

# **Bauelementarchitekturen für semitransparente organische Solarzellen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTOR-INGENIEURS**  
von der KIT-Fakultät für  
Elektrotechnik und Informationstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
**DISSERTATION**  
von

Dipl.-Ing. Jens Christian Czolk  
geb. in: Backnang

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Oktober 2018  
Referent: Prof. Dr. Ulrich Lemmer  
Korreferent: Prof. Dr. Thomas Heiser



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

# Kurzfassung

Die organische Photovoltaik ist eine aufstrebende Alternative zur derzeit dominanten Silizium-Solarzellentechnologie. Einerseits sind die Wirkungsgrade durch die spektral begrenzte Absorption der organischen Halbleiter eingeschränkt, andererseits ermöglichen sie die Herstellung semitransparenter Solarzellen in fast beliebigen Farben und Transmissionsgraden.

Für den Einsatz in Gebäudefassaden und speziell bei der Integration in Fenster ist ein grauer Farbeindruck der Solarzelle mit bestmöglichen Farbwiedergabeeigenschaften des transmittierten Lichts von großer Bedeutung. Deshalb wurden verschiedene produktionsnahe Konzepte entwickelt, um das Transmissionsspektrum von organischen Solarzellen, und damit ihre Farbe, anzupassen. Dies umfasst das Ausnutzen von Dünnschichtinterferenzen in den semitransparenten Elektroden, das Aufbringen einer Farbfilter-Schicht, die Integration von Farbstoffen in die flüssigprozessierte Elektrode und die Abstimmung der organischen Halbleiter in der photoaktiven Schicht hin zu einer neutralen Farbgebung der Solarzelle.

Um eine kostengünstige Prozessierung der organischen Solarzellen zu gewährleisten, müssen alle funktionalen Schichten der Solarzelle, einschließlich der zur elektrischen Anpassung nötigen Zwischenschichten, aus der Flüssigphase abgeschieden werden können. Zu diesem Zwecke wurde Wolframoxid aus einem Sol-Gel-Prozess und aus einer Nanopartikel-Dispersion als anodenseitige Zwischenschicht untersucht.

Um auch Photonen außerhalb des Absorptionsspektrums der photoaktiven Schicht für die Ladungsträgergeneration nutzbar zu machen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Methode der Photonen-Upconversion mit organischen

Molekülen zum ersten Mal auf organische Solarzellen angewandt. Dazu wurde die Transmission einer semitransparenten, dünnen Silberelektrode optimiert und der Einfluss der Verkapselung auf die Solarzelle untersucht. Schließlich wurde eine komplett flüssigprozessierte Solarzellen-Architektur entwickelt, die auf einem gedruckten Mikro-Silbergitter in Kombination mit dem hochleitfähigen Polymer PEDOT:PSS und PEDOT:PSS mit dispergierten Silbernanodrähten als Elektroden basiert. Beide Elektroden besitzen eine ausreichende Leitfähigkeit, um auch auf größeren Flächen ohne opake, makroskopische Leitungsnetzwerke auszukommen. Zusammen mit der Optimierung der photoaktiven Schicht konnte ein Wirkungsgrad der semitransparenten Solarzelle von fast 6 % auf einer Fläche größer  $1 \text{ cm}^2$  erzielt und eine erfolgreiche monolithische Serienverschaltung einzelner Solarzellen zu einem Mini-Solarmodul gezeigt werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> . . . . .	<b>i</b>
<b>Publikationen und Preise</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>Betreute studentische Arbeiten</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> . . . . .	<b>5</b>
2.1 Tageslichtspektren . . . . .	5
2.2 Farbmimetrik . . . . .	8
2.2.1 Farbräume . . . . .	8
2.2.2 Farbwiedergabe-Index . . . . .	12
2.3 Optische Grundbegriffe . . . . .	16
2.4 Organische Halbleiter . . . . .	18
2.5 Organische Solarzellen . . . . .	23
2.5.1 Kennlinie . . . . .	23
2.5.2 Absorberschicht . . . . .	25
2.5.3 Semitransparente Elektroden . . . . .	27
2.5.4 Zwischenschichten . . . . .	34
2.6 Photonen-Upconversion . . . . .	37
<b>3 Depositionsverfahren</b> . . . . .	<b>39</b>
3.1 Rotationsbeschichtung . . . . .	39
3.2 Meniskusbeschichtung . . . . .	40

3.3	Vakuumsublimation . . . . .	41
3.4	Kathodenzerstäubung . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Charakterisierungstechniken . . . . .</b>	<b>43</b>
4.1	Stromdichte-Spannungs-Kennlinie . . . . .	43
4.2	Externe Quanteneffizienz . . . . .	44
4.3	Flächenwiderstand . . . . .	45
4.4	Taktile Profilometrie . . . . .	46
4.5	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	46
4.6	Auflichtmikroskopie . . . . .	47
4.7	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	48
4.8	Spektroskopische Ellipsometrie . . . . .	48
4.9	UV/Vis/NIR-Spektrophotometrie . . . . .	49
4.10	Photoelektronenspektroskopie in Luft . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Semitransparente Silberelektroden . . . . .</b>	<b>53</b>
5.1	Spektrale Anpassung der Silberelektrode . . . . .	56
5.2	Einfluss der Verkapselung . . . . .	58
5.3	Kombination mit einem Upconverter . . . . .	65
<b>6</b>	<b>Farbanpassung semitransparenter Solarzellen . . . . .</b>	<b>67</b>
6.1	Solarzellen mit gesputterter Kathode . . . . .	68
6.1.1	Dünnschichtinterferenzen der AZO-Kathode . . . . .	70
6.1.2	Komplementär absorbierende Farbstoff-Filter . . . . .	75
6.2	Solarzellen mit flüssigprozessierter Anode . . . . .	82
6.2.1	Farbstoff in der Anode . . . . .	83
6.2.2	Variation der Absorbermischung . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Flüssigprozessiertes Wolframoxid als Zwischenschicht . . . . .</b>	<b>97</b>
7.1	Wolframoxid aus Sol-Gel . . . . .	98
7.2	Wolframoxid-Nanopartikel . . . . .	108

---

<b>8 Flüssigprozessierte semitransparente Solarzellen . . . . .</b>	<b>111</b>
8.1 Optimierung des Absorbers . . . . .	112
8.2 Semitransparente Elektroden . . . . .	115
8.2.1 Mikro-Silbergitter/PEDOT:PSS . . . . .	116
8.2.2 PEDOT:PSS:AgNW . . . . .	117
8.3 Flüssigprozessierte Solarzellen . . . . .	119
8.3.1 Solarzellen-Layouts und -Architektur . . . . .	120
8.3.2 Kenngrößen der Solarzellen . . . . .	122
8.3.3 Monolithische Serienverschaltung . . . . .	127
<b>9 Ausblick . . . . .</b>	<b>129</b>
<b>A Anhang . . . . .</b>	<b>131</b>
<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis . . . . .</b>	<b>135</b>
<b>Tabellenverzeichnis . . . . .</b>	<b>143</b>
<b>Abbildungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>145</b>
<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>157</b>
<b>Danksagungen . . . . .</b>	<b>203</b>





# Publikationen und Preise

## Publikationen in referierten Fachjournalen

- A. Colsmann, M. Reinhard, T.-H. Kwon, C. Kayser, F. Nickel, **J. Czolk**, U. Lemmer, Noel Clark, J. Jasieniak, A. B. Holmes, D. Jones, „Inverted semi-transparent organic solar cells with spray coated, surfactant free polymer top-electrodes“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **98**, 118-123 (2012).
- T. F. Schulze, **J. Czolk**, Y. Cheng, B. Fückel, R. W. MacQueen, T. Khoury, M. J. Crossley, B. Stannowski, K. Lips, U. Lemmer, A. Colsmann, T. W. Schmidt, „Efficiency Enhancement of Organic and Thin-Film Silicon Solar Cells with Photochemical Upconversion“, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 22794-22801 (2012).
- **J. Czolk**, A. Puetz, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, A. Colsmann, „Inverted Semi-transparent Polymer Solar Cells with Transparency Color Rendering Indices approaching 100“, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 386-390 (2013).
- H. H. Dam, K. Sun, E. Hanssen, J. M. White, T. Marszalek, W. Pisula, **J. Czolk**, J. Ludwig, A. Colsmann, M. Pfaff, D. Gerthsen, W. W. H. Wong, D. J. Jones, „Morphology Change and Improved Efficiency in Organic Photovoltaics via Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Templates“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8824-8835 (2014).

- M. Zhang, S. Höfle, **J. Czolk**, A. Mertens, A. Colsmann, „All-solution processed transparent organic light emitting diodes“, *Nanoscale*, **7**, 20009-20014 (2015).
- S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, **J. Czolk**, A. Colsmann, „Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions“, *Nanoscale*, **8**, 6721-6727 (2016).
- T. Schneider, **J. Czolk**, D. Landerer, S. Gärtner, A. Pütz, M. Bruns, J. Behrends, A. Colsmann, „n-Doping of organic semiconductors for enhanced electron extraction from solution processed solar cells using alkali metals“, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 14703-14708 (2016).
- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, D. Nass, A. Colsmann, „Highly efficient, mechanically flexible, semi-transparent organic solar cells doctor bladed from non-halogenated solvents“, *Adv. Mater. Technol.*, **1**, 1600184 (2016).
- T. Schneider, F. Limberg, K. Yao, A. Armin, N. Jürgensen, **J. Czolk**, P. Friederich, W. Wenzel, J. Behrends, H. Krüger, A. Colsmann, „p-Doping of polystyrene polymers with attached functional side-groups from solution“, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 770-776 (2017).
- M. Koppitz, N. Hesse, D. Landerer, L. Graf von Reventlow, E. Wegner, **J. Czolk**, A. Colsmann, „Organic Solar Modules: Fully Doctor Bladed on Glass in Air“, *Energy Technol.*, **5**, 1-8 (2017).
- L. Brütsch, **J. Czolk**, R. Popescu, D. Gerthsen, A. Colsmann, C. Feldmann, „Surfactant-free synthesis of sub-stoichiometry tungsten oxide nanoparticles and their use as anode buffer layers in organic solar cells“, *Solid State Sci.*, **69**, 50-55 (2017).

## Sonstige Publikationen

- **J. Czolk**, A. Pütz, H. Vogeler, U. Lemmer, A. Colsmann, „Semitransparente organische Solarzellen mit sehr guter Farbneutralität“, *Chancen der Energiewende: Wissenschaftliche Beiträge des KIT zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie* (2012).

## Vorträge auf internationalen Konferenzen

- **J. Czolk**, A. Puetz, J. Mescher, H. Vogeler, D. Kutsarov, U. Lemmer, A. Colsmann, „Tuning the color of highly efficient, semi-transparent organic photovoltaic devices“, *2012 MRS Spring Meeting & Exhibit*, San Francisco, Vereinigte Staaten von Amerika (2012).
- **J. Czolk**, A. Puetz, J. Mescher, H. Vogeler, D. Kutsarov, U. Lemmer, A. Colsmann, „Tuning the color of highly efficient, semi-transparent organic photovoltaic devices“, *SPIE Photonics Europe 2012*, Brüssel, Belgien (2012).
- **J. Czolk**, A. Puetz, J. Mescher, H. Vogeler, D. Kutsarov, U. Lemmer, A. Colsmann, „Tuning the color of highly efficient, semi-transparent organic photovoltaic devices“, *International Organic Excitonic Solar Cell Conference (IOESC) 2012*, Coolum Beach, Australien (2012).
- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, C. Sprau, A. Colsmann, „Highly efficient, all-solution processed, mechanically flexible, semi-transparent organic solar modules“, *LOPEC Internationale Fachmesse und Kongress für gedruckte Elektronik*, München, Deutschland (2016).
- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, C. Sprau, A. Colsmann, „Highly efficient, all-solution processed, mechanically flexible, semi-transparent organic solar modules“, *EU PVSEC European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, München, Deutschland (2016).

- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, C. Sprau, A. Colsmann, „Highly efficient, all-solution processed, mechanically flexible, semi-transparent organic solar modules“, *SPIE Optics + Photonics*, San Diego, Vereinigte Staaten von Amerika (2016).

## Eingeladene Vorträge

- **J. Czolk**, A. Puetz, M. Reinhard, M. Klein, F. Nickel, N. Christ, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processed semi-transparent and tandem organic solar cells“, *School of Chemistry, University of Sydney*, Sydney, Australien (2012).
- **J. Czolk**, „Beyond ITO – Printable electrodes for OPV“, *MatHero Summer School on Organic Photovoltaics*, Freudenstadt, Deutschland (2015).

## Sonstige Vorträge

- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, C. Sprau, A. Colsmann, „Gedruckte, mechanisch flexible, organische Solarmodule“, *Stiftung Energie & Klimaschutz, EnergieCampus 2015*, Karlsruhe, Deutschland (2015).

## Poster auf internationalen Konferenzen

- **J. Czolk**, A. Puetz, H. Vogeler, D. Kutsarov, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, U. Lemmer, A. Colsmann, „Semi-transparent polymer photovoltaic devices with good transparency color perception and color rendering properties“, *2nd International Conference on Organic Photovoltaics*, Würzburg, Deutschland (2011)

- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, C. Sprau, A. Colsmann, „Highly efficient, all-solution processed, mechanically flexible, semi-transparent organic solar modules“, *2016 MRS Spring Meeting & Exhibit*, Phoenix, Vereinigte Staaten von Amerika (2016).

## Sonstige Poster

- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, C. Sprau, A. Colsmann, „Gedruckte, mechanisch flexible, organische Solarmodule“, *Stiftung Energie & Klimaschutz, EnergieCampus 2015*, Karlsruhe, Deutschland (2015).
- **J. Czolk**, D. Landerer, M. Koppitz, C. Sprau, A. Colsmann, „Gedruckte, mechanisch flexible organische Solarmodule“, *Baden-Württemberg Stiftung gGmbH, Forschungstag 2015*, Stuttgart, Deutschland (2015).

## Preise

- Coatema<sup>®</sup> Förderpreis  
*International Organic Excitonic Solar Cell Conference (IOESC) 2012*, Coolum Beach, Australien (2012).
- EU PVSEC Student Award 2016  
Kategorie "Perovskite, Organic and Hybrid Devices"  
„Highly efficient, All-Solution Processed, Mechanically Flexible, Semi-Transparent Organic Solar Modules“, *EU PVSEC European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, München, Deutschland (2016).



## Betreute studentische Arbeiten

- Henry Vogeler, „Anpassung der Farbe und Optimierung der Farbwiedergabe semitransparenter Solarzellen durch Farbstoffe“, *Studienarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2011).
- Arij Naceur, „Aufbau eines Langzeitmessplatzes zur Charakterisierung von Solarmodulen in der Außenanwendung“, *Diplomarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2012).
- Pascal Friederich, „Der Einfluss von Alkyl-Seitenketten auf die optoelektronischen Eigenschaften von Polymer/Fulleren-Solarzellen“, *Bachelorarbeit*, Physik (2012).
- Moritz Machatschek, „Niedertemperatur-Dotierung von Zinkoxid in Sol-Gel-Prozessen für organische Solarzellen“, *Bachelorarbeit*, Physik (2013).
- Patrick Merz, „Optimization of thieno[3,4-b]thiophenebenzodithiophene Solar Cells“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2013).
- David Nass, „Entwicklung semi-transparenter PEDOT:PSS/ Silber-Gitter Hybridelektroden auf flexiblen Substraten“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- Henner Janssen, „Flüssigprozessiertes Wolframoxid als Anpassungsschicht in invertierten organischen Solarzellen“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2015).





# 1 Einleitung

Der Strom kommt aus der Steckdose, und Wärme ist auf Abruf verfügbar. Unsere moderne Wohlstandsgesellschaft basiert auf der einfachen und kurzfristigen Bereitstellung von Energie. Dabei wird der dahinterstehende organisatorische und teils verschwenderische Umgang mit begrenzten Ressourcen nur zu gerne ausgeblendet. Der globale Primärenergieverbrauch steigt kontinuierlich an und der Anteil fossiler Brennstoffe (Erdgas, Erdöl, Stein- oder Braunkohle) ist in fast allen Ländern der Welt nach wie vor die dominante Wahl zur Energiebereitstellung [1].

Der weltweite Beitrag erneuerbarer Energieformen steigt stetig [1], insbesondere in der Europäischen Union [2] und speziell in Deutschland [3], getrieben auch durch die nationale Gesetzgebung mit dem Erneuerbaren-Energien-Gesetz (EEG) und seinen Vorgaben eines erneuerbaren Energieanteils von mindestens 80 % am Bruttostromverbrauch bis 2050 und einem Anteil am Bruttoendenergieverbrauch bis zum Jahr 2020 von mindestens 18 % [4]. Dennoch sind beim dafür nötigen Netzausbau immer wieder große Widerstände, wie bei der Planung der SuedLink-Trasse [5], zu beobachten. Dabei werden auch die Kosten für die Energiewende als überhöht empfunden. Dem gegenüber stehen eine deutliche Verbesserung bei der Unabhängigkeit von Energieimporten, die nach wie vor über 50 % in die Europäische Union betragen und teils aus politisch wie auch umwelttechnisch fragwürdigen Quellen stammen [2].

Einen wichtigen Beitrag zum dezentralen, vernetzten, aber auch teils autarken System der Energieversorgung der Zukunft mit z. B. dem Internet of Things, der E-Mobilität und der Eigenversorgung von Industrie und priva-

ten Haushalten, kann die Solarenergie bieten. Während die Solarindustrie auf Basis von Silizium in den letzten Jahren fast vollständig nach Asien verlagert wurde, können aufstrebende Alternativen neue Perspektiven auch für die europäische Wirtschaft bieten. Die organische Photovoltaik mit Laborwirkungsgraden von über 14 % [6, 7] bietet mit ihren kostengünstigen, mechanisch flexiblen und bei Bedarf auch semitransparenten Bauweisen eine Ergänzung zur auf Wirkungsgrade optimierten Siliziumtechnik. Die Beispiele in Abbildung 1.1 zeigen nur einige der ersten Pilotprojekte, die eine völlig neue Integration in Gebäudefassaden und mobile Anwendungen ermöglichen. Die ästhetischen, farbvariablen und vielfältigen Gestaltungsformen bieten das Potential, die Akzeptanz erneuerbarer Energien in der breiten Bevölkerung positiv zu beeinflussen. Auch bei der Kommerzialisierung dieser Technik ist Europa derzeit sehr gut aufgestellt [8–12].

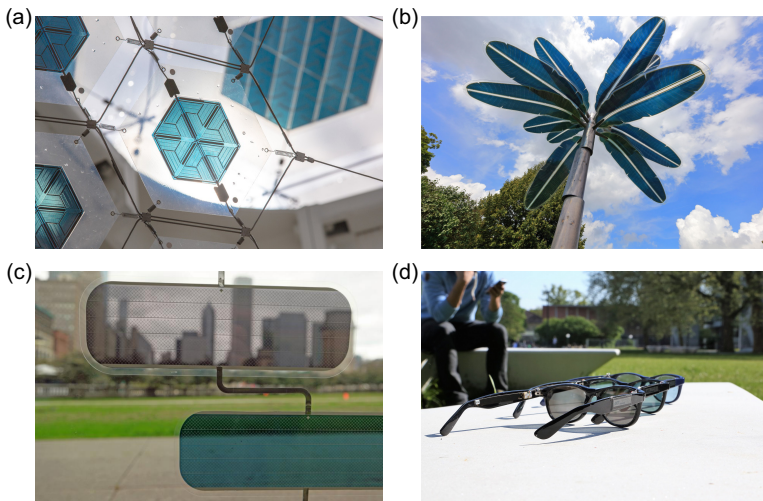


Abbildung 1.1: Semitransparente organische Solarmodule (a) im Solar Tree des Deutschen Pavillons auf der EXPO Mailand 2015 [13], (b) im OPV Solartree® der Firma OPVIUS [14], (c) mit Farbanpassung [15] und (d) in einer Schwachlichtanwendung in den Solar Glasses des KIT [16].

Zu dieser Position sollen die Ergebnisse dieser Dissertation einen Beitrag leisten, indem verschiedene Konzepte und Randbedingungen beim Design und der Umsetzung von semitransparenten Bauelementarchitekturen für organische Solarzellen untersucht und optimiert wurden.

## **Gliederung der Arbeit**

Die Dissertation unterteilt sich in die Vorstellung der nötigen farbmetrischen und physikalischen Grundlagen zur Einordnung der erzielten Ergebnisse (Kapitel 2), der Beschreibung der verwendeten Depositionsverfahren (Kapitel 3) und Charakterisierungstechniken (Kapitel 4).

In Kapitel 5 wird eine semitransparente organische Solarzellen-Architektur mit einer dünnen Silberelektrode über eine zusätzliche Antireflexschicht für den Einsatz in Kombination mit einem Photonen-Upconverter angepasst und der Einfluss der dazu nötigen Verkapselung untersucht.

Produktionsnahe Varianten zur Optimierung des Farbeindrucks und der Farbwiedergabeeigenschaften von semitransparenten organischen Solarzellen werden in Kapitel 6 entwickelt und optimiert, um bei einer Fensterintegration natürlich wirkendes Licht zu gewährleisten.

Die Übertragung eines flüssigprozessierten Metalloxid-Präkursors auf ein Rolle-zu-Rolle-taugliches Depositionsverfahren steht in Kapitel 7 im Mittelpunkt.

Zuletzt wird in Kapitel 8 eine vollständig aus nicht-chlorierten Lösungsmitteln hergestellte, für die kommerzielle Hochskalierung optimierte semitransparente organische Solarzellen-Architektur auf mechanisch flexiblen Substraten vorgestellt.



## 2 Grundlagen

*Dieses Kapitel vermittelt die nötigen Grundlagen zum Verständnis und der Einordnung der vorliegenden Forschungsergebnisse. Es umfasst die optischen Grundlagen der Tageslichtspektren, Farbmeterik sowie Einflüsse auf die Transmission, Reflexion und Absorption mit dem Fokus auf organische Solarzellen. Weiterhin werden die physikalischen Grundlagen der Funktionsweise organischer Solarzellen erörtert und eine kurze Einführung in die Photonen-Upconversion mit organischen Molekülen gegeben.*

### 2.1 Tageslichtspektren

Die Sonne kann näherungsweise als Schwarzkörperstrahler mit einer Oberflächentemperatur von 5940 K im sichtbaren bzw. 5800 K im gesamten Spektralbereich und einer mittleren extraterrestrischen Bestrahlungsstärke von  $E_0 = 1361 \text{ W/m}^2$  betrachtet werden [17–19]. Aufgrund von Streuung an Molekülen und Aerosolen sowie Absorption und Reflexion beim Durchlaufen der Erdatmosphäre wird das Sonnenspektrum verändert und die Bestrahlungsstärke an der Erdoberfläche abgeschwächt. Der Sonnenstand bestimmt die Weglänge der Sonnenstrahlung durch die Atmosphäre und wird relativ zum kürzesten Weg bei senkrechter Einstrahlung über die Air Mass  $AM = 1/\sin \gamma_S$  mit dem Sonnenhöhenwinkel gegen den Horizont  $\gamma_S$  ( $41,8^\circ$  für AM1.5) angegeben. Je nach Sonnenstand und atmosphärischen Bedingungen verändern sich die spektralen Anteile des resultierenden Tageslichtspektrums an der Erdoberfläche [19].

Für die Charakterisierung von Solarmodulen wird das Air Mass 1.5 Global-Spektrum der American Society for Testing and Materials (ASTM AM1.5G) verwendet. Dieses Tageslichtspektrum umfasst den Einfluss der Gesamtverteilung des diffusen und direkten Sonnenlichts mit einer Bestrahlungsstärke von  $1000 \text{ W/m}^2$  an einer sonnenzugewandten, ebenen, um  $37^\circ$  gegen die Horizontale geneigten Fläche mit einem wellenlängenabhängigen Bodenreflexionsalbedo unter Berücksichtigung eines Atmosphärenmodells. Es ist in Abbildung 2.1 zusammen mit dem AM0-Spektrum dargestellt [20].

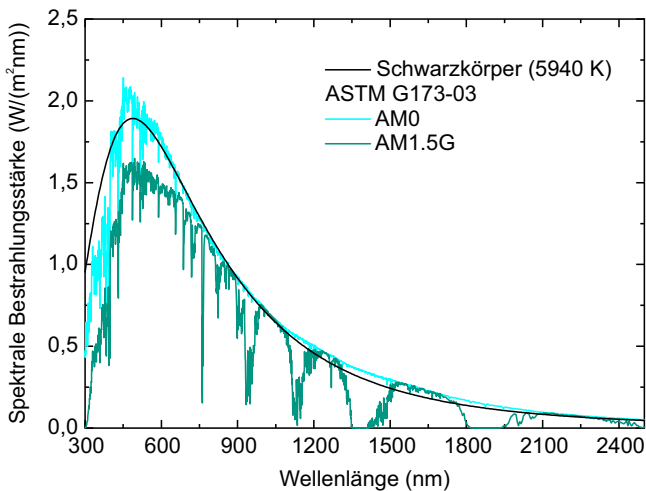


Abbildung 2.1: Extraterrestrisches (AM0) und terrestrisches (AM1.5G) Tageslichtspektrum entsprechend der ASTM [20]. Das AM0-Spektrum kann mit einem Schwarzkörperstrahler der Temperatur 5940 K im sichtbaren Spektralbereich angenähert werden.

Zur Beurteilung des Farbeindrucks werden weitere Tageslichtspektren verwendet, die speziell dem Betrachtungswinkel des Himmels und den atmosphärischen Einflüssen im sichtbaren Spektralbereich Rechnung tragen. Ausgehend von zahlreichen spektralen Messungen des Tageslichts an verschiedenen Orten der Erde unter unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen und Blickrichtungen [21–24] wurden mathematische Beschreibungen

gen zur Erstellung von Tageslichtnormspektren unterschiedlicher ähnlicher Farbtemperatur (CCT, Definition siehe Kapitel 2.2.2) erarbeitet [18, 25], die als Phasen des Tageslichts D von der Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) veröffentlicht wurden, und die als Referenzspektren in der Druck- und Computerindustrie dienen.

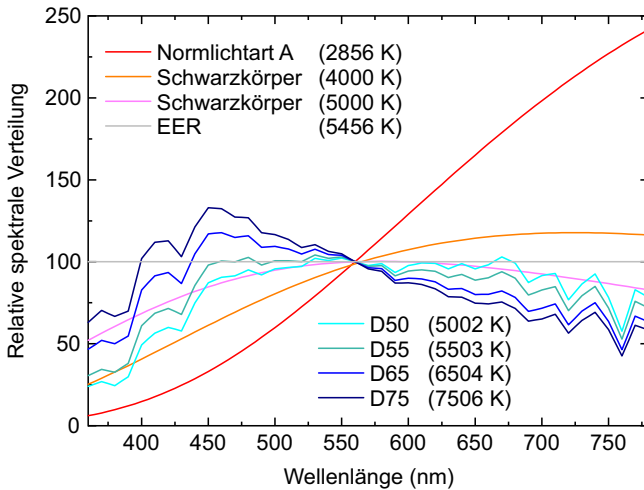


Abbildung 2.2: Relative spektrale Verteilungen der Normlichtart A (Glühlampe) und E (EER) sowie ausgewählter Schwarzkörperstrahler und Normtageslichtarten nach CIE (D50, D55, D65 und D75) mit jeweils zugehöriger Farbtemperatur bzw. ähnlichster Farbtemperatur (CCT) [18].

Während die Normlichtart A das Spektrum einer konventionellen Glühlampe widerspiegelt und zu einem Schwarzkörper der Farbtemperatur 2856 K identisch ist, gewichten die Normlichtarten D je nach CCT die verschiedenen spektralen Einflüsse der Atmosphäre unterschiedlich stark. D50 entspricht der relativen spektralen Verteilung am frühen Morgen oder Abend, D55 Vormittags- oder Nachmittagstageslicht mit einem direkten Sonnenlichtanteil, D65 mittlerem Tageslicht bei wolkeigem Himmel und D75 einem Nordhimmel, dessen Spektrum von der diffusen Rayleigh-Streuung mit einer stärkeren Gewichtung des kurzwelligen Spektralanteils („blauer

Himmel“) dominiert wird. Als energiegleiches Spektrum wird vor allem in der Farbmimetrik die Normlichtart E (EER) verwendet. Alle Spektren sind in Abbildung 2.2 zusammengefasst. Die subjektive Einteilung von Lichtarten in Warmweiß (< 3300 K), Neutralweiß (< 5300 K) und Tageslicht- oder Kaltweiß (> 5300 K) resultiert aus diesen unterschiedlichen spektralen Verteilungen der Lichtarten und muss bei der Beurteilung der Qualität einer Lichtart für das jeweilige Einsatzgebiet berücksichtigt werden.

## **2.2 Farbmimetrik**

Die Farbmimetrik befasst sich mit der Messung von Farben. Dabei ergibt sich die Herausforderung, dass Farben keine physikalische Größe sind, sondern Ausdruck der Reaktion des menschlichen Auges als adaptives, biologisches Sensorsystem mit dem Gehirn als Auswertungseinheit auf spektrale Reize aus der Umgebung. Eine Farbe lässt sich durch ihre Helligkeit, Farbton und Farbsättigung beschreiben. Der Versuch eine quantitative Beschreibung der Farbe zu ermöglichen, führte zur Definition von Farbräumen als mathematische Abbildungen aller von einem durchschnittlichen Menschen wahrnehmbarer oder einem System erzeugbarer Farbvalenzen.

### **2.2.1 Farbäume**

Das menschliche Auge besitzt als Sehzellen drei Zapfenarten unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit (blau, grün, rot) und Stäbchen für das Nachtsehen [26, 27]. Sie bilden die physiologische Grundlage für die zunächst rein empirisch ermittelte Dreifarbenetheorie und die graßmannschen Gesetze der Farbenlehre [27]. Es ist möglich, alle vom Menschen wahrnehmbaren Farbvalenzen durch geeignete additive Mischung aus drei selbst nicht untereinander ermischbaren Grundfarben, den Primärvalenzen, zu erzeugen. Alle im Folgenden beschriebenen Farbäume basieren auf diesem Prinzip.



### Normvalenzsystem CIE 1931

Die additive Mischung der drei Primärvalenzen wird über ihre relativen Leuchtdichten, die Farbwerte, angegeben. Monochromatische Lichtquellen im sichtbaren Wellenlängenbereich erzeugen jeweils den Farbton größter Sättigung und werden Spektralfarben genannt. In experimentellen Versuchen wurden die Farbwerte aller Spektralfarben (Spektralwerte) in Abhängigkeit von zuvor gewählten Primärvalenzen ermittelt und zu Spektralwertkurven zusammengefasst [28, 29].

Über projektive Transformationen der Primärvalenzen wurden die Normvalenzen definiert, die eine mathematisch vorteilhafte Beschreibung der Farbwerte ermöglichen [18, 30]. Die zugehörigen Normspektralwertkurven  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  sind in Abbildung 2.3 aufgetragen.

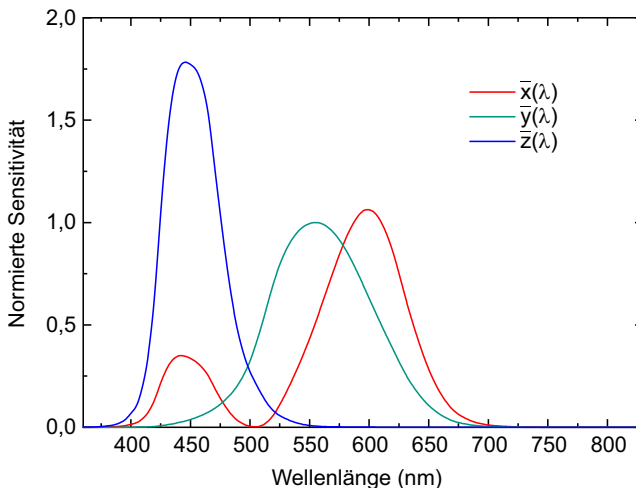


Abbildung 2.3: Normspektralwertkurven  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  und  $\bar{z}(\lambda)$ . Dabei wurde  $\bar{y}(\lambda)$  identisch zur relativen spektralen Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges  $V(\lambda)$  definiert [18, 30].

Sie wurden auf das energiegeliche Spektrum bezogen und die gesamte Information über die Helligkeit einer Farbart in der  $\bar{y}(\lambda)$ -Kurve durch eine identische Wahl zur relativen spektralen Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges  $V(\lambda)$  konzentriert. Die Normfarbwerte  $X, Y, Z$  lassen sich so aus

$$X = K \int \Phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d(\lambda), \quad (2.1a)$$

$$Y = K \int \Phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda), \quad (2.1b)$$

$$Z = K \int \Phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d(\lambda) \quad (2.1c)$$

mit  $K = 100 (\int \Phi_u(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda))^{-1}$  berechnen. In dieser Arbeit entspricht die Farbreizfunktion  $\Phi(\lambda)$  dem gewählten Lichtartspektrum  $S(\lambda)$  gewichtet mit dem Transmissionsgrad  $T(\lambda)$  der semitransparenten organischen Solarzelle ( $\Phi(\lambda) = T(\lambda)S(\lambda)$ ) oder dem Remissionsgrad  $\beta(\lambda)$  einer Testfarbe ( $\Phi(\lambda) = \beta(\lambda)S(\lambda)$ ). Die Referenzfarbreizfunktion  $\Phi_u(\lambda)$  ist in diesem Fall  $S(\lambda)$  [18, 27, 31]. Für photometrische Messungen ist  $\Phi(\lambda)$  hingegen identisch zur Strahlungsleistung der Lichtquelle und  $K = K_m = 683 \text{ lm/W}$  zu wählen [18].

Da meist nur die Farbart (Farbton und Farbsättigung) einer Farbvalenz von Interesse ist, werden die Normfarbwertanteile  $x, y, z$  über

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (2.2)$$

mit  $x + y + z = 1$  definiert. Es ist deshalb ausreichend, nur die  $(x, y)$ -Farbörter in der zweidimensionalen Normfarbtafel in Abbildung 2.4 aufzutragen. Falls auch die Helligkeit der Farbvalenz relevant ist, kann zusätzlich der Normfarbwert  $Y$  angegeben werden. Die Spektralfarben umschließen den Bereich aller vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farbarten und jeder Lichtart kann ein Farbort zugeordnet werden.

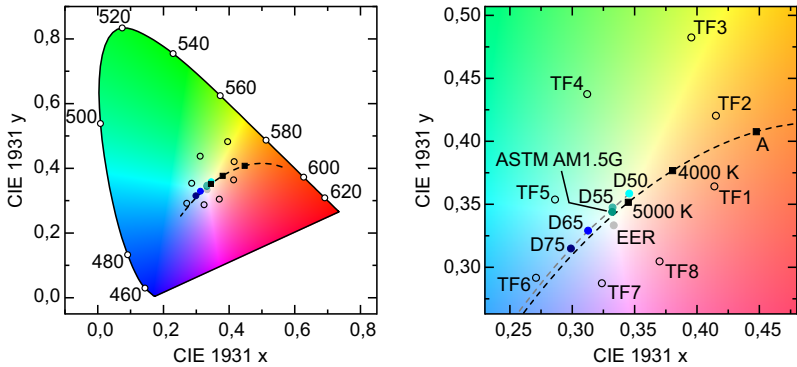


Abbildung 2.4: Die CIE-Normfarbtafel von 1931 für den 2°-Standardbeobachter umfasst alle vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farbtöne. Die  $(x, y)$ -Farbörter enthalten nur die Information über den Farbton und die Farbsättigung, nicht die Helligkeit. Der plancksche Kurvenzug (schwarz gestrichelte Linie) und die Phasen der Tageslichtkurve (grau gestrichelte Linie, CCT  $\geq 5000$  K) umfassen die Farbörter aller Schwarzkörperstrahler und Normlichtarten D unterschiedlicher Temperatur. Zusätzlich sind die Farbörter der in Abbildung 2.2 dargestellten Spektren eingezeichnet, sowie beispielhaft die Farbörter der Testfarben TF1–8 unter D50 Beleuchtung, die für die Berechnung der Farbwiedergabeindizes  $R_i$  und  $R_a$  benötigt werden.

### CIE 1960 UCS Farbraum

Aus Experimenten von MacAdam 1942 ergab sich, dass die Farbabstände in der Normfarbtafel empfindungsgemäß verzerrt sind und statt auf Kreisen um die Farbart sich auf in Orientierung und Größe je nach Farbart unterschiedlichen Ellipsen befinden [32]. Die bereits 1937 vorgeschlagenen projektiven Transformationen der Normfarbwertanteile  $x, y$  über

$$u = \frac{4x}{-2x + 12y + 3}, \quad v = \frac{6y}{-2x + 12y + 3} \quad (2.3)$$

definieren die Farbwertanteile  $u, v$  und spannen den empfindungsgemäßen CIE 1960 UCS Farbraum auf [33]. Dieser wird zur Bestimmung des Farbabstands (DC) und der CCT bei der Berechnung der Farbwiedergabe-

Indizes verwendet [18, 31]. Eine weitere Verbesserung stellt die CIE 1976 UCS Farbtafel dar [18], die in dieser Arbeit keine Verwendung findet.

### **CIE 1964 UCS Farbraum**

Der CIE 1964 UCS Farbraum (CIE  $U^*V^*W^*$ ) stellt einen der ersten Versuche dar, einen Farbraum mit möglichst äquidistanten Farbabständen zu erstellen, der den Einfluss der Helligkeit auf den vom Menschen wahrgenommenen Farbort berücksichtigt [34]. Die Farbwerte  $U^*$ ,  $V^*$ ,  $W^*$  im CIE 1964 UCS Farbraum werden über die Formeln 2.6 bestimmt und verknüpfen farbmetrische Werte aus dem Normvalenzsystem CIE 1931 und dem CIE 1960 UCS Farbraum. Dieser Farbraum wird noch heute für die Bestimmung der Farbverschiebung zur Ermittlung der Farbwiedergabe-Indizes verwendet, ist aber ansonsten durch weiterentwickelte Farbräume ersetzt worden [18].

### **2.2.2 Farbwiedergabe-Index**

Das menschliche Auge ist evolutionär darauf angepasst bei ausreichender Helligkeit den Remissionsgrad  $\beta(\lambda)$  von Objekten unter Beleuchtung mit Tageslichtspektren oder Schwarzkörperstrahlern (z. B. einer Glühlampe) als natürlich zu empfinden. Darauf basierend werden künstliche Lichtquellen (oder künstlich verändertes Tageslicht im Falle der Transmission durch eine semitransparente organische Solarzelle) auf ihre Fähigkeit hin untersucht, Farben identisch zu diesen Referenzspektren wiederzugeben.

Unterschiedliche spektrale Verteilungen (Farbreize) können dieselbe Farbvalenz und damit denselben Farbort besitzen (Metamerie), sich aber in ihrer Fähigkeit Farben natürlich wiederzugeben, stark unterscheiden [27, 35]. Deshalb wurde ein Testfarbenverfahren zur Bewertung einer Testlichtart  $k$  im Verhältnis zu einer gewählten Referenzlichtart  $r$  anhand der Farbwiedergabe-Indizes definiert [31, 36]. Dabei werden die Farbverschiebungen genormter Testfarben (TF) beim Übergang von der Referenzlichtart zur Testlichtart bestimmt. Die Testfarben 1 bis 8 sind gleichmäßig auf einem Farb-

tonkreis mittlerer Sättigung mit nahezu gleichem Hellbezugswert gewählt (siehe Abbildung 2.4). Die Testfarbe 9 hingegen entspricht einem gesättigten rot [31].

Zunächst werden die Normfarbwerte und Normfarbwertanteile der Testlichtart mit den Gleichungen 2.1 und 2.2 berechnet. Anschließend muss die CCT der Testlichtart im CIE 1960 UCS Farbraum (Gleichungen 2.3) bestimmt werden. Dabei wird die CCT entsprechend der Temperatur des Schwarzkörperstrahlers gewählt, dessen Farbort auf dem planckschen Kurvenzug den kleinsten DC zum Farbort der Testlichtart  $(u_k, v_k)$  aufweist [18]. Das Spektrum und der Farbort der Referenzlichtart  $(u_r, v_r)$  hängen von der CCT der Testlichtart ab. Für  $CCT < 5000$  K ist der Schwarzkörperstrahler identischer Farbtemperatur und für  $CCT \geq 5000$  K eine Phase des Tageslichts D identischer CCT zu verwenden [18, 25]. Es erfolgt die Berechnung der Farbwerte der Referenzlichtart analog zum Vorgehen bei der Testlichtart. Die Normierungskonstante  $K$  in Gleichung 2.1 ist jeweils so zu wählen, dass  $Y_r = Y_k = 100$  gilt.

Der Farbabstand der Testlichtart zur Referenzlichtart wird über

$$DC = [(u_k - u_r)^2 + (v_k - v_r)^2]^{1/2} \quad (2.4)$$

berechnet [31, 33]. Dabei ist zu beachten, dass nur für  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  ein ausreichend farbneutraler Eindruck der Testlichtart gegeben ist und somit die Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes Sinn ergibt.

Nun werden die Normfarbwerte und Farbwertanteile der Testfarben  $i$  unter Beleuchtung durch die Testlichtart  $(X_{k,i}, Y_{k,i}, Z_{k,i}, u_{k,i}, v_{k,i})$  und Referenzlichtart  $(X_{r,i}, Y_{r,i}, Z_{r,i}, u_{r,i}, v_{r,i})$  anhand der tabellierten Remissionsgrade  $\beta_i$  der Testfarben berechnet. Es sind dafür die zuvor ermittelten Normierungskonstanten  $K$  der jeweiligen Lichtart zu verwenden [31].

Der chromatischen Adaptation des menschlichen Auges wird über

$$u'_{k,i} = \frac{10,872 + 0,404 \frac{c_{k,i}}{c_k} c_r - 4 \frac{d_{k,i}}{d_k} d_r}{16,518 + 1,481 \frac{c_{k,i}}{c_k} c_r - \frac{d_{k,i}}{d_k} d_r}, \quad (2.5a)$$

$$v'_{k,i} = \frac{5,520}{16,518 + 1,481 \frac{c_{k,i}}{c_k} c_r - \frac{d_{k,i}}{d_k} d_r}, \quad (2.5b)$$

$$c = \frac{1}{v} (4 - u - 10v), \quad (2.5c)$$

$$d = \frac{1}{v} (1,708v + 0,404 - 1,481u) \quad (2.5d)$$

Rechnung getragen. Dabei wird der Farbort der Testlichtart auf den Farbort der Referenzlichtart verschoben, d. h.  $u'_k = u_r$  und  $v'_k = v_r$ .

Als nächstes werden die Farbörter mit den Formeln

$$W_{r,i}^* = 25(Y_{r,i})^{1/3} - 17; \quad W_{k,i}^* = 25(Y_{k,i})^{1/3} - 17 \quad (2.6a)$$

$$U_{r,i}^* = 13W_{r,i}^*(u_{r,i} - u_r); \quad U_{k,i}^* = 13W_{k,i}^*(u'_{k,i} - u'_k) \quad (2.6b)$$

$$V_{r,i}^* = 13W_{r,i}^*(v_{r,i} - v_r); \quad V_{k,i}^* = 13W_{k,i}^*(v'_{k,i} - v'_k) \quad (2.6c)$$

in den gleichförmigen CIE 1964 UCS Farbraum transformiert. Die Farbverschiebung  $\Delta E_i$  der einzelnen Testfarben beim Übergang von der Beleuchtung durch die Referenzlichtart zur Testlichtart wird nun über

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= [(U_{r,i}^* - U_{k,i}^*)^2 + (V_{r,i}^* - V_{k,i}^*)^2 + (W_{r,i}^* - W_{k,i}^*)^2]^{1/2} \\ &= [(\Delta U_i^*)^2 + (\Delta V_i^*)^2 + (\Delta W_i^*)^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

bestimmt. Der daraus resultierende spezielle Farbwiedergabe-Index der Testfarbe  $i$  ( $R_i$ ) ist definiert über

$$R_i = 100 - 4,6\Delta E_i. \quad (2.8)$$

Die völlige Übereinstimmung der Farbwerte zwischen Referenz- und Testlichtart führt zu einem Wert von 100, während eine Leuchtstofflampe (Warmweiß Standard) im Bezug auf Glühlampenlicht einen Wert von 50 erhält. Für spektral begrenzte Lichtquellen, wie z. B. Leuchtdioden ohne Phosphorschicht, kann der Wert auch negativ werden. Eine Änderung des  $R_i$  von mindestens 5 ist für das menschliche Auge wahrnehmbar [31]. Der allgemeine Farbwiedergabe-Index ( $R_a$ ) berechnet sich aus dem arithmetischen Mittel der speziellen Farbwiedergabe-Indizes der Testfarben 1 bis 8

$$R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i. \quad (2.9)$$

Eine anschauliche Berechnung des  $R_a$  am Beispiel des energiegleichen Spektrums EER ist in Referenz [37] zu finden. Laut einer Verordnung der EU-Kommission sollten LED-Lampen und Lampen mit gebündeltem Licht einen  $R_a > 80$  besitzen [38]. Für die Tageslichtspektren aus Kapitel 2.1 sind in Tabelle 2.1 die farbmeterischen Kenngrößen zusammengefasst. Der  $R_a$  ermöglicht nur in Verbindung mit der zugehörigen CCT eine Aussage über die spektrale Verteilung der Referenzlichtart und damit als ideal angenommenen Farbstimmung.

Lichtart	x	y	DC ( $10^{-3}$ )	CCT (K)	$R_a$
EER	0,3333	0,3333	7,7*	5456	95
ASTM AM1.5G	0,3320	0,3439	1,6	5519	98
D50	0,3457	0,3585	0	5002	100
D55	0,3324	0,3474	0	5503	100
D65	0,3127	0,3290	0	6504	100
D75	0,2990	0,3149	0	7506	100

\*erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle 2.1: Farbmeterische Kenngrößen der ASTM AM1.5G-, EER- und Normtageslichtart-spektren D50, D55, D65 und D75.

## 2.3 Optische Grundbegriffe

Licht wird beim Übergang in ein Medium gebrochen und teilweise reflektiert. Findet zusätzlich Absorption statt, können diese Eigenschaften im komplexen Brechungsindex des Mediums

$$\tilde{n}(\lambda) = n'(\lambda) + i\kappa(\lambda) \quad (2.10)$$

mit dem Realteil des Brechungsindex  $n'(\lambda)$  und dem Extinktionskoeffizient  $\kappa(\lambda)$  zusammengefasst werden.

Die Intensität  $I(d)$  des Lichts nach Durchlaufen eines absorbierenden Mediums der Schichtdicke  $d$  wird über das *Lambert–Beer'sche Gesetz*

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} = I_0 e^{-\left(\frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda}\right)d} \quad (2.11)$$

beschrieben, wobei ein direkter Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  und  $\kappa(\lambda)$  besteht. Daraus wird die Eindringtiefe

$$\delta(\lambda) = \frac{1}{\alpha(\lambda)} = \frac{\lambda}{4\pi\kappa(\lambda)} \quad (2.12)$$

mit der Vakuumwellenlänge  $\lambda$  abgeleitet. Bei dieser Schichtdicke ist die ursprüngliche Intensität  $I_0$  des Lichts auf einen Anteil von 0,37 abgefallen. Bei senkrechtem Lichteinfall wird der Reflexionsgrad  $R(\lambda)$  beim Übergang von einem Medium 1 in ein Medium 2 über die *fresnelschen Formeln* zu

$$R(\lambda) = \left| \frac{\tilde{n}_2(\lambda) - \tilde{n}_1(\lambda)}{\tilde{n}_2(\lambda) + \tilde{n}_1(\lambda)} \right|^2 = \frac{(n'_2 - n'_1)^2 + (\kappa_2 - \kappa_1)^2}{(n'_2 + n'_1)^2 + (\kappa_2 + \kappa_1)^2} \quad (2.13)$$

berechnet. Daraus ergibt sich der Transmissionsgrad einer planaren, absorbierenden Schicht der Schichtdicke  $d$  bei einem identischen Reflexionsgrad



$R(\lambda)$  an der vorderen und hinteren Grenzfläche unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen zu

$$T_{\text{inkohärent}}(\lambda) = \frac{(1 - R(\lambda))^2 e^{-\alpha(\lambda)d}}{1 - R(\lambda)^2 e^{-2\alpha(\lambda)d}}. \quad (2.14)$$

Für Schichtdicken in der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Sonnenlichts kann dieses als kohärent angenommen werden und dem Transmissionsgrad ist eine spektral oszillierende Interferenzstruktur überlagert

$$T_{\text{kohärent}}(\lambda) = \frac{(1 - R(\lambda))^2 e^{-\alpha(\lambda)d}}{1 - 2R(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d} \cos \Phi + R(\lambda)^2 e^{-2\alpha(\lambda)d}} \quad (2.15)$$

mit der totalen Phasenverschiebung  $\Phi = 4\pi n'(\lambda)d/\lambda$ , die auch Phasensprünge an den Grenzflächen berücksichtigt [39].

Der allgemeine Fall des schrägen Lichteinfalls mit unterschiedlichem Reflexionsgrad an den beiden Grenzflächen erfordert die Berücksichtigung der Polarisation des Lichts und kann über die allgemeine Form der fresnelschen Formeln mit komplexen Brechungsindizes berechnet werden [26, 27, 40–42].

Eine organische Solarzelle besteht in der Regel aus einem Stapel mehrerer Dünnschichten. Das Licht wird dabei an den jeweiligen Grenzflächen mehrfach reflektiert und in den Schichten teilweise absorbiert. Mit Hilfe der Transfer-Matrix-Methode kann das resultierende elektrische Feld in der Solarzelle berechnet werden [41–44]. Der Einfluss schrägen Lichteinfalls oder die Kombination mit einer inkohärent zu beschreibenden Verkapselung der Solarzelle bedürfen Erweiterungen der Methode [45–48], die für die Simulationen in dieser Arbeit verwendet wurden.

Die meisten Einsatzgebiete von semitransparenten organischen Solarzellen sind in öffentlichen Umgebungen. Deshalb ist es sinnvoll, die sichtbare Transmission ( $T_{\text{vis}}$ ) anzugeben, die eine Gewichtung der Transmission der

Solarzelle  $T(\lambda)$  mit der  $V(\lambda)$ -Kurve und dem Spektrum  $S(\lambda)$  des Tageslichts vornimmt [49]

$$T_{\text{vis}} = \frac{\int_{400\text{ nm}}^{700\text{ nm}} T(\lambda)S(\lambda)V(\lambda) d\lambda}{\int_{400\text{ nm}}^{700\text{ nm}} S(\lambda)V(\lambda) d\lambda}. \quad (2.16)$$

Um eine Verbindung zu den elektrischen Kenngrößen der semitransparenten Solarzellen herzustellen, wurde in dieser Arbeit für  $S(\lambda)$  das ASTM AM1.5G-Spektrum gewählt.

## 2.4 Organische Halbleiter

Die normierten quantenmechanischen Wellenfunktionen der Elektronen im Coulomb-Potential des Atomkerns eines Elements werden Orbitale genannt. Das Absolutquadrat der Wellenfunktion des Elektrons beschreibt seine räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Orbitale werden energetisch aufsteigend gemäß dem Pauli-Prinzip und den hundschen Regeln aufgefüllt. Abhängig von der räumlichen Gestalt der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten werden  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Orbitale unterschieden, die sich jeweils in sukzessiv aufgefüllten Elektronenschalen befinden [50, 51].

Die organische Chemie umfasst die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs. Die Elektronenkonfiguration des ungebundenen Kohlenstoffs ist  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ . Er besitzt sechs Elektronen von denen sich vier in seiner äußersten Schale befinden, die als Valenzelektronen maßgeblich die Bindungen zu anderen Elementen bestimmen. Die räumliche Gestalt der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten seiner Orbitale sind in Abbildung 2.5a dargestellt.

Je nach Art der Bindung zu anderen Elementen kann es vorteilhaft sein, Hybridorbitale auszubilden, die als Linearkombinationen der ursprünglichen Atomorbitale aufgefasst werden können. Je nach Art und Anzahl der beteiligten Atomorbitale werden  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridorbitale unterschieden. Für organische Halbleiter sind die  $sp^2$ -Hybridorbitale von grundlegender

Bedeutung. Dabei bilden sich aus den drei Atomorbitalen  $2s$ ,  $2p_x$  und  $2p_y$  drei energetisch gleichwertige, planar im Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnete, keulenförmige  $sp^2$ -Hybridorbitale aus. Das  $2p_z$ -Orbital bleibt bei der Hybridisierung erhalten. Alle vier Orbitale werden als einfach besetzt angenommen [51].

Sechs  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome bilden den Sechsring des Benzol-Moleküls. Dabei verbinden sich jeweils zwei  $sp^2$ -Orbitale mit zwei weiteren identisch hybridisierten Kohlenstoffatomen, während das Dritte mit dem  $s$ -Orbital eines Wasserstoffatoms eine Verbindung eingeht. Die resultierenden Orbitale werden als  $\sigma$ -Molekülorbitale bezeichnet und befinden sich alle in einer planaren Hauptebene. Die sechs  $p_z$ -Orbitale der Kohlenstoffatome stehen senkrecht dazu, und lassen sich unter Berücksichtigung der Symmetrie des Benzols zu sechs  $\pi$ -Molekülorbitalen kombinieren. Die drei energieärmsten bindenden  $\pi$ -Molekülorbitale  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  sind mit Elektronen aufgefüllt, die über den gesamten Sechsring delokalisiert sind. Dabei bilden die entarteten, d. h. energiegelichen,  $\psi_2$  und  $\psi_3$  zusammen das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl. highest occupied molecular orbital). Die energiereicheren antibindenden  $\pi^*$ -Molekülorbitale  $\psi_4^*$ ,  $\psi_5^*$ ,  $\psi_6^*$  bleiben unbesetzt, während die entarteten  $\psi_4^*$  und  $\psi_5^*$  gemeinsam das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl. lowest unoccupied molecular orbital) bilden [51]. Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen wird meist als konjugierte Doppelbindungen (alternierende Einfach- und Doppelbindungen) in der Strukturformel dargestellt. Um die gleichmäßige Delokalisierung auszudrücken, werden bei Aromaten stattdessen häufig auch Kreise verwendet. Im Festkörper ist die Delokalisierung der Elektronen hauptsächlich auf das Molekül beschränkt und nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen sorgen für den Zusammenhalt. Dies führt dazu, dass die Gesamtheit der HOMO- und LUMO-Niveaus in amorphen Schichten eine der Unordnung des Systems geschuldete gaußverteilte Verbreiterung der Zustandsmengen zeigen [52]. Trotz der fehlenden Delokalisierung der Elektronen über das Gesamtsystem, wie es bei den meisten anorganischen, kristallinen Halblei-

tern der Fall ist, wird häufig dennoch von einer Bandlücke zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau gesprochen.

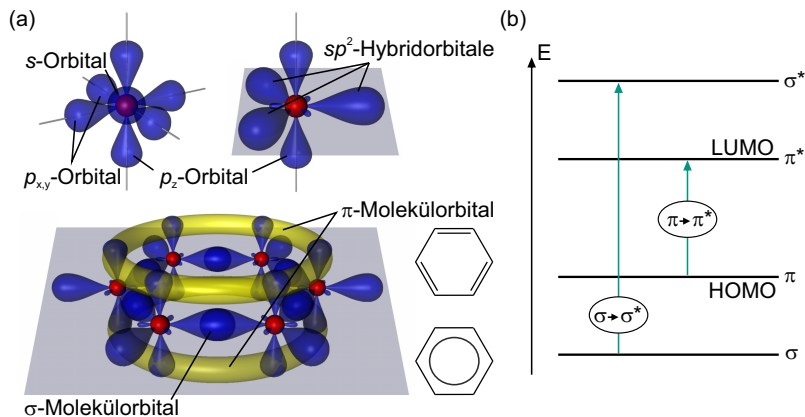


Abbildung 2.5: (a) Benzol als Grundbaustein aromatischer Kohlenwasserstoffe mit den üblichen Darstellungen seiner Strukturformel: Ausgehend vom Kohlenstoffatom mit seinen  $s$ - und  $p_{x,y,z}$ -Atomorbitalen wird das Benzol-Molekül gemäß der Valenzbindungs- und Molekülorbitaltheorie als ein planarer Sechsring aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen dargestellt, die untereinander in der Hauptebene festgebundene  $\sigma$ -Molekülorbitale sowie ober- und unterhalb der Orbitalappen der  $\pi$ -Molekülorbitale ausbilden. Die  $\pi$ -Elektronen in den bindenden  $\pi$ -Molekülorbitalen sind gleichmäßig über den Sechsring delokalisiert (Abbildungen aus [53]). (b) Die Absorption des Moleküls resultiert aus Elektronenübergängen zwischen den Molekülorbitalen.

Die Elektronenübergänge zwischen den Molekülorbitalen sind in Abbildung 2.5b über der Energie  $E$  aufgetragen. Die  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge liegen wegen der starken Bindung meist energetisch im tiefen UV-Bereich, während die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge durch ausgedehnte cyclisch oder linear kondensierte Aromate in den sichtbaren Bereich verschoben werden können [52, 54–56]. Durch das Einbringen und die Anzahl von Heteroatomen in oder als funktionelle Gruppen an das aromatische System können zusätzlich die Energieniveaus der Moleküle verändert werden. Diese begünstigen eine intramolekulare Ladungsverschiebung aufgrund ihrer höheren Elektronegativität im Vergleich zum Kohlenstoff und senken, z. B. bei Verwendung von Fluor,

die HOMO- und LUMO-Niveaus [57–59]. Eine weitere Vorgehensweise, um die energetische Lage von HOMO und LUMO sowie die Bandlücke zu verändern, ist die Verwendung von Copolymerstrukturen in der Hauptkette von Polymeren. Dabei bauen elektronenspendende (Donatoren) und -ziehende (Akzeptoren) Monomereinheiten in statistischer oder festgelegter Reihenfolge die Hauptkette des Polymers auf und sorgen so über intramolekulare Ladungsverschiebungen für eine kleinere Bandlücke als bei den einzelnen Monomeren [60–64]. Beide Konzepte, zusammen mit der gezielten Auswahl der funktionellen Seitengruppen an den Molekülen und der Prozessierung, führen zu einer Veränderung der sich ausbildenden Schichtmorphologie, der Löslichkeit und des Absorptionsverhaltens der organischen Halbleiter. In Abbildung 2.6 und 8.1 sind die Strukturformeln und in Tabelle 2.2 die zugehörigen HOMO- und LUMO-Niveaus aller in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter aufgeführt, die alle in unterschiedlicher Ausprägung auf die zuvor genannten Konzepte zurückgreifen.

Molekül	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Ref.
P3HT	-5,07*	-3,24*	[65]
PCDTBT	-5,5*	-3,6*	[66]
PTB7	-5,15*	-3,31*	[67]
PBTZT-stat-BDIT-8	-5,2*	-3,5 $\diamond$	[68]
PfBT4T-2OD	-5,34*	-3,69 $\diamond$	[69]
PC <sub>61</sub> BM	-5,93*	-3,91*	[70]
PC <sub>71</sub> BM	-5,87*	-3,91*	[70]
ICBA	-5,8*	-3,74*	[71, 72]

Tabelle 2.2: HOMO- und LUMO-Niveaus der in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter. Alle Werte aus Cyclovoltammetrie- (\*) oder damit kombinierten Absorptionsmessungen ( $\diamond$ ) ermittelt.

Weiterhin bestimmt die Struktur des Moleküls die Oszillatorstärke einzelner Vibrationsmoden der elektronischen Übergänge und damit ihren Beitrag zum Absorptionsverhalten. So sorgt die Symmetrie des C<sub>60</sub>-Fullerens bei

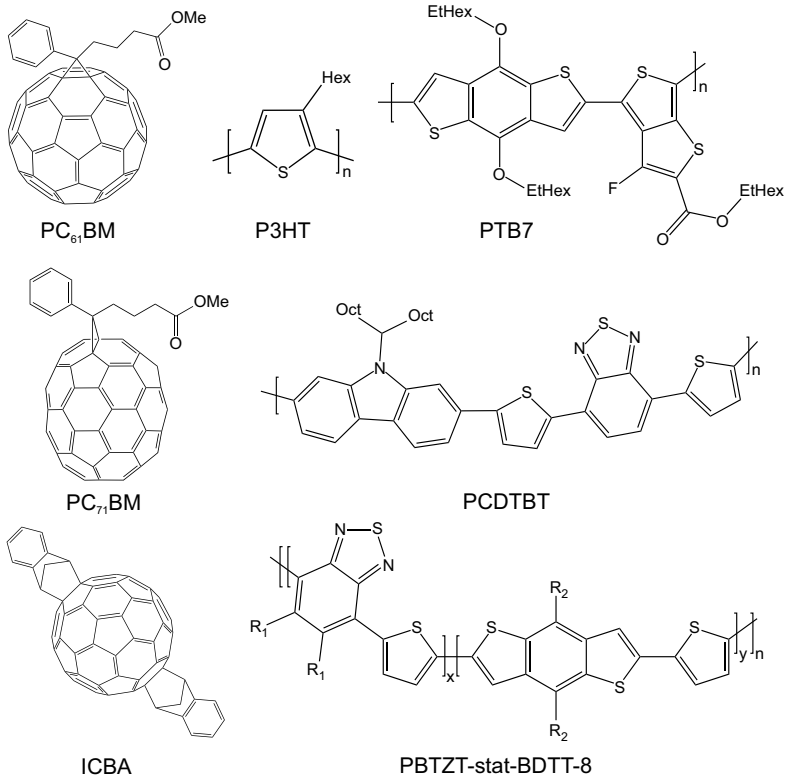


Abbildung 2.6: Die Strukturformeln von organischen Halbleitern, welche in Solarzellen als Akzeptor (PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, ICBA) oder Donator (P3HT, PCDTBT, PTB7, PBTZT-stat-BDTT-8) verwendet werden (Definition siehe Kapitel 2.5.2).

[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Buttersäuremethylester (PC<sub>61</sub>BM) und 1',1'',4',4''-Tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[1,2:2',3',56,60:2'',3''][5,6]Fulleren-C<sub>60</sub> (ICBA) für eine geringe Absorption im sichtbaren Spektralbereich trotz einer Bandlücke von ca. 2 eV, während das C<sub>70</sub>-Derivat [6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-Buttersäuremethylester (PC<sub>71</sub>BM) durch den Bruch der Symmetrie deutliche Absorption im Sichtbaren zeigt [71, 73–75]. Das Homopolymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) zeigt durch Aggregatbildung eine Rotver-

schiebung der Absorption durch veränderte Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Vibrationsmoden [54, 69, 76–79]. Aufgrund hoher Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  in der Größenordnung von  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  im Spektralbereich ihrer erlaubten Übergänge sind organischen Halbleiter, auch bei Schichtdicken von unter 100 nm, in der Lage effizient Licht zu absorbieren.

## 2.5 Organische Solarzellen

Sowohl ein großer Vorteil als auch eine große Herausforderung beim Design organischer Solarzellen-Architekturen sind die vielfältigen Materialien, die für die freie Ladungsträger generierende Absorberschicht sowie für eine effiziente Extraktion nötigen Zwischenschichten und die ableitenden Elektroden verwendet werden können. Speziell im Falle des Absorbers ist die Zahl der möglichen Absorbermoleküle mit jeweils sich unterscheidenden Eigenschaften stetig wachsend. Die nachfolgenden Unterkapitel bieten einen grundlegenden Einblick in die Funktionsweise und Beschreibung einiger derzeit gängiger organischer Solarzellenkonzepte.

### 2.5.1 Kennlinie

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie ( $j$ - $U$ -Kennlinie) einer organischen Solarzelle lässt sich, trotz ihrer im Vergleich zur anorganischen Silizium-Solarzelle anderen mikroskopischen Funktionsweise in der photoaktiven Schicht, mit dem in Abbildung 2.7 gezeigten vereinfachten Ersatzschaltbild anorganischer Solarzellen beschreiben [19, 80].

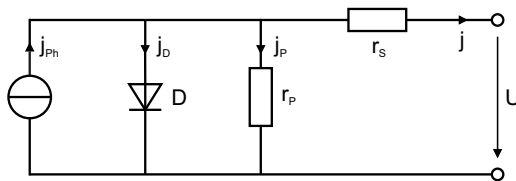


Abbildung 2.7: Ersatzschaltbild einer organischen Solarzelle.

Die durch die Absorption von Photonen in der photoaktiven Schicht generierte Photostromdichte  $j_{\text{ph}}$  wird als Stromquelle parallel zu einer mit der Shockley-Gleichung beschriebenen idealen Diode [81] und dem als Innenwiderstand fungierenden flächenspezifischen Parallelwiderstand ( $r_{\text{p}}$ ) geschaltet. Der flächenspezifische Serienwiderstand ( $r_{\text{s}}$ ) berücksichtigt die summierten ohmschen Verluste im Volumen und an den Kontakten der Zuleitungen, Elektroden und anderen funktionalen Schichten in der Solarzelle. Die j-U-Kennlinie lässt sich damit über

$$j = j_0 \left[ \exp \left( \frac{e(U - jr_{\text{s}})}{n_{\text{D}}k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right] + \frac{U - jr_{\text{s}}}{r_{\text{p}}} - j_{\text{ph}} \quad (2.17)$$

mit der Sperrstromdichte  $j_0$ , der Elementarladung  $e$ , der Boltzmann-Konstante  $k_{\text{B}}$ , der Temperatur  $T$  und dem Idealitätsfaktor  $n_{\text{D}}$  bestimmen. Der Idealitätsfaktor nimmt für anorganische Solarzellen je nach vorherrschendem Rekombinationsmechanismus meist Werte zwischen eins und zwei an. Diese Abhängigkeit wird häufig auch bei organischen Solarzellen ausgenutzt, ist aber in ihrer direkten physikalischen Aussagekraft durch die Anfälligkeit der verwendeten Messmethoden für zusätzliche Oberflächenrekombinationen an den Elektroden [82] und die Einflüsse der geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten der organischen Halbleiter auf die j-U-Kennlinie eingeschränkt [83, 84].

Aus der j-U-Kennlinie (Abbildung 2.8a) der organischen Solarzelle lassen sich die elektrischen Kenngrößen bestimmen. Der Füllfaktor (FF) stellt mit

$$FF = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot j_{\text{MPP}}}{U_{\text{OC}} \cdot j_{\text{SC}}} \quad (2.18)$$

über den Punkt maximaler Leistung (MPP, engl. maximum power point) das Produkt aus der Stromdichte am MPP ( $j_{\text{MPP}}$ ) und der Spannung am MPP ( $U_{\text{MPP}}$ ) in Bezug zum Produkt der Kurzschlussstromdichte ( $j_{\text{SC}}$ ) und der Leerlaufspannung ( $U_{\text{OC}}$ ) der Solarzelle.



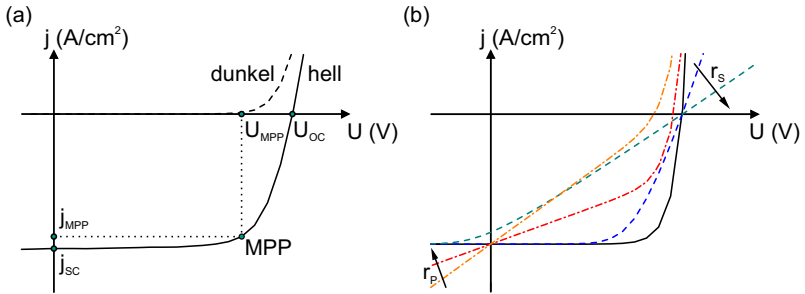


Abbildung 2.8: (a) Elektrische Kenngrößen einer organischen Solarzelle; (b) Einfluss des Serien- ( $r_s$ ) und Parallelwiderstands ( $r_p$ ) auf die Solarzellenkennlinie.

Wie aus Abbildung 2.8b ersichtlich, haben  $r_p$  und  $r_s$  großen Einfluss auf die  $j$ - $U$ -Kennlinie und somit auch auf den Füllfaktor. Der Wirkungsgrad ( $\eta$ ) der Solarzelle ergibt sich aus

$$\eta = FF \cdot \frac{U_{OC} \cdot j_{SC}}{E_{\Phi}} \quad (2.19)$$

mit der Bestrahlungsstärke  $E_{\Phi}$ , die gemäß dem ASTM AM1.5G-Spektrum zu 1000 W/m<sup>2</sup> gesetzt wird.

## 2.5.2 Absorberschicht

Die Absorption von Photonen sorgt bei organischen Halbleitern aufgrund ihrer geringen relativen Permittivitäten ( $\epsilon_r$  zwischen 3 bis 5 [85–87]) und der Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf den einzelnen Molekülen zu stark gebundenen Elektronen-Loch-Paaren (Frenkel-Exzitonen), die nicht wie bei anorganischen Halbleitern durch die thermische Energie bei Raumtemperatur getrennt werden können [88].

Um dennoch freie Ladungsträger zu generieren wird ein interpenetrierendes Netzwerk aus zwei organischen Halbleitern (Donator, Akzeptor), die *Bulk-Heterojunction* (BHJ), verwendet. Die Abbildungen 2.9a und b fassen das Grundprinzip schematisch für den Fall der Lichtabsorption im Donator

zusammen, sind aber auch auf die Lichtabsorption in der Akzeptordomäne übertragbar. Zuerst wird ein Photon ausreichender Energie ( $E_{L,opt}$ ) im Donator absorbiert (1) und ein Exziton erzeugt. Das Exziton kann, wenn es innerhalb seiner Exzitonendiffusionslänge ( $\approx 10$  nm [44, 89, 90]) eine Grenzfläche zu einer Akzeptordomäne erreicht, in freie Ladungsträger dissoziieren (2), ansonsten rekombiniert es (3). Die Dissoziation wird ermöglicht durch die energetische Differenz zwischen  $LUMO_D$  und  $LUMO_A$ , welche die Bindungsenergie des Exzitons übersteigen muss. An der Grenzfläche bilden sich exzitonische Ladungstransferzustände (CTS) aus, deren Ladungstransferzustands-Energie ( $E_{CT}$ ) je nach Struktur der organischen Halbleiter deutlich geringer als die nominelle Bandlücke an der Grenzfläche Donator/Akzeptor ( $E_{Gr}$ ) sein kann. Die  $E_{CT}$  legt zusammen mit den Rekombinationsverlusten im Absorber maßgeblich die Quasiferminiveaus ( $E_{qF,n}$ ,  $E_{qF,p}$ ) fest, welche die maximale  $U_{OC}$  der Solarzelle bestimmen [91–96].

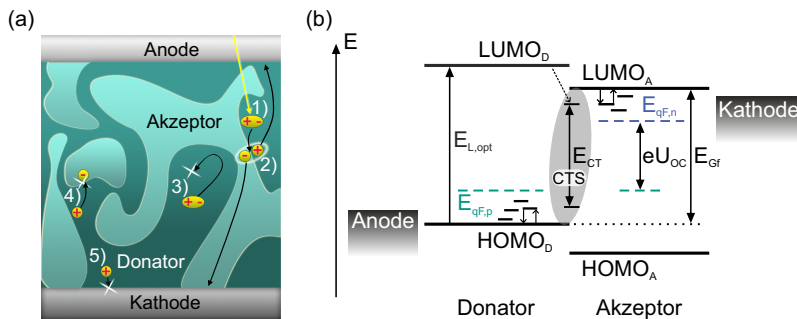


Abbildung 2.9: (a) Die Bulk-Heterojunction (BHJ) eines organischen Absorbers als durchmisches System aus Donator- und Akzeptormolekülen [97]; (b) Energie-Schema der BHJ im Flachbandfall mit den CTS an der Grenzfläche und den Fallenzuständen in den organischen Halbleitern (adaptiert aus [96]).

Die freien Ladungsträger werden anschließend zu den jeweiligen Elektroden abgeführt. Dies geschieht in den amorphen organischen Halbleiterdomänen über von der Temperatur und dem elektrischen Feld abhängige Hoppingtransporte zwischen den einzelnen Molekülen [98]. Zusätzlich existie-

ren noch Fallenzustände in der Bandlücke durch Verunreinigungen und die Unordnung des Systems. Dies führt selbst bei optimierten Absorberschichtmorphologien zu Beweglichkeiten ( $\mu_n$ ,  $\mu_p$ ) von meist unter  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [67–69, 99–102] und beschränkt die Schichtdicken auf höchstens wenige 100 nm. Rekombinationsverluste durch eine ineffiziente Morphologie des Absorbers, wie z. B. isolierte Domänen (4), können abhängig von der Molekülstruktur der organischen Halbleiter durch verschiedene Prozessschritte minimiert werden. Diese umfassen u. a. die Anpassung des Lösungsmittels [67], die Verwendung von Additiven [67, 103–105], das Ausheizen mit zusätzlicher Trocknung in Lösungsmittelatmosphäre [106–108] oder die Optimierung des Mischverhältnisses von Donator und Akzeptor [109]. Eine ungewollte Rekombination an der Elektrode (5) kann durch Zwischenschichten minimiert werden (siehe Kapitel 2.5.4).

Neue Absorberschichtkonzepte benutzen ternäre organische Halbleitermischungen, die eine Verbesserung der Morphologie [110], der Prozessierung [111] oder der thermischen Stabilität des Absorbers [112] ermöglichen.

### 2.5.3 Semitransparente Elektroden

Nur wenn eine der beiden Elektroden der organischen Solarzelle semitransparent ist, kann Licht in die photoaktive Schicht eindringen und somit freie Ladungsträger generiert werden. Im Falle von semitransparenten Solarzellen wird diese Anforderung an beide Elektroden gestellt.

Gängige semitransparente Elektrodensysteme sind dünne Metallschichten oder -nanokomposite, transparente und leitfähige Oxide (TCO, engl. transparent conductive oxides), leitfähige Polymere oder Modifikationen des Kohlenstoffs (Graphen, Kohlenstoffnanoröhren). Die Eigenschaften dieser werden im Folgenden erläutert. Da Graphen und Kohlenstoffnanoröhren noch keine industrielle Reife erreicht haben, werden sie in dieser Arbeit nicht diskutiert. Eine Zusammenfassung ihrer Eigenschaften findet sich in [39, 113–116].

Grundlegende Anforderungen an semitransparente Elektroden sind eine möglichst große Transmission und elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ). Die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p \quad (2.20)$$

hängt sowohl von der freien Elektronendichte  $n$  (Metalle, TCO, Polymere) oder Löcherdichte  $p$  (TCO, Polymere) als auch der Elektronen- und Löcherbeweglichkeit ( $\mu_n$ ,  $\mu_p$ ) ab. Alle Größen hängen von der mikroskopischen Beschaffenheit des Materials ab, die gleichzeitig auch die Transmissionseigenschaften des Materials bestimmt.

Kennzahlen zur Bewertung von semitransparenten Elektroden müssen immer im Zusammenhang mit der Anwendung gesehen werden. Oftmals ist ein hoher Transmissionsgrad nur in gewissen spektralen Bereichen gefordert oder die Farbanpassung sowie die Limitierungen bei der Prozessierung stehen im Vordergrund. Der elektrische Widerstand der Elektrode spielt wiederum bei großen Flächen und elektrischen Strömen eine entscheidendere Rolle. Deshalb wird hier auf die Berechnung von Kennzahlen verzichtet. Für einige gebräuchliche Kennzahlen sei auf die Literatur verwiesen [117–120].

## Metalle

Die Valenzelektronen in Metallen sind nahezu über den gesamten Kristall delokalisiert und können als ein Elektronengas angesehen werden. Sie bilden mit den gleich vielen positiven Ionenrümpfen ein Plasma. Trägt man die dielektrische Funktion des Elektronengases in der Bandstruktur des Metalls gegen die Frequenz auf, ergibt sich eine Nullstelle, die der Eigenfrequenz der kollektiven Anregung des Elektronengases entspricht. Sie bezeichnet die Plasmafrequenz eines Metalls ( $\omega_{p,\text{Metall}}$ ). Für  $\omega > \omega_{p,\text{Metall}}$  wird die dielektrische Funktion reell und positiv, und eine einfallende elektromagnetische Welle kann sich ungehindert ausbreiten. Für  $\omega < \omega_{p,\text{Metall}}$  wird die dielektrische Funktion negativ und die Welle wird reflektiert [26, 39, 121–123]. Die

$\omega_{\text{P, Metall}}$  und die zugehörige Plasmawellenlänge eines Metalls ( $\lambda_{\text{P, Metall}}$ ) lassen sich über

$$\omega_{\text{P, Metall}} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_r \epsilon_0 m_0^*}} \quad \text{mit} \quad \lambda_{\text{P, Metall}} = \frac{2\pi c}{\omega_{\text{P, Metall}}} \quad (2.21)$$

bestimmen und hängen direkt von der freien Elektronendichte  $n$  ab. Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  und die effektive optische Elektronenmasse im Metall  $m_0^*$  berücksichtigen den Polarisationsbeitrag der positiven Ionenrümpfe und der Bandstruktur [121, 124]. Für typische Elektroden-Metalle wie Aluminium (Al) oder Silber (Ag) liegen wegen den hohen Elektronendichten ( $n > 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [39, 120]) die Plasmawellenlängen im ultravioletten Spektralbereich. Mit  $\mu_n$  zwischen 14 und  $72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ergeben sich Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $10^5 \text{ S/cm}$  [120].

Die Bandstrukturen vieler Metalle ergeben zusätzliche Interbandübergänge im sichtbaren Wellenlängenbereich, wodurch die Reflexion durch Absorption verringert wird. Dies erklärt die farbige Reflexion der meisten Metalle [39, 122]. Da bei Silber der erste Bandübergang erst bei einer Energie von ca. 4 eV stattfindet, bleibt die hohe gleichbleibende Reflexion im sichtbaren Spektralbereich erhalten.

Trotz des hohen Reflexionsgrads der Metalle oberhalb der Plasmawellenlänge aufgrund des Elektronengases und damit einhergehend großen Extinktionskoeffizienten  $\kappa(\lambda)$  (siehe Gleichung 2.13), für Silber z. B. monoton steigend von  $\kappa(350 \text{ nm}) = 1,4$  auf  $\kappa(800 \text{ nm}) = 5,3$  [125], ist es dennoch möglich semitransparente Metallelektroden zu erzeugen. Bleibt die Schichtdicke der Metallelektrode in der Größenordnung der Eindringtiefe  $\delta(\lambda)$  (Gleichung 2.12), für Silber  $\delta(550 \text{ nm}) = 13 \text{ nm}$ , wird ein Teil des Lichtes transmittiert statt reflektiert oder absorbiert zu werden [41]. Alternativ können Silbernanodrähte (AgNW, engl. silver nanowires) verwendet werden, die je nach Bedeckungsgrad hohe Transmissionsgrade bei guter Leitfähigkeit zei-

gen [126, 127]. Auch Elektroden aus mikroporösen Metalltintenschichten sind bereits angewandt worden [128].

### Transparente und leitfähige Oxide

Transparente und leitfähige Oxide (TCO) verbinden die Transparenz eines Halbleiters großer Bandlücke ( $E_L > 3 \text{ eV}$  [129, 130]) mit gleichzeitig freien Ladungsträgerdichten  $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Dabei werden die ähnlichen Eigenschaften der Bandstrukturen von Indium-, Zinn- und Zinkoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) oder dem Mischoxid Indiumzinnoxid (ITO) ausgenutzt. Die vereinfachte Bandstruktur der Metalloxide im Falle einer n-Dotierung ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Die Zustandsdichte des Valenzbands (VB) wird vor allem von den bindenden und antibindenden Sauerstoff- $p$ -Orbitalen ( $Op$ ) gebildet, während die Zustandsdichte des Leitungsbands (LB) aus der Wechselwirkung der antibindenden Metall- $s$ -Orbitale ( $Ms$ ) und  $Op$ -Orbitale entsteht. Das nächsthöhere Band ( $\text{LB}+1$ ) baut sich aus den antibindenden  $Mp$ -Orbitalen auf und zeigt auch für entartet dotierte Metalloxide noch eine ausreichende energetische Trennung zum LB, die einen optisch angeregten Übergang  $\text{LB} \rightarrow \text{LB}+1$  ( $E_{\text{FCA}}$ ) ins Ultraviolette verschiebt. Ein weiteres Kennzeichen ist das hochdispersive Leitungsbandminimum (LBM), welches eine geringe effektive Elektronenmasse  $m_c^*$  am LBM bedingt [131, 132]. Dadurch entsteht eine enge Zustandsdichteverteilung oberhalb des LBM, die für entartet dotierte Metalloxide jenseits des Metall-Isolator-Übergangs [123] (Ferminiveau  $E_F$  innerhalb des LB) schnell durch freie Ladungsträger  $n$  gefüllt wird. Dies führt zur Burstein-Moss-Verschiebung  $E_{\text{BM}} \propto n^{2/3}$  [133, 134], wodurch optisch angeregte Bandlückenübergänge ( $E_L^{\text{BM}}$ ) noch weiter ins Ultraviolette verschoben werden. Durch Vielteilcheneffekte weichen reale transparente und leitfähige Oxide von dieser Proportionalität ab, ohne den Trend zu verändern [135–137].

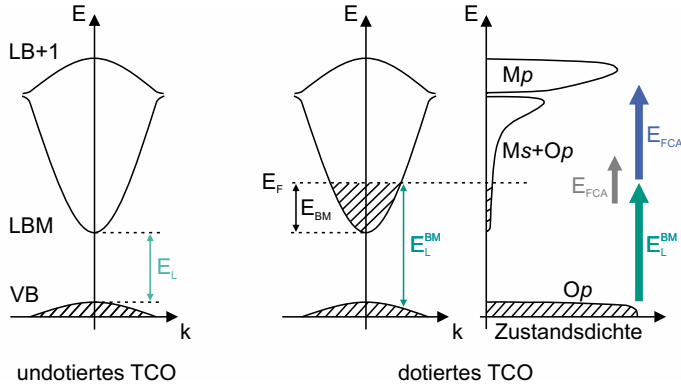


Abbildung 2.10: Vereinfachte Bandstruktur eines TCO im undotierten und dotierten Zustand (nach [131, 132]).

Das Transmissionsspektrum der entartet dotierten Metalloxide wird im Nahinfraroten unterhalb der Plasmafrequenz eines TCO ( $\omega_{P,TCO}$ ) durch die Reflexionen des Elektronengases dominiert mit

$$\omega_{P,TCO} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_{opt}\epsilon_0 m_e^*}} \quad \text{mit} \quad \lambda_{P,TCO} = \frac{2\pi c}{\omega_{P,TCO}}. \quad (2.22)$$

Dabei bezeichnet  $\epsilon_{opt}$  die relative Permittivität des undotierten TCO und  $m_e^*$  die effektive Elektronenmasse am LBM. Im Ultravioletten sorgen Interbandübergänge ( $VB \rightarrow E_F$ ,  $LB \rightarrow LB+1$ ) für Absorptionen. Zusätzlich kommt es noch zu Absorptionsbeiträgen durch Donatorniveaus [39] und freie Ladungsträger im LB ( $E_{FCA}$ ) im nahinfraroten und sichtbaren Spektralbereich [39, 132, 138].

Das Limit der Leitfähigkeit des TCO wird durch die Beschränkung der freien Ladungsträgerdichte auf unter ca.  $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  und der elektrischen Beweglichkeit auf unter  $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  durch Streuung an den ionisierten Störstellen zu  $2,5 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$  abgeschätzt [139]. Reale TCO wie Aluminium dotier-

tes Zinkoxid (AZO) oder ITO erreichen heute Werte bis zu ca.  $1 \cdot 10^4$  S/cm bei Transmissionsgraden im Sichtbaren von über 80 % [132].

### **PEDOT:PSS**

Ausgelöst von der Entdeckung des leitfähigen, dotierten Polyacetylen [140] wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer hochleitfähiger Polymere entdeckt [141–143]. Eine Sonderstellung nimmt dabei das in Wasser dispergierte Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) aufgrund seiner Temperatur- und Luftstabilität sowie einer Vielfalt von Applikationsmöglichkeiten ein. Eine umfangreiche Betrachtung der historischen Entwicklung, Eigenschaften und verschiedenen Polymerisationstechniken findet sich in [144]. Die chemische Polymerisation und gleichzeitige Dotierung des Monomers Ethylendioxythiophen (EDOT) in wässriger Lösung mit dem Katalysator Eisen(III)-sulfat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), dem Oxidationsmittel Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) und Poly(styrolsulfonat) (PSS) zur Stabilisierung der oxidativen Polymerisation sowie als Gegenion zu Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) ist die Grundlage der kommerziell erhältlichen PEDOT:PSS-Formulierungen. Es bildet sich dabei ein PEDOT:PSS Polyelektrolyt-Komplex aus (Abbildung 2.11a), der als Gelpartikel dispergiert im Wasser verbleibt. Sulfat-Anionen und Natriumionen als Nebenprodukte der Polymerisation können über Dialyse oder Kunstharz-Ionenaustauscher aus der Dispersion entfernt werden [144–147]. Die in situ, elektrochemische sowie chemische Polymerisation des EDOT mit anderen Gegenionen stellen alternative Wege dar, die teilweise ähnliche Leitfähigkeiten ermöglichen [144, 148, 149].

Die intrinsisch während der Polymerisation des PEDOT stattfindende oxidative Dotierung der Hauptkette führt zur Ausbildung von positiven, einfach besetzten Polaronen- (einfach geladene Elektronen-Phononen-Quasiteilchen) und unbesetzten Bipolaronen-Zustandsmengen (zweifach geladene Elektronen-Phononen-Quasiteilchen) [62, 80] in der Bandlücke des neu-



tralen PEDOT (Abbildung 2.11b). Durch die hohe Dotierung ( $p \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [144]), stochastische Variation der Polymerkonjugationslänge und die ungeordnete Morphologie des PEDOT im Zusammenspiel mit dem langkettigen, farblosen PSS-Polyanion werden die Zustandsmengen energetisch derart ausgeweitet, dass eine strukturlose Absorptionsbande im gesamten sichtbaren und Infrarotbereich des Spektrums entsteht, welche die blaue Färbung der PEDOT:PSS-Dispersionen und -Schichten charakterisiert.

Die PEDOT:PSS-Gelpartikel besitzen eine *core-shell*-Morphologie mit einem PEDOT angereicherten Kern und einer isolierenden PSS-Hülle [146, 150, 151]. Die Größe der Gelpartikel kann über das Gewichtsverhältnis von PEDOT zu PSS (im Bereich von 1:2,5 bis 1:20) oder durch Zentrifugieren der Dispersion eingestellt werden und hat direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit der applizierten Schicht [144, 146]. Da die großen Unterschiede in den Leitfähigkeiten der PEDOT:PSS-Schichten aus verschiedenen Formulierungen (von  $10^{-5}$  bis  $> 1 \text{ S/cm}$ ) auch auf die unterschiedlichen Beweglichkeiten  $\mu_p$  aufgrund der sich ausbildenden Morphologie zurückzuführen sind, wurden zahlreiche Methoden entwickelt, diese während oder nach der Applikation zu optimieren.

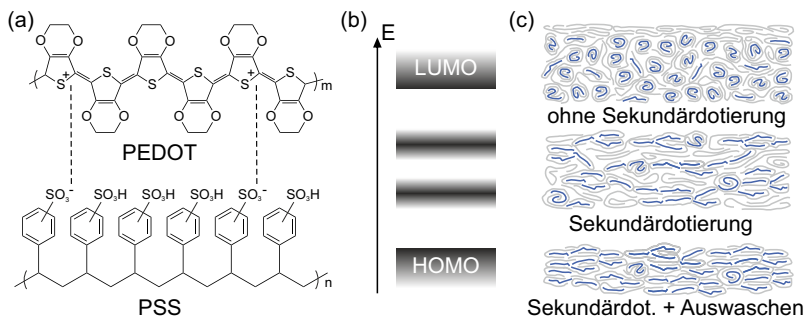


Abbildung 2.11: (a) Strukturformel des Polyelektrolyt-Komplexes PEDOT:PSS, (b) Banddiagramm von hochdotiertem PEDOT:PSS mit den Polaronen- und Bipolaronen-Zustandsmengen in der Bandlücke, (c) Einfluss der Sekundärdotierung und eines zusätzlichen Auswaschens von PSS (blau: PEDOT, hellgrau: PSS) auf die Morphologie der Schicht.

In Abbildung 2.11c sind die Einflüsse der sogenannten *Sekundärdotierung* exemplarisch aufgeführt. Dabei handelt es nicht um eine chemische Dotierung des PEDOT:PSS, sondern um eine Änderung der Morphologie der Schicht hin zu größeren, zusammenhängenden Gelpartikeldomänen verbunden mit einer Abnahme der vertikalen Phasenseparation des PSS an die Oberfläche. Dies wird meist durch die Zugabe von hochsiedenden Lösungsmitteln [152–159] oder ionischen Lösungen [160] erreicht und erlaubt Leitfähigkeiten von über 1000 S/cm. Mit einem zusätzlichen oder alternativen Auswaschen von PSS aus der Schicht mit hochsiedenden Lösungsmitteln [158] oder durch Säuren, die auch anstelle von PSS als Gegenion fungieren können [161, 162], wurde eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit auf über 4000 S/cm erreicht. Allen Varianten ist eine Änderung der Konformation der PEDOT-Hauptketten zu einer eher linearen Ausbreitung zu eigen, die eine größere Delokalisierung der geladenen Zustände und eine verbesserte Schichtung der Hauptketten begünstigt. Dies erleichtert den Ladungstransport und verändert die Verteilung der Zustandsmengen weg von der Polaronen- hin zur Bipolaronenkonfiguration [149, 161, 163].

Weiterhin kann durch die Zugabe von Ionomeren in die PEDOT:PSS-Dispersion die Austrittsarbeit der Schicht durch Anlagerung an der Oberfläche verändert [164, 165] oder die Benetzung durch Additive verbessert [166–168] sowie die Diffusion von Lösungsmitteln durch die Schicht mit Natrium-Poly(styrolsulfonat) (PSSNa) reduziert werden [169].

### 2.5.4 Zwischenschichten

Wie in Kapitel 2.5.2 gezeigt, wird die maximale Leerlaufspannung der Solarzelle von den Quasiferminiveaus des Absorbers bestimmt. Diese kann extern nur abgerufen werden, wenn das interne Feld nicht durch zusätzliche Rekombination oder energetische Barrieren an den Elektroden gemindert wird. Die meisten gängigen Elektrodenmaterialien besitzen Austrittsarbeiten bzw. Ferminiveaus, die sich in der Bandlücke der organischen Halbleiter

befinden (siehe Tabelle 2.2), wie Silber mit ca. 4,3 eV [170] oder ITO mit 4,3 bis 4,8 eV (je nach Oberflächenbehandlung) [171]. Dies führt zum in Abbildung 2.12a gezeigten Fall der Angleichung des Vakuumniveaus ( $E_{\text{Vak}}$ ), was dazu führt, dass weder eine Selektivität der Elektrode für eine bestimmte Ladungsträgerart vorhanden ist, noch die volle intrinsische  $U_{\text{OC}}$  wegen energetischen Verlusten an der Grenzfläche zur Elektrode extern abgerufen werden kann [172–174].

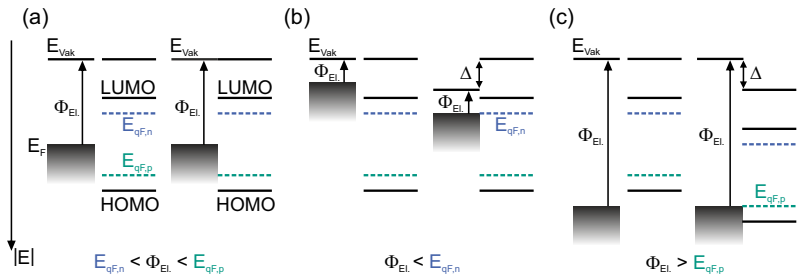


Abbildung 2.12: Niveaulangleichung an der Grenzfläche von Elektrode und organischem Halbleiter für (a)  $E_{\text{qF,n}} < \Phi_{\text{El}} < E_{\text{qF,p}}$ , (b)  $\Phi_{\text{El}} < E_{\text{qF,n}}$  und (c)  $\Phi_{\text{El}} > E_{\text{qF,p}}$  (nach [175]).

Aus diesem Grund werden verschiedene Konzepte zur Anpassung der Energieniveaus verfolgt, die eine Selektivität der Elektroden gewährleisten. Sie basieren darauf, eine effektive Austrittsarbeit ( $\Phi_{\text{El}}$ ) der Kathode niedriger als  $E_{\text{qF,n}}$  (Abbildung 2.12b) oder der Anode größer als  $E_{\text{qF,p}}$  (Abbildung 2.12c) zu erzeugen [176]. Dazu werden Zwischenschichten verwendet, die entweder selbst günstige Fermienergien besitzen und damit den Absorber und die Elektrode energetisch entkoppeln oder über ihre Dipole unterschiedlicher Adsorptionsstärke die Austrittsarbeit der Elektrode verändern [175, 177–184].

Anodenseitig bieten Metalloxide wie n-dotiertes Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ), Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) oder Rheniumtrioxid ( $\text{ReO}_3$ ) mit ihren abhängig von der Prozessierung tief liegenden Fermienergien [185–194] oder p-dotiertes Nickeloxid ( $\text{NiO}$ ) [195, 196] stabile Zwischenschichten. Auch in einer sub-

stöchiometrischen Form bieten diese Metalloxide für die meisten organischen Halbleiter ausreichend tiefliegende Fermienergie [190]. In dieser Arbeit werden immer die Stöchiometrien der verwendeten Ausgangsmaterialien oder wahrscheinlichsten Produkte angegeben (siehe z. B. Kapitel 5, 7). Auch gering leitfähige PEDOT:PSS-Formulierungen sind als Zwischenschichten möglich [150].

Kathodenseitig werden als Zwischenschichten Salze wie Lithiumfluorid (LiF) oder Natriumchlorid (NaCl) eingesetzt [174, 197–199]. Auch Metalle mit geringer Austrittsarbeit wie Calcium ( $\Phi_A = 2,9 \text{ eV}$ ) sind Optionen, werden wegen ihrer Reaktivität aber meist nur für Referenzbauteile verwendet. Als Metalloxid ist Zinkoxid (ZnO) wegen seines geringen Fermienergie (ca.  $4,3 \text{ eV}$ ) als Zwischenschicht weit verbreitet [191, 194]. Eine Alternative bieten auch physisorbierte Polymere mit aliphatischen Aminogruppen wie Polyethylenimin (PEI) und Polyethylenimin Ethoxylat (PEIE) [180] oder das Polyelektrolyt Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluoren)-*alt*-(2,7-(9,9-octylfluoren)))] (PFN) [181, 182] sowie chemisorbierte self-assembled monolayers (SAM), die z. B. die Austrittsarbeit von Gold auf bis zu  $3,1 \text{ eV}$  absenken können [184].

In dieser Arbeit werden vor allem die lösungsbasierten Formen der Applikation von Metalloxiden als Zwischenschichten benutzt. Dazu werden die löslichen Präkursoren in Abbildung 2.13a im Falle von Zink(II)-Acetylacetonat Hydrat ( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ) durch thermische Zersetzung in ZnO [200, 201] oder bei Wolfram(V)ethoxid ( $\text{W}(\text{OEt})_5$ ) in feuchter Atmosphäre über Hydrolyse und Kondensationsprozesse in  $\text{WO}_3$  [192, 202–204] umgewandelt. Die eingesetzten Metalloxide besitzen große Bandlücken ( $> 3 \text{ eV}$ ) und sind somit durchsichtig. Durch Variation ihrer Schichtdicke kann das räumliche Absorptionsprofil der organischen Solarzelle verändert werden. Dies ist in Abbildung 2.13b für zwei Schichtdicken von  $\text{WO}_3$  schematisch dargestellt. Dadurch kann die Absorption in der photoaktiven Schicht maximiert werden [205–209]. Dabei ist auf das Zusammenspiel aller Schichten in der

organischen Solarzelle zu achten, da auch Grenzflächeneffekte und die Morphologie des Absorbers die Ladungsträgerextraktion bestimmen [209–211].

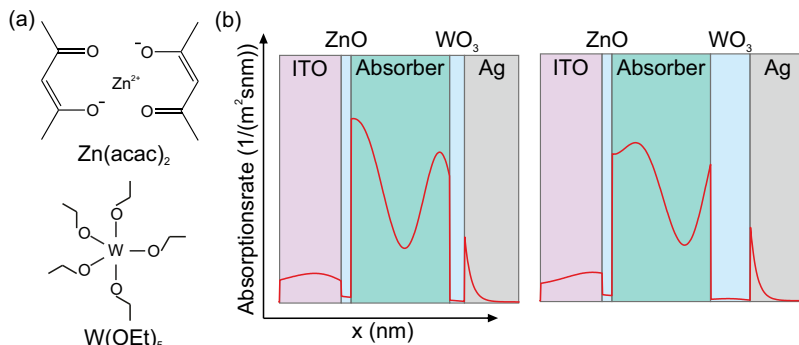


Abbildung 2.13: (a) Strukturformeln der Präkursoren  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  und  $\text{W}(\text{OEt})_5$ . (b) Simulierte räumliche Absorptionsrate in einer organischen Solarzelle in Abhängigkeit von der  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke (30 nm und 80 nm).

## 2.6 Photonen-Upconversion

Die Photonen-Upconversion basiert auf der Umwandlung von zwei langwelligeren Photonen in ein energiereicheres Photon kürzerer Wellenlänge. Dafür werden zwei verschiedene Materialklassen eingesetzt. Zum einen Lanthanoide [212, 213] zum anderen metallorganische Komplexe in Kombination mit  $\pi$ -konjugierten organischen Molekülen [212, 214, 215]. Hier soll nur auf das Prinzip der letzteren Variante eingegangen werden, da sie eine flexible Anpassung der emittierten Photonenwellenlänge über die Auswahl der Moleküle bietet und sie besonders für inkohärentes Licht geringer Intensität geeignet ist.

Abbildung 2.14 zeigt das Schema der Photonen-Upconversion. Zwei *Sensitizer*-Moleküle, meist schwermetallorganische Komplexe, absorbieren langwelliges Licht der Energie  $h\nu_1$  und werden aus dem Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den niedrigsten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) angeregt. Die starke Spin-

Bahn-Kopplung des Schwermetallatoms ermöglicht mit hoher Effizienz das Intersystem Crossing (ISC) in den durch Änderung der Spinmultiplizität langlebigen niedrigsten Triplett-Zustand ( $T_1$ ). Bei ausreichender räumlicher Nähe der Moleküle wird über einen Triplett Energietransfer (TET) der niedrigste Triplett-Zustand eines *Emitter*-Moleküls angeregt. Zwei angeregte Emitter-Moleküle können nun unter Triplett-Triplett Annihilation (TTA) ein Emitter-Molekül in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand überführen, aus dem nun energiereicheres Licht  $h\nu_2$  emittiert wird. Für eine ausführliche Betrachtung der Kinetik und den Limitierungen der Einzelschritte sei auf die Literatur verwiesen [215–219].

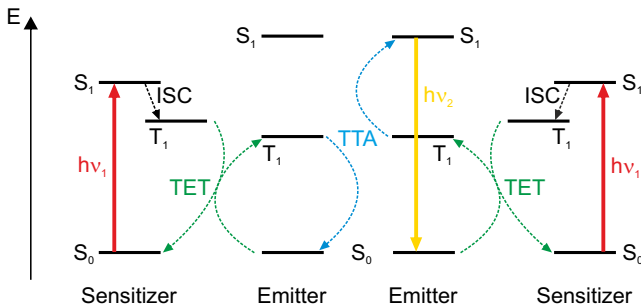


Abbildung 2.14: Vereinfachtes Jablonski-Termschema organischer TTA-Photonen-Upconversion. Gestrichelte Linien zeigen nichtstrahlende Übergänge an.

Sowohl die Photonen-Upconversion auf Basis von Lanthanoiden als auch organischer TTA wurde bereits bei anorganischen und Farbstoff-Solarzellen eingesetzt. Einen Überblick über die verschiedenen Ansätze und erreichten Steigerungen in der spektralen Absorption von Solarzellen mit Hilfe der Photonen-Upconversion findet sich in den Referenzen [212, 213].

## 3 Depositionsverfahren

*Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist die Flüssigprozessierung organischer Solarzellen. Aufgrund der guten Prozesskontrolle wurden die Absorber- und Zwischenschichten sowie Teile der Elektrodensysteme für kleine Bauteile meist über die Rotationsbeschichtung aufgetragen. Die Meniskusbeschichtung kam hingegen für großflächige Substrate und eine hochskalierbare Prozessführung zum Einsatz. Elektrodensysteme für Referenzbauteile oder die spektrale Transmissionsanpassung wurden teilweise über thermische Verdampfung im Vakuum oder Kathodenerstäubung hergestellt.*

*Alle Prozesse fanden in einem Reinraum mit mindestens der Reinraumklasse 10.000 [53], in einer Glovebox mit reiner Stickstoffatmosphäre oder im Vakuum statt.*

### 3.1 Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung (engl. spin-coating), auch Aufschleudern genannt, wird das Substrat auf einem Drehteller über eine Vakuum-Ansaugung oder Zentrierstifte fixiert. Bei der Deposition wird das in einem Lösungsmittel in der Massenkonzentration  $c_m$  gelöste Material mittig auf das ruhende oder bereits langsam drehende Substrat pipettiert. Im folgenden Schritt wird das Substrat mit der Lösung auf die gewünschte Drehgeschwindigkeit  $\omega$  beschleunigt. Das Zusammenspiel aus Adhäsion und wirkenden Zentrifugalkräften sorgt für eine gleichmäßige radiale Verteilung und Wegschleudern überschüssiger Lösung vom Substrat. Während des Rotationsvorgangs verdunstet das Lösungsmittel und hinterlässt die trockene Materialschicht.

Über die für Polymer- und eingeschränkt auch Sol-Gel-Lösungen empirisch bestimmte Formel

$$d = K c_m \omega^{-\tau} \quad (3.1)$$

kann die resultierende Schichtdicke  $d$  des trockenen Films abgeschätzt werden [53, 220, 221]. Der Exponent  $\tau$  wird meist zu 0,5 gesetzt, und die Konstante  $K$  berücksichtigt die von den Eigenschaften der Lösung abhängigen Parameter Viskosität, Flüchtigkeit des Lösungsmittels und Benetzung auf dem Substrat [220, 221].

Die sich ausbildende Morphologie der Schicht kann zusätzlich stark von den Trocknungsbedingungen, die auch von der Rotationsbeschleunigung, der Rotationsdauer, der umgebenden Atmosphäre und den verwendeten Lösungsmitteln abhängen [67, 69, 103, 106, 107], beeinflusst werden.

## 3.2 Meniskusbeschichtung

Die Meniskusbeschichtung (engl. horizontal-dipping) ist ein aus der Tauchbeschichtung [220, 222] abgeleitetes Verfahren bei der die Lösung in den Spalt zwischen Substrat und Applikator eingebracht wird und sich aufgrund des Kapillareffekts ein Meniskus mit dem Radius  $R_d$  ausbildet (Abbildung 3.1a).

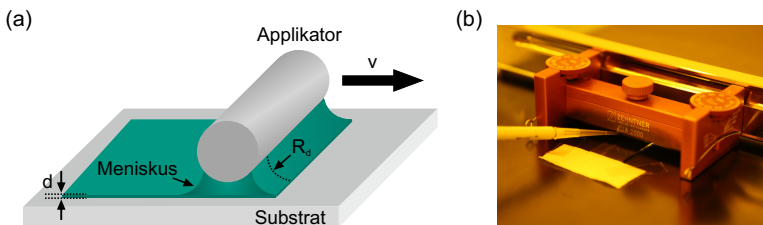


Abbildung 3.1: (a) Schema der Meniskusbeschichtung mit einem runden Stab als Applikator (nach [223, 224]). (b) In dieser Arbeit verwendeter keilförmiger Applikator Zehntner ZUA 2000.



Wird nun entweder das Substrat oder der Applikator mit der Applikationsgeschwindigkeit  $v$  bewegt, lässt sich die resultierende Schichtdicke  $d$  über

$$d = K \cdot R_d \cdot \left( \frac{\mu v}{\gamma} \right)^{2/3} \quad (3.2)$$

bestimmen [223,225–229]. Dabei gehen sowohl die Viskosität  $\mu$  der Lösung als auch die Oberflächenspannung  $\gamma$  ein. Die Konstante  $K$  und der Meniskusradius  $R_d$  sind sowohl von der Spalthöhe, der Geometrie des Applikators als auch dem Lösungsvolumen im Spalt abhängig.

Als eine Erweiterung des Prozesses kann die Applikationsgeschwindigkeit während des Beschichtungsvorgangs exponentiell verändert und somit ein linearer Schichtdickengradient erzeugt werden [224, 230]. Dazu wird dem Vortriebsmotor des Applikatorschlittens eines automatischen Filmziehgeräts mit eingebauter Heizplatte (ZAA 2300, Firma Zehntner Testing Instruments) über eine externe Spannungsquelle ein zeitlich variables Spannungsprofil vorgegeben, welches direkt in die Applikationsgeschwindigkeit übersetzt wird. In dieser Arbeit wurde das Geschwindigkeitsprofil benutzt, um die Schichtdicke über die gesamte Substratlänge trotz abnehmendem Lösungsvolumen im Spalt oder Änderung der Viskosität konstant zu halten. Als Applikator wurde der keilförmige Zehntner Universal-Applikator ZUA 2000 (Abbildung 3.1b) benutzt.

### 3.3 Vakuumsublimation

Bei der Vakuumsublimation wird das Material im Hochvakuum mit einem Arbeitsdruck von höchstens  $10^{-6}$  mbar verdampft. Das Material wird in einem stromgeregelten Widerstandsverdampfer auf eine Temperatur erhitzt, die seinen Dampfdruck ausreichend erhöht, um die gewünschte Aufdampfrate zu erhalten. Die sublimierten Materialmoleküle kondensieren anschließend auf einem Substrat oberhalb der Quelle. Der Abstand des Substrats wird deutlich unterhalb der mittleren freien Weglänge für eine Kollision

der Gasmoleküle beim Arbeitsdruck gewählt, um die Dispersion der Moleküle auf ihrem Weg gering zu halten. Um eine höhere Homogenität der Schicht auf dem Substrat zu erhalten, wird es meist zusätzlich gedreht. Über einen Schwingquarz wird die Aufdampftrate überwacht und mit einem Shutter kann das Substrat vor einem weiteren Bedampfen geschützt werden [40]. Zur Vakuumsublimation von Metalloxiden und Metallen kam eine Aufdampfanlage des Typs Spectros der Firma Kurt J. Lesker zum Einsatz.

### **3.4 Kathodenzerstäubung**

Eine andere Art der physikalischen Gasphasenabscheidung stellt die Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt, dar. Sie ermöglicht auch das Abscheiden von Materialien, die bei der Vakuumsublimation dissoziieren würden oder deren Schmelzpunkt zu hoch liegt.

Im Hochvakuum (meist  $< 10^{-6}$  mbar) wird zwischen dem Materialtarget und dem zu beschichtenden Substrat ein elektrisches Feld angelegt, das ausreicht ein Plasma der eingebrachten Inertgasatome (z. B. Argon) zu erzeugen. Die ionisierten Inertgasatome schlagen bei der Kollision mit dem Target teilweise Materialmoleküle heraus, die auf dem Substrat kondensieren können. Je nach Art des elektrischen Feldes wird DC- (direct current) und RF- (radio-frequency) Sputtern unterschieden. Letzteres ermöglicht auch das Sputtern von Isolatoren. Durch ein zusätzliches Magnetfeld (Magnetron-sputtern) kann die Sputterrate erhöht werden [40].

Mit der Sputter-Clusteranlage CS 730 S der Firma Von Ardenne Anlagentechnik GmbH wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Lithium-Cobalt(III)-oxid ( $\text{LiCoO}_2$ ), Al und AZO als Elektrode gesputtert [231–235].

## 4 Charakterisierungstechniken

*In diesem Kapitel werden die nötigen elektrischen, optischen und mechanischen Messmethoden zur Charakterisierung organischer Solarzellen vorgestellt sowie ihre konkrete Anwendung im Rahmen dieser Arbeit. Dafür wurde auch ein Messhalter zur Aufnahme von j-U-Kennlinien angefertigt, der speziell den Bedürfnissen der Messung semitransparenter Solarzellen Rechnung trägt.*

### 4.1 Stromdichte-Spannungs-Kennlinie

Zur Bestimmung aller elektrischen Kenngrößen einer organischen Solarzelle ist die Aufnahme der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie unabdingbar. Alle organischen Solarzellen wurden unter Beleuchtung durch einen Solarsimulator (Newport 91160, 300 W, 1000 W/m<sup>2</sup>, ASTM AM1.5G Filter) mit spektraler Überwachung der Bestrahlungsstärke mittels eines kalibrierten StellarNet EPP 2000 Spektrometers vermessen. Die Dunkelkennlinien wurden durch Abschattung der Lichtquelle mit einem Shutter erzielt.

Die Aufnahme der j-U-Kennlinie erfolgte für die Solarzellen in Kapitel 5–8 über eine Keithley 238 Source Measure Unit (SMU). Die SMU fungiert hierbei sowohl als elektronische Last, geregelte Strom- und Spannungsquelle als auch als Digitalmultimeter.

Zusätzlich wurde für das kleine Solarzellen-Layout in Kapitel 8 (siehe Abbildung 8.7) ein neuer Messhalter entwickelt (Abbildung 4.1), der es ermöglicht, bis zu 38 Solarzellen auf einem Substrat zu messen und somit z. B. Aussagen über die Homogenität der Beschichtung auf größeren Flächen zu

erhalten. Weiterhin kann der obere Teil des Messhalters zusammen mit dem Substrat um  $180^\circ$  gedreht werden. Damit können auch semitransparente Solarzellen ohne Unterbrechung der Kontaktierung von beiden Elektrodenseiten aus gemessen werden.

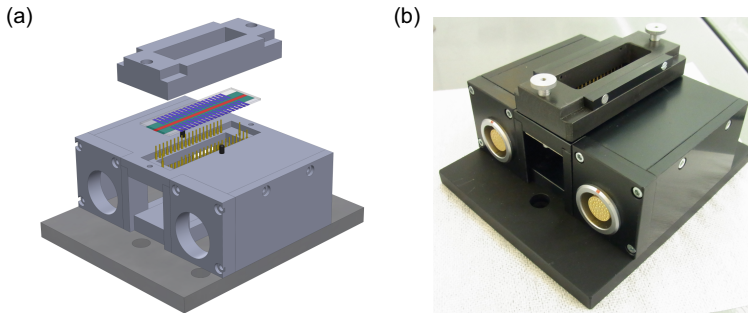


Abbildung 4.1: (a) Modellzeichnung des Messhalters zur Aufnahme von j-U-Kennlinien für das kleine Solarzellen-Layout in Kapitel 8; (b) vollständiger Messhalter.

Für diesen Messhalter wurden die elektrischen Messgeräte ausgetauscht. Als SMU wird das Modell 2400 der Firma Keithley und zur getrennten Ansteuerung der einzelnen Solarzellen ein Multiplexer mit 60 Kanälen (Keysight 34972A mit drei 34901A-Modulen) verwendet. Die Mess-Software wurde in LabVIEW programmiert. Dieser Aufbau stand ab diesem Zeitpunkt auch für die Vermessung der Solarzellen mit anderen Layouts zur Verfügung.

## 4.2 Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) gibt spektral aufgelöst die Anzahl der aus der Solarzelle extrahierten Ladungsträger  $N_e(\lambda)$  im Verhältnis zur Anzahl der einfallenden Photonen  $N_{ph}(\lambda)$  an. Die EQE lässt sich über die spektrale Antwort  $SR(\lambda)$  der Solarzelle, die die messbare spektral aufgelöste Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}(\lambda)$  multipliziert mit der aktiven Fläche  $A$  der

Solarzelle ins Verhältnis zur spektral aufgelösten Bestrahlungsstärke  $E_\lambda(\lambda)$  setzt, bestimmen

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_{Ph}(\lambda)} = \frac{hc}{\lambda e} \cdot \frac{j_{SC}(\lambda)A}{E_\lambda(\lambda)} = \frac{hc}{\lambda e} SR(\lambda). \quad (4.1)$$

Zur Messung der EQE steht ein Messplatz unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox zur Verfügung. Dabei wird die  $E_\lambda(\lambda)$  eines modulierten, monochromatischen Lichts über die bekannte  $SR(\lambda)$  einer Referenzdiode bestimmt und die spektral aufgelöste Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}(\lambda)$  der Solarzelle gemessen. Eventuelle Schwankungen der Lichtquelle während der Messung werden mit Hilfe einer Monitordiode ausgeglichen. Da organische Solarzellen lichtintensitätsabhängige Nichtlinearitäten ihrer Kurzschlussstromdichte zeigen können, ist optional eine Biasbeleuchtung mit dem Solarsimulator oder Leuchtdioden möglich. Für eine ausführliche Beschreibung des Messaufbaus und weitere Hintergründe zum Messverfahren sei auf die Dissertationen von M. Klein und D. Bahro verwiesen [236, 237].

### 4.3 Flächenwiderstand

Der elektrische Widerstand ( $R$ ) einer Elektrode beeinflusst den Serienwiderstand  $r_s$  der organischen Solarzelle und hängt sowohl von ihrer Leitfähigkeit  $\sigma$  als auch der Schichtdicke  $d$  ab. Um Elektroden unterschiedlicher Schichtdicke und Leitfähigkeit vergleichen zu können, wird der Flächenwiderstand ( $R_\square$ ) im Zwei-Punkt-Messverfahren über

$$R_\square = \frac{l}{w} R \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{1}{R_\square d} \quad (4.2)$$

mit der Länge  $l$  und dem Abstand  $w$  der Kontaktflächen definiert. Dazu wurden die Silberkontakte entweder auf die Elektroden aufgedampft oder mit Silberleitlack aufgetragen. Alle untersuchten Elektroden wiesen Leitfähigkeiten von über 100 S/cm auf, so dass  $w$  ausreichend groß gewählt

werden konnte, um den Einfluss von Kontaktwiderständen und die Messgenauigkeit des Multimeters (Voltcraft M-3630B) vernachlässigen zu können. Alternativ wurde der  $R_{\square}$  von flächigen ITO-Elektroden im Vier-Punkt-Messverfahren (Jandel Messkopf/Positionierung mit RM3000 Prüfeinheit) über  $R_{\square} = 4,532 \cdot U/I$  bestimmt, wobei die Aufprägung des Stroms  $I$  und die Messung der Spannung  $U$  über äquidistant getrennte Kontakte erfolgte [40]. Die Van-der-Pauw-Messmethode für beliebig geformte Elektrodenstrukturen fand in dieser Arbeit keine Anwendung [40, 238].

## 4.4 Taktile Profilometrie

Die taktile Profilometrie ermöglicht die berührend gemessene Bestimmung von Oberflächentopografien mit vertikaler Nanometerauflösung. Dabei wird eine Diamantnadel mit definiertem Anpressdruck und Geschwindigkeit über die Oberfläche der Probe geführt und die Höhenvariationen in ein elektrisches Signal gewandelt, welches grafisch aufbereitet am Computer-Bildschirm ausgegeben wird. Die Positionierung der Nadel erfolgt mit Hilfe eines Kamerasystems. Als Profilometer kam das DektakXT der Firma Bruker zum Einsatz [239]. Die Schichtdicke kann über die Kantenhöhe einer Struktur oder, bei weichen Materialien, über die Tiefe eines Kratzers bestimmt werden. Dabei ist der Anpressdruck der Nadel so zu wählen, dass kein Materialabtrag beim Vortrieb der Nadel entsteht.

## 4.5 Rasterkraftmikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM, engl. atomic force microscope) steht ein Messgerät zur gerasterten, zweidimensionalen Kartierung der Topografie einer Probe mit vertikaler und lateraler Auflösung im Nanometerbereich bereit. Dabei wird am Ende einer Blattfeder eine Spitze mit einem Radius von nur wenigen Nanometern über die Probe geführt und die Auslenkung der Blattfeder in Abhängigkeit von der Interaktion mit der Probe über ein

optisches System ausgewertet. Je nach Anregungsmethode der Blattfeder wird die Spitze im Kontakt-, Nicht-Kontakt- oder einem intermittierenden (engl. tapping) Modus mit der Probe gehalten, was Auswirkungen auf die mechanische Beanspruchung der Probe hat. Durch die Wahl des Anregungsmodus und der Beschaffenheit der Spitze können über die Topografie hinaus weitere Probeneigenschaften gemessen werden. Diese umfassen u. a. die orts aufgelöste Messung der Austrittsarbeit (KPFM), des Elastizitätsmoduls, der lokalen Magnetfeldstärke oder der Leitfähigkeit.

Als AFM wurde ein vibrationsstabilisiertes, unter Schutzgas in einer Glovebox stehendes Dimension Icon der Firma Bruker für Topografie-Aufnahmen verwendet [240]. Es wurde der vom Hersteller patentierte Messartefakte minimierende und probenschonende PeakForce Tapping- und ScanAsyst-Modus verwendet [241].

## 4.6 Auflichtmikroskopie

Das Lichtmikroskop besteht in seiner einfachsten Ausführung aus zwei Linsen. Die erste Linse (Objektiv) erzeugt ein Zwischenbild der Probe in der Brennebene der zweiten Linse (Okular). Die Strahlen werden nun so gebrochen, dass sie parallel sind und die Probe im Auge vergrößert erscheint. Über die Brennweiten der Linsen kann die Vergrößerung eingestellt werden. Dies geschieht meist durch eine Trommel mit der verschiedene Objektivlinsen in den Strahlengang gedreht werden können. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops ist durch Beugung auf maximal die halbe Wellenlänge des beleuchtenden Lichts beschränkt [26].

In dieser Arbeit wurde als Mikroskop das Axioplan 2 imaging der Firma Carl Zeiss in der Auflichtkonfiguration im Hellfeld-Modus verwendet. Die Probe wird über einen Strahlteiler in Reflexion beleuchtet und das vergrößerte Bild kann auch von einer Videokamera aufgezeichnet werden [242].

## 4.7 Rasterelektronenmikroskopie

Um Topografie- und Materialinformationen in Nanometerauflösung zu erhalten, kann ein Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt werden. Dabei wird im Vakuum ein über magnetische und elektrostatische Linsen fokussierter Elektronenstrahl gerastert über die Probe geführt. Je nach Detektor kann orts aufgelöst das Signal der durch den Primärstrahl ausgelösten Sekundärelektronen (SE) mit ihrem hauptsächlich topografischen Bildkontrast oder der zurückgestrahlten Elektronen (BSE) mit ihrem von der Ordnungszahl der Atome abhängigen Materialkontrast ausgewertet werden [50, 243]. Für die REM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurde das Supra 55 VP der Firma Carl Zeiss unter Verwendung der Detektoren für die Sekundärelektronen verwendet [244].

## 4.8 Spektroskopische Ellipsometrie

Die spektroskopische Ellipsometrie erlaubt die kontaktlose Charakterisierung von Dünnschichten und die Berechnung des komplexen Brechungsindex von Materialien. Sie wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex von flüssigprozessiertem  $\text{WO}_3$  (Kapitel 7.1) angewandt. Als Messgerät wurde das Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (VASE) mit AutoRetarder der Firma J. A. Woollam Co. Inc. verwendet.

Das Messprinzip basiert darauf, dass die Phasen und Amplituden der s- und p-Polarisationskomponenten von linear oder zirkular polarisiertem Licht bei Reflexion an einer Grenzfläche unter schrägem Winkel materialabhängig gemäß den fresnelschen Formeln [26, 27] verändert werden. Diese Phasen- und Amplitudenänderungen werden spektral aufgelöst, für verschiedene Winkel gemessen und zur Modellierung der dielektrischen Funktion des Materials über geeignete Oszillatoren verwendet. Damit kann der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex bestimmt werden und der Realteil über die Kramers–Kronig-Relationen [39, 123]. Üblicherweise muss vorab noch



ein Modell für die Einflüsse der Schichtrauigkeiten und des Trägersubstrats erstellt werden, da diese Parameter in die Messwerte einfließen und nicht Teil der gesuchten Materialeigenschaften sind [237].

## 4.9 UV/Vis/NIR-Spektrophotometrie

Zur Berechnung der farbmetrischen Größen (Kapitel 2.2 und 6) wird das Transmissionsspektrum der semitransparenten organischen Solarzelle benötigt. Aber auch die Transmissionsspektren der Elektrodensysteme und das Absorptionsspektrum der photoaktiven Schicht sind zur Optimierung des Gesamtsystems unerlässlich.

Das UV/Vis/NIR (Ultraviolett/Sichtbar/Nahinfrarot)-Spektrophotometer besteht aus einer Kombination von Lichtquellen mit einem Spektrum von 175 bis 3300 nm. Meist wird eine Deuteriumlampe für den ultravioletten und eine Wolfram-Halogenglühlampe für den restlichen Spektralbereich benutzt, deren Licht über einen Doppel-Monochromator spektral selektiert wird. Das monochromatische Licht wird über eine rotierende Sektorblende und Spiegel zeitlich abwechselnd in einen Referenz- und einen Probenstrahlengang gelenkt. Damit kann die Transmission einer Probe im Vergleich zu einer beliebigen Referenz, z. B. einem Substratglas, gemessen werden. Es werden Photomultiplier- (185 bis ca. 860 nm) und im Nahinfraroten zusätzlich InGaAs- (800 bis ca. 1800 nm) oder PbS- (800 bis 3300 nm) Detektoren eingesetzt [245, 246].

Für die Transmissionsspektren in den Kapiteln 5 und 6 wurde ein PerkinElmer LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR Spektrophotometer eingesetzt. Die Reflexions- und Transmissionsspektren in Kapitel 7 und 8 wurden mit einem Cary 5000 UV/Vis/NIR-Spektrophotometer in Kombination mit einer externen Ulbricht-Kugel ( $\varnothing = 150$  mm) gemessen. Diese ermöglicht es, auch die diffusen Transmissions- und Reflexionsanteile einer streuenden Probe zu messen.

Die Ulbricht-Kugel besteht aus einer mit Spectralon ausgekleideten Hohl-

kugel. Das Spectralon reflektiert bis zu einer Wellenlänge von ca. 2500 nm fast das gesamte Spektrum mit nahezu 100 % diffus. Die Detektoren befinden sich im Kugelinnenraum und sind vor direkter Einstrahlung durch Ablenkplatten geschützt, so dass nur diffus reflektiertes, unpolarisiertes Licht auf sie trifft. Die Ulbricht-Kugel besitzt an der Vorderseite eine Öffnung für den Messstrahl, seitlich für den Referenzstrahl und an der Rückseite eine für Reflexionsmessungen zu öffnende, um  $8^\circ$  gegen die Einfallrichtung des Messstrahls geneigte, Öffnung, die für alle anderen Messarten mit einer Spectralonscheibe blockiert ist [247]. Für Transmissionsmessungen wird die Probe an der Vorderseiten- und für Reflexionsmessungen an der Rückseitenöffnung angebracht [248].

## 4.10 Photoelektronenspektroskopie in Luft

Die Photoelektronenspektroskopie in Luft (PESA, engl. photo-electron spectroscopy in air) beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt und kann zur Messung von Austrittsarbeiten und Ionisierungsenergien bzw. allgemein zur Bestimmung der Energieniveaus und Dichten besetzter Zustände verwendet werden. Im Gegensatz zu den meisten Messmethoden auf Basis der Photoemission wird dafür kein Vakuum benötigt und eine Messung dauert nur wenige Minuten.

Abbildung 4.2a zeigt den schematischen Aufbau des PESA-Messgerätes AC-2E der Firma Riken Keiki. Monochromatisches, ultraviolettes Licht einer Deuteriumlampe (3,4 bis 6,2 eV) fällt auf die Probe und bei ausreichender Photonenenergie  $h\nu$  werden Photoelektronen emittiert. Diese werden durch ein elektrisches Feld zwischen dem Fanggitter und dem Bewegungstisch beschleunigt und ionisieren auf ihrem Weg Sauerstoffmoleküle. Nach Erreichen des Detektorzylinders kommt es im starken elektrischen Feld zwischen dem Löschgitter und der Wolframanode des Detektors zur Auslösung eines Elektronen-Lawineneffekts. Dabei werden Stick- und Sauerstoffmoleküle positiv ionisiert und ausreichend freie Elektronen erzeugt, um ein

Detektionssignal auszulösen. Danach wird durch geschickte Wahl der Spannungen am Lösch- und Fanggitter der Lawineneffekt und das Ankommen weiterer ionisierter Moleküle für eine feste Totzeit unterdrückt, bevor ein neuer Messzyklus beginnen kann. Für eine genaue Beschreibung des Messprinzips sei auf die Literatur verwiesen [249–253].

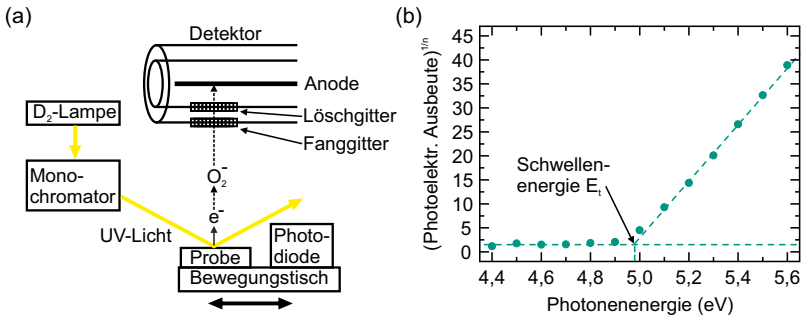


Abbildung 4.2: (a) Schema der PESA-Messung. (b) Bestimmung der Schwellenenergie der Photoelektronen aus der Kennlinie.

Die photoelektrische Ausbeute  $Y(h\nu)$  ist über die Anzahl der detektierten Photoelektronen im Verhältnis zur Anzahl der eingestrahlenen Photonen in Abhängigkeit von der Photonenenergie  $h\nu$  definiert. Die Messung der Anzahl der eingestrahlenen Photonen und damit der frequenzabhängigen Lichtintensität erfolgt über eine Photodiode. Die resultierende Ausbeute lässt sich über die Formel

$$Y(h\nu) = K(h\nu - E_t)^n \quad (4.3)$$

mit der Konstanten  $K$  und dem Exponenten  $n$  ausdrücken. Dabei berücksichtigen  $K$  und  $n$  die dreidimensionale Bandstruktur des untersuchten Materials, Oberflächenzustandsdichten und Streuprozesse an der Oberfläche und im Volumen. Meist wird für Metalle und hoch dotierte, leitfähige Halbleiter  $n=2$  gesetzt, ansonsten  $n=3$ . Da sowohl Oberflächen- als auch Volumeneffekte ähnliche Abhängigkeiten bei der Ausbeute zeigen, ist eine eindeutige Zuordnung ohne ergänzende Messmethoden schwierig [254–259].

Wird die Ausbeute in der Form  $Y(h\nu)^{1/n}$  über der Photonenenergie aufgetragen (Abbildung 4.2b), kann die Schwellenenergie  $E_t$  aus dem Schnittpunkt der Regressionsgerade für Werte oberhalb der Schwellenenergie mit dem arithmetischen Mittelwert der Hintergrundausbeute bestimmt werden. Die PESA-Messung wurde bereits zur Bestimmung der Austrittsarbeiten von PEDOT:PSS-Formulierungen [260,261], bei hochdotiertem AZO [137] und anderen Metalloxiden [262], bei modifizierten Oberflächen [263–268], zur Bestimmung der HOMO organischer Moleküle und Mischsysteme [112, 269–271] sowie bei Perowskiten [272] verwendet.

## 5 Semitransparente Silberelektroden

*Viele Absorberschichten organischer Solarzellen besitzen eine begrenzte Absorption im nahinfraroten Spektralbereich. Eine Möglichkeit zur Nutzung dieses Teils des Sonnenspektrums bietet die Photonen-Upconversion mit ihrer Wandlung von langwelligen Photonen in energiereichere Photonen, die von der photoaktiven Schicht absorbiert werden können. In diesem Kapitel wird die erstmalige Anwendung dieses Konzepts auf organische Solarzellen vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf die Optimierung der Solarzellen-Architektur in Hinsicht auf die Transmission im langwelligen Spektralbereich gelegt wird. Weiterhin wird der Einfluss der Verkapselung als mechanischer Schutz auf das Transmissionsverhalten und den Wirkungsgrad der Solarzellen untersucht.*

### Stand der Technik

Semitransparente, dünne Metallschichten mit Schichtdicken in der Größenordnung der Eindringtiefe  $\delta(\lambda)$  (siehe Kapitel 2.3) sind über die Vakuumsublimation gut als Elektroden für organische Solarzellen im Labormaßstab geeignet, da ihre Transmission und Leitfähigkeit über die Schichtdicke flexibel eingestellt werden kann [273]. Dabei haben Prozessparameter wie die Aufdampftrate, die Art des Substrats und dessen Temperatur entscheidenden Einfluss auf die Schichtbildung. Abhängig vom Benetzungsverhalten auf der Substratoberfläche und der Kinetik des sublimierten Metalls (z. B. Silber) können nominell identische Schichtdicken eine kolloidale

oder bereits geschlossene Schichtmorphologie ausbilden, die sich sowohl in der Transmission als auch der Leitfähigkeit der Metallschicht widerspiegelt [131, 274–281]. Dabei können Metalloxide mit hohem Brechungsindex wie  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$  sowohl zur Verbesserung der Benetzung als auch als Antireflexschicht verwendet werden, die die Transmission im sichtbaren Spektralbereich erhöht [125, 276, 282–286]. Auch die atmosphärische Langzeitstabilität der organischen Solarzellen kann durch eine zusätzliche Metalloxidschicht auf der Elektrode verbessert werden [287–289]. Im Zusammenspiel mit einer opaken Gegenelektrode wurden Dielektrikum-Metall-Dielektrikum-Dünnschichten als optische Resonatorstrukturen im Wellenlängenbereich der Absorption der photoaktiven Schicht benutzt, um den Wirkungsgrad durch Mehrfachreflexionen zu steigern [290–292]. In diesem Kapitel wird eine  $\text{MoO}_3$ -Antireflexschicht zur verbesserten Einkopplung des Photonen-Upconversionprozesses in die organische Solarzelle benutzt sowie die Auswirkung der Verkapselung auf die Kenngrößen der Solarzelle beleuchtet.

## Layout und Herstellung

In Abbildung 5.1 sind die Herstellungsschritte der Solarzellen mit Silberanode aufgeführt. Das Layout umfasst vier Solarzellen mit jeweils einer aktiven Fläche von  $3 \times 3,5 \text{ mm}^2$  auf einem  $16 \times 16 \text{ mm}^2$  großen Glassubstrat. Die Strukturierung der ITO-Elektrode ( $R_{\square} = 13 \Omega/\square$ ) erfolgte über einen lithografischen Prozess und Ätzen mit Salzsäure [53, 293]. Das Substrat wurde im Ultraschallbad für je 15 min in Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend für 2 min einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Die kathodenseitige Zwischenschicht basiert auf dem flüssigprozessierten, durch thermische Zersetzung zu  $\text{ZnO}$  umgewandelten, Präkursor  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  (siehe auch Kapitel 2.5.4).  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  wurde in einer Konzentration von 20 mg/ml in Ethanol gelöst und über Nacht bei  $50^\circ\text{C}$  auf einem Schüttler mit einem rotierenden Rührfisch gelagert. Direkt vor der Verarbeitung erfolgte

die Filterung der Lösung mit einem  $0,2\ \mu\text{m}$  Polytetrafluorethylen (PTFE)-Spritzenfilter. Für die Rotationsbeschichtung an Luft wurden der planare, metallische Drehteller, das Substrat und die Lösung zuvor auf  $50\ ^\circ\text{C}$  erhitzt und die Lösung auf das bereits drehende Substrat mit  $4000\ \text{U}/\text{min}$  für  $50\ \text{s}$  aufgeschleudert. Das anschließende Ausheizen bei  $120\ ^\circ\text{C}$  für  $30\ \text{s}$  sorgte für die Umsetzung des Präkursors in  $20\ \text{nm}$  dickes  $\text{ZnO}$ . Eventuelle Rückstände an der Oberfläche wurden mit einem  $30\ \text{s}$  Acetonbad des Substrats und Trocknung mit einer Stickstoffpistole entfernt.

Die Absorbermischungen wurden in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre angesetzt und appliziert. Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) und  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  wurden getrennt in einer Massenkonzentration von  $20\ \text{mg}/\text{ml}$  in *o*-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur über Nacht gelöst und anschließend in einem Volumenverhältnis von 1:4 gemischt. Aufschleudern mit  $800\ \text{U}/\text{min}$  für  $120\ \text{s}$  und ein Trockenschleuderschritt von  $4000\ \text{U}/\text{min}$  für  $20\ \text{s}$  erzeugte eine  $70\ \text{nm}$  dicke Absorberschicht. Alternativ wurde P3HT:ICBA zu  $40\ \text{mg}/\text{ml}$  in *o*-Dichlorbenzol gelöst und im Volumenverhältnis 1:1 gemischt. Das Aufschleudern erfolgte mit  $800\ \text{U}/\text{min}$  für  $40\ \text{s}$ . Die noch feuchte Schicht wurde unter einer Petrischale in der eigenen Lösungsmittelatmosphäre für eine Stunde getrocknet und anschließend auf einer Heizplatte von Raumtemperatur auf  $150\ ^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach  $10\ \text{min}$  wurde die Heizplatte ausgeschaltet und das Substrat konnte auf der Heizplatte langsam bis auf ca.  $90\ ^\circ\text{C}$  abkühlen. Die Absorberschicht hatte eine Schichtdicke von  $180\ \text{nm}$ .

Die anodenseitige Zwischenschicht besteht aus  $10\ \text{nm}$  flächig aufgedampftem  $\text{MoO}_3$  (Druck  $< 3 \cdot 10^{-6}\ \text{mbar}$ ). Sie fungiert sowohl zur Anpassung der Austrittsarbeit der Elektrode an den Absorber als auch als Benetzungsschicht für das Silber.  $13\ \text{nm}$  Silber wurde mit einer Schattenmaske strukturiert aufgedampft ( $R_{\square} = 7\ \Omega/\square$ ) und optional flächig eine zusätzliche Anti-reflexschicht von  $40\ \text{nm}\ \text{MoO}_3$ .

Die Verkapselung zum Schutz des Absorbers und der Elektrode vor Degradation durch Feuchte und Sauerstoff sowie vor mechanischer Reibung setzt

sich aus einem lösungsmittelfreien Zwei-Komponenten-Epoxydharzkleber (Mischverhältnis Binder zu Härter 1:1, UHU Plus endfest 300) und einem gereinigten und passend zugeschnittenen Objektträgerglas zusammen. Dabei wurde der in der Glovebox gelagerte Epoxydharzkleber nach dem Mischen gleichmäßig auf dem Verkapselungsglas verteilt. Das Glas wurde mit geringem Druck auf die Solarzelle gepresst und die verkapselte Solarzelle für mindestens 12 Stunden zum Aushärten des Epoxydharzklebers gelagert. Die vollständige Solarzellen-Architektur ist in Abbildung 5.5a schematisch dargestellt.

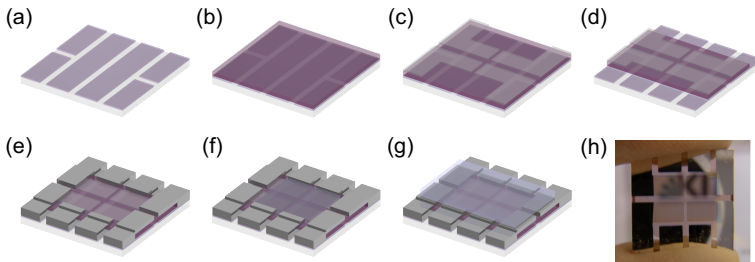


Abbildung 5.1: Silberanode-Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Kathode, (b) Rotationsbeschichtung von ZnO und P3HT:ICBA oder PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM und flächige Vakuumsublimation von MoO<sub>3</sub>, (c) strukturiertes Aufdampfen der semitransparenten Silberanode mittels einer Schattenmaske, (d) Freilegen der ITO-Kontakte, (e) Vakuumsublimation der Kontaktflächen sowie (f) der optionalen MoO<sub>3</sub>-Antireflexschicht und (g) Verkapselung der Solarzelle mit Epoxydharzkleber und Glas; (h) Foto einer unverkapselten Solarzelle.

## 5.1 Spektrale Anpassung der Silberelektrode

Um den Reflexionsgrad an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien zu vermindern, werden häufig destruktive Interferenzen an dielektrischen Mehrschichten eingesetzt [26, 41, 42]. Im Falle von senkrechtem Lichteinfall und nicht absorbierenden Medien ohne Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindizes ( $\tilde{n}(\lambda) = n' = n$ ) wird zwischen das Substrat ( $n_S$ ) und das umliegende Medium ( $n_1$ ) eine Antireflexschicht ( $n_2$ ) der Schichtdicke



$d = \lambda_0/4n_2$  aufgebracht. Erfüllt der Brechungsindex der Antireflexschicht  $n_2 = \sqrt{n_1 n_S}$  mit  $n_1 < n_2 < n_S$ , interferieren die Mehrfachreflexionen mit gleicher Amplitude für die gewählte Vakuumwellenlänge  $\lambda_0$  destruktiv (Phasenverschiebung  $\Phi = 2\pi n_2 d/\lambda_0 = \pi/2$ ) und verhindern jegliche Reflexion an der Grenzfläche und erhöhen dementsprechend die Transmission.

Das Prinzip lässt sich auch zur Beeinflussung des Reflexionsgrads einer opaken Metalloberfläche einsetzen. Wird das Substrat durch eine Metallschicht mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_3(\lambda) = n'_3(\lambda) + i\kappa_3(\lambda)$  ersetzt, ergibt sich für den Reflexionsgrad nach [41]

$$R(\lambda) = \frac{r_{12}^2 + \rho_{23}^2 + 2r_{12}\rho_{23} \cos(\phi_{23} + 4\pi n'_2 d/\lambda)}{1 + r_{12}^2 \rho_{23}^2 + 2r_{12}\rho_{23} \cos(\phi_{23} + 4\pi n'_2 d/\lambda)} \quad (5.1)$$

mit

$$r_{12}^2 = \frac{(n'_1 - n'_2)^2}{(n'_1 + n'_2)^2}, \quad \rho_{23}^2 = \frac{(n'_2 - n'_3)^2 + \kappa_3^2}{(n'_2 + n'_3)^2 + \kappa_3^2}, \quad \tan \phi_{23} = \frac{2\kappa_3 n'_2}{n_3'^2 + \kappa_3^2 - n_2'^2}.$$

Der komplexe Reflexionsfaktor an der Grenzfläche des Metalls und die Dispersion des komplexen Brechungsindex des Metalls (siehe Kapitel 2.5.3) hat dabei Einfluss auf die Phasenverschiebung und die Amplitude der Dünnschichtinterferenzen.

Wird die Metallschicht nur mit einer Dicke in der Größenordnung der Eindringtiefe  $\delta(\lambda)$  des Metalls gewählt, kann dadurch die Transmission der Metallschicht spektral verändert werden. In Abbildung 5.2a sind die mit der Transfer-Matrix-Methode berechneten Transmissionsspektren von semitransparenten  $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ -Elektrodensystemen aufgetragen. Über die Variation der  $\text{MoO}_3$ -Schichtdicke ( $n'_{\text{MoO}_3}(400\text{--}800\text{ nm}) \approx 2,1$  [285]) kann das Maximum der Transmission zu höheren Wellenlängen verschoben und damit das Transmissionsspektrum der Silberelektrode an das Absorptionsspektrum der photoaktiven Schicht angepasst werden. Die aufgedampften Elektrodensysteme in Abbildung 5.2b folgen dem Trend der Simulation.

Die sichtbare Transmission  $T_{\text{vis}}$  steigt mit einer 40 nm  $\text{MoO}_3$ -Schicht auf der Silberelektrode von 57 % auf 74 % an und im Wellenlängenbereich der Photonen-Upconversion von 500 bis 750 nm (siehe Kapitel 5.3) von 54 % auf 72 %. ITO auf Glas hat eine  $T_{\text{vis}} = 89\%$  bzw.  $T_{500-750\text{ nm}} = 87\%$ .

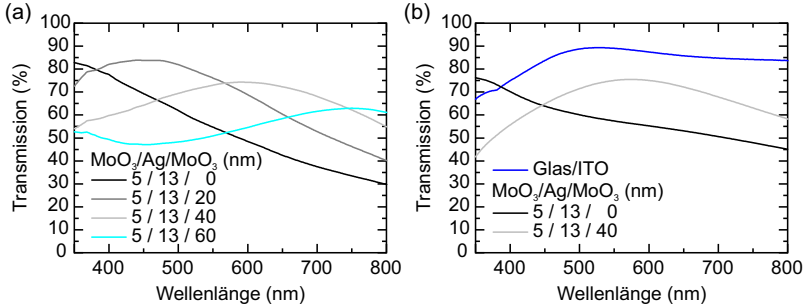


Abbildung 5.2: (a) Simulation der Silberelektroden-Transmission in Abhängigkeit von der  $\text{MoO}_3$ -Antireflexschichtdicke und (b) gemessene Transmission der verwendeten Elektrodensysteme.

## 5.2 Einfluss der Verkapselung

Die Solarzellen müssen zum Schutz der funktionalen Schichten vor Feuchte und Sauerstoff sowie vor mechanischer Beschädigung verkapselt werden. Dazu bietet sich bei starren Substraten Glas in Kombination mit einem Epoxidharzkleber an. Die Verkapselung liegt flächig direkt auf der Silberelektrode auf und schützt damit die Solarzelle. Durch den direkten Kontakt kommt es aber auch zur Änderung der optischen Eigenschaften der Silberelektrode. Wie aus Gleichung 5.1 ersichtlich, spielt auch der Reflexionsgrad  $r_{12}^2$  an der Grenzfläche der  $\text{MoO}_3$ -Schicht zur Umgebung eine Rolle für die Dünnschichtinterferenzen. Das Ersetzen der Atmosphäre ( $n'_1 \approx 1$ ,  $r_{\text{Luft}/\text{MoO}_3}^2 = 13\%$ ) durch das Verkapselungsglas ( $n'_1 \approx 1,5$ ) reduziert die Reflexion an der Grenzfläche ( $r_{\text{Glas}/\text{MoO}_3}^2 = 3\%$ ) und damit die Amplitude der Dünnschichtinterferenzen. Dies führt zur Abnahme der Transmission des

Elektrodensystems wie die Simulation in Abbildung 5.3 veranschaulicht. Der Brechungsindex des Epoxidharzklebers ist nicht bekannt. Typische Werte für Epoxidharze liegen bei  $n'_{\text{Epoxid}} \approx 1,7$ , was eine weitere Reduktion der Reflexion an der Grenzfläche zur Folge hätte ( $r_{\text{Epoxid}/\text{MoO}_3}^2 = 1\%$ ). Das, aufgrund seiner Schichtdicke von 1 mm als inkohärent zu beschreibende, Verkapselungsglas erzeugt selbst keine zusätzlichen Dünnschichtinterferenzen, ändert aber die Reflexion an der Silberelektrode ohne  $\text{MoO}_3$ -Schicht ebenso nach Gleichung 2.13. Dies führt zu einer Steigerung der Transmission für Wellenlängen  $> 470$  nm im Vergleich zur unverkapselten Silberelektrode ohne  $\text{MoO}_3$ -Schicht. In der Tendenz nähern sich die Transmissionsspektren der spektral unangepassten ( $d_{\text{MoO}_3} = 0$  nm) und angepassten ( $d_{\text{MoO}_3} = 40$  nm) Silberelektrode durch die Verkapselung an.

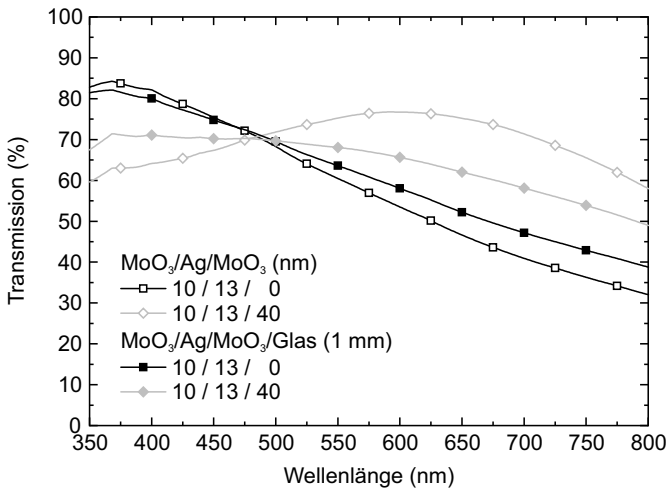


Abbildung 5.3: Simulierte Transmission der Silberelektrode ohne und mit  $\text{MoO}_3$ -Antireflexschicht ( $d = 40$  nm) oder Verkapselungsglas ( $d = 1$  mm).

Dies spiegelt sich auch in der Transmission der semitransparenten Solarzellen wider. Während die 40 nm  $\text{MoO}_3$ -Antireflexschicht die Transmission sowohl für Solarzellen mit einer photoaktiven Schicht aus PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM

(Abbildung 5.4a) als auch P3HT:ICBA (Abbildung 5.4b) nach Tabelle 5.1 erhöht, wird dieser Effekt durch die Verkapselung abgeschwächt.

Die Verkapselung allein sorgt für eine Erhöhung der sichtbaren Transmission auf 28 % bzw. 16 % je nach Absorbermischung. Dies kann durch eine zusätzliche  $\text{MoO}_3$ -Antireflexschicht nur minimal auf 29 % bzw. 17 % gesteigert werden. Ein ähnliches Verhalten ist auch im für die Photonen-Upconversion relevanten Spektralbereich für  $T_{500-750\text{ nm}}$  zu beobachten.

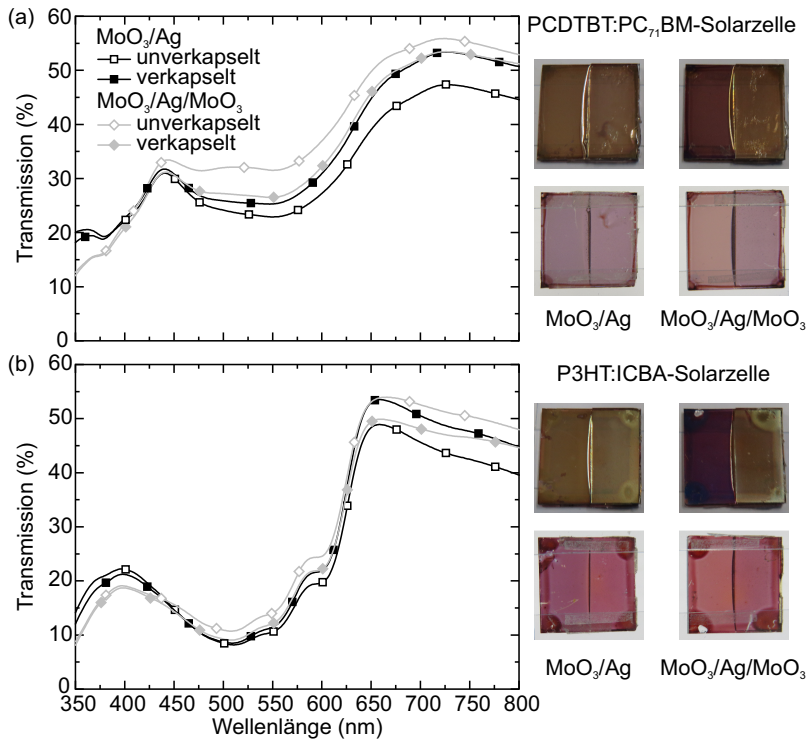


Abbildung 5.4: Einfluss der Verkapselung auf die direkte Transmission von (a) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM- oder (b) P3HT:ICBA-Solarzellen. Die Fotos zeigen den unstrukturierten Schichtstapel der semitransparenten Solarzellen in Reflexion (oben) oder Transmission (unten). Die rechte Hälfte ist jeweils verkapselt.

Absorber	Transmission (%)	unverkapselt		verkapselt	
		MA	MAM	MA	MAM
PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM	T <sub>vis</sub>	25	34	28	29
	T <sub>500–750 nm</sub>	34	43	38	39
P3HT:ICBA	T <sub>vis</sub>	15	19	16	17
	T <sub>500–750 nm</sub>	30	35	33	32

Tabelle 5.1: Transmission der Solarzellen mit MoO<sub>3</sub>/Ag (MA) oder MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> (MAM) als Anode in Abhängigkeit von der Verkapselung.

Die Transmission und die Reflexion der Silberelektrode beeinflussen auch die Ladungsträgergeneration in der photoaktiven Schicht. Die j-U-Kennlinien der Solarzellen in Abhängigkeit von der Einstrahlungsrichtung und Silberelektrodenkonfiguration werden in den Abbildungen 5.5b bis d miteinander verglichen und ihre elektrischen Kenngrößen in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Bei Einstrahlung durch die ITO-Elektrode zeigt die unverkapselte PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzelle mit unangepasster Silberelektrode (MA) eine  $j_{SC} = 6,7 \text{ mA/cm}^2$ . Die spektrale Anpassung der Silberelektrode (MAM) reduziert durch die verringerte Rückreflexion an der Silberelektrode die  $j_{SC}$  auf  $6,1 \text{ mA/cm}^2$  und die Verkapselung (MAM/Verkapselung) mindert den Effekt, wodurch die  $j_{SC}$  auf  $6,5 \text{ mA/cm}^2$  ansteigt. Dagegen führt nur die Verkapselung (MA/Verkapselung) zu fast keiner Veränderung ( $j_{SC} = 6,8 \text{ mA/cm}^2$ ). Umgekehrt führt bei Einstrahlung durch die Silberelektrode die Verkapselung der unangepassten Silberelektrode zu einer Steigerung der  $j_{SC}$  von  $3,5 \text{ mA/cm}^2$  auf  $4,4 \text{ mA/cm}^2$ , während im angepassten Fall nahezu keine Veränderung zu erkennen ist ( $4,3 \text{ mA/cm}^2$  auf  $4,2 \text{ mA/cm}^2$ ). Eine noch deutlichere Abweichung der  $j_{SC}$  von der Transmission der Elektroden zeigt sich im Falle der P3HT:ICBA-Solarzelle. Die Verkapselung führt unabhängig von der Einstrahlungsrichtung bei der angepassten Silberelektrode (MAM) zu einer Reduktion der Kurzschlussstromdichte. P3HT-Absorber neigen zu einer vertikalen Phasenseparation

der P3HT- und Fulleren-Derivat-Moleküle [294, 295]. Damit spielen möglicherweise die räumlichen Positionen der Absorptionsmaxima in der photoaktiven Schicht auch bei ausreichender Beweglichkeit der Ladungsträger eine Rolle, da eine ungünstige Lage der Maxima trotz erhöhter Transmission der Silberelektrode bzw. Rückreflexion bei Einstrahlung durch ITO nicht notwendigerweise die Kurzschlussstromdichte erhöht. Dies kann in einer für die optische Simulation isotrop modellierten photoaktiven Schicht nur unzureichend abgebildet werden und wurde phänomenologisch in der Literatur in einer ähnlichen Solarzellen-Architektur alternativ durch eine veränderte interne Quanteneffizienz des Absorbers je nach Elektrodenkonfiguration erklärt [280].

Absorber		$j_{sc}$	$U_{OC}$	FF	$\eta$
Anode	Einstrahlung	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV)	(%)	(%)
PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM					
MA	ITO	6,7 ± 0,1	864 ± 8	62 ± 1	3,6 ± 0,1
MA/Verkapselung		6,8 ± 0,1	860 ± 7	62 ± 1	3,7 ± 0,1
MA	MA	3,5 ± 0,1	828 ± 2	59 ± 2	1,7 ± 0,1
MA/Verkapselung		4,4 ± 0,1	841 ± 6	61 ± 2	2,3 ± 0,1
MAM	ITO	6,1 ± 0,1	850 ± 4	63 ± 1	3,3 ± 0,1
MAM/Verkapselung		6,5 ± 0,1	864 ± 2	63 ± 1	3,6 ± 0,1
MAM	MAM	4,3 ± 0,1	836 ± 1	62 ± 1	2,2 ± 0,1
MAM/Verkapselung		4,2 ± 0,1	845 ± 1	63 ± 1	2,3 ± 0,1
P3HT:ICBA					
MAM	ITO	7,4 ± 0,2	813 ± 12	55 ± 1	3,3 ± 0,1
MAM/Verkapselung		6,7 ± 0,2	803 ± 18	55 ± 1	3,0 ± 0,1
MAM	MAM	5,1 ± 0,2	783 ± 16	53 ± 1	2,1 ± 0,1
MAM/Verkapselung		4,0 ± 0,1	763 ± 22	55 ± 1	1,7 ± 0,1

Tabelle 5.2: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen mit einer Anode aus MoO<sub>3</sub>/Ag (MA) oder MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> (MAM) in Abhängigkeit von der Verkapselung und Einstrahlungsrichtung.

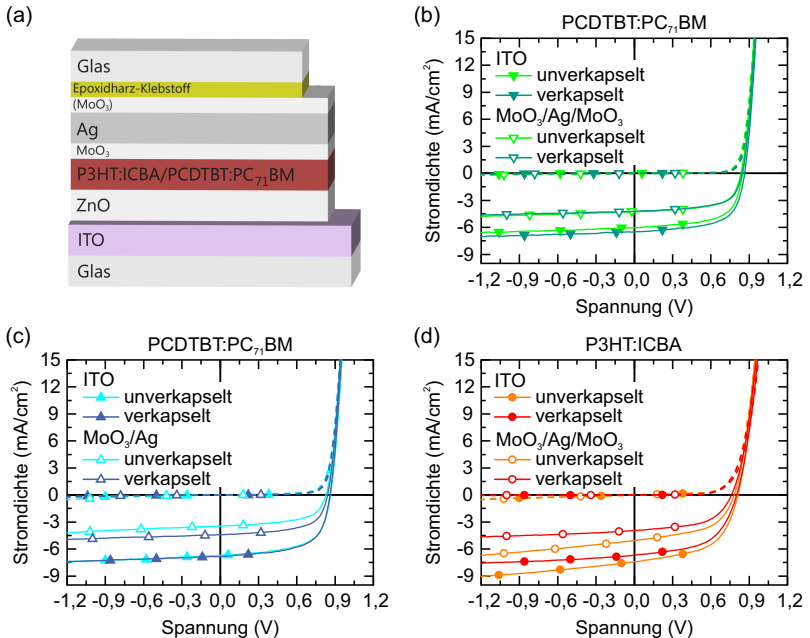


Abbildung 5.5: (a) Architektur der organischen Solarzelle mit Silberelektrode und Verkapselung. Die  $j$ - $U$ -Kennlinien (Mittelwerte) der unverkapselten und verkapselten Solarzellen in Abhängigkeit von der Einstrahlungsrichtung mit (b) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM als Absorber und MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> als Anode, (c) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM als Absorber und MoO<sub>3</sub>/Ag als Anode sowie (d) P3HT:ICBA als Absorber und MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> als Anode.

Weiterhin bewirkt die Verkapselung der P3HT:ICBA-Solarzellen eine Steigerung des Füllfaktors (55 % statt 53 %) bei Einstrahlung durch die Silberelektrode, der sich in einer geringeren Steigung der  $j$ - $U$ -Kennlinie in Sperrrichtung widerspiegelt. Dies könnte von einem verbesserten Kontakt zwischen der rauen Absorberoberfläche, welche durch die langsame Trocknung in der Lösungsmittelatmosphäre und das anschließende Ausheizen hervorgerufen wurde, und der Silberelektrode herrühren. Der Anpressdruck bei der Verkapselung und die Fixierung durch den Epoxidharzkleber passivieren Defekte, die zuvor als Rekombinationszentren dienen.

Die externen Quanteneffizienzen der verkapselten Solarzellen in Abbildung 5.6 bestätigen die gemessenen Trends der Kurzschlussstromdichten und die Angleichung der Transmission der spektral unangepassten (MA) und angepassten (MAM) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen.

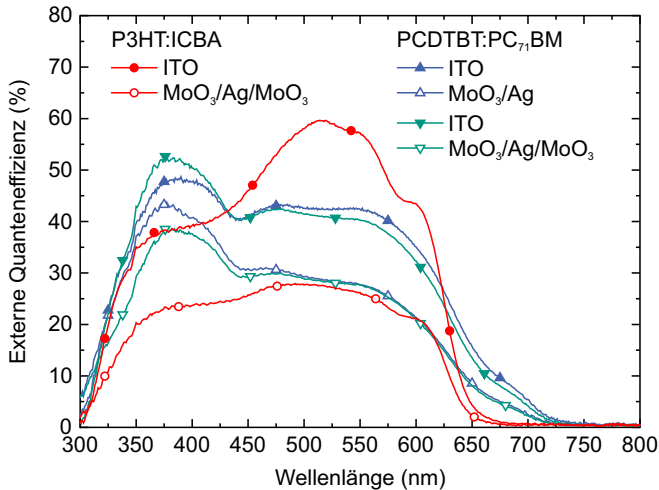


Abbildung 5.6: Externe Quanteneffizienzen der verkapselten Silberanode-Solarzellen in Abhängigkeit von der Einstrahlungsrichtung.

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine spektrale Anpassung über Interferenzfilter nur im Zusammenspiel mit der Verkapselung durchgeführt werden kann, wenn ein direkter Kontakt zwischen den Schichten gegeben ist. Auf starren Substraten könnte die optische Entkopplung der Elektrode und der Verkapselung über Abstandshalter und eine Randversiegelung erfolgen. Für mechanisch flexible Substrate ist dieses Vorgehen unpraktikabel und es wären wohl zusätzliche in ihrem Brechungsindex an die Antireflexschichten angepasste Abstandsschichten nötig, um den Einfluss auf die Dünnschichtinterferenzen zu minimieren. Andererseits konnte gezeigt werden, dass die Verkapselung selbst zur Anpassung der Transmission verwendet werden kann und eine zusätzliche Interferenzfilterschicht redundant wird.



### 5.3 Kombination mit einem Upconverter

Die in Kapitel 5.2 beschriebenen Solarzellen wurden mit den Photonen-Upconverters in Abbildung 5.7a kombiniert.<sup>1</sup> Dabei werden das Nitroaminopalladiumtetrakis Porphyrin (PQ<sub>4</sub>PdNA) als Sensitizer und Rubren als Emmitter eingesetzt (siehe Kapitel 2.6). Photonen mit einer Wellenlänge im Bereich des Absorptionsquerschnitts  $\sigma_{\text{PQ}_4\text{PdNA}}(\lambda)$  des PQ<sub>4</sub>PdNA werden in energiereichere Photonen des Emissionsspektrums des Rubrens konvertiert (Abbildung 5.8a). Wird der Upconverter hinter der der Einstrahlungsrichtung gegenüberliegenden Elektrode platziert (Abbildung 5.7b), kann selbst Licht mit einer Wellenlänge außerhalb des Absorptionsspektrums der photoaktiven Schicht für die Ladungsträgergeneration nutzbar gemacht werden.

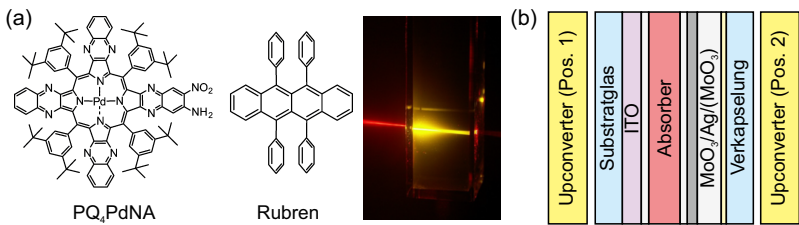


Abbildung 5.7: (a) Strukturformeln des Sensitizers PQ<sub>4</sub>PdNA, des Emitters Rubren sowie ein Foto des Photonen-Upconversion-Prozesses [218]. (b) Die Silbernanode-Solarzelle mit der Upconverter Position je nach Einstrahlungsrichtung.

Dies lässt sich aus dem Verhältnis der externen Quanteneffizienz  $\text{EQE}_{\text{UC}}(\lambda)$  der Solarzelle mit Upconverter zur externen Quanteneffizienz  $\text{EQE}_0(\lambda)$  der Solarzelle ohne Upconverter in Abbildung 5.8b und c ablesen. Es lässt sich mit dem  $\sigma_{\text{PQ}_4\text{PdNA}}(\lambda)$ , der Transmission der Solarzelle  $T_{\text{SZ}}(\lambda)$ , dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_b$  des PQ<sub>4</sub>PdNA bei der Bias-Laser Wellenlänge von 670 nm und einem Anpassungsparameter  $\chi$ , der die Effizienz des

<sup>1</sup> Die Upconverter Experimente wurden an der Universität Sydney in der Gruppe von T. Schmidt unter Verwendung der organischen Solarzellen aus diesem Kapitel durchgeführt und veröffentlicht [218].

Upconverter-Prozesses und die Einkopplung des Lichts in die Solarzelle berücksichtigt, mit

$$\frac{EQE_{UC}(\lambda)}{EQE_0(\lambda)} = 1 + \chi \cdot \frac{T_{SZ}(\lambda)}{EQE_0(\lambda)} \frac{\sigma_{PQ_4PdNA}(\lambda)\sigma_b}{\sigma_{PQ_4PdNA}(\lambda) + \sigma_b} \quad (5.2)$$

bestimmen. Die Bias-Laser-Beleuchtung sorgt für ein lineares Verhalten der Photonen-Upconversion während der Messung [296–298]. Für eine genaue Beschreibung des Messaufbaus und der Upconversion-Theorie sei auf die Literatur verwiesen [218, 219, 299].

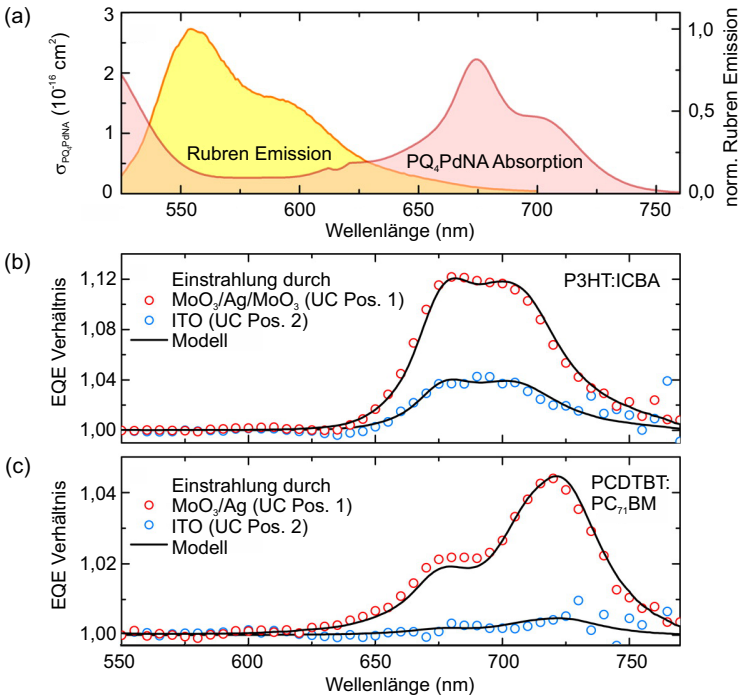


Abbildung 5.8: (a) Absorptionsquerschnitt des  $PQ_4PdNA$ -Sensitizers und Emission des Rubren-Emitters.  $\Delta EQE$  bei Verwendung eines Upconverters (UC) je nach Einstrahlungsrichtung für (b) P3HT:ICBA- und (c) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen. Adaptiert aus [218], American Chemical Society, Copyright 2012.

## 6 Farbanpassung semitransparenter Solarzellen

*Die spektral begrenzte, exzitonische Absorption organischer Halbleiter ermöglicht es, semitransparente Solarzellen herzustellen, deren Farben je nach Absorptionsspektrum der photoaktiven Schicht und den auftretenden Dünnschichtinterferenzen in der Solarzelle variieren können. Dies kann für gewisse architektonische Anwendungen durchaus gewünscht sein, stellt aber einen Nachteil z. B. bei der Integration in Bürofenster oder Panoramadächer von Automobilen dar. Hier ist ein möglichst natürlicher Farbeindruck und eine bestmögliche Farbwiedergabe nötig, um ein gutes Wohlbefinden zu gewährleisten. Deshalb werden hier verschiedene Methoden vorgestellt, um auch Solarzellen ohne intrinsisch gute Farbeigenschaften für solche Anwendungen zu optimieren.*

### Stand der Technik

Die meisten Untersuchungen semitransparenter organischer Solarzellen beschäftigen sich mit der sichtbaren Transmission im Verhältnis zum Wirkungsgrad, wobei ihre Farbeigenschaften, wenn überhaupt, nur als ein Neben aspekt betrachtet werden. Der Farbton und die Farbsättigung einer organischen Solarzelle können über die verwendeten Halbleitermaterialien und die Schichtdicke der photoaktiven Schicht eingestellt werden [300, 301]. Durch die Verwendung von aufgedampften dielektrischen Spiegeln konnte der Transmissionsgrad spektral verändert werden, was aber hauptsächlich unter dem Aspekt der Wirkungsgraderhöhung diskutiert wurde [302, 303].

Auch optische Resonatorstrukturen kamen zur Farbeinstellung der Solarzelle zum Einsatz [304]. Im Falle gesputterter AZO-Elektroden [233], dünnen semitransparenten Silberschichten [273] oder Graphenelektroden [305] konnten, in Kombination mit einer über den gesamten sichtbaren Spektralbereich annähernd homogen absorbierenden photoaktiven Schicht, Solarzellen mit neutralem Farbeindruck und zum Teil guten Farbwiedergabeeigenschaften gebaut werden. Alle Ansätze erfordern aber entweder einen deutlich gesteigerten Prozessierungsaufwand durch eine Vielzahl zusätzlicher Dünnschichten für die dielektrischen Spiegel oder Resonatorstrukturen oder sind auf genau eine Absorbermischung limitiert, die nicht notwendigerweise auch andere Anforderungen, wie die Stabilität und einfache Hochskalierung der Solarzellen, erfüllt. Deshalb werden im folgenden Kapitel produktionsnahe Methoden zur gezielten Veränderung der Farbeigenschaften intrinsisch nicht farbneutraler Solarzellen vorgestellt.

## 6.1 Solarzellen mit gesputterter Kathode

Gesputtertes AZO ist der Standard für semitransparente Elektroden bei Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) Solarzellen. Es wurden bereits erfolgreiche Versuche unternommen, diesen Prozess auf organische Solarzellen zu übertragen [231–235]. In den beiden folgenden Unterkapiteln steht die Farbanpassung von Solarzellen über Dünnschichtinterferenzen in der AZO-Elektrode oder eine zusätzliche Farbstoff-Filterschicht im Mittelpunkt.

### Layout und Herstellung

Das Layout für Solarzellen mit gesputterter AZO-Kathode ist in Abbildung 6.1 beschrieben. Die Strukturierung der ITO-Elektrode ( $R_{\square} = 13 \Omega/\square$ ) erfolgte über Abkleben eines 12 mm breiten Streifens mit Tesafilm und 7 min Ätzen in einem 37%igen Salzsäurebad mit anschließendem Abspü-

len in Reinstwasser. Die Substrate wurden je 15 min im Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol gereinigt und für 2 min mit Sauerstoffplasma behandelt. Als anodenseitige Zwischenschicht wurde die gering leitfähige PEDOT:PSS-Formulierung Clevios<sup>TM</sup> P VP AI 4083 (VP AI 4083), gefiltert mit einem 0,45 µm Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Spritzenfilter und verdünnt im Volumenverhältnis 1:1 mit Reinstwasser, verwendet. Die weitere Prozessierung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox. VP AI 4083 wurde mit 4000 U/min für 55 s aufgeschleudert und in einem Vakuumofen für 20 min bei 120 °C ausgeheizt ( $d = 25$  nm). Die Absorberkomponenten PCDTBT und PC<sub>71</sub>BM wurden getrennt in einer Massenkonzentration von 20 mg/ml in *o*-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur über Nacht gelöst und anschließend in einem Volumenverhältnis von 1:4 gemischt. Das Aufschleudern mit 800 U/min für 120 s und ein Trockenschleuderschritt von 4000 U/min für 20 s erzeugte eine 70 nm dicke Absorberschicht. Alternativ wurde P3HT:PC<sub>61</sub>BM zu 25 mg/ml in *o*-Dichlorbenzol bei 80 °C gelöst und im Verhältnis 1:0,9 gemischt. Das Aufschleudern erfolgte mit 1200 U/min für 40 s. Die noch feuchte Schicht wurde unter einer Petrischale in der eigenen Lösungsmittelatmosphäre für eine Stunde getrocknet. Die getrocknete Schicht hatte eine Dicke von 80 nm. Die aus drei Schichten bestehende Kathode wurde am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Stuttgart aufgesputtert. Zur Strukturierung der Kathode wurde eine 100 µm dicke Schattenmaske aus Metall auf die Absorberschicht aufgelegt. 1 nm LiCoO<sub>2</sub>, 3 nm Al und 400 nm AZO wurden aufgesputtert, bzw. die AZO-Schichtdicke wurde zwischen 300 und 500 nm variiert (Kapitel 6.1.1) [231–235]. Die Solarzellen wurden vor der Charakterisierung zur Abmilderung von Sputterschäden an der Absorbergrenzfläche in der Glovebox für 1 min bei 100 °C ausgeheizt [231] und die Kontaktierungsflächen mit Silberleitlack verstärkt. Die Verkapselung für Solarzellen mit zusätzlicher Farbstoff-Filterschicht erfolgte in gleicher Weise wie in Kapitel 5. Das Layout umfasst drei Solarzellen mit jeweils einer aktiven Fläche von  $2 \times 12$  mm<sup>2</sup> auf einem  $16 \times 16$  mm<sup>2</sup> großen Glassubstrat.

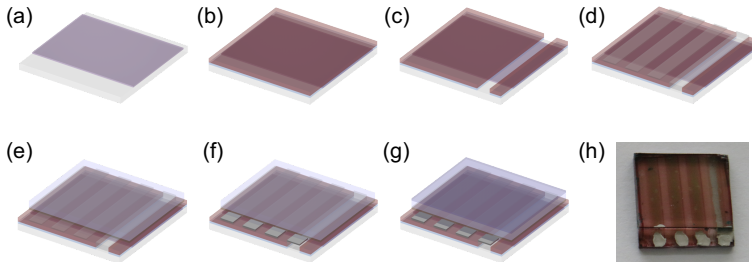


Abbildung 6.1: Herstellung der AZO-Kathode-Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Anode, (b) Rotationsbeschichtung von PEDOT:PSS und P3HT:PC<sub>61</sub>BM oder PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM, (c) Freilegen des ITO-Kontakts, (d) strukturiertes Sputtern der AZO-Kathode mittels einer Schattenmaske, (e) Verkapselung der Solarzelle mit Epoxidharzkleber und Glas, (f) Verstärkung der Kontaktierungsflächen mit Silberleitlack, (g) optionale Rotationsbeschichtung einer Farbstoff-Filterschicht. (h) Foto einer verkapselten Solarzelle.

### 6.1.1 Dünnschichtinterferenzen der AZO-Kathode

Die AZO-Schichtdicke liegt in der Größenordnung der Kohärenzlänge des Sonnenlichts. Deshalb wirkt die AZO-Schicht als ein Interferenzfilter (siehe Kapitel 2.3 und 5.1), der die Transmission der Solarzelle über von der Schichtdicke abhängige Dünnschichtinterferenzen beeinflusst (Abbildung 6.2a). Dies zeigt sich sowohl in der spektral oszillierenden Transmission des LiCoO<sub>2</sub>/Al/AZO-Schichtstapels auf Glas als auch in der Transmission der organischen Solarzelle (Abbildung 6.2b). Da AZO im sichtbaren Spektralbereich kaum absorbiert [280], wird die sichtbare Transmission  $T_{\text{vis}}$  durch die zunehmende Schichtdicke des AZO kaum beeinflusst und schwankt nur wegen der unterschiedlichen Lage der Maxima der spektralen Oszillation im Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm zwischen 38 % für 300 nm und 44 % für 330 nm. Der Flächenwiderstand der AZO-Elektrode wiederum sinkt mit steigender Schichtdicke von  $R_{\square} = 26 \Omega/\square$  für 300 nm, über  $16 \Omega/\square$  für 400 nm bis auf  $10 \Omega/\square$  für 610 nm [231].

Über die AZO-Schichtdicke wird auch die Farbe der Solarzelle verändert. In Tabelle 6.1 sind die farbmetrischen Kenngrößen (siehe Kapitel 2.2.2) der

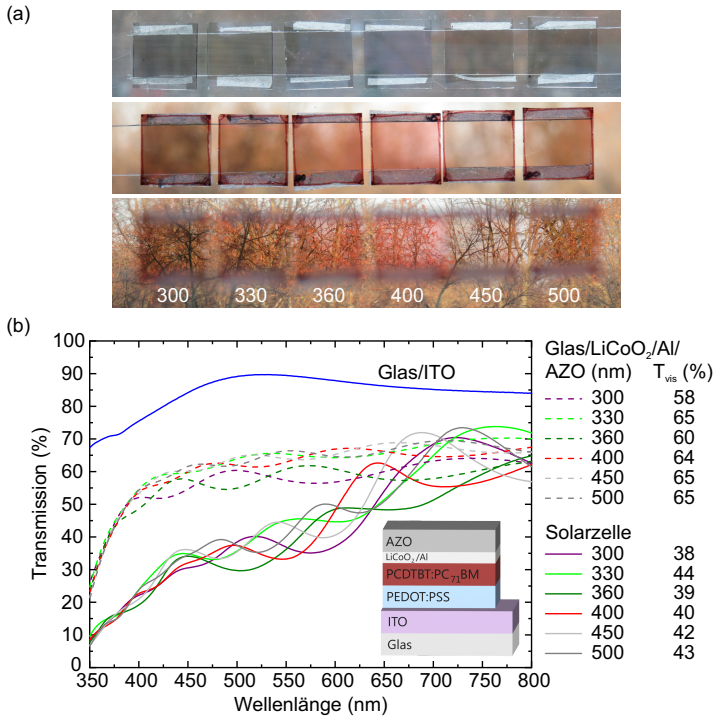


Abbildung 6.2: (a) Fotos der Glas/LiCoO<sub>2</sub>/Al/AZO-Elektroden (oben) und semitransparenten Solarzellen (Mitte, unten) unterschiedlicher AZO-Schichtdicke sowie (b) die jeweiligen Transmissionsspektren mit der sichtbaren Transmission  $T_{\text{vis}}$ .

Solarzellen in Abhängigkeit von der AZO-Schichtdicke zusammengefasst und die zugehörigen Farbörter in Abbildung 6.3a. Der Farbabstand DC der Solarzelle zur Referenzlichtart gleicher ähnlichster Farbtemperatur CCT für eine AZO-Schichtdicke von 360 nm oder 400 nm ist zu groß für die normgerechte Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes. Das transmittierte Licht der Solarzellen erscheint rötlich anstatt farbneutral grau. Im Gegensatz dazu kann für 330 nm eine farbneutrale Transmission mit einem  $R_a$  von 95 erreicht werden, bei der alle Testfarben mit einem  $R_i$  über 90 wiedergeben werden und einer CCT von 4542 K. Den kleinsten DC bietet die Schicht-

dicke von 450 nm mit nur  $0,2 \cdot 10^{-3}$  und einem  $R_a$  von 93, aber mit stärker schwankenden  $R_i$  von 80 bis 98. Bei einer Dicke von 500 nm ist der  $DC = 4,8 \cdot 10^{-3}$  zwar nach Definition noch ausreichend und die berechneten  $R_i$  und der  $R_a$  über 90, dennoch zeigt die Solarzelle unter Tageslichtbeleuchtung einen leichten Rotstich und ist nur noch begrenzt als farbneutral anzusehen. Dies zeigt, dass der Farbabstand vor der Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes betrachtet werden muss, da ansonsten die chromatische Adaptation des Auges überschätzt wird.

AZO (nm)	DC ( $10^{-3}$ )	CCT (K)	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$	$R_7$	$R_8$	$R_a$
300	2,3	4702	87	91	96	93	94	98	90	78	91
330	2,2	4542	98	99	99	93	92	90	94	95	95
360	10,7*	3943	96	93	92	95	96	93	95	96	95
400	13,0*	3786	78	81	88	86	82	81	96	79	84
450	0,2	4583	91	96	97	98	97	93	89	80	93
500	4,8	4264	98	94	90	91	94	95	97	98	95

\*erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle 6.1: Farbmtrische Kenngrößen der Solarzellen in Abhängigkeit von der AZO-Schichtdicke (unter ASTM AM1.5G Beleuchtung).

Die Amplitude der Dünnschichtinterferenzen kann über die Schichtdicke des Aluminiums eingestellt werden [235]. Deshalb wurden zum Vergleich die Farbörter der Solarzellen ohne oder mit 3 nm dicker Al-Schicht simuliert. Die Farbörter sind in Abbildung 6.3a zusätzlich aufgetragen und stimmen vom Trend her für die verschiedenen AZO-Schichtdicken überein. Nur die Farbsättigung der realen Solarzellen ist für 3 nm Al geringer als in der Simulation und sie sind leicht rotverschoben. Dies lässt sich auf eine beim Sputterprozess geringer aufgetragene Al-Schichtdicke als die nominellen 3 nm zurückführen sowie auf eine dünnere Absorberschichtdicke als die simulierten 80 nm. Darauf deutet auch die bessere Übereinstimmung mit den Farbsättigungsunterschieden der simulierten Solarzellen ohne Al hin.



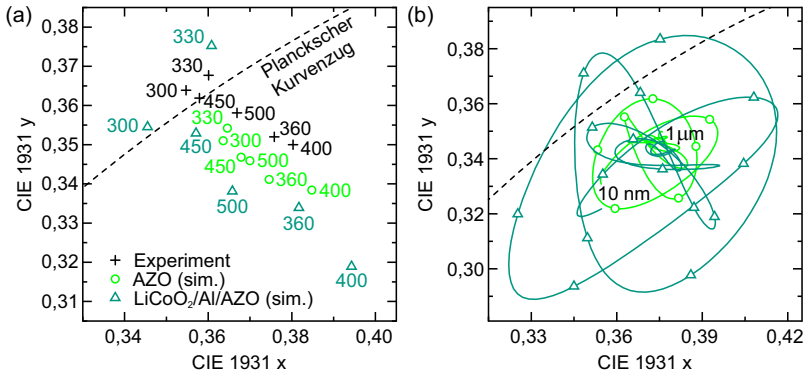


Abbildung 6.3: (a) Vergleich der Farbörter der Solarzellen-Transmissionspektren aus Abbildung 6.2 mit den Farbörtern von Transmissionspektren aus der Simulation identischer Solarzellen ohne und mit 3 nm Aluminium in der Elektrode. (b) Simulierte Farbörtervariation in Abhängigkeit von der AZO-Elektrodenkomposition und -dicke (10 nm bis 1 µm). Alle Werte wurden unter ASTM AM1.5G Beleuchtung berechnet.

Die Farbörter können mit der Variation der AZO-Schichtdicke über die Dünnschichtinterferenzen verändert werden [306] und die Amplitude der Interferenzen, und damit die Farbsättigung, über die Dicke der Aluminiumschicht. Dies ist exemplarisch für AZO-Schichtdicken von 10 nm bis 1 µm in Abbildung 6.3b dargestellt mit den zugehörigen farbmessigen Kenngrößen in Abbildung 6.4.

Bei Einstrahlung durch die ITO-Elektrode wird durch die größere Rückreflexion an der Al-Schicht die Anzahl der absorbierten Photonen erhöht. Der Farbort und damit auch der Farbabstand zu den Phasen des Tageslichts oder dem planckschen Kurvenzug als Referenzlichtarten kann in einem weiten Bereich eingestellt werden und damit die Transmission der Solarzelle an die Anwendung angepasst werden. Falls ein farbneutraler Eindruck mit guter Farbwiedergabe gewünscht ist, wird die AZO-Schichtdicke auf kleine Bereiche um 200, 300 und 450 nm eingeschränkt. Für großflächige Module muss der Flächenwiderstand  $R_{\square}$  der Elektrode minimiert werden und

damit die Schichtdicke maximiert, so dass in diesem Fall eine Schichtdicke von 450 nm als Optimum angesehen werden kann. Die Farbörter für große AZO-Schichtdicken streben gegen den Grenzwert einer inkohärenten Betrachtung der AZO-Schicht, für den nur noch die Reflexionen an den Grenzflächen betrachtet werden muss.

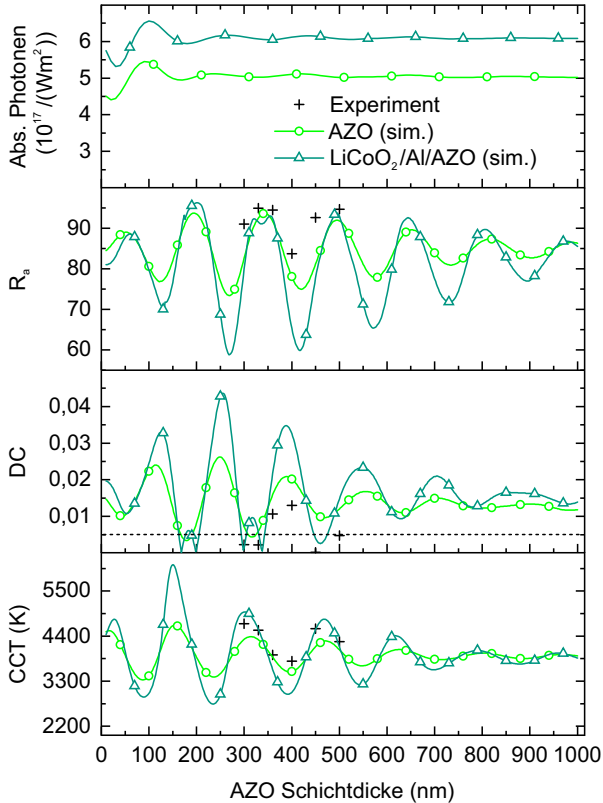


Abbildung 6.4: Simulation der absorbierten Photonen in der Absorberschicht (Einstrahlung durch ITO), des allgemeinen Farbwiedergabe-Indexes  $R_a$ , des Farbabstands DC und der ähnlichsten Farbtemperatur CCT in Abhängigkeit von der AZO-Elektrodenkomposition und -dicke der Solarzellen. Alle Werte wurden unter ASTM AM1.5G Beleuchtung berechnet.

## 6.1.2 Komplementär absorbierende Farbstoff-Filter

Im praktischen Einsatz von organischen Solarzellen ist zur Vermeidung der Degradation und mechanischen Beschädigung der funktionalen Schichten eine Verkapselung notwendig. Im Folgenden wird die Anpassung der Farbe der semitransparenten Solarzelle über eine zusätzliche Farbstoff-Filterschicht auf der Verkapselung vorgestellt.<sup>1</sup>

### Herstellung der Farbstoff-Filter

Die Filterschicht besteht aus dem Farbstoff 2-[5-(1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-(2-hydroxyethyl)-2H-benz[e]indol-2-ylidene)-1,3-dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-3H-benz[e]indolium perchlorate (ADS680HO) (Abbildung 6.5a) in einer farblosen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Matrix und wird auf die verkapselte Solarzellen-Architektur nach Abbildung 6.1 und 6.5b appliziert.

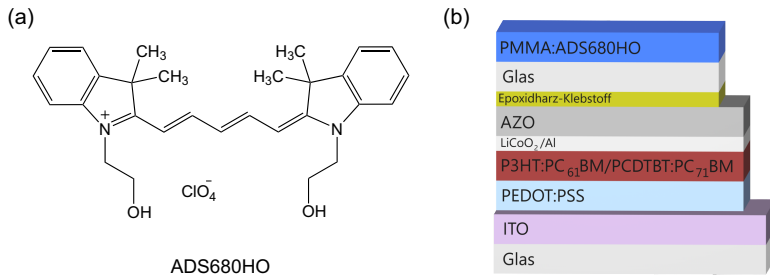


Abbildung 6.5: (a) Strukturformel des Farbstoffs ADS680HO; (b) Architektur der organischen Solarzelle mit einer AZO-Kathode und Verkapselung sowie einer optionalen ADS680HO-Filterschicht.

Dazu wird PMMA zu 10 mg/ml in Dimethylformamid (DMF) auf einem Schüttler über Nacht gelöst. Die je nach gewünschter Konzentration abgewogene Menge des Farbstoffs ADS680HO wird mit der PMMA-Lösung

<sup>1</sup> Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits teilweise in [307] veröffentlicht.

aufgefüllt und für eine Stunde auf einem Schüttler gelöst. Zur besseren Benetzung der Farbstofflösung wird das Verkapselungsglas kurz vor der Applikation für 30 s in Sauerstoff plasmaverascht. Dabei sind die Kontakte der Solarzellen für das Plasmaveraschen und Aufschleudern vorab mit einem Tesafilm abzudecken. Das Aufschleudern des Farbstoff-Filters erfolgt in der Glovebox bei 1500 U/min für 60 s mit einem direkt anschließenden Trocknungsschleudern von 4000 U/min für 20 s.

### Einsatz in semitransparenten Solarzellen

Der Farbstoff-Filter ist ein Massefilter, der seine Filterwirkung durch das Absorptionsspektrum des Farbstoffs entfaltet. Ein Vorteil des Massefilters im Vergleich zu einem Interferenzfilter, wie der AZO-Elektrode, besteht in seiner Unabhängigkeit von den Amplituden der Grenzflächenreflexionen, dem Einfallswinkel des Lichts und dessen Polarisation. Wie in Kapitel 5.2 wird durch die Verkapselung der Solarzellen der Einfluss der AZO-Dünnschichtinterferenzen ( $n'_{AZO}(400-800 \text{ nm}) \approx 2,1-1,8$  [280]) unterdrückt (Abbildung 6.6), so dass die Transmission der Solarzelle hauptsächlich von der Absorption der photoaktiven Schicht bestimmt wird.

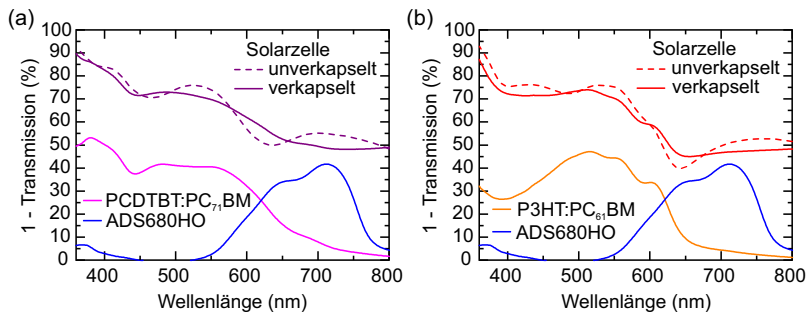


Abbildung 6.6: Extinktionsspektren der organischen Solarzellen mit einer AZO-Elektrode und (a) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber oder (b) P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Absorber. Die Spektren der Absorber- und ADS680HO-Farbstoffschicht wurden um den Einfluss des Substrats bereinigt.

Durch den spektral komplementär absorbierenden Farbstoff-Filter kann nun über die Farbstoffkonzentration ein dem EER-Spektrum ähnliche Gesamttransmission der Solarzelle eingestellt werden und damit eine graue Farbe. Die dafür nötige Farbstoffkonzentration ist von der gewählten Absorbermischung und -schichtdicke und dem daraus resultierenden Absorptionsspektrum der Solarzelle abhängig (Abbildung 6.7).

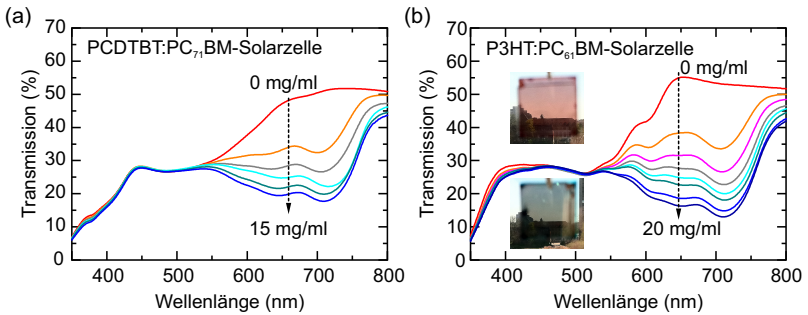


Abbildung 6.7: Einfluss der ADS680HO-Konzentration in der Filterschicht auf die Transmissionspektren der verkapselten Solarzellen mit einer 400 nm AZO-Elektrode und a) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber oder (b) P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Absorber. Fotos des verkapselten Solarzellen-Schichtstapels ohne (0 mg/ml, oben) und mit Filterschicht (unten).

Ein Nachteil des Massefilters im Vergleich zu einem Interferenzfilter ist die Abnahme der Transmission mit zunehmender Konzentration des Farbstoffs. Die sichtbare Transmission  $T_{\text{vis}}$  der Solarzellen nimmt dabei stetig mit der Farbstoffkonzentration bei PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM von 32 % auf 25 % für 15 mg/ml und bei P3HT:PC<sub>61</sub>BM von 35 % auf 24 % für 20 mg/ml ab. Die Farbörter der Solarzellen mit Farbstoff-Filter und die farbmetrischen Kenngrößen sind für beide Absorbermischungen in Abbildung 6.8 zusammengefasst. Für 5 oder 7,5 mg/ml Farbstoff wird der Farbabstand der Solarzelle für PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM minimiert und unter ASTM AM1.5G Beleuchtung ein  $R_a$  von 98 bzw. 99 erreicht. Bei P3HT:PC<sub>61</sub>BM ist eine höhere Konzentration von 10 oder 12,5 mg/ml nötig, um eine farbneutrale Solarzelle mit einem  $R_a$  von 98 bzw. 97 zu erhalten.

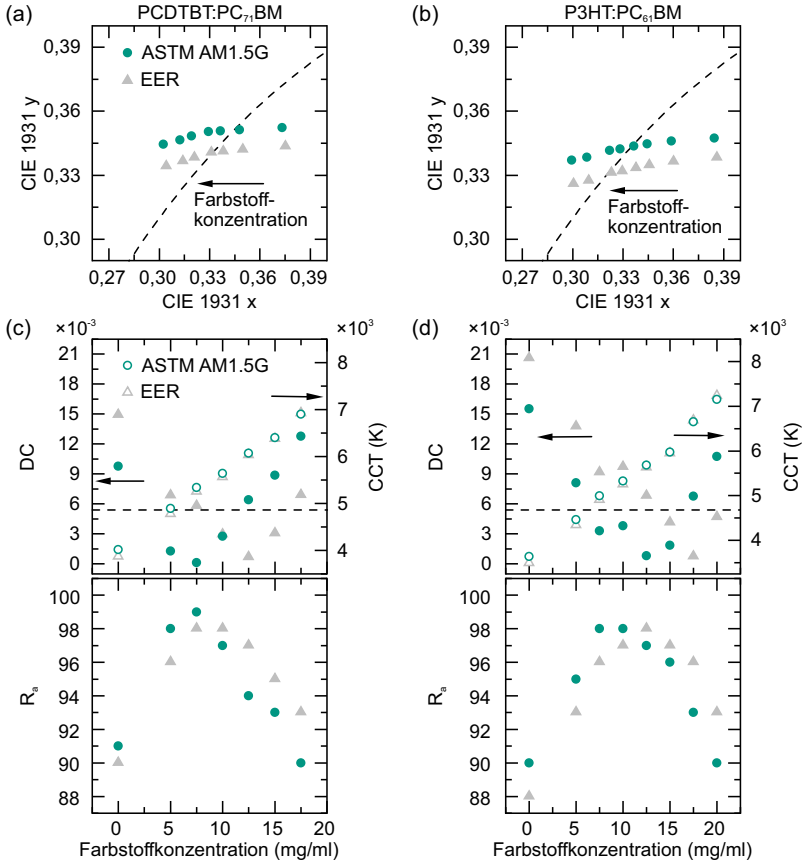


Abbildung 6.8: Farbörter bei ASTM AM1.5G oder EER Beleuchtung, zugehörige Farbabstände DC, CCT und R<sub>a</sub> für verschiedene Farbstoffkonzentrationen im Farbstoff-Filter auf (a, c) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM- und (b, d) P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen.

Das Beleuchtungsszenario ändert sich im Laufe des Tages. Das Tageslichtspektrum am Morgen und Abend unterscheidet sich von einem Nordhimmel oder bewölkten Himmel zur Mittagszeit. Diese Szenarien werden mit den Normtageslichtarten D50, D65 und D75 abgedeckt. In den Tabellen 6.2 und 6.3 sind auch für diese Fälle die farbmetrischen Kenngrößen berechnet.

ADS680HO	x	y	DC ( $10^{-3}$ )	CCT (K)	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>a</sub>
Lichtart														
0,0 mg/ml														
EER	0,3753	0,3435	14,9*	3873										
ASTM AM1.5G	0,3732	0,3522	9,8*	4018										
D50	0,3874	0,3644	7,8*	3710										
D65	0,3520	0,3397	8,9*	4676										
D75	0,3369	0,3272	12,6*	5278										
5,0 mg/ml														
EER	0,3498	0,3420	6,8*	4777	95	97	99	95	95	96	98	93	81	96
ASTM AM1.5G	0,3479	0,3513	1,3	4891	98	98	98	98	98	98	98	97	92	98
D50	0,3616	0,3647	0,3	4481	99	99	100	98	99	99	99	98	95	99
D65	0,3280	0,3374	3,1	5700	98	99	99	99	99	98	99	99	95	99
D75	0,3139	0,3241	3,2	6473	98	99	99	99	99	98	100	98	94	99
7,5 mg/ml														
EER	0,3381	0,3411	5,8*	5252	98	98	98	96	98	98	97	97	95	98
ASTM AM1.5G	0,3364	0,3508	0,1	5341	98	100	99	98	99	99	99	97	93	99
D50	0,3497	0,3648	4,7	4879	96	98	99	95	96	96	98	96	91	97
D65	0,3172	0,3364	1,4	6224	97	98	99	97	97	97	99	96	88	97
D75	0,3036	0,3226	1,4	7092	97	98	99	97	97	97	99	96	88	97

\* erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle 6.2: Farbmetrische Kenngrößen der gefilterten PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680HO-Konzentration.

ADS680HO	x	y	DC	CCT	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>a</sub>
Lichtart				(10 <sup>-3</sup> )	(K)									
0,0 mg/ml														
EER	0,3859	0,3382	20,6*	3495										
ASTM AM1.5G	0,3844	0,3473	15,5*	3634										
D50	0,3990	0,3593	13,0*	3365										
D65	0,3626	0,3346	15,5*	4233										
D75	0,3470	0,3222	16,5*	4789										
10,0 mg/ml														
EER	0,3377	0,3333	9,7*	5254	97	97	98	95	96	97	96	96	92	97
ASTM AM1.5G	0,3365	0,3436	3,8	5326	99	99	98	98	99	98	98	98	96	98
D50	0,3501	0,3581	1,2	4838	97	99	99	95	97	98	98	97	93	97
D65	0,3171	0,3287	2,5	6270	98	99	99	98	98	98	98	97	93	98
D75	0,3033	0,3145	2,6	7224	98	99	99	98	98	98	98	98	95	98
12,5 mg/ml														
EER	0,3295	0,3318	6,8*	5635	99	98	98	97	98	98	97	98	98	98
ASTM AM1.5G	0,3283	0,3423	0,8	5683	97	99	98	96	98	99	98	95	88	97
D50	0,3417	0,3572	0,9	5145	95	98	99	95	96	97	98	94	84	96
D65	0,3094	0,3270	0,6	6703	95	98	99	95	96	97	98	94	83	96
D75	0,2960	0,3126	0,5	7759	96	98	99	95	96	97	98	94	83	97

\* erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle 6.3: Farbmetrische Kenngrößen der gefilterten P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680HO-Konzentration.



Das Konzept des Farbstoff-Filters ermöglicht es, unter jedem Tageslichtspektrum Farbneutralität und gleichbleibend gute Farbwiedergabe zu gewährleisten. Dabei kann die CCT der Solarzelle über die Farbstoffkonzentration modifiziert werden. Die Farbörter und Kenngrößen aller weiteren Farbstoffkonzentrationen, die einen  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  erfüllen, sind in Abbildung A.1a und Tabelle A.1 zu finden.

Ein weiterer Vorteil des Massefilters ist seine räumliche Trennung von den funktionalen Schichten der Solarzelle. Bei Einstrahlung durch die ITO-Elektrode werden die elektrischen Kenngrößen der Solarzellen (Tabelle 6.4) nicht durch den optimierten Filter beeinflusst, wie die  $j$ - $U$ -Kennlinien und externen Quanteneffizienzen in Abbildung 6.9 zeigen.

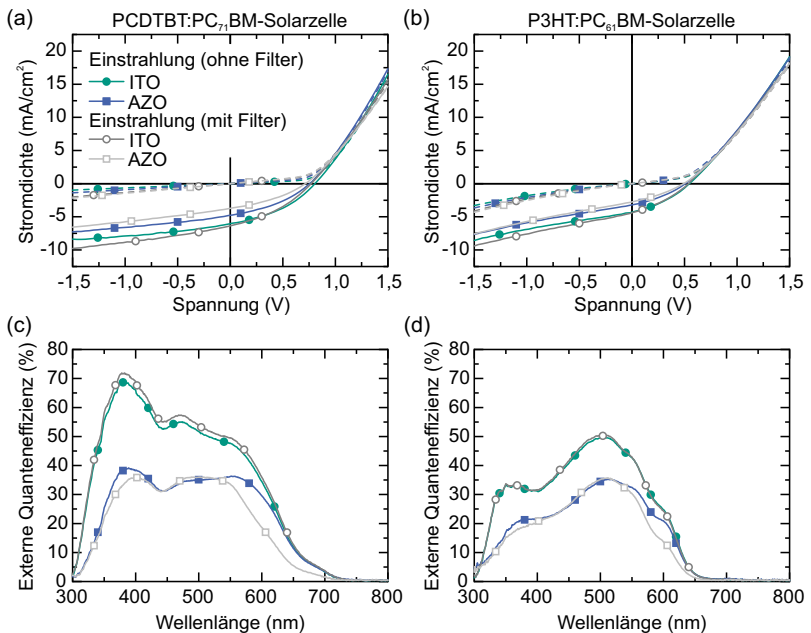


Abbildung 6.9:  $j$ - $U$ -Kennlinien der verkapselten AZO-Kathode-Solarzellen bei Einstrahlung durch die ITO- oder AZO-Elektrode ohne oder mit Farbstoff-Filterschicht und die zugehörigen externen Quanteneffizienzen für (a, c) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM- oder (b, d) P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Absorber.

Die moderaten Wirkungsgrade sind den geringen Füllfaktoren ( $< 40\%$ ) geschuldet, die sich aus einer hohen Defektdichte in den dünnen Absorberschichten und einer nicht optimierten  $\text{LiCoO}_2$ -Zwischenschicht ergeben. Sie sind aber vergleichbar mit Werten aus der Literatur für diese Solarzellen-Architektur [235]. Bei Einstrahlung durch die AZO-Elektrode wird die Kurzschlussstromdichte durch den Filter reduziert, was auf die parasitäre Absorption des Farbstoff-Filters zu den photoaktiven Schichten im Wellenlängenbereich von 550 bis 700 nm zurückzuführen ist. Diese Einstrahlungsrichtung sollte unabhängig vom Farbstoff-Filter wegen der geringeren Transmission der AZO- im Vergleich zu ITO-Elektrode vermieden werden.

Absorber		$j_{sc}$	$U_{OC}$	FF	$\eta$
Kathode	Einstrahlung	( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	(mV)	(%)	(%)
PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM					
AZO	ITO	6,0	806	38	1,9
AZO/Filter		6,4	770	36	1,8
AZO	AZO	4,8	755	37	1,3
AZO/Filter		3,7	714	35	0,9
P3HT:PC <sub>61</sub> BM					
AZO	ITO	4,3	546	34	0,8
AZO/Filter		4,4	538	33	0,8
AZO	AZO	3,2	508	33	0,5
AZO/Filter		2,8	491	32	0,4

Tabelle 6.4: Elektrische Kenngrößen der verkapselten Solarzellen in Abhängigkeit vom Farbstoff-Filter und der Einstrahlungsrichtung.

## 6.2 Solarzellen mit flüssigprozessierter Anode

Sowohl der Absorber als auch die Zwischenschichten können aus der Flüssigphase abgeschieden werden. Daher ist es prozesstechnisch vorteilhaft, auf hochleitfähige PEDOT:PSS-Formulierungen als Elektroden zurückzu-

greifen (siehe Kapitel 2.5.3). Im Folgenden wird untersucht, ob es möglich ist, den Farbstoff zur Farbanpassung der Solarzelle direkt in die Elektrode zu integrieren und auf zusätzliche Prozessschritte zu verzichten.

## 6.2.1 Farbstoff in der Anode

### Herstellung der Farbstoff-Elektroden-Solarzellen

Die in Abbildung 6.10 illustrierten Herstellungsschritte der PEDOT:PSS-Elektroden-Solarzelle entsprechen bis zur Applikation der PEDOT:PSS-Elektrode dem in Kapitel 5 beschriebenen Vorgehen. Das Proben-Layout wurde jedoch für die Flüssigprozessierung der Anode angepasst und umfasst zwei Solarzellen, jeweils mit einer aktiven Fläche von  $4,5 \times 8 \text{ mm}^2$ , auf einem  $16 \times 16 \text{ mm}^2$  großen Glassubstrat.<sup>2</sup>

Für die Anode wurde die PEDOT:PSS-Formulierung CLEVIOS™ PH 1000 (PH1000) verwendet, die vor der Zugabe von 5 Vol% Dimethylsulfoxid (DMSO) als Additiv für die Sekundärdotierung (siehe Kapitel 2.5.3) durch einen  $0,45 \mu\text{m}$  PVDF-Spritzenfilter gefiltert wurde. Um eine bessere Benetzung auf der  $\text{MoO}_3$ -Oberfläche durch die Reduktion der Oberflächenspannung zu erreichen, wurde zusätzlich 10 Vol% einer Oberflächenadditiv-Mischung in Isopropanol (20 mg/ml Byk-333, BYK Additives & Instruments und 20 mg/ml Dynol 604, Air Products) zugesetzt (m-PEDOT:PSS). Zuvor abgewogene Mengen des wasserlöslichen Farbstoffs 2-[5-(1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-1-(4-sulfobutyl)-2H-benz[e]indol-2-ylidene)-1,3-pentadienyl]-3,3-dimethyl-1-(4-sulfobutyl)-1H-benz[e]indolium innersalt, monosodium (ADS680WS) wurden den PEDOT:PSS:ADS680WS-Formulierungen in der Glovebox zusammen mit 10 Vol% Isopropanol hinzugegeben. Die Dispersion wurde dann für mindestens 30 min auf einem Schüttler gelagert, um Farbstoffkonzentrationen von 0,0 bis 2,5 mg/ml zu erhalten. Die Strukturierung der PEDOT:PSS-Anode erfolgte über einen vorab applizierten Vinylaufkleber. Das m-PEDOT:PSS wurde mit 1000 U/min für 120 s

<sup>2</sup> Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits teilweise in [261] veröffentlicht.

aufgeschleudert ( $d = 150 \text{ nm}$ ), anschließend mit  $1500 \text{ U/min}$  für  $120 \text{ s}$  das PEDOT:PSS:ADS680WS ( $d = 50\text{--}70 \text{ nm}$ ). Vor dem Ablösen des Strukturierungsaufklebers wurden die Solarzellen in einem Vakuumofen für  $20 \text{ min}$  bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Die Kontaktierungsflächen aus Silber ( $d = 100 \text{ nm}$ ) wurden zuletzt über eine Schattenmaske aufgedampft.

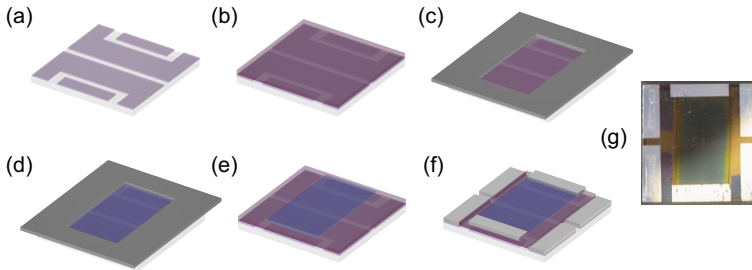


Abbildung 6.10: Herstellung der PEDOT:PSS-Anode-Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Kathode, (b) Aufschleudern von ZnO sowie PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM und Vakuumsublimation von MoO<sub>3</sub>, (c) Aufbringen eines strukturierten Aufklebers, (d) Rotationsbeschichtung der m-PEDOT:PSS- und PEDOT:PSS:ADS680WS-Anode, (e) Abziehen des Strukturierungsaufklebers, (f) Freilegen der ITO-Kontakte und Verstärkung mit aufgedampften Metallkontakten. (g) Foto einer Solarzelle mit PEDOT:PSS-Anode.

Die resultierende Solarzellen-Architektur ist in Abbildung 6.11a zusammen mit der Strukturformel von ADS680WS in Abbildung 6.11b dargestellt.

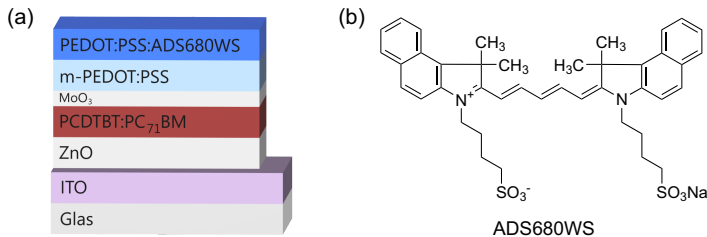


Abbildung 6.11: (a) Architektur der organischen Solarzelle mit einer PEDOT:PSS-Anode und optionaler Beigabe des Farbstoffs ADS680WS. (b) Strukturformel des Farbstoffs ADS680WS.

### Einfluss des Farbstoffs in der semitransparenten Solarzelle

Die Transmission der m-PEDOT:PSS/PEDOT:PSS-Elektrode ( $T_{\text{vis}} = 79\%$ ) ist zusammen mit den Extinktionsspektren von PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM und einer Schicht aus dem wasserlöslichen Farbstoff ADS680WS in Abbildung 6.12 zu finden.

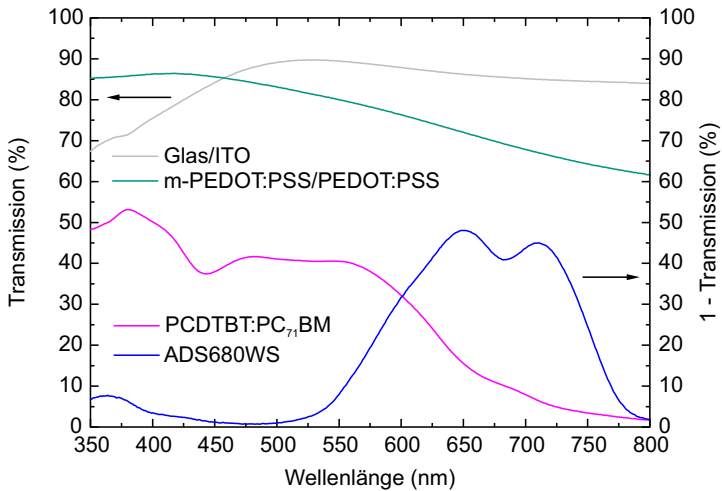


Abbildung 6.12: Transmissionsspektren der Glas/ITO- und PEDOT:PSS-Elektrode (ohne ADS680WS) sowie die Extinktionsspektren einer PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM- und ADS680WS-Schicht (um den Einfluss des Substrats bereinigt).

Wie in Kapitel 6.1.2 wird durch das komplementär zur Solarzelle absorbierende ADS680WS die mangelnde Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich  $> 600\text{ nm}$  ausgeglichen und damit ein farbneutrales, EER-ähnliches Spektrum ermöglicht. Die sich je nach Farbstoffkonzentration einstellenden Transmissionsspektren der Solarzellen mit ihren Farbstoffen und farbmtrischen Kenngrößen sind in Abbildung 6.13 gesammelt. Die sichtbare Transmission  $T_{\text{vis}}$  der Solarzellen nimmt mit zunehmender Farbstoffkonzentration von  $39\%$  auf  $32\%$  ab. Aber bereits bei Konzentrationen von  $0,75$  bis  $1,5\text{ mg/ml}$  in der PEDOT:PSS-Elektrode werden Farbabstände DC mit

ausreichender Farbneutralität für alle Normlichtarten und ASTM AM1.5G erreicht (Tabelle 6.5, siehe auch Abbildung A.1b und Tabelle A.2 im Anhang). Dabei nimmt die  $T_{vis}$  nur geringfügig auf 38 bis 36 % ab.

Da die Solarzellen nicht verkapselt wurden, ist zusätzlich ein geringer Einfluss der Dünnschichtinterferenzen der PEDOT:PSS-Schicht in den Transmissionsspektren der Solarzellen zu erkennen. Dies sorgt für minimale Änderungen der Transmission in Abhängigkeit von der PEDOT:PSS-Schichtdicke auch außerhalb des Spektralbereichs der Absorption des Farbstoffs.

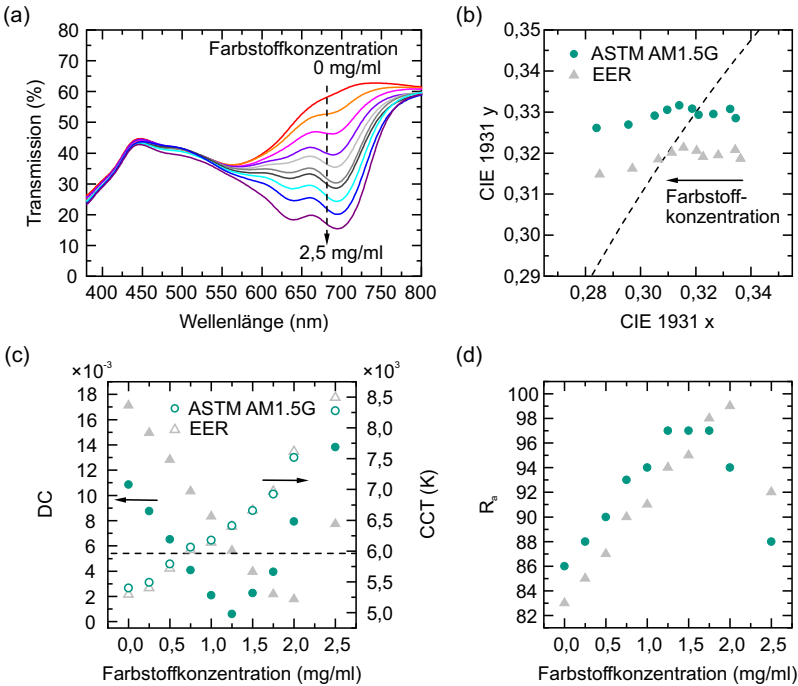


Abbildung 6.13: (a) Transmissionsspektren der Solarzellen, (b) Farbörter unter EER oder ASTM AM1.5G Beleuchtung (adaptiert aus [261], John Wiley and Sons, Copyright 2012), (c) zugehörige Farbabstände sowie CCT und (d)  $R_a$  für verschiedene Farbstoffkonzentrationen in der PEDOT:PSS-Elektrode.

ADS680WS	x	y	DC ( $10^{-3}$ )	CCT (K)	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>a</sub>
Lichtart														
0,0 mg/ml														
EER	0,3363	0,3186	17,1*	5294										
ASTM AM1.5G	0,3345	0,3285	10,9*	5397										
D50	0,3490	0,3427	6,1*	4811										
D65	0,3140	0,3135	8,9*	6557										
D75	0,2996	0,2996	8,5*	7780										
1,0 mg/ml														
EER	0,3203	0,3206	8,3*	6140	89	94	98	88	89	92	96	85	59	91
ASTM AM1.5G	0,3187	0,3308	2,1	6178	93	95	96	94	93	94	97	91	74	94
D50	0,3324	0,3458	0,8	5504	94	96	98	95	95	96	97	92	78	95
D65	0,2996	0,3153	0,2	7457	95	97	98	96	96	96	97	94	80	96
D75	0,2862	0,3010	0,1	8857	96	97	97	97	97	97	97	97	95	96
1,25 mg/ml														
EER	0,3156	0,3213	5,6*	6398	92	96	99	92	93	95	97	91	74	94
ASTM AM1.5G	0,3141	0,3316	0,6	6412	96	97	96	97	97	96	97	96	89	97
D50	0,3275	0,3468	1,9	5714	98	98	98	98	98	98	98	98	97	98
D65	0,2955	0,3159	2,5	7726	99	98	98	98	99	98	98	98	97	98
D75	0,2824	0,3014	2,6	9182	99	98	97	98	99	98	98	99	99	98

\* erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle 6.5: Farbmetrische Kenngrößen der Farbstoffelektroden-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680WS-Konzentration.

Der  $R_a$  ist bei Verwendung einer Farbstoffkonzentration von 1,25 mg/ml für alle Tageslichtspektrn mindestens 97, ohne dass der Farbabstand DC größer  $5,4 \cdot 10^{-3}$  wird. Im Gegensatz zu den Farbfiltren in Kapitel 6.1.2 wird jedoch die CCT durch die Beimischung des Farbstoffs in die Elektrode teilweise deutlich erhöht.

Mit dem Farbstoff direkt in die Solarzelle integriert, ist ein Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen zu erwarten. In Abbildung 6.14 sind die j-U-Kennlinien der Solarzellen bei Einstrahlung durch die ITO- oder PEDOT:PSS-Elektrode je nach Farbstoffkonzentration in der Anode aufgeführt und in Tabelle 6.6 die elektrischen Kenngrößen.

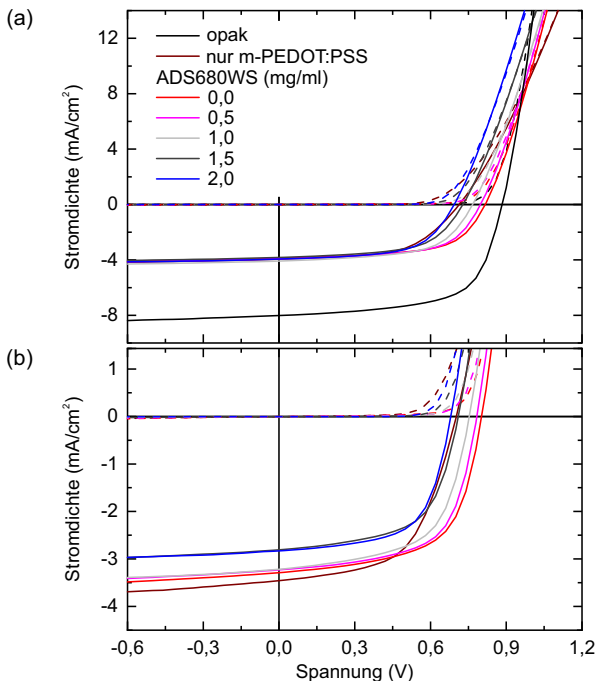


Abbildung 6.14: j-U-Kennlinien der Solarzellen mit PEDOT:PSS-Elektrode bei Einstrahlung durch (a) die ITO- oder (b) PEDOT:PSS-Elektrode mit verschiedenen Farbstoffkonzentrationen.



Anode	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$r_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
<b>Einstrahlung ITO</b>					
Silber (opak)	8,0	884	64	4,5	5,1
nur m-PEDOT:PSS	3,9	713	56	1,6	20,0
ADS680WS (0,0)	3,9±0,3	817±5	61±2	1,9±0,1	12,2±1,5
ADS680WS (0,5)	3,9±0,1	798±8	61±1	1,9±0,1	12,7±1,0
ADS680WS (1,0)	4,1±0,1	767±10	59±1	1,9±0,1	14,6±2,0
ADS680WS (1,5)	3,8±0,1	728±14	59±1	1,6±0,1	15,8±4,4
ADS680WS (2,0)	3,9±0,1	694±2	59±1	1,6±0,1	14,4±1,5
<b>Einstrahlung PEDOT:PSS</b>					
nur m-PEDOT:PSS	3,5	702	57	1,4	
ADS680WS (0,0)	3,3±0,3	802±4	61±2	1,6±0,1	
ADS680WS (0,5)	3,2±0,1	784±6	62±1	1,6±0,1	
ADS680WS (1,0)	3,2±0,1	754±10	60±2	1,5±0,1	
ADS680WS (1,5)	2,8±0,1	710±10	60±1	1,2±0,1	
ADS680WS (2,0)	2,8±0,1	680±2	62±1	1,2±0,1	

Tabelle 6.6: Elektrische Kenngrößen der Farbstoffelektroden-Solarzellen je nach Zusammensetzung der PEDOT:PSS-Anode.

Bei Einstrahlung durch die ITO-Elektrode ist die Kurzschlussstromdichte nicht von der Farbstoffkonzentration beeinflusst. Dies lässt sich auch aus den externen Quanteneffizienzen in Abbildung 6.15 ableiten. Im Vergleich zur opaken Referenz ist die  $j_{SC}$  von 8 mA/cm<sup>2</sup> auf ca. 4 mA/cm<sup>2</sup> halbiert. Dies lässt sich durch die vernachlässigbare Rückreflexion der PEDOT:PSS-Elektrode und die hohen Transmissionen der Solarzellen erklären. Bei Einstrahlung durch die PEDOT:PSS-Elektrode wird durch die geringere Transmission im Vergleich zu ITO auf Glas die  $j_{SC}$  auf 3,3 mA/cm<sup>2</sup> reduziert. Zusätzlich wird die  $j_{SC}$  durch die parasitäre Absorption des Farbstoffs gegenüber der photoaktiven Schicht stetig mit der Farbstoffkonzentration bis auf 2,8 mA/cm<sup>2</sup> vermindert.

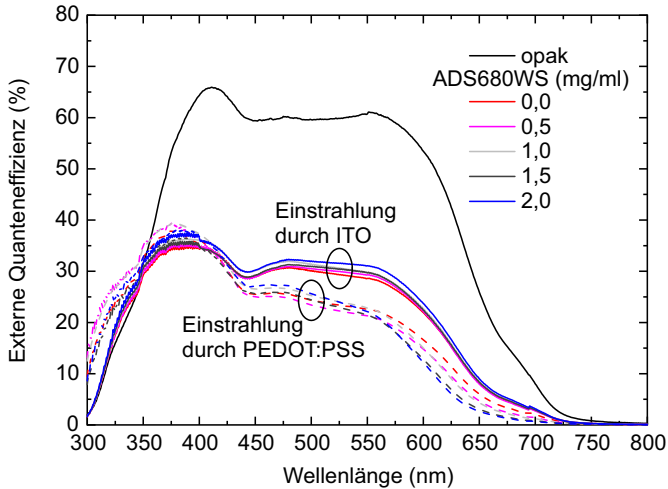


Abbildung 6.15: Externe Quanteneffizienzen der Solarzellen mit PEDOT:PSS-Elektrode bei Einstrahlung durch die ITO- oder PEDOT:PSS-Elektrode für verschiedene Farbstoffkonzentrationen. Adaptiert aus [261], John Wiley and Sons, Copyright 2012.

Die Abnahme der  $U_{OC}$  beim Ersetzen der Silber- durch die PEDOT:PSS-Elektrode ist wahrscheinlich auf ein (teilweises) Auflösen der  $MoO_3$ -Zwischenschicht bei der Applikation des sauren PEDOT:PSS zurückzuführen [308]. Dadurch findet die energetische Anpassung des Absorber-Fermi-niveaus an die Austrittsarbeit der PEDOT:PSS-Elektrode statt (siehe Kapitel 2.5.4). Diese wurde mit der PESA-Messmethode bestimmt (Abbildung 6.16) und nimmt proportional zur Farbstoffkonzentration von 4,98 eV auf 4,8 eV ab. Die Kenngrößen der PEDOT:PSS-Elektroden sind in Tabelle 6.7 zusammengetragen. PESA-Messungen an Doppelschichten aus m-PEDOT:PSS und PEDOT:PSS:ADS680WS, wie sie in der Solarzelle verwendet werden, zeigen dieselbe Tendenz mit reduzierten Austrittsarbeiten von 4,89 eV ohne Farbstoff bis auf 4,77 eV für 2 mg/ml Farbstoffbeimischung. Dies lässt auf eine mögliche Diffusion des Farbstoffs durch die m-PEDOT:PSS-Schicht bis zur Grenzfläche mit dem Absorber schließen. Die

Reduktion der Austrittsarbeit des PEDOT:PSS durch den Farbstoff ist wahrscheinlich auf eine Änderung der Konformation der PEDOT-Hauptketten zurückzuführen. Die Seitengruppen von ADS680WS sind identisch zu den Seitengruppen von PSS. Damit kann ADS680WS als alternatives Gegenion zu PEDOT fungieren. Es sorgt möglicherweise mit seiner deutlich kleineren Molekülgröße im Vergleich zu PSS für eine stärkere Lokalisierung der Ladungsträger auf der PEDOT-Hauptkette, die wiederum zu einer vermehrten Polaronenbildung und somit zu mit Ladungsträgern besetzten Energieniveaus in der Bandlücke des PEDOT führen. Daraus resultiert eine Abnahme der Austrittsarbeit der Elektrode [309, 310].

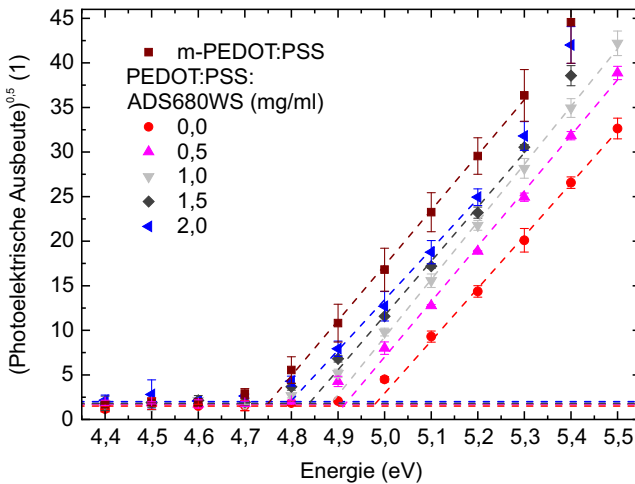


Abbildung 6.16: Bestimmung der Austrittsarbeit  $\Phi_A$  der PEDOT:PSS-Schichten für unterschiedliche ADS680WS-Konzentrationen bzw. die Beimischung von Benetzern (m-PEDOT:PSS) über die jeweilige Schwellenenergie in der PESA-Kennlinie.

Die Leitfähigkeit des PEDOT:PSS nimmt mit zunehmender Farbstoffkonzentration ab und erklärt die steigenden Serienwiderstände der Solarzellen. Die Füllfaktoren bleiben dennoch für beide Einstrahlungsrichtungen und alle Farbstoffkonzentrationen konstant bei etwa 60 %. Dies lässt sich mög-

licherweise durch in der PEDOT:PSS-Schicht gelöste  $\text{MoO}_3$ -Rückstände an der Grenzfläche zum Absorber erklären, die zwar keine geschlossene Schicht bilden und damit keine Entkopplung der Energieniveaus des Absorbers von der Austrittsarbeit des PEDOT:PSS erlauben, aber die Rekombinationsverluste an der Grenzfläche minimieren [311].

PEDOT:PSS (mg/ml)	$\Phi_A$ (eV)	d (nm)	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$\sigma$ (S/cm)	$T_{\text{vis}}^{\dagger}$ (%)
m-PEDOT:PSS	4,75	141 ± 4	155 ± 12	457 ± 28	43
ADS680WS (0,0)	4,98	191 ± 11*	85 ± 7*	621 ± 40*	39
ADS680WS (0,5)	4,91	195 ± 10*	97 ± 3*	554 ± 16*	38
ADS680WS (1,0)	4,89	206 ± 6*	95 ± 6*	500 ± 6*	37
ADS680WS (1,5)	4,84	219 ± 18*	99 ± 7*	465 ± 11*	36
ADS680WS (2,0)	4,80	219 ± 5*	101 ± 4*	454 ± 10*	34

\* m-PEDOT:PSS/PEDOT:PSS:ADS680WS; † gesamte Solarzelle

Tabelle 6.7: Kenngrößen der PEDOT:PSS-Elektroden in Abhängigkeit von der ADS680WS-Konzentration.

## 6.2.2 Variation der Absorbermischung

Mit der statistischen Copolymer-Familie PBTZT-stat-BDTT-8 steht ein Donator zur Verfügung, der zusammen mit unterschiedlichen Fulleren-Derivaten und in verschiedenen Schichtdicken effiziente Absorberschichten bildet [68, 312, 313]. Die Farbe der Solarzelle kann somit über das Mischverhältnis und die Auswahl des Fulleren-Derivats eingestellt werden. In Abbildung 6.17 sind drei verschiedene Absorbermischungen mit der verwendeten Solarzellen-Architektur (6.17b) und den zugehörigen Transmissi-onsspektren (6.17c) sowie ihren Farbörtern (6.17d) dargestellt.

Die Absorbermischungen PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM (1:2) und PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM (1:3) erzeugen einen bläulichen bzw. grünlichen Farbeindruck, was sich in ihren Farbörtern unter ASTM AM1.5G Beleuchtung

((0,2786; 0,3248) bzw. (0,3046; 0,3442)) sowie ihren großen Farbabständen zur Referenzlichtart von  $DC = 0,016$  bzw.  $DC = 0,012$  widerspiegelt. Dagegen kann mit der Mischung PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>71</sub>BM (1:2) ein grauer Farbeindruck der Solarzelle erzielt werden mit einem Farbabstand  $DC$  kleiner  $5,4 \cdot 10^{-3}$  für alle Tageslichtarten (Tabelle 6.8). Die zusätzliche Absorption des PC<sub>71</sub>BM im Wellenlängenbereich um 480 nm sorgt für eine ausgeglichene spektrale Verteilung der Transmission bis ca. 700 nm und verändert damit die Tageslichtspektren nur geringfügig. Die Farbwiedergabe-Indizes  $R_a$  liegen für alle Lichtarten bei mindestens 93 und die ähnlichste Farbtemperatur wird jeweils nur um maximal wenige 100 K gegenüber dem unveränderten Tageslichtspektrum erhöht (siehe Tabelle 2.1).

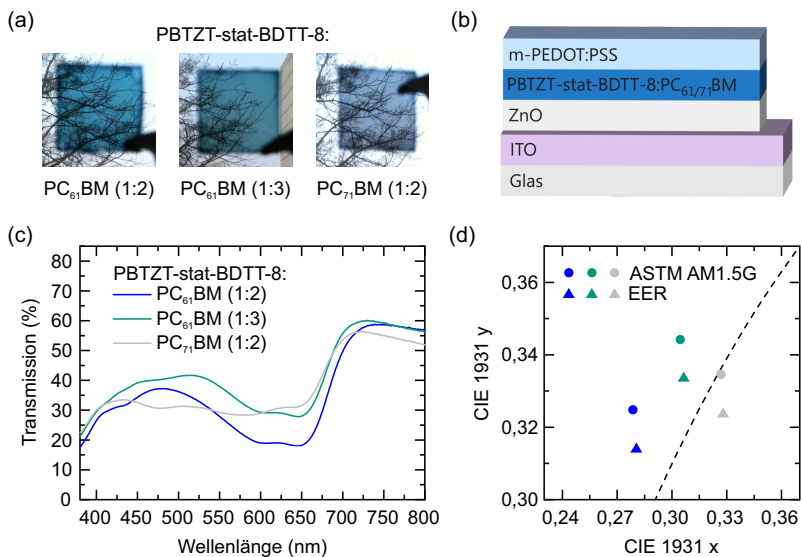


Abbildung 6.17: (a) Fotos der semitransparenten organischen Solarzellen-Schichtstapel mit PEDOT:PSS-Anode und Variation der Absorbermischung, (b) Solarzellen-Architektur, (c) Transmissionsspektren der Solarzellen und (d) Farbörter unter ASTM AM1.5G oder EER Beleuchtung.

Lichtart	x	y	DC ( $10^{-3}$ )	CCT (K)	$R_a$
EER	0,3281	0,3236	10,6*	5711	90
ASTM AM1.5G	0,3269	0,3346	4,1	5756	93
D50	0,3410	0,3496	2,6	5156	95
D65	0,3073	0,3193	2,4	6907	95
D75	0,2935	0,3048	2,1	8129	95

\*erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle 6.8: Farbmimetrische Kenngrößen der grauen PBTZT-stat-BDIT-8:PC<sub>71</sub>BM (1:2) Solarzelle in Abhängigkeit von der Lichtart.

Der Einfluss des Wechsels der Absorbermischung auf die elektrischen Kenngrößen wurde mit dem Layout aus Kapitel 6.2.1 untersucht. Um die Prozessierung der ZnO-Zwischenschicht zu vereinfachen, wurde die ZnO-Präkursor-Lösungstemperatur auf 70 °C verändert und der Metalldrehteller vorab auf einer Heizplatte auf 120 °C erhitzt. PBTZT-stat-BDIT-8 wurde in den Mischverhältnissen 1:2 und 1:3 mit PC<sub>61</sub>BM in der Massenkonzentration 40 mg/ml in *o*-Dichlorbenzol bei 50 °C angesetzt und als 90 °C heiße Lösung bei 600 U/min für 120 s sowie 4000 U/min für 20 s ( $d = 200$  nm) aufgeschleudert. PBTZT-stat-BDIT-8 im Mischverhältnis 1:2 mit PC<sub>71</sub>BM in der Massenkonzentration 35 mg/ml wurde identisch präpariert, aber bei 1000 U/min für 120 s sowie 4000 U/min für 20 s ( $d = 150$  nm) aufgeschleudert. Die PEDOT:PSS-Anode besteht aus zwei identisch prozessierten m-PEDOT:PSS-Schichten mit 8 Vol% Oberflächenadditiv-Mischung in Isoopropanol (siehe Kapitel 6.2.1), die jeweils mit 1000 U/min für 120 s aufgeschleudert wurden, gefolgt von einem Ausheizschritt von 85 °C für 10 min pro Schicht ( $d \approx 250$  nm).

Die j-U-Kennlinien der Solarzellen und die zugehörigen Kenngrößen sind in Abbildung 6.18 und Tabelle 6.9 für die farbneutrale (1:2 mit PC<sub>71</sub>BM) und grünliche (1:3 mit PC<sub>61</sub>BM) Absorbermischung zusammengefasst.

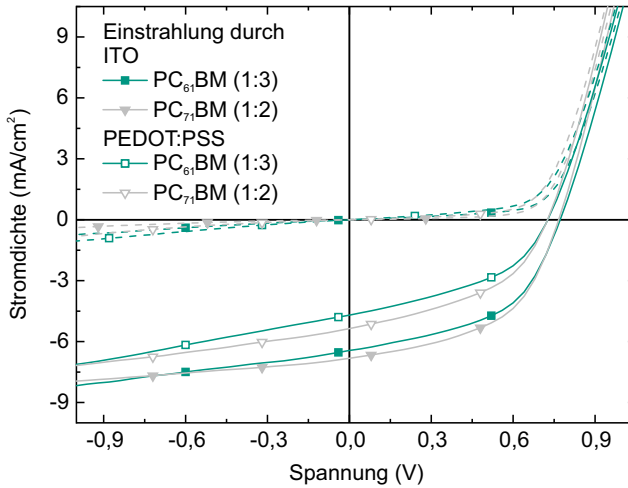


Abbildung 6.18: j-U-Kennlinien der organischen Solarzellen mit PEDOT:PSS-Elektrode unter Variation der Absorbermischung und Einstrahlungsrichtung.

PBTZT-stat- BDTT-8:	Einstrahlung	$j_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$T_{vis}$ (%)
PC <sub>61</sub> BM (1:3)	ITO	6,4	772	50	2,5	36
PC <sub>71</sub> BM (1:2)	ITO	6,8	767	51	2,7	30
PC <sub>61</sub> BM (1:3)	PEDOT:PSS	4,7	726	43	1,5	
PC <sub>71</sub> BM (1:2)	PEDOT:PSS	5,4	726	45	1,7	

Tabelle 6.9: Elektrische Kenngrößen und  $T_{vis}$  der Solarzellen in Abhängigkeit von der Absorbermischung und Einstrahlungsrichtung.

Beide Absorbermischungen erzielen ähnliche Wirkungsgrade von  $\eta = 2,5\%$  bzw.  $2,7\%$  bei einer sichtbaren Transmission von mindestens  $30\%$ . Der Füllfaktor ist im Vergleich zu den Solarzellen in Kapitel 6.2.1 mit  $50\%$  bzw.  $51\%$  bei Beleuchtung durch die ITO-Kathode geringer, da auf eine zusätzliche MoO<sub>3</sub>-Zwischenschicht verzichtet wurde und damit möglicherweise erhöhte Rekombinationsverluste an der Grenzfläche zur PEDOT:PSS-

Elektrode zu erwarten sind. Dies zeigt sich noch deutlicher bei Einstrahlung durch die PEDOT:PSS-Anode, mit weiter reduzierten Füllfaktoren durch die erhöhte Ladungsträgergeneration in räumlicher Nähe zur Anode.

Neue Nicht-Fulleren-Akzeptoren (NFA) absorbieren auch im roten Spektralbereich ( $\lambda > 650$  nm) [301, 314] und können in Zukunft eine Alternative zu komplementär absorbierenden Farbstoffen und Fulleren-Derivaten sein. Dies setzt aber voraus, dass die gewählte Donatorkomponente im Absorber eine ausreichende Flexibilität der Mischverhältnisse zulässt, ohne einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzelle, z. B. aufgrund einer ungünstigen Morphologie, zu haben.



## 7 Flüssigprozessiertes Wolframoxid als Zwischenschicht

*Metalloxide werden als Zwischen-, Antireflex- und Benetzungsschichten in organischen Solarzellen eingesetzt. Dabei werden die energetisch günstigen Fermi-niveaus und die Vielfalt an Applikationsmöglichkeiten ausgenutzt. Im Labor werden Metalloxide meist vakuumsublimiert. Ein Prozess, der zwar eine gute Reproduzierbarkeit bietet, aber in Bezug auf Energieintensität und Kosten in einer Rolle-zu-Rolle-Produktion nur unter erhöhtem Aufwand eingesetzt werden kann. Eine Applikation und Umsetzung des Metalloxids aus der Flüssigphase bei Raumtemperatur behebt diese Nachteile. Flüssigprozessiertes Wolframtrioxid auf Basis des Präkursors  $W(OEt)_5$  wurde in dieser Arbeit zu diesem Zweck auf seine Anwendbarkeit als Zwischenschicht bei Applikation mit der produktionsnahen Meniskusbeschichtung untersucht. Auch in einer neuen Syntheseroute hergestellte Wolframoxid-Nanopartikel wurden als flüssigprozessierte Alternative getestet.*

### Stand der Technik

Als flüssigprozessierte, anodenseitige Zwischenschicht werden typischerweise gering leitfähige PEDOT:PSS-Formulierungen, wie VP AI 4083, eingesetzt (siehe Kapitel 6.1), die abhängig von ihrem pH-Wert sowie bei Applikation aus wässriger Dispersion Elektroden angreifen können [315] und einen Ausheizschritt von über 100 °C benötigen. Metalloxide aus der Flüssigphase erweisen sich oft als photo- und luftstabile Alternative, die aber teilweise hohe Temperaturen für die Umsetzung der Präkursoren oder zur

Schichtbildung erfordern [193, 194, 196, 316, 317]. Wolframoxid-Nanopartikel [318, 319] und Präkursoren mit funktionellen Ethoxygruppen [192, 202–204] können dagegen auch bei Raumtemperatur schon ausreichende Eigenschaften für den Einsatz als Zwischenschicht in organischen Solarzellen bieten. Dabei wurde aber entweder auf proprietäre Nanopartikeldispersio- nen zurückgegriffen oder nur die Anwendbarkeit des Präkursors auf kleiner Fläche mit Rotationsbeschichtung nachgewiesen. Deshalb wird in diesem Kapitel nun die Applikation des Präkursors  $W(OEt)_5$  über die produktionsnahe Methode der Meniskusbeschichtung untersucht. Weiterhin werden Wolframoxid-Nanopartikel aus einer neu entwickelten Syntheseroute auf ihre Anwendbarkeit als Zwischenschicht hin überprüft.

## 7.1 Wolframoxid aus Sol-Gel

Metall-Alkoxid-Präkursoren, wie  $W(OEt)_5$ , reagieren, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, in einer Hydrolysereaktion mit Wassermolekülen zu Metallhydroxiden, die in einer Kondensationsreaktion unter Wasserabgabe in die gewünschten Metalloxide umgewandelt werden, welche dann als Partikel in der Lösung dispergiert sind bzw. ausfallen (Sol). Bei einer nur partiellen Hydrolyse der Alkoxidgruppen kommt es zu Kondensationsreaktionen der Metall-Alkoxide untereinander und es bilden sich Oligomere aus, die zu einem kontinuierlichen mikroskopischen Netzwerk, einem Gel, anwachsen können. Auch nach Ausbildung des Netzwerks können weitere Änderungen der Morphologie des Gels, z. B. durch Reste des Lösungsmittels in den Poren, die zu weiteren Kondensations- oder Redispersionsprozessen einzelner Partikel führen, stattfinden. Dies wird als Alterung (engl. aging) bezeichnet [293, 320, 321].

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen mit Wassermolekülen aus der Atmosphäre führen in der Metall-Alkoxid-Lösung zur Sol-Gel-Bildung während der Applikation und Trocknung der sich ausbildenden Schicht. Bei  $W(OEt)_5$  erfolgt, wegen der großen Reaktivität der Ethoxygruppen, die

Umsetzung und Verdunstung von abgespaltenen Nebenprodukten bereits bei Raumtemperatur [203, 320].

## Layout und Herstellung

Für die Solarzellen wurde das Layout aus Kapitel 5 verwendet. Es ist in Abbildung 7.1 noch einmal mit der verwendeten Solarzellen-Architektur zusammengefasst. Die Solarzellen wurden bis zum Aufdampfen der Silberelektrode komplett an Luft prozessiert. Die Substrate für die Meniskusbeschichtung bestanden aus vier in Reihe liegenden Einzelsubstraten ( $16 \times 64 \text{ mm}^2$ ), die an der Substratunterseite mit dem Glasschneider angeätzt und erst vor dem Aufdampfen der Silberelektrode vereinzelt wurden. Aufgeschleudertes ZnO als Zwischenschicht folgte dem in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Vorgehen. Für die Meniskusbeschichtung wurde die  $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Lösung ( $V_{\text{Lsg}} = 20 \mu\text{l}$ ) bei  $55^\circ\text{C}$  mit einer Applikationsgeschwindigkeit von  $30 \text{ mm/s}$  und einer Spalthöhe von  $200 \mu\text{m}$  appliziert und bei  $120^\circ\text{C}$  für  $30 \text{ s}$  zu ZnO umgesetzt. PBTZT-stat-BDIT-8 wurde im Mischverhältnis 1:2 mit  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  mit  $c_m = 35 \text{ mg/ml}$  in *o*-Dichlorbenzol bei  $50^\circ\text{C}$  angesetzt und als  $90^\circ\text{C}$  heiße Lösung bei  $600 \text{ U/min}$  für  $120 \text{ s}$  sowie  $4000 \text{ U/min}$  für  $20 \text{ s}$  ( $d = 200 \text{ nm}$ ) aufgeschleudert. Die Meniskusbeschichtung des Absorbers ( $V_{\text{Lsg}} = 35 \mu\text{l}$ ) erfolgte bei  $55^\circ\text{C}$ , einer Spalthöhe von  $300 \mu\text{m}$  und einer exponentiell zunehmenden Applikationsgeschwindigkeit von  $10$  auf  $30 \text{ mm/s}$  mit einer resultierenden Schichtdicke von ca.  $200 \text{ nm}$ . Der unter Stickstoffatmosphäre gelagerte Präkursor  $\text{W}(\text{OEt})_5$  wurde in den Volumenverhältnissen 1:40, 1:80 und 1:120 mit Isopropanol verdünnt und darüber die resultierende  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke eingestellt. Die Meniskusbeschichtung von  $\text{W}(\text{OEt})_5$  ( $V_{\text{Lsg}} = 50 \mu\text{l}$ ) erfolgte bei  $30^\circ\text{C}$  mit einer Spalthöhe von  $200 \mu\text{m}$  und einer Applikationsgeschwindigkeit von  $30 \text{ mm/s}$ . Die Substrate wurden anschließend mindestens  $30 \text{ min}$  an Luft gelagert, um eine vollständige Umsetzung zu  $\text{WO}_3$  zu erreichen. Zur Herstellung von Referenzsolarzellen wurde  $\text{WO}_3$

vakuumsublimiert. Als Anode wurde Silber über eine Schattenmaske strukturiert aufgedampft ( $d = 100 \text{ nm}$ ).

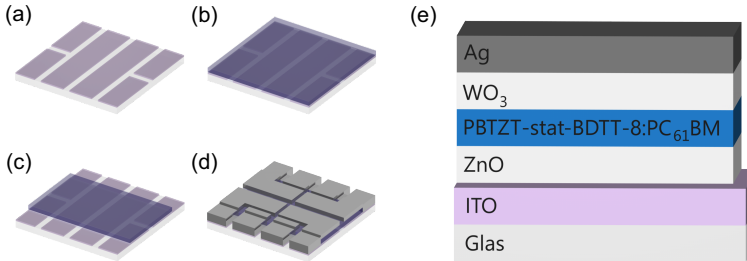


Abbildung 7.1: Layout und Architektur der Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Kathode, (b) Auftragung von ZnO und PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM per Rotations- oder Meniskusbeschichtung sowie Vakuumsublimation oder Meniskusbeschichtung von WO<sub>3</sub>, (c) Freilegen der ITO Kontakte, (d) Vakuumsublimation der Silberanode und (e) Architektur der WO<sub>3</sub>-Solarzellen.

## Optischer Abstandshalter

Das räumliche Absorptionsprofil in opaken organischen Solarzellen ist von Dünnschichtinterferenzen bestimmt und kann insbesondere in der photoaktiven Schicht durch die Dicke der Zwischenschichten beeinflusst werden. Somit kann es auch bei konstanter Schichtdicke des Absorbers zu einer Steigerung der freien Ladungsträgergeneration kommen (siehe Kapitel 2.5.4). Das Donatorpolymer PBTZT-stat-BDTT-8 bietet eine gute Photo- und Luftstabilität und kann deshalb wie alle Zwischenschichten an Luft prozessiert werden. Weiterhin zeigt es eine ausreichende Beweglichkeit der freien Ladungsträger in der Absorberschicht und ermöglicht dadurch auch für Schichtdicken  $> 200 \text{ nm}$  effiziente Solarzellen [68,312,322]. Die WO<sub>3</sub>-Zwischenschicht wird in den folgenden Untersuchungen als optischer Abstandshalter eingesetzt.

Als Ausgangspunkt der Optimierung der Absorption in der photoaktiven Schicht wurden die Reflexionsspektren opaker organischer Solarzellen mit

unterschiedlichen  $\text{WO}_3$ -Schichtdicken simuliert (Abbildung 7.2a). Dabei ergab sich ein Minimum der Reflexion im Spektralbereich der Hauptabsorption der photoaktiven Schicht zwischen 500 und 670 nm bei einer  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke von 40 nm. Die Reflexionsspektren der realen Bauteile mit aufgeschleuderter Absorberschicht und vakuumsublimierter  $\text{WO}_3$ -Schicht zeigen hingegen ausgeprägtere Unterschiede in den Intensitäten der Reflexionsgrade und eine stetige Abnahme mit zunehmender  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke ohne ein Minimum im untersuchten Schichtdickenbereich (Abbildung 7.2b). Diese Diskrepanz lässt sich möglicherweise auf die in der Simulation idealisierte Annahme einer räumlich isotropen Verteilung von Akzeptor- und Donormolekülen in der photoaktiven Schicht zurückführen, während für reale PBTZT-stat-BDTP-8:PC<sub>61</sub>BM-Schichten von einer vertikalen Phasenseparation auszugehen ist [68] und damit nicht allein die Verschiebung der Absorptionsmaxima in die photoaktive Schicht, sondern auch die genauen räumlichen Positionen der Maxima entscheidend sind.

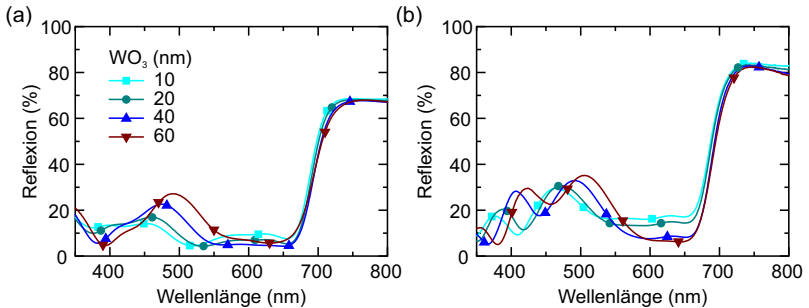


Abbildung 7.2: (a) Simulierte und (b) gemessene Reflexion der organischen Solarzellen in Abhängigkeit von der  $\text{WO}_3$ -Zwischenschichtdicke.

Dass die erhöhte Absorption in der photoaktiven Schicht stattfindet, zeigen die  $j$ - $U$ -Kennlinien der organischen Solarzellen in Abbildung 7.3a mit den elektrischen Kenngrößen in Tabelle 7.1 und die zugehörigen externen Quanteneffizienzen in Abbildung 7.3b.

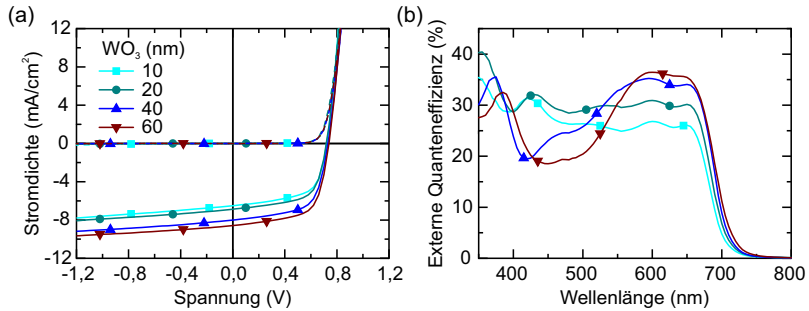


Abbildung 7.3: (a) j-U-Kennlinien (Mittelwerte) und (b) externe Quanteneffizienzen der organischen Referenzsolarzellen in Abhängigkeit von der  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke. Der Absorber wurde per Rotationsbeschichtung aufgetragen und das  $\text{WO}_3$  vakuumsublimiert.

$\text{WO}_3$ (nm)	$j_{\text{SC}}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$U_{\text{OC}}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)
10	$6,5 \pm 0,3$	$721 \pm 4$	$62 \pm 1$	$2,9 \pm 0,2$
20	$6,9 \pm 0,2$	$718 \pm 7$	$63 \pm 1$	$3,1 \pm 0,1$
40	$8,0 \pm 0,1$	$730 \pm 4$	$63 \pm 1$	$3,7 \pm 0,2$
60	$8,6 \pm 0,1$	$738 \pm 3$	$64 \pm 1$	$4,1 \pm 0,1$

Tabelle 7.1: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen (Mittelwerte und Standardabweichungen) mit aufgeschleudertem PBTZT-stat-BDIT-8:PC<sub>61</sub>BM-Absorber und sublimiertem  $\text{WO}_3$  unterschiedlicher Schichtdicke als anodenseitige Zwischenschicht.

Eine homogene Bedeckung der photoaktiven Schicht und damit die Selektivität der Anode ist schon bei einer  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke von 10 nm gegeben. Sowohl die Leerlaufspannungen als auch die Füllfaktoren bleiben für alle Schichtdicken nahezu konstant mit nur einer kleinen Zunahme von  $U_{\text{OC}} = 721$  mV bzw.  $\text{FF} = 62\%$  für 10 nm auf  $U_{\text{OC}} = 738$  mV bzw.  $\text{FF} = 64\%$  für 60 nm. Die vertikale Leitfähigkeit der  $\text{WO}_3$ -Schicht ist dabei ausreichend, um den Einfluss der Schichtdicke auf den Serienwiderstand der Solarzelle vernachlässigen zu können. Die Kurzschlussstromdichte hingegen nimmt proportional zur Abnahme der Reflexion und zur Zunahme der

EQE zwischen 500 und 670 nm mit zunehmender  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke von  $6,5 \text{ mA/cm}^2$  auf  $8,6 \text{ mA/cm}^2$  zu und damit auch der Wirkungsgrad von 2,9 % auf 4,1 %.

Beim Übergang auf die produktionsnahe Meniskusbeschichtung des Absorbers und aller Zwischenschichten bleibt der beobachtete Trend bestehen. Die elektrischen Kenngrößen und j-U-Kennlinien sind in Tabelle 7.2 und Abbildung 7.4 zusammengefasst. Die Applikation der photoaktiven Schicht ist dabei auf eine makroskopisch homogene Schichtdicke von 200 nm optimiert. Die Schicht weist, wie auf dem Foto in Abbildung 7.4 zu sehen ist, noch mikroskopische Defekte und Agglomerate auf, was zu einer hohen Kurzschlussneigung der Solarzellen ohne anodenseitige Zwischenschicht führt (Kennlinien nicht gezeigt). Dadurch genügt eine aufgedampfte 10 nm  $\text{WO}_3$ -Schicht, trotz ihrer Homogenität, nicht mehr für eine defektfreie Abdeckung der photoaktiven Schicht, wie die reduzierten Kenngrößen von  $\text{FF} = 58 \%$  und  $U_{\text{OC}} = 686 \text{ mV}$  zeigen. Die dickeren  $\text{WO}_3$ -Schichten, basierend auf dem  $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Präkursor, sorgen wiederum für eine bessere Abdeckung und Passivierung der Defekte des Absorbers. Die Varianzen der Kenngrößen der Bauteile nehmen aufgrund der geringeren Homogenität der Schichten bei der Flüssigprozessierung auf dem Absorber aber zu.

$\text{WO}_3$ (nm)	$j_{\text{sc}}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$U_{\text{OC}}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)
10 (Subl.)	$6,6 \pm 0,2$	$686 \pm 12$	$58 \pm 1$	$2,6 \pm 0,1$
20 (Sol-Gel)	$6,8 \pm 0,1$	$694 \pm 10$	$57 \pm 3$	$2,7 \pm 0,2$
40 (Sol-Gel)	$8,9 \pm 0,2$	$712 \pm 8$	$60 \pm 3$	$3,8 \pm 0,2$
60 (Sol-Gel)	$9,5 \pm 0,1$	$741 \pm 5$	$62 \pm 1$	$4,4 \pm 0,1$

Tabelle 7.2: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen (Mittelwerte und Standardabweichungen) mit  $\text{WO}_3$  unterschiedlicher Schichtdicke als anodenseitige Zwischenschicht. Der Absorber und das per Sol-Gel-Verfahren hergestellte  $\text{WO}_3$  (20, 40, 60 nm) wurden per Meniskusbeschichtung appliziert oder für 10 nm vakuumsublimiert.

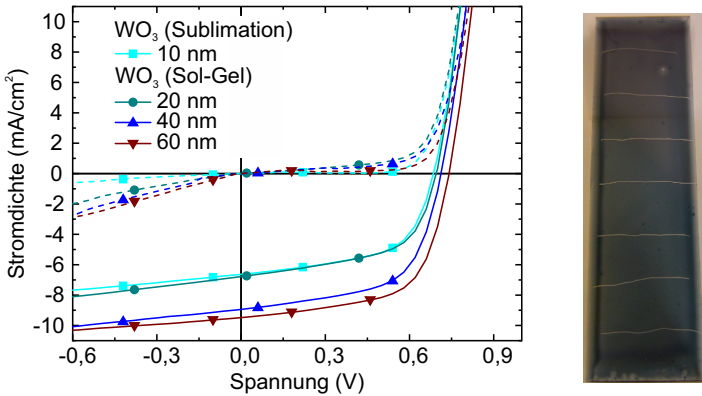


Abbildung 7.4: j-U-Kennlinien (Mittelwerte) der Solarzellen mit meniskusbeschichtetem Absorber und vakuumsublimiertem (10 nm) oder per Sol-Gel-Verfahren aus  $W(OEt)_5$  hergestelltem (20, 40, 60 nm)  $WO_3$  sowie ein Foto des Absorbers (Kratzer rühren von der nachträglichen Schichtdickenmessung her).

Die thermische Belastung der Solarzellen durch die Solarsimulatorbeleuchtung und die elektrischen Feldspitzen an den Defekten führen zu einer statistisch gehäuften Abnahme der elektrischen Kenngrößen bei wiederholter Messung in Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke, wie aus Abbildung 7.5 ersichtlich. Dies resultiert aus der Abnahme der Parallelwiderstände der Solarzellen, wie die Dunkelkennlinien, die zeitlich direkt nach der ersten Hellkennlinienmessung aufgenommen werden, in Sperrichtung zeigen. Die Füllfaktoren und Leerlaufspannungen der Solarzellen sind von den erhöhten Rekombinationsverlusten durch die geringen Parallelwiderstände direkt betroffen. Je dicker die  $WO_3$ -Schicht, desto geringer ist das elektrische Feld über der photoaktiven Schicht durch die von außen angelegte Spannung bei der Messung und damit die Durchbruchneigung der Solarzelle. Auch durch die bessere Passivierung der Defekte in der photoaktiven Schicht nehmen die Varianzen der Kenngrößen bis zu einer  $WO_3$ -Schichtdicke von 40 nm ab. Konträr dazu nehmen die Varianzen der Kenngrößen bei Solarzellen mit einer 60 nm dicken  $WO_3$ -Schicht wieder zu.



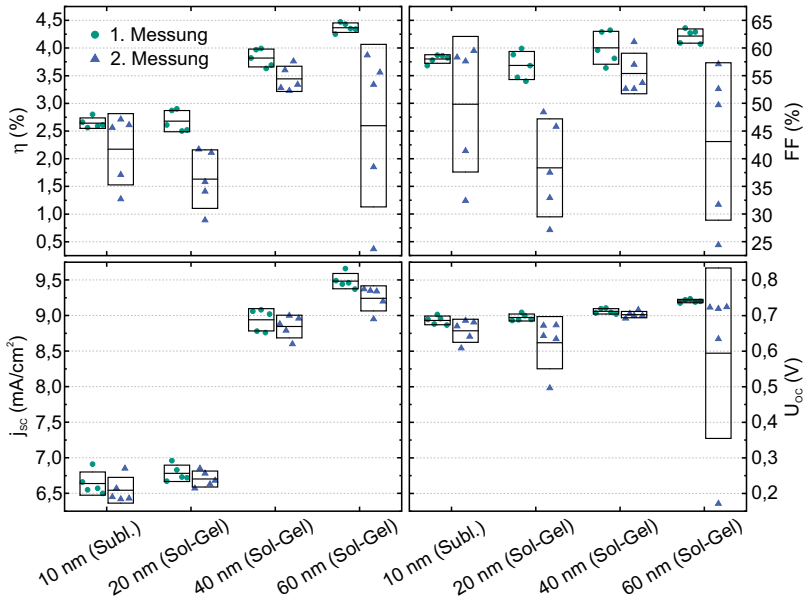


Abbildung 7.5: Elektrische Kenngrößen der fünf besten Solarzellen jeder  $\text{WO}_3$ -Schichtdicke nach der ersten (grüne Kreise) und nach der zweiten Messung (blaue Dreiecke). Die Balken entsprechen den Mittelwerten und die Boxen den Standardabweichungen. Der Absorber und das per Sol-Gel-Verfahren hergestellte  $\text{WO}_3$  (20, 40, 60 nm) wurden per Meniskusbeschichtung appliziert bzw. die 10 nm  $\text{WO}_3$  vakuumsublimiert.

Die mikroskopische Betrachtung der 60 nm dicken  $\text{WO}_3$ -Schicht auf der photoaktiven Schicht in Abbildung 7.6 bietet einen Hinweis auf einen zweiten Effekt, der die Stabilität der Solarzellen beeinflusst. Sobald die Umgebungstemperatur  $50^\circ\text{C}$  überschreitet, bilden sich, ausgehend von lokalen Defekten, Risse in der  $\text{WO}_3$ -Schicht mit einer bevorzugten Ausbreitung in der ursprünglichen Applikationsrichtung. Die Risse nehmen mit weiter steigenden Temperaturen in Anzahl und Intensität zu. Dieses Verhalten tritt auch für 40 nm dicke Schichten auf, setzt hier aber erst bei etwa  $60^\circ\text{C}$  ein. Für Schichtdicken unterhalb 20 nm ist hingegen keine Rissbildung zu beobachten, was die gute Stabilität von Bauteilen mit Zwischen-

schichten aus  $\text{WO}_3$ -Präkursoren erklärt, die alle unter dieser Schichtdicke blieben [192, 202, 203]. Die einzige Untersuchung in der Literatur, die vergleichbare Schichtdicken verwendet und zeitlich während diesen Untersuchungen veröffentlicht wurde, beschreibt eine ähnliche Rissbildung von  $\text{WO}_3$  aus aufgeschleuderten  $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Lösungen [204]. Diese Schichten zeigen aber keine Vorzugsrichtung der Risse, was auch auf einen Einfluss der Beschichtungsmethode schließen lässt.

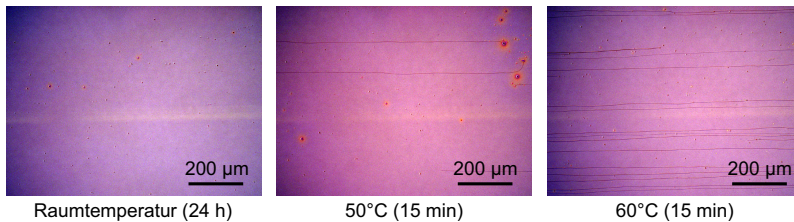


Abbildung 7.6: Aufrichtmikroskop-Aufnahmen der Rissbildung einer  $\text{WO}_3$ -Schicht (60 nm) aus  $\text{W}(\text{OEt})_5$  unter thermischer Belastung. Erste Risse sind bereits ab 50 °C zu beobachten.

Die Untersuchung der Topografie der  $\text{WO}_3$ -Schicht mit dem AFM (Abbildung 7.7) zeigt eine Risstiefe in der Größenordnung der Schichtdicke bei einer ansonsten sehr homogenen und geschlossenen Oberfläche. In der Literatur wird die Neigung von Präkursoren mit vielen funktionellen Gruppen pro Molekül zu einer Steppenläufern ähnelnden, verzweigten Gelstruktur beschrieben [320].  $\text{W}(\text{OEt})_5$  mit fünf funktionellen Ethoxygruppen pro Molekül erfüllt diese Bedingung. Die schnelle Trocknung der Schicht während der Rotations- oder Meniskusbeschichtung könnte wiederum zu einer deutlich beschleunigten Umsetzung der  $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Moleküle an der Oberfläche der Schicht mit dem Wasser aus der Atmosphäre zu  $\text{WO}_3$  führen, das eine gas- oder zumindest lösungsmitteldichte Barriere für darunterliegende Moleküle darstellt. Dadurch setzt sich der Präkursor unterhalb der Oberfläche nur langsam um und es bildet sich ein poröses  $\text{WO}_3$ -Netzwerk aus. Durch thermisch induzierte Spannungen wird das Entweichen von Lösungs-

mittel und flüchtigen Nebenprodukten der Umsetzung begünstigt, die zu einer Rissbildung in der dichten Oberfläche führen. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Silikaten aus Alkoxid-Präkursoren beobachtet [320].

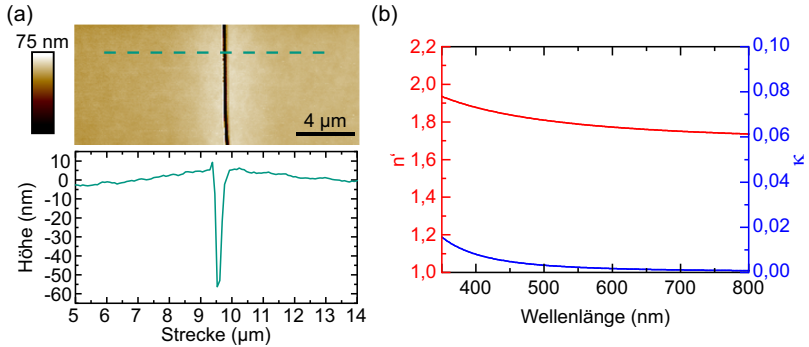


Abbildung 7.7: (a) AFM-Aufnahme der Topografie eines Risses mit zugehörigem Tiefenprofil (60 nm  $\text{WO}_3$ -Schicht). (b) Brechungsindex einer  $\text{WO}_3$ -Schicht hergestellt aus  $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Präkursor.

Die Porosität der  $\text{WO}_3$ -Schicht aus  $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Lösung lässt sich über die Lorentz–Lorenz Gleichung

$$V_{\text{WO}_3} = \frac{(n_{\text{Schicht}}^2 - 1)(n_{\text{WO}_3}^2 + 2)}{(n_{\text{WO}_3}^2 - 1)(n_{\text{Schicht}}^2 + 2)} \quad (7.1)$$

abschätzen [41, 320] und ergibt eine Porosität von 20 %. Dabei wird der reale Brechungsindex von aufgedampftem  $\text{WO}_3$  bei 600 nm von  $n'_{\text{WO}_3} = 2,1$  [323] als Referenz für eine nicht poröse Schicht verwendet und mit dem Wert der dicken, aus  $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Präkursor hergestellten,  $\text{WO}_3$ -Schicht von  $n'_{\text{Schicht}} = 1,8$  (Abbildung 7.7b) verglichen. Der Extinktionskoeffizient  $\kappa(\lambda)$  der  $\text{WO}_3$ -Schicht aus  $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Lösung sowie für aufgedampftes  $\text{WO}_3$  kann dabei für Wellenlängen größer als 500 nm vernachlässigt werden. Da die Schichten für die Ellipsometer-Messung auf Glas anstatt auf der Absorberschicht appliziert wurden, muss die Benetzung auf dem Substrat nicht notwendigerweise identisch sein. Weiterhin dauert die Messung an Luft

mehrere Stunden, wodurch eine Änderung der Morphologie der Schicht durch Alterung nicht ausgeschlossen ist. Deshalb sollte die Abschätzung der Nanoposität der dicken, flüssigprozessierten  $\text{WO}_3$ -Schicht über die Ellipsometer-Messung nur als grober Richtwert angesehen werden.

Wolframtrioxid aus einem Sol-Gel-Prozess ist grundsätzlich von seiner Austrittsarbeit ( $\Phi_{\text{WO}_3, \text{Sol-Gel}} = 5,1 \text{ eV}$ ) als auch seinen optischen Eigenschaften als flüssigprozessierte, anodenseitige Zwischenschicht geeignet. Bei der Prozessierung dickerer  $\text{WO}_3$ -Schichten ( $d > 20 \text{ nm}$ ), wie sie für raue oder defektbehaftete photoaktive Schichten nötig sind, führen thermisch induzierte Spannungen in der  $\text{WO}_3$ -Schicht zu Rissbildung und damit einhergehend zu einer Abnahme der Passivierung von lokalen Kurzschlüssen oder der energetischen Entkopplung der Energieniveaus von Elektrode und Absorber. Dünne Schichten ( $d < 20 \text{ nm}$ ) auf glatten, defektarmen Oberflächen bieten hingegen nachweislich eine luft- und photostabile flüssigprozessierte Alternative zu PEDOT:PSS [192,202,203]. Die Zugabe von Weichmachern in die Metall-Alkoxid-Lösung oder die Verwendung von Lösungsmittelmischungen sowie eine bessere Kontrolle der atmosphärischen Bedingungen während der Applikation und Trocknung der Schicht könnten die Rissbildung minimieren, waren aber unter den wenig automatisierten Laborbedingungen in dieser Arbeit nicht zu gewährleisten oder erfordern massenproduktionsferne Methoden [320].

## 7.2 Wolframoxid-Nanopartikel

Eine weitere Möglichkeit zur Abscheidung von Wolframoxid aus der Flüssigphase bieten Wolframoxid-Nanopartikel ( $\text{WO}_{3-x}\text{-NP}$ ), die u. a. über Flamensprühpyrolyse [324] oder Fällungsreaktionen mit [325, 326] oder ohne [327] oberflächenaktive Zusätze erzeugt werden und in für die Applikation günstigen Lösungsmitteln redispersiert werden. Die Nanopartikelgröße ist mit ca. 5 nm auch ohne thermisches Sintern als anodenseitige Zwischenschicht geeignet [318, 319]. In diesem Kapitel werden substöchiometrische

WO<sub>3-x</sub>-NP aus einer nicht proprietären Syntheseroute ohne oberflächenaktive Zusätze auf ihre Eignung als thermisch nicht nachbehandelte Zwischenschicht in organischen Solarzellen untersucht.<sup>1</sup>

Die Solarzellen-Architektur zur Untersuchung der WO<sub>3-x</sub>-NP als Zwischenschicht ist in Abbildung 7.8 und das Layout in Kapitel 7.1 gezeigt. Die Prozessierung erfolgte unter der Stickstoffatmosphäre einer Glovebox. Die in einem Massenanteil von 1,75 % in Isopropanol dispergierten WO<sub>3-x</sub>-NP wurden im Volumenverhältnis 1:4 mit Isopropanol weiter verdünnt und mit 4000 U/min für 60 s aufgeschleudert ( $d = 10$  nm) und zum Teil für 10 min bei 120 °C ausgeheizt. Die Beschreibung der Syntheseroute der WO<sub>3-x</sub>-NP ist in [327] zu finden. Das Donatorpolymer Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) (1-Material Inc.,  $M_w = 125$  kg/mol, Polydispersität  $\bar{D} = 2,5$ ) wurde zu  $c_m = 10$  mg/ml in *o*-Xylol zusammen mit PC<sub>71</sub>BM im Massenverhältnis 1:1,5 ( $c_m = 25$  mg/ml) gelöst und 2 Vol.% *p*-Anisaldehyd als Additiv zugegeben. Der Absorber wurde mit 1500 U/min für 60 s aufgeschleudert und bei 60 °C für 20 min getrocknet ( $d = 80$  nm). Als Kathode wurden 20 nm Calcium und 100 nm Silber mit einer Schattensmaske aufgedampft.

Die *j*-U-Kennlinie der Solarzelle ohne Zwischenschicht in Abbildung 7.8 zeigt eine geringe Selektivität der Anode und ist, wie an dem geringen Parallelwiderstand  $r_p$  in Sperrichtung zu sehen ist, von lokalen Kurzschlüssen in der photoaktiven Schicht geprägt. Dies spiegelt sich in einem geringen Füllfaktor von 41 %, einer Leerlaufspannung von  $U_{OC} = 670$  mV und einer  $j_{SC} = 13,5$  mA/cm<sup>2</sup> wider ( $\eta = 3,7$  %). Die WO<sub>3-x</sub>-NP-Zwischenschicht passiviert die Kurzschlüsse und die Selektivität der Anode ( $\Phi_{WO_3-x-NP} = 5,3$  eV) wird verbessert. Der Füllfaktor und die Leerlaufspannung steigen auf 66 % bzw. 730 mV an bei einer leicht reduzierten  $j_{SC} = 13,1$  mA/cm<sup>2</sup> ( $\eta = 6,3$  %). Die Schicht benötigt keinen zusätzlichen thermischen Sinterschritt, wie

<sup>1</sup> Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits in [327] veröffentlicht. Die WO<sub>3-x</sub>-NP wurden in der Arbeitsgruppe von Professor Feldmann am KIT synthetisiert.

die nahezu unveränderten Kenngrößen von  $FF=67\%$ ,  $U_{OC}=720\text{ mV}$  und  $j_{SC}=13,4\text{ mA/cm}^2$  ( $\eta=6,4\%$ ) nach einem Ausheizschritt von 10 min bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen.

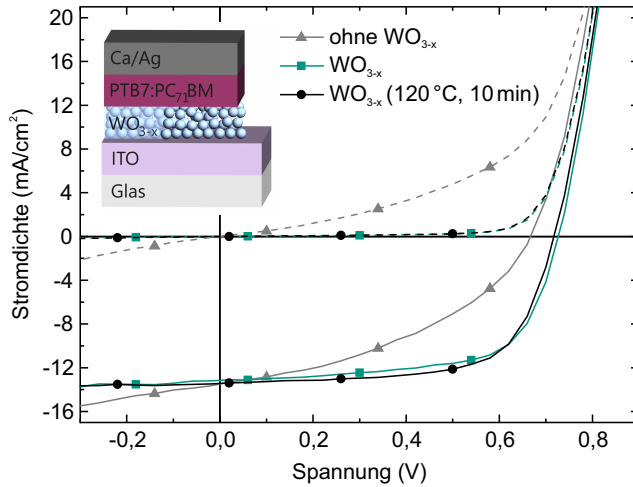


Abbildung 7.8: j-U-Kennlinien der Solarzellen ohne und mit  $\text{WO}_{3-x}$ -NP-Schicht als anodenseitige Zwischenschicht. Adaptiert aus [327], Elsevier, Copyright 2017.

## 8 Flüssigprozessierte semitransparente Solarzellen

*In diesem Kapitel wird eine Architektur für mechanisch flexible Solarzellen entwickelt, in der alle funktionalen Schichten inklusive der Elektroden aus nicht-chlorierten Lösungsmitteln abgeschieden werden ohne die Notwendigkeit von makroskopischen, opaken Leitungsnetzwerken. Dadurch kann ein visuell homogener semitransparenter Eindruck der Solarzellen auf großer Fläche gewährleistet werden, bei gleichzeitig vollständiger Druckbarkeit und somit kostengünstiger Herstellung in Rolle-zu-Rolle-Verfahren.<sup>1</sup>*

### Stand der Technik

Organische Solarzellen lassen sich potentiell kostengünstig und vollständig flüssigprozessiert in Rolle-zu-Rolle-Verfahren herstellen. Dafür müssen aber auch die Referenzelektroden aus ITO auf Glas und vakuumsublimiertem Silber ersetzt werden [328–330]. Als flüssigprozessierte Alternativen wurden bereits Metalltinten [128, 331–334], Metallgitter [335], Silbernanodrähte (AgNW) [336–338], hochleitfähige Polymere [161, 337] oder hybride Varianten der zuvor genannten Systeme [328, 339–342] untersucht. Dabei wurden aber nur selten beide Elektroden gleichzeitig durch flüssigprozessierte Varianten ersetzt [333, 337, 343, 344] oder eine aktive Solarzellenfläche  $> 1 \text{ cm}^2$  [328, 341, 345, 346] verwendet, welche als kritische Untergrenze für die prinzipielle Hochskalierbarkeit der Laborsolarzellen-Architekturen und -Prozesse angesehen wird [329, 330]. Der Einfluss des

---

<sup>1</sup> Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits teilweise in [111] veröffentlicht.

Serienwiderstands  $r_s$  lässt sich für kleine Solarzellenflächen meist vernachlässigen, wird aber bei großen Solarzellen und -modulen ein bestimmender Faktor für den Wirkungsgrad [118, 347–350]. Zur Minimierung des Serienwiderstands wurden bisher zusätzlich makroskopische, opake Leitungsnetzwerke appliziert, wodurch die flächige Semitransparenz der organischen Solarzellen eingeschränkt wurde.

In dieser Arbeit wurden deshalb hybride, flüssigprozessierte Elektroden-systeme auf mechanisch flexiblen Polyethylenterephthalat (PET)-Substraten entwickelt. Sie basieren auf hochleitfähigen PEDOT:PSS-Formulierungen in Kombination mit mikroskopischen Silbergittern oder AgNW mit ausreichender Leitfähigkeit, um auch bei größeren aktiven Flächen auf unterstützende Leitungsnetzwerke verzichten zu können. Ihre Anwendbarkeit konnte in einer vollständig flüssigprozessierten Solarzellen-Architektur unter Verwendung von ausschließlich nicht-chlorierten Lösungsmitteln und druckkompatiblen Beschichtungsverfahren unter Beweis gestellt werden.

## 8.1 Optimierung des Absorbers

Um die Defektdichte in der photoaktiven Schicht beim großflächigen Druck gering zu halten, sind meist Schichtdicken von über 300 nm ohne nennenswerte Wirkungsgradverluste der Solarzelle notwendig. Derzeit erfüllen nur wenige organische Absorbermaterialien diese Anforderung aufgrund der geringen Beweglichkeiten in den meisten organischen Halbleitern (siehe Kapitel 2.4). Eine mögliche Mischung ist Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-*alt*-(3,3''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophen-5,5''''-diyl)] (PffBT4T-2OD, Abbildung 8.1a) mit verschiedenen Fulleren-Derivaten. Wirkungsgrade von über 10 % wurden aus chlorierten Lösungsmittelgemischen erzielt [69, 351]. Eine ökologisch verträglichere Abscheidung aus *o*-Xylol mit dem Additiv *p*-Anisaldehyd ermöglicht ähnliche Wirkungsgrade mit verbesserten Trocknungsparametern [105]. Eine effiziente Absorbermorphologie stellt sich für PffBT4T-2OD:Fuller-



ren-Derivat-Lösungen nur bei Prozessierung bei erhöhten Temperaturen nahe der Löslichkeitsgrenze ein [69, 351, 352]. Aus der Literatur ist bekannt, dass Mischungen von Fulleren-Derivaten sowohl die Stabilität als auch den Wirkungsgrad organischer Solarzellen positiv beeinflussen können [353–355]. Deshalb wurde vorab die Anwendbarkeit dieses Konzepts auf den PffBT4T-2OD-Absorber untersucht.

Die Optimierung der Absorbermischung erfolgte mit dem Layout der Solarzellen aus Kapitel 5 und der Architektur nach Abbildung 8.1b.<sup>2</sup> Die Prozessierung fand unter Stickstoffatmosphäre statt. Als kathodenseitige Zwischenschicht wurden ZnO-Nanopartikel in Isopropanol (Avantama AG, 1 % Massenanteil) mit 4000 U/min für 30 s aufgeschleudert und bei 80 °C für 10 min ausgeheizt. PffBT4T-2OD (1-Material Inc.,  $M_w = 100$  kg/mol, Polydispersität  $\bar{D} = 2,5$ ) als Donator wurde zu  $c_m = 9$  mg/ml in *o*-Xylol zusammen mit PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM in den Massenverhältnissen 1,00:1,20:0,00 bzw. 1,00:1,14:0,06 oder 1,00:0,00:1,20 ( $c_m = 19,8$  mg/ml) gelöst. Dabei konnte die Mischfulleren-Lösung sowohl bei geringeren Temperaturen gelagert (85 °C statt 110 °C) als auch nach Zugabe von 2 Vol.% *p*-Anisaldehyd als Additiv verarbeitet werden (85 °C statt 98 °C). Die Lösungen wurden auf das 80 °C warme Substrat mit 800 U/min für 120 s aufgeschleudert und anschließend 5 min bei 80 °C ausgeheizt. Auf den 280 nm dicken Absorber wurden 10 nm MoO<sub>3</sub> und 110 nm Silber vakuumsublimiert.

Die geringere Lagerungs- und Applikationstemperatur der ternären Absorbergemisch-Lösung resultiert aus einer größeren Löslichkeit im Vergleich zu den binären Mischungen. Dies manifestiert sich in einer geringeren Viskosität der Lösung und damit einhergehend besseren Verteilung auf dem Substrat, wodurch die Prozessierung erleichtert wird. Wahrscheinlich ist die Erhöhung der Entropie des ternären Gemischs dafür verantwortlich, dass die bekannte bereits in der Lösung stattfindende Aggregatbildung von PffBT4T-2OD zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird [354, 357].

<sup>2</sup> Die Absorberoptimierung wurde von D. Landerer vorgenommen (siehe auch [356]).

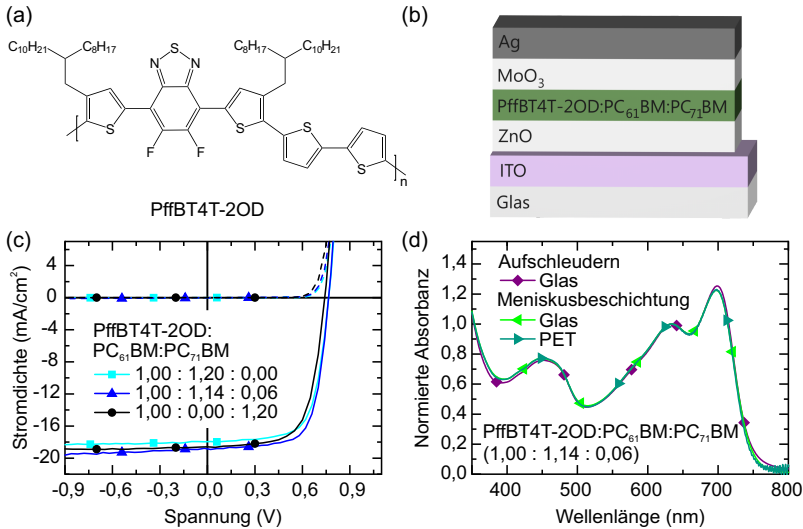


Abbildung 8.1: (a) Strukturformel des Donatorpolymers PffBT4T-2OD; (b) für die Absorbergemischoptimierung benutzte Solarzellen-Architektur mit (c) den zugehörigen j-U-Kennlinien; (d) normierte Absorbanzspektren der Absorbermischung mit höchstem Wirkungsgrad in Abhängigkeit des Applikationsverfahrens und Substrats.

In Abbildung 8.1c sind die j-U-Kennlinien der Solarzellen mit der ternären Absorbermischung PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM (1,00:1,14:0,06) im Vergleich zu den binären Mischungen gleicher Schichtdicke aufgetragen. In Tabelle 8.1 sind die zugehörigen elektrischen Kenngrößen aufgeführt. Die ternäre Absorbermischung erreicht einen Wirkungsgrad von bis zu 10,2 % und übertrifft damit beide binären Mischungen, indem sie bei einem leicht verbesserten Füllfaktor von 70 % sowohl mit U<sub>OC</sub> = 765 mV die höhere Leerlaufspannung des binären PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM-Gemischs als auch mit j<sub>SC</sub> = 18,8 mA/cm<sup>2</sup> die größere Kurzschlussstromdichte des binären PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM-Gemischs aufweist.

Auch eine Änderung des Beschichtungsverfahrens von Aufschleudern zu Meniskusbeschichtung oder ein Wechsel des Substrats von Glas auf PET

verändern bei jeweils optimierter Prozessierung die resultierende Absorption der ternären Absorbermischung nahezu nicht. Aus den normierten Absorbanzspektren der Schichten in Abbildung 8.1d wird ersichtlich, dass das Intensitätsverhältnis des vibronischen Übergangs 0-1 bei 640 nm im Vergleich zum 0-0 Übergang bei 700 nm nahezu identisch bleibt, was auf eine unverändert planare Aggregatbildung der PffBT4T-2OD-Hauptketten hindeutet und damit auch bei einer eventuell anderen Ausrichtung des Polymers zum Substrat ähnliche Wirkungsgrade der Solarzellen ermöglicht [69, 352].

PffBT4T-2OD: PC <sub>61</sub> BM:PC <sub>71</sub> BM	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$r_S$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
1,00 : 1,20 : 0,00	17,9 ± 0,1	766 ± 4	69 ± 1	9,4 (9,5) ± 0,1	2,1 ± 0,1
1,00 : 1,14 : 0,06	18,8 ± 0,5	765 ± 3	70 ± 2	10,1 (10,2) ± 0,1	2,0 ± 0,2
1,00 : 0,00 : 1,20	18,6 ± 0,2	741 ± 2	67 ± 1	9,2 (9,4) ± 0,1	2,2 ± 0,2

Tabelle 8.1: Elektrische Kenngrößen (Mittelwerte und Standardabweichungen) der Solarzellen in Abhängigkeit von der Absorbermischung (besten Wirkungsgrad in Klammern).

## 8.2 Semitransparente Elektroden

Der Serienwiderstand  $r_S$  bestimmt maßgeblich den lateralen Ladungsträgertransport in organischen Solarzellen und -modulen und hat direkten Einfluss auf den Füllfaktor und Wirkungsgrad (siehe Kapitel 2.5.1). Geringe Flächenwiderstände der Elektroden bei gleichzeitig möglichst großer Transparenz erlauben es, den Photostrom und den Füllfaktor zu maximieren. Falls dabei auf ein opakes, makroskopisches Leitungsnetzwerk verzichtet werden kann, wird auch das homogene Erscheinungsbild der semitransparenten Solarzellen nicht geschmälert.

### 8.2.1 Mikro-Silbergitter/PEDOT:PSS

Als Substrate kamen vorstrukturierte Mikro-Silbergitter auf PET zum Einsatz (AgPET; PolyTC®, PolyIC GmbH & Co. KG). Dabei handelt es sich um ein Rolle-zu-Rolle gedrucktes, rhombisches Silbergitter bestehend aus 10  $\mu\text{m}$  breiten und nur 40 nm hohen Silberlinien mit einer Diagonalenlänge von 300  $\mu\text{m}$  (Abbildung 8.2). Dadurch wird ca. 9 % des PET-Substrats mit Silber bedeckt und es ergibt sich eine sichtbare Transmission von 81 %. Um eine flächige Leitfähigkeit zu erhalten, werden die Zwischenräume mit einer 110 nm dicken Schicht der leitfähigen PEDOT:PSS-Formulierung CLEVIOS™ F HC Solar (FHC) ( $\sigma \approx 500 \text{ S/cm}$ ) überdeckt. Dazu wurden die AgPET-Substrate zuerst im Ultraschallbad für jeweils 10 min mit Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend mit einer Stickstoffpistole getrocknet. Um die Prozessierung zu erleichtern, wurden die Substrate auf einem identisch gereinigten Glasträger mit flächig verteiltem 2-Ethylhexylacetat durch Kapillarkräfte fixiert. Das FHC wurde mit einem 0,45  $\mu\text{m}$  PVDF-Spritzenfilter gefiltert und im Volumenverhältnis 1:1:1,5 mit Isopropanol und Reinstwasser verdünnt. Die Meniskusbeschichtung erfolgte an Luft bei 55 °C mit einer Spalthöhe von 200  $\mu\text{m}$  ( $V_{\text{Lsg}} = 150 \mu\text{l}$ ) und einer exponentiell abnehmenden Applikationsgeschwindigkeit von 20 auf 17 mm/s. Anschließend wurde das Substrat samt Glasträger für 10 min bei 100 °C ausgeheizt.

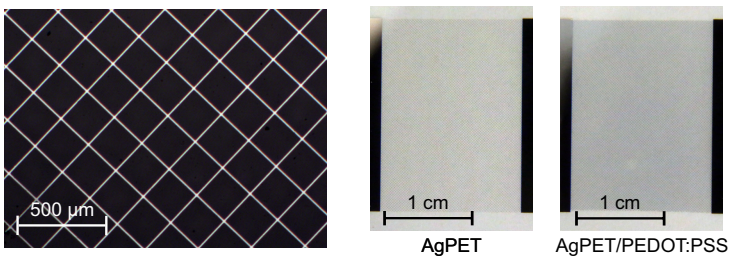


Abbildung 8.2: Auflichtmikroskop-Aufnahme der AgPET-Elektrode sowie ein Foto ohne und mit leitfähiger PEDOT:PSS-Schicht.

Bei nahezu gleichbleibendem Flächenwiderstand reduziert sich  $T_{\text{vis}}$  mit der FHC-Schicht geringfügig auf 79 %. Dieser Wert ist mit der sichtbaren Transmission von ITO auf PET ( $T_{\text{vis}} = 81 \%$ ,  $R_{\square} = 60 \Omega/\square$ ) vergleichbar (Abbildung 8.3), wohingegen der Flächenwiderstand von AgPET oder AgPET/PEDOT:PSS mit  $16 \Omega/\square$  eher dem Flächenwiderstand von ITO auf Glas ( $T_{\text{vis}} = 89 \%$ ,  $R_{\square} = 13 \Omega/\square$ ) entspricht.

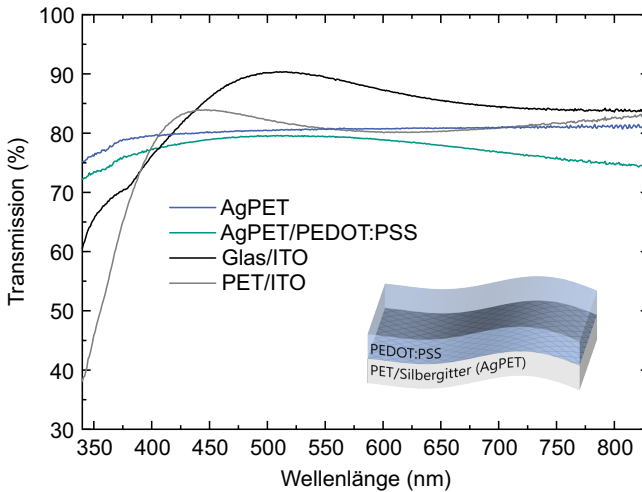


Abbildung 8.3: Transmission von AgPET, der Hybridelektrode AgPET/PEDOT:PSS sowie von ITO auf Glas oder PET. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016.

### 8.2.2 PEDOT:PSS:AgNW

Die PEDOT:PSS-Formulierung CLEVIOS<sup>TM</sup> HY E (HYE) enthält bereits dispergierte AgNW und macht damit eine sequentielle Applikation von PEDOT:PSS und Silbernanodrähten für eine flächige, hochleitfähige Elektrode überflüssig. Aus der REM-Aufnahme einer HYE-Schicht in Abbildung 8.4 wurde die durchschnittliche Länge der AgNW zu  $20 \mu\text{m}$  abgeschätzt und aus stärker vergrößerten REM-Aufnahmen der Durchmesser

zu 50 nm. Ein Aspektverhältnis von über 400 entspricht, laut Simulationen und empirischen Erkenntnissen, einem guten Kompromiss zwischen hoher Leitfähigkeit und ausreichender Transparenz [127].

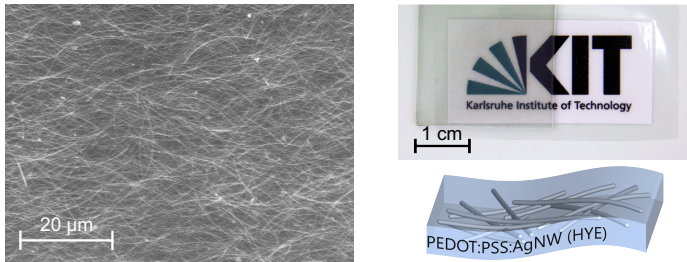


Abbildung 8.4: REM-Aufnahme und Foto der HYE-Elektrode auf Glas.

Die AgNW sind gleichmäßig in der PEDOT:PSS-Matrix verteilt und können ohne sichtbare Agglomerate appliziert werden. Um den Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der HYE-Schichtdicke zu bestimmen, wurde die ungefilterte HYE-Lösung auf Glassubstrate per Meniskusbeschichtung mit den gleichen Parametern wie für FHC aus Kapitel 8.2.1 aufgetragen und ausgeheizt. Es wurde nur die Spalthöhe zwischen 100 und 300 µm und die Applikationsgeschwindigkeit exponentiell von 10 auf 7 mm/s bzw. 20 auf 17 mm/s variiert. Dadurch konnten Schichtdicken zwischen 210 und 420 nm erreicht werden. Die zugehörigen Transmissionsspektren sind in Abbildung 8.5a zu sehen. Für Wellenlängen unter 430 nm dominieren Oberflächenplasmonen-Resonanzen der Silbernanodrähte die Absorption [126, 275, 358], während für den übrigen Spektralbereich die Absorption des PEDOT:PSS bestimmend ist. In Abbildung 8.5b ist die sichtbare Transmission zusammen mit dem jeweiligen Flächenwiderstand der HYE-Schicht über der Schichtdicke aufgetragen. Je nach Anforderung kann die Schichtdicke mehr im Hinblick auf einen geringeren Flächenwiderstand oder einer höheren Transparenz gewählt werden. In dieser Arbeit standen geringe elektrische Verluste im Vordergrund, und die Einstrahlung erfolgte durch

das AgPET-Substrat. Deswegen wurden Schichtdicken zwischen 320 und 420 nm verwendet. Eine 350 nm dicke HYE-Schicht hat dabei einen  $R_{\square}$  von  $5 \Omega/\square$  bei einer  $T_{\text{vis}}$  von immer noch 68 %. Die Leitfähigkeit von HYE-Schichten liegt mit  $\sigma \approx 5600 \text{ S/cm}$  in ähnlichen Größenordnungen wie ITO auf Glas ( $\sigma \approx 6200 \text{ S/cm}$ ). Für eine Optimierung der HYE Schichtdicke im Hinblick auf die Transparenz sei auf die nachfolgenden Untersuchungen verwiesen [313,334,359].

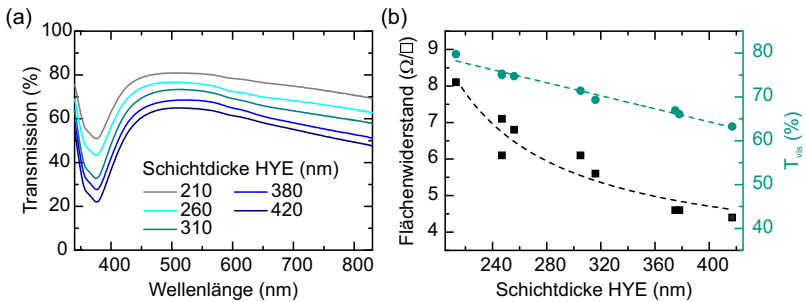


Abbildung 8.5: (a) Transmission der HYE-Elektrode auf einem Glassubstrat (Transmission ohne Substrat) sowie (b) Flächenwiderstand  $R_{\square}$  und sichtbare Transmission  $T_{\text{vis}}$  für verschiedene HYE-Schichtdicken. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016.

## 8.3 Flüssigprozessierte Solarzellen

Der optimierte Absorber (Kapitel 8.1) und die hochleitfähigen, semitransparenten Elektrodensysteme (Kapitel 8.2) erlauben die Implementierung einer vollständig flüssigprozessierten, semitransparenten Solarzellen-Architektur auf einem mechanisch flexiblen PET-Substrat. Für alle funktionalen Schichten wird die Applikation aus nicht-chlorierten Lösungsmitteln mit der druckkompatiblen Meniskusbeschichtung gewählt.

### 8.3.1 Solarzellen-Layouts und -Architektur

Für die vollständig flüssigprozessierte Solarzellen-Architektur wurden die Layouts für die Meniskusbeschichtung angepasst, um ausreichend Vorlauf für den Applikator und Fläche für die Solarzellen zu bieten. Das Layout für große Solarzellen (aktive Fläche  $> 1 \text{ cm}^2$ ,  $5\text{--}6,5 \times 22 \text{ mm}^2$ ) zur Abschätzung der Skalierbarkeit der Architektur ist in Abbildung 8.6 beschrieben. Das Layout für kleine Referenzsolarzellen (aktive Fläche  $\leq 0,1 \text{ cm}^2$ ,  $1,6\text{--}2,5 \times 4\text{--}4,7 \text{ mm}^2$ ) ist in Abbildung 8.7 beschrieben und zur Messung der j-U-Kennlinien der Solarzellen wurde der Halter aus Kapitel 4.1 eingesetzt. Die aktive Fläche ist jeweils durch den überlappenden Bereich von Kathode und Anode definiert. Die beleuchtete Fläche von großen Solarzellen wurde bei der Messung der j-U-Kennlinien zusätzlich in der Länge durch eine Schattenmaske auf 20 mm eingeschränkt, um eventuelle Ungenauigkeiten bei der Strukturierung des FHC aus der Messung zu entfernen. Die Substratgröße beträgt  $24,5 \times 37,5 \text{ mm}^2$  für das große und  $25 \times 75 \text{ mm}^2$  für das kleine Layout.

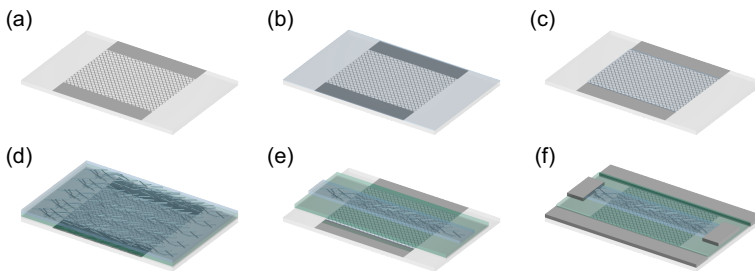


Abbildung 8.6: Layout der großen (aktive Fläche  $> 1 \text{ cm}^2$ ) flüssigprozessierten Solarzelle: (a) vorstrukturierte AgPET-Elektrode, (b) flächige Meniskusbeschichtung mit leitfähigem PEDOT:PSS, (c) PEDOT:PSS-Strukturierung mit Sägefolie, (d) flächige Meniskusbeschichtung von ZnO, Absorber und HYE, (e) Strukturierung der HYE-Elektrode mit Sägefolie sowie Freilegen der Kathode durch Entfernung des Absorbers mit einem lösungsmittelgetränkten Tupfer und (f) Verstärkung der Kontaktierungsflächen mit Silberleitlack.



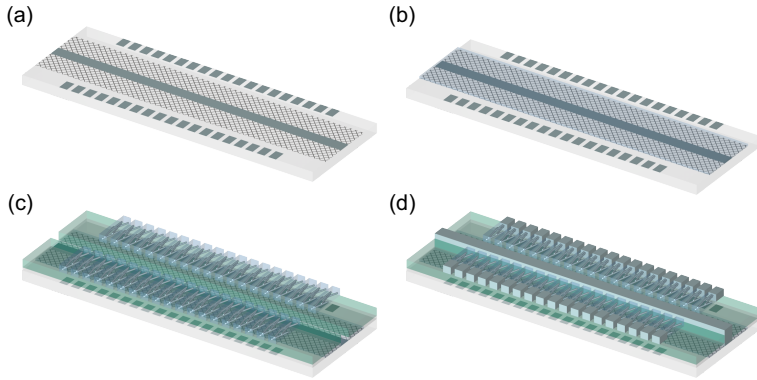


Abbildung 8.7: Layout der kleinen (aktive Fläche  $\leq 0,1 \text{ cm}^2$ ) flüssigprozessierten Solarzelle: (a) strukturierte AgPET-Elektrode, (b) Strukturierung des meniskusbeschichteten PEDOT:PSS mit Sägefolie, (c) Meniskusbeschichtung von ZnO, Absorber und HYE sowie Strukturierung der HYE-Elektrode mit Sägefolie und Freilegen der Kathode durch Entfernung des Absorbers mit einem lösungsmittelgetränkten Tupfer und (d) Verstärkung der Kontaktierungsflächen mit Silberleitlack.

Die Strukturierung der FHC-Schicht erfolgte durch gleichmäßiges Anpressen einer einseitig mit druckempfindlichem Klebstoff auf Acrylatbasis beschichteten Sägefolie (SPV 224P, Nitto Denko) auf die zu strukturierenden Flächen und anschließendem Abziehen der Folie. Die strukturierten Substrate wurden erneut fixiert (siehe Kapitel 8.2.1). Als kathodenseitige Zwischenschicht wurde eine 30 nm dicke ZnO-Schicht, hergestellt aus  $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Präkursor in Ethanol, verwendet (siehe Kapitel 5). Die Meniskusbeschichtung erfolgte bei  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Spalthöhe von  $250 \mu\text{m}$  und einer exponentiell abnehmenden Applikationsgeschwindigkeit von 30 auf  $20 \text{ mm/s}$  ( $V_{\text{Lsg}} = 100 \mu\text{l}$ ) mit einem anschließenden Ausheizen bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  für 30 s. Danach wurden die Substrate für die Applikation des Absorbers in die Stickstoffatmosphäre einer Glovebox überführt und erneut auf Glasträgern fixiert. Die Beschichtung erfolgte mit der optimierten Absorbergemischlösung (siehe Kapitel 8.1, Polymerkonzentration  $12 \text{ mg/ml}$ ,  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bei einer Heizplatten-Temperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , einer Spalthöhe von  $300 \mu\text{m}$  und

einer exponentiell zunehmenden Applikationsgeschwindigkeit von 20 auf 30 mm/s mit einem anschließenden Ausheizen bei 80 °C für 5 min ( $d = 260\text{--}300\text{ nm}$ ). Die HYE-Elektrode wurde mit den identischen Parametern wie für FHC in der Glovebox appliziert ( $d = 350\text{--}400\text{ nm}$ ). Die Strukturierung der HYE-Elektrode wurde auch mit Sägefolie durchgeführt. Die Kontakte zur Kathode wurden mit einem *o*-Xylol-getränkten Tupfer freigelegt. Die aktiven Flächen wurden unter dem Mikroskop bestimmt und betragen für große Solarzellen 106 bis 128 mm<sup>2</sup> sowie für kleine Solarzellen 6,7 bis 10 mm<sup>2</sup>. Die vollständig flüssigprozessierten Solarzellen benötigten weiterhin eine j-U-Kennlinien-Messung in Sperrrichtung, um Defekte zu passivieren [360, 361].

Die vollständige Solarzellen-Architektur ist in Abbildung 8.8a schematisch dargestellt, während in Abbildung 8.8b eine REM-Aufnahme des Querschnitts durch die Architektur zu sehen ist. Dabei ist deutlich die homogene Verteilung der AgNW in der PEDOT:PSS-Matrix zu erkennen, ohne dass es zu einem Eindringen in die Absorberschicht kommt.

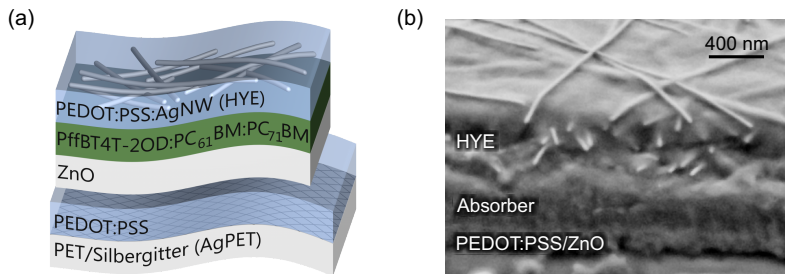


Abbildung 8.8: Vollständig flüssigprozessierte Solarzelle: (a) Architektur, (b) REM-Aufnahme des Querschnitts. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016.

### 8.3.2 Kenngrößen der Solarzellen

Die j-U-Kennlinien, externen Quanteneffizienzen und elektrischen Kenngrößen der vollständig flüssigprozessierten Solarzellen und aller Referenz-

architekturen sind in Abbildung 8.9 und Tabelle 8.2 zusammengefasst. Die Serienwiderstände  $r_s$  wurden aus den Steigungen der Dunkelkennlinien in Durchlassrichtung extrahiert.

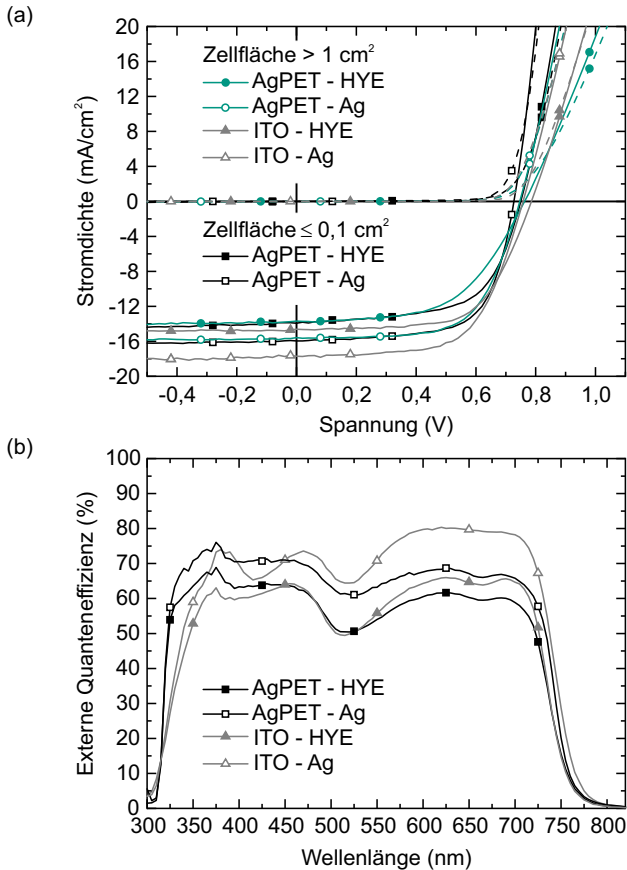


Abbildung 8.9: (a) j-U-Kennlinien (Mittelwerte) und (b) externe Quanteneffizienzen der Solarzellen mit unterschiedlichen Elektroden sowie aktiven Flächen (Einstrahlung durch die AgPET- bzw. ITO-Elektrode). Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016.

Die vollständig flüssigprozessierten Solarzellen mit einer aktiven Fläche von  $> 1 \text{ cm}^2$  zeigen im Mittel eine  $j_{\text{SC}} = 13,7 \text{ mA/cm}^2$ , eine  $U_{\text{OC}} = 764 \text{ mV}$ , einen  $\text{FF} = 56 \%$  und einen  $r_{\text{S}} = 10,4 \Omega\text{cm}^2$ . Daraus ergibt sich ein Wirkungsgrad von  $\eta = 5,8 \%$ . Dabei stimmt der ermittelte Photostrom aus der j-U-Kennlinie unter Solarsimulator-Beleuchtung mit dem berechneten Wert aus der EQE-Messung ( $j_{\text{SC,EQE}} = 13,7 \text{ mA/cm}^2$ ) überein.

Zellfläche	Elektroden	$j_{\text{SC}}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$U_{\text{OC}}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$r_{\text{S}}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
$> 1 \text{ cm}^2$	AgPET – HYE	13,7 $\pm 0,1$	764 $\pm 8$	56 $\pm 1$	5,8 (5,9) $\pm 0,1$	10,4 $\pm 0,1$
	AgPET – Ag	15,6 $\pm 0,2$	747 $\pm 3$	65 $\pm 2$	7,6 (7,7) $\pm 0,1$	4,5 $\pm 0,5$
$> 1 \text{ cm}^2$	ITO – HYE	14,7 $\pm 0,7$	786 $\pm 1$	64 $\pm 1$	7,4 (7,7) $\pm 0,3$	7,6 $\pm 1,2$
	ITO – Ag	17,8 $\pm 0,1$	758 $\pm 1$	63 $\pm 1$	8,5 (8,6) $\pm 0,1$	5,5 $\pm 0,8$
$\leq 0,1 \text{ cm}^2$	AgPET – HYE	13,9 $\pm 0,1$	750 $\pm 3$	62 $\pm 1$	6,5 (6,6) $\pm 0,1$	3,4 $\pm 0,4$
	AgPET – Ag	16,0 $\pm 0,2$	727 $\pm 3$	67 $\pm 1$	7,8 (8,0) $\pm 0,1$	1,6 $\pm 0,1$

Tabelle 8.2: Elektrische Kenngrößen (Mittelwerte und Standardabweichungen) aller betrachteten Solarzellen-Architekturen und -flächen (bester Wirkungsgrad in Klammern).

Die Solarzelle weist eine sichtbare Transmission von 8 % auf mit einem Maximum der Transmission von 13 % bei 515 nm (Abbildung 8.10). Dabei befindet sich auf der aktiven Solarzellenfläche keine makroskopische, opake Struktur für den lateralen Ladungstransport, die den homogenen optischen Eindruck stören würde.

Um Verlustprozesse besser eingrenzen zu können, wurden Referenzarchitekturen mit opakem, aufgedampftem  $\text{MoO}_3/\text{Ag}$  (siehe Kapitel 8.1) anstatt HYE als Anode sowie ITO auf Glas anstatt AgPET als Kathode untersucht.

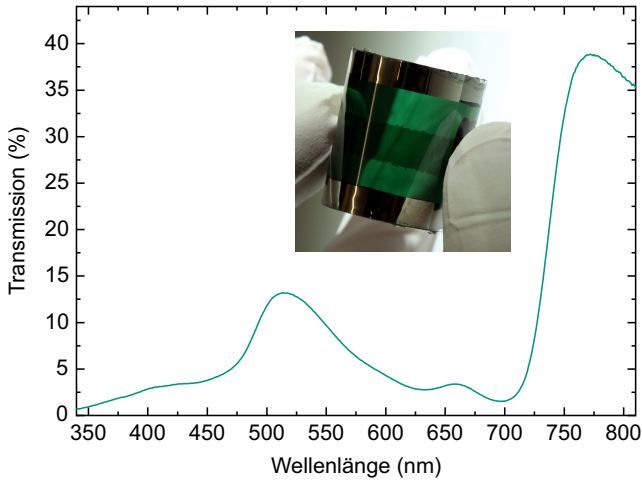


Abbildung 8.10: Transmission und Foto einer vollständig flüssigprozessierten Solarzelle im großen Solarzellen-Layout (aktive Fläche  $> 1 \text{ cm}^2$ ). Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016.

Das Ersetzen von HYE durch eine opake Silberelektrode erhöht die  $j_{\text{SC}}$  um 14 % auf  $15,6 \text{ mA/cm}^2$  ( $j_{\text{SC, EQE}} = 15,7 \text{ mA/cm}^2$ ), was durch die zusätzliche Rückreflexion des Lichts an der opaken Elektrode zu erklären ist. Der Füllfaktor steigt auf 65 %, was sich aus der deutlich höheren Leitfähigkeit von Silber ergibt, die sich im reduzierten  $r_{\text{S}} = 4,5 \Omega\text{cm}^2$  widerspiegelt. Werden andererseits die Kathode und das Substrat durch ITO auf Glas ersetzt, führt der höhere Transmissionsgrad von Glas/ITO (siehe Abbildung 8.3) zu einer Steigerung der  $j_{\text{SC}}$  auf  $14,7 \text{ mA/cm}^2$  ( $j_{\text{SC, EQE}} = 14,7 \text{ mA/cm}^2$ ). Auch führt das starre Substrat zu einer homogeneren Schichtbildung, die zusammen mit dem leicht geringeren Flächenwiderstand des ITO ( $R_{\square} = 13 \Omega/\square$ ) den  $r_{\text{S}}$  auf  $7,6 \Omega\text{cm}^2$  senkt. Werden nun beide Elektroden ersetzt, steigt der Wirkungsgrad auf 8,5 %, wobei der Füllfaktor und die  $j_{\text{SC}}$  im Vergleich zu den kleinen Referenzsolarzellen in Kapitel 8.1 reduziert ist. Dies hängt möglicherweise mit geringen Variationen der Schichtdicken auf größeren aktiven Flächen durch die manuelle Prozessierung unter Laborbedingungen und mit

den größeren ohmschen Verlusten aufgrund der höheren Photostromstärke zusammen. Den umgekehrten Fall zeigen die vollständig flüssigprozessierten Solarzellen, wenn die aktive Fläche verkleinert wird ( $\leq 0,1 \text{ cm}^2$ ).

Die mechanische Flexibilität ist ein weiterer Vorteil der vollständig flüssigprozessierten Solarzellen-Architektur. Damit kann sie auch auf gekrümmten Flächen eingesetzt werden und erfüllt so eine Grundvoraussetzung für die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung. Um den Einfluss von mechanischer Deformation auf die Kenngrößen der Solarzelle zu testen, wurde eine Solarzelle im großen Layout (siehe Abbildung 8.6) wiederholt mit einem Biegeradius von 6,4 mm gebogen. Nach jeweils zehn Biegezyklen wurden die elektrischen Kenngrößen bestimmt (Abbildung 8.11).

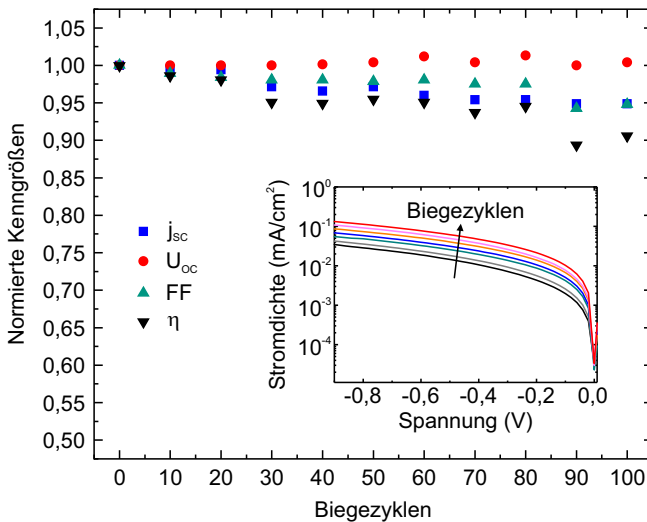


Abbildung 8.11: Entwicklung der elektrischen Kenngrößen der vollständig flüssigprozessierten Solarzelle (aktive Fläche  $> 1 \text{ cm}^2$ ) unter wiederholter mechanischer Belastung. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016.

Nach 100 Biegezyklen besitzt die Solarzelle noch 90 % ihres Ausgangswirkungsgrads. Die Reduktion ist hauptsächlich auf eine jeweils 5%ige relative Abnahme des Füllfaktors und der Kurzschlussstromdichte zurückzuführen.

Eine kontinuierliche Zunahme des Sperrstroms der Solarzelle offenbart eine Verminderung des Parallelwiderstands, was möglicherweise auf das lokale Durchstechen von Silbernanodrähten durch den Absorber schließen lässt.

### 8.3.3 Monolithische Serienverschaltung

Um die ohmschen Verluste  $P_{\text{Ohm,Zelle}} = R \cdot I^2 = R \cdot (j \cdot A)^2$  der Solarzelle zu minimieren, muss die Photostromstärke  $I$  reduziert werden. Eine Möglichkeit bietet die monolithische Serienverschaltung von Solarzellen. Dazu wird die ursprüngliche aktive Solarzellenfläche  $A$  auf gleichgroße Subzellen aufgeteilt, die jeweils durch einen Verschaltungsbereich ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ) seriell verbunden sind. Auf diesem Konzept basieren die meisten Dünnschicht-Solarmodule. Die Spannungen  $U_{\text{Zelle}}$  der  $n$  Subzellen addieren sich, während die Stromstärke um  $A/n$  reduziert wird, was zu einem geringeren ohmschen Verlust  $P_{\text{Ohm,Modul}} = R \cdot (j \cdot A/n)^2$  des Solarmoduls führt. Dies gilt natürlich nur unter der Annahme, dass die Flächen und zusätzlichen ohmschen Widerstände der Verschaltungsbereiche zu vernachlässigen sind. Die photoaktive Solarmodulfläche ohne die photoelektrisch inaktiven Verschaltungsbereiche wird über den geometrischen Füllfaktor (GFF) ins Verhältnis zur Gesamtfläche gesetzt. Während Rolle-zu-Rolle-Solarmodule einen GFF von unter 70 % besitzen [339], kann dieser Wert durch Laserstrukturierung auf >95 % erhöht werden [322, 362], wodurch die Wirkungsgrade von kleineren Solarzellen auf Solarmodule übertragbar werden.

Auch die vollständig flüssigprozessierte Solarzellen-Architektur kann effizient verschaltet werden. Der Verschaltungsbereich ist in Abbildung 8.12a schematisch und real (unter dem Mikroskop) an einer Solarzelle im großen Layout (aktive Fläche > 1 cm<sup>2</sup>) dargestellt.

Die Strukturierungsschritte  $P_1$  der AgPET-Elektrode und  $P_2$  der Absorberschicht wurden durch mechanisches Kratzen sowie  $P_3$  der HYE-Elektrode über Abziehen mit einer Sägefolie erzielt, während bei der opaken Referenz die Silberelektrode strukturiert aufgedampft wurde.

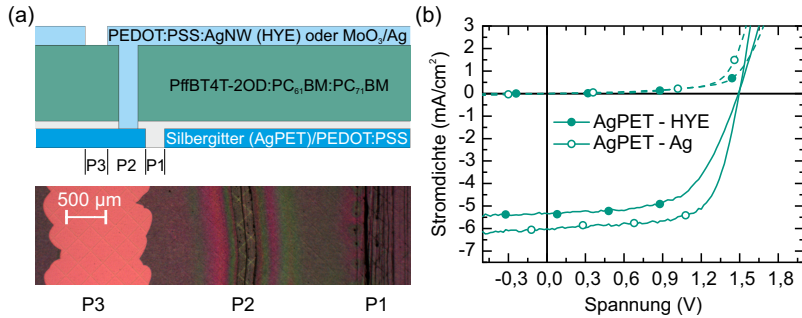


Abbildung 8.12: (a) Schema der monolithischen Verschaltung von vollständig flüssigprozessierten Solarzellen mit einer Mikroskop-Aufnahme des realen Verschaltungsbereichs. (b) j-U-Kennlinien zweier monolithisch verschalteter Solarzellen basierend auf dem großen Solarzellen-Layout (aktive Fläche > 1 cm<sup>2</sup>) für die vollständig flüssigprozessierte und die opake Architektur jeweils auf AgPET.

Die elektrischen Kenngrößen zu Abbildung 8.12b in Tabelle 8.3 weisen mit den erhöhten Füllfaktoren von 60 % anstatt 56 % für die semitransparente Architektur und 69 % anstatt 65 % bei der Opaken auf geringere ohmsche Verluste hin. Auch die Leerlaufspannungen der zwei Subzellen addieren sich annähernd. Der geometrische Füllfaktor liegt für die gewählte Strukturierungsart bei 80 %. Erste Laserstrukturierungen der Architektur zeigen aber das Potential für geometrische Füllfaktoren > 95 % [363].

Elektroden	Bezugsfläche (mm <sup>2</sup> )	j <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	U <sub>OC</sub> (V)	FF (%)	η (%)
AgPET – HYE	127 (Modul)	5,3	1,49	60	4,8
	104 (nur Zellen)	6,6	1,49	60	5,9
AgPET – Ag	103 (Modul)	6,0	1,50	69	6,2
	86 (nur Zellen)	7,3	1,50	69	7,5

Tabelle 8.3: Elektrische Kenngrößen der Solarmodul-Architekturen im Bezug auf die Gesamtfläche (inklusive Verschaltungsbereich) oder nur der Summe der aktiven Solarzellenflächen.



## 9 Ausblick

Organische Solarzellen erreichen zwar noch nicht die Wirkungsgrade der meisten anorganischen Solarzellenkonzepte [364], sind aber schon vergleichbar mit dem Wirkungsgrad von amorphem Silizium. Beide Technologien bieten die Möglichkeit semitransparente Solarzellen herzustellen ohne zusätzliche Kompromisse in der Solarzellen-Architektur über die nötige Transmission hinaus zu machen.

Im Vergleich zu amorphem Silizium kann das Transmissionsspektrum bei organischen Solarzellen über die Wahl der organischen Halbleiter in der photoaktiven Schicht flexibel eingestellt werden. In dieser Arbeit wurden vielfältige weitere Möglichkeiten zur Änderung der Farbe der semitransparenten organischen Solarzellen über den Einsatz von Farbfilter-Schichten oder Farbstoffen direkt in funktionalen Schichten der Solarzelle vorgestellt. Durch die Entdeckung alternativer Akzeptormoleküle mit einer Absorption im langwelligen Spektralbereich kann zukünftig die Farbanpassung sogar potentiell mit einer Wirkungsgradsteigerung verknüpft werden.

Die vollständige Flüssigprozessierung von semitransparenten organischen Solarzellen, auch auf mechanisch flexiblen Substraten, bietet äußerst geringe Energierücklaufzeiten und kostengünstige Produktionsmethoden, wie das Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Erste Unternehmen sind bereits in die Produktion eingestiegen [10, 12], und neue Solarzellen-Architekturen wie in Kapitel 8 sind Schritte hin zur Beseitigung letzter Einschränkungen, die der Marktreife homogen semitransparenter Solarmodule ohne sichtbare Leitungsstrukturen noch im Wege stehen und den Einsatz in Gebäudefassaden einschränken.

Die semitransparente organische Photovoltaik hat das vielversprechende Potential für den vollflächigen Einsatz als schattenspendende Fensterfolie oder zur Integration in Endverbraucherprodukte, wie es z. B. mit der Solarbrille des KIT als Prototyp bereits gezeigt werden konnte [16].

# A Anhang

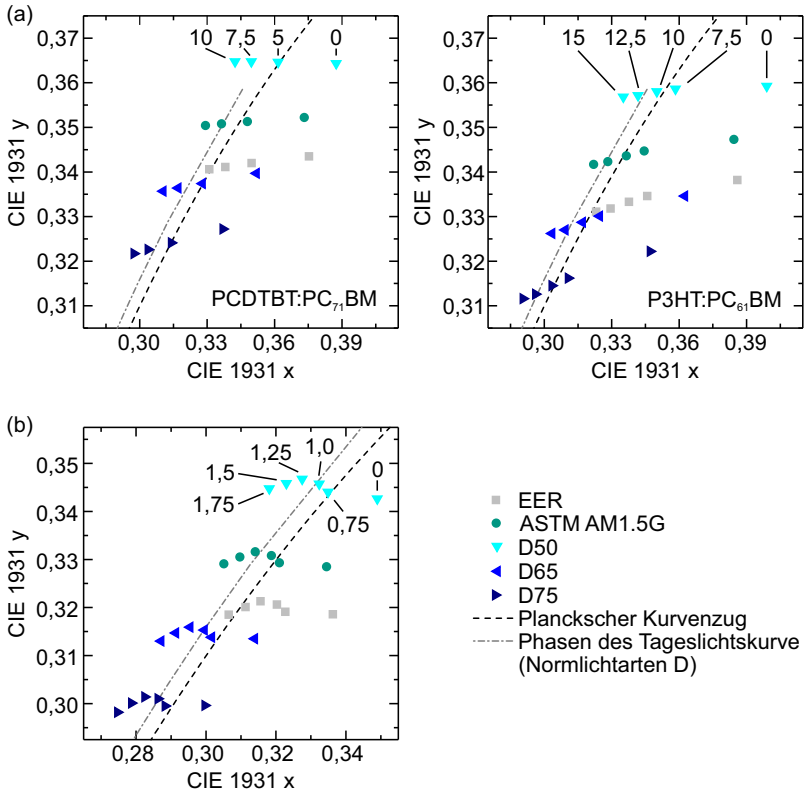


Abbildung A.1: Farbörter der Farbstoffkonzentrationen (mg/ml) mit den höchsten Farbwiedergabe-Indizes unter EER, ASTM AM1.5G, D50, D65 und D75 Beleuchtung für Solarzellen mit (a) AZO-Elektrode und ADS680HO-Farbfiler oder (b) PEDOT:PSS:ADS680WS-Elektrode.

ADS680HO Lichtart	x	y	DC ( $10^{-3}$ )	CCT (K)	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>a</sub>
PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM (10,0 mg/ml)														
EER	0,3310	0,3406	3,0	5564	99	98	98	98	99	98	97	97	95	98
ASTM AM1.5G	0,3293	0,3504	2,8	5326	96	98	99	95	96	98	98	94	83	97
D50	0,3424	0,3648	4,3	5139	94	96	99	94	94	95	98	93	79	95
D65	0,3105	0,3357	4,4	6568	94	96	99	94	94	95	98	92	76	95
D75	0,2973	0,3217	4,4	7500	93	96	99	93	94	96	98	92	75	95
P3HT:PC <sub>61</sub> BM (7,5 mg/ml)														
EER	0,3458	0,3346	9,2*	4905	96	96	99	96	95	96	98	95	84	96
ASTM AM1.5G	0,3445	0,3447	3,3	5326	98	98	98	98	98	97	98	99	95	98
D50	0,3584	0,3587	1,5	4553	99	99	99	98	99	99	99	99	98	99
D65	0,3247	0,3301	5,4	5876	98	98	99	99	98	97	99	99	97	98
D75	0,3105	0,3162	5,6*	6744	98	98	99	98	98	97	99	98	94	98
P3HT:PC <sub>61</sub> BM (15,0 mg/ml)														
EER	0,3231	0,3311	4,1	5950	98	98	98	97	98	97	97	97	92	97
ASTM AM1.5G	0,3220	0,3417	1,9	5974	94	98	98	94	95	97	97	92	79	96
D50	0,3352	0,3569	3,5	5398	93	96	99	92	93	95	97	91	75	94
D65	0,3035	0,3262	3,3	7051	92	96	98	92	93	95	97	91	72	94
D75	0,2904	0,3116	3,2	8189	92	96	98	92	93	95	97	91	71	94

\* erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle A.1: Farbmetrische Kenngrößen der gefilterten AZO-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680HO Konzentration.

ADS680WS	x	y	DC ( $10^{-3}$ )	CCT (K)	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>a</sub>
Lichtart														
0,75 mg/ml														
EER	0,3227	0,3191	10,3*	6016	86	92	98	86	87	91	95	82	50	90
ASTM AM1.5G	0,3210	0,3293	4,1	6063	90	93	97	92	91	92	96	88	65	93
D50	0,3349	0,3441	2,9	5395	92	95	98	93	93	94	97	89	70	94
D65	0,3017	0,3138	2,2	7343	93	95	98	94	94	95	97	91	71	95
D75	0,2882	0,2995	1,8	8742	93	96	98	95	94	96	97	91	72	95
1,5 mg/ml														
EER	0,3113	0,3201	4,0	6661	94	97	99	93	94	96	98	93	78	95
ASTM AM1.5G	0,3097	0,3305	2,3	6655	98	97	96	97	98	97	97	97	94	97
D50	0,3230	0,3459	3,5	5915	99	98	98	98	99	98	97	98	97	98
D65	0,2914	0,3147	4,2	8040	99	98	97	97	99	98	97	98	97	98
D75	0,2786	0,3001	4,3	9601	98	98	97	97	98	98	97	97	94	98
1,75 mg/ml														
EER	0,3065	0,3185	2,2	6969	97	99	99	96	97	98	99	97	93	98
ASTM AM1.5G	0,3051	0,3291	3,9	6655	99	98	96	97	99	98	97	96	91	97
D50	0,3181	0,3448	5,2	6927	97	98	98	96	97	98	97	96	89	97
D65	0,2872	0,3130	5,6*	8395	96	98	97	95	96	98	97	94	82	96
D75	0,2746	0,2982	5,8*	10091	95	97	97	94	96	98	97	93	79	96

\* erfüllt nicht  $DC < 5,4 \cdot 10^{-3}$  zur Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes

Tabelle A.2: Farbmetrische Kenngrößen der Farbstoffelektroden-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680WS Konzentration.



# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

<b>ADS680HO</b>	2-[5-(1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-(2-hydroxyethyl)-2H-benz[e]indol-2-ylidene)-1,3-pentadienyl]-3,3-dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-3H-benz[e]indolium perchlorate
<b>ADS680WS</b>	2-[5-(1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-1-(4-sulfobutyl)-2H-benz[e]indol-2-ylidene)-1,3-pentadienyl]-3,3-dimethyl-1-(4-sulfobutyl)-1H-benz[e]indolium innersalt, monosodium
<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope)
<b>Ag</b>	Silber
<b>AgNW</b>	Silbernanodrähte (engl. silver nanowires)
<b>AgPET</b>	PolyTC®, PolyIC GmbH & Co. KG
<b>Al</b>	Aluminium
<b>AM</b>	Air Mass
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>ASTM AM1.5G</b>	Air Mass1.5 Global-Spektrum der American Society for Testing and Materials

<b>AZO</b>	Aluminium dotiertes Zinkoxid
<b>BHJ</b>	Bulk-Heterojunction
<b>CIE</b>	Commission Internationale de l'Eclairage
<b>CTS</b>	Ladungstransferzustand (engl. charge transfer state)
<b>DMF</b>	Dimethylformamid
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>EER</b>	Normlichtart E (engl. equal-energy radiator)
<b>EQE</b>	externe Quanteneffizienz
<b>FHC</b>	CLEVIOS™ F HC Solar
<b>HOMO</b>	höchste besetzte Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
<b>HYE</b>	CLEVIOS™ HY E
<b>ICBA</b>	1',1'',4',4''-Tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno-[1,2:2',3',56,60:2'',3''] [5,6]Fulleren-C <sub>60</sub>
<b>ITO</b>	Indiumzinnoxid
<b>ISC</b>	Intersystem Crossing
<b>j-U-Kennlinie</b>	Stromdichte-Spannungs-Kennlinie
<b>LB</b>	Leitungsband
<b>LBM</b>	Leitungsbandminimum
<b>LiCoO<sub>2</sub></b>	Lithium-Cobalt(III)-oxid
<b>LUMO</b>	niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)



<b>MoO<sub>3</sub></b>	Molybdäntrioxid
<b>MPP</b>	Punkt maximaler Leistung (engl. maximum power point)
<b>PBTZT-stat-BDTT-8</b>	Statistisches Copolymer der Firma Merck KGaA, dessen Seitengruppen öffentlich nicht bekannt sind
<b>PCDTBT</b>	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
<b>PC<sub>61</sub>BM</b>	[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -Buttersäuremethylester
<b>PC<sub>71</sub>BM</b>	[6,6]-Phenyl-C <sub>71</sub> -Buttersäuremethylester
<b>PEDOT:PSS</b>	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonat)
<b>PESA</b>	Photoelektronenspektroskopie in Luft (engl. photo-electron spectroscopy in air)
<b>PET</b>	Polyethylenterephthalat
<b>PffBT4T-2OD</b>	Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)- <i>alt</i> -(3,3''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophen-5,5''-diyl)]
<b>PH1000</b>	CLEVIOS™ PH 1000
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PQ<sub>4</sub>PdNA</b>	Nitroaminopalladiumtetrakis Porphyrin
<b>PTB7</b>	Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)-carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]]
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen

<b>PVDF</b>	Polyvinylidenfluorid
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>SMU</b>	Source Measure Unit
<b>TCO</b>	transparentes und leitfähiges Oxid (engl. transparent conductive oxide)
<b>TET</b>	Triplett Energietransfer
<b>TTA</b>	Triplett-Triplett Annihilation
<b>VB</b>	Valenzband
<b>VP AI 4083</b>	Clevios™ P VP AI 4083
<b>W(OEt)<sub>5</sub></b>	Wolfram(V)ethoxid
<b>WO<sub>3</sub></b>	Wolframtrioxid
<b>WO<sub>3-x</sub>-NP</b>	Wolframoxid-Nanopartikel
<b>Zn(acac)<sub>2</sub></b>	Zink(II)-Acetylacetonat Hydrat
<b>ZnO</b>	Zinkoxid

## Symbole

$\alpha(\lambda)$	Absorptionskoeffizient
$\beta(\lambda)$	Remissionsgrad
$\gamma_s$	Sonnenhöhenwinkel gegen den Horizont
$\delta(\lambda)$	Eindringtiefe
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_r$	relative Permittivität
$\eta$	Wirkungsgrad
$\kappa(\lambda)$	Extinktionskoeffizient
$\lambda$	Vakuumwellenlänge
$\lambda_{P, \text{Metall}}$	Plasmawellenlänge eines Metalls
$\lambda_{P, \text{TCO}}$	Plasmawellenlänge eines TCO
$\mu_n$	Elektronenbeweglichkeit
$\mu_p$	Löcherbeweglichkeit
$\nu$	Frequenz
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\Phi(\lambda)$	Farbreizfunktion
$\Phi_A$	Austrittsarbeit
$\psi$	Molekülorbital
$\omega$	Kreisfrequenz, Drehgeschwindigkeit

$\omega_{P, \text{Metall}}$	Plasmafrequenz eines Metalls
$\omega_{P, \text{TCO}}$	Plasmafrequenz eines TCO
A	Fläche
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
$c_m$	Massenkonzentration
CCT	ähnlichste Farbtemperatur (engl. correlated color temperature)
d	Schichtdicke
DC	Farbabstand (engl. chromaticity difference)
e	Elementarladung
E	Energie
$E_\lambda(\lambda)$	spektral aufgelöste Bestrahlungsstärke
$E_{\text{BM}}$	Burstein-Moss-Verschiebung
$E_{\text{CT}}$	Ladungstransferzustands-Energie
$E_{\text{F}}$	Ferminiveau
$E_{\text{Gf}}$	nominelle Bandlücke an der Grenzfläche Donator/Akzeptor
$E_{\text{L}}$	Bandlücke
$E_{\text{L,opt}}$	optische Bandlücke
$E_{\text{qF,n}}$	Elektronen-Quasiferminiveau
$E_{\text{qF,p}}$	Löcher-Quasiferminiveau

---

$E_t$	Schwellenenergie
$E_{\text{Vak}}$	Vakuumniveau
FF	Füllfaktor
GFF	geometrische Füllfaktor
$h$	plancksches Wirkungsquantum
I	elektrische Stromstärke
$j_{\text{MPP}}$	Stromdichte am MPP
$j_{\text{SC}}$	Kurzschlussstromdichte
$m_e^*$	effektive Elektronenmasse
$n$	freie Elektronendichte
$n'(\lambda)$	Realteil des Brechungsindex
$\tilde{n}(\lambda)$	komplexer Brechungsindex
$p$	freie Löcherdichte
R	elektrische Widerstand
$R(\lambda)$	Reflexionsgrad
$R_a$	allgemeine Farbwiedergabe-Index
$R_i$	spezielle Farbwiedergabe-Index der Testfarbe i
$r_p$	flächenspezifische Parallelwiderstand
$r_s$	flächenspezifische Serienwiderstand
$R_{\square}$	Flächenwiderstand

$S(\lambda)$	Lichtartspektrum
$SR(\lambda)$	spektrale Antwort (engl. spectral response)
$S_0$	Singulett-Grundzustand
$S_1$	niedrigste angeregte Singulett-Zustand
$T(\lambda)$	Transmissionsgrad
$T_1$	niedrigste Triplett-Zustand
$T_{vis}$	sichtbare Transmission
$U$	elektrische Spannung
$U_{MPP}$	Spannung am MPP
$U_{OC}$	Leerlaufspannung
$u, v$	Farbwertanteile im CIE 1960 UCS Farbraum
$U^*, V^*, W^*$	Farbwerte im CIE 1964 UCS Farbraum
$v$	Applikationsgeschwindigkeit
$V(\lambda)$	relative spektrale Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges
$x, y, z$	Normfarbwertanteile
$X, Y, Z$	Normfarbwerte
$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$	Normspektralwertkurven
$Y(h\nu)$	photoelektrische Ausbeute

# Tabellenverzeichnis

2.1	Farbmetrische Kenngrößen der ASTM AM1.5G-, EER- und Normtageslichtartspektren D50, D55, D65 und D75. . . . .	15
2.2	HOMO- und LUMO-Niveaus der in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter. Alle Werte aus Cyclovoltammetrie- (*) oder damit kombinierten Absorptionsmessungen (◇) ermittelt. . . . .	21
5.1	Transmission der Solarzellen mit MoO <sub>3</sub> /Ag (MA) oder MoO <sub>3</sub> /Ag/MoO <sub>3</sub> (MAM) als Anode in Abhängigkeit von der Verkapselung. . . . .	61
5.2	Elektrische Kenngrößen der Solarzellen mit einer Anode aus MoO <sub>3</sub> /Ag (MA) oder MoO <sub>3</sub> /Ag/MoO <sub>3</sub> (MAM) in Abhängigkeit von der Verkapselung und Einstrahlungsrichtung. . . . .	62
6.1	Farbmetrische Kenngrößen der Solarzellen in Abhängigkeit von der AZO-Schichtdicke (unter ASTM AM1.5G Beleuchtung). . . . .	72
6.2	Farbmetrische Kenngrößen der gefilterten PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680HO-Konzentration. . . . .	79
6.3	Farbmetrische Kenngrößen der gefilterten P3HT:PC <sub>61</sub> BM-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680HO-Konzentration. . . . .	80
6.4	Elektrische Kenngrößen der verkapselten Solarzellen in Abhängigkeit vom Farbstoff-Filter und der Einstrahlungsrichtung. . . . .	82
6.5	Farbmetrische Kenngrößen der Farbstoffelektroden-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680WS-Konzentration. . . . .	87
6.6	Elektrische Kenngrößen der Farbstoffelektroden-Solarzellen je nach Zusammensetzung der PEDOT:PSS-Anode. . . . .	89

6.7	Kenngrößen der PEDOT:PSS-Elektroden in Abhängigkeit von der ADS680WS-Konzentration. . . . .	92
6.8	Farbmetrische Kenngrößen der grauen PBTZT-stat-BDTT-8:PC <sub>71</sub> BM (1:2) Solarzelle in Abhängigkeit von der Lichtart. . . .	94
6.9	Elektrische Kenngrößen und T <sub>vis</sub> der Solarzellen in Abhängigkeit von der Absorbermischung und Einstrahlungsrichtung. . . .	95
7.1	Elektrische Kenngrößen der Solarzellen (Mittelwerte und Standardabweichungen) mit aufgeschleudertem PBTZT-stat-BDTT-8:PC <sub>61</sub> BM-Absorber und sublimiertem WO <sub>3</sub> unterschiedlicher Schichtdicke als anodenseitige Zwischenschicht. . . . .	102
7.2	Elektrische Kenngrößen der Solarzellen (Mittelwerte und Standardabweichungen) mit WO <sub>3</sub> unterschiedlicher Schichtdicke als anodenseitige Zwischenschicht. Der Absorber und das per Sol-Gel-Verfahren hergestellte WO <sub>3</sub> (20, 40, 60 nm) wurden per Meniskusbeschichtung appliziert oder für 10 nm vakuumsublimiert. . . . .	103
8.1	Elektrische Kenngrößen (Mittelwerte und Standardabweichungen) der Solarzellen in Abhängigkeit von der Absorbermischung (bester Wirkungsgrad in Klammern). . . . .	115
8.2	Elektrische Kenngrößen (Mittelwerte und Standardabweichungen) aller betrachteten Solarzellen-Architekturen und -flächen (bester Wirkungsgrad in Klammern). . . . .	124
8.3	Elektrische Kenngrößen der Solarmodul-Architekturen im Bezug auf die Gesamtfläche (inklusive Verschaltungsbereich) oder nur der Summe der aktiven Solarzellenflächen. . . . .	128
A.1	Farbmetrische Kenngrößen der gefilterten AZO-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680HO Konzentration. . . . .	132
A.2	Farbmetrische Kenngrößen der Farbstoffelektroden-Solarzellen in Abhängigkeit von der ADS680WS Konzentration. . . . .	133



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Semitransparente organische Solarmodule (a) im Solar Tree des Deutschen Pavillons auf der EXPO Mailand 2015 [13], (b) im OPV Solartree® der Firma OPVIUS [14], (c) mit Farbanpassung [15] und (d) in einer Schwachlichtanwendung in den Solar Glasses des KIT [16]. . . . .	2
2.1	Extraterrestrisches (AM0) und terrestrisches (AM1.5G) Tageslichtspektrum entsprechend der ASTM [20]. Das AM0-Spektrum kann mit einem Schwarzkörperstrahler der Temperatur 5940 K im sichtbaren Spektralbereich angenähert werden. . . . .	6
2.2	Relative spektrale Verteilungen der Normlichtart A (Glühlampe) und E (EER) sowie ausgewählter Schwarzkörperstrahler und Normtageslichtarten nach CIE (D50, D55, D65 und D75) mit jeweils zugehöriger Farbtemperatur bzw. ähnlichster Farbtemperatur (CCT) [18]. . . . .	7
2.3	Normspektralwertkurven $\bar{x}(\lambda)$ , $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ . Dabei wurde $\bar{y}(\lambda)$ identisch zur relativen spektralen Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges $V(\lambda)$ definiert [18, 30]. . . . .	9

- 2.4 Die CIE-Normfarbtafel von 1931 für den 2°-Standardbeobachter umfasst alle vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farbtönen. Die (x, y)-Farbörter enthalten nur die Information über den Farbton und die Farbsättigung, nicht die Helligkeit. Der plancksche Kurvenzug (schwarz gestrichelte Linie) und die Phasen des Tageslichtskurve (grau gestrichelte Linie, CCT  $\geq$  5000 K) umfassen die Farbörter aller Schwarzkörperstrahler und Normlichtarten D unterschiedlicher Temperatur. Zusätzlich sind die Farbörter der in Abbildung 2.2 dargestellten Spektren eingezeichnet, sowie beispielhaft die Farbörter der Testfarben TF1–8 unter D50 Beleuchtung, die für die Berechnung der Farbwiedergabe-Indizes  $R_i$  und  $R_a$  benötigt werden. . . . . 11
- 2.5 (a) Benzol als Grundbaustein aromatischer Kohlenwasserstoffe mit den üblichen Darstellungen seiner Strukturformel: Ausgehend vom Kohlenstoffatom mit seinen s- und  $p_{x,y,z}$ -Atomorbitalen wird das Benzol-Molekül gemäß der Valenzbindungs- und Molekülorbitaltheorie als ein planarer Sechsring aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen dargestellt, die untereinander in der Hauptebene festgebundene  $\sigma$ -Molekülorbitale sowie ober- und unterhalb die Orbitallappen der  $\pi$ -Molekülorbitale ausbilden. Die  $\pi$ -Elektronen in den bindenden  $\pi$ -Molekülorbitalen sind gleichmäßig über den Sechsring delokalisiert (Abbildungen aus [53]). (b) Die Absorption des Moleküls resultiert aus Elektronenübergängen zwischen den Molekülorbitalen. . . . 20
- 2.6 Die Strukturformeln von organischen Halbleitern, welche in Solarzellen als Akzeptor (PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, ICBA) oder Donator (P3HT, PCDTBT, PTB7, PBTZT-stat-BDIT-8) verwendet werden (Definition siehe Kapitel 2.5.2). . . . . 22
- 2.7 Ersatzschaltbild einer organischen Solarzelle. . . . . 23

---

2.8	(a) Elektrische Kenngrößen einer organischen Solarzelle; (b) Einfluss des Serien- ( $r_s$ ) und Parallelwiderstands ( $r_p$ ) auf die Solarzellenkennlinie. . . . .	25
2.9	(a) Die Bulk-Heterojunction (BHJ) eines organischen Absorbers als durchmischtes System aus Donator- und Akzeptormolekülen [97]; (b) Energie-Schema der BHJ im Flachbandfall mit den CTS an der Grenzfläche und den Fallenzuständen in den organischen Halbleitern (adaptiert aus [96]). . . . .	26
2.10	Vereinfachte Bandstruktur eines TCO im undotierten und dotierten Zustand (nach [131, 132]). . . . .	31
2.11	(a) Strukturformel des Polyelektrolyt-Komplexes PEDOT:PSS, (b) Banddiagramm von hochdotiertem PEDOT:PSS mit den Polaronen- und Bipolaronen-Zustandsmengen in der Bandlücke, (c) Einfluss der Sekundärdotierung und eines zusätzlichen Auswaschens von PSS (blau: PEDOT, hellgrau: PSS) auf die Morphologie der Schicht. . . . .	33
2.12	Niveau-Angleichung an der Grenzfläche von Elektrode und organischem Halbleiter für (a) $E_{qF,n} < \Phi_{El.} < E_{qF,p}$ , (b) $\Phi_{El.} < E_{qF,n}$ und (c) $\Phi_{El.} > E_{qF,p}$ (nach [175]). . . . .	35
2.13	(a) Strukturformeln der Präkursoren $Zn(acac)_2$ und $W(OEt)_5$ . (b) Simulierte räumliche Absorptionsrate in einer organischen Solarzelle in Abhängigkeit von der $WO_3$ -Schichtdicke (30 nm und 80 nm). . . . .	37
2.14	Vereinfachtes Jablonski-Termschema organischer TTA-Photonen-Upconversion. Gestrichelte Linien zeigen nichtstrahlende Übergänge an. . . . .	38
3.1	(a) Schema der Meniskusbeschichtung mit einem runden Stab als Applikator (nach [223, 224]). (b) In dieser Arbeit verwendeter keilförmiger Applikator Zehntner ZUA 2000. . . . .	40

- 4.1 (a) Modellzeichnung des Messhalters zur Aufnahme von j-U-Kennlinien für das kleine Solarzellen-Layout in Kapitel 8; (b) vollständiger Messhalter. . . . . 44
- 4.2 (a) Schema der PESA-Messung. (b) Bestimmung der Schwellenenergie der Photoelektronen aus der Kennlinie. . . . . 51
- 5.1 Silberanode-Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Kathode, (b) Rotationsbeschichtung von ZnO und P3HT:ICBA oder PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM und flächige Vakuumsublimation von MoO<sub>3</sub>, (c) strukturiertes Aufdampfen der semitransparenten Silberanode mittels einer Schattenmaske, (d) Freilegen der ITO-Kontakte, (e) Vakuumsublimation der Kontaktflächen sowie (f) der optionalen MoO<sub>3</sub>-Antireflexschicht und (g) Verkapselung der Solarzelle mit Epoxidharzkleber und Glas; (h) Foto einer unverkapselten Solarzelle. . . . . 56
- 5.2 (a) Simulation der Silberelektroden-Transmission in Abhängigkeit von der MoO<sub>3</sub>-Antireflexschichtdicke und (b) gemessene Transmission der verwendeten Elektrodensysteme. . . . . 58
- 5.3 Simulierte Transmission der Silberelektrode ohne und mit MoO<sub>3</sub>-Antireflexschicht (d = 40 nm) oder Verkapselungsglas (d = 1 mm). 59
- 5.4 Einfluss der Verkapselung auf die direkte Transmission von (a) PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM- oder (b) P3HT:ICBA-Solarzellen. Die Fotos zeigen den unstrukturierten Schichtstapel der semitransparenten Solarzellen in Reflexion (oben) oder Transmission (unten). Die rechte Hälfte ist jeweils verkapselt. . . . . 60

---

5.5	(a) Architektur der organischen Solarzelle mit Silberelektrode und Verkapselung. Die j-U-Kennlinien (Mittelwerte) der unverkapselten und verkapselten Solarzellen in Abhängigkeit von der Einstrahlungsrichtung mit (b) PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM als Absorber und MoO <sub>3</sub> /Ag/MoO <sub>3</sub> als Anode, (c) PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM als Absorber und MoO <sub>3</sub> /Ag als Anode sowie (d) P3HT:ICBA als Absorber und MoO <sub>3</sub> /Ag/MoO <sub>3</sub> als Anode. . . . .	63
5.6	Externe Quanteneffizienzen der verkapselten Silberanode-Solarzellen in Abhängigkeit von der Einstrahlungsrichtung. . . . .	64
5.7	(a) Strukturformeln des Sensitizers PQ <sub>4</sub> PdNA, des Emitters Rubren sowie ein Foto des Photonen-Upconversion-Prozesses [218]. (b) Die Silberanode-Solarzelle mit der Upconverter Position je nach Einstrahlungsrichtung. . . . .	65
5.8	(a) Absorptionsquerschnitt des PQ <sub>4</sub> PdNA-Sensitizers und Emission des Rubren-Emitters. ΔEQE bei Verwendung eines Upconverters (UC) je nach Einstrahlungsrichtung für (b) P3HT:ICBA- und (c) PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Solarzellen. Adaptiert aus [218], American Chemical Society, Copyright 2012. . . . .	66
6.1	Herstellung der AZO-Kathode-Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Anode, (b) Rotationsbeschichtung von PEDOT:PSS und P3HT:PC <sub>61</sub> BM oder PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM, (c) Freilegen des ITO-Kontakts, (d) strukturiertes Sputtern der AZO-Kathode mittels einer Schattenmaske, (e) Verkapselung der Solarzelle mit Epoxidharzkleber und Glas, (f) Verstärkung der Kontaktierungsflächen mit Silberleitlack, (g) optionale Rotationsbeschichtung einer Farbstoff-Filterschicht. (h) Foto einer verkapselten Solarzelle. . . . .	70

6.2	(a) Fotos der Glas/LiCoO <sub>2</sub> /Al/AZO-Elektroden (oben) und semitransparenten Solarzellen (Mitte, unten) unterschiedlicher AZO-Schichtdicke sowie (b) die jeweiligen Transmissionsspektren mit der sichtbaren Transmission $T_{vis}$ . . . . .	71
6.3	(a) Vergleich der Farbörter der Solarzellen-Transmissionsspektren aus Abbildung 6.2 mit den Farbörtern von Transmissionsspektren aus der Simulation identischer Solarzellen ohne und mit 3 nm Aluminium in der Elektrode. (b) Simulierte Farbörtervariation in Abhängigkeit von der AZO-Elektrodenkomposition und -dicke (10 nm bis 1 $\mu$ m). Alle Werte wurden unter ASTM AM1.5G Beleuchtung berechnet. . . . .	73
6.4	Simulation der absorbierten Photonen in der Absorberschicht (Einstrahlung durch ITO), des allgemeinen Farbwiedergabe-Indexes $R_a$ , des Farbabstands DC und der ähnlichsten Farbtemperatur CCT in Abhängigkeit von der AZO-Elektrodenkomposition und -dicke der Solarzellen. Alle Werte wurden unter ASTM AM1.5G Beleuchtung berechnet. . . . .	74
6.5	(a) Strukturformel des Farbstoffs ADS680HO; (b) Architektur der organischen Solarzelle mit einer AZO-Kathode und Verkapselung sowie einer optionalen ADS680HO-Filterschicht. . . . .	75
6.6	Extinktionsspektren der organischen Solarzellen mit einer AZO-Elektrode und (a) PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Absorber oder (b) P3HT:PC <sub>61</sub> BM-Absorber. Die Spektren der Absorber- und ADS680HO-Farbstoffschicht wurden um den Einfluss des Substrats bereinigt. . . . .	76
6.7	Einfluss der ADS680HO-Konzentration in der Filterschicht auf die Transmissionsspektren der verkapselten Solarzellen mit einer 400 nm AZO-Elektrode und a) PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Absorber oder (b) P3HT:PC <sub>61</sub> BM-Absorber. Fotos des verkapselten Solarzellen-Schichtstapels ohne (0 mg/ml, oben) und mit Filterschicht (unten). . . . .	77

---

6.8	Farbörter bei ASTM AM1.5G oder EER Beleuchtung, zugehörige Farbabstände DC, CCT und $R_a$ für verschiedene Farbstoffkonzentrationen im Farbstoff-Filter auf (a, c) PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM- und (b, d) P3HT:PC <sub>61</sub> BM-Solarzellen. . . . .	78
6.9	j-U-Kennlinien der verkapselten AZO-Kathode-Solarzellen bei Einstrahlung durch die ITO- oder AZO-Elektrode ohne oder mit Farbstoff-Filterschicht und die zugehörigen externen Quanteneffizienzen für (a, c) PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM- oder (b, d) P3HT:PC <sub>61</sub> BM-Absorber. . . . .	81
6.10	Herstellung der PEDOT:PSS-Anode-Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Kathode, (b) Aufschleudern von ZnO sowie PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM und Vakuumsublimation von MoO <sub>3</sub> , (c) Aufbringen eines strukturierten Aufklebers, (d) Rotationsbeschichtung der m-PEDOT:PSS- und PEDOT:PSS:ADS680WS-Anode, (e) Abziehen des Strukturierungsaufklebers, (f) Freilegen der ITO-Kontakte und Verstärkung mit aufgedampften Metallkontakten. (g) Foto einer Solarzelle mit PEDOT:PSS-Anode. . . . .	84
6.11	(a) Architektur der organischen Solarzelle mit einer PEDOT:PSS-Anode und optionaler Beigabe des Farbstoffs ADS680WS. (b) Strukturformel des Farbstoffs ADS680WS. . . . .	84
6.12	Transmissionsspektren der Glas/ITO- und PEDOT:PSS-Elektrode (ohne ADS680WS) sowie die Extinktionsspektren einer PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM- und ADS680WS-Schicht (um den Einfluss des Substrats bereinigt). . . . .	85
6.13	(a) Transmissionsspektren der Solarzellen, (b) Farbörter unter EER oder ASTM AM1.5G Beleuchtung (adaptiert aus [261], John Wiley and Sons, Copyright 2012), (c) zugehörige Farbabstände sowie CCT und (d) $R_a$ für verschiedene Farbstoffkonzentrationen in der PEDOT:PSS-Elektrode. . . . .	86

6.14	j-U-Kennlinien der Solarzellen mit PEDOT:PSS-Elektrode bei Einstrahlung durch (a) die ITO- oder (b) PEDOT:PSS-Elektrode mit verschiedenen Farbstoffkonzentrationen. . . . .	88
6.15	Externe Quanteneffizienzen der Solarzellen mit PEDOT:PSS-Elektrode bei Einstrahlung durch die ITO- oder PEDOT:PSS-Elektrode für verschiedene Farbstoffkonzentrationen. Adaptiert aus [261], John Wiley and Sons, Copyright 2012. . . . .	90
6.16	Bestimmung der Austrittsarbeit $\Phi_A$ der PEDOT:PSS-Schichten für unterschiedliche ADS680WS-Konzentrationen bzw. die Beimischung von Benetzern (m-PEDOT:PSS) über die jeweilige Schwellenenergie in der PESA-Kennlinie. . . . .	91
6.17	(a) Fotos der semitransparenten organischen Solarzellen-Schichtstapel mit PEDOT:PSS-Anode und Variation der Absorbermischung, (b) Solarzellen-Architektur, (c) Transmissionsspektren der Solarzellen und (d) Farbörter unter ASTM AM1.5G oder EER Beleuchtung. . . . .	93
6.18	j-U-Kennlinien der organischen Solarzellen mit PEDOT:PSS-Elektrode unter Variation der Absorbermischung und Einstrahlungsrichtung. . . . .	95
7.1	Layout und Architektur der Solarzellen: (a) Strukturierung der ITO-Kathode, (b) Auftragung von ZnO und PBTZT-stat-BDIT-8:PC <sub>61</sub> BM per Rotations- oder Meniskusbeschichtung sowie Vakuumsublimation oder Meniskusbeschichtung von WO <sub>3</sub> , (c) Freilegen der ITO Kontakte, (d) Vakuumsublimation der Silberanode und (e) Architektur der WO <sub>3</sub> -Solarzellen. . . . .	100
7.2	(a) Simulierte und (b) gemessene Reflexion der organischen Solarzellen in Abhängigkeit von der WO <sub>3</sub> -Zwischenschichtdicke. . . . .	101



---

7.3	(a) j-U-Kennlinien (Mittelwerte) und (b) externe Quanteneffizienzen der organischen Referenzsolarzellen in Abhängigkeit von der $\text{WO}_3$ -Schichtdicke. Der Absorber wurde per Rotationsbeschichtung aufgetragen und das $\text{WO}_3$ vakuumsublimiert. . . . .	102
7.4	j-U-Kennlinien (Mittelwerte) der Solarzellen mit meniskusbeschichtetem Absorber und vakuumsublimiertem (10 nm) oder per Sol-Gel-Verfahren aus $\text{W}(\text{OEt})_5$ hergestelltem (20, 40, 60 nm) $\text{WO}_3$ sowie ein Foto des Absorbers (Kratzer rühren von der nachträglichen Schichtdickenmessung her). . . . .	104
7.5	Elektrische Kenngrößen der fünf besten Solarzellen jeder $\text{WO}_3$ -Schichtdicke nach der ersten (grüne Kreise) und nach der zweiten Messung (blaue Dreiecke). Die Balken entsprechen den Mittelwerten und die Boxen den Standardabweichungen. Der Absorber und das per Sol-Gel-Verfahren hergestellte $\text{WO}_3$ (20, 40, 60 nm) wurden per Meniskusbeschichtung appliziert bzw. die 10 nm $\text{WO}_3$ vakuumsublimiert. . . . .	105
7.6	Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Rissbildung einer $\text{WO}_3$ -Schicht (60 nm) aus $\text{W}(\text{OEt})_5$ unter thermischer Belastung. Erste Risse sind bereits ab 50 °C zu beobachten. . . . .	106
7.7	(a) AFM-Aufnahme der Topografie eines Risses mit zugehörigem Tiefenprofil (60 nm $\text{WO}_3$ -Schicht). (b) Brechungsindex einer $\text{WO}_3$ -Schicht hergestellt aus $\text{W}(\text{OEt})_5$ -Präkursor. . . . .	107
7.8	j-U-Kennlinien der Solarzellen ohne und mit $\text{WO}_{3-x}$ -NP-Schicht als anodenseitige Zwischenschicht. Adaptiert aus [327], Elsevier, Copyright 2017. . . . .	110

---

8.1	(a) Strukturformel des Donatorpolymers PffBT4T-2OD; (b) für die Absorbergemischoptimierung benutzte Solarzellen-Architektur mit (c) den zugehörigen j-U-Kennlinien; (d) normierte Absorbanzspektren der Absorbermischung mit höchstem Wirkungsgrad in Abhängigkeit des Applikationsverfahrens und Substrats. . . . .	114
8.2	Auflichtmikroskop-Aufnahme der AgPET-Elektrode sowie ein Foto ohne und mit leitfähiger PEDOT:PSS-Schicht. . . . .	116
8.3	Transmission von AgPET, der Hybridelektrode AgPET/PEDOT:PSS sowie von ITO auf Glas oder PET. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016. . . . .	117
8.4	REM-Aufnahme und Foto der HYE-Elektrode auf Glas. . . . .	118
8.5	(a) Transmission der HYE-Elektrode auf einem Glassubstrat (Transmission ohne Substrat) sowie (b) Flächenwiderstand $R_{\square}$ und sichtbare Transmission $T_{vis}$ für verschiedene HYE-Schichtdicken. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016. . . . .	119
8.6	Layout der großen (aktive Fläche $> 1 \text{ cm}^2$ ) flüssigprozessierten Solarzelle: (a) vorstrukturierte AgPET-Elektrode, (b) flächige Meniskusbeschichtung mit leitfähigem PEDOT:PSS, (c) PEDOT:PSS-Strukturierung mit Sägefolie, (d) flächige Meniskusbeschichtung von ZnO, Absorber und HYE, (e) Strukturierung der HYE-Elektrode mit Sägefolie sowie Freilegen der Kathode durch Entfernung des Absorbers mit einem lösungsmittelgetränkten Tupfer und (f) Verstärkung der Kontaktierungsflächen mit Silberleitlack. . . . .	120

- 
- 8.7 Layout der kleinen (aktive Fläche  $\leq 0,1 \text{ cm}^2$ ) flüssigprozessierten Solarzelle: (a) strukturierte AgPET-Elektrode, (b) Strukturierung des meniskusbeschichteten PEDOT:PSS mit Sägefolie, (c) Meniskusbeschichtung von ZnO, Absorber und HYE sowie Strukturierung der HYE-Elektrode mit Sägefolie und Freilegen der Kathode durch Entfernung des Absorbers mit einem lösungsmittelgetränkten Tupfer und (d) Verstärkung der Kontaktierungsflächen mit Silberleitlack. . . . . 121
- 8.8 Vollständig flüssigprozessierte Solarzelle: (a) Architektur, (b) REM-Aufnahme des Querschnitts. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016. . . . . 122
- 8.9 (a) j-U-Kennlinien (Mittelwerte) und (b) externe Quanteneffizienzen der Solarzellen mit unterschiedlichen Elektroden sowie aktiven Flächen (Einstrahlung durch die AgPET- bzw. ITO-Elektrode). Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016. . . . . 123
- 8.10 Transmission und Foto einer vollständig flüssigprozessierten Solarzelle im großen Solarzellen-Layout (aktive Fläche  $> 1 \text{ cm}^2$ ). Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016. . . . 125
- 8.11 Entwicklung der elektrischen Kenngrößen der vollständig flüssigprozessierten Solarzelle (aktive Fläche  $> 1 \text{ cm}^2$ ) unter wiederholter mechanischer Belastung. Adaptiert aus [111], John Wiley and Sons, Copyright 2016. . . . . 126
- 8.12 (a) Schema der monolithischen Verschaltung von vollständig flüssigprozessierten Solarzellen mit einer Mikroskop-Aufnahme des realen Verschaltungsbereichs. (b) j-U-Kennlinien zweier monolithisch verschalteter Solarzellen basierend auf dem großen Solarzellen-Layout (aktive Fläche  $> 1 \text{ cm}^2$ ) für die vollständig flüssigprozessierte und die opake Architektur jeweils auf AgPET. . . . . 128

A.1 Farböerter der Farbstoffkonzentrationen (mg/ml) mit den höchsten Farbwiedergabe-Indizes unter EER, ASTM AM1.5G, D50, D65 und D75 Beleuchtung für Solarzellen mit (a) AZO-Elektrode und ADS680HO-Farbfiler oder (b) PEDOT:PSS:ADS680WS-Elektrode. . . . . 131

# Literaturverzeichnis

- [1] BP. BP Statistical Review of World Energy 2018. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>, 2018, abgerufen: 06.07.2018.
- [2] Eurostat. Energy, transport and environment indicators 2017 edition. <http://ec.europa.eu/eurostat/documents/3217494/8435375/KS-DK-17-001-EN-N.pdf/18d1ecfd-acd8-4390-ade6-e1f858d746da>, 2017, abgerufen: 08.07.2018.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Erneuerbare Energien in Zahlen Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2016 Stand 01.09.2017. [https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/Berichte/erneuerbare-energien-in-zahlen-2016.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=12](https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/Berichte/erneuerbare-energien-in-zahlen-2016.pdf?__blob=publicationFile&v=12), 2017, abgerufen: 06.07.2018.
- [4] [http://www.gesetze-im-internet.de/eeg\\_2014/EEG\\_2017.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/EEG_2017.pdf), 2018, abgerufen: 09.07.2018.
- [5] <https://www.netzausbau.de/leitungsvorhaben/bbplg/03/de.html>, 2018, abgerufen: 08.07.2018.
- [6] H. Zhang, H. Yao, J. Hou, J. Zhu, J. Zhang, W. Li, R. Yu, B. Gao, S. Zhang, und J. Hou. Over 14% Efficiency in Organic Solar Cells Enabled by Chlorinated Nonfullerene Small-Molecule Acceptors. *Advanced Materials*, 30(28):1800613, 2018.

- [7] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, und J. Hou. Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor. *Advanced Materials*, 30(20):1800868, 2018.
- [8] <http://www.eight19.com/>, 2018, abgerufen: 08.07.2018.
- [9] <https://www.enerthing.com/>, 2018, abgerufen: 08.07.2018.
- [10] <https://infinitypv.com/>, 2018, abgerufen: 06.07.2018.
- [11] <https://www.heliatek.com/de/>, 2018, abgerufen: 06.07.2018.
- [12] <http://www.opvius.com/>, 2018, abgerufen: 06.07.2018.
- [13] Schmidhuber. Deutscher Pavillon - Expo Milano 2015 Die Solar Trees. <https://www.schmidhuber.de/de/project/deutscher-pavillon-expo-milano-2015-0>, 2015, abgerufen: 03.07.2018.
- [14] OPVIUS. OPV Solartree®. [http://www.opvius.com/files/OPVIUS/casestudies/photos/Solartree/OPV%20Solartree\\_web.pdf](http://www.opvius.com/files/OPVIUS/casestudies/photos/Solartree/OPV%20Solartree_web.pdf), 2017, abgerufen: 03.07.2018.
- [15] OPVIUS. Gray Modules: New Dimension in Organic Photovoltaics for Buildings. [http://www.opvius.com/files/OPVIUS/press/pdf/OPVIUS\\_PM\\_2015-11-26\\_Merck\\_EN.pdf](http://www.opvius.com/files/OPVIUS/press/pdf/OPVIUS_PM_2015-11-26_Merck_EN.pdf), 2015, abgerufen: 03.07.2018.
- [16] D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, und A. Colsmann. Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices. *Energy Technology*, 5(11):1936–1945, 2017.
- [17] M. Planck. Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Annalen der Physik*, 309(3):553–563, 1901.

- 
- [18] Commission Internationale L'Éclairage. Colorimetry CIE15:2004, 2004.
- [19] V. Quaschnig. *Regenerative Energiesysteme*. Carl Hanser Verlag, München, 9. Auflage, 2015.
- [20] American Society for Testing and Materials Subcommittee G03.09. ASTM G173 - 03 Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, 2012.
- [21] S. T. Henderson und D. Hodgkiss. The spectral energy distribution of daylight. *British Journal of Applied Physics*, 14(3):125–131, 1963.
- [22] Y. Nayatani und G. Wyszecki. Color of Daylight from North Sky. *Journal of the Optical Society of America*, 53(5):626–629, 1963.
- [23] H. R. Condit und F. Grum. Spectral Energy Distribution of Daylight. *Journal of the Optical Society of America*, 54(7):937–944, 1964.
- [24] J. F. Collins. The colour temperature of daylight. *British Journal of Applied Physics*, 16:527, 1965.
- [25] D. B. Judd, D. L. MacAdam, G. Wyszecki, H. W. Budde, H. R. Condit, S. T. Henderson, und J. L. Simonds. Spectral Distribution of Typical Daylight as a Function of Correlated Color Temperature. *Journal of the Optical Society of America*, 54(8):1031–1040, 1964.
- [26] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 6. Auflage, 2013.
- [27] H. Niedrig, Herausgeber. *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3: Optik: Wellen- und Teilchenoptik*. Walter de Gruyter, Berlin, 10. Auflage, 2004.
- [28] W. D. Wright. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours. *Transactions of the Optical Society*, 30:141, 1929.

- [29] J. Guild. The Colorimetric Properties of the Spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 230(681-693):149–187, 1931.
- [30] T. Smith und J. Guild. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society*, 33:5–134, 1931.
- [31] Commission Internationale L’Eclairage. Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources CIE 13.3-1995, 1995.
- [32] D. L. MacAdam. Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight. *Journal of the Optical Society of America*, 32(5):247–274, 1942.
- [33] D. L. MacAdam. Projective Transformations of I . C . I . Color Specifications. *Journal of the Optical Society of America*, 27(8):294–299, 1937.
- [34] G. Wyszecki. Proposal for a New Color-Difference Formula. *Journal of the Optical Society of America*, 53(11):1318–1319, 1963.
- [35] J. A. Veitch, L. A. Whitehead, M. Mossman, und T. D. Pilditch. Chromaticity-Matched but Spectrally Different Light Source Effects on Simple and Complex Color Judgments. *Color Research and Application*, 39(3):263–274, 2014.
- [36] Fachnormausschuß Farbe. DIN 6169 Teil 2 Farbwiedergabe. *Deutsche Normen*, 1976.
- [37] Alliance for SolidState Illumination Systems and Technologies. ASSIST recommends...Recommendations for Specifying Color Properties of Light Sources for Retail Merchandising. <http://www.lrc.rpi.edu/programs/solidstate/assist/pdf/AR-SpecifyColorRec-March2010.pdf>, 2010, abgerufen: 17.06.2018.



- 
- [38] Europäische Kommission. Verordnung (EU) Nr. 1194/2012 der Kommission vom 12. Dezember 2012 zur Durchführung der Richtlinie 2009/125/EG im Hinblick auf die Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Lampen mit gebündeltem Licht, LED-Lampen und dazugehörigen Geräten. *Amtsblatt der Europäischen Union*, 2012.
- [39] M. Fox. *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2012.
- [40] S. Kasap und P. Capper, Herausgeber. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, 2006.
- [41] M. Born und E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, New York, 7. Auflage, 2006.
- [42] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, und H. Schmidt. *Optik für Ingenieure*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 4. Auflage, 2008.
- [43] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, und O. Inganäs. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 86(1):487–496, 1999.
- [44] P. Peumans, A. Yakimov, und S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693–3723, 2003.
- [45] J. Mescher. *Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [46] J. Mescher, A. Mertens, A. Egel, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, und A. Colmann. Illumination angle and layer thickness influence on the photo current generation in organic solar cells: A combined simulative and experimental study. *AIP Advances*, 5(7):077188, 2015.

- [47] A. Mertens. *Lichtmanagement in organischen Einzel- und Tandem-solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [48] A. Mertens, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, und A. Colsmann. Understanding the angle-independent photon harvesting in organic homo-tandem solar cells. *Optics Express*, 24(10):898–906, 2016.
- [49] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, J. Hauch, M. Scharber, K. Hingerl, und C. J. Brabec. Fabrication, Optical Modeling, and Color Characterization of Semitransparent Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells in an Inverted Structure. *Advanced Functional Materials*, 20(10):1592–1598, 2010.
- [50] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5. Auflage, 2016.
- [51] A. Wollrab. *Organische Chemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3. Auflage, 2009.
- [52] W. Brütting, Herausgeber. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [53] A. Colsmann. *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2008.
- [54] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, 2002.
- [55] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, und D. A. Lightner. *Spektroskopie*. Pearson Education Deutschland GmbH, München, 2. Auflage, 2012.
- [56] J. C. Costa, R. J. Taveira, C. F. Lima, A. Mendes, und L. M. Santos. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Optical Materials*, 58:51–60, 2016.

- [57] D. R. Zahn, G. N. Gavrilu, und M. Gorgoi. The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission. *Chemical Physics*, 325(1):99–112, 2006.
- [58] M. Zhang, X. Guo, S. Zhang, und J. Hou. Synergistic Effect of Fluorination on Molecular Energy Level Modulation in Highly Efficient Photovoltaic Polymers. *Advanced Materials*, 26(7):1118–1123, 2014.
- [59] D. Deng, Y. Zhang, J. Zhang, Z. Wang, L. Zhu, J. Fang, B. Xia, Z. Wang, K. Lu, W. Ma, und Z. Wei. Fluorination-enabled optimal morphology leads to over 11% efficiency for inverted small-molecule organic solar cells. *Nature Communications*, 7:1–9, 2016.
- [60] N. Banerji, E. Gagnon, P.-Y. Morgantini, S. Valouch, A. R. Mohebbi, J.-H. Seo, M. Leclerc, und A. J. Heeger. Breaking Down the Problem: Optical Transitions, Electronic Structure, and Photoconductivity in Conjugated Polymer PCDTBT and in Its Separate Building Blocks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(21):11456–11469, 2012.
- [61] Z. G. Zhang und J. Wang. Structures and properties of conjugated Donor-Acceptor copolymers for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(10):4178–4187, 2012.
- [62] H. A. Van Mullekom, J. A. Vekemans, E. E. Havinga, und E. W. Meijer. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 32(1):1–40, 2001.
- [63] P. M. Beaujuge, C. M. Amb, und J. R. Reynolds. Spectral Engineering in  $\pi$ -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor - Acceptor Interactions. *Accounts of Chemical Research*, 43(11):1396–1407, 2010.

- [64] H. Zhou, L. Yang, und W. You. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules*, 45(2):607–632, 2012.
- [65] C.-Y. Yu, C.-P. Chen, S.-H. Chan, G.-W. Hwang, und C. Ting. Thiophene / Phenylene / Thiophene-Based Low-Bandgap Conjugated Polymers for Efficient Near-Infrared Photovoltaic Applications. *Chemistry of Materials*, 21(14):3262–3269, 2009.
- [66] N. Blouin, A. Michaud, und M. Leclerc. A Low-Bandgap poly(2,7-carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials*, 19(17):2295–2300, 2007.
- [67] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, und 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.
- [68] I. Jeon, R. Sakai, S. Seo, G. E. Morse, H. Ueno, T. Nakagawa, Y. Qian, S. Maruyama, und Y. Matsuo. Engineering high-performance and air-stable PBTZT-stat-BDIT-8:PC<sub>61</sub>BM/PC<sub>71</sub>BM organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(14):5746–5751, 2018.
- [69] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, und H. Yan. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nature Communications*, 5(9):5293, 2014.
- [70] Y. He, G. Zhao, B. Peng, und Y. Li. High-Yield Synthesis and Electrochemical and Photovoltaic Properties of Indene-C<sub>70</sub> Bisadduct. *Advanced Functional Materials*, 20(19):3383–3389, 2010.
- [71] Y. He, H. Y. Chen, J. Hou, und Y. Li. Indene-C<sub>60</sub> Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4):1377–1382, 2010.

- [72] P. Cheng, Y. Li, und X. Zhan. Efficient ternary blend polymer solar cells with indene-C<sub>60</sub> bisadduct as an electron-cascade acceptor. *Energy & Environmental Science*, 7(6):2005–2011, 2014.
- [73] J. W. Arbogast und C. S. Foote. Photophysical Properties of C<sub>70</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 113(23):8886–8889, 1991.
- [74] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, und R. A. J. Janssen. Efficient Methano [70] fullerene/MDMO-PPV bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Angewandte Chemie*, 115:3493–3497, 2003.
- [75] Y. He und Y. Li. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(6):1970–1983, 2011.
- [76] F. C. Spano. Modeling disorder in polymer aggregates: the optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23):234701, 2005.
- [77] F. C. Spano. Absorption in regio-regular poly(3-hexyl)thiophene thin films: Fermi resonances, interband coupling and disorder. *Chemical Physics*, 325(1):22–35, 2006.
- [78] J. Clark, C. Silva, R. Friend, und F. Spano. Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Physical Review Letters*, 98(20):206406, 2007.
- [79] R. Hildner, A. Köhler, P. Müller-Buschbaum, F. Panzer, und M. Thelakkat.  $\pi$ -Conjugated Donor Polymers: Structure Formation and Morphology in Solution, Bulk and Photovoltaic Blends. *Advanced Energy Materials*, 1700314, 2017.
- [80] C. J. Brabec, Herausgeber. *Organic photovoltaics: concepts and realization*. Springer Verlag, Berlin, 2003.

- [81] S. M. Sze und K. N. Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 3. Auflage, 2007.
- [82] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, und J. Nelson. On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer: Fullerene Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(14):2371–2376, 2013.
- [83] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, und S. Albrecht. Impact of charge transport on current-voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells. *Nature Communications*, 6:6951, 2015.
- [84] D. Neher, J. Kniepert, A. Elimelech, und L. J. A. Koster. A New Figure of Merit for Organic Solar Cells with Transport-limited Photocurrents. *Scientific Reports*, 6:1–9, 2016.
- [85] S. Chen, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, und F. So. Dielectric Effect on the Photovoltage Loss in Organic Photovoltaic Cells. *Advanced Materials*, 26(35):6125–31, 2014.
- [86] N. Cho, C. W. Schlenker, K. M. Knesting, P. Koelsch, H.-L. Yip, D. S. Ginger, und A. K.-Y. Jen. High-Dielectric Constant Side-Chain Polymers Show Reduced Non-Geminate Recombination in Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(10):1301857, 2014.
- [87] S. Torabi, F. Jahani, I. Van Severen, C. Kanimozhi, S. Patil, R. W. a. Havenith, R. C. Chiechi, L. Lutsen, D. J. M. Vanderzande, T. J. Cleij, J. C. Hummelen, und L. J. A. Koster. Strategy for Enhancing the Dielectric Constant of Organic Semiconductors Without Sacrificing Charge Carrier Mobility and Solubility. *Advanced Functional Materials*, 25(1):150–157, 2015.
- [88] S.-S. Sun und N. S. Sariciftci, Herausgeber. *Organic Photovoltaics*. CRC Press, Boca Raton, 2005.

- 
- [89] S. R. Scully und M. D. McGehee. Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 100(3):034907, 2006.
- [90] P. E. Shaw, A. Ruseckas, und I. D. W. Samuel. Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, 20(18):3516–3520, 2008.
- [91] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. Van Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, und J. V. Manca. The relation between open-circuit voltage and the onset of photocurrent generation by charge-transfer absorption in polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 18(14):2064–2070, 2008.
- [92] D. Veldman, S. C. Meskers, und R. A. Janssen. The energy of charge-transfer states in electron donor-acceptor blends: insight into the energy losses in organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 19(12):1939–1948, 2009.
- [93] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, und J. V. Manca. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, 81(12):1–8, 2010.
- [94] J. Yao, T. Kirchartz, M. S. Vezie, M. A. Faist, W. Gong, Z. He, H. Wu, J. Troughton, T. Watson, D. Bryant, und J. Nelson. Quantifying Losses in Open-Circuit Voltage in Solution-Processable Solar Cells. *Physical Review Applied*, 4(1):014020, 2015.
- [95] T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, und M. D. McGehee. Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(11):1500123, 2015.

- [96] R. A. Street. Electronic Structure and Properties of Organic Bulk-Heterojunction Interfaces. *Advanced Materials*, 28(20):3814–3830, 2016.
- [97] M. Reinhard. *Hybride Dünnschichtphotovoltaik auf der Basis von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und organischen Halbleitern*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [98] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Physica Status Solidi (B)*, 175(15):15–56, 1993.
- [99] A. Armin, G. Juska, M. Ullah, M. Velusamy, P. L. Burn, P. Meredith, and A. Pivrikas. Balanced Carrier Mobilities: Not a Necessary Condition for High-Efficiency Thin Organic Solar Cells as Determined by MIS-CELIV. *Advanced Energy Materials*, 4(4):1300954, 2014.
- [100] S. Foster, F. Deledalle, A. Mitani, T. Kimura, K. B. Kim, T. Okachi, T. Kirchartz, J. Oguma, K. Miyake, J. R. Durrant, S. Doi, and J. Nelson. Electron collection as a limit to polymer:PCBM solar cell efficiency: Effect of blend microstructure on carrier mobility and device performance in PTB7:PCBM. *Advanced Energy Materials*, 4(14):1400311, 2014.
- [101] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, and H. Yan. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nature Energy*, 1(2):15027, 2016.
- [102] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, and J. Hou. Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 139(21):7148–7151, 2017.
- [103] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photonics*, 6(9):593–597, 2012.



- [104] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, and H. Ade. Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC 71 BM Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1):65–74, 2013.
- [105] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, and A. Colsmann. Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution. *Energy & Environmental Science*, 8(9):2744–2752, 2015.
- [106] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, 4(11):864–868, 2005.
- [107] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, and L. Wang. Solvent-vapor treatment induced performance enhancement of poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 90(4):043504, 2007.
- [108] B. Xiao, M. Zhang, J. Yan, G. Luo, K. Gao, J. Liu, Q. You, H. B. Wang, C. Gao, B. Zhao, X. Zhao, H. Wu, and F. Liu. High efficiency organic solar cells based on amorphous electron-donating polymer and modified fullerene acceptor. *Nano Energy*, 39:478–488, 2017.
- [109] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, 3(5):297–302, 2009.
- [110] N. Gasparini, X. Jiao, T. Heumueller, D. Baran, G. J. Matt, S. Fladischer, E. Spiecker, H. Ade, C. J. Brabec, and T. Ameri. Designing ternary blend bulk heterojunction solar cells with reduced carrier recombination and a fill factor of 77%. *Nature Energy*, 1:16118, 2016.

- [111] J. Czolk, D. Landerer, M. Koppitz, D. Nass, und A. Colsmann. Highly Efficient, Mechanically Flexible, Semi-Transparent Organic Solar Cells Doctor Bladed from Non-Halogenated Solvents. *Advanced Materials Technologies*, 1(9):1600184, 2016.
- [112] D. Landerer, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, und A. Colsmann. Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions. *npj Flexible Electronics*, 1(1):11, 2017.
- [113] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, und S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8):574–8, 2010.
- [114] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, und K. Kim. Roadmap for graphene. *Nature*, 490(42):192–200, 2012.
- [115] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H. J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, und G. Gruner. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Applied Physics Letters*, 88(23):2–5, 2006.
- [116] Z. Zhang, L. Wei, X. Qin, und Y. Li. Carbon nanomaterials for photovoltaic process. *Nano Energy*, 15:490–522, 2015.
- [117] G. Haacke. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*, 47(9):4086–4089, 1976.
- [118] M. W. Rowell und M. D. McGehee. Transparent electrode requirements for thin film solar cell modules. *Energy & Environmental Science*, 4(1):131, 2011.

- [119] T. M. Barnes, M. O. Reese, J. D. Bergeson, B. A. Larsen, J. L. Blackburn, M. C. Beard, J. Bult, and J. Van De Lagemaat. Comparing the fundamental physics and device performance of transparent, conductive nanostructured networks with conventional transparent conducting oxides. *Advanced Energy Materials*, 2(3):353–360, 2012.
- [120] K. Ellmer. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6(12):809–817, 2012.
- [121] K.-H. Hellwege. *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Auflage, 1988.
- [122] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 7. Auflage, 2009.
- [123] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 15. Auflage, 2013.
- [124] H. Ehrenreich und H. R. Philipp. Optical properties of Ag and Cu. *Physical Review*, 128(4):1622–1629, 1962.
- [125] C. Tao, G. Xie, F. Meng, S. Ruan, und W. Chen. Tailoring Spatial Distribution of the Optical Field Intensity in Semitransparent Inverted Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(47):12611–12615, 2011.
- [126] L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans, und Y. Cui. Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. *ACS Nano*, 4(5):2955–2963, 2010.
- [127] R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, A. R. Rathmell, B. J. Wiley, und K. I. Winey. Integrating simulations and experiments to predict sheet resistance and optical transmittance in nanowire films for transparent conductors. *ACS Nano*, 7(9):7654–7663, 2013.

- [128] D. Angmo, M. Hösel, und F. C. Krebs. All solution processing of ITO-free organic solar cell modules directly on barrier foil. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 107:329–336, 2012.
- [129] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, und K. Albe. Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap. *Physical Review B*, 75(15):1–4, 2007.
- [130] K. Ellmer. Restivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34:3097–3108, 2001.
- [131] A. Facchetti und T. J. Marks, Herausgeber. *Transparent Electronics*. John Wiley & Sons Ltd., 2010.
- [132] S. C. Dixon, D. O. Scanlon, C. J. Carmalt, und I. P. Parkin. n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(29):6946–6961, 2016.
- [133] E. Burstein. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Physical Review*, 93(3):632, 1954.
- [134] T. S. Moss. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67(10):775–782, 1954.
- [135] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, und C. G. Granqvist. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Physical Review B*, 37(17):10244–10248, 1988.
- [136] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, und E. Leja. Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band. *Thin Solid Films*, 174:217–223, 1989.
- [137] J. Jia, A. Takasaki, N. Oka, und Y. Shigesato. Experimental observation on the Fermi level shift in polycrystalline Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 112:013718, 2012.

- [138] H. Peelaers, E. Kioupakis, und C. G. Van De Walle. Fundamental limits on optical transparency of transparent conducting oxides: Free-carrier absorption in SnO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 100(1):1998–2001, 2012.
- [139] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, und C. J. Adkins. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 11(5):263–265, 1992.
- [140] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, und A. G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, 1977.
- [141] F. Jonas und G. Heywang. Technical applications for conductive polymers. *Electrochimica Acta*, 39(8-9):1345–1347, 1994.
- [142] D. Kumar und R. C. Sharma. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34(8):1053–1060, 1998.
- [143] K. Lee, S. Cho, H. P. Sung, A. J. Heeger, C. W. Lee, und S. H. Lee. Metallic transport in polyaniline. *Nature*, 441(1):65–68, 2006.
- [144] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, und K. Reuter. *PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [145] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, und J. R. Reynolds. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12(7):481–494, 2000.
- [146] S. Kirchmeyer und K. Reuter. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15(21):2077–2088, 2005.
- [147] W. Lövenich. PEDOT - Properties and Applications. *Polymer Science Series C*, 56(1):135–143, 2014.

- [148] J.-Y. Kim, C.-R. Hwang, S.-H. Jo, und W.-G. Jung. Highly clear conductive polymer electrode films hybridized with gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 99(23):233304, 2011.
- [149] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J. B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren, und X. Crispin. Semi-metallic polymers. *Nature Materials*, 13(2):190–194, 2014.
- [150] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, und W. Salaneck. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT–PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121(1-3):1–17, 2001.
- [151] U. Lang, E. Müller, N. Naujoks, und J. Dual. Microscopical investigations of PEDOT:PSS thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(8):1215–1220, 2009.
- [152] S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, M. M. De Kok, und S. Schrader. Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning-tunneling microscopy. *Chemical Physics Letters*, 394(4-6):339–343, 2004.
- [153] H. J. Snaith, H. Kenrick, M. Chiesa, und R. H. Friend. Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode 'PEDOT:PSS'. *Polymer*, 46(8):2573–2578, 2005.
- [154] J. Ouyang, C. W. Chu, F. C. Chen, Q. Xu, und Y. Yang. High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*, 15(2):203–208, 2005.

- [155] A. M. Nardes, M. Kemerink, M. M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, und R. A. J. Janssen. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol. *Organic Electronics*, 9(5):727–734, 2008.
- [156] Y.-S. Hsiao, W.-T. Whang, C.-P. Chen, und Y.-C. Chen. High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film for use in ITO-free polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 18(48):5948, 2008.
- [157] H. Do, M. Reinhard, H. Vogeler, A. Puetz, M. F. Klein, W. Schabel, A. Colsmann, und U. Lemmer. Polymeric anodes from poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for 3.5% efficient organic solar cells. *Thin Solid Films*, 517(20):5900–5902, 2009.
- [158] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. MacHala, C. May, L. Müller-Meskamp, und K. Leo. Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21(6):1076–1081, 2011.
- [159] J. Ouyang. “Secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*, 34(5):423–436, 2013.
- [160] C. Badre, L. Marquant, A. M. Alsayed, und L. a. Hough. Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly (styrenesulfonate) Films Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid. *Advanced Functional Materials*, 22(13):2723–2727, 2012.
- [161] Y. Xia, K. Sun, und J. Ouyang. Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices. *Advanced Materials*, 24(18):2436–40, 2012.
- [162] N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y. R. Jo, B. J. Kim, und K. Lee. Highly conductive PEDOT:PSS nanofibrils in-

- duced by solution-processed crystallization. *Advanced Materials*, 26(14):2268–2272, 2014.
- [163] Y. Xia und J. Ouyang. PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13):4927, 2011.
- [164] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, und T.-W. Lee. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nature Photonics*, 6(2):105–110, 2012.
- [165] K. G. Lim, H. B. Kim, J. Jeong, H. Kim, J. Y. Kim, und T. W. Lee. Boosting the power conversion efficiency of perovskite solar cells using self-organized polymeric hole extraction layers with high work function. *Advanced Materials*, 26(37):6461–6466, 2014.
- [166] F. J. Lim, K. Ananthanarayanan, J. Luther, und G. W. Ho. Influence of a novel fluorosurfactant modified PEDOT:PSS hole transport layer on the performance of inverted organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48):25057, 2012.
- [167] D. J. Lipomi, B. C. K. Tee, M. Vosgueritchian, und Z. Bao. Stretchable organic solar cells. *Advanced Materials*, 23(15):1771–1775, 2011.
- [168] A. Savva, E. Georgiou, G. Papazoglou, A. Z. Chrusou, K. Kapanis, und S. A. Choulis. Photovoltaic analysis of the effects of PEDOT:PSS-additives hole selective contacts on the efficiency and lifetime performance of inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 132:507–514, 2015.
- [169] J. Yang, R. Zhu, Z. Hong, Y. He, A. Kumar, Y. Li, und Y. Yang. A robust inter-connecting layer for achieving high performance tandem polymer solar cells. *Advanced Materials*, 23(30):3465–3470, 2011.



- [170] H. B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729, 1977.
- [171] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, und K. Seki. Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. *Journal of Applied Physics*, 87(1):295–298, 2000.
- [172] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, und M. T. Rispen. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 94(10):6849, 2003.
- [173] U. Würfel, M. Seßler, M. Unmüßig, N. Hofmann, M. List, E. Mankel, T. Mayer, G. Reiter, J.-L. Bubendorff, L. Simon, und M. Kohlstädt. How Molecules with Dipole Moments Enhance the Selectivity of Electrodes in Organic Solar Cells – A Combined Experimental and Theoretical Approach. *Advanced Energy Materials*, 6(19):1600594, 2016.
- [174] A. Spies, M. List, T. Sarkar, und U. Würfel. On the Impact of Contact Selectivity and Charge Transport on the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 7(5):1601750, 2017.
- [175] S. Braun, W. R. Salaneck, und M. Fahlman. Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials*, 21(14-15):1450–1472, 2009.
- [176] Z. Yin, J. Wei, und Q. Zheng. Interfacial Materials for Organic Solar Cells: Recent Advances and Perspectives. *Advanced Science*, 3(8):1500362, 2016.
- [177] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, I. D. Parker, C. H. Hsu, und M. Fahlman. Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces. *Applied Physics Letters*, 88(5):1–3, 2006.

- [178] S. Braun, M. P. De Jong, W. Osikowicz, and W. R. Salaneck. Influence of the electrode work function on the energy level alignment at organic-organic interfaces. *Applied Physics Letters*, 91(20):202108, 2007.
- [179] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, and Z.-H. Lu. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nature Materials*, 11(1):76–81, 2012.
- [180] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics. *Science*, 336(6079):327–332, 2012.
- [181] 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):4636–43, 2011.
- [182] R. Xia, D.-S. Leem, T. Kirchartz, S. Spencer, C. Murphy, Z. He, H. Wu, S. Su, Y. Cao, J. S. Kim, J. C. DeMello, D. D. Bradley, and J. Nelson. Investigation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer for Inverted Polymer:Fullerene Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(6):718–723, 2013.
- [183] M. T. Greiner und Z.-H. Lu. Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces. *NPG Asia Materials*, 5(7):e55, 2013.
- [184] P. Schulz, T. Schäfer, C. D. Zangmeister, C. Effertz, D. Meyer, D. Moks, R. D. van Zee, R. Mazzarello, and M. Wuttig. A New Route to Low Resistance Contacts for Performance-Enhanced Organic Electronic Devices. *Advanced Materials Interfaces*, 1(5):1300130, 2014.

- [185] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, und A. Kahn. Role of the deep-lying electronic states of MoO<sub>3</sub> in the enhancement of hole-injection in organic thin films. *Applied Physics Letters*, 95(12):123301, 2009.
- [186] M. T. Greiner, M. G. Helander, Z. B. Wang, W. M. Tang, J. Qiu, und Z. H. Lu. A metallic molybdenum suboxide buffer layer for organic electronic devices. *Applied Physics Letters*, 96(21):213302, 2010.
- [187] Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D. Y. Kim, J. Subbiah, und F. So. Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films. *Applied Physics Letters*, 96(24):243307, 2010.
- [188] J. Meyer, A. Shu, M. Kröger, und A. Kahn. Effect of contamination on the electronic structure and hole-injection properties of MoO<sub>3</sub>/organic semiconductor interfaces. *Applied Physics Letters*, 96(13):133308, 2010.
- [189] J. Meyer, R. Khalandovsky, P. Görrn, und A. Kahn. MoO<sub>3</sub> Films Spin-Coated from a Nanoparticle Suspension for Efficient Hole-Injection in Organic Electronics. *Advanced Materials*, 23(1):70–73, 2011.
- [190] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W. M. Tang, und Z. H. Lu. Transition metal oxide work functions: The influence of cation oxidation state and oxygen vacancies. *Advanced Functional Materials*, 22(21):4557–4568, 2012.
- [191] C. C. Chen, W. H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, und Y. Yang. An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11%. *Advanced Materials*, 26(32):5670–5677, 2014.
- [192] L. Chen, C. Xie, und Y. Chen. Optimization of the Power Conversion Efficiency of Room Temperature-Fabricated Polymer Solar

- Cells Utilizing Solution Processed Tungsten Oxide and Conjugated Polyelectrolyte as Electrode Interlayer. *Advanced Functional Materials*, 24(25):3986–3995, 2014.
- [193] Z. Tan, L. Li, F. Wang, Q. Xu, S. Li, G. Sun, X. Tu, X. Hou, J. Hou, and Y. Li. Solution-Processed rhenium oxide: A versatile anode buffer layer for high performance polymer solar cells with enhanced light harvest. *Advanced Energy Materials*, 4(1):1300884, 2014.
- [194] K. Zilberberg, J. Meyer, and T. Riedl. Solution processed metal-oxides for organic electronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(32):4796–4815, 2013.
- [195] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, and T. J. Marks. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(8):2783–2787, 2008.
- [196] J. R. Manders, S. W. Tsang, M. J. Hartel, T. H. Lai, S. Chen, C. M. Amb, J. R. Reynolds, and F. So. Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials*, 23(23):2993–3001, 2013.
- [197] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 80(7):1288–1290, 2002.
- [198] E. Ahlswede, J. Hanisch, and M. Powalla. Comparative study of the influence of LiF, NaF, and KF on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(16):163504, 2007.
- [199] F. Nickel, M. Reinhard, Z. Zhang, A. Pütz, S. Kettlitz, U. Lemmer, and A. Colmann. Solution processed sodium chloride interlayers

- for efficient electron extraction from polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(2012):2013–2016, 2012.
- [200] T. Arii und A. Kishi. The effect of humidity on thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83(1):253–260, 2006.
- [201] P. de Bruyn, D. Moet, und P. Blom. A facile route to inverted polymer solar cells using a precursor based zinc oxide electron transport layer. *Organic Electronics*, 11(8):1419–1422, 2010.
- [202] H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, und K. Kim. Solution processed WO<sub>3</sub> layer for the replacement of PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic cells. *Organic Electronics*, 13(6):959–968, 2012.
- [203] S. Höfle, M. Bruns, S. Strässle, C. Feldmann, U. Lemmer, und A. Colmann. Tungsten Oxide Buffer Layers Fabricated in an Inert Sol-Gel Process at Room-Temperature for Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 25(30):4113–4116, 2013.
- [204] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, und L. Vignau. Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 122:251–256, 2014.
- [205] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, und R. A. J. Janssen. The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: Theoretical and experimental study. *Applied Physics Letters*, 91(11):113520, 2007.
- [206] A. Hadipour, D. Cheyons, P. Heremans, und B. P. Rand. Electrode Considerations for the Optical Enhancement of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 1(5):930–935, 2011.

- [207] T. Kirchartz, T. Agostinelli, M. Campoy-Quiles, W. Gong, und J. Nelson. Understanding the Thickness-Dependent Performance of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: The Influence of Mobility, Lifetime, and Space Charge. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(23):3470–3475, 2012.
- [208] A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, D. Wynands, J. Zhang, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, und A. J. Heeger. Improved Light Harvesting and Improved Efficiency by Insertion of an Optical Spacer (ZnO) in Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Nano Letters*, 13(8):3796–3801, 2013.
- [209] Y. Zhang, A. K. Pandey, C. Tao, Y. Fang, H. Jin, P. L. Burn, und P. Meredith. Spectral response tuning using an optical spacer in broad-band organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(1):013302, 2013.
- [210] S. B. Dkhil, D. Duché, M. Gaceur, A. K. Thakur, F. B. Abouira, L. Escoubas, J. J. Simon, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Q. Bao, M. Fahlman, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, und J. Ackermann. Interplay of Optical, Morphological, and Electronic Effects of ZnO Optical Spacers in Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(18):1400805, 2014.
- [211] V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, und H. Murata. Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation. *Nature Photonics*, 9(6):403–408, 2015.
- [212] J. de Wild, A. Meijerink, J. K. Rath, W. G. J. H. M. van Sark, und R. E. I. Schropp. Upconverter solar cells: materials and applications. *Energy & Environmental Science*, 4(12):4835, 2011.

- [213] J. C. Goldschmidt und S. Fischer. Upconversion for Photovoltaics - a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement. *Advanced Optical Materials*, 3(4):510–535, 2015.
- [214] J. Zhao, S. Ji, und H. Guo. Triplet–triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields. *RSC Advances*, 1(6):937, 2011.
- [215] W.-Y. Wong, Herausgeber. *Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [216] T. N. Singh-Rachford und F. N. Castellano. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(21-22):2560–2573, 2010.
- [217] Y. C. Simon und C. Weder. Low-power photon upconversion through triplet-triplet annihilation in polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 22(39):20817–20830, 2012.
- [218] T. Schulze, J. Czolk, Y. Cheng, B. Fückel, R. MacQueen, T. Khoury, M. Crossley, B. Stannowski, K. Lips, U. Lemmer, A. Colsmann, und T. Schmidt. Efficiency Enhancement of Organic and Thin-Film Silicon Solar Cells with Photochemical Upconversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43):22794–22801, 2012.
- [219] T. F. Schulze und T. W. Schmidt. Photochemical upconversion: Present status and prospects for its application to solar energy conversion. *Energy & Environmental Science*, 8:103–125, 2014.
- [220] S. F. Kistler und P. M. Schweizer, Herausgeber. *Liquid Film Coating*. Springer, 1997.
- [221] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, und N. B. Larsen. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section C*, 101:174–201, 2005.

- [222] L. Landau und B. Levich. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. *Acta Physicochimica URSS*, 17(42):42–54, 1942.
- [223] B. Park und M.-Y. Han. Photovoltaic characteristics of polymer solar cells fabricated by premetered coating process. *Optics Express*, 17(16):13830–13840, 2009.
- [224] F. Nickel, C. Sprau, M. F. G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, und A. Colsmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 104:18–22, 2012.
- [225] B. Park und M.-y. Han. Organic light-emitting devices fabricated using a premetered coating process. *Optics Express*, 17(24):21362–21369, 2009.
- [226] C. Ge, M. Lu, X. Jian, Y. Tan, und B. T. Cunningham. Large-Area Organic Distributed Feedback Laser Fabricated by Nanoreplica Molding and Horizontal Dipping. *Optics Express*, 18(12):12980–12991, 2010.
- [227] H. G. Jeon, C. Y. Cho, J. C. Shin, und B. Park. Inverted polymer solar cells fabricated by a pre-metered coating process. *Journal of Materials Chemistry*, 22(43):23022, 2012.
- [228] S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, und U. Lemmer. Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode. *Optics Express*, 20(6):6357–6364, 2012.
- [229] W. J. Dong, J. Ham, K. Kim, S. Kim, G. H. Jung, S. Gim, und J.-L. Lee. Simple Bar-Coating Process for Fabrication of Flexible Top-Illuminated Polymer Solar Cells on Metallic Substrate. *Advanced Materials Technologies*, 1(7):1600128, 2016.



- [230] S. Höfle, T. Lutz, A. Egel, F. Nickel, S. W. Kettlitz, G. Gomard, U. Lemmer, und A. Colsmann. Influence of the Emission Layer Thickness on the Optoelectronic Properties of Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Photonics*, 1:968–973, 2014.
- [231] J. Hanisch, E. Ahlswede, und M. Powalla. Contacts for semitransparent organic solar cells. *The European Physical Journal Applied Physics*, 37:261–264, 2007.
- [232] J. Hanisch, E. Ahlswede, und M. Powalla. All-sputtered contacts for organic solar cells. *Thin Solid Films*, 516(20):7241–7244, 2008.
- [233] A. Colsmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, und U. Lemmer. Efficient Semi-Transparent Organic Solar Cells with Good Transparency Color Perception and Rendering Properties. *Advanced Energy Materials*, 1(4):599–603, 2011.
- [234] A. Bauer, T. Wahl, J. Hanisch, und E. Ahlswede. ZnO:Al cathode for highly efficient, semitransparent 4% organic solar cells utilizing TiO<sub>x</sub> and aluminum interlayers. *Applied Physics Letters*, 100(7):073307, 2012.
- [235] A. Bauer. *ZnO:Al-Elektroden in semitransparenten organischen Solarzellen und Tandemsolarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [236] D. Bahro. *Externe Quanteneffizienzmessungen an organischen Tandemsolarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [237] M. Klein. *Entwicklung von Analysetechniken zur Optimierung der Morphologie organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [238] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, 20:220–224, 1958.

- [239] Bruker. DektakXT User Manual, 2011.
- [240] Bruker. Bruker Dimension Icon Instruction Manual Revision I, 2011.
- [241] S. B. Kaemmer. Application Note # 133 Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology, 2011.
- [242] Carl Zeiss Microscopy. Axioplan 2 imaging and Axiophot 2 Universal Microscopes Operating Manual. 2005.
- [243] R. F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer Inc., New York, 2005.
- [244] Zeiss. SUPRA® Series Ultra High Resolution FE-SEM for Versatile Analytics, 2010.
- [245] PerkinElmer. LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR Brochure. [http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BR0\\_013833\\_01\\_LAMBDA\\_1050\\_UV-Vis-NIR.pdf](http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BR0_013833_01_LAMBDA_1050_UV-Vis-NIR.pdf), 2018, abgerufen: 21.06.2018.
- [246] Agilent Technologies. Cary 4000/5000/6000i Series UV-Vis-NIR Spectrophotometers brochure. [https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-7786EN\\_Cary-4000-5000-6000i-UV-Vis-NIR\\_Brochure.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-7786EN_Cary-4000-5000-6000i-UV-Vis-NIR_Brochure.pdf), 2011, abgerufen: 21.06.2018.
- [247] Labsphere. Integrating Sphere Theory and Applications. [https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/integrating\\_sphere\\_theory\\_apps\\_tech\\_guide.pdf](https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/integrating_sphere_theory_apps_tech_guide.pdf), 2017, abgerufen: 17.06.2018.
- [248] Agilent Technologies. Diffuse Reflectance Accessories (DRA). [https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-1717EN\\_PromoFlyer\\_UV\\_DRA.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-1717EN_PromoFlyer_UV_DRA.pdf), 2013, abgerufen: 21.06.2018.

- 
- [249] H. Kirihata und M. Uda. Externally quenched air counter for low-energy electron emission measurements. *Review of Scientific Instruments*, 52(1):68–70, 1981.
- [250] M. Uda. Open Counter for Low Energy Electron Detection. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(24-4):284–288, 1985.
- [251] T. Noguchi, S. Nagashima, und M. Uda. An electron counting mechanism for the open counter operated in air. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 342:521–526, 1994.
- [252] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba, und M. Uda. Double cylindrical open counter of pocket size. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 373:148–152, 1996.
- [253] A. Koyama, M. Kawasaki, H. Zenba, Y. Nakajima, A. Yoneda, und M. Uda. Electron counting by a double cylindrical open counter in mixtures of  $N_2$  and inert gases of various concentrations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 422(1):309–313, 1999.
- [254] R. H. Fowler. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Physical Review*, 38:45–56, 1931.
- [255] E. O. Kane. Theory of Photoelectric Emission from Semiconductors. *Physical Review*, 127(1):131–141, 1962.
- [256] J. Van Laar und J. J. Scheer. Influence of volume dope on Fermi level position at gallium arsenide surfaces. *Surface Science*, 8(3):342–356, 1967.
- [257] C. G. Ribbing, D. T. Pierce, und W. E. Spicer. Photoemission investigation of amorphous germanium. *Physical Review B*, 4(12):4417–4424, 1971.

- [258] J. M. Ballantyne. Effect of Phonon Energy Loss on Photoemissive Yield near Threshold. *Physical Review B*, 6(4):1436–1454, 1972.
- [259] W. Bludau. *Halbleiter-Optoelektronik*. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1995.
- [260] H. Kim, S. Nam, H. Lee, S. Woo, C. S. Ha, M. Ree, and Y. Kim. Influence of controlled acidity of hole-collecting buffer layers on the performance and lifetime of polymer: Fullerene solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(27):13502–13510, 2011.
- [261] J. Czolk, A. Puetz, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, and A. Colsmann. Inverted semi-transparent polymer solar cells with transparency color rendering indices approaching 100. *Advanced Energy Materials*, 3(3):386–390, 2013.
- [262] M. J. Tan, W. Chen, and V. Chellappan. Aqueous Metal Oxide Inks for Modifying Electrode Work Function in Polymer Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, 2(18):1500438, 2015.
- [263] K.-i. Nishimori, K. Tanaka, and Y. Inoue. Characterization of lubricated states on carbon coated media by low energy photoelectron spectroscopy method in ambient atmosphere. *Journal of Applied Physics*, 69(12):8042, 1991.
- [264] H. Monjushiro, I. Watanabe, and Y. Yokoyama. Ultraviolet Photoelectron Yield Spectra of Thin Gold Films Measured in Air. *Analytical Sciences*, 7:543–547, 1991.
- [265] H. Monjushiro, I. Watanabe, and Y. Yokoyama. Surface Analysis of Metals and Semiconductors under Air Atmosphere by Ultraviolet Photoelectron Yield Spectroscopy. *Analytical Sciences*, 7:1395–1398, 1991.
- [266] H. Monjushiro und I. Watanabe. Probing Depth in Hydrocarbon of Ultraviolet Films Photoelectron Yield Spectroscopy in Hydrocarbon Films. *Analytical Sciences*, 11:5–8, 1995.

- [267] C. W. Ow-Yang, J. Jia, T. Aytun, M. Zamboni, A. Turak, K. Saritas, und Y. Shigesato. Work function tuning of tin-doped indium oxide electrodes with solution-processed lithium fluoride. *Thin Solid Films*, 559:58–63, 2014.
- [268] H. C. Weerasinghe, N. Rolston, D. Vak, A. D. Scully, und R. H. Dauskardt. A stability study of roll-to-roll processed organic photovoltaic modules containing a polymeric electron-selective layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 152:133–140, 2016.
- [269] K. Tada, S. Takaishi, und M. Onoda. In-situ Measurement of Ionization Potential of Conjugated Polymer during Electrochemical Doping Using Photoelectron Spectroscopy in Air. *Applied Physics Express*, 1:071801, 2008.
- [270] F. Liu, D. Chen, C. Wang, K. Luo, W. Gu, A. L. Briseno, J. W. P. Hsu, und T. P. Russell. Molecular Weight Dependence of the Morphology in P3HT:PCBM Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(22):19876–87, 2014.
- [271] T. Schneider, F. Limberg, K. Yao, A. Armin, N. Jürgensen, J. Czolk, B. Ebenhoch, P. Friederich, W. Wenzel, J. Behrends, H. Krüger, und A. Colmann. p-Doping of polystyrene polymers with attached functional side-groups from solution. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(3):770–776, 2017.
- [272] S. Ryu, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. Chan Kim, W. S. Yang, J. Seo, und S. I. Seok. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy & Environmental Science*, 7(8):2614, 2014.
- [273] K. S. Chen, J. F. Salinas, H. L. Yip, L. Huo, J. Hou, und A. K. Y. Jen. Semi-transparent polymer solar cells with 6% PCE, 25% average visible transmittance and a color rendering index close to 100 for power

- generating window applications. *Energy & Environmental Science*, 5(11):9551–9557, 2012.
- [274] R. S. Sennett und G. D. Scott. The Structure of Evaporated Metal Films and Their Optical Properties. *Journal of the Optical Society of America*, 40(4):203–211, 1950.
- [275] B. J. Wiley, S. H. Im, Z. Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, und Y. Xia. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(32):15666–15675, 2006.
- [276] K. Hong, K. Kim, S. Kim, I. Lee, H. Cho, S. Yoo, H. W. Choi, N. Y. Lee, Y. H. Tak, und J. L. Lee. Optical Properties of  $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$  Multilayer as Transparent Cathode in Top-Emitting Organic Light Emitting Diodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(8):3453–3459, 2011.
- [277] N. P. Sergeant, A. Hadipour, B. Niesen, D. Cheyns, P. Heremans, P. Peumans, und B. P. Rand. Design of Transparent Anodes for Resonant Cavity Enhanced Light Harvesting in Organic Solar Cells. *Advanced Materials*, 24(6):728–732, 2012.
- [278] S. Schubert, J. Meiss, L. Müller-Meskamp, und K. Leo. Improvement of Transparent Metal Top Electrodes for Organic Solar Cells by Introducing a High Surface Energy Seed Layer. *Advanced Energy Materials*, 3(4):438–443, 2013.
- [279] Z. Wang, C. Zhang, R. Gao, D. Chen, S. Tang, J. Zhang, D. Wang, X. Lu, und Y. Hao. Improvement of transparent silver thin film anodes for organic solar cells with a decreased percolation threshold of silver. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 127:193–200, 2014.
- [280] S. Wilken, V. Wilkens, D. Scheunemann, R. E. Nowak, K. Von Maydell, J. Parisi, und H. Borchert. Semitransparent Polymer-Based So-

- lar Cells with Aluminum-Doped Zinc Oxide Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(1):287–300, 2015.
- [281] J. Yun. Ultrathin Metal films for Transparent Electrodes of Flexible Optoelectronic Devices. *Advanced Functional Materials*, 27(18):1606641, 2017.
- [282] C. Tao, G. Xie, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, F. Meng, X. Kong, L. Shen, S. Ruan, and W. Chen. Semitransparent inverted polymer solar cells with  $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$  as transparent electrode. *Applied Physics Letters*, 95(5):053303, 2009.
- [283] J. Meiss, M. Furno, S. Pfuetzner, K. Leo, and M. Riede. Selective absorption enhancement in organic solar cells using light incoupling layers. *Journal of Applied Physics*, 107(5):053117, 2010.
- [284] S. Kim und J.-L. Lee. Design of dielectric/metal/dielectric transparent electrodes for flexible electronics. *Journal of Photonics for Energy*, 2(1):021215, 2012.
- [285] H. Jin, C. Tao, M. Velusamy, M. Aljada, Y. Zhang, M. Hamsch, P. L. Burn, und P. Meredith. Efficient, Large Area ITO-and-PEDOT-free Organic Solar Cell Sub-modules. *Advanced Materials*, 24(19):2572–2577, 2012.
- [286] D. S. Ghosh, Q. Liu, P. Mantilla-Perez, T. L. Chen, V. Mkhitarian, M. Huang, S. Garner, J. Martorell, und V. Pruneri. Highly Flexible Transparent Electrodes Containing Ultrathin Silver for Efficient Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 25(47):7309–7316, 2015.
- [287] S. Schubert, M. Hermenau, J. Meiss, L. Müller-Meskamp, und K. Leo. Oxide Sandwiched Metal Thin-Film Electrodes for Long-Term Stable Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 22(23):4993–4999, 2012.

- [288] M. Hambsch, H. Jin, A. J. Clulow, A. Nelson, N. L. Yamada, M. Velusamy, Q. Yang, F. Zhu, P. L. Burn, I. R. Gentle, und P. Meredith. Improved stability of non-ITO stacked electrodes for large area flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 130:182–190, 2014.
- [289] P. Romero-Gomez, R. Betancur, A. Martinez-Otero, X. Elias, M. Mariano, B. Romero, B. Arredondo, R. Vergaz, und J. Martorell. Enhanced stability in semi-transparent PTB7/PC71BM photovoltaic cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 137:44–49, 2015.
- [290] H. W. Lin, S. W. Chiu, L. Y. Lin, Z. Y. Hung, Y. H. Chen, F. Lin, und K. T. Wong. Device Engineering for Highly Efficient Top-Illuminated Organic Solar Cells with Microcavity Structures. *Advanced Materials*, 24(17):2269–2272, 2012.
- [291] J. Huang, C. Z. Li, C. C. Chueh, S. Q. Liu, J. S. Yu, und A. K. Jen. 10.4% Power Conversion Efficiency of ITO-Free Organic Photovoltaics Through Enhanced Light Trapping Configuration. *Advanced Energy Materials*, 5(15):1500406, 2015.
- [292] C. C. Chueh, M. Crump, und A. K. Jen. Optical Enhancement via Electrode Designs for High-Performance Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 26(3):321–340, 2016.
- [293] S. Höfle. *Flüssigprozessierte organische Tandem-Leuchtdioden*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [294] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. Bradley, und J. Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nature Materials*, 7(2):158–164, 2008.
- [295] P. G. Karagiannidis, D. Georgiou, C. Pitsalidis, A. Laskarakis, und S. Logothetidis. Evolution of vertical phase separation in



- P3HT:PCBM thin films induced by thermal annealing. *Materials Chemistry and Physics*, 129(3):1207–1213, 2011.
- [296] A. Monguzzi, J. Mézyk, F. Scotognella, R. Tubino, und F. Meinardi. Upconversion-induced fluorescence in multicomponent systems: Steady-state excitation power threshold. *Physical Review B*, 78(19):195112, 2008.
- [297] J. E. Auckett, Y. Y. Chen, T. Khoury, R. G. Clady, N. J. Ekins-Daukes, M. J. Crossley, und T. W. Schmidt. Efficient up-conversion by triplet-triplet annihilation. *Journal of Physics: Conference Series*, 185:012002, 2009.
- [298] Y. Y. Cheng, T. Khoury, R. G. Clady, M. J. Tayebjee, N. J. Ekins-Daukes, M. J. Crossley, und T. W. Schmidt. On the efficiency limit of triplet-triplet annihilation for photochemical upconversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(1):66–71, 2010.
- [299] Y. Y. Cheng, B. Fückel, R. W. MacQueen, T. Khoury, R. G. C. R. Clady, T. F. Schulze, N. J. Ekins-Daukes, M. J. Crossley, B. Stannowski, K. Lips, und T. W. Schmidt. Improving the light-harvesting of amorphous silicon solar cells with photochemical upconversion. *Energy & Environmental Science*, 5(5):6953, 2012.
- [300] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, J. Hauch, M. Scharber, K. Hingerl, und C. J. Brabec. Fabrication, Optical Modeling, and Color Characterization of Semitransparent Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells in an Inverted Structure. *Advanced Functional Materials*, 20(10):1592–1598, 2010.
- [301] Y. Cui, C. Yang, H. Yao, J. Zhu, Y. Wang, G. Jia, F. Gao, und J. Hou. Efficient Semitransparent Organic Solar Cells with Tunable Color enabled by an Ultralow-Bandgap Nonfullerene Acceptor. *Advanced Materials*, 29(43):1703080, 2017.

- [302] R. Betancur, P. Romero-Gomez, A. Martinez-Otero, X. Elias, M. Maymó, und J. Martorell. Transparent polymer solar cells employing a layered light-trapping architecture. *Nature Photonics*, 7(12):995–1000, 2013.
- [303] Y. Zhang, Z. Peng, C. Cai, Z. Liu, Y. Lin, W. Zheng, J. Yang, L. Hou, und Y. Cao. Colorful semitransparent polymer solar cells employing a bottom periodic one-dimensional photonic crystal and a top conductive PEDOT:PSS layer. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(30):11821–11828, 2016.
- [304] Y. H. Chen, C. W. Chen, Z. Y. Huang, W. C. Lin, L. Y. Lin, F. Lin, K. T. Wong, und H. W. Lin. Microcavity-Embedded, Colour-Tunable, Transparent Organic Solar Cells. *Advanced Materials*, 26(7):1129–1134, 2014.
- [305] Z. Liu, P. You, S. Liu, und F. Yan. Neutral-Color Semitransparent Organic Solar Cells with All-Graphene Electrodes. *ACS Nano*, 9(12):12026–12034, 2015.
- [306] H. Kubota. On the Interference Color of Thin Layers on Glass Surface. *Journal of the Optical Society of America*, 40(3):146–149, 1950.
- [307] W. Breh und K. Schätzler, Herausgeber. *Chancen der Energiewende Wissenschaftliche Beiträge des KIT zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012*. Karlsruhe, 2013.
- [308] M. Maniruzzaman, M. Arifur Rahman, K. Jeong, und J. Lee. MoO<sub>3</sub>/Au/MoO<sub>3</sub>-PEDOT:PSS multilayer electrodes for ITO-free organic solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27(1):114–120, 2014.
- [309] M. M. de Kok, M. Buechel, S. I. Vulto, P. van De Weijer, E. A. Meulenlamp, S. H. de Winter, A. J. Mank, H. J. Vorstenbosch, C. H. Weijtens, und V. van Elsbergen. Modification of PEDOT:PSS as

- hole injection layer in polymer LEDs. *Physica Status Solidi (A)*, 201(6):1342–1359, 2004.
- [310] C. Weijtens, V. van Elsbergen, M. de Kok, und S. de Winter. Effect of the alkali metal content on the electronic properties of PEDOT:PSS. *Organic Electronics*, 6(2):97–104, 2005.
- [311] Y. Wang, Q. Luo, N. Wu, Q. Wang, H. Zhu, L. Chen, Y. Q. Li, L. Luo, und C. Q. Ma. Solution-Processed MoO<sub>3</sub>:PEDOT:PSS Hybrid Hole Transporting Layer for Inverted Polymer Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(13):7170–7179, 2015.
- [312] S. Berny, N. Blouin, A. Distler, H.-J. Egelhaaf, M. Krompiac, A. Lohr, O. R. Lozman, G. E. Morse, L. Nanson, A. Pron, T. Sauer-  
mann, N. Seidler, S. Tierney, P. Tiwana, M. Wagner, und H. Wilson. Solar Trees: first large-scale demonstration of fully solution coated, semi-transparent, flexible organic photovoltaic modules. *Advanced Science*, 3(5):1500342, 2016.
- [313] M. Koppitz. *Bauteilarchitekturen für druckbare organische Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [314] Q. Fan, W. Su, X. Meng, X. Guo, G. Li, W. Ma, M. Zhang, und Y. Li. High-Performance Non-Fullerene Polymer Solar Cells Based on Fluorine Substituted Wide Bandgap Copolymers Without Extra Treatments. *RRL Solar*, 1(5):1700020, 2017.
- [315] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, und M. J. A. de Voigt. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 77(14):2255–2257, 2000.
- [316] S. Murase und Y. Yang. Solution Processed MoO<sub>3</sub> Interfacial Layer for Organic Photovoltaics Prepared by a Facile Synthesis Method. *Advanced Materials*, 24(18):2459–2462, 2012.

- [317] W. C. H. Choy und D. Zhang. Solution-Processed Metal Oxides as Efficient Carrier Transport Layers for Organic Photovoltaics. *Small*, 12(4):416–431, 2016.
- [318] N. Li, T. Stubhan, N. A. Luechinger, S. C. Halim, G. J. Matt, T. Ameri, und C. J. Brabec. Inverted structure organic photovoltaic devices employing a low temperature solution processed WO<sub>3</sub> anode buffer layer. *Organic Electronics*, 15(11):2479–2484, 2012.
- [319] T. Stubhan, N. Li, N. A. Luechinger, S. C. Halim, G. J. Matt, und C. J. Brabec. High Fill Factor Polymer Solar Cells Incorporating a Low Temperature Solution Processed WO<sub>3</sub> Hole Extraction Layer. *Advanced Energy Materials*, 2(12):1433–1438, 2012.
- [320] C. J. Brinker und G. W. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press Inc., San Diego, 1990.
- [321] M. Niederberger und N. Pinna. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formation, Assembly and Application*. Springer Verlag, London, 2009.
- [322] L. Lucera, F. Machui, P. Kubis, H. D. Schmidt, J. Adams, S. Strohm, T. Ahmad, K. Forberich, H.-J. Egelhaaf, und C. J. Brabec. Highly efficient, large area, roll coated flexible and rigid OPV modules with geometric fill factors up to 98.5% processed with commercially available materials. *Energy & Environmental Science*, 9(1):89–94, 2016.
- [323] M. G. Hutchins, O. Abu-Alkhair, M. M. El-Nahass, und K. A. El-Hady. Structural and optical characterisation of thermally evaporated tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 98(2):401 – 405, 2006.
- [324] W. Y. Teoh, R. Amal, und L. Mädler. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. *Nanoscale*, 2(8):1324–1347, 2010.

- [325] N. Soultanidis, W. Zhou, C. J. Kiely, und M. S. Wong. Solvothermal Synthesis of Ultrasmall Tungsten Oxide Nanoparticles. *Langmuir*, 28(51):17771–17777, 2012.
- [326] B. Bhuyan, B. Paul, S. S. Dhar, und S. Vadivel. Facile hydrothermal synthesis of ultrasmall  $W_{18}O_{49}$  nanoparticles and studies of their photocatalytic activity towards degradation of methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, 188:1–7, 2017.
- [327] L. Brüttsch, J. Czolk, R. Popescu, D. Gerthsen, A. Colsmann, und C. Feldmann. Surfactant-free synthesis of sub-stoichiometry tungsten oxide nanoparticles and their use as anode buffer layers in organic solar cells. *Solid State Sciences*, 69:50–55, 2017.
- [328] F. C. Krebs, M. Hösel, M. Corazza, B. Roth, M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan, R. R. Søndergaard, D. Karg, und M. Jørgensen. Freely available OPV—The fast way to progress. *Energy Technology*, 1(7):378–381, 2013.
- [329] M. Jørgensen, J. E. Carlé, R. R. Søndergaard, M. Lauritzen, N. A. Dagnæs-Hansen, S. L. Byskov, T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, A. P. Böttiger, B. Andreasen, L. Fu, L. Zuo, Y. Liu, E. Bundgaard, X. Zhan, H. Chen, und F. C. Krebs. The state of organic solar cells - A meta analysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 119:84–93, 2013.
- [330] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso, und A. Pellegrino. From lab to fab: how must the polymer solar cell materials design change? – an industrial perspective. *Energy & Environmental Science*, 7(3):925–943, 2014.
- [331] F. Nickel, T. Haas, E. Wegner, D. Bahro, S. Salehin, O. Kraft, P. A. Gruber, und A. Colsmann. Mechanically robust, ITO-free, 4.8% efficient, all-solution processed organic solar cells on flexible PET foil. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 130:317–321, 2014.

- [332] J. Krantz, K. Forberich, P. Kubis, F. Machui, J. Min, T. Stubhan, and C. J. Brabec. Printing high performance reflective electrodes for organic solar cells. *Organic Electronics*, 17:334–339, 2015.
- [333] F. Guo, N. Li, V. V. Radmilović, V. R. Radmilović, M. Turbiez, E. Spiecker, K. Forberich, and C. J. Brabec. Fully printed organic tandem solar cells using solution-processed silver nanowires and opaque silver as charge collecting electrodes. *Energy & Environmental Science*, 8(6):1690–1697, 2015.
- [334] M. Koppitz, N. Hesse, D. Landerer, L. Graf von Reventlow, E. Wegner, J. Czolk, and A. Colsmann. Organic Solar Modules: Fully Doctor Bladed on Glass in Air. *Energy Technology*, 5(7):1105–1111, 2017.
- [335] M. Song, H. J. Kim, C. S. Kim, J. H. Jeong, C. Cho, J. Y. Lee, S. H. Jin, D. G. Choi, and D. H. Kim. ITO-free highly bendable and efficient organic solar cells with Ag nanomesh/ZnO hybrid electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1):65–70, 2015.
- [336] C.-C. Chen, L. Dou, J. Gao, W.-H. Chang, G. Li, and Y. Yang. High-performance semi-transparent polymer solar cells possessing tandem structures. *Energy & Environmental Science*, 6(9):2714–2720, 2013.
- [337] J. H. Yim, S.-y. Joe, C. Pang, K. M. Lee, H. Jeong, J.-Y. Park, Y. H. Ahn, J. C. de Mello, and S. Lee. Fully Solution-Processed Semi-transparent Organic Solar Cells with a Silver Nanowire Cathode and a Conducting Polymer Anode. *ACS Nano*, 8(3):2857–63, 2014.
- [338] F. Guo, P. Kubis, T. Stubhan, N. Li, D. Baran, T. Przybilla, E. Spiecker, K. Forberich, and C. J. Brabec. Fully Solution-Processing Route toward Highly Transparent Polymer Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(20):18251–18257, 2014.
- [339] M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs. Fast In-line Roll-to-Roll Printing for Indium-Tin-Oxide-Free Polymer Solar

- Cells Using Automatic Registration. *Energy Technology*, 1(1):102–107, 2013.
- [340] B. Muhsin, R. Roesch, G. Gobsch, und H. Hoppe. Flexible ITO-free polymer solar cells based on highly conductive PEDOT:PSS and a printed silver grid. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 130:551–554, 2014.
- [341] T. M. Eggenhuisen, Y. Galagan, A. F. K. V. Biezemans, T. M. W. L. Slaats, W. P. Voorthuijzen, S. Kommeren, S. Shanmugam, J. P. Teunissen, A. Hadipour, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. J. J. Coenen, J. Gilot, R. Andriessen, und W. A. Groen. High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(14):7255–7262, 2015.
- [342] Y. H. Kim, L. Müller-Meskamp, und K. Leo. Ultratransparent Polymer/Semitransparent Silver Grid Hybrid Electrodes for Small-Molecule Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(9):1401822, 2015.
- [343] F. Guo, X. Zhu, K. Forberich, J. Krantz, T. Stubhan, M. Salinas, M. Halik, S. Spallek, B. Butz, E. Spiecker, T. Ameri, N. Li, P. Kubis, D. M. Guldi, G. J. Matt, und C. J. Brabec. ITO-free and Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with High Fill Factors. *Advanced Energy Materials*, 3(8):1062–1067, 2013.
- [344] F. Guo, P. Kubis, T. Stubhan, N. Li, D. Baran, T. Przybilla, E. Spiecker, K. Forberich, und C. J. Brabec. Fully solution-processing route toward highly transparent polymer solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(20):18251–18257, 2014.
- [345] M. Helgesen, J. E. Carlé, und F. C. Krebs. Slot-Die Coating of a High Performance Copolymer in a Readily Scalable Roll Process for Polymer Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(12):1664–1669, 2013.

- [346] D. Angmo, T. R. Andersen, J. J. Bentzen, M. Helgesen, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, J. E. Carlé, E. Bundgaard, and F. C. Krebs. Roll-to-Roll Printed Silver Nanowire Semitransparent Electrodes for Fully Ambient Solution-Processed Tandem Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 25(28):4539–4547, 2015.
- [347] J. D. Servaites, S. Yeganeh, T. J. Marks, and M. A. Ratner. Efficiency Enhancement in Organic Photovoltaic Cells: Consequences of Optimizing Series Resistance. *Advanced Functional Materials*, 20(1):97–104, 2010.
- [348] H. Jin, A. Pivrikas, K. H. Lee, M. Aljada, M. Hamsch, P. L. Burn, and P. Meredith. Factors Influencing the Efficiency of Current Collection in Large Area, Monolithic Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2(11):1338–1342, 2012.
- [349] A. Armin, M. Hamsch, P. Wolfer, H. Jin, J. Li, Z. Shi, P. L. Burn, and P. Meredith. Efficient, Large Area, and Thick Junction Polymer Solar Cells with Balanced Mobilities and Low Defect Densities. *Advanced Energy Materials*, 5(3):1401221, 2015.
- [350] Y. Galagan, E. W. Coenen, B. Zimmermann, L. H. Slooff, W. J. Verhees, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, M. Jørgensen, F. C. Krebs, and R. Andriessen. Scaling up ITO-Free Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(2):1300498, 2014.
- [351] W. Ma, G. Yang, K. Jiang, J. H. Carpenter, Y. Wu, X. Meng, T. McAfee, J. Zhao, C. Zhu, C. Wang, H. Ade, and H. Yan. Influence of Processing Parameters and Molecular Weight on the Morphology and Properties of High-Performance PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(23):1501400, 2015.
- [352] H. W. Ro, J. M. Downing, S. Engmann, A. A. Herzog, 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.
- [353] Y. Santo, I. Jeon, K. Sheng Yeo, T. Nakagawa, und Y. Matsuo. Mixture of [60] and [70]PCBM giving morphological stability in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 103(7):073306, 2013.
- [354] S.-J. Ko, W. Lee, H. Choi, B. Walker, S. Yum, S. Kim, T. J. Shin, H. Y. Woo, und J. Y. Kim. Improved Performance in Polymer Solar Cells Using Mixed PC<sub>61</sub>BM/PC<sub>71</sub>BM Acceptors. *Advanced Energy Materials*, 5(5):1401687, 2015.
- [355] C. Lindqvist, J. Bergqvist, O. Bäcke, S. Gustafsson, E. Wang, E. Olsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, und C. Müller. Fullerene mixtures enhance the thermal stability of a non-crystalline polymer solar cell blend. *Applied Physics Letters*, 104(15):153301, 2014.
- [356] D. Landerer. *Ternäre Bulk-Heterojunctions zur Verbesserung der thermischen Stabilität organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [357] A. D. De Zerio Mendaza, A. Melianas, S. Rossbauer, O. Bäcke, L. Nordstierna, P. Erhart, E. Olsson, T. D. Anthopoulos, O. Inganäs, und C. Müller. High-Entropy Mixtures of Pristine Fullerenes for Solution-Processed Transistors and Solar Cells. *Advanced Materials*, 27(45):7325–7331, 2015.
- [358] J. Krantz, M. Richter, S. Spallek, E. Spiecker, und C. J. Brabec. Solution-Processed Metallic Nanowire Electrodes as Indium Tin Oxide Replacement for Thin-Film Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 21(24):4784–4787, 2011.
- [359] M. Koppitz, E. Wegner, T. Rödlmeier, und A. Colmann. Hot-Pressed Hybrid Electrodes Comprising Silver Nanowires and Conductive Polymers for Mechanically Robust, All-Doctor-Bladed Semitransparent Organic Solar Cells. *Energy Technology*, 6(7):1275–1282, 2018.

- [360] T. T. Larsen-Olsen, R. R. Sondergaard, K. Norrman, M. Jorgensen, und F. C. Krebs. All printed transparent electrodes through an electrical switching mechanism: A convincing alternative to indium-tin-oxide, silver and vacuum. *Energy & Environmental Science*, 5(11):9467–9471, 2012.
- [361] Y. Galagan, T. M. Eggenhuisen, M. J. Coenen, A. F. Biezemans, W. J. Verhees, S. C. Veenstra, W. A. Groen, R. Andriessen, und R. A. Janssen. Failure analysis in ITO-free all-solution processed organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(41):20567–20578, 2015.
- [362] F. Guo, P. Kubis, T. Przybilla, E. Spiecker, A. Hollmann, S. Langner, K. Forberich, und C. J. Brabec. Nanowire Interconnects for Printed Large-Area Semitransparent Organic Photovoltaic Modules. *Advanced Energy Materials*, 5(12):1401779, 2015.
- [363] J. Fragoso. *Laser structuring of organic optoelectronic devices*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [364] <https://www.nrel.gov/pv/>, 2018, abgerufen: 22.07.2018.

# Danksagungen

Diese Dissertation wäre ohne das Vertrauen und die Unterstützung einer Vielzahl von Personen nicht möglich gewesen und deshalb gehört mein aufrichtiger Dank:

Professor Ulrich Lemmer für die Übernahme des Referats.

Professor Thomas Heiser für die Übernahme des Korreferats.

Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe zur organischen Photovoltaik. Sein unermüdlicher Glaube in meine Forschung und seine Unterstützung in allen wissenschaftlichen Fragestellungen sind ein essenzieller Beitrag für das Gelingen dieser Dissertation.

Meinen Kollegen am Lichttechnischen Institut und insbesondere in der OPV-Gruppe. Auf den Zusammenhalt und die Unterstützung konnte ich mich jederzeit verlassen und es war immer Zeit für fachliche wie auch nicht ganz so fachliche Diskussionen und Unternehmungen. Besonderer Dank geht an dieser Stelle an meinen langjährigen Tischnachbarn Dr. Stefan Höfle, der auch immer Zeit für etwas Ablenkung innerhalb und außerhalb des Universitätsalltags hatte. Auch meinen Mitstreitern im POPUP-Projekt Manuel Koppitz und Dominik Landerer sei herzlich für ihre großartige Arbeit gedankt.

Meinen Studenten Henry Vogeler, Pascal Friederich, Moritz Machatschek, Arij Naceur, Patrick Merz, David Nass und Henner Janssen sowie den wissenschaftlichen Hilfskräften Manuel Koppitz, Lukas Wagner, Dimitar Kutsarov und Alexander Schienle, die mit ihrem Einsatz und ihrer Forschung einen wichtigen Anteil an dieser Dissertation haben.

Dr. Jan Mescher und Dr. Adrian Mertens (Lichttechnisches Institut, KIT) für die Simulationsergebnisse in dieser Dissertation.

Dr. Adrian Mertens (Lichttechnisches Institut, KIT) und Dr. Torsten Scherer (Institut für Nanotechnologie, KIT) für die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen.

Dr. Lennart Brütisch und Prof. Claus Feldmann (Institut für Anorganische Chemie, KIT) für die Synthese der  $\text{WO}_{3-x}$ -NP.

Dr. Jonas Hanisch, Dr. Erik Ahlswede und Dr. Andreas Bauer vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) in Stuttgart für das Sputtern der AZO-Elektroden.

Dr. Scott Watkins (CSIRO, Melbourne, Australien) und Dr. Hartmut Krüger (Fraunhofer IAP, Golm) für die Unterstützung bei einigen der PESA-Messungen.

Dr. Tim F. Schulze und Prof. Timothy W. Schmidt (School of Chemistry, University of Sydney, Australien) für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Anwendung der Photonen-Upconversion auf meine organischen Solarzellen und die freundliche Einladung an die Universität Sydney im Rahmen eines Gastvortrags.

Dr. Ardalan Armin, Dr. Chen Tao, Dr. Hui Jin, Dr. Paul Shaw, Prof. Paul Meredith und Prof. Paul Burn (Centre for Organic Photonics & Electronics, University of Queensland, Australien) für die freundliche Aufnahme in ihrer Forschungsgruppe während meines Forschungsaufenthalts.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des POPUP-Projekts (03EK3501H) und allen Projektpartnern für die wissenschaftliche Zusammenarbeit. Insbesondere Mathias Gruber, Dr. Manfred Walter (PolyIC, Fürth) für das Bereitstellen von PolyTC® und Dr. Nico Seidler, Dr. Owen Lozman und Dr. Stephan Wieder (Merck KGaA, Darmstadt) für den Absorber PBTZT-stat-BDIT-8.

Dem Werkstatt-Team Mario Süttsch, Klaus Ochs und Hans Vögele des Lichttechnischen Instituts für die Herstellung und Beratung bei unzähligen Probe- und Messhaltern.

Felix Geislhöringer für seine kreative, sorgfältige und unermüdliche Hilfe bei der Herstellung des j-U-Kennlinien-Messhalters. Ohne sein Wissen und Geschick im Platinendesign und Löten wäre die Realisierung nur schwerlich möglich gewesen.

Den Sekretärinnen des Lichttechnischen Instituts Astrid Henne und Claudia Holeisen für ihre großartige Unterstützung bei allen verwaltungstechnischen Herausforderungen.

Meinen Freunden für den nötigen Ausgleich zur Arbeit, ihr offenes Ohr und Hilfe auch in schwierigen Situationen.

Und zu guter Letzt meiner Familie für die Unterstützung im Studium und der Promotion.