erreicht werden: Hierbei werden die Farbpigmente nicht mehr in einem Lösemittel gelöst, sondern in Form kleiner Agglomerate dispergiert. Diese Herangehensweise wurde von Landfester et al. im Jahre 2002 erstmals zur Herstellung von Nanopartikeln aus organischen Halbleitern genutzt¹¹³; zwei Jahre später wurden an einem solchen System photovoltaische Eigenschaften demonstriert¹¹⁴.

Am LTI wurden die Eigenschaften solcher „nanopartikulären“ Solarzellen, d.h. Solarzellen mit einer aktiven Schicht aus organischen Nanopartikeln von Stefan Gärtner im Rahmen seiner Promotion untersucht¹³. Während Landfester et al. in ihren Arbeiten stabilisierte Nanopartikel verwendeten, konnten Gärtner et al. auch sehr gute Ergebnisse mit unstabilierten Nanopartikeln erzielen: Mit Hilfe eines Materialgemischs aus P3HT:IC₆₀BA erreichten sie 2014 einen Wirkungsgrad von rund 4% bei der Prozessierung aus alkoholischen Dispersionsmitteln⁴⁰.

Im Gegensatz zu den stabilisierten Nanopartikeln kann bei den unstabilierten Nanopartikeln auf den Einsatz von Stabilisatoren verzichtet werden. Ihre wichtigste Rolle spielen die Stabilisatoren während der Synthese der Nanopartikel, allerdings verbleiben sie nach der Synthese in der Dispersion und sind damit auch Bestandteil der finalen Schicht in der Solarzelle. Im direkten Vergleich zwischen stabilisierten und unstabilierten Dispersionen ergeben sich im ersteren Fall daher die stabileren Dispersionen, in denen die Nanopartikel auch bei höheren Konzentrationen nicht zu Agglomerationen neigen. Allerdings wirken sich die Stabilisatoren nicht notwendigerweise positiv auf die Ladungsträgermobilitäten in der aktiven Schicht einer Solarzelle aus, ihre Anwesenheit ist daher eher unerwünscht. Da in dieser Arbeit nur mit unstabilierten Nanopartikeln gearbeitet wurde, wird auf Beschreibung der Syntheseroute für stabilisierte Dispersionen verzichtet.

Zur Herstellung unstabilierteter Nanopartikel werden (neben den organischen Materialien) zwei Flüssigkeiten benötigt:

1. Ein Lösemittel, in dem die organischen Materialien gelöst werden können.
2. Ein Dispersionsmittel, in dem sich die organischen Materialien nicht lösen, welches sich mit dem Lösemittel aber gut vermischt. Außerdem muss der Siedepunkt des Dispersionsmittels oberhalb des Siedepunkts des Lösemittels liegen.

Wie im Falle einer lösemittelbasierten Prozessierung werden die organischen Materialien zuerst im Lösemittel gelöst. Das Dispersionsmittel wird auf eine Temperatur knapp unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels erhitzt und die Lösung unter beständigem Rühren zum Dispersionsmittel hinzugegeben. Das Rühren wird wieder eingestellt, sobald sich beide Flüssigkeiten gleichmäßig durchmischen haben. Anschließend wird die Mischung bei konstanter Temperatur gehalten, sodass das Lösemittel aus der Mischung ausdampft und die organischen Materialien in Form von dispergierten Nanopartikeln im Dispersionsmittel zurückbleiben¹³.

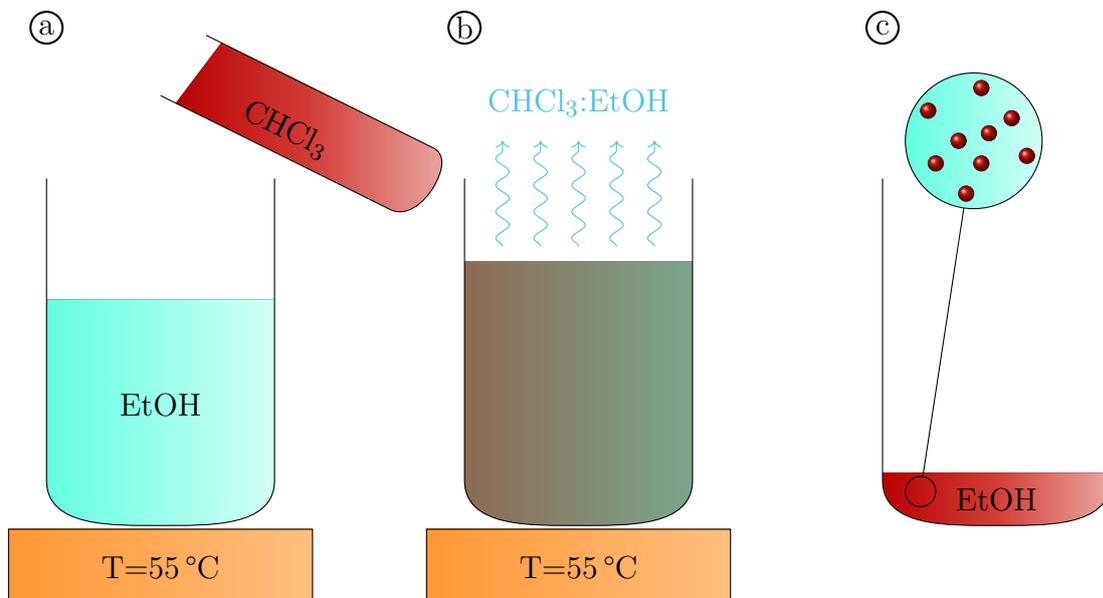


Abbildung 8.1: a) In CHCl_3 gelöstes P3HT:IC₆₀BA wird unter ständigem Rühren in erwärmtes EtOH geschüttet. b) CHCl_3 und EtOH bilden ein azeotropes Gemisch mit einem gemeinsamen Siedepunkt und verdampfen daher in einem gewissen Verhältnis aus der Lösung. c) Bei einem bestimmten Zielvolumen (d.h. einer bestimmten Feststoffkonzentration) wird der Ausdampfprozess abgebrochen. Die so entstandene Dispersion ähnelt auf den ersten Blick der ursprünglichen CHCl_3 -Lösung; eine genauere Betrachtung zeigt, dass die Feststoffe nun in Form von Nanopartikeln in der Flüssigkeit enthalten sind.

Im Falle der verwendeten P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikel wurde Ethanol (EtOH) als Dispersionsmittel, Chloroform (CHCl_3) als Lösemittel eingesetzt. Hierbei ist zu beachten, dass eine Mischung dieser beiden Flüssigkeiten ein azeotropes Gemisch bildet: Der Siedepunkt des Gemischs liegt niedriger als der der Einzelkomponenten¹¹⁵. Entsprechend wird die Temperatur des EtOH nicht knapp unterhalb der Siedetemperatur des CHCl_3 , sondern knapp unterhalb des Siedepunkts des Gemischs gehalten. Durch die azeotropen Eigenschaften des Gemischs enthält auch die gasförmige Phase über dem Gemisch Anteile von EtOH und CHCl_3 . Da durch eine Kondensation der Gasphase beständig CHCl_3 in die Flüssigkeit zurückkehren würde, ist eine ausreichende Abfuhr der entstehenden Gase von hoher Bedeutung. Ist dies sichergestellt, verarmt die zurückbleibende Flüssigkeit mehr und mehr an CHCl_3 . Für Mischsysteme aus Methanol (MeOH) und CHCl_3 liegt die zurückbleibende Menge an CHCl_3 bei ca. 3%¹³; da der Anteil des Alkohols am azeotropen Punkt eines Gemischs aus MeOH und CHCl_3 höher ausfällt als in einem Gemisch aus EtOH und CHCl_3 ¹¹⁵, sollte der im EtOH zurückbleibende Anteil an CHCl_3 noch geringer ausfallen.

Der Anteil des CHCl_3 geht entsprechend dieser Erklärung nie vollständig auf Null zurück, gleichzeitig wird im Laufe des Ausdampfprozesses auch immer mehr EtOH aus dem Gemisch verdampfen. Damit lassen sich sowohl CHCl_3 -Gehalt als auch die Feststoffkonzentration in der Dispersion durch den Zeitpunkt bestimmen, an dem das Ausdampfen abgebrochen wird. Typischerweise wird die Lösung mit einer Feststoffkonzentration von 10 g/l bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 (P3HT:IC₆₀BA) angesetzt. EtOH wurde in einem Becherglas bei konstanten 55 °C gehalten, wobei das Ausgangsvolumen bei der vierfachen Lösungsmenge liegt. Nach dem Mischen wird der Aufdampfprozess abgebrochen, sobald das Volumen der

Dispersion dem Ausgangsvolumen der Lösung entspricht. So liegt auch der Feststoffgehalt der Dispersion bei 10 g/l (siehe Abb. 8.1)¹³.

Die so entstehenden Nanopartikel weisen Durchmesser von etwa 100 nm auf¹³. Sie eignen sich daher gut für die Prozessierung der optimalen Schichtdicken für organische Solarzellen (ca. 200 nm)⁷⁰. Gegenüber der Prozessierung der Schicht aus der Lösung ergeben sich zwei Unterschiede: Erstens müssen durch die geringeren Feststoffkonzentrationen in der Dispersion (10 g/l gegenüber 40 g/l⁷⁰) im Prozess höhere Nassfilmdicken erzeugt werden. Dieses Problem kann durch eine iterative Prozessierung umgangen werden: Da das Dispersionsmittel die darunter befindliche Absorberschicht nicht anlöst, können mehrere Schichten direkt übereinander prozessiert werden, um eine bestimmte Schichtdicke zu erreichen. Zweitens bildet sich aus der Lösung heraus direkt eine homogene Absorberschicht - aus der Dispersion heraus ergibt sich eine Schicht aus Nanopartikeln, deren Grenzflächen zueinander erhalten bleiben. Erst durch einen thermischen Ausheizschritt bei einer Temperatur oberhalb von 150 °C weichen die Grenzflächen der Nanopartikel auf und verschmelzen zu einer Schicht. Die Kombination dieser beiden Erkenntnisse war ein maßgeblicher Punkt zur erfolgreichen Realisierung nanopartikulärer organischer Solarzellen⁴⁰.

8.2 Nanopartikuläre Schichten durch skalierbare Prozessmethoden

In den Arbeiten von Gärtner et al.⁴⁰ waren die flüssigprozessierten Schichten per Rotationsbeschichtung aufgebracht worden. Wie bereits in den vergangenen Kapiteln erwähnt, ist diese Methode für den Laboreinsatz sehr gut, für den industriellen Einsatz im großflächigen Maßstab denkbar schlecht geeignet. Daher sollte im nächsten Schritt die Eignung der P3HT:IC₆₀BA-Dispersionen für skalierbare Prozesse untersucht werden. Als passende Prozessmethoden wurden dabei die Rakelbeschichtung sowie der Tintenstrahldruck identifiziert und parallel zueinander verfolgt: Sivaramakrishnan Sankaran verfolgte den Ansatz des Tintenstrahldrucks, während im Rahmen dieser Arbeit die Rakelmethode zum Einsatz kam. Unverzichtbar war in beiden Fällen die Zusammenarbeit mit Stefan Gärtner, der sich um

Tabelle 8.1: Bei der Herstellung nanopartikulärer organischer Solarzellen bleibt der Wirkungsgrad beim Umstieg von Rotationsbeschichtung zum Rakelverfahren nahezu erhalten, Einbußen ergeben sich in der Kurzschlussstromdichte. Bei einer Vergrößerung der aktiven Fläche sinkt zusätzlich der Füllfaktor durch die zusätzlichen Verluste in der transparenten Elektrode ab.

Prozess	aktive Fläche (cm ²)	j_{sc} (mA/cm ²)	U_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Rotation	0,11	9,4 ± 0,1	0,83 ± 0,00	55 ± 1	4,3 ± 0,1
Tintenstrahl	0,11	7,1 ± 0,2	0,81 ± 0,00	50 ± 1	2,9 ± 0,1
Rakel	0,11	8,5 ± 0,2	0,82 ± 0,00	55 ± 1	3,8 ± 0,1
Rakel	1,10	8,1 ± 0,1	0,81 ± 0,00	52 ± 1	3,4 ± 0,1

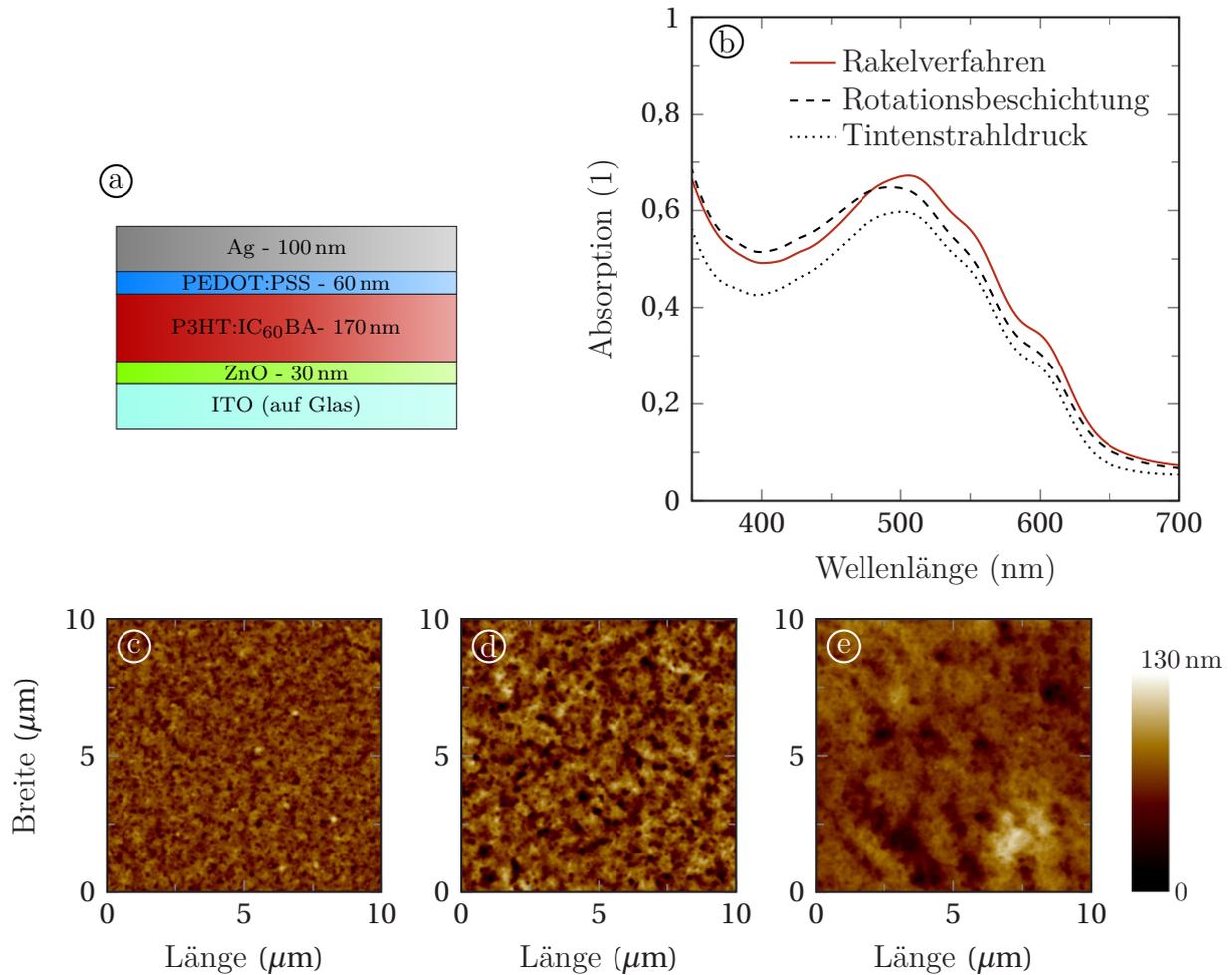


Abbildung 8.2: a) Der invertierte Schichtstapel enthält mit ZnO, Absorber und PEDOT:PSS drei flüssigprozessierte Schichten. Trotz unterschiedlicher Beschichtungstechniken bilden sich nanopartikuläre Absorberschichten mit ähnlichen Eigenschaften aus: b) Der Kurvenverlauf der Absorptionsmessungen ist ähnlich, vergleichbare Absolutwerte sprechen für ähnliche Schichtdicken. Die Rauigkeit der einzelnen Schichten (c) Rotationsbeschichtung, d) Rakelverfahren, e) Tintenstrahldruck) liegt mit 10 - 16 nm in einem vergleichbaren Bereich, es ergeben sich Spitzen bis knapp über 100 nm.

Synthese und Charakterisierung der Nanopartikeldispersionen kümmerte. Zu dieser Charakterisierung der Dispersionen zählten auch die Messungen an fertigen Schichten mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM).

Als gemeinsamer Schichtaufbau wurde eine invertierte Architektur ausgewählt (Abb. 8.2a). Dabei wurde PEDOT:PSS als Lochtransportschicht eingesetzt, da es sich in der Vergangenheit im direkten Vergleich mit MoO_x als effizienter erwiesen hatte¹¹⁶. In der gleichen Arbeit waren erste Prozessparameter zur Applikation der Nanopartikeldispersionen mit Hilfe des Rakelverfahrens probiert worden; durch die dabei resultierenden geringen Schichtdicken waren die Solarzellen jedoch in Kurzschlussstromdichte und Wirkungsgrad begrenzt.

Die gemeinsamen Anstrengungen bezüglich skalierbarer Prozessmethoden konzentrierten sich daher im ersten Schritt darauf, nanopartikuläre Schichten mit vergleichbaren Eigenschaften wie die per Rotationsbeschichtung prozessierten Schichten herzustellen. Als Kenngrößen dienten dabei das Absorptionsverhalten sowie die Oberflächenrauhigkeit der applizierten

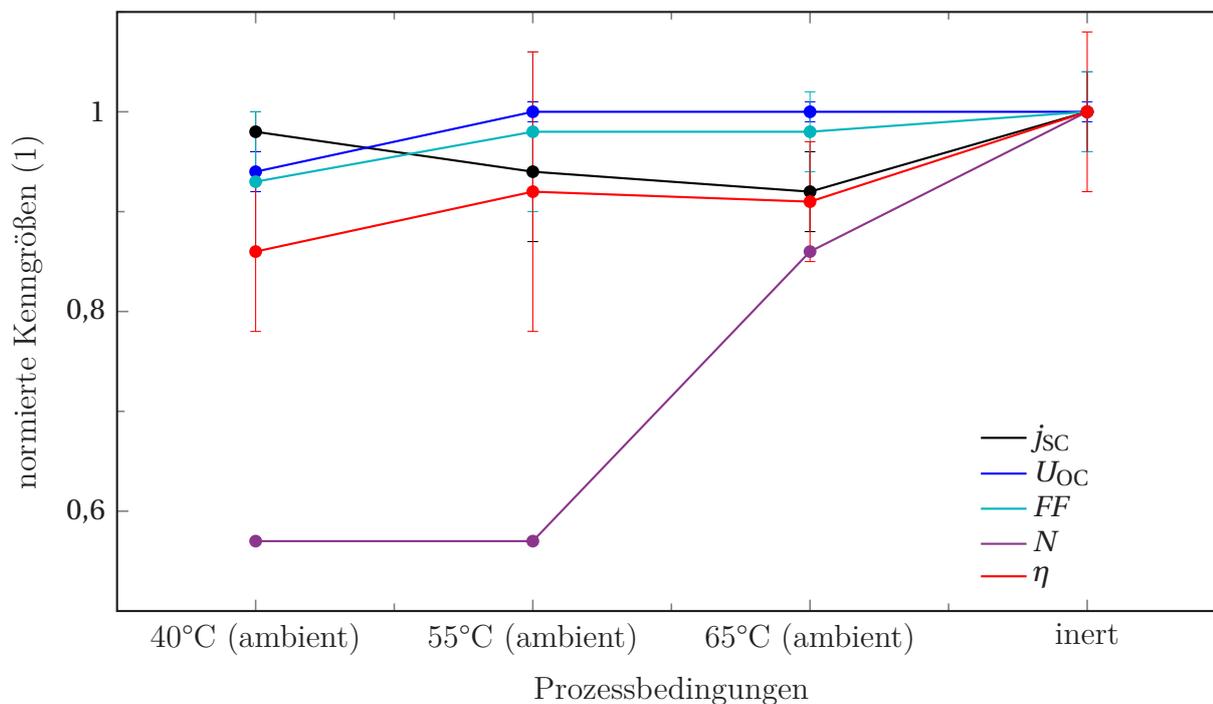


Abbildung 8.3: Während Solarzellen mit nanopartikulären Zellen bei inerten Prozessierung bereits bei Prozesstemperaturen von 40 °C sehr gute Ergebnisse erzielen, sind bei einer Prozessierung außerhalb der Glovebox höhere Prozesstemperaturen notwendig; dadurch verändern sich zwar nicht die besten erzielten Ergebnisse, aber die Ausfallrate nimmt deutlich ab (N : Anteil funktionierender Solarzellen).

Schichten. Abbildung 8.2b zeigt, dass das Absorptionsverhalten der mit optimierten Parametern applizierten Schichten von der eingesetzten Prozessmethodik unabhängig ist: Sowohl bezüglich der Lage charakteristischer Punkte als auch bezüglich ihrer absoluten Werte zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf. Gleichmaßen ergeben sich bei der topografischen Vermessung der Schichten per AFM vergleichbare Rauigkeiten im Bereich von 10-16 nm (Abb. 8.2c-e).

Auch im optimierten Fall liegt die während der Rakelbeschichtung der nanopartikulären Schichten verwendete Temperatur bei lediglich 40 °C. Aufgrund der geringen Feststoffkonzentration der Nanopartikeldispersion werden zwei iterative Beschichtungsschritte zur Herstellung mit identischen Parametern der Schicht benötigt: Für die Beschichtung eines Riegels aus vier Substraten des S1-Layouts wird unter Verwendung des Rakelstabs (Durchmesser: 10 mm, Abstand zum Substrat: 400 μm) bei einer Geschwindigkeit von 90 mm/s jeweils ein Flüssigkeitsvolumen von 30 μl aufgetragen. Die Prozessparameter der ZnO und PEDOT:PSS-Schichten sind im Anhang B angegeben.

Die Kenngrößen der derart prozessierten nanopartikulären Solarzellen sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt: Die per Rakelverfahren hergestellten Solarzellen liegen auf einem ähnlichen Niveau wie ihre per Rotationsbeschichtung prozessierten Pendanten; Füllfaktor und Leerlaufspannung sind unabhängig von der Art der Prozessierung, die Kurzschlussstromdichte ist leicht reduziert. Die Stabilität der gefundenen Prozessparameter zeigt sich bei Vergrößerung der aktiven Fläche der Solarzellen auf 1,1 cm^2 : Durch die höheren Verluste in der transpa-

renten Elektrode sinken Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte ab, dennoch erreichen die Solarzellen noch 90% ihres ursprünglichen Wirkungsgrades.

Im Gegensatz dazu weisen die per Tintenstrahldruck hergestellten Solarzellen einen leichten Rückgang im Füllfaktor und stärkere Einbußen in Bezug auf die Kurzschlussstromdichte auf. Gründe hierfür könnten die unterschiedlichen Trocknungsbedingungen gegenüber den anderen Prozesstechniken sein: Während Rotations- und Rakelbeschichtung in der kontrollierten, wasserfreien Umgebung einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox stattfand, wurde der Tintenstrahldruck an Luft durchgeführt.

Um den Einfluss unterschiedlicher Trocknungsbedingungen während des Rakelverfahrens bzw. den Einfluss der ambienten Umgebung zu untersuchen, wurden einige Solarzellen bei unterschiedlichen Temperaturen (40 °C, 55 °C, 65 °C) an Luft hergestellt. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass die Kurzschlussstromdichte der funktionierenden Solarzellen von der Prozesstemperatur relativ unabhängig ist, Füllfaktor und Leerlaufspannung liegen ab einer Prozesstemperatur von 55 °C auf dem Niveau der inert prozessierten Substrate (Abb. 8.3). Auffällig ist allerdings, dass der Anteil der funktionierenden Solarzellen (d.h. Solarzellen mit Füllfaktoren über 30%) selbst bei einer Prozesstemperatur von 65 °C immer noch deutlich unter den in der inerten Atmosphäre erzielten Ergebnissen liegt. Dies bedeutet, dass es bei niedrigen Prozesstemperaturen an Luft möglich ist, kleinflächige Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden herzustellen, wenn eine entsprechende Anzahl an Bauteilen produziert wird. Bei größeren Substraten ist jedoch mit einer deutlichen Zunahme lokaler Defekte mit entsprechenden Auswirkungen auf den Gesamtwirkungsgrad zu rechnen, daher sollte die Prozesstemperatur entsprechend angepasst werden.

8.3 Modul, Tandem, Semitransparenz - erweiterte Architekturen mit Nanopartikeln

Im vergangenen Abschnitt wurde aufgezeigt, dass die Herstellung nanopartikulärer organischer Solarzellen mit Hilfe des Rakelverfahrens möglich ist. Ebenso wurde demonstriert, dass auf diese Weise die Integration der nanopartikulären Schichten in Solarzellen mit aktiven Flächen von 1,1 cm² möglich ist. Damit konnte der erste Schritt, der in den Kapiteln 4 und 5 zur Realisierung der verschiedenen Modullayouts geführt hatte, abgeschlossen werden. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob auch andere, für eine effiziente Hochskalierung wichtige Schritte an den nanopartikulären Schichten durchgeführt werden können.

Monolithische Verschaltung per Laserstrukturierung

In Anbetracht der Erfolge der großflächigen Substrate im vergangenen Abschnitt sowie der Erfolge der laserstrukturierten Module (Kap. 5), wurde das Layout L2 für die Prozessierung nanopartikulärer Module ausgewählt. Ein Modul besteht entsprechend aus zwei monolithisch verschalteten Solarzellen mit einer aktiven Fläche von je 0,9 cm². Die passenden

Laserparameter der unterschiedlichen Schichten beinhalten dabei die folgenden Parameter (Die Bestimmung der Parameter sowie die entsprechenden Strukturierungsschritte wurden wiederum von Joshua Fragoso durchgeführt.):

- P1 (ITO & ZnO): $\lambda = 550 \text{ nm}$, $F = 0,37 \text{ J/cm}^2$, $PO = 86\%$
- P2 (P3HT:IC₆₀BA-NP & PEDOT:PSS): $\lambda = 550 \text{ nm}$, $F = 0,07 \text{ J/cm}^2$, $PO = 85\%$
- P3 (Ag): $\lambda = 550 \text{ nm}$, $F = 0,34 \text{ J/cm}^2$, $PO = 65\%$

(λ : Wellenlänge, F : Laserfluenz, PO : Überlappung der einzelnen Laserpulse auf dem Substrat)
Die Ergebnisse der mit Hilfe der Beschichtungsparameter aus dem letzten Abschnitt hergestellten Module sind in Form der jU -Kennlinie in Abbildung 8.4 dargestellt, ihre Kenndaten sind in Tabelle 8.2 angegeben.

Im Vergleich mit einzelnen Solarzellen zeigen sich Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte der Module hier leicht reduziert. Da zwischen den beiden Architekturen wiederum ein deutlicher Größenunterschied besteht, stimmt diese Beobachtung gut mit den Ergebnissen des letzten Abschnitts überein. Zu beachten ist für den Vergleich, dass ein Absinken der Kurzschlussstromdichte des Moduls auf den halben Wert der einzelnen Solarzelle der seriellen Verschaltung zuzuschreiben ist.

Als bester Indikator für eine gelungene monolithische Verschaltung kann die Entwicklung der Leerlaufspannung herangezogen werden: Bei einer erfolgreichen Verschaltung sollte diese sich verdoppeln. In diesem Fall ergeben sich im Mittel Werte von 0,82 V für die Leerlaufspannung der einzelnen Solarzelle, 1,60V für die Solarmodule.

Der Wirkungsgrad sinkt gegenüber den einzelnen Solarzellen in der Folge zwar ab (3,1 statt 3,8%), zusammengefasst kann die monolithische Verschaltung per Laserstrukturierung jedoch als erfolgreich angesehen werden.

Integration in eine Tandem-Architektur

Nachteilig für die Integration nanopartikulärer Absorberschichten in Tandem-Architekturen erweist sich deren Größe: Mit einem Durchmesser von etwa 100 nm ist es nicht möglich, die Schichtdicken im zwei- oder gar einstelligen nm-Bereich anzupassen. Geschlossene Schichten ergeben sich als Monolagen an Nanopartikeln oder derer ungefährem Vielfachen. Dadurch ist eine Optimierung des optischen Feldes in der Tandem-Solarzelle analog zu den Ergebnissen in Kapitel 4 nur bedingt möglich.

Hochgradig interessant für den Einsatz in Tandem-Architekturen sind die nanopartikulären Schichten durch die Tatsache, dass sie sich iterativ aufeinander abscheiden lassen. Die in den Kapiteln 2 und 4 diskutierten Barriereigenschaften der Rekombinationszone sind entsprechend hinfällig. Daher ist der Einsatz extrem dünner, optisch hochtransparenter Schichten als Rekombinationszone denkbar; die optischen Verluste in dieser Schicht können somit reduziert, der Wirkungsgrad des Bauteils gesteigert werden.

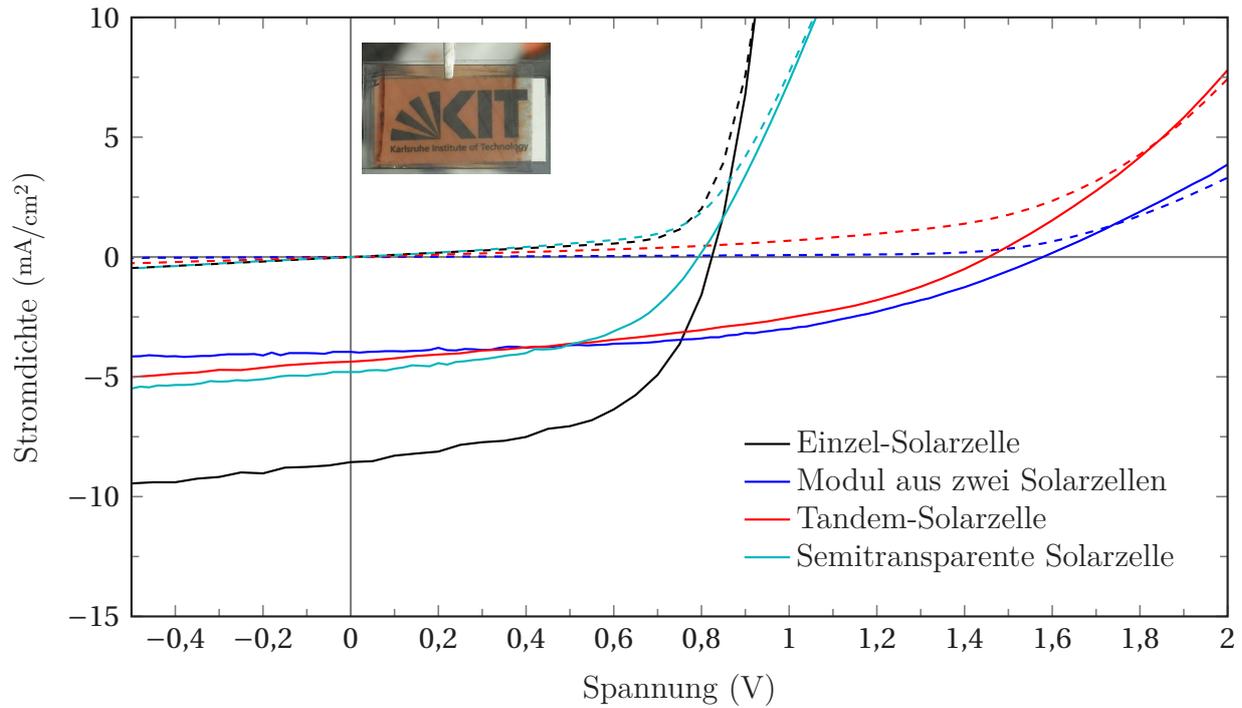


Abbildung 8.4: Ausgehend von der Kennlinie einer einzelnen Solarzelle mit nanopartikulärer Absorberschicht entsprechen die gemessenen Kennlinien der fortgeschritteneren Architekturen weitestgehend den Erwartungen: Bei der Integration in eine Tandem-Solarzelle oder durch die serielle Verschaltung zu einem Modul reduziert sich die Kurzschlussstromdichte, während die Spannung sich nahezu verdoppelt. Bei der Herstellung einer semitransparenten Solarzelle geht die Kurzschlussstromdichte ebenfalls zurück, die Leerlaufspannung verbleibt auf ihrem Niveau. Das Foto zeigt das semitransparenten Bauteil.

Für erste Versuche wurde entschieden, die erfolgreiche Architektur der Einzel-Solarzellen einfach zu verdoppeln: Die Tandem-Architektur besteht dann aus ITO - ZnO - P3HT:IC₆₀BA-NP - PEDOT:PSS - ZnO - P3HT:IC₆₀BA-NP - PEDOT:PSS - Ag. Um sicherzustellen, dass die hintere Subzelle einen ausreichend hohen Anteil des einfallenden Lichts erhält, um den Strom der vorderen Subzelle zu erreichen, wurde die vordere Subzelle im Vergleich zur einzelnen Solarzelle etwas dünner ausgeführt: Während die hintere Subzelle analog der einzelnen Solarzelle mit zwei Beschichtungsvorgängen a 40 mm/s prozessiert wurde, wurde die vordere Subzelle zuerst mit 40, dann mit 18 mm/s beschichtet.

Da es sich bei der Tandem-Solarzelle analog dem Solarmodul um eine monolithische Verschaltung handelt, sollten sich auch die Ergebnisse in einem ähnlichen Rahmen bewegen. Im direkten Vergleich (Abb. 8.4, Tab. 8.2) zeigt sich die Kurzschlussstromdichte leicht erhöht, Füllfaktor und Leerlaufspannung sind jedoch deutlich reduziert. Der Wirkungsgrad der Tandem-Solarzelle erreicht in der Folge noch 2,4%. Wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die vorderen Subzellen aufgrund ihrer dünneren Absorberschichten eine höhere Defektdichte aufweisen und daher Füllfaktor und Leerlaufspannung des gesamten Bauteils reduzieren.

Semitransparente Solarzelle durch flüssigprozessierte Elektrode

Da semitransparente Bauteile DAS Alleinstellungsmerkmal der organischen Photovoltaik bilden, wurden im Rahmen der Rakelversuche auch einige semitransparente Solarzellen hergestellt. Gegenüber den opaken Bauteilen ändern sich dabei in erster Linie die Prozessparameter der Rückelektrode: Statt einer aufgedampften Ag-Schicht kommt eine hochleitfähige PEDOT:PSS-Schicht in Kombination mit einem Netzwerk aus Ag-Nanodrähten zum Einsatz (Clevios HYE, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG). Die Strukturierung dieser beiden Schichten geschieht dabei mit Hilfe von schmalen Streifen eines Adhäsionsbandes (SPV 224 PR, Nitto Europe N.V.): Die einzelnen Streifen werden von Hand zugeschnitten, auf die Elektrode geklebt und anschließend wieder abgezogen. Beim Abziehen des Adhäsionsbandes verbleibt der entsprechende Teil der Elektrode am Band, es bleiben klar definierte Elektrodenbereiche auf der Solarzelle zurück, aufbauend auf dem hier verwendeten Substrat O1D ergibt sich eine aktive Fläche der Solarzelle von $1,10 \text{ cm}^2$. Die Entwicklung der Prozessparameter für die hochleitfähige PEDOT:PSS-Elektrode sowie deren Strukturierung mit Hilfe des Adhäsionsbandes war am LTI von Manuel Koppitz entwickelt und von ihm auch in diesem Versuch durchgeführt worden.

Im Gegensatz zu opaken Solarzellen erfolgt in semitransparenten Solarzellen nahezu keine Reflektion des einfallenden Lichts an der Rückelektrode; alles Licht, welches nicht während der ersten Durchquerung des Schichtstapels absorbiert wird, ist daher für die Stromgeneration verloren. Um den Strom des semitransparenten Devices dennoch auf einem hohen Niveau zu halten, wurde die aktive Schicht dicker gestaltet: Sie wurde nicht in zwei, sondern in drei iterativen Schritten bei einer Prozessgeschwindigkeit von je 90 mm/s aufgetragen. Die Kenngrößen der resultierenden Solarzelle sind wiederum in Abbildung 8.4 (inkl. Bild) bzw. Tabelle 8.2 dargestellt. Durch die bereits angesprochene fehlende Reflektion des einfallenden Lichts an der Rückelektrode sinkt die Kurzschlussstromdichte deutlich ab, der Füllfaktor der Solarzelle ist (aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Elektrode gegenüber Ag) ebenfalls reduziert. Die Leerlaufspannung verbleibt dagegen auf dem Niveau der opaken Solarzelle, sodass der Wirkungsgrad der semitransparenten Solarzelle $1,9\%$ erreicht. Dies entspricht im direkten Vergleich der Hälfte des Wirkungsgrades der opaken Bauteile, obwohl deren aktive Fläche um eine Größenordnung kleiner ausfiel.

Tabelle 8.2: Die charakteristischen Kenngrößen der verschiedenen Solarzellen-Architekturen zeigen in quantitativer Form die erfolgreiche Integration der nanopartikulären Absorberschichten in die unterschiedlichen Bauteile.

Prozess	A_{aktiv} (cm^2)	j_{SC} (mA/cm^2)	U_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
Solarzelle	0,11	$8,5 \pm 0,1$	$0,82 \pm 0,00$	55 ± 1	$3,8 \pm 0,1$
Tandem	0,11	$4,4 \pm 0,1$	$1,34 \pm 0,14$	40 ± 2	$2,4 \pm 0,3$
Modul	$2 \times 0,90$	$3,7 \pm 0,4$	$1,60 \pm 0,02$	51 ± 4	$3,1 \pm 0,5$
Semit.	1,10	$4,8 \pm 0,0$	$0,79 \pm 0,00$	50 ± 1	$1,9 \pm 0,0$

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ist für dieses Kapitel festzuhalten, dass die Abscheidung nanopartikulärer Absorberschichten auch mit Hilfe von industrienahen Beschichtungsprozessen möglich ist. Ebenso konnten diese Schichten ohne Probleme in erweiterten Architekturen (Module, Tandem-Solarzellen, semitransparente Solarzellen) eingesetzt werden. Entsprechend gibt es aus Sicht der Prozessierbarkeit keinen Grund, weshalb Nanopartikeldispersionen nicht mittelfristig die standardmäßig eingesetzten Lösungen ersetzen könnten, um der organischen Photovoltaik auf diese Weise den Weg in die industrielle Fertigung zu erleichtern.

Die für den Erfolg der Nanopartikeldispersionen notwendigen Schritte sind daher weiterhin im Bereich der Synthese anzusiedeln: Für den Einsatz in effizienten Tandem-Architekturen muss es möglich sein, effiziente nanopartikuläre Solarzellen mit Hilfe anderer Absorbermaterialien herzustellen, um so eine geeignete Absorberkombination zu identifizieren. Insbesondere muss es möglich werden, den Durchmesser der Nanopartikel auf einen definierten Wert einzustellen, um darauf aufbauend geschlossene Nanopartikelschichten in gewünschten Schichtdicken herzustellen und so das optische Feld im Inneren der Tandem-Solarzellen zu optimieren. In Erweiterung der Schlussfolgerung, die Stefan Gärtner am Ende seiner Promotion gezogen hat, lässt sich sagen: „Gelingt es also, die [...] mit der Fällungsmethode demonstrierten hohen Wirkungsgrade mit der einfachen Übertragbarkeit auf andere Materialsysteme [...] zu kombinieren“ und die Größe der entstehenden Nanopartikel in einem sehr genauen Bereich zu kontrollieren „ , so hat der nanopartikuläre Ansatz das Potential, einen signifikanten Beitrag zur Kommerzialisierung Organischer Photovoltaik zu leisten.“¹³

9 Zusammenfassung und Ausblick

- quo vadis, OPV?

Insgesamt handelt es sich bei der vorliegenden Arbeit um die dritte, am LTI angefertigte Dissertation, die sich spezifisch dem Themenkomplex der organischen Tandem-Solarzellen widmet. Im Fokus der Arbeit von Andreas Pütz lag hierbei die Entwicklung einer Architektur für flüssigprozessierte Tandem-Solarzellen; in diesen Bereich gehörten Arbeiten an dem transparenten Mittelkontakt, der die beiden Subzellen miteinander verbindet, die Auswahl und Optimierung der einzelnen Absorbermaterialien, die Herstellung von Tandem-Solarzellen im Labormaßstab per Rotationsbeschichtung und deren Charakterisierung¹². Daniel Bahro hat sich in seiner Arbeit in erster Linie mit der Charakterisierung von Tandem-Solarzellen beschäftigt und konnte dabei Methodiken erarbeiten, auf welche Weise die Genauigkeit bei der Bestimmung der Externen Quanteneffizienz der Tandem-Solarzellen sowie der einzelnen Subzellen des Schichtstapels deutlich erhöht werden konnte. Insbesondere setzte er die Impedanzspektroskopie ein, um geeignete Parameter für die Messung der Externen Quanteneffizienz zu identifizieren. In der Folge ergab sich ein besseres Verständnis, wie die Messparameter das Verhalten der Tandem-Solarzelle beeinflussen; somit verbesserte sich die Genauigkeit, mit der der Wirkungsgrad einer Tandem-Architektur bestimmt werden kann¹¹⁷. Beiden Arbeiten ist gemein, dass sie primär auf Verständnis der Vorgänge im Inneren der Tandem-Solarzellen ausgelegt sind und daher verschiedenste Messmethodiken an Solarzellen im Labormaßstab (aktive Fläche: 0,11 cm²) einsetzten.

Im Gegensatz dazu ist es das Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit, Tandem-Solarzellen ein Stück näher in Richtung der industriellen Fertigung zu rücken. Zeit- und materialsparende Prozesse, ein möglichst reduzierter Maschinenpark sowie der Einsatz von industrienahen Beschichtungstechniken haben eine entsprechende Priorität.

In Kapitel 4 wurde daher in einem ersten Schritt aufgezeigt, wie in einem experimentellen Verfahren die Dicken zweier individueller Schichten simultan optimiert werden können, um eine hocheffiziente Tandem-Solarzelle zu realisieren. Am Beispiel einer Homo-Tandem-Solarzelle mit PTB7:PC₇₁BM als Absorbermaterial in beiden Subzellen wurden die beiden Absorberschichten keilförmig aufgebracht, wobei die Gradienten der Absorberschichten senkrecht zueinander standen. Es handelte sich somit um eine konsequente Weiterentwicklung der Methode, Solarzellen mit Hilfe einer keilförmigen Schicht bezüglich ihres Kurzschlussstroms zu optimieren^{11,12}. Durch diese weiterentwickelte Methodik konnten auf einem einzelnen Substrat mehr als 200 verschiedene Kombinationen von Schichtdicken in Front- und Rückzelle der Tandem-Architektur untersucht werden. Bei der Auftragung der Kurzschlussstromdichte

über den Schichtdicken der Subzellen ergab sich dabei ein eindeutiges Maximum und somit klar favorisierte Schichtdicken für die beiden Subzellen. Durch vergleichende Experimente, in denen je nur eine Absorberschicht der Tandem-Architektur keilförmig aufgebracht wurde, konnte gezeigt werden, dass die Optimierung der einzelnen Schichten nicht unabhängig voneinander durchgeführt werden kann; dies entspricht einem weiteren Vorteil der weiterentwickelten Methodik. Im direkten Vergleich mit Einzel-Solarzellen zeigten Tandem-Solarzellen mit diesen optimierten Schichtdicken einen um 16% erhöhten Wirkungsgrad. Dabei wurden während des Optimierungsprozesses lediglich Prozess- und Charakterisierungstechniken genutzt, wie sie auch für eine spätere industrielle Fertigung notwendig sind (Rakelprozess, Solarsimulator und Konfokalmikroskop).

In ähnlicher Weise wurde eine Methode entwickelt, über die das Layout von Solarmodulen derart gestaltet werden kann, dass die elektrischen Verluste in Folge einer vergrößerten Substratfläche möglichst gering gehalten werden (Kap. 5). Dazu wurden einzelne Substrate derart strukturiert, dass auf einem Substrat Solarzellen mit gleichen Längen, jedoch unterschiedlichen Breiten, entstanden. Durch die simultane Prozessierung dieser Solarzellen ergab sich zwischen ihnen eine hohe Vergleichbarkeit, auftretende Variationen konnten eindeutig den unterschiedlichen Elektrodenbreiten zugeordnet werden. Die beobachteten, mit der Breite der Solarzelle linear abnehmenden Werte von Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte können in einem Solarmodul teilweise kompensiert werden, indem die Modulfläche in schmalere, monolithisch verschaltete Solarzellen unterteilt wird. Aufgrund der dazu notwendigen Strukturierungen verkleinert sich dadurch die photoaktive Fläche des Solarmoduls. In der Summe ergab sich als Kompromiss aus elektrischen und geometrischen Verlusten ein eindeutiger Wert für die Breite der einzelnen Solarzellen, bei der der Wirkungsgrad des Solarmoduls maximal ausfällt. Es zeigte sich dabei, dass die Prognosen für Einzel- und Tandem-Solarzellen stark voneinander abweichen; als Grund hierfür wird die unterschiedliche Kurzschlussstromdichte vermutet. Mit Hilfe der so erstellten Prognosen wurden Solarmodule mit einer aktiven Fläche von 6 - 10 cm² und geometrischen Füllfaktoren bis 99% hergestellt. Deren elektrischen Kenngrößen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den prognostizierten Werten, speziell die Module aus Einzel-Solarzellen bestachen durch Wirkungsgrade über 5%. Die Tandem-Solarzellen zeigten sich vergleichsweise anfällig gegenüber der Luftfeuchte, der sie während des Strukturierungsprozesses ausgesetzt waren. Mit ebenfalls über 5% zeigten sie im Vergleich mit der Literatur ebenfalls hervorragende Ergebnisse, der erhöhte Wirkungsgrad gegenüber den Einzel-Solarzellen (s.o.) konnte unter diesen Umständen leider nicht bestätigt werden. In der Folge (Kap. 6) wurden mechanisch strukturierte Solarmodule hergestellt. Durch die mechanische Strukturierung erhöhte sich der geometrische Verlust auf dem Substrat erheblich, die Tandem-Solarmodule verblieben im Gegenzug während der gesamten Prozessierung in einer schützenden Stickstoff-Atmosphäre. Insgesamt wurden hierbei zwei verschiedene Bauteil-Architekturen und drei verschiedene Modullayouts genutzt; die Fläche der Module (Fläche der Solarzellen + Fläche der Strukturierungen) lag dabei im Bereich von bis zu 116 cm². Es zeigte sich wiederum eine gute Übereinstimmung mit den prognostizierten Werten des vorangegangenen Kapitels, so ergaben sich auf dem größten Substratlayout Wir-

kungsgrade von bis zu 4,4% bezogen auf die gesamte Modulfläche (5,9% bezogen auf die aktive Fläche der beteiligten Solarzellen). Die Leistungsdichte der prozessierten Solarzellen ging dabei beim Übergang vom Labormaßstab auf das erste Modullayout (d.h., ein Vergrößerung der aktiven Fläche von $0,11 \text{ cm}^2$ auf $7,1 \text{ cm}^2$) deutlich zurück, bei einer weiteren Vergrößerung des Substrats (auf aktive Flächen von $25,0 \text{ cm}^2$ bzw. $90,7 \text{ cm}^2$) blieb sie nahezu konstant. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass sich die Leistungsdichte auch bei einer weiteren Vergrößerung der Modulfläche konstant verhält. Als Grund für die Reduktion der Leistungsdichte beim Übergang von Labormaßstab zum ersten Modullayout wurden lokale Defekte vermutet, die sich bei einer größeren Fläche mit einer höheren Wahrscheinlichkeit ergeben dürften, und somit die über die gesamte Fläche gemittelten Werte negativ beeinflussen.

Im gleichen Kapitel wurden in Form eines ersten Ausblicks Tandem-Solarzellen auf mechanisch flexiblen Substraten appliziert. Die Ergebnisse hierbei zeigten sich nicht optimal: Durch die Tatsache, dass die flexiblen Substrate nicht während des gesamten Beschichtungsprozesses straff gehalten werden konnten, ergab sich eine hohe Zahl an Defekten. Einzelne Ausreißer nach oben mit Wirkungsgraden von 5,8% für Einzel-Solarzellen (gegenüber durchschnittlich 6,8% auf starrem Substrat) bzw. 5,2% für Tandem-Solarzellen (gegenüber durchschnittlich 7,4% auf starrem Substrat) lassen hoffen, dass dieses Problem durch eine verbesserte Führung des Substratmaterials behoben werden kann.

Um eine genauere Betrachtung von lokalen Defekten zu ermöglichen, wurde ein Messplatz für *light beam induced current*-Messungen (LBIC) entworfen und realisiert (Kap. 7). Hierbei wird ein fokussierter Lichtstrahl (Durchmesser im Mikrometerbereich) über ein Testsubstrat geführt und dadurch die lokale Kurzschlussstromdichte analysiert. Durch die Integration verschiedener Lichtquellen war es möglich, die Subzellen der Tandem-Architektur getrennt zu beobachten. Zusätzlich zeigte sich, dass durch vergleichende Messungen mit verschiedenen Wellenlängen an Einzel-Solarzellen Rückschlüsse auf die absolute Schichtdicke des Absorbermaterials möglich sind. Da der Einsatz des zugrundeliegenden LBIC-Prinzips zur Defektbestimmung bei der Rolle-zu-Rolle-Prozessierung bereits demonstriert werden konnte¹⁰⁶, ergibt sich somit die Möglichkeit, bereits während der Prozessierung Defekte nicht nur zu detektieren, sondern ihren Hintergrund zu analysieren. Es handelt sich bei dieser Erkenntnis somit um eine deutliche Aufwertung des Messprinzips.

In einem letzten Schritt wurde ein völlig anderes Problem der industriellen Fertigung von Tandem-Solarzellen angegangen (Kap. 8): Die zur Applikation der Absorberschichten üblicherweise verwendeten Lösemittel (Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chloroform...) weisen stark gesundheitsschädliche Züge auf. Zwar wurde im Rahmen dieser Arbeit allgemein darauf geachtet, diese Lösemittel nach Möglichkeit zu substituieren, allerdings ist das alternativ verwendete o-Xylol zwar umweltverträglicher, aber ebenfalls nicht umweltfreundlich. Da Stefan Gärtner im Rahmen seiner Promotion gute Erfolge mit der Abscheidung der organischen Absorbermaterialien aus alkoholischen Nanopartikeldispersionen gemacht hatte¹³, wurden an diesen Dispersionen erste Versuche zur Prozessierung der Schichten per Rakelsystem sowie zur Herstellung von Solarmodulen und Tandem-Solarzellen unternommen. Die Ergebnisse

zeigten sich insgesamt vielversprechend, speziell für die Tandem-Solarzellen ist es jedoch notwendig, die Größe der Nanopartikel genauer einstellen zu können.

Im Ergebnis konnte demonstriert werden, wie sich auch komplexe organische Bauteile (z.B. Tandem-Solarzellen) mit einem überschaubaren Maschinenpark, Zeit- und Materialaufwand optimieren lassen. Dabei betrifft die Optimierung nicht nur die Anpassung der einzelnen Schichten für ein hocheffizientes Bauteil im Labormaßstab; vielmehr ist ein intelligentes Modullayout notwendig, um die Erfolge aus dem Labor in die industrielle Anwendung zu überführen. In der Folge konnten die auftretenden Verluste im Wirkungsgrad derart reduziert werden, dass sie bei einer Vergrößerung der Substratfläche um drei Größenordnungen bei etwa 40% lagen. Dies ist auf den ersten Blick ein erschreckend hoher Wert, den obigen Ausführungen zu Folge kann jedoch davon ausgegangen werden, dass weitere Vergrößerungen der Substratfläche nur noch mit minimalen zusätzlichen Verlusten einhergehen. Vergleicht man diesen Wert zusätzlich mit den Verlusten, die bei Silizium-Solarzellen auf dem Weg vom Laborrekordwert (25,3%¹¹⁸) zu den im Modul üblichen Werten von 15-20% auftreten, so ergibt sich auch dort ein Verlustfaktor von relativen 20% und mehr. Da die Verluste im Falle der hier präsentierten organischen Tandem-Solarmodule zu einem guten Teil geometrische Verluste auf Grund der groben, mechanischen Strukturierung waren, kann also davon ausgegangen werden, dass der Weg vom Labor zur Produktion für die organischen Solarmodule ähnliche Konsequenzen wie für die Silizium-Solarmodule haben wird.

Natürlich ist das Ausgangsniveau der Labor-Solarzellen im Moment noch deutlich unterschiedlich: Mit einem Rekordwert von ca. 12%^{118,119}, ergeben sich perspektivisch Wirkungsgrade von 6-7% für organische Solarmodule. Da es im Bereich der Materialforschung nach wie vor ein großes Potential gibt - z.B. werden im Bereich der Non-Fulleren-Akzeptoren derzeit deutliche Fortschritte gemacht -, scheinen Modulwirkungsgrade von etwa 10% mittelfristig realistisch. Es bleibt daher abzuwarten, ob organische Solarzellen einen Anwendungsbereich finden werden, in dem sie den um den Faktor zwei reduzierten Wirkungsgrad durch ihre Ästhetik, ihre mechanische Flexibilität oder ein anderes Attribut ausgleichen können. Insbesondere in Bezug auf die vorliegende Arbeit stellt sich die Frage, ob für diesen Zweck Einzel- oder Tandem-Solarzellen die geeignetere Wahl sein werden: Liegen sie in ihren Rekordwirkungsgraden sehr nahe beieinander, so bestechen auf der einen Seite Einzel-Solarzellen durch den geringeren Beschichtungsaufwand während der Produktion, Tandem-Solarzellen hingegen durch eine höhere Robustheit gegenüber lokalen Defekten in einer einzelnen Schicht¹²⁰ und den geringeren notwendigen Strukturierungsaufwand (vgl. Kap. 5).

Deutlich stärker als die Frage nach dem Wirkungsgrad wird langfristig die Frage der Lebensdauer der organischen Photovoltaik ins Gewicht fallen. Oder, wie Von Hauff et al. es in ihrer Veröffentlichung mit dem etwas reißerischen Titel „*Emerging Thin-Film Photovoltaics: Stabilize or Perish*“ formulierten: Niedrige Produktionskosten und reduzierter Materialaufwand können die Kosten von kurzen und unvorhersehbaren Lebensdauern von Solarzellen einfach nicht ausgleichen. („*Low production costs and reduced material usage simply cannot balance the expense of short and unpredictable solar cell lifetimes.*“¹²¹)

A Substratlaysouts

A.1 Überblick und Legende

Um den unterschiedlichen Aufgabenstellungen dieser Arbeit gerecht zu werden, wurde mit 11 unterschiedlichen Substratlaysouts gearbeitet. Diese lassen sich in vier Gruppen unterteilen:

1. Charakterisierung einzelner Solarzellen (S1, S2, O1D)
2. Optimierung von Solarzellen- bzw. Moduleigenschaften (O1D, O2D, OB)
3. Monolithische Verschaltung per Laserstrukturierung (L1, L2, L3)
4. Monolithische Verschaltung per mechanischer Strukturierung (M1, M2, M3)

Dabei nimmt der Substrattyp O1D eine Mehrfachrolle ein, da er sowohl zur Optimierung einzelner Solarzellenschichten als auch zur Herstellung größerer Solarzellen ($A_{\text{Sol}} = 1.1 \text{ cm}^2$) genutzt wurde. Zusätzlich bietet es die Möglichkeit, semitransparente oder auch mechanisch flexible Solarzellen herzustellen.

Tabelle A.1: Für verschiedene Aufgaben wurde eine ganze Reihe unterschiedlicher Substratlaysouts genutzt. Deren Eckdaten finden sich hier auf einen Blick. Für die Breiten der Solarzellen bzw. Strukturierungsbereiche sind Werte gewählt worden, wie sie vor Beginn der Experimente geplant wurden. Leichte Abweichungen können während derer Durchführung auftreten, daher wurden diese Kenngrößen in den einzelnen Experimenten gemessen.

Name	A_{Sub} (cm^2)	N_{SZ} (1)	A_{Sol} (cm^2)	b_{SZ} (mm)	b_{Str} (mm)	GFF^* (%)
S1	$1,60 \times 1,60$	4	0,11	–	–	
S2	$2,50 \times 2,50$	4	0,25	–	–	
O1D	$2,45 \times 3,75$	2	1,10	–	–	
O2D	$4,00 \times 4,00$	1	4,00	–	–	
OB	$4,00 \times 4,00$	6	0,10 - 1,04	–	–	
L1	$1,60 \times 1,60$	2 & 2×2	0,11	1,4	0,2	88
L2	$2,50 \times 2,50$	1×2	1,80	5,9	0,2	97
L3	$2,50 \times 7,50$	$1 \times 3 - 1 \times 8$	6 - 10,3	7,3 - 19,8	0,2	97 - 99
M1	$4,00 \times 4,00$	1×3	9,18	7,0	3,0	70
M2	$6,40 \times 6,40$	1×4	27,25	12,5	1,5	89
M3	$13,20 \times 13,20$	1×10	117,45	8,4	2,8	75

Die einzelnen Eigenschaften der unterschiedlichen Substratlaysouts sind in Tabelle A.1 zusammengefasst, für die dabei genutzten Abkürzungen gilt:

- A_{Sub} : Dimensionen des zugrundeliegenden Substrats
- N_{SZ} : Anzahl der auf einem Substrat befindlichen Solarzellen (Module werden in der Form Modulzahl \times Solarzellen pro Modul angegeben)
- A_{Sol} : Gesamtfläche einer einzelnen Solarzelle (für Module beinhaltet diese Fläche auch die Strukturierungsbereiche)
- b_{SZ} : Breite einer einzelnen Solarzelle im Modul
- b_{Str} : Breite eines einzelnen Strukturierungsbereichs im Modul
- GFF^* : Effektiver geometrischer Füllfaktor eines Moduls - $GFF^* = \frac{b_{\text{SZ}}}{b_{\text{SZ}} + b_{\text{Str}}}$

Da die letzten drei Kenngrößen nur für Solarmodule interessant sind, werden sie nur an entsprechender Stelle angegeben.

Im Anschluss folgen detaillierte graphische Darstellungen der einzelnen Laysouts sowie ihrer Prozessierung. Dabei wurden die folgenden Symbole zur Darstellung gewählt:

-  Substrat (Glas)
-  Transparente Elektrode (ITO)
-  Flüssigprozessierte Materialien (ZnO, Absorber, PEDOT:PSS)
-  Aufgedampfte Materialien (MoO_x , Ag)
-  Stromproduzierende Fläche des Substrats (Überlappung aus Front- und Rückelektrode)

1. Ätzprozess zur ITO Strukturierung
2. Aufbringen der flüssigprozessierten Schichten
3. Mechanische Freilegung der ITO-Kontaktstellen durch Kratzen
4. Aufbringen der Rückelektrode

-  P1: Laserstrukturierung der transparenten Elektrode
-  P2: Laserstrukturierung der flüssigprozessierten Schichten
-  P3: Laserstrukturierung der aufgedampften Schichten

 Sollbruchstelle im Glassubstrat (Substrat wird zwischen Schritt 2 und 3 gebrochen)

 Beschichtungsrichtung der flüssigprozessierten Schichten

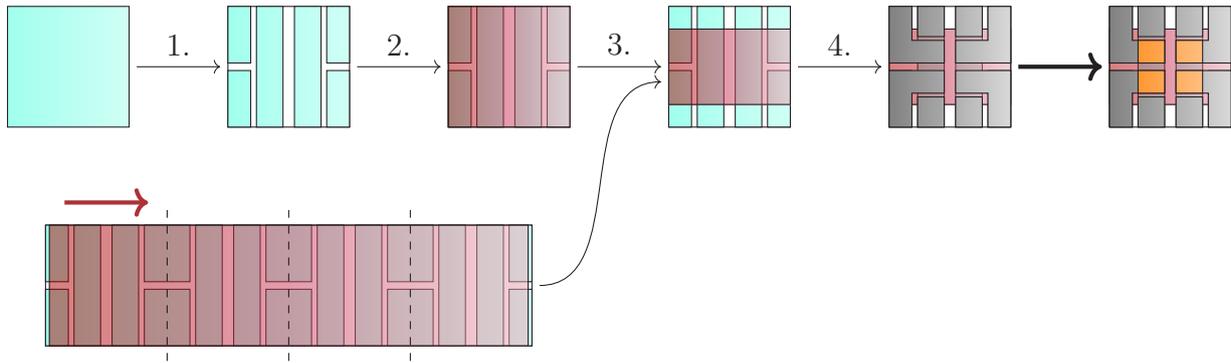


Abbildung A.1: S1 - Standardlayout für einzelne Solarzellen

A.2 Charakterisierung einzelner Solarzellen

S1

Das Layout S1 beruht auf einem $1,6 \times 1,6 \text{ cm}^2$ großen Glassubstrat. Über einen Ätzprozess wird die flächige ITO-Schicht in insgesamt 6 Flächen unterteilt (1.). Im nächsten Schritt werden die flüssigprozessierten Schichten flächig aufgebracht (2.). Sofern hier das Rakelverfahren benutzt wird, geschieht diese Beschichtung riegelweise: Ein Riegel besteht dabei aus vier zusammenhängenden Substraten, auf deren Rückseite mit dem Glasschneider Sollbruchstellen erzeugt wurden. Nach der Flüssigprozessierung werden die zur Charakterisierung notwendigen Kontaktbereiche der ITO-Flächen durch mechanisches Kratzen freigelegt (3.). Anschließend werden die letzten Schichten des Stapels strukturiert aufgedampft, sodass sich acht einzelne Flächen bilden (4.). Die vier quadratischen Strukturen dienen hierbei nur dazu, einen besseren Kontakt zwischen ITO und verwendeten Messspitzen während der Charakterisierung zu bilden. Analog dienen die kleineren ITO-Flächen unter den L-förmigen Strukturen nur dazu, einem Kontaktverlust bei Beschädigung der aufgedampften Schichten vorzubeugen. Die überlappenden Bereiche von L-förmigen Rückelektroden und den längeren ITO-Flächen bilden schließlich vier individuell kontaktierbare Solarzellen mit einer Fläche von je $0,11 \text{ cm}^2$. Ein Einsammeln von Ladungsträgern, die außerhalb dieses aktiven Bereichs erzeugt werden bzw. ein Ladungsträgerfluss zwischen den einzelnen Solarzellen kann aufgrund der geringen lateralen Leitfähigkeiten der flüssigprozessierten Schichten ausgeschlossen werden.

Dieses Layout bietet sich durch den geringen benötigten Materialaufwand, die geringe aktive Fläche (d.h. hohe Wahrscheinlichkeit für eine homogene Beschichtung) und die hohe pro Experiment erzeugte Zahl an Solarzellen hauptsächlich dazu an, Statistiken zu bestimmten Beschichtungsparametern bzw. Schichtstapeln zu generieren und deren maximale Leistungsfähigkeit abzuschätzen. Beispiele hierfür sind die Referenz-Solarzellen aus Kapitel 4 sowie die vergleichenden Versuche an Solarzellen mit nanopartikulären Absorberschichten aus Kapitel 8.

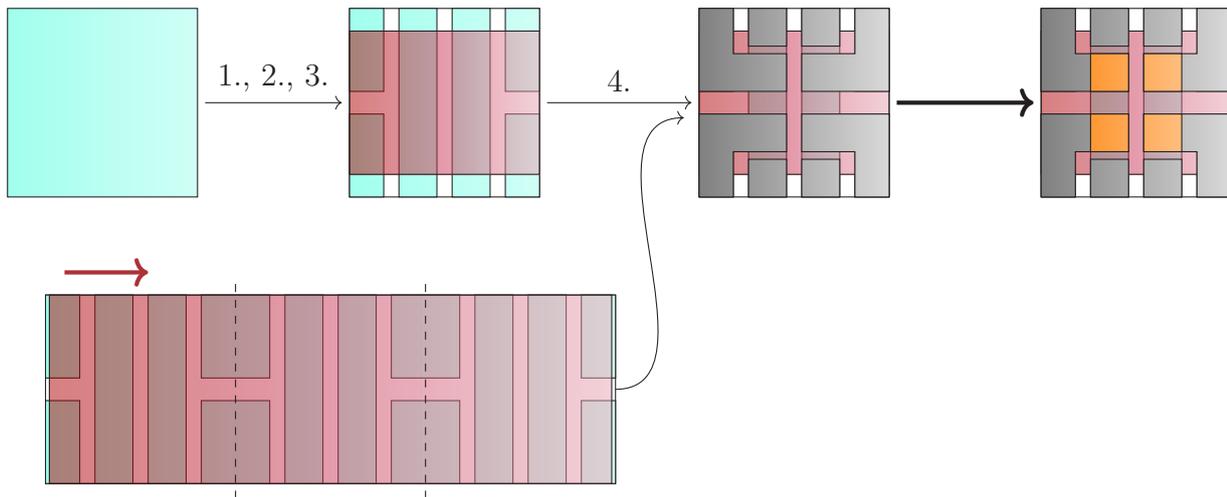


Abbildung A.2: S2 - der „große Bruder“ des S1

S2

Das Layout S2 ergibt sich nahezu als direkte Vergrößerung des S1: Es wird auf einem $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ großen Substrat realisiert und endet mit einer aktiven Fläche von $0,25 \text{ cm}^2$ pro Solarzelle. Durch die größeren Dimensionen des Substrats besteht ein Riegel während der Rakelbeschichtung hierbei aus drei aneinanderhängenden Substraten, somit ergibt sich eine ähnliche Beschichtungslänge wie bei S1 (75 statt 64 mm).

Das Layout bietet sich an, wenn die zu erwartenden Resultate möglichst nahe an den auf S1 erhaltenen Werten sein sollen, während die verwendete Charakterisierungsmethode jedoch etwas größere Solarzellenflächen sinnvoll erscheinen lässt. Ein spezielles Beispiel sind die durchgeführten LBIC-Aufnahmen (Kap. 7).

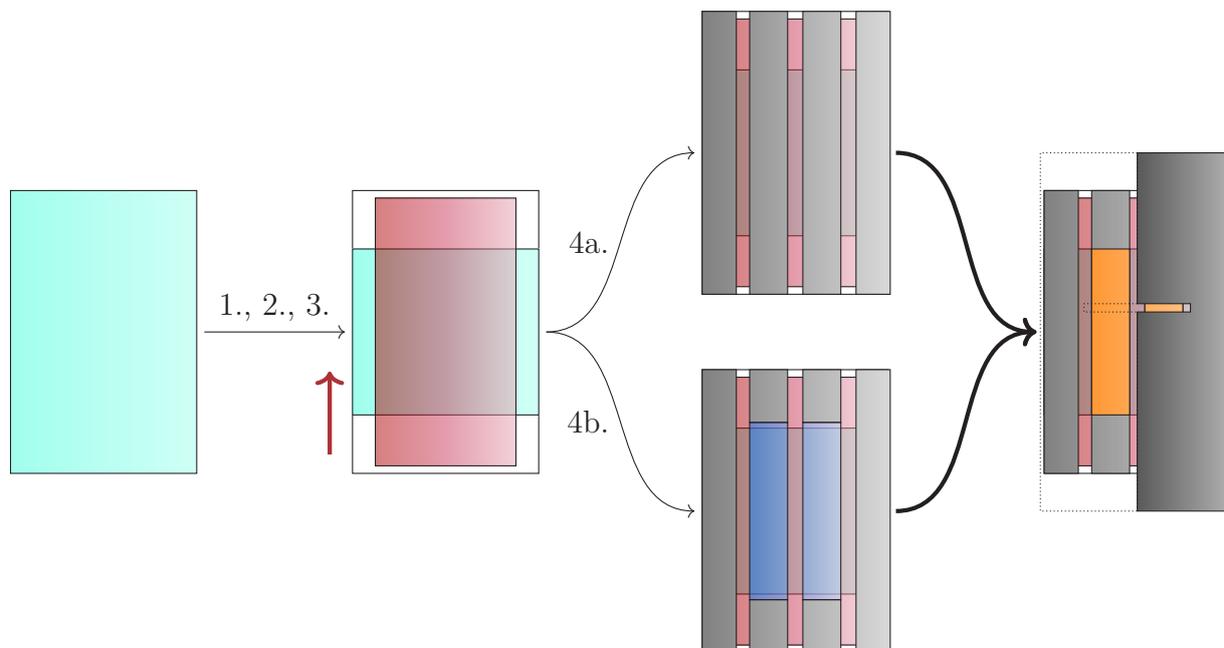


Abbildung A.3: O1D - Vielseitiges Arbeitspferd

A.3 Optimierung von Solarzellen- bzw. Solarmoduleigenschaften

O1D

Das Layout O1D beruht auf einem $2,45 \times 3,75 \text{ cm}^2$ großen Glassubstrat. Analog zu den bereits zuvor beschriebenen Prozessschritten wird in einem ersten Schritt das ITO auf dem Substrat strukturiert, das Substrat dann flächig beschichtet und die ITO-Elektrode anschließend teilweise wieder freigelegt. Die Aufdampfmaterialien werden schließlich in Form von vier länglichen Streifen aufgebracht (4a.), dabei dienen die äußeren beiden Streifen wiederum der ITO-Kontaktierung, die mittleren Streifen bilden die opaquen Rückelektroden für die beiden entstehenden Solarzellen (aktive Fläche je $1,1 \text{ cm}^2$). Durch den Einsatz einer entsprechenden Schattenmaske ist es möglich, die entstehende Solarzelle schrittweise zu vermessen und so (in Verbindung mit keilförmigen Schichten) die schichtdickenabhängige Kurzschlussstromdichte zu bestimmen. Historisch gesehen war dies der ursprüngliche Einsatzzweck dieses Layouts⁷⁰. Aus diesem Grund wird es an dieser Stelle auch bereits zu den optimierenden Substratlayouts gezählt, obwohl sich sein Haupteinsatzzweck mittlerweile geändert hat: Da eine aktive Fläche von 1 cm^2 bereits eine Vergrößerung des S1-Layouts um einen Faktor 10 darstellt, werden erfolgreich realisierte Solarzellen auf dieser Größe als Beweis für die Skalierbarkeit der einzelnen Prozessschritte gewertet. Entsprechend wird dieses Layout auch für die Herstellung einzelner Solarzellen genutzt. Darüber hinaus wurde es dahingehend modifiziert, dass es auch die Verwendung transparenter Rückelektroden aus der Flüssigphase (4b.) sowie mechanisch flexibler Substrate zulässt (ohne Abb.). Beispiele für den Einsatz als optimierendes Bauteil finden sich in Kapitel 4, Beispiel für den Einsatz zur Charakterisierung einzelner Substrate finden sich in den Kapiteln 4, 6 und 8.

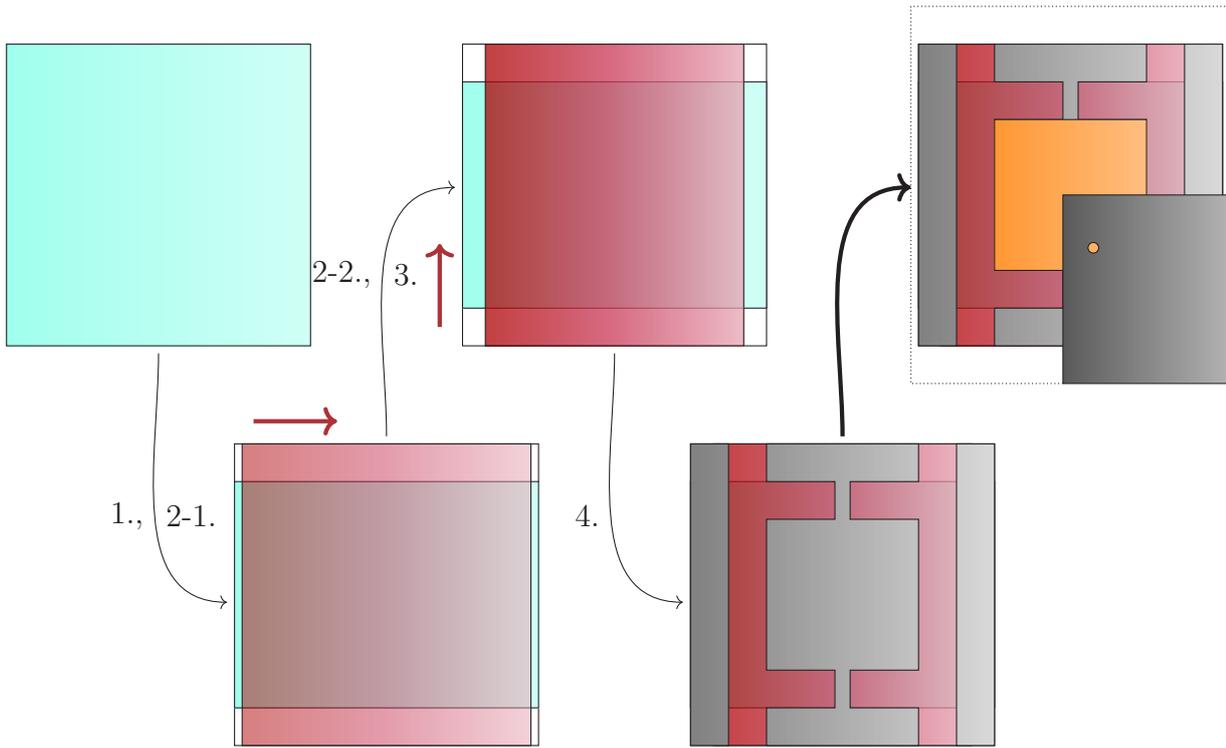


Abbildung A.4: O2D - Simultane Schichtoptimierung zweier Absorberschichten

O2D

Grundlage des Layouts O2D bildet ein $4 \times 4 \text{ cm}^2$ großes Glassubstrat. Die Strukturierung (1.) und die Aufbringung der flüssigprozessierten Schichten (2-1.) erfolgt weitestgehend analog zu O1D, allerdings wird zu einem bestimmten Zeitpunkt das Substrat gegenüber der Beschichtungsrichtung um 90° gedreht. Daraufhin folgt die Aufbringung der weiteren flüssigprozessierten Schichten (2-2.), die teilweise Freilegung der ITO-Elektroden (3.) sowie das Aufbringen der letzten Schichten (4.). Die ITO-Elektrode wird in diesem Fall auf beiden Seiten des Substrats kontaktiert, um Wege für die erzeugten Ladungsträger möglichst kurz zu halten. Die Form der Rückelektrode wird dergestalt gewählt, dass Schichtdickenmessungen möglichst ungestört entlang beider Dimensionen der aktiven Fläche möglich sind. Insgesamt ergibt sich eine 4 cm^2 große aktive Fläche, die mit einer entsprechenden Schattenmaske punktförmig charakterisiert werden kann.

Durch die Drehung des Substrats zu einem bestimmten Zeitpunkt der Flüssigprozessierung ist es möglich, zwei keilförmige Schichten auf dem Substrat aufzubringen, deren Gradienten orthogonal zueinander stehen. Dies wurde in Kapitel 4 dazu genutzt, die beiden Absorberschichtdicken einer Tandemsolarzelle simultan zu optimieren.

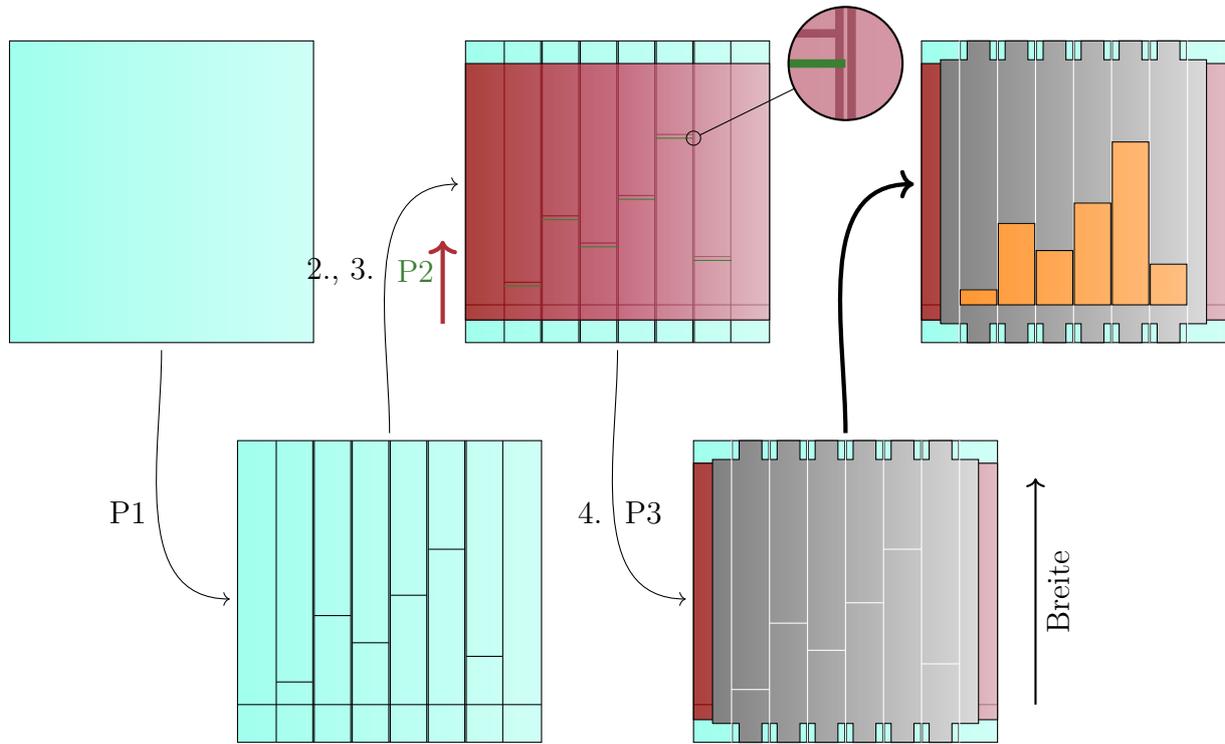


Abbildung A.5: OB - Optimale Zellbreite in monolithisch verschalteten Solarmodulen

OB

Analog zu O2D beruht Substratlayout OB auf einem $4 \times 4 \text{ cm}^2$ großen Glassubstrat. Allerdings wird die Strukturierung der ITO-Elektrode in diesem Fall nicht über einen Ätzprozess, sondern rein mit Hilfe des fs-Lasersystem durchgeführt (P1). Danach werden die flüssigprozessierten Schichten flächig aufgebracht und wiederum die ITO-Elektroden entsprechen freigelegt (2., 3.). Gleichzeitig wird die Absorberschicht an einzelnen Punkten gezielt entfernt (P2), sodass die anschließend aufgedampfte Rückelektrode an dieser Stelle in direkten Kontakt mit der ITO-Elektrode treten kann (4.). Abschließend wird die Rückelektrode ebenfalls strukturiert (P3). Es entstehen insgesamt sechs individuell kontaktierbare Solarzellen mit identischer Länge, aber unterschiedlicher Breite. Die Beschichtungsrichtung ist so ausgeführt, dass alle Zellen möglichst gleiche Beschichtungsbedingungen erhalten; die Vergrößerung zeigt, dass die P1-Strukturierung zwischen den Zellen doppelt ausgeführt ist, um eine versehentliche Beschädigung der benachbarten Zellen bei der P2- oder P3-Strukturierung einer Zelle zu verhindern.

Da die Solarzellen auf der Rückelektrodenseite nicht direkt, sondern erst im Anschluss an die monolithische Verschaltung kontaktiert werden, fließen die Eigenschaften der monolithischen Verschaltung direkt in die Messwerte mit ein. Zusätzlich können die unterschiedlichen Weglängen zwischen Kontaktspitze während der Messung und den einzelnen Zellen vernachlässigt werden, da die Ladungsträger sich in diesem Bereich nur in der Silberschicht bewegen. Entsprechend konnten mit diesem Layout die optimalen Breiten der einzelnen Solarzellen in einem monolithisch verschalteten Solarmodul für unterschiedliche Architekturen bestimmt werden (Kap. 5).

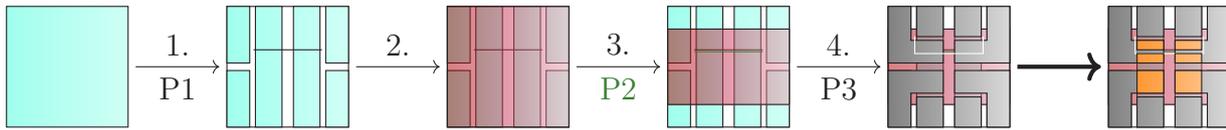


Abbildung A.6: L1 - Direkter Vergleich von einzelnen Solarzellen und Solarmodulen

A.4 Laserstrukturierte Solarmodule

L1

Das kleinste Layout für laserstrukturierte Solarmodule (L1) entspricht im Prinzip dem Layout S1. Durch zusätzliche Strukturierungsschritte in den einzelnen Schichten (P1, P2, P3) verwandeln sich zwei der vier Solarzellen in Solarmodule aus je zwei monolithisch verschalteten Solarzellen.

Durch die Tatsache, dass auf diesem Substrat zwei einzelne Solarzellen und zwei Solarmodule parallel prozessiert werden, lassen sich die Leistungen der Solarmodule direkt mit den einzelnen Solarzellen vergleichen und ermöglichen so eine gute Abschätzung der Güte der Laserparameter.

L2

Ausgehend von einer Substratgröße von $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ erfolgt die Prozessierung dieses Layouts (L2) ähnlich dem Layout S2, die Strukturierungsschritte gleichen denen des Layouts L1. Es ergeben sich zwei monolithisch verschaltete Solarzellen mit einer kombinierten aktiven Fläche von etwa $1,8 \text{ cm}^2$.

Das Layout wurde eingesetzt, um Solarmodule mit nanopartikulären Absorberschichten und vergrößerten aktiven Flächen herzustellen.

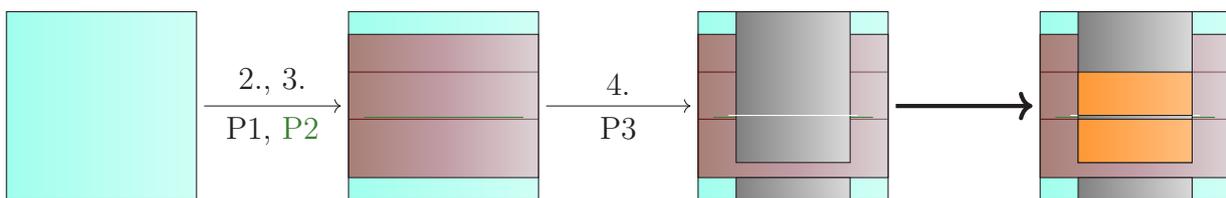


Abbildung A.7: L2 - Solarmodulfläche $> 1 \text{ cm}^2$

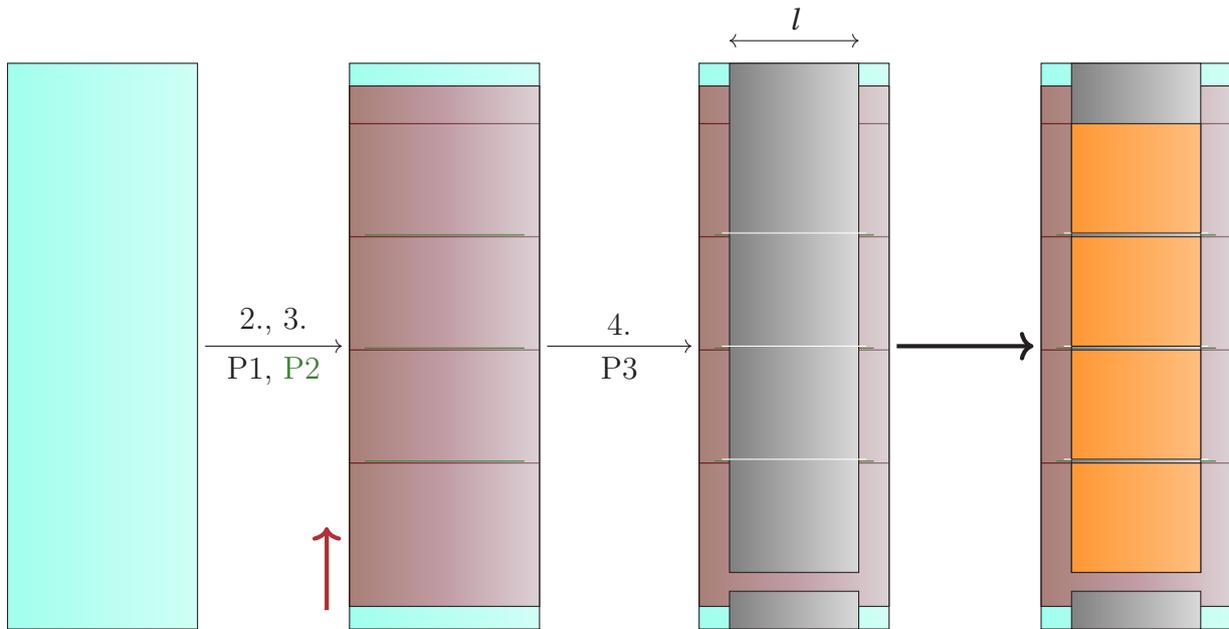


Abbildung A.8: L3 - Variables Solarmodul-Design

L3

Das Substratlayout L3 ähnelt dem Layout L2 in seiner Prozessierung und Strukturierung, bietet durch seine größeren Ausmaße ($2,5 \times 7,5 \text{ cm}^2$) jedoch einen größeren Spielraum für Variationen: Durch eine Veränderung der Elektrodenlänge l kann die Größe der kombinierten aktiven Fläche angepasst werden; durch eine Anpassung der Koordinaten der Strukturierungsschritte (P1, P2, P3) kann die Breite der einzelnen Solarzellen angepasst werden.

Das Layout wurde daher zu dem Zweck entwickelt, die Optimierungsergebnisse in Kapitel 4 zu verifizieren.

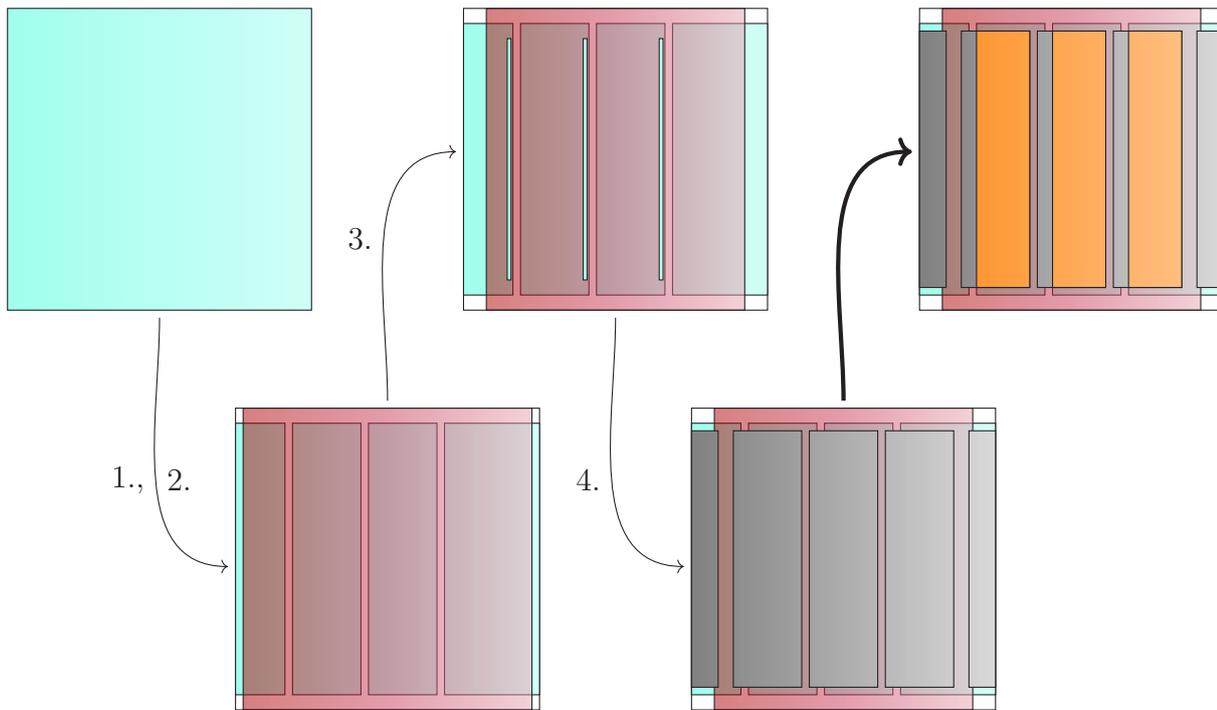


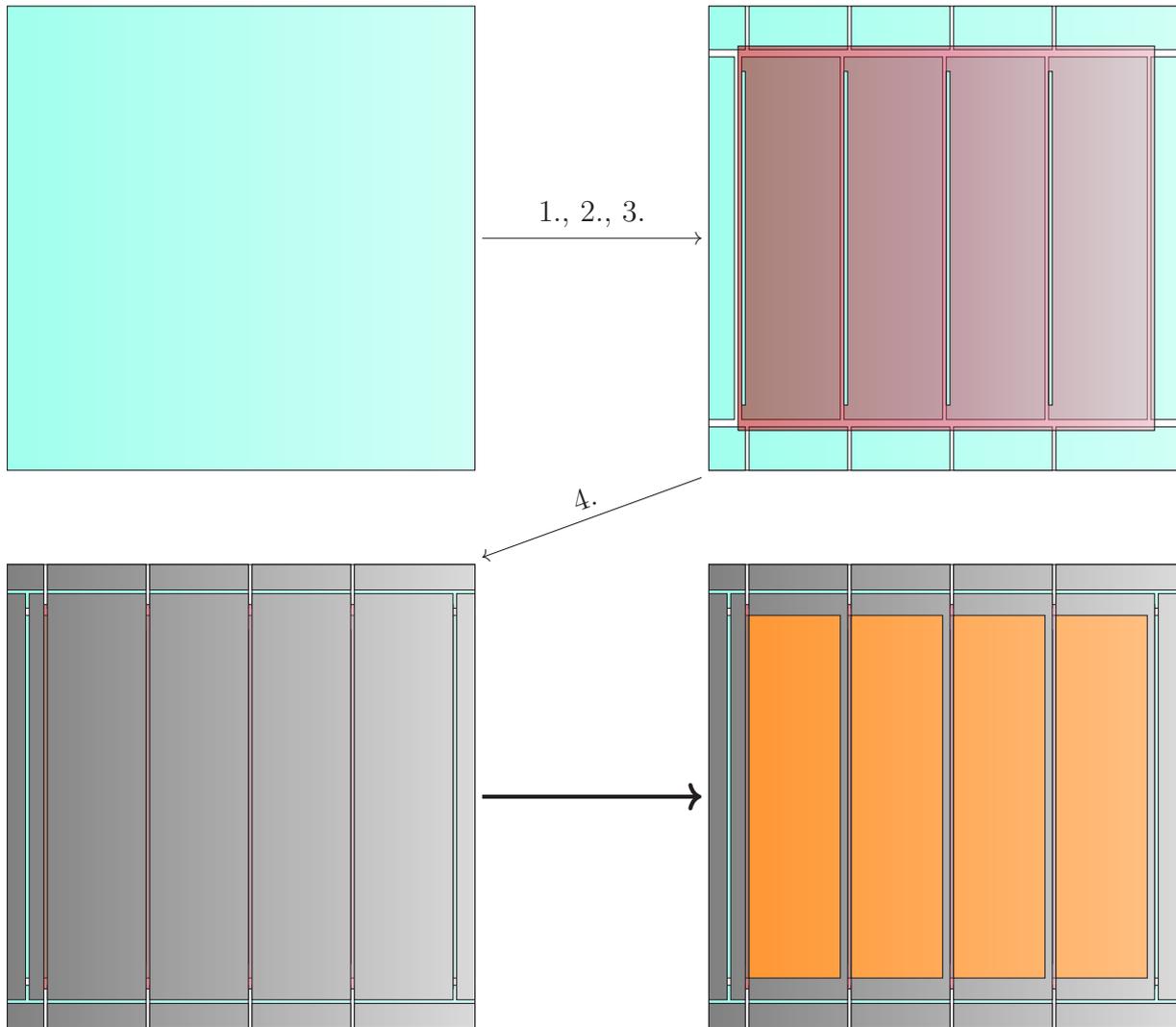
Abbildung A.9: M1 - Mechanisch strukturiertes Pendant zu L3

A.5 Mechanisch strukturierte Solarmodule

M1

Das kleinste mechanisch strukturierte Solarmodul-Layout dieser Arbeit (M1) beruht ebenfalls auf einer Substratgröße von $4 \times 4 \text{ cm}^2$. Neu gegenüber den Prozessierungsschritten einzelner Solarzellen auf dieser Größe sind die zusätzlichen Strukturierungsschritte zur Verbindung der Front- und Rückelektroden (3.). Es ergeben sich drei Solarzellen mit einer kombinierten aktiven Fläche von etwa $7,14 \text{ cm}^2$ (hierbei sind die Strukturierungsbereiche explizit ausgenommen). Es bietet daher eine gute Vergleichbarkeit mit den Proben auf Layout L3.

Im Vergleich mit der Laserstrukturierung leidet die mechanische Strukturierung unter deutlich höheren Strukturierungsbreiten (ca. Faktor 10) und entsprechend verschlechterten geometrischen Füllfaktoren. Allerdings bietet sie den Vorteil, dass die Substrate ab der ersten Beschichtung in der inerten Atmosphäre der Gloveboxen verbleiben können.

Abbildung A.10: M2 - Aktive Fläche 25 cm^2

M2

Aufgebracht auf einer Substratgröße von $6,4 \times 6,4 \text{ cm}^2$, ähneln Prozessierung und Strukturierung des Layouts M2 denen von Layout M1 stark. Layout M2 verfügt allerdings um eine umlaufende Unterbrechung der aufgedampften Elektrode, sodass bei einer möglichen Verkapselung die Diffusion von Sauerstoff und Wasser durch die aufgedampften Schichten ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich können die einzelnen Solarzellen des Solarmoduls bei Bedarf individuell kontaktiert werden. Insgesamt ergeben sich vier aktive Bereiche mit einer kombinierten Fläche von 25 cm^2 .

Im Rahmen der Hochskalierung der Solarmodule stellt M1 eine einfache Weiterentwicklung von M2 dar: Die zu beschichtende Fläche ist deutlich vergrößert, allerdings ist der zur Strukturierung notwendige Aufwand auf einem ähnlichen Niveau. Daraus resultieren vergleichsweise breite Solarzellen mit entsprechenden Einflüssen auf den Wirkungsgrad des Solarmoduls (Kap. 5 bzw. 6).

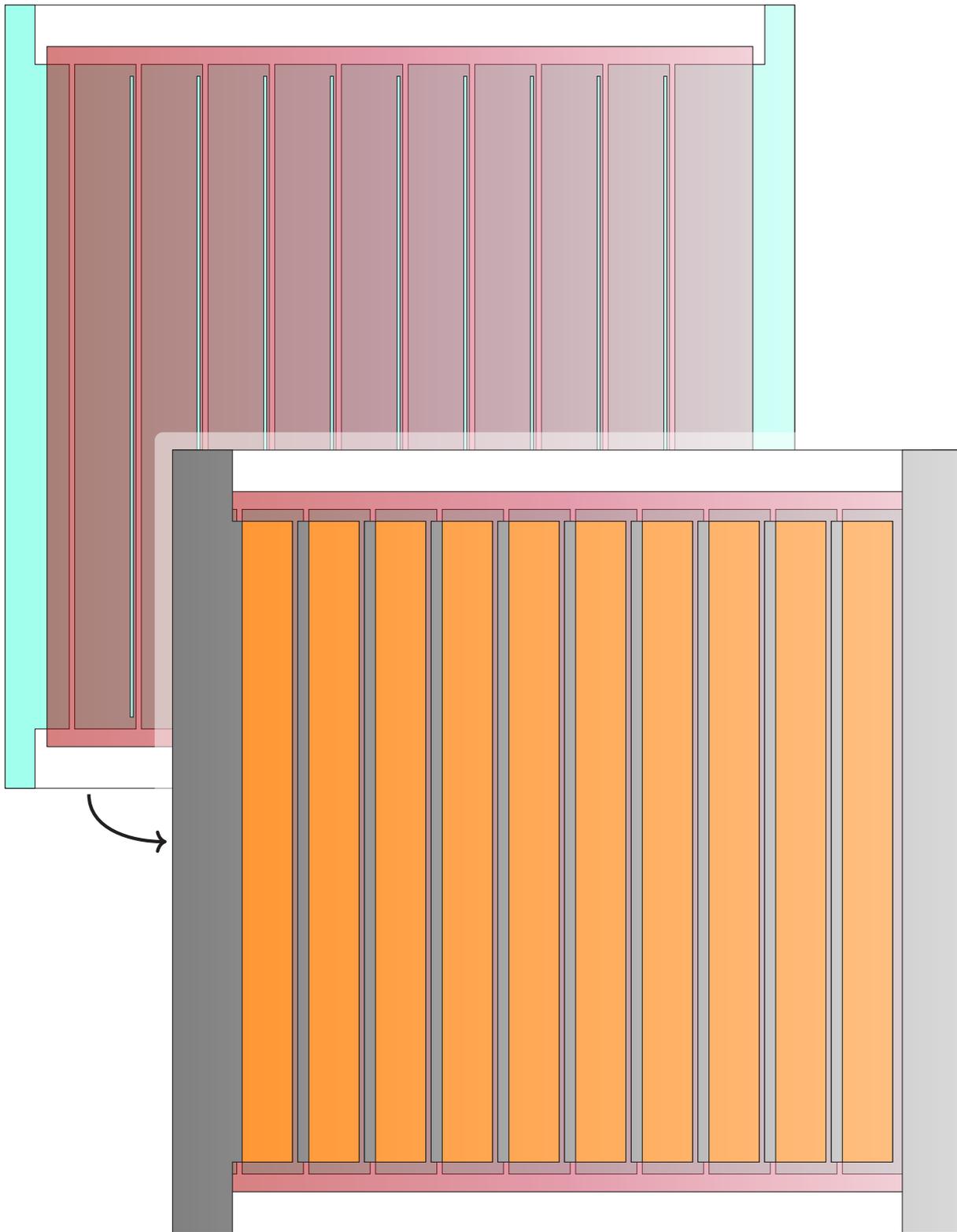


Abbildung A.11: M3 - Grenzen des am LTI Möglichen

M3

In der Prozessierung und Strukturierung sehr ähnlich dem Layout M2, beruht M3 auf einer Substratgröße von $13,2 \times 13,2 \text{ cm}^2$. Der aktive Bereich von $10,8 \times 10,8 \text{ cm}^2$ liegt somit an der Grenze des maximal homogen bedampfbaren Bereichs, die Außenbereiche des Substrats ragen etwas darüber hinaus.

Die Zellbreite der zehn Zellen ergab sich in Abhängigkeit der Strukturierungsbreite aus den Experimenten in Kapitel 5.

B Parameter der Flüssigprozessierung

In Kapitel A wurden die insgesamt 11 Substratlayouts, mit denen im Rahmen dieser Arbeit gearbeitet wurde, detailliert vorgestellt. In Anbetracht der Menge an Layouts ist auch eine entsprechende Fülle an Prozessparametern zu erwarten, um diese Substrate gleichmäßig zu beschichten.

Durch den Einsatz der Rakelbeschichtung konnte die Anzahl an notwendigen Prozessparametern jedoch stark reduziert werden: Sämtliche Prozesse wurden von Anfang an auf eine Substratlänge von 75 mm hin optimiert. Für kürzere Substrate erhöht sich somit die Materialmenge etwas, die am Substratende ungenutzt entsorgt wird, dafür wird der Optimierungsaufwand deutlich reduziert. Bezüglich der Substratlänge musste somit lediglich für das Layout M3 eine erneute Optimierung durchgeführt werden. Für verschiedene Substratbreiten wurde die Flüssigkeitsmenge lediglich linear angepasst. Entsprechend wird das verwendete Flüssigkeitsvolumen in den folgenden Tabellen nicht als absoluter Wert, sondern pro mm Substratbreite angegeben.

Des Weiteren finden die folgenden Abkürzungen Verwendung:

- *Mat*: Verwendetes Material (im Falle der Absorberschichten nur Polymer)
- *App*: Verwendeter Applikator (Univ: Universalapplikator; St10: Stab, $d=10$ mm)
- *T*: Temperatur der Rakeloberfläche
- *g*: Spaltabstand zwischen Substrat und Rakelapplikator
- *V*: Einpipettiertes Flüssigkeitsvolumen pro mm Substratbreite
- x_a : Anfangs- und Endpunkt der Beschleunigung („-“: konstante Geschwindigkeit)
- *v*: Applikatorgeschwindigkeit
(Anfangs- und Endwert der Geschwindigkeit, falls der Applikator während der Beschichtung beschleunigt wird; mehrere Werte bei iterativen Prozessen)
- T_{SC} : Temperatur der Lösung vor dem Aufpipettieren
- V_{SC} : Aufpipettiertes Flüssigkeitsvolumen bei Rotationsbeschichtung
- ν_{SC} : Rotationsgeschwindigkeit (Zeit, für die diese Geschwindigkeit gehalten wurde)
- a_{SC} : Beschleunigung zum Aufbau der Rotationsgeschwindigkeit

B.1 Rakelprozessierung der Transportschichten

Unabhängig vom eingesetzten Modullayout wurden die eingesetzten Transportschichten als planare Schichten aufgetragen. Es kamen folgende Materialien zum Einsatz:

- Zur Bildung einer Elektronentransportschicht wurden ZnO-Nanopartikel verwendet (Formulierung N-10 der Firma Avantama AG, ehem. Nanograde AG). Die Originaldispersion wurde dabei im Verhältnis 2:3 mit Isopropanol gemischt, um die Feststoffkonzentration auf 1 % des Gewichts zu reduzieren. Mit Hilfe der in Tabelle B.1 aufgeführten Parameter und eines thermischen Ausheizschrittes (10 min bei 80°C) ergab sich eine Schichtdicke von etwa 30 nm. Der Ausheizschritt dient dazu, Stabilisatoren von der Oberfläche der Nanopartikel zu entfernen und ihre Resistenz gegenüber einem Anlösen durch weitere Lösemittel zu erhöhen.
- Um die Haftung nachfolgender Schichten aus wässriger Lösung auf den Absorberschichten zu verbessern, wurde eine Schicht aus Clevios CPP 105D (Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG) auf dem Frontabsorber der Tandem-Architekturen aufgebracht. Das PEDOT:PSS-Derivat enthält bereits einen hohen Anteil an Isopropanol und wurde zusätzlich nochmals im Verhältnis 1:4 mit Isopropanol verdünnt. Nach dem Rakelprozess und einem thermischen Ausheizschritt (5 min bei 68°C) ergab sich eine ausgehärtete Schicht mit einer Dicke von etwa 5-10 nm. Der thermische Ausheizschritt sorgte dabei dafür, dass die PEDOT:PSS-Schicht bei Kontakt mit Wasser (bzw. wässrigen Lösungen) nicht sofort wieder abgewaschen wurde.
- Die Lösemittelbarriere der Tandem-Bauteile wurde mit Hilfe des PEDOT:PSS-Derivats Clevios HTL Solar (Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG) hergestellt. Um die Barriereeigenschaften herzustellen, muss allerdings der PSS-Anteil des Derivats deutlich erhöht werden. Zu diesem Zweck wurde Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (Sigma Aldrich Corp.) in Wasser gelöst (Feststoffanteil: 100 g/l). Anschließend wurde die ursprüngliche HTL Solar-Formulierung mit dieser Lösung und deionisiertem Wasser im Verhältnis 25:1:26 gemischt. Mit den in Tabelle B.1 aufgeführten Rakelparametern und einem thermischen Ausheizschritt (10 min bei 68 °C) ergab sich eine Schichtdicke von 80 nm für die PEDOT:PSS-Schicht inkl. der Schicht aus CPP 105D. Die reine Schicht des modifizierten HTL-Solar lag somit im Bereich von 70-75 nm. Durch den hohen Wasseranteil in der Lösung mussten für diese Schicht zwei unterschiedliche Parametersätze für Substratlängen bis 75 mm und bis 132 mm (gekennzeichnet durch ein „(l)“) gefunden werden.
- Bei Clevios FHC Solar (Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG) handelt es sich um ein weiteres PEDOT:PSS-Derivat. Es zeichnet sich durch eine hohe Leitfähigkeit aus. Daher wurde es im Zusammenhang mit den flexiblen Substraten (Kap. 6) dazu genutzt, das auf der PET-Folie aufgebrachte Silbergitter aufzufüllen und so eine plane Oberfläche herzustellen, auf der die restlichen Schichten aufgebracht werden konnten.

Dazu wurde die kommerzielle Formulierung mit Isopropanol und Wasser im Verhältnis 1:1:1,5 gemischt. Aus den aufgeführten Rakelparametern und einem thermischen Ausheizprozess (10 min bei 100°C) ergab sich eine Schichtdicke von 110 nm.

- In Zusammenhang mit den nanopartikulären Absorberschichten wurde HTL Solar nicht nur als Lösemittelbarriere, sondern auch als Lochtransportschicht zwischen Absorber und Silberelektrode verwendet. Dazu wurde es 1:1 mit deionisiertem Wasser gemischt, per Rakelverfahren aufgetragen und anschließend einem thermischen Ausheizzschritt (10 min bei 120°C) unterzogen. Die resultierende Schichtdicke betrug 60 nm.
- Für die semitransparenten Solarzellen mit nanopartikulären Absorberschichten (vgl. Kap. 8) wurde mit Clevios HYE (Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG) ein PEDOT:PSS-Derivat genutzt, dem bereits während der Herstellung Silbernanodrähte hinzugefügt werden. Die resultierenden Schichten (Schichtdicke: 350 nm) wiesen dadurch eine verringerte Transparenz, aber deutlich erhöhte Leitfähigkeitswerte auf und eigneten sich daher als Material für transparente Elektroden. Die Schicht wurde ebenfalls thermisch ausgeheizt (10 min bei 100°C) und anschließend mit Hilfe von Dicing-Tape manuell strukturiert.

Tabelle B.1: Diese Tabelle enthält die Prozessparameter zur Applikation der einzelnen Transportschichten per Rakelverfahren. Zusätzliche Informationen bezüglich thermischer Ausheizzschritte oder Lösungsansätze sind im Text angegeben.

Mat	App	T (°C)	g (μm)	V ($\mu\text{l}/\text{mm}$)	x_a (mm)	v (mm/s)
ZnO-NP	Univ	35 - 75	150	2,00	-	18
CPP105D	Univ	68 - 75	400	2,35	-	20
m-HTL Solar	Univ	68 - 75	150	4,00	-	4
m-HTL Solar (l)	Univ	68	150	4,40	0 - 130	8 - 18
F HC Solar	Univ	55	200			20 - 17
HTL Solar	St10	60	400	3,45	-	20
H YE	Univ	51	100	3,33	-	20

B.2 Rakelprozessierung der Absorberschichten

Die Anzahl der verschiedenen Absorberschichten ist zwar geringer als die der Ladungstransportschichten, durch unterschiedliche Anwendungszwecke und entsprechend gewünschte Schichtdicken ergab sich jedoch ein größerer notwendiger Umfang an Prozessparametern. In der Tabelle B.2 sind deshalb zusätzliche Abkürzungen verwendet worden, um zwischen planaren (P) und keilförmigen (K) Schichten zu unterscheiden. Unterschiedliche Schichtdicken bei den planaren Schichten waren für den Einsatz in opaken Einzel-Solarzellen (E), semitransparenten Einzel-Solarzellen (S), Front-Subzellen in Tandem-Architekturen (F) und Rück-Subzellen in Tandem-Architekturen (R) notwendig. Wiederum ergab sich ein spezieller Parametersatz für die Subzellen auf dem großen Modullayout M3 (F-1 bzw. R-1). Ähnliches gilt für die keilförmigen Absorberschichten: Wiederum gibt es unterschiedliche Parametersätze für Einzel-Solarzellen (E), Tandem-Solarzellen (F bzw. R) und Proben, die bei Schichtdickenbestimmungen mit Hilfe des LBIC-Messplatzes (L, Ergebnisse siehe Kap. 7) Verwendung fanden. Die zugehörigen Schichtdicken sind in den entsprechenden Kapiteln angegeben. Für die einzelnen Absorbermaterialien gilt:

- PTB7 (1-Material Incorporated) wurde im Verhältnis 2:3 mit PC₇₁BM (Solenne B.V.) gemischt. Das Feststoffgemisch wurde anschließend in o-Xylene gelöst (Feststoffkonzentration: 25 g/l). In einem letzten Schritt wurde p-Anisaldehyd als Additiv hinzugefügt. Nach den anfänglichen Versuchen zur Additivkonzentration (vgl. Kap. 4) lag der Additivanteil konstant bei 3 % des Volumens. Thermische Ausheizschritte erwiesen sich für dieses Absorbermaterial als überflüssig, die einzelnen Rakelparameter sind in Tabelle B.2 festgehalten. Dabei gibt es einen Parametersatz für starre und flexible Einzel-Solarzellen (P,E) und jeweils vier Parametersätze für die Subzellen der Tandem-Solarzellen: Je ein Parametersatz (P,F-1 bzw. P,R-1) beschreibt die Prozessparameter für das Modullayout M3; die anderen Parametersätze (P,F1 / P,F2 / P,F3 bzw. P,R1 / P,R2 / P,R3) bezeichnen die Parametersätze, die bei der *sample-by-sample*-Optimierung in Kapitel 4 zum Einsatz kamen. In den weiteren Kapiteln wurde die dabei als optimal befundene Kombination (P,F1 & P,R1) verwendet. Bei den keilförmigen Absorberschichten ergaben sich aufgrund von unterschiedlichen Substratdimensionen und angepeiltem Schichtdickenbereich unterschiedliche Parametersätze für die Optimierung von Einzel-Solarzellen und Tandem-Solarzellen mit einer keilförmigen Absorberschicht (K, E+R1), Tandem-Solarzellen mit zwei keilförmigen Absorberschichten (K,F & K,R2) sowie für die Einzel-Solarzellen, die für die LBIC-Messungen verwendet wurden (K,L).
- PCDTBT (1-Material Incorporated) wurde im Verhältnis 1:4 mit PC₇₁BM (Solenne B.V.) gemischt. Das Feststoffgemisch wurde anschließend in Chlorbenzol gelöst (Feststoffkonzentration: 20 g/l). Auf einen Ausheizschritt konnte ebenfalls verzichtet werden, zusätzlich wurden Einzel- und Tandem-Solarzellen mit identischen Parametern hergestellt.

- PDTP-DFBT (1-Material Incorporated) wurde im Verhältnis 2:3 mit PC₆₁BM (Solenne B.V.) gemischt. Das Feststoffgemisch wurde anschließend in o-Xylol gelöst (Feststoffkonzentration: 24 g/l). Als Additiv wurde wiederum p-Anisaldehyd eingesetzt, die Konzentration lag in diesem Fall bei 2%. Auf einen Ausheizschritt konnte wiederum verzichtet werden, Einzel- und Tandem-Solarzellen wurden ebenfalls mit identischen Parametern hergestellt. Für die LBIC-Messungen wurden mit entsprechenden Parametern Einzel-Solarzellen mit keilförmigen Absorberschichten hergestellt.
- P3HT (Rieke Metals LLC) wurde im Verhältnis 1:1 mit IC₆₀BA (Luminescence Technology Corporation) gemischt. Das Feststoffgemisch wurde anschließend in Chloroform gelöst (Feststoffkonzentration: 10 g/l) und entsprechend den Beschreibungen in Kapitel 8 in Ethanol dispergiert. Die Nanopartikeldispersionen wurden im Rakelverfahren appliziert, wobei unterschiedliche Prozessparameter für opake Einzel-Solarzellen (E), semitransparente Einzel-Solarzellen (S) sowie Tandem-Solarzellen (F bzw. R) zu unterschiedlichen Schichtdicken führten. Ein abschließender Ausheizschritt (10 min bei 150°C) führte dazu, dass die harten Grenzen der einzelnen Nanopartikel aufschmolzen und sie eine homogenere Schicht bildeten.

Tabelle B.2: Diese Tabelle enthält die Prozessparameter zur Applikation der einzelnen Absorberschichten. Die zusätzlichen Abkürzungen in Klammern sowie weitere Informationen zu den Ansätzen finden sich im Text.

Mat	App	T (°C)	g (μm)	V ($\mu\text{l}/\text{mm}$)	x_a (mm)	v (mm/s)
PTB7 (P,E)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	14 - 19
PTB7 (P,F1)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	9 - 14
PTB7 (P,F2)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	11 - 16
PTB7 (P,F3)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	14 - 19
PTB7 (P,R1)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	12 - 17
PTB7 (P,R2)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	15 - 20
PTB7 (P,R3)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	18 - 23
PCDTBT (P)	Univ	50	150	2,00	0 - 75	10 - 15
PDTP-DFBT (P)	Univ	68	150	2,00	0 - 75	14 - 19
PTB7 (P,F-l)	Univ	68	150	2,35	0 - 130	11 - 26
PTB7 (P,R-l)	Univ	68	150	2,35	0 - 130	15 - 30
PTB7 (K,E+R1)	St10	75	400	2,65	0 - 40	47 - 2
PTB7 (K,R2)	St10	75	400	3,25	0 - 40	47 - 2
PTB7 (K,F)	St10	75	400	3,25	0 - 35	47 - 2
PTB7 (K,L)	St10	75	400	2,65	0 - 40	99 - 2
PDTP-DFBT (K,L)	St10	75	400	2,65	0 - 40	99 - 2
P3HT-NP (E)	St10	40	400	1,88	–	90 / 90
P3HT-NP (S)	St10	40	400	1,88	–	90 / 90 / 90
P3HT-NP (F)	St10	40	400	1,88	–	90 / 18
P3HT-NP (R)	St10	40	400	1,88	–	90 / 90

B.3 Solarzellen per Rotationsbeschichtung

Die planaren Schichten der Tandem-Solarzellen, an denen in Kapitel 5 Untersuchungen zur Degradation durch Luftfeuchte gemacht wurden, wurden im Rahmen der Zusammenarbeit mit Daniel Bahro und Dominik Landerer per Rotationsbeschichtung hergestellt. Ebenso wurden die Schichten der Einzel-Solarzellen, die in Kapitel 7 mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt wurden, per Rotationsbeschichtung hergestellt. Hintergrund hierfür waren bereits vorliegende Beschichtungsparameter für diesen Prozess, während für eine optimale Rakelbeschichtung weitere Optimierungsschritte notwendig gewesen wären.

Für die ZnO-NP-Dispersion gelten die Aussagen, die bereits im vorletzten Abschnitt getroffen wurden. Die Absorberlösungen aus PTB7:PC₇₁BM (Verhältnis 2:3) wurden wiederum mit einer Konzentration von 25 g/l angesetzt, als Lösemittel wurde Chlorbenzol (Additiv: 4% Diiodoctan) genutzt. Auf die Haftvermittlungsschicht aus CPP 105D wurde im Rahmen der Roationsbeschichtung verzichtet, der modifizierte HTL Solar-Ansatz wurde ohne zusätzliche Verdünnung genutzt, d.h. HTL Solar wurde lediglich mit der Na-PSS-Lösung (100 g/l in Wasser) im Verhältnis 25:1 genutzt. Der Ausheizschritt für die Schicht wurde analog zum Rakelverfahren durchgeführt. Die Absorberlösung aus PDTP-DFBT:PC₆₁BM wurde dahingehend modifiziert, dass eine geringere Additivkonzentration von 1,5% genutzt wurde. Außerdem wurde die Feststoffkonzentration variiert (12 / 18 / 24 / 30 / 36 g/l), um unterschiedliche Schichtdicken zu realisieren.

Die Schichtdicken der Transportschichten entsprachen denen, die auch mit Hilfe der Rakelbeschichtung erzielt wurden. Die Schichtdicken zu den Absorberschichten sind (analog dem letzten Abschnitt) in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

Tabelle B.3: Diese Tabelle enthält die Prozessparameter der Einzel-Solarzellen, die im Rahmen der Degradationsuntersuchungen an Tandem-Solarzellen (Abschnitt 5.2, Tabelle unten) und der LBIC-Untersuchungen (Abschnitt 7.3, Tabelle oben) per Rotationsbeschichtung hergestellt wurden. Die zusätzlichen Veränderungen, die sich für die Absorberlösung im Vergleich mit der Rakelbeschichtung ergaben, sind im Text erwähnt.

Mat	T_{SC} (°C)	V_{SC} (μ l)	a_{SC} (UPM/s)	ν_{SC} (UPM)
ZnO-NP	–	50	1000	4000 (30s)
PTB7	–	50	500	2000 (60s)
HTL Solar	–	80	1000	4000 (40s)
ZnO-NP	–	50	1000	4000 (30s)
PTB7	–	50	300	1200 (60s)
ZnO-NP	–	150	1000	4000 (30s)
PDTP-DFBT	60	150	600	1200 (60s)

Literaturverzeichnis

- [1] P. Jackson. Der Herr der Ringe: Die Gefährten, 2001.
- [2] Kraftfahrtbundesamt. Bestand in den Jahren 1960 bis 2017 nach Fahrzeugklassen, 2017.
- [3] Statistisches-Bundesamt. Bevölkerung nach Altersgruppen (Deutschland), 2016.
- [4] ComScore-MobiLens. Number of smartphone users in Germany from January 2009 to April 2016 (in millions), 2016.
- [5] B. Dudley (ed.) and S. Dale (ed.). BP Statistical Review of World Energy (v. 66) - underpinning data. Technical report, BP p.l.c., 2017.
- [6] Referat KI I 1 BMUB (Red.), M. Weiß (Red.), and M. Welke (Red.). Klimaschutz in Zahlen. Technical report, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 2015.
- [7] B. Dudley (ed.) and S. Dale (ed.). BP Statistical Review of World Energy (v. 66). Technical report, BP p.l.c., 2017.
- [8] Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2016, 2017.
- [9] M. A. Green. Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(5):447–455, 2005.
- [10] S. Berny, N. Blouin, A. Distler, H.-J. Egelhaaf, M. Krompiec, A. Lohr, O. R. Lozman, G. E. Morse, L. Nanson, A. Pron, T. Sauermann, N. Seidler, S. Tierney, P. Tiwana, M. Wagner, and H. Wilson. Solar Trees: First Large-Scale Demonstration of Fully Solution Coated, Semitransparent, Flexible Organic Photovoltaic Modules. *Advanced Science*, 3(5):1–7, 2016.
- [11] F. Nickel. *Herstellung und Charakterisierung mechanisch flexibler organischer Solarzellen durch Flüssigprozessierung*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [12] A. Pütz. *Bauelementarchitekturen für Polymer-Tandemsolarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [13] S. Gärtner. *Organische Nanopartikel zum Aufbau photoaktiver Schichten Organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.

- [14] V. Quaschnig. *Regenerative Energiesysteme : Technologie - Berechnung - Simulation*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 9. edition, 2015.
- [15] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer Science+Business Media S.A., Berlin, Heidelberg, 5. edition, 2006.
- [16] D. D. Eley. Phthalocyanines as semiconductors. *Nature*, 162(4125):819, 1948.
- [17] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, 1977.
- [18] R. Kohlman, a. Zibold, D. Tanner, G. Ihas, T. Ishiguro, Y. Min, a. MacDiarmid, and a. Epstein. Limits for Metallic Conductivity in Conducting Polymers. *Physical Review Letters*, 78(20):3915–3918, 1997.
- [19] P. Prins, F.C. Grozema, F. Galbrecht, U. Scherf, and L.D.A. Siebbeles. Charge Transport along Coiled Conjugated Polymer Chains. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(29):11104–11112, 2007.
- [20] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine*, 19(160):835–852, 1969.
- [21] N. Apsley and H. P. Hughes. Temperature-and field-dependence of hopping conduction in disordered systems. *Philosophical Magazine*, 30(5):963–972, 1974.
- [22] G. A. Chamberlain. Organic solar cells: A review. *Solar Cells*, 8(1):47–83, 1983.
- [23] W. Brütting, editor. *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2. edition, 2012.
- [24] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185, 1986.
- [25] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, 3(5):297–302, 2009.
- [26] 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. *Advanced Materials*, 18(6):789–794, 2006.
- [27] F. Liu, W. Zhao, J. R. Tumbleston, C. Wang, Y. Gu, D. Wang, A. L. Briseno, H. Ade, and T. P. Russell. Understanding the morphology of PTB7:PCBM blends in organic photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 4(5):1–9, 2014.

- [28] N. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–1476, 1992.
- [29] 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*, 270:1789–1791, 1995.
- [30] D. Baran, R. A. S. Ashraf, D. A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J. A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C. J. M. Emmott, J. Nelson, C. J. Brabec, A. Amassian, T. Kirchartz, J. R. Durrant, and I. Mcculloch. Reducing the efficiency-stability-cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells. *Nature Materials*, 84(November):1–18, 2016.
- [31] Z. Li, K. Jiang, G. Yang, J. Y. L. Lai, T. Ma, J. Zhao, W. Ma, and H. Yan. Donor polymer design enables efficient non-fullerene organic solar cells. *Nature Communications*, 7(9):13094, 2016.
- [32] Z. Zheng, O.M. Awartani, B. Gautam, D. Liu, Y. Qin, W. Li, A. Bataller, K. Gundogdu, H. Ade, and J. Hou. Efficient Charge Transfer and Fine-Tuned Energy Level Alignment in a THF-Processed Fullerene-Free Organic Solar Cell with 11.3% Efficiency. *Advanced Materials*, pages 3–8, 2016.
- [33] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. T. Tsai, G. Li, C. Ray, and L. Yu. Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 131(22):7792–9, 2009.
- [34] C. Y. Yu, C. P. Chen, S. H. Chan, G. W. Hwang, and C. Ting. Thiophene/Phenylene/Thiophene-based low-bandgap conjugated polymers for efficient near-infrared photovoltaic applications. *Chemistry of Materials*, 21(14):3262–3269, 2009.
- [35] Y. He, H. Y. Chen, J. Hou, and Y. Li. Indene - C60 bisadduct: A new acceptor for high-performance polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4):1377–1382, 2010.
- [36] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci, and D. Meissner. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80(1):105–113, 2003.
- [37] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, 15(10):1617–1622, 2005.
- [38] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*, 23(31):3597–3602, 2011.

- [39] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, and I. McCulloch. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nature Communications*, 7:11585, 2016.
- [40] S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E. M. Prinz, F. Pentz, A. Pütz, A. E. Türel, B. Pentz, B. Baumstümmeler, and A. Colmann. Eco-friendly fabrication of 4% efficient organic solar cells from surfactant-free P3HT:ICBA nanoparticle dispersions. *Advanced Materials*, pages 6653–6657, 2014.
- [41] 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 Communications*, 4:1446, 2013.
- [42] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, and A. Colmann. Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution. *Energy & Environmental Science*, 8(9):2744–2752, 2015.
- [43] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced Materials*, 22(20):135–138, 2010.
- [44] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W. Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, and Y. Cao. Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. *Advanced Materials*, 23(40):4636–4643, 2011.
- [45] avantama AG (ehem. nanograde AG). *Datasheet Nanograde N-10*. <http://nanograde.com/shop/electron-injection-material-n-10/>, 09. März, 2017.
- [46] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Applied Physics Letters*, 89(14), 2006.
- [47] S. Höfle, H. Do, E. Mankel, M. Pfaff, Z. Zhang, D. Bahro, T. Mayer, W. Jaegermann, D. Gerthsen, C. Feldmann, U. Lemmer, and A. Colmann. Molybdenum oxide anode buffer layers for solution processed, blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 14(7):1820–1824, 2013.
- [48] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong. An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer. *Applied Physics Letters*, 93(22):2006–2009, 2008.

- [49] H. Yip and A. K.-Y. Jen. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(3):5994, 2012.
- [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%. *Advanced Materials*, 27(10):1767–1773, 2015.
- [51] Lumtec. *Datasheet Lumtec LT-G001*. http://www.lumtec.com.tw/portal_c1_cnt_page.php?owner_num=c1_290785&button_num=c1&folder_id=32222&cnt_id=273463&search_field=&search_word=&search_field2=&search_word2=&search_field3=&search_word3=&bool1=&bool2=&search_type=1&up_page=1, 11. März, 2017.
- [52] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, and M. Leclerc. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(2):732–742, 2008.
- [53] S. M. Tuladhar, D. Poplavskyy, S. A. Choulis, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. Ambipolar charge transport in films of methanofullerene and poly(phenylenevinylene)/methanofullerene blends. *Advanced Functional Materials*, 15(7):1171–1182, 2005.
- [54] K. M. Coakley and M. D. McGehee. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chemistry of Materials*, 16(23):4533–4542, 2004.
- [55] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(9):86–89, 2006.
- [56] J. D. Servaites, M. A. Ratner, and T. J. Marks. Practical efficiency limits in organic photovoltaic cells: Functional dependence of fill factor and external quantum efficiency. *Applied Physics Letters*, 95(16):1–4, 2009.
- [57] D. J. D. Moet, P. De Bruyn, J. D. Kotlarski, and P. W. M. Blom. Enhanced efficiency in double junction polymer: Fullerene solar cells. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 11(11):1821–1827, 2010.
- [58] NREL. *Normspektrum ASTM G-173-03*. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, 11. März, 2017.
- [59] J. Yang, R. Zhu, Z. Hong, Y. He, A. Kumar, Y. Li, and Y. Yang. A robust interconnecting layer for achieving high performance tandem polymer solar cells. *Advanced Materials*, 23(30):3465–3470, 2011.

- [60] D. Bahro, M. Koppitz, A. Mertens, K. Glaser, J. Mescher, and A. Colmann. Understanding the External Quantum Efficiency of Organic Homo-Tandem Solar Cells Utilizing a Three-Terminal Device Architecture. *Advanced Energy Materials*, 5(22):1–8, 2015.
- [61] A. K. Pandey, J. M. Nunzi, B. Ratier, and A. Moliton. Size effect on organic optoelectronics devices: Example of photovoltaic cell efficiency. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 372(8):1333–1336, 2008.
- [62] W. I. Jeong, J. Lee, S. Y. Park, J. W. Kang, and J. J. Kim. Reduction of collection efficiency of charge carriers with increasing cell size in polymer bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21(2):343–347, 2011.
- [63] P. Kubis, L. Lucera, F. Machui, G. Spyropoulos, J. Cordero, A. Frey, J. Kaschta, M. M. Voigt, G. J. Matt, E. Zeira, and C. J. Brabec. High precision processing of flexible P3HT/PCBM modules with geometric fill factor over 95%. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 15(10):2256–2263, 2014.
- [64] M. Niggemann, B. Zimmermann, J. Haschke, M. Glatthaar, and A. Gombert. Organic solar cell modules for specific applications-From energy autonomous systems to large area photovoltaics. *Thin Solid Films*, 516(20):7181–7187, 2008.
- [65] Y. Galagan, E. W. C. Coenen, B. Zimmermann, L. H. Slooff, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, J.M. Kroon, M. Jorgensen, F. C. Krebs, and R. Andriessen. Scaling up ITO-Free solar cells. *Advanced Energy Materials*, 4(2):1–7, 2014.
- [66] F. C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):394–412, 2009.
- [67] L. D. Landau and V. G. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 17:42–54, 1942.
- [68] F. Völz. *Herstellung und Charakterisierung organischer Mini-Solarmodule*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [69] S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, and U. Lemmer. Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode. *Optics Express*, 20(6):6357, 2012.
- [70] F. Nickel, C. Sprau, M. F. G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and A. Colmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104:18–22, 2012.

- [71] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. Bradley, and J. R. Durrant. Degradation of organic solar cells due to air exposure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(20):3520–3530, 2006.
- [72] T. Friedrich. *Laserstrukturierung von Polymeren für die organische Photovoltaik*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [73] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec. Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells. *Journal of Applied Physics*, 95(5):2816–2819, 2004.
- [74] M. F. G. Klein. *Entwicklung von Analysetechniken zur Optimierung der Morphologie organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [75] Y. Şahin, S. Alem, R. De Bettignies, and J. M. Nunzi. Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure. *Thin Solid Films*, 476(2):340–343, 2005.
- [76] A. Pütz, F. Steiner, J. Mescher, M. Reinhard, N. Christ, D. Kutsarov, H. Kalt, U. Lemmer, and A. Colmann. Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5% efficient organic tandem solar cells. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 13(11):2696–2701, 2012.
- [77] K. Glaser. *Einfluss von Dickevariationen funktionaler Schichten auf die optoelektronischen Eigenschaften organischer Tandemsolarzellen*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [78] D. Bahro. *Ladungsträger-Rekombinationszonen für Polymer-Tandemsolarzellen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [79] Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG. *Clevios for Organic Solar Cells*. https://www.heraeus.com/en/group/products_and_solutions_group/conductive_polymers/applications/organic_solar_cells/organic_solar_cells.aspx, 21. April, 2017.
- [80] M. Glatthaar, M. Niggemann, B. Zimmermann, P. Lewer, M. Riede, A. Hinsch, and J. Luther. Organic solar cells using inverted layer sequence. *Thin Solid Films*, 491(1-2):298–300, 2005.
- [81] 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. *Advanced Materials*, 20(3):579–583, 2008.
- [82] H. W. Ro, J. M. Downing, S. Engmann, A. A. Herzing, D. M. DeLongchamp, L. J. Richter, S. Mukherjee, H. Ade, M. Abdelsamie, L. K. Jagadamma, A. Amassian, Y. Liu,

- and H. Yan. Morphology changes upon scaling a high-efficiency, solution-processed solar cell. *Energy & Environmental Science*, 9(9):2835–2846, 2016.
- [83] P. Cheng, Y. Lin, N. K. Zawacka, T. R Andersen, W. Liu, E. Bundgaard, M. Jorgensen, H. Chen, F. C. Krebs, and X. Zhan. Comparison of additive amount used in spin-coated and roll-coated organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(45):19542–19549, 2014.
- [84] K. Schmidt, C. J. Tassone, J. R. Niskala, A. T. Yiu, O. P. Lee, T. M. Weiss, C. Wang, J. M. J. Frechet, P. M. Beaujuge, and M. F. Toney. A mechanistic understanding of processing additive-induced efficiency enhancement in bulk heterojunction organic solar cells. *Advanced Materials*, 26(2):300–305, 2014.
- [85] D. W. Sievers, V. Shrotriya, and Y. Yang. Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 100(11), 2006.
- [86] A. J. Moule, J. B. Bonekamp, and K. Meerholz. The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells. *Journal Of Applied Physics*, 100(094503), 2006.
- [87] N. Christ. *Modellierung und Simulation der Stromtransienten und U-I-Kennlinien organischer Photodioden und Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [88] J. Mescher. *Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [89] S. Höfle, T. Lutz, A. Egel, F. Nickel, S. W. Kettlitz, G. Gomard, U. Lemmer, and A. Colmann. Influence of the Emission Layer Thickness on the Optoelectronic Properties of Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Photonics*, 1(10):968–973, 2014.
- [90] A Hennhöfer. *Hochskalierung effizienter organischer Tandemsolarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [91] S. Hong, H. Kang, G. Kim, S. Lee, S. Kim, J.-H. Lee, J. Lee, M. Yi, J. Kim, H. Back, J.-R. Kim, and K. Lee. A series connection architecture for large-area organic photovoltaic modules with a 7.5% module efficiency. *Nature Communications*, 7:1–6, 2016.
- [92] J. Hanisch, T. Wahl, C. D. Wessendorf, and E. Ahlswede. Efficient polymer tandem modules and solar cells by doctor blading. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(2):4771–4775, 2016.
- [93] X. Xiao, K. Lee, and S. R. Forrest. Scalability of multi-junction organic solar cells for large area organic solar modules. *Applied Physics Letters*, 106(21):213301, 2015.

- [94] M. Seeland and H. Hoppe. Comparison of distributed vs. lumped series resistance modeling of thin-film solar cells and modules: Influence on the geometry-dependent efficiency. *Physica Status Solidi (A) - Applications and Materials Science*, 212(9):1991–2000, 2015.
- [95] P. Kubis. *Design and Development of Ultra-fast Laser Patterning Processes for the Production of Organic Photovoltaic Modules with High Geometric Fill Factor*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität, 2014.
- [96] P. Beu. *Monolithische Verschaltung von organischen Leuchtdioden*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [97] F. Nickel, T. Haas, E. Wegner, D. Bahro, S. Salehin, O. Kraft, P. A. Gruber, and A. Colsmann. Mechanically robust, ITO-free, 4.8% efficient, all-solution processed organic solar cells on flexible PET foil. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130:317–321, 2014.
- [98] J. Czolk, D. Landerer, M. Koppitz, D. Nass, and A. Colsmann. Highly Efficient, Mechanically Flexible, Semi-Transparent Organic Solar Cells Doctor Bladed from Non-Halogenated Solvents. *Advanced Materials Technologies*, 1(9):1600184, 2016.
- [99] C. Füllner. *Dark Lock-in-Thermographie zur Charakterisierung von organischen Solarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [100] M. Delhougne. *Optische Defektcharakterisierung an organischen Einzel- und Tandem-Solarzellen*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [101] A. Hochstuhl. *Ortsaufgelöste Photostrommessungen an organischen Solarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [102] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal, and W. Shockley. Theory and Experiment for a Germanium p-n-Junction. *Physical Review*, 81:637, 1951.
- [103] K. Durose, S. E. Asher, W. Jaegermann, D. Levi, B. E. McCandless, W. Metzger, H. Moutinho, P. D. Paulson, C. L. Perkins, J. R. Sites, G. Teeter, and M. Terheggen. Physical characterization of thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(23):177–217, 2004.
- [104] S. Wood, D. O'Connor, C. W. Jones, J. D. Claverley, J. C. Blakesley, C. Giusca, and F. A. Castro. Transient photocurrent and photovoltage mapping for characterisation of defects in organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161:89–95, 2017.
- [105] J. Reinhardt, P. Apilo, B. Zimmermann, S. Rousu, and U. Würfel. Determining the photocurrent of individual cells within an organic solar module by LBIC and the

- filtering approach: Experiments and simulations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 134:157–164, 2015.
- [106] F. C. Krebs and M. Jørgensen. 2D Characterization of OPV from Single and Tandem Cells to Fully Roll-to-Roll Processed Modules with and without Electrical Contact. *Advanced Optical Materials*, 2(5):465–477, 2014.
- [107] C. Kästner, M. Seeland, D. A. M. Egbe, and H. Hoppe. Locally resolved large scale phase separation in polymer:fullerene blends. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(4):1244–1250, 2016.
- [108] F. Mathies, T. Abzieher, A. Hochstuhl, K. Glaser, A. Colsmann, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, A. Quintilla, D. Rueda, A. Quintilla, and U. Lemmer. Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4:994209, 2016.
- [109] R. Eckstein. *Aerosol Jet Printed Electronic Devices and Systems*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [110] R. Lindquist, B. Nilsson, G. Eklund, D. Odont, and G. Gahrton. Increased Risk of Developing Acute Leukemia After Employment as a Painter. *Cancer*, 60(6):1378–1384, 1987.
- [111] S. C. Costantini, E. Paci, L. Miligi, E. Buiatti, C. Martelli, and S. Lenzi. Cancer mortality among workers in the salt-chemical industry. *British Journal of Industrial Medicine*, 46(6):384–388, 1989.
- [112] Lösemittelhaltige Farben- und Lack-Verordnung vom 16. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3508), die zuletzt durch Artikel 432 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474) geändert worden ist.
- [113] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Güntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, and T. Kietzke. Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process. *Advanced Materials*, 14(9):651–655, 2002.
- [114] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, R. Montenegro, K. Landfester, and U. Scherf. A nanoparticle approach to control the phase separation in polyfluorene photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37(13):4882–4890, 2004.
- [115] W. M. Haynes, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 97 edition, 2016.
- [116] V. Schumacher. *Flüssigprozessierte Top-Elektroden für nanopartikuläre organische Solarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [117] D. Bahro. *Externe Quanteneffizienzmessungen an organischen Tandemsolarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.

- [118] NREL. *Best Research-Cell Efficiencies*. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, 14. April, 2017.
- [119] M. A. Green. Corrigendum to 'Solar cell efficiency tables (version 49)'. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25:3–13, 2017.
- [120] L. Mao, J. Tong, S. Xiong, F. Jiang, F. Qin, W. Meng, B. Luo, Y. Liu, Z. Li, Y. Jiang, C. Hernandez, B. Kippelen, and Y. Zhou. Flexible large-area organic tandem solar cells with high defect tolerance and device yield. *J. Mater. Chem. A*, 2017.
- [121] E. Von Hauff, M. Lira-Cantu, T. M. Brown, and H. Hoppe. Emerging thin-film photovoltaics: Stabilize or Perish. *Advanced Energy Materials*, 5(20):3–5, 2015.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Eindiodenmodell & jU -Kennlinie einer Solarzelle	6
2.2	Elektrische Kenngrößen einer Solarzelle	7
2.3	Entstehung eines delokalisierten π -Elektronensystems	9
2.4	Funktionsweise einer organischen Solarzelle	12
2.5	Fullerenderivate als Elektronenakzeptoren	15
2.6	Polymerische Elektronendonatoren	17
2.7	Energieniveaus verwendeter Materialien	19
2.8	Absorption des Sonnenspektrums durch organische Einzel- und Tandem-Solarzellen	21
2.9	Aufbau und elektrisches Verhalten von Tandem-Solarzellen	23
2.10	Modulbildung durch serielle Verschaltung einzelner Solarzellen	25
3.1	Rakelapplikatoren	29
4.1	Anpassung von Schichtstapel und Additivkonzentration für das Rakelverfahren .	41
4.2	Absorptionsverhalten dünner Schichten	42
4.3	Optimale Absorberschicht einer Einzel-Solarzelle	44
4.4	Optimale Schichtdicke des Frontabsorbers einer Tandem-Solarzelle	45
4.5	Vermessung an Substraten mit zwei keilförmigen Absorberschichten	47
4.6	Simultane Optimierung der Absorberschichten	48
4.7	Optimierungsansätze für Tandem-Solarzellen im Vergleich	51
5.1	Substratlayout zur Optimierung monolithisch verschalteter Solarmodule	54
5.2	Degradation organischer Tandem-Solarzellen an Luft	59
5.3	Degradation organischer Tandem-Solarzellen bei 50% Luftfeuchte	60
5.4	Elektrische Kenndaten organischer Solarzellen in Abhängigkeit ihrer Breite . . .	62
5.5	Prognostizierter Modul-Wirkungsgrad für Einzel- und Tandem-Solarmodule . . .	63
5.6	Modul-Wirkungsgrad gegen Strukturierungsaufwand	64
6.1	Prognostizierter Wirkungsgrad der mechanisch strukturierten Modullayouts . . .	71
6.2	Elektrische Kenndaten mechanisch strukturierter Tandem-Solarmodule	75
7.1	Schematische Zeichnung des LBIC-Messplatzes	83
7.2	Messmodi des LBIC-Messplatzes	87
7.3	Schichtdickenabhängige EQE	90
7.4	Extreme Veränderungen der EQE	92

7.5	Vorhersage (EQE) gegen Messung (LBIC)	95
7.6	LBIC-Messungen an unterschiedlichen Solarzellen	98
8.1	Fällung organischer Nanopartikel	103
8.2	Beschichtungstechniken für nanopartikuläre Absorberschichten	105
8.3	Nanopartikuläre Solarzellen in ambierter Atmosphäre	106
8.4	Verschiedene Architekturen mit nanopartikulären Absorberschichten	109
A.1	S1 - Standardlayout für einzelne Solarzellen	119
A.2	S2 - der „große Bruder“ des S1	120
A.3	O1D - Vielseitiges Arbeitspferd	121
A.4	O2D - Simultane Schichtoptimierung zweier Absorberschichten	122
A.5	OB - Optimale Zellbreite in monolithisch verschalteten Solarmodulen	123
A.6	L1 - Direkter Vergleich von einzelnen Solarzellen und Solarmodulen	124
A.7	L2 - Solarmodulfläche > 1 cm ²	124
A.8	L3 - Variables Solarmodul-Design	125
A.9	M1 - Mechanisch strukturiertes Pendant zu L3	126
A.10	M2 - Aktive Fläche 25 cm ²	127
A.11	M3 - Grenzen des am LTI Möglichen	128

Tabellenverzeichnis

4.1	Optimierung von Tandem-Solarzellen durch <i>sample-by-sample</i> -Variation	49
5.1	Laserstrukturierte Module: <i>proof of concept</i>	57
5.2	Laserstrukturierte Module im cm ² -Maßstab	68
6.1	Substratlayouts mechanisch strukturierter Module	70
6.2	Einzel- und Tandem-Solarzellen in Standardgröße	73
6.3	Mechanisch strukturierte Tandem-Solarmodule	74
6.4	Einzel- und Tandem-Solarzellen auf flexiblem Substrat	77
7.1	Bauteile des LBIC-Messplatzes	85
7.2	Strahlcharakteristika des LBIC-Messplatzes	88
7.3	Solarzellen unterschiedlicher Schichtdicken für LBIC-Messungen	93
8.1	Beschichtungstechniken für nanopartikuläre Absorberschichten	104
8.2	Verschiedener Architekturen mit nanopartikulären Absorberschichten	110
A.1	Verwendete Substratlayouts auf einen Blick	117
B.1	Rakelprozessierung der Transportschichten	133
B.2	Rakelprozessierung von Absorberschichten	135
B.3	Solarzellen per Rotationsbeschichtung	136

Abkürzungsverzeichnis

Dieses Verzeichnis enthält die im Laufe der vorliegenden Arbeit genutzten Abkürzungen. Die aufgeführten Einheiten entsprechen denen, die in dieser Arbeit üblicherweise genutzt wurden.

Allgemeine und geometrische Größen

N	Anzahl	
N_e	Anzahl an Elektronen	
N_v	Anzahl an Photonen	
N_{SZ}	Anzahl an Solarzellen pro Solarmodul / pro Substrat	
N_{Str}	Anzahl an monolithischen Verschaltungen pro Solarmodul	
N_{Str}	Anzahl an monolithischen Verschaltungen pro Solarmodul	
l	Länge	mm, cm
l_{SZ}	Länge einer Solarzelle in einem Solarmodul	mm
l_{Str}	Länge der monolithischen Verschaltung in einem Solarmodul	μm , mm
b	Breite	mm, cm
b_{SZ}	Breite einer Solarzelle in einem Solarmodul	mm
b_{Str}	Breite der monolithischen Verschaltung in einem Solarmodul	μm , mm
b_{Mod}	Breite eines Solarmoduls	mm
b_{max}	Optimale Breite einer Solarzelle in einem Solarmodul	mm
d	Schichtdicke bzw. Höhe	nm, cm
d_F	Schichtdicke der Frontzelle	
d_R	Schichtdicke der Rückzelle	
A	Fläche	cm^2

A_{aktiv}	Photoaktive Fläche einer Solarzelle / eines Solarmoduls	cm^2
A_{inaktiv}	Inaktive Fläche eines Substrats	cm^2
A_{Sub}	Substratfläche	cm^2
A_{Str}	Für Strukturierung notwendige Fläche eines Solarmoduls	cm^2
A_{SSZ}	Photoaktive Fläche einer einzelnen Solarzelle eines Solarmoduls	cm^2
A_{Mod}	Fläche eines Solarmoduls ($N_{\text{SZ}}(A_{\text{SZ}} + A_{\text{Str}})$)	cm^2
GFF	Geometrischer Füllfaktor (je nach Def. $A_{\text{aktiv}}/A_{\text{Sub}}$ oder $A_{\text{aktiv}}/A_{\text{Mod}}$)	%
GFF^*	Effektiver geometrischer Füllfaktor ($A_{\text{aktiv}}/A_{\text{SZ}}$)	%
v	Geschwindigkeit	mm/s
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
Elektrische Größen		
R	Elektrischer Widerstand	Ω
R_{s}	Serienwiderstand	Ω
R_{p}	Parallelwiderstand	Ω
I	Strom	mA
I_{D}	Strom durch Diode	mA
I_{p}	Strom durch Parallelwiderstand	mA
I_{Ph}	Photostrom	mA
I_{s}	Sättigungsstrom	mA
I_{SC}	Kurzschlussstrom	mA
j	Stromdichte (I/A_{aktiv} , selten I/A_{Mod})	mA/m^2
j_{D}	Stromdichte durch Diode	mA/m^2
j_{p}	Stromdichte durch Parallelwiderstand	mA/m^2
j_{Ph}	Photostromdichte	mA/m^2

j_s	Sättigungsstromdichte	mA/m ²
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte	mA/m ²
U	Spannung	V
U_T	Temperaturspannung	V
U_{OC}	Leerlaufspannung	V
m	Diodenfaktor	
FF	Füllfaktor	%
η	Wirkungsgrad	%
MPP	Punkt maximaler Leistung	
EQE	Externe Quanteneffizienz	1
Optische Größen		
E_Φ	Bestrahlungsstärke	W/m ²
I_Φ	Strahlungsintensität	W/sr ²
I_{ein}	Einfallende Strahlungsintensität	W/sr ²
P_{out}	Optische Ausgangsleistung	W
λ	Wellenlänge	nm
T_O	Transmission	%
R_O	Reflexion	%
A_O	Absorption	%
α_O	Absorptionskoeffizient	1/m
n_O	Brechungsindex	
N_A	Numerische Apertur	
d_{eff}	Effektiver Strahldurchmesser (enthält 86,5% der Strahlleistung)	µm

Energetische Größen

E	Energie	eV, J
E_G	Energie einer Bandlücke	eV
E_B	Bindungsenergie	eV
E_ν	Energie eines Photons	eV
ΔE	Energiedifferenz	eV
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)	eV
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)	eV
P	Elektrische Leistung	W

Materialien und Lösemittel

PC₆₁BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäuremethylester
PC₇₁BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -buttersäuremethylester
IC₆₀BA	Inden-C ₆₀ -bisaddukt
PTB7	Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-b]thiophendiyl)]
PCDTBT	Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophendiyl-alt-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophendiyl]
PDTP-DFBT	Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol)]
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
ZnO	Zinkoxid
MoO_x	Molybdänoxid
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethyldioxythiophen):poly(styrolsulfonat)
Na-PSS	Poly(sodium 4-styrolsulfonat)
ITO	<i>indium tin oxide</i> , zu deutsch: Indiumzinnoxid

Ag Silber

NP Nanopartikel

EtOH Ethanol

MeOH Methanol

CHCl₃ Chloroform

Schichtstapel

LTS Lochtransportschicht

ETS Elektronentransportschicht

RKZ Rekombinationszone

BHJ *bulk-heterojunction* (Mischsystem der Absorbermaterialien)

Prozessierung und Vermessung

β_i Feststoffkonzentration g/l

x_a Länge der Beschleunigung des Applikators während der Rakelbeschichtung mm

g Abstand zwischen Substrat und Applikator während der Rakelbeschichtung μm

V Appliziertes Flüssigkeitsvolumen pro Substratbreite während der Rakelbeschichtung $\mu\text{m}/\text{mm}$

T_{SC} Temperatur der Lösung zu Beginn der Rotationsbeschichtung °C

V_{SC} Appliziertes Flüssigkeitsvolumen zu Beginn der Rotationsbeschichtung μl

a_{SC} Beschleunigung während der Rotationsbeschichtung UPM/s

ν_{SC} Umdrehungsgeschwindigkeit während der Rotationsbeschichtung UPM

k, α, c Empirische Konstanten der Beschichtungsprozesse div.

F Laserfluenz J/cm^2

PO Überlappung der einzelnen Laserpulse auf dem Substrat %

x, y	Bewegungsrichtungen während einer LBIC-Messung	mm
$\Delta x, \Delta y$	Schrittweiten während einer LBIC-Messung	mm

Weitere Abkürzungen

AFM	<i>atomic force microscope</i> (Rasterkraftmikroskop)
DLIT	<i>dark lock-in thermography</i> (Lock-In Thermographie bei elektrischer Anregung)
EL	Elektrolumineszenz
LBIC	<i>light beam induced current</i>
SMU	<i>source measurement unit</i> (Quellen- und Messeinheit)
LTI	Lichttechnisches Institut

Konstanten

h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
q	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19}$ C
e	Eulersche Zahl	2,718