

Bauteilarchitekturen für druckbare 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

M.Sc. Manuel Koppitz

geb. in: Ulm

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2018

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

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Werner Nahm



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 hat das Potential, bisher nicht erschlossene Flächen wie Glasfassaden, Autodächer oder Oberflächen mobiler Anwendungen photovoltaisch zu nutzen. Die Herstellung organischer Solarzellen mit Druckprozessen erlaubt eine vielseitige Konfiguration der Bauteile hinsichtlich des verwendeten Substrats, der Form, Farbe und Transparenz.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden druckbare Elektrodensysteme und Bauteilarchitekturen entwickelt, die Druckprozesse erst ermöglichen. Die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Bauteile wurden mit einem Rakelprozess und an Luft hergestellt, sodass die Prozesse auf industrielle Beschichtungsverfahren übertragen werden können.

Zu den untersuchten Elektrodensystemen gehört einerseits eine metallorganische Dekompositionstinte, die nach Erhitzen eine opake Silberschicht auf Glas- und PET-Substraten bildet. Die in dieser Arbeit entwickelten semitransparenten Elektroden basieren vorrangig auf leitfähigem PEDOT:PSS, für das in Kombination mit Silbergittern oder Silbernandrähten eine ausreichend hohe Transparenz und Leitfähigkeit für die Anwendung in der organischen Photovoltaik gemessen wurde. Als Referenzelektrode wurde Indiumzinnoxid (ITO) verwendet. Verschiedene Kombinationen der Elektroden in Verbindung mit einer Absorberschicht bestehend aus einem luftstabilen Polymer der PBTZT-stat-BDIT-8-Familie und einer Fullerenmischung aus PC₆₁BM und PC₇₁BM brachten eine Vielzahl unterschiedlicher Bauteile hervor. Photoaktive Flächen von über 20 cm² wurden durch die monolithische Verschaltung einzelner Solarzellen zu Solarmodulen erreicht.

Semitransparente ITO-basierte Solarmodule dieser Größe erreichten eine Tageslichttransmission von 20% und einen Wirkungsgrad von 5%. Vollständig druckbare opake Module erzielten 3,6% Wirkungsgrad auf Glassubstraten und 2,9% auf PET-Substraten. Die Kombination zweier identischer Elektrodensysteme aus PEDOT:PSS und Silbernandrähten für die oberen und unteren Elektroden semitransparenter Solarzellen ermöglichte die Herstellung effizienter und mechanisch robuster Bauteile mit ästhetischem Anspruch.

Die vorliegende Arbeit untersuchte schließlich die Herstellung nanopartikulärer Tinten aus unterschiedlichen photoaktiven Halbleitern, um zukünftige Druckprozesse nicht nur kostengünstig sondern auch umwelt- und gesundheitsschonend zu gestalten. Die elektrische Dotierung der Nanopartikel ermöglichte eine reproduzierbare Langzeitstabilisierung der nanopartikulären Tinten.

Publikationen

Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- M. Koppitz, E. Wegner, T. Rödlmeier, A. Colsmann, *Hot-pressed hybrid electrodes comprising silver nanowires and conductive polymers for mechanically robust and all-doctor-bladed semitransparent organic solar cells*, Energy Technol. **2017**. doi: 10.1002/ente.201700960
- M. Koppitz, N. Hesse, D. Landerer, L. Graf v. Reventlow, E. Wegner, J. Czolk, A. Colsmann, *Organic Solar Modules: Fully Doctor Bladed on Glass in Air*, Energy Technol. **2017**, 5, 1105-1111. doi:10.1002/ente.201600666
- D. Bahro, M. Koppitz, A. Mertens, K. Glaser, J. Mescher, A. Colsmann, *Understanding the External Quantum Efficiency of Organic Homo-Tandem Solar Cells Utilizing a 3-Terminal Device Architecture*, Adv. Energy Mater. **2015**, 5 (22), 1501019. doi:10.1002/aenm.201501019
- C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution*, Energy Environ. Sci. **2015**, 8 (9), 2744-2752. doi:10.1039/c5ee01917f
- D. Bahro, M. Koppitz, A. Colsmann, *Tandem organic solar cells revisited*, Nature Photon. **2016**, 10 (6), 354-355. doi:10.1038/nphoton.2016.96
- A. Mertens, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, A. Colsmann, *Understanding the angle-independent photon harvesting in organic homo-tandem solar cells*, Opt. Express **2016**, 24 (10), A898-A906. doi:10.1364/OE.24.00A898
- D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heindinger, T. Windmann, A. Colsmann, *Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices*, Energy Technol. **2017**. doi:10.1002/ente.201700226

Vorträge auf Konferenzen (nur Erstautorenschaft)

- M. Koppitz, E. Wegner, T. Rödlmeier, A. Colsmann, *Hot-pressed nanowire bottom electrodes for robust all-doctor-bladed semitransparent organic solar cells*, 10th International Summit on Stability of Organic and Perovskite Solar Cells (ISOS-10), St. Julian's (MT), **2017**
- M. Koppitz, J. Czolk, D. Landerer, L. Graf von Reventlow, A. Colsmann, *Elektroden für druckbare organische Solarzellen und Solarmodule*, MicroTec Südwest Cluster Conference, Freiburg (D), **2016**
- M. Koppitz, J. Czolk, D. Landerer, A. Colsmann, *Solution processed organic solar modules*, Organic Electronics: Recent Developments and Challenges, Stuttgart (D), **2016**

Poster in Workshops (nur Erstautorenschaft)

- M. Koppitz, N. Hesse, E. Wegner, L. Graf v. Reventlow, J. Czolk, D. Landerer, A. Colsmann, *All-solution processed organic solar cells and solar modules*, 6. Jahrestagung KIT Zentrum Energie, Karlsruhe (D), **2017**
- M. Koppitz, N. Hesse, L. Graf v. Reventlow, J. Czolk, D. Landerer, A. Colsmann, *All-solution processed large area solar modules*, 5. Jahrestagung KIT Zentrum Energie, Karlsruhe (D), **2016**
- M. Koppitz, D. Bahro, J. Mescher, A. Mertens, K. Glaser and A. Colsmann, *Quantum Efficiency Measurements on Organic Tandem Solar Cells with 3-Terminal Architecture*, International Summer School on Organic Photovoltaics, Strasbourg (F), **2014**

Betreute studentische Arbeiten

- Alexander Trumpf, *Herstellung semitransparenter, vollständig flüssigprozessierter organischer Solarzellen auf flexiblen PET-Substraten*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik (2015)
- Nicolas Hesse, *Prozessentwicklung und -optimierung zur großflächigen Herstellung flüssigprozessierter organischer Solarmodule*, Masterarbeit in Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (2016)
- Eduard Wegner, *In ambienter Atmosphäre druckbare semitransparente organische Solarzellen auf flexiblen PET-Substraten*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik (2016)
- Íngrid Amer Cid, *Preparation and characterization of organic nanoparticle dispersions for the fabrication of organic solar cells*, Masterarbeit in Photonik (2017)
- Lea Mai, *Charakterisierung fullerenfreier organischer Nanopartikel*, Bachelorarbeit in Materialwissenschaften (2017)
- Lukas Jaeger, *Stabilisierung organischer Nanopartikeldispersionen durch elektrische Dotierung*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik (2018)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Publikationsliste	v
Betreute studentische Arbeiten	vii
Inhaltsverzeichnis	ix
1 Einordnung der vorliegenden Dissertation	1
2 Organische Solarzellen	5
2.1 Elektrische Kenngrößen und Ersatzschaltbild einer Solarzelle	5
2.2 Organische Solarzellen	8
2.2.1 Organische Halbleiter	8
2.2.2 Funktionsweise organischer Solarzellen	11
2.2.3 Von der Solarzelle zum Solarmodul	14
2.2.4 Herstellungsverfahren für die organische Photovoltaik	16
2.3 Funktionale Materialien	18
2.4 Nanopartikuläre Absorberschichten	24
2.5 Stabilisierung von Nanopartikeldispersionen	26
3 Präparationstechniken	29
3.1 Herstellung organischer nanopartikulärer Dispersionen	29
3.2 Substratvorbereitung und Schichtabscheidung	32
3.2.1 Substratvorbereitung	32
3.2.2 Flüssigphasenabscheidung	33
3.2.3 Vakuumsublimation	36
3.3 Schichtnachbehandlung und Strukturierung	36
3.3.1 Photolithographie	36
3.3.2 Mechanische Strukturierung	37

3.3.3	Laser-Strukturierung	37
4	Charakterisierungsmethoden	39
4.1	Taktile Profilometrie zur Schichtdickenbestimmung	39
4.2	4-Punkt-Messung zur Flächenwiderstandsbestimmung	40
4.3	Dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung der Partikelgröße	41
4.4	Elektrophoretische Lichtstreuung zur Bestimmung des Zetapotentials	42
4.5	Bildgebende Verfahren zur Oberflächencharakterisierung	45
4.6	UV-Vis-NIR-Spektroskopie zur Transmissionsmessung	47
4.7	Bestimmung elektrischer Kenngrößen von Solarzellen unter simulierter Sonneneinstrahlung	48
5	Druckbare Elektroden für organische Solarzellen	49
5.1	Druckbare opake Elektroden	49
5.1.1	Theorie zur Schichtbildung	51
5.1.2	Benetzungshilfe für Silbertinten	52
5.1.3	Herstellung und Charakterisierung druckbarer opaker Silberelektroden	54
5.2	Druckbare semitransparente Elektroden	57
5.2.1	Gütefaktor für semitransparente Elektroden	58
5.2.2	Semitransparente Silberelektroden	60
5.2.3	Hybridelektroden aus einem Silbergitter, eingebettet in PEDOT:PSS	62
5.2.4	Hybridelektroden aus Silbernanodrähten und PEDOT:PSS	64
6	Druckbare Solarzellen auf starren Substraten	67
6.1	Referenzsolarzellen	67
6.2	Semitransparente Bauteile mit druckbarer oberer Elektrode	69
6.2.1	Semitransparente Solarzellen mit druckbarer oberer Elektrode	69
6.2.2	Semitransparente Module mit druckbarer oberer Elektrode	71
6.2.3	Anwendungsbeispiele	73
6.3	Vollständig druckbare Bauteile	74
6.3.1	Druckbare Solarzellen	75
6.3.2	Druckbare Solarmodule	79
7	Druckbare Solarzellen auf mechanisch flexiblen Substraten	81
7.1	Referenzsolarzellen auf Indiumzinnoxid-Elektroden	81
7.2	Solarzellen und -module auf PolyTC-Folie	84

7.3	Robuste Solarzellen mit ästhetischem Anspruch	88
7.3.1	Herstellung und Optimierung	88
7.3.2	Untersuchung der Biegeermüdung	94
7.4	Solarzellen und -module auf opaker Silberelektrode	95
8	Nanopartikuläre Tinten für druckbare Solarzellen	99
8.1	Fullerenfreie Nanopartikel	99
8.2	Beeinflussung der Nanopartikelbildung durch Dotierung	103
8.3	Solarzellen auf Basis organischer Nanopartikel	112
9	Zusammenfassung und Ausblick	117
A	Endenergieverbrauch 2016 in Deutschland	121
B	Bauteillayouts	123
B.1	Kleine Solarzellen	123
B.2	Große Solarzellen	124
B.3	Solarmodule auf Indiumzinnoxid-beschichtetem Glas	126
B.4	Vollständig druckbare Solarmodule	129
B.5	Solarmodule auf PolyTC-Folie	131
B.6	Laser-strukturierte Solarmodule auf PolyTC-Folie	133
B.7	Robuste, semitransparente Solarzellen	135
B.8	Solarzellenkeil zur Optimierung von Schichtdicken	136
C	Prozessparameter	139
C.1	Vorbereitung der Lösungen und Dispersionen	140
C.2	Vakuumsublimation	141
C.3	Strukturierungsprozesse	141
C.4	Herstellungparameter für die Rotationsbeschichtung	143
C.5	Herstellungparameter für Rakelprozesse	144
D	Abkürzungsverzeichnis	147
	Literaturverzeichnis	155
	Danksagung	173

1 Einordnung der vorliegenden Dissertation

Die in England im 18. Jahrhundert begonnene Industrialisierung der Gesellschaft hatte weitreichende Folgen für die Menschen, ihr Zusammenleben und ihre weitere Entwicklung. [1] Die Menschen, die sich bis dato durch landwirtschaftliche Produktion selbst versorgt hatten, fanden sich in einer Gesellschaft der Fremdversorgung und Arbeitsteilung wieder. Der durch Spezialisierung ermöglichte technische Fortschritt führte in den Industrienationen zu Urbanisierung, hoher individueller Mobilität und globaler Vernetzung. Diese grundlegenden und rasanten Entwicklungen brachten den Menschen zwar Prosperität und Komfort, aber auch bis dahin nicht gekannte Abhängigkeiten. Seit Ende der Selbstversorgung hängen die Menschen von der Tätigkeit anderer und von einem Einkommen zum Erwerb ihrer Produkte ab. [2] Der technische Fortschritt und all seine Errungenschaften basieren hingegen auf einer kontinuierlichen Energieversorgung. [3]

Während die würdige Existenz der Menschen in einer arbeitsteiligen Gesellschaft v.a. mit politischen Instrumenten garantiert werden könnte [2], erfordert der Energiehunger der industrialisierten Welt hauptsächlich ingenieurwissenschaftliche Antworten und Lösungen.

Allein in Deutschland betrug der Endenergieverbrauch im Jahr 2016 mehr als 2500 TWh. Der Gesamtverbrauch ist ungefähr zu gleichen Teilen auf die vier Bereiche Industrie, Gewerbe, Haushalte und Verkehr verteilt. Ca. 10% des Verbrauchs werden durch erneuerbare Wärmequellen und weitere 20% durch elektrische Energie gedeckt, wobei im Verkehrsbereich lediglich 11 TWh bzw. 0,4% des Energieverbrauchs elektrischen Ursprungs sind. Die entsprechende Graphik des Bundesumweltamtes ist im Anhang A dieser Arbeit abgebildet. [4]

Der größte Anteil am Endenergieverbrauch wird mit fast 70% immer noch von fossilen Energieträgern gedeckt [4] – mit weitreichenden Folgen für Mensch, Natur und Klima. Fördertechniken wie beispielsweise die hydraulische Frakturierung (engl. *fracking*) erhöhen das Erdbebenrisiko, belasten die Luft mit gesundheits- und umweltschädlichen Gasen und verunreinigen den Boden mit giftigen Chemikalien. [5] Das bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehende Kohlenstoffdioxid ist Hauptverursacher des Treibhauseffekts. [6, 7] Rohstoffkriege kosten Menschenleben, erfordern viel Geld und verstärken Abhängigkeiten von Förderländern. [8, 9]

Eine erforderliche Energiewende, die eine verlässliche aber klimaneutrale, ungefährliche und Rohstoffkriege vermeidende Energieversorgung garantiert, wird nicht zu Unrecht als Jahrhundertaufgabe bezeichnet. [10] Neben politischen Weichenstellungen können viele technische An-

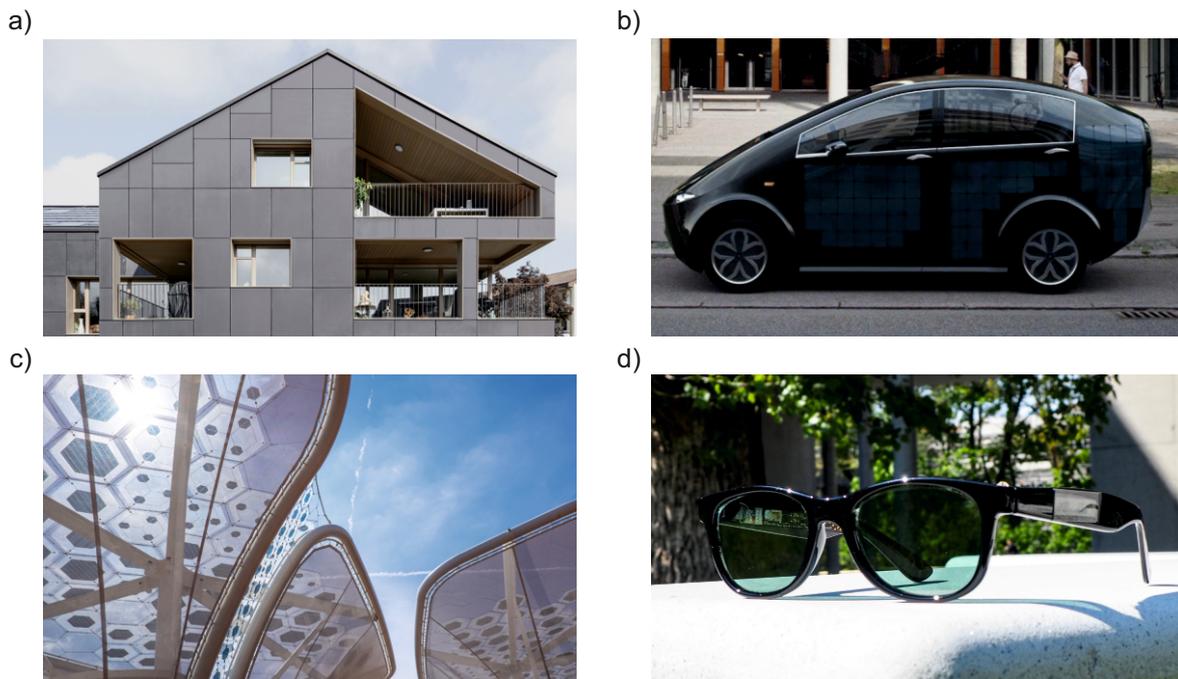


Abbildung 1.1: a) Energieautarkes Mehrfamilienhaus in Brütten (Schweiz). Solarzellen auf dem Dach und in der Fassade versorgen das Haus mit elektrischer Energie. [12] b) Elektroauto der *sono motors GmbH*. Die Karosserie ist größtenteils mit Solarzellen bedeckt. [13] c) Organische Solarzellen in den sogenannten Solarbäumen, ausgestellt auf der Weltausstellung *EXPO 2015*. [14] d) Prototyp einer Sonnenbrille, deren Gläser mit transparenten organischen Solarzellen beschichtet sind.

sätze zum Gelingen dieser Herausforderung beitragen. Einen bedeutenden Beitrag dazu könnte die Elektrifizierung der Energieversorgung bei unbedingter Verwendung regenerativer Energieträger leisten. Dazu müsste beispielsweise die Elektromobilität konventionelle Technologien im Verkehr oder auch strombetriebene Wärmepumpen konventionelle Heiztechniken ersetzen. Abbildung 1.1 a zeigt ein energieautarkes Haus in Brütten (Schweiz), das allein mit Sonnenenergie versorgt wird. Solarzellen auf dem Dach, aber auch in der Fassade, wandeln das Sonnenlicht in elektrischen Strom, der entweder direkt genutzt wird oder für den kurz- und mittelfristigen Bedarf in Batterien gespeichert wird. Für die langfristige Speicherung der Energie wird Wasserstoff durch Elektrolyse hergestellt. Eine Brennstoffzelle wandelt die chemische Energie des Wasserstoffs bei Bedarf wieder in elektrische Energie um. [11]

Als Herausforderer der großen Automobilhersteller versucht sich das Unternehmen *sono motors GmbH* an der Entwicklung eines Elektroautos, das zumindest auf Kurzstrecken allein mit Solarstrom betrieben werden kann. Wie das Bild eines Prototypen in Abbildung 1.1 b zeigt, sind dazu Solarzellen in den Großteil der Außenfläche des Autos integriert. [13]

Diese beiden Beispiele zeigen bereits, dass bisher ungenutzte Flächen abseits von Hausdächern

oder Solarparks durchaus zur dezentralen photovoltaischen Stromgewinnung geeignet sind. Die organische Photovoltaik hat großes Potential, dieses Konzept auf transparente Glasfassaden, gekrümmte Oberflächen und mechanisch flexible sowie mobile Anwendungen auszuweiten. Die ästhetische Erscheinung in Form, Farbe und Transparenz der organischen Solarzellen ist dabei theoretisch beliebig einstellbar. Beispielhaft hierfür sind in Abbildung 1.1 c semitransparente und mechanisch flexible Solarzellen abgebildet, die in künstlerische Solarbäume integriert und auf der Weltausstellung *Expo 2015* in Mailand ausgestellt wurden. [15] Die Arbeitsgruppe *Organische Photovoltaik* des Lichttechnischen Instituts am Karlsruher Institut für Technologie entwickelte die in Abbildung 1.1 d gezeigte Sonnenbrille, deren Gläser mit organischen Solarzellen beschichtet sind und damit eine intelligente Schaltung in den Brillenbügeln betreiben. [16]

Die vielseitigen Erscheinungsformen organischer Solarzellen werden dadurch ermöglicht, dass zu deren Herstellung viele unterschiedliche Materialien kombiniert werden können und diese in gelöster Form zur Bildung dünner und semitransparenter Schichten auf beliebige Substratformen aufgebracht werden. Gleichzeitig ebnet die Prozessierbarkeit aus Lösungen und die freie Substratwahl den Weg für eine energie- und ressourcenarme Herstellung organischer Solarzellen in Druckprozessen. Die Energierückgewinnungszeit und die Produktionskosten könnten dadurch, beispielsweise gegenüber Siliziumsolarzellen, deutlich reduziert werden. [17]

Druckprozesse setzen voraus, dass alle erforderlichen Schichten der organischen Solarzelle aus Lösung, d.h. aus einer Tinte, prozessiert werden können. Insbesondere an die Elektroden müssen dabei hohe Anforderungen gestellt werden, da sie unter anderem sowohl ausreichend transparent als auch elektrisch leitfähig sein müssen. In diesem Zusammenhang werden in der vorliegenden Dissertation verschiedene druckbare Elektrodenkonzepte und entsprechende Bauteilarchitekturen für organische Solarzellen auf starren und auf mechanisch flexiblen Substraten entwickelt. Im Hinblick auf eine zukünftige großflächige Herstellung werden die Bauteilarchitekturen mithilfe auf Industriemaßstäbe übertragbarer Prozesse auf ihre Skalierbarkeit geprüft und optimiert.

Um langfristig höchsten Anforderungen an Umwelt- und Gesundheitsschutz gerecht zu werden, müssen Druckprozesse auf giftige Lösungsmittel verzichten. [18] Die mangelhafte Löslichkeit der in organischen Solarzellen verwendeten photoaktiven Halbleiter in ungiftigen Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen kann umgangen werden, indem die Halbleiter darin nicht gelöst sondern in Form von Nanopartikeln dispergiert werden. Der letzte Teil dieser Dissertation befasst sich daher mit der Herstellung nanopartikulärer Tinten aus unterschiedlichen organischen Halbleitern. Darüber hinaus wird die Auswirkung der Dotierung solcher Halbleiter auf die Bildung und Stabilisierung entsprechender Nanopartikel untersucht.

2 Organische Solarzellen

Dieses Kapitel bereitet einige theoretische Grundlagen zum besseren Verständnis der vorliegenden Arbeit auf. Das elektrische Verhalten einer organischen Solarzelle kann wie bei ihrem anorganischen Pendant mithilfe eines Ersatzschaltbildes beschrieben werden. Die Bestandteile dieses Modells sowie wichtige elektrische Kenngrößen einer Solarzelle werden in Kapitel 2.1 erläutert. Erst Kapitel 2.2 geht konkret auf organische Solarzellen ein und beschreibt die Funktionsweise organischer Halbleiter, organischer Solarzellen bzw. Solarmodule sowie mögliche Herstellungsverfahren im Labor- und Industriemaßstab. Für die Herstellung solcher Bauteile steht im Allgemeinen eine hohe Anzahl verschiedener Materialien zur Verfügung. Kapitel 2.3 stellt die spezifisch für diese Arbeit verwendeten Materialien vor. Kapitel 2.4 und 2.5 beschäftigen sich mit Nanopartikel-basierten organischen Solarzellen. Bei dieser speziellen Form der organischen Photovoltaik werden die lichtabsorbierenden Halbleiter in nanopartikulärer Form verarbeitet. Diese Nanopartikel können durch ein Dotierverfahren stabilisiert werden.

2.1 Elektrische Kenngrößen und Ersatzschaltbild einer Solarzelle

Eine Solarzelle im Allgemeinen ist ein Bauteil, das elektromagnetische Strahlung absorbiert und diese direkt in elektrische Energie umwandelt. Durch die Absorption der Sonnenstrahlung sowie die Bereitstellung einer elektrischen Stromdichte j und einer Spannung U wird die Solarzelle zu einer elektrischen Energiequelle. Die Strahlung wird in einem lichtabsorbierenden Halbleiter aufgenommen. Die dort entstehenden freien Ladungsträger werden über zwei Elektroden extrahiert und einem elektrischen Verbraucher zugeführt. Charakterisiert wird eine Solarzelle durch die Bestimmung ihrer spezifischen Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (j - U -Kennlinie), die einer an das Bauteil angelegten Spannung U eine gleichzeitig gemessene Stromdichte $j(U)$ zuordnet. In dieser Arbeit wird das Ein-Dioden-Modell gemäß Abbildung 2.1 verwendet, um das elektrische Verhalten einer Solarzelle – also die Form der j - U -Kennlinie – zu erklären. Der allgemeine Verlauf der j - U -Kennlinie einer Solarzelle entspricht der um die Photostromdichte $j_{\text{ph}}(E_{\Phi})$ verschobenen j - U -Kennlinie einer Diode, wie sie in Abbildung 2.2 gezeigt wird. Die Photostromdichte wird im Modell durch eine Stromquelle simuliert, deren Stromdichte von der Beleuchtung mit einer bestimmten Bestrahlungsstärke E_{Φ} abhängt. Die dazu parallel geschaltete Diode D wird dem Diodencharakter der Kennlinie gerecht und

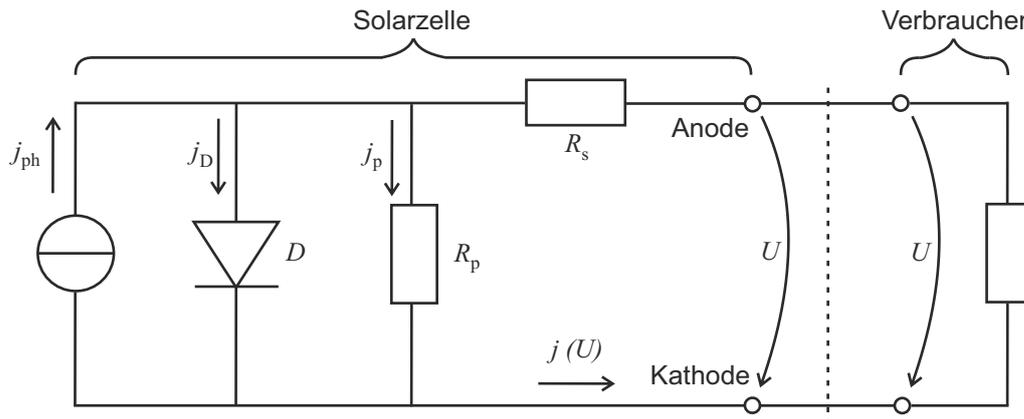


Abbildung 2.1: Im elektrischen Ein-Dioden-Ersatzschaltbild wird die Funktionsweise einer Solarzelle mithilfe von vier Bauteilen beschrieben. Die Diode D simuliert eine unbeleuchtete Solarzelle. Eine Stromquelle gibt die Photostromdichte j_{ph} unter Beleuchtung vor. Die Widerstände R_s und R_p berücksichtigen ohmsche Leitungsverluste sowie Verluste durch Leckströme und Kurzschlüsse.

beschreibt den Vorgang der Ladungstrennung im photoaktiven Bereich einer Solarzelle. Parallelwiderstand R_p und Serienwiderstand R_s beschreiben die Verlustmechanismen der Solarzelle, die auf Leckströme zwischen den Elektroden (R_p) sowie auf Leitungsverluste in den Elektroden sowie zwischen Elektrode und Verbraucher (R_s) zurückzuführen sind. Die typische Form der j - U -Kennlinie in Abbildung 2.2 resultiert also aus einer Überlagerung der Kennlinien der einzelnen Elemente des Ein-Dioden-Modells. Die Pfeilrichtung von Stromdichte und Spannung im Ein-Dioden-Modell ist so gewählt, dass die Solarzelle beim Aufnehmen der j - U -Kennlinie im Verbraucherzählsystem als Verbraucher fungiert. Ist das Produkt aus Stromdichte und Spannung im 4. Quadranten der j - U -Kennlinie negativ, wird der Solarzelle Leistung entnommen. Sie wird zur Energiequelle. Im 3. Quadranten, dem sogenannten Sperrbereich, sperrt die Solarzelle, sodass die Stromdichte bei angelegter negativer Spannung konstant bleibt. Im Durchlassbereich im 1. Quadranten wird die Solarzelle leitend und nimmt wie im Sperrbereich Leistung auf. Unter Anwendung der Kirchhoff'schen Regeln und der Shockley-Gleichung kann nun die implizite Gleichung für die Stromdichte erstellt werden: [6, 19, 20]

$$j(U) = j_D + j_p - j_{ph} = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{e(U - j(U)R_s)}{m \cdot k_B T}\right) - 1 \right) + \frac{U - j(U)R_s}{R_p} - j_{ph}(E_\Phi) \quad (2.1)$$

Die Widerstände berücksichtigen dabei die Fläche der Solarzelle, indem die Widerstandswerte mit dieser Fläche multipliziert werden. Diese flächenbehafteten Widerstände haben die Einheit $\Omega \text{ cm}^2$. Die Sättigungsstromdichte j_0 , der Diodenidealitätsfaktor m , die Boltzmannkonstante k_B sowie die Temperatur T sind Parameter der Shockley-Gleichung zur Beschreibung der Dioden-

Abbildung 2.2 b stellt dar, wie der Füllfaktor durch die Widerstände im Ein-Dioden-Modell beeinflusst wird. Hohe Leckströme entsprechen einem niedrigen Parallelwiderstand, der zu einer steigenden j - U -Kennlinie im dritten Quadranten führt. Der Serienwiderstand bestimmt die Steigung der j - U -Kennlinie im ersten Quadranten: je höher R_s , desto flacher die Kennlinie und desto niedriger der Füllfaktor. Für ein gutes Sperrverhalten der Solarzelle sollte also $R_p \rightarrow \infty$ und für geringe Leitungsverluste $R_s \rightarrow 0$ gelten. Weitere Verlustmechanismen, die sich im Füllfaktor widerspiegeln, lassen sich beispielsweise mit dem Zwei-Dioden-Modell beschreiben. Dazu sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen. [6]

Neben dem Füllfaktor ist der Wirkungsgrad η ein wichtiges Gütemaß einer Solarzelle. Er beschreibt, wie viel der auf die Solarzellenfläche treffenden Strahlung in elektrische Leistung umgewandelt wird.

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

2.2 Organische Solarzellen

Der Begriff „organisch“ ist ein Relikt aus dem frühen 19. Jahrhundert, als chemische Verbindungen organisch genannt wurden, die lebenden Organismen entnommen werden konnten. Heute bezeichnet der Begriff Substanzen, die hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen bestehen. Organische Halbleiter sind folglich Kohlenstoffverbindungen, die halbleitende Eigenschaften aufweisen. Die Funktionsweise dieser Halbleiter und darauf basierender organischer Solarzellen wird im Folgenden erläutert.

2.2.1 Organische Halbleiter

Da sich organische Halbleiter hauptsächlich aus Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen, leitet sich die Funktionsweise organischer Halbleiter im Wesentlichen aus den Eigenschaften des Kohlenstoffs ab.

Das Kohlenstoffatom verfügt im Grundzustand über sechs Elektronen, von denen sich je zwei Elektronen im voll besetzten $1s$ - und $2s$ -Orbital befinden (Abbildung 2.3 a). Aufgrund der restlichen beiden Elektronen, die auf zwei der drei möglichen $2p$ -Orbitale ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) verteilt sind, kann das Kohlenstoffatom nach der Valenzbindungstheorie nur zwei kovalente Bindungen eingehen. Die eigentliche Vierbindigkeit des Kohlenstoffs offenbart hier allerdings eine Schwäche dieser Theorie. [21] Das theoretische Konstrukt der Promotion, wonach ein Elektron aus dem $2s$ -Orbital ein drittes $2p$ -Orbital bildet, gleicht diesen Mangel der Valenzbindungstheorie aus. [21] Die freiwerdende Bindungsenergie mit vier möglichen kovalenten Bindungen ist höher als die zuvor benötigte Energie für den Übergang vom $2s$ - ins $2p$ -Orbital. Wenn sich

nun andere Atome wie z.B. Wasserstoff oder erneut Kohlenstoff als Bindungspartner anbieten, kompensieren die mit der Annäherung der Atome einhergehenden externen Kräfte die Energiedifferenz zwischen dem $2s$ -Orbital und den $2p$ -Orbitalen, die somit entartet sind. [22] Die entarteten, einfach besetzten $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale bilden durch Linearkombinationen sogenannte Hybridorbitale mit neuen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für die vier Valenzelektronen. Allerdings sind nicht immer alle vier entarteten Orbitale an der Formung von Hybridorbitalen beteiligt. Erfolgt die Hybridisierung beispielsweise nur mit dem $2s$ - und zwei der drei $2p$ -Orbitale, entstehen drei $2sp^2$ -Hybridorbitale, die in der xy -Ebene in 120° -Winkeln angeordnet sind (Abbildung 2.3 b). Die hochgestellte 2 in $2sp^2$ beziffert die Anzahl an der Hybridisierung beteiligter $2p$ -Orbitale. Das übrige $2p_z$ -Orbital steht senkrecht zu dieser Ebene. [22]

Am Beispiel des Ethens (C_2H_4) werden im Folgenden die Auswirkungen der Hybridisierung gezeigt, wenn zwei $2sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome und vier Wasserstoffatome in einem Molekül gebunden sind (Abbildung 2.3 c). Die zwei Kohlenstoffatome gehen mit je zwei $2sp^2$ -Hybridorbitalen Bindungen mit den $1s$ -Orbitalen zweier Wasserstoffatome ein (Abbildung 2.3 d). Ebenso verbinden sich die jeweils verbliebenen $2sp^2$ -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome miteinander. Diese Orbitale überlappen sich auf direkter Achse zwischen den Atomen in der xy -Ebene und bilden ein sogenanntes σ -Orbital. Entsprechend wird diese Art von Bindung σ -Bindung genannt. Die verbleibenden Elektronen in den $2p_z$ -Orbitalen der Kohlenstoffatome bilden ein gemeinsames π -Orbital. Aufgrund der Hantelform der $2p_z$ -Orbitale senkrecht zur xy -Ebene des σ -Orbitals entstehen Distributionen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte jenseits der direkten Achse zwischen den Kohlenstoffatomen. Beim Ethen sind die beiden Kohlenstoffatome also zweifach gebunden: über eine σ -Bindung und über eine π -Bindung. Bei der üblichen Notation $C=C$ für die Kohlenstoff-Doppelbindung werden die zwei unterschiedlichen Bindungsarten vernachlässigt.

Bei genauerer Betrachtung gemäß der Molekülorbitaltheorie [21] zeigt sich, dass bei der Überlappung zweier Orbitale jeweils ein bindendes und ein antibindendes Orbital durch konstruktive bzw. destruktive Überlappung entstehen (Abbildung 2.3 e). Das antibindende Orbital ist energetisch ungünstiger und entspricht deshalb einem angeregten Zustand. Die Schreibweise mit einem * unterscheidet es von seinem bindenden Pendant (π^* - vs. π -Orbital bzw. σ^* - vs. σ -Orbital). Die Energiedifferenz zwischen den bindenden und antibindenden Orbitalen steigt mit der Stärke der Bindung des jeweiligen bindenden Orbitals. Am Beispiel der Kohlenstoff-Doppelbindung von Ethen sind die abseits der internuklearen Achse lokalisierten π^* - und π -Orbitale energetisch näher zueinander gelegen als das σ^* - und σ -Orbital. Die Energieniveaus der gebundenen σ - und π -Orbitale sind für die Elektronen aus den ursprünglichen $2sp^2$ - und $2p_z$ -Orbitalen günstiger gelegen. Sie werden folglich von den Elektronen besetzt, während die

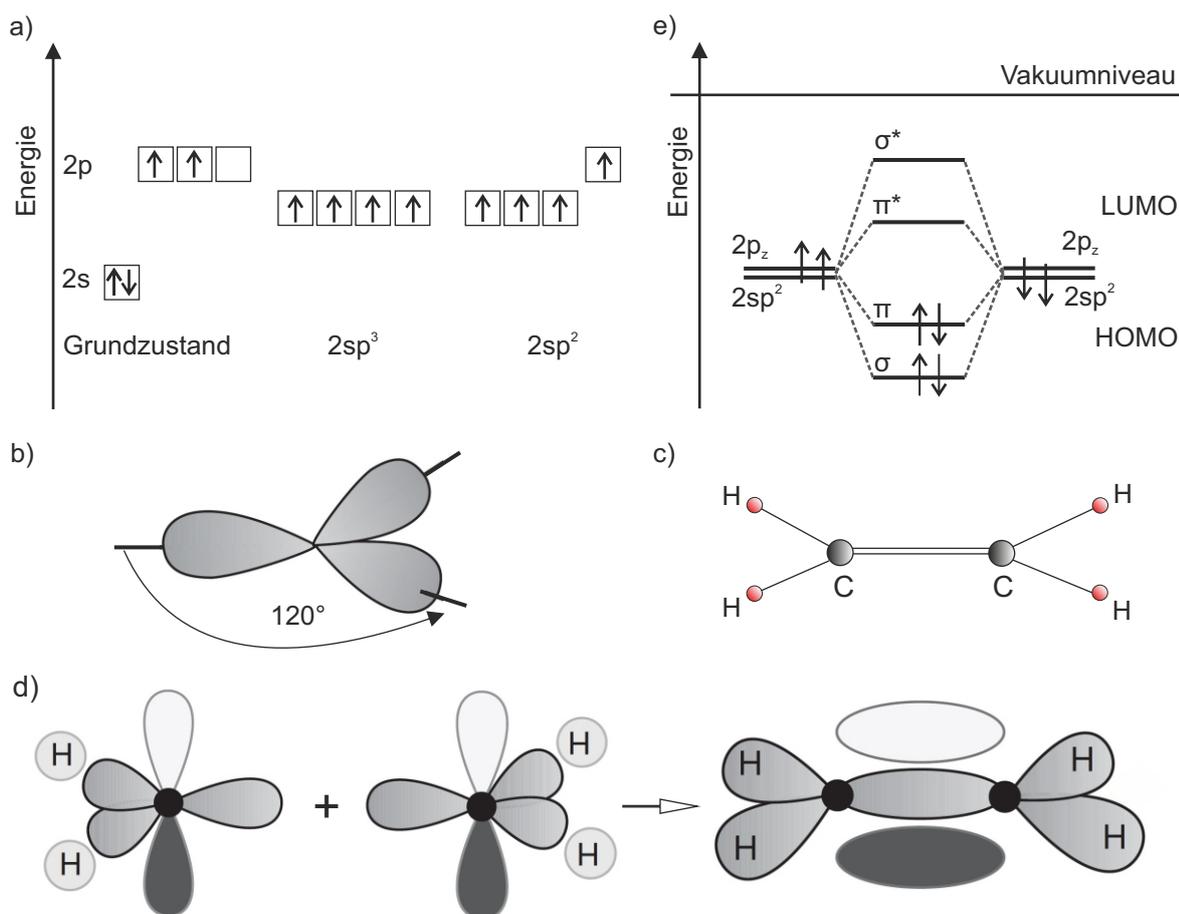


Abbildung 2.3: a) Energieniveaus der s- und p-Orbitale eines Kohlenstoffatoms im Grundzustand und in hybridisierter Form. Bei $2sp^3$ -Hybridisierung entstehen vier Hybridorbitale gleicher Energie. Bei $2sp^2$ -Hybridisierung sind nur zwei $2p$ -Orbitale an der Hybridisierung beteiligt. b) $2sp^2$ -Hybridisierung: drei hybridisierte Orbitale liegen jeweils im 120° -Winkel zu einander in horizontaler Ebene. c) Strukturformel von Ethen. d) $2sp^2$ -Hybridisierung am Beispiel von Ethen: Das dritte hantelförmige $2p$ -Orbital steht senkrecht zu den übrigen drei hybridisierten Orbitalen. Zwei Hybridorbitale in horizontaler Ebene binden mit jeweils einem Wasserstoff. Das dritte Hybridorbital in der Ebene bindet mit einem weiteren Kohlenstoff und bildet ein σ -Orbital. Die senkrecht stehenden $2p$ -Orbitale bilden ein π -Orbital und damit die zweite Bindung der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen. e) Überlappende Orbitale am Beispiel der Kohlenstoff-Doppelbindung: Die Orbitale bilden ein bindendes und ein antibindendes Orbital.

ungebunden Orbitale unbesetzt bleiben. Damit ist das π -Orbital das höchste besetzte Molekularorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO). Das π^* -Orbital ist das niedrigste nicht-besetzte Molekularorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). [22]

Wird das Ethenmolekül durch weitere Kohlenstoffe oder andere Fremdatome erweitert, entsteht ein ausgedehntes π -System delocalisierter Elektronen und somit auch ein HOMO und ein

LUMO, die sich über das gesamte Molekül erstrecken. Zunächst lässt das voll besetzte HOMO aber keine Elektronenbewegung zu.

Wenn die Übergangsenergie für ein Elektron vom HOMO ins LUMO einer Wellenlänge des sichtbaren Lichtes entspricht, kann ein Elektron durch Absorption eines Photons der entsprechenden Wellenlänge vom HOMO ins LUMO angeregt werden. Sowohl das angeregte Elektron als auch das zurückbleibende Loch können dann nach dem Funktionsprinzip eines Halbleiters zu einem Stromfluss beitragen.

Allerdings ist die Beweglichkeit der Ladungsträger bei organischen Halbleitern geringer als bei anorganischen Halbleitern, bei denen die Wellenfunktionen freier Ladungsträger über den gesamten Kristall delokalisiert sind. HOMO und LUMO sind weniger als kontinuierliche Energiebänder, sondern viel mehr als Ansammlungen vieler Energiezustände zu verstehen, die sich aus den Elektronensystemen der einzelnen Moleküle des Halbleiters ergeben. Um sich zwischen den sowohl räumlich als auch energetisch getrennten Zuständen fortzubewegen, müssen die Ladungsträger von einem Zustand zum anderen tunneln. Die Wahrscheinlichkeitsrate dieser sogenannten Hopping-Prozesse hängt von der räumlichen und energetischen Barriere zwischen den Elektronensystemen ab. [23, 24] Die Mobilität freier Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit der meisten organischen Halbleiter ist um Größenordnungen kleiner als bei ihren anorganischen Pendanten. Nichtsdestotrotz eignen sich organische Verbindungen mit halbleitenden Eigenschaften für den Einsatz in Solarzellen.

2.2.2 Funktionsweise organischer Solarzellen

In einer organischen Solarzelle wird Licht von einem organischen Halbleiter gemäß Abbildung 2.4 absorbiert. Die Energie der absorbierten Photonen muss die Energielücke des Halbleiters übertreffen, um Elektronen vom HOMO ins LUMO anzuregen. Die angeregten Elektronen und die im HOMO zurückbleibenden Löcher müssen nun getrennt und schließlich zu den jeweiligen Elektroden der Solarzelle transportiert werden, wo sie einem externen Stromkreis zur Verfügung stehen.

Aufgrund der niedrigen Permittivität organischer Verbindungen ($\epsilon_r \approx 3$) und der damit einhergehenden hohen Coulomb-Kraft ist die Bindungsenergie entgegengesetzt geladener Teilchen mit $E_B \approx 0,3 \text{ eV}$ sehr hoch. Das Elektron wird zwar bei der Absorption von Photonen energetisch angeregt, ist aber zunächst mit dem zurückbleibenden Loch in Form eines elektrisch neutralen Exzitons verbunden. Thermische Energie reicht nicht wie im Falle anorganischer Halbleiter für die Ladungstrennung aus. Die Ladungstrennung gelingt, wenn zwei Halbleiter mit unterschiedlichen Energieniveaus zusammengebracht werden. An der Grenzfläche der beiden Halbleiter geht das Exziton in einen nur noch schwach gebundenen Ladungstransferzustand (engl. *charge*

transfer state) über. Das angeregte Elektron wechselt vom LUMO des sogenannten Donators in das günstiger gelegene LUMO des zweiten Halbleiters, des sogenannten Akzeptors. Die dadurch frei gewordene Energie reicht aus, um die Bindungsenergie mit dem Loch im HOMO des Donators zu kompensieren. Die Energiedifferenz zwischen LUMO des Akzeptors und dem HOMO des Donators ist proportional zum theoretischen Maximum der Leerlaufspannung einer organischen Solarzelle. Experimentell wurde gezeigt, dass die reale Leerlaufspannung typischerweise 0,3 V darunter liegt. [25]

$$U_{OC} = \frac{1}{e} \cdot (|E_{HOMO, Donator}| - |E_{LUMO, Akzeptor}|) - 0,3 \text{ V} \quad (2.4)$$

Voraussetzung dafür, dass das Exziton an der Grenzfläche zum zweiten Halbleiter dissoziieren kann, ist die Erreichbarkeit der Grenzfläche innerhalb der Diffusionslänge des Exzitons von ca. 10 nm. Andernfalls kommt es zur Rekombination der Ladungsträger, bevor sie getrennt werden können. Möglich wäre also die Verbindung zweier jeweils 10 nm dicken Halbleiterschichten, um die meisten Exzitonen zu trennen. Trotz der hohen Absorptionskoeffizienten organischer Halbleiter fiele die Absorption in solch dünnen Schichten aber zu gering für eine praktikable Anwendung aus. Eine hohe Absorption und eine effiziente Ladungstrennung werden in einer sogenannten *Bulk-Heterojunction* erreicht, wie sie in Abbildung 2.4 b illustriert ist. Dafür werden Donator und Akzeptor miteinander gemischt, sodass viele kleine Domänen entstehen, in denen innerhalb weniger Nanometer die Grenzfläche erreicht werden kann. Die Morphologie der *Bulk-Heterojunction* muss gewährleisten, dass getrennte Ladungsträger nicht in zu kleinen Domänen gefangen bleiben, sondern zu den Elektroden abgeführt werden können. In lösungsmittelbasierten organischen Solarzellen sind Lösungsmitteladditive ein bewährtes Instrument zur Morphologieoptimierung. Der Transport der dissoziierten Ladungsträger zu den Elektroden erfolgt aufgrund eines elektrischen Feldes, das sich über die gesamte Absorberschicht erstreckt. Das elektrische Feld kommt zu Stande, in dem der Absorber von zwei Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit umfasst wird. Die Energieschemata in den Abbildungen 2.4 c und d beschreiben die Entstehung des elektrischen Feldes. Beim Angleichen der Austrittsarbeiten der Elektroden verkippen die Energieniveaus von Donator und Akzeptor. Der lineare Potentialabfall sorgt für die treibende Kraft, die auf Elektronen und Löcher wirkt.

Dieser Effekt der sich verkippenden Energieniveaus kann verstärkt werden, wenn zusätzlich Ladungstransportschichten mit noch günstigeren Austrittsarbeiten zwischen der Absorberschicht und den Elektroden eingebracht werden, solange dadurch keine Barrieren für den Ladungstransport entstehen.

Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich der grundlegende Aufbau organischer Solarzellen. Sie setzen sich aus mehreren dünnen Schichten zusammen, die übereinander auf ein Substrat

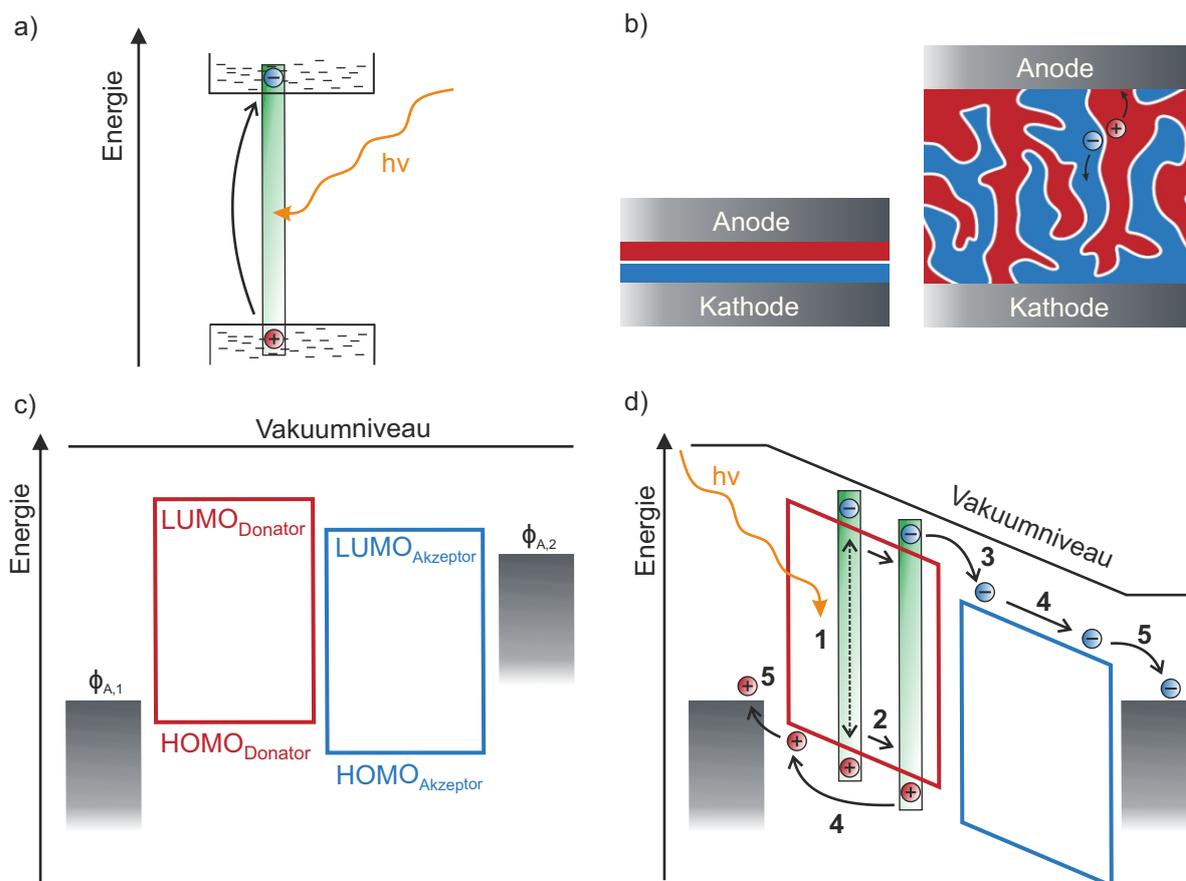


Abbildung 2.4: a) Ein Elektron wird durch einfallendes Licht vom höchsten besetzten Molekularorbital (HOMO) ins niedrigste nichtbesetzte Molekularorbital (LUMO) angeregt. b) Für die Ladungsträgertrennung werden zwei Halbleiter benötigt. Mögliche Anordnungen sind ein Zwei-Schichten-System oder eine Vermischung der Halbleiter in einer *Bulk-Heterojunction*. c) Das Energiediagramm zeigt schematisch die Austrittsarbeiten der Elektroden $\phi_{A,1}$ und $\phi_{A,2}$ sowie die Molekularorbitale von Donator und Akzeptor. d) Das Angleichen der Austrittsarbeiten führt zu einer Verkippung der Energieniveaus, also einem elektrischen Feld als treibende Kraft für den Ladungsträgertransport zu den Elektroden. Schematischer Ablauf der Ladungsträgergeneration: 1. Anregung eines Elektrons und Bildung eines Exzitons. 2. Das Exziton diffundiert zur Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor. 3. Das Elektron geht auf das LUMO des Akzeptors über. 4. Ladungsträgertransport zu den Elektroden. 5. Übergang der Ladungsträger auf die Elektroden.

aufgebracht werden. Die Absorberschicht wird umrahmt von Ladungsträgertransportschichten und den beiden Elektroden. Mindestens eine der Elektroden muss semitransparenter Natur sein, damit Licht in die Absorberschicht gelangt und absorbiert werden kann. Die Transparenz der Transportschichten ist durch ihre geringe Schichtdicke von wenigen zehn Nanometern gegeben. Die Schichtdicke des Absorbers hängt von der Materialwahl ab und liegt optimalerweise in der Größenordnung von 100 nm.

Zwei verschiedene Architekturen werden je nach Anordnung der Elektroden im Schichtstapel unterschieden. Bei der regulären Architektur sind Anode und Lochtransportschicht direkt mit dem Substrat verbunden. Die invertierte Architektur sieht hingegen Kathode und Elektronentransportschicht an dieser Stelle vor. In dieser Arbeit wird ausschließlich die invertierte Architektur gemäß Abbildung 2.5 a verwendet. Die später in der Arbeit vorgestellten Bauteilarchitekturen unterscheiden sich demnach nur in der Wahl der verwendeten Materialien, die in Kapitel 2.3 vorgestellt werden.

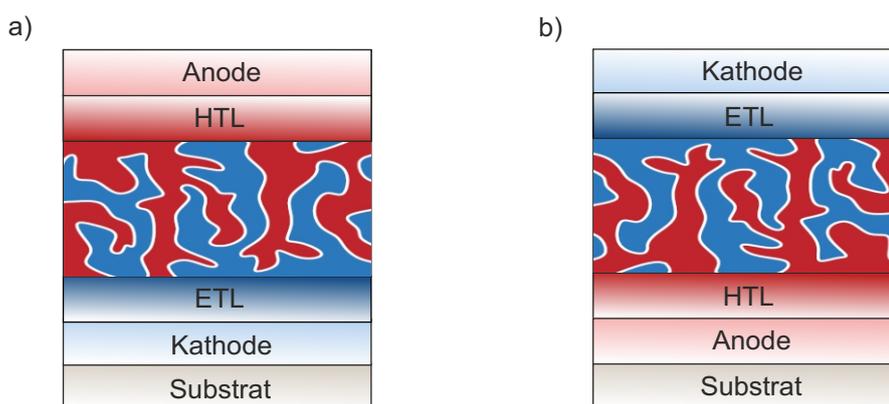


Abbildung 2.5: a) Invertierte Solarzellenarchitektur: Die Kathode befindet sich auf dem Substrat, gefolgt von Elektronentransportschicht (engl. *electron transport layer*, ETL), Absorberschicht, Lochtransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) und Anode. b) Reguläre Solarzellenarchitektur: Die Anode befindet sich auf dem Substrat mit im Vergleich zur invertierten Architektur umgedrehter Reihenfolge der Schichten.

2.2.3 Von der Solarzelle zum Solarmodul

Ein Solarmodul (SM) entsteht, wenn mindestens zwei Solarzellen (SZ) zu einem Bauteil verschaltet werden. Diese Verschaltung erlaubt im Allgemeinen die Konfiguration eines Photovoltaikbauteils bezüglich seiner abgreifbaren Spannung und des Stromes. Werden N Solarzellen in einer Reihenschaltung verschaltet, addieren sich idealerweise die Leerlaufspannungen der Einzelsolarzellen U_{SZ} zu einer N -mal höheren Leerlaufspannung des Solarmoduls $U_{SM}^{Reihe} = N \cdot U_{SZ}$. Der Gesamtstrom hingegen bleibt gleich. N Solarzellen in einer Parallelschaltung liefern einen N -mal höheren Strom als die Einzelsolarzellen, während die Gesamtspannung konstant bleibt: $I_{SM}^{Parallel} = N \cdot I_{SZ}$. Die dringende Notwendigkeit einer Modulverschaltung ergibt sich bei einer großen Solarzellenfläche. Während die Stromdichte einer Solarzelle bei steigender Solarzellenfläche konstant bleibt (vgl. Kapitel 2.1), steigt der Strom proportional mit der Fläche. Ein hoher Strom in den Elektroden und den Anschlüssen (hier zusammengefasst als Widerstand R) verur-

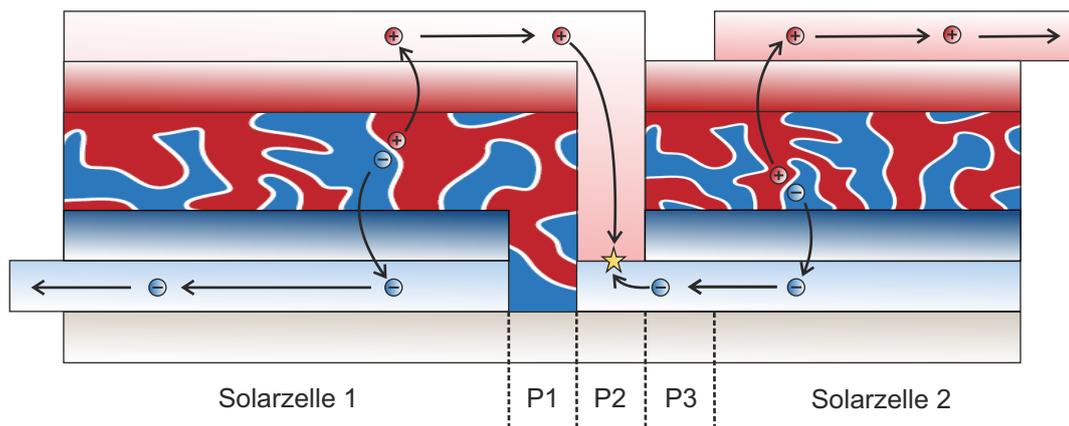


Abbildung 2.6: Eine monolithische Verschaltung verbindet einzelne Solarzellen zu einem Modul. Ladungsträger der einen Solarzelle rekombinieren mit entgegengesetzten Ladungsträgern einer zweiten Solarzelle, wenn deren Elektroden kontaktiert werden. Die Verbindung wird durch eine horizontale Strukturierung der Schichten realisiert. P1: Die unteren Elektroden werden getrennt. P2: Absorberschicht und Ladungstransportschichten werden unterbrochen, damit die obere Elektrode mit der unteren Elektrode kontaktiert werden kann. P3: Die oberen Elektroden werden getrennt.

sacht hohe ohmsche Verluste, da die ohmsche Verlustleistung P_V quadratisch mit dem Strom I zunimmt:

$$P_V = R \cdot I^2 \quad (2.5)$$

Die Reduzierung des Stromes und damit einhergehender Verluste bei gleichbleibender Fläche A gelingt mit einer Reihenverschaltung von Einzelsolarzellen. Die theoretische Unterteilung einer großen Solarzelle der Fläche A (SZ^A) in N gleich große in Reihe verschaltete Solarzellen reduziert den Strom des Solarmoduls $I_{SM^A} = \frac{1}{N} \cdot I_{SZ^A}$ bei gleichzeitig N -fach höherer Spannung. Die ohmsche Verlustleistung des Solarmoduls sinkt also auf $\frac{1}{N^2}$ des Wertes einer gleich großen Solarzelle.

Die Reihenverschaltung in einem organischen Solarmodul wird realisiert, indem Solarzellen monolithisch verschaltet werden. Die monolithische Verbindung zweier Solarzellen entsteht, wenn die Anode der einen Solarzelle mit der Kathode der anderen Solarzelle in Kontakt kommt und die gegensätzlichen Ladungsträger der beteiligten Solarzellen verlustfrei rekombinieren. Dazu werden die flächig applizierten Schichten gemäß Abbildung 2.6 strukturiert, sodass horizontale Unterbrechungen in den Elektroden und funktionalen Schichten entstehen. Die Lücke in den funktionalen Schichten (genannt P2) erlaubt den Kontakt der oberen Elektrode mit der unteren Elektrode der nebenstehenden Solarzelle. Die Unterbrechungen in der unteren (P1) und oberen (P3) Elektrode grenzen die photoaktiven Bereiche der einzelnen Solarzellen voneinander ab. Die von den Strukturierungstreifen P1, P2 und P3 eingenommene Fläche trägt nicht zur

photovoltaischen Aktivität bei. Bei der Unterteilung einer großflächigen Solarzelle wird also in der Praxis die photoaktive Fläche A_{aktiv} verkleinert. Während für eine Solarzelle gilt $A_{aktiv} = A$, berücksichtigt der sogenannte geometrische Füllfaktor GFF den Verlust photoaktiver Fläche bei einem Solarmodul:

$$GFF = \frac{A_{aktiv}}{A} \quad (2.6)$$

Die Reduzierung der ohmschen Verlustleistung steht somit in Konkurrenz zu der reduzierten photoaktiven Fläche und dadurch bedingter geringerer Ladungsträgergeneration auf der zur Verfügung stehenden Fläche. Die Breite der Strukturierungen und damit der geometrische Füllfaktor hängen von der Strukturierungsmethode ab. Einige Herstellungsverfahren erlauben bereits eine orts aufgelöste Schichtauftragung, die Unterbrechungen in den einzelnen Schichten ermöglichen (vgl. Kapitel 2.2.4). Andere Methoden tragen Teile einer flächig applizierten Schicht nachträglich wieder ab. Während manche dieser Methoden nur auf einzelne Schichten anwendbar sind, funktioniert die Strukturierung mit einem Laser bei entsprechender Anpassung der Laserparameter bei allen Schichten eines Solarmoduls. Darüber hinaus gelingen mit der Laserstrukturierung sehr schmale Strukturierungslinien und geometrische Füllfaktoren von über 95% [26, 27] sowie die tiefenaufgelöste Strukturierung von bereits verkapselten Modulen. [28] Die optimale Gestaltung des Modullayouts hängt von vielen Faktoren ab. In Abhängigkeit von Strukturierungsmethode, Bauteilarchitektur, Materialien und Lichtverhältnissen kann die optimale Breite der einzelnen Solarzellen eines Solarmoduls in einem weiten Bereich zwischen einigen Millimetern und einigen Zentimetern liegen. [29, 30] Den Kompromiss zwischen optimalem Wirkungsgrad eines Moduls und notwendigem Aufwand für die Strukturierung gilt es im Einzelfall abzuwägen. [31]

2.2.4 Herstellungsverfahren für die organische Photovoltaik

Um die organische Photovoltaik vom Labor zur Marktreife zu bringen, wurden über die letzten Jahre hinweg vor allem neue, immer effizientere photoaktive Polymere erforscht. Die Wirkungsgrade organischer Solarzellen überschreiten mittlerweile die 10%-Marke. [32] Neben der Materialforschung müssen aber auch industrielle und kostengünstige Herstellungsprozesse etabliert werden. [18, 33] Mit Heliatek setzt ein wichtiger Hersteller organischer Photovoltaik in Deutschland auf einen vakuumbasierten Sublimationsprozess. [34] Konkurrenten wie die Firma OPVIUS stellen ihre Bauteile mit Drucktechniken (im weiteren Sinne) her. [35] Drucktechniken setzen voraus, dass die verwendeten Materialien in der Flüssigphase, in Form einer Tinte, vorliegen. Oftmals wird angenommen, dass die Flüssigprozessierung der ideale Prozess für die Herstellung organischer Photovoltaikbauteile sei. [36] Die Auswahl an Prozessen, um Tinten auf ein Substrat aufzubringen, ist vielseitig. Es wird dabei zwischen Beschichtungsverfahren und

Tabelle 2.1: Mögliche Beschichtungs- und Druckverfahren für die Herstellung organischer Solarzellen. Die englischen Begriffe sind häufig gebräuchlicher. [36]

Beschichtungsverfahren		Druckverfahren	
Rotationsbeschichtung	<i>spin coating</i>	Siebdruck	<i>screen printing</i>
Rakeln	<i>doctor blading</i>	Tampondruck	<i>pad printing</i>
Sprühbeschichtung	<i>spray coating</i>	Tiefdruck	<i>gravure printing</i>
Schlitzgussverfahren	<i>slot-die coating</i>	Flexodruck	<i>flexographic printing</i>
Vorhangbeschichtung	<i>curtain coating</i>	Offsetdruck	<i>offset printing</i>
Gleitbeschichtung	<i>slide coating</i>	Tintenstrahldruck	<i>inkjet printing</i>
Messer-über-Kante-Beschichtung	<i>knife-over-edge coating</i>		
Meniskusbeschichtung	<i>meniscus coating</i>		

Druckverfahren unterschieden. Beim Drucken wird die Tinte üblicherweise im direkten Kontakt zwischen einem Stempel und dem Substrat abgeschieden. Eine Beschichtung beschreibt dagegen ein Übergießen des Substrats mit einer Tinte. [37] Tabelle 2.1 zählt einige Druck- bzw. Beschichtungsverfahren auf. Allen Verfahren ist gemein, dass (a) die Materialien als Tinte vorliegen müssen und (b) die herzustellenden Bauteilarchitekturen für eine Flüssigprozessierung ausgelegt sein müssen. In diesem Sinne verschwimmen die Begrifflichkeiten Drucken und Beschichten. Eine „druckbare“ Bauteilarchitektur muss die beiden genannten Kriterien erfüllen, auch wenn letztendlich der Herstellungsprozess ein Beschichtungsverfahren ist.

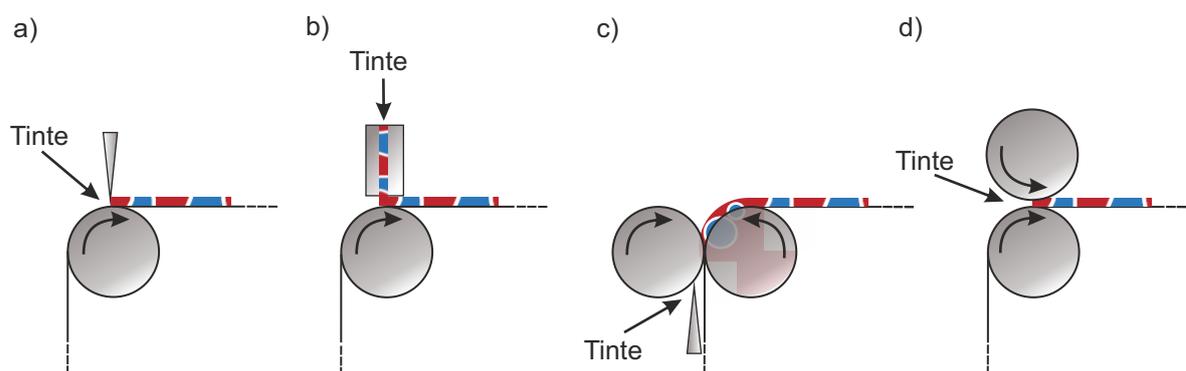


Abbildung 2.7: In einen Rolle-zu-Rolle-Prozess integrierbare Herstellungsverfahren für organische Photovoltaik. a) Messer-über-Kante-Beschichtung (engl. *knife-over-edge coating*). b) Schlitzgussverfahren (engl. *slot-die coating*). c) Tiefdruckverfahren (engl. *gravure printing*). d) Meniskusbeschichtung (engl. *meniscus coating*).

Die meisten Herstellungsverfahren aus Tabelle 2.1 sind in einen kontinuierlichen Produktionsablauf integrierbar oder zumindest prinzipiell damit kompatibel. [36] Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft an vier verschiedenen Herstellungsverfahren, wie diese in einen sogenannten Rolle-zu-Rolle-Prozess integriert werden. Dabei wird eine Plastikfolie zunächst ausgerollt, dann beschichtet bzw. bedruckt und zuletzt wieder aufgerollt. Für starre Substrate wie Glas ließe sich ein quasi-kontinuierlicher Prozess als sogenannter sheet-to-sheet-Prozess (*sheet*, engl. für Blatt oder Platte) realisieren.

Sowohl für mechanisch flexible als auch starre Substrate erhofft man sich, mit (quasi-) kontinuierlichen Prozessen großflächig und kostengünstig organische Solarmodule herzustellen.

2.3 Funktionale Materialien

Dem in Kapitel 2.2.2 erläuterten Aufbau einer organischen Solarzelle zufolge, sind fünf verschiedene Materialkategorien für deren Herstellung notwendig: Substrat, Elektroden, Ladungstransportschichten, Donator sowie Akzeptor. In diesem Kapitel werden alle in der Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt.

Substrate

Die Anforderungen an Substrate in der organischen Photovoltaik hängen von der Bauteilarchitektur und von der konkreten Anwendung ab. Allerdings muss in jedem Fall eine genügend glatte Oberfläche gegeben sein, um darauf die einzelnen Schichten im Submikrometerbereich abzuscheiden. Die Rauheit der Substratoberfläche überträgt sich oftmals auf die darüber liegenden Schichten oder verhindert gar die Bildung geschlossener Schichten. Ein Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden könnte die Folge sein. Je nach Bauteilarchitektur ist das Substrat auch das optische Fenster der Solarzelle und sollte dann Licht der Wellenlängen, die dem Absorptionsspektrum des Absorbers entsprechen, transmittieren.

Für Anwendungen auf starren Substraten eignet sich Glas. In dieser Arbeit werden 1 mm dünne Silikatglasscheiben als Grundlage für starre Bauteile verwendet.

Voraussetzung für mechanisch flexible organische Solarzellen ist die Verwendung ebenso flexibler Substrate. Polyethylenterephthalat (PET) zeichnet sich hierfür durch hohe Bruchfestigkeit und Formbeständigkeit aus und ist deshalb das meist genutzte Trägermaterial für flexible organische Solarzellen; so auch in dieser Arbeit.

Elektroden

Die Elektroden einer organischen Solarzelle müssen drei Kriterien erfüllen. Mit einer geeigneten Austrittsarbeit bestimmen sie das für Ladungsträgerextraktion wichtige interne elektri-

sche Feld (Kapitel 2.2.2), sofern keine dotierten Ladungstransportschichten verwendet werden. Außerdem trägt ein niedriger Flächenwiderstand zur Verringerung von Leitungsverlusten bei. Nicht zuletzt muss mindestens eine der beiden Elektroden eines Bauteils zudem transparent oder teilweise transparent (= semitransparent) sein.

Als ein Vertreter der transparenten, leitfähigen Oxide ist Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) eine viel genutzte Elektrode in der organischen Photovoltaik. Es wird üblicherweise durch Kathodenzerstäubung unter Hochvakuum auf ein Substrat aufgebracht und eignet sich daher nicht für Druckprozesse. Seine Austrittsarbeit beträgt 4,7 eV. [38] Im Rahmen dieser Arbeit kommt es nur in Referenzbauteilen sowohl auf Glas- als auch auf PET-Substraten zum Einsatz. Auf Glas weist ITO bei einer Dicke von ca. 150 nm üblicher Weise einen Flächenwiderstand von 12Ω auf. Auf PET-Substraten liegt der Wert mit ca. 60Ω deutlich darüber. Die Transparenz beträgt bei einer Wellenlänge von 550 nm typischer Weise über 84%. [39]

Mit einer Austrittsarbeit von 4,26 eV [40] und einer für Metalle typischen hohen Leitfähigkeit wird Silber (Ag) vielseitig in organischen Solarzellen eingesetzt. Für Referenzbauteile wird Silber in dieser Arbeit als opake Anode durch Vakuumsublimation appliziert. In Form von Nanodrähten oder als Bestandteil von Tinten findet es auch Anwendung als druckbare Elektrode. Als ebenso druckbare und semitransparente Elektrode ist Poly(3,4-ethylendioxythiophen):poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) Bestandteil aller in dieser Arbeit gezeigten Bauteilarchitekturen für druckbare Solarzellen. PEDOT:PSS ist eine Mischung zweier Polymere. Dem Polystyrolsulfonat (PSS) fällt dabei die Rolle eines Dotanden zu. Durch die Protonierung des PEDOT durch das PSS erlangt es seine hohe Leitfähigkeit. PEDOT:PSS lässt sich hinsichtlich seiner Leitfähigkeit, Austrittsarbeit und Löslichkeit einstellen. Die Austrittsarbeit der verwendeten PEDOT:PSS-Derivate in dieser Arbeit liegt bei etwa 5,1 eV [41, 42] In Verbindung mit dispergierten Silbernanodrähten lässt sich die Leitfähigkeit noch weiter erhöhen.

Für eine genauere Analyse der Elektroden und dafür verwendeter Materialien sei an dieser Stelle auf Kapitel 5 verwiesen.

Ladungsträgertransportschichten

Zur Verbesserung der Ladungsträgerextraktion werden Ladungsträgertransportschichten zwischen Absorber und Elektroden eingebracht. Durch Angleichen der Fermienergie einer Transportschicht mit der Austrittsarbeit der Elektrode kann der Effekt des internen elektrischen Feldes verstärkt werden.

Um eine niedrige Austrittsarbeit der Kathode zu erwirken, wird für diese Arbeit Zinkoxid (ZnO , Austrittsarbeit = 4,3 eV) als Elektronentransportschicht gewählt. [43] Da ZnO selbst nicht löslich ist, liegt es in Form von in Isopropanol dispergierten Nanopartikeln vor und steht somit trotzdem

für druckbare Bauteilarchitekturen zur Verfügung. Nur in saurer Umgebung kann ZnO aufgelöst werden und gegebenenfalls Salze bilden.

Das Metalloxid Molybdänoxid (MoO_x) wird in dieser Arbeit als Lochtransportschicht verwendet. Die Austrittsarbeit von MoO_x liegt bei etwa 5,9 eV, kann sich aber mit der stöchiometrischen Zusammensetzung ändern. In der Literatur werden noch höhere Werte von beispielsweise 6,7 eV [44] angegeben. Auch hier ist die Flüssigprozessierung aus einer Nanopartikeldispersion möglich. In dieser Arbeit wird MoO_x aber ausschließlich in Verbindung mit einer Silberelektrode durch Vakuumsublimation appliziert.

Donatoren

Für die organische Photovoltaik sind sehr viele unterschiedliche Polymere bekannt, die sich als Donatoren eignen. Die Polymerketten werden mit unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich ihres Absorptionsspektrums, ihrer Löslichkeit und ihrer Leitfähigkeit synthetisiert. Meistens wird ihr Absorptionsspektrum auf Übereinstimmung mit dem Sonnenspektrum optimiert. Im Hinblick auf die Verwendung in späteren industriellen Druckverfahren ist es wichtig, dass die Polymere auch in Luft und mit gängigen Druckverfahren prozessiert werden können, ohne große Verluste in der Leistungsfähigkeit der Solarzellen hinnehmen zu müssen.

Vor diesem Hintergrund stand für diese Arbeit ein Polymer der PBTZT-stat-BDTT-8-Familie

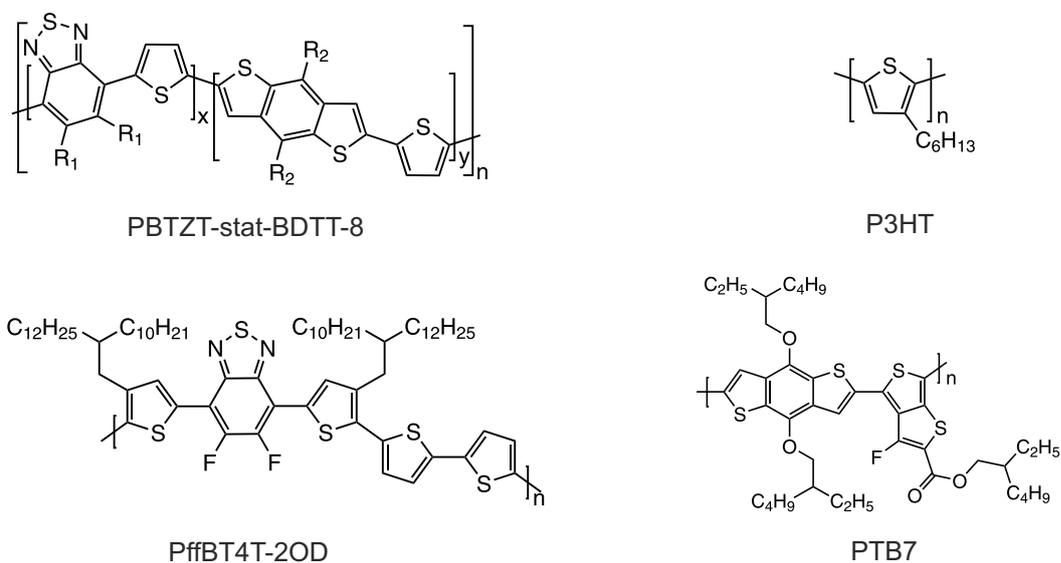


Abbildung 2.8: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Donatorpolymere. Für druckbare Bauteile kam hauptsächlich das luftstabile PBTZT-stat-BDTT-8 zum Einsatz, während P3HT zur Bildung organischer Nanopartikel genutzt wurde.

zur Verfügung, das im Rahmen eines gemeinsamen Projekts¹ von der Firma Merck entwickelt bzw. weiterentwickelt wurde und dessen Strukturformel in Abbildung 2.8 gezeigt wird. Da keine Kenntnisse über die Seitengruppen vorliegen, wird das Polymer im folgenden PBTZT-stat-BDTT-8 genannt. Berny et al. veröffentlichten das PBTZT-stat-BDTT-8 im Jahr 2015 in einem Artikel, der die Verwendung des Polymers in künstlerischen Solarbäumen auf der *EXPO* 2015 in Mailand beschreibt. [15] PBTZT-stat-BDTT-8-Schichten können sowohl mit einem labortypischen Rakelprozess als auch mit einem industriellen Rolle-zu-Rolle-Prozess in einem großen Schichtdickenbereich an Luft hergestellt werden. In kleinen Solarzellen lässt sich damit ein Wirkungsgrad von 9% und in großflächigen Solarmodulen ein Wirkungsgrad von 4,5% realisieren. Das HOMO und das LUMO des Polymers liegen bei -5,2 und -3,5 eV. PBTZT-stat-BDTT-8 ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, darunter auch Xylol, das sich in Kombination mit dem Lösungsmitteladditiv *p*-Anisaldehyd neben PBTZT-stat-BDTT-8 auch für andere organische Halbleiter als weniger bedenkliche Alternative zu halogenierten Lösungsmitteln hervorgerufen hat. [45]

Als einer der aktuell effizientesten Donatoren gilt 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). Mit diesem Polymer wurden in Verbindung mit verschiedenen Fulleren-Akzeptoren Wirkungsgrade von bis zu 10,8% erreicht. [32] PffBT4T-2OD kann ebenfalls in Xylol gelöst werden, die Schichtbildung muss aber unter Schutzgasatmosphäre stattfinden. [45, 46]

Für die Erforschung organischer Nanopartikel kam in dieser Arbeit vor allem Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) als Donator zum Einsatz. Gärtner et al. zeigten, dass sich P3HT besonders gut für die Nanopartikelbildung eignet. [47] P3HT gilt zudem als das meistgenutzte Polymer in organischen Solarzellen überhaupt, wurde intensiv charakterisiert und in Verbindung mit verschiedenen Akzeptoren optimiert. [48] Der Wirkungsgrad organischer Solarzellen auf P3HT-Basis wurde von 5% im Jahr 2005 [49] auf 7,4% im Jahr 2012 gesteigert. [50] Polythiophene zeichnen sich im Allgemeinen durch gute Ladungstransporteigenschaften aus, die aber bei P3HT stark von der Regioregularität der jeweiligen Charge abhängen. [51]. HOMO und LUMO von P3HT liegen bei -5,2 und -3,5 eV. [52]

Ebenfalls wurde untersucht, ob die Nanopartikelbildung mit Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-b]thiophendiyl)] (PTB7) gelingen kann. Dieses Polymer gilt als ein vielversprechendes Polymer für effiziente organische Solarzellen. [53–55] Allerdings sind für hohe Wirkungsgrade PTB7-Absorberschichten unter 100 nm und eine Prozessierung in inerte Atmosphäre notwendig.

¹ Das Projekt „Entwicklung neuer Materialien und Devicestrukturen für konkurrenzfähige Massenproduktionsverfahren und Anwendungen der organischen Photovoltaik“ (Kurzname: POPUP, Förderkennzeichen: 03EK3501H) wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert.

Akzeptoren

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, wird für die Absorberschicht einer organischen Solarzelle neben einem Donator auch ein Akzeptor für die Ladungstrennung benötigt. Bis dato überwiegt die Verwendung von Fullerenderivaten als Akzeptoren. Diese Derivate basieren auf den C_{60} - und C_{70} -Fullerenen, die durch eine Erweiterung mit funktionalen Gruppen hinsichtlich günstigerer Energieniveaus, besserer Löslichkeit sowie geringerer Neigung zur Kristallbildung angepasst werden. [56] Die in dieser Arbeit verwendeten Fullerenderivate sind:

1. [6,6]-Phenyl- C_{61} -buttersäuremethylester ($PC_{61}BM$)
2. [6,6]-Phenyl- C_{71} -buttersäuremethylester ($PC_{71}BM$)
3. Inden- C_{60} -bisaddukt ($IC_{60}BA$)

Abbildung 2.9 zeigt die Strukturformeln der verwendeten Akzeptoren. Die Kugelform von C_{60} und die eher sphäroide Gestalt von C_{70} führen zu unterschiedlichen Morphologien in der *Bulk-Heterojunction*. Die etwas kleinere Energielücke von $PC_{71}BM$ [57, 58] erweitert dessen

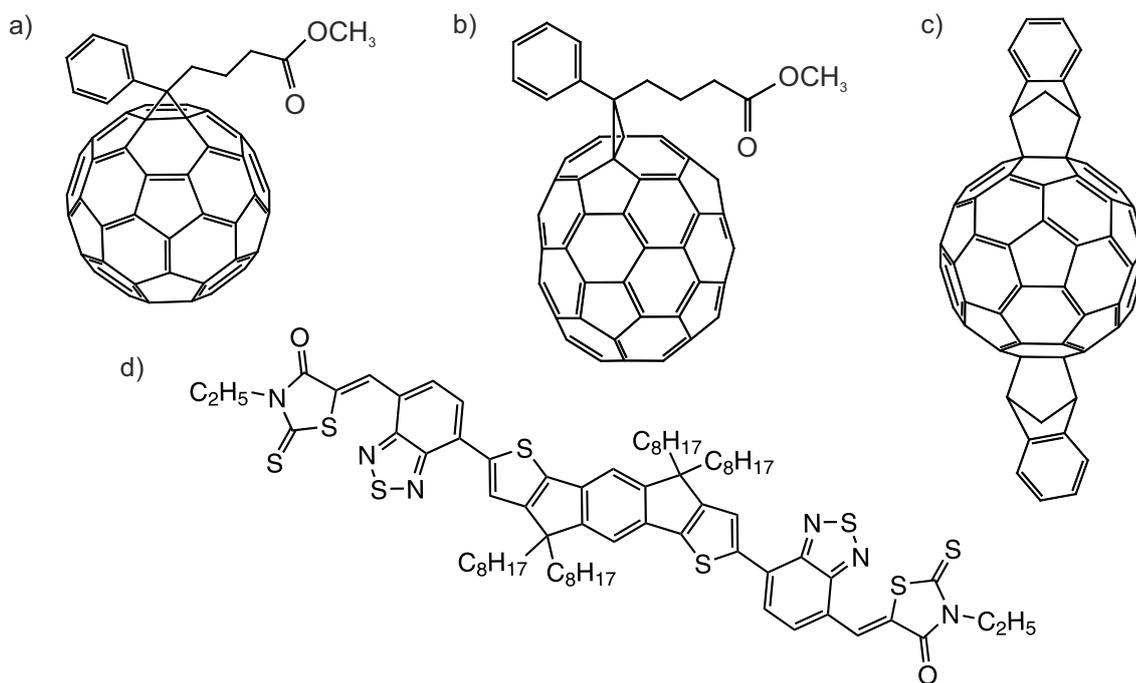


Abbildung 2.9: Als Elektronenakzeptoren wurden in dieser Arbeit verschiedene Fullerenderivate eingesetzt, die sich in ihrer Form, der Lage ihrer Energieniveaus und den angehängten funktionalen Gruppen unterscheiden: a) $PC_{61}BM$. b) $PC_{71}BM$. c) $IC_{60}BA$. d) Ein Nicht-Fulleren-Akzeptor wurde auf seine Fähigkeit zur Nanopartikelbildung untersucht: o-IDTBR.

Absorptionsspektrum hin zu höheren Wellenlängen. Das IC₆₀BA eignet sich besonders als Akzeptor in Verbindung mit P3HT, sowohl aus lösungsbasierter [59] als auch aus nanopartikulärer Tinte. [47] HOMO und LUMO von IC₆₀BA betragen -5,8 und -3,7 eV. [60]

D. Landerer zeigte, dass eine geringe Beimischung von 5-10% PC₆₁BM zu PC₇₁BM genügt, um von den positiven Stabilitätseigenschaften des PC₇₁BM zu profitieren, ohne Leistungsfähigkeit der Solarzellen zu verlieren. [61] Diese als technical-grade-PCBM (techPCBM) bezeichnete Fullerenmischung ist als Synthese-Rohprodukt sogar preiswerter als herkömmliches PC₆₁BM. Für das HOMO und das LUMO der Fullerenmischung werden aufgrund des geringen PC₇₁BM-Anteils die Energien des PC₆₁BM angenommen (HOMO: -6,0 eV, LUMO: -4,0 eV). [62]

Die nächste Generation der Akzeptoren verzichtet auf den Einsatz von Fullerenen. Diese Materialklasse wird daher *non-fulleren-acceptors* (engl., NFA) genannt. Zu den NFAs gehören Polymere und kleine Moleküle mit sehr guten elektronenleitenden Eigenschaften. Die Energieniveaus und Absorptionsspektren lassen sich vielseitig einstellen. [63] Inzwischen werden beim Einsatz von NFAs Wirkungsgrade von über 11% erreicht. [64] In dieser Arbeit wird das Indacenodithiophen-basierte Molekül (5Z,5'Z)-5,5'-(((4,4,9,9-Tetraoctyl-4,9-Dihydro-s-Indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophen-2,7-diyl)bis(Benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(Methanylyliden))bis(3-Ethyl-2-Thioxothiazolidin-4-one) (o-IDTBR) in Verbindung mit P3HT hinsichtlich seiner Fähigkeit zur Nanopartikelbildung untersucht (Abbildung 2.9). Eine aus Lösung abgetrennte fullerenfreie *Bulk-Heterojunction* aus P3HT und o-IDTBR bestach bereits in einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 6,4%. [65]

Dotand

Trotz unterschiedlicher Dotierprozesse hängt die Wahl des Dotanden bei organischen Halbleitern wie bei anorganischen Halbleitern von der gewünschten Dotierung ab (vgl. Kapitel 2.5). In dieser Arbeit wird 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (F₄TCNQ) für die p-Dotierung von P3HT eingesetzt. F₄TCNQ ist mit einem LUMO von -5,2 eV [66] ein starker molekularer Elektronakzeptor, der auch in Verbindung mit vielen anderen Halbleitern erforscht wurde. [67–69] Der Dotand ist in vielen organischen Lösungsmitteln bis zu einer Konzentration von 2 mg ml⁻¹ löslich. [70] Die Strukturformel des Moleküls ist in Abbildung 2.10 gezeigt.

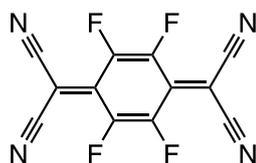


Abbildung 2.10: Strukturformel von F₄TCNQ. Der starke Elektronenakzeptor wird in dieser Arbeit als Dotand in organischen Nanopartikeln verwendet.

2.4 Nanopartikuläre Absorberschichten

Nanopartikuläre Absorberschichten unterscheiden sich von lösungsmittelbasierten Absorberschichten insofern, als die organischen halbleitenden Komponenten des Absorbers für die Herstellung der Schicht nicht in einem Lösungsmittel gelöst sind, sondern in Form von Nanopartikeln in einem Dispersionsmedium vorliegen. Beim Dispersionsmedium handelt es sich also um ein sogenanntes Nicht-Lösungsmittel, in dem die organischen Halbleiter nicht gelöst sondern nur dispergiert werden können. Eine Dispersion kann genauso wie eine Lösung als Tinte für die Flüssigprozessierung bzw. für das Drucken der photoaktiven Schicht verwendet werden. Somit ist die Löslichkeit eines organischen Halbleiters kein ausschlaggebendes Kriterium mehr für die Verarbeitung in einer Tinte. Ein weiterer großer Vorteil nanopartikulärer Tinten zeigt sich im Vergleich gängiger Lösungs- und Nicht-Lösungsmittel für organische Halbleiter: Oft werden Polymere in halogenierten, organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Chlorbenzol gelöst – auch wenn bereits nichthalogenierte, aber immer noch umwelttechnisch bedenkliche Lösungsmittel erfolgreich getestet wurden. [45] Eine großflächige industrielle Produktion wird aber zukünftig auf ungiftige und umweltverträgliche Tinten angewiesen sein. [18] Die Verwendung nanopartikulärer Tinten in der Flüssigprozessierung bzw. in Druckverfahren könnte der Schlüssel zur Lösung dieser Herausforderung sein. Denn häufig basieren diese nanopartikulären Tinten auf unbedenklichen Nicht-Lösungsmitteln wie Wasser und Alkoholen. Bei der Herstellung organischer Nanopartikeldispersionen sind zwei Methoden zu unterscheiden.

Bereits im Jahr 2002 entwickelten Landfester et al. die sogenannte Miniemulsionsmethode. [71] Dazu werden die organischen Halbleiter zunächst in einem Lösungsmittel gelöst und zusammen mit einem Stabilisator in ein Nicht-Lösungsmittel gegeben, das sich nicht mit dem Lösungsmittel mischt. Die eingesetzten Stabilisatoren sorgen für stabilisierte Nanopartikel im Nicht-Lösungsmittel, nachdem das Lösungsmittel verdampft ist. Da die Stabilisatoren die Leistungsfähigkeit der Solarzellen einschränken, wird ihr Anteil in der Dispersion durch Dialyse reduziert.

Im Vergleich zur Miniemulsionsmethode verzichtet die Fällungsmethode gänzlich auf Stabilisatoren. Gärtner et al. zeigten im Jahr 2014, dass mit dieser Methode Nanopartikeldispersionen für effiziente organische Solarzellen hergestellt werden können. [47] Bis dahin wurde die Fällungsmethode nur dazu genutzt, Nanopartikel aus purem P3HT [72, 73] oder gemischt mit PC₆₁BM [74–76] zu charakterisieren. Lediglich Darwis et al. hatten bereits gefällte P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikel in Solarzellen integriert, allerdings mit einem geringen Wirkungsgrad von nur 1,1%. [77] Die Fällungsmethode basiert auf mischbaren Lösungs- und Nicht-Lösungsmitteln. Die gelösten organischen Halbleiter bilden bei Kontakt mit dem Nicht-Lösungsmittel aufgrund der instantan herabgesetzten Löslichkeit des Lösungsmittel/Nicht-

Lösungsmittel-Gemisches eine nanopartikuläre Dispersion. Das Lösungsmittel wird anschließend verdampft, sodass schließlich dispergierte Nanopartikel im Nichtlösungsmittel vorliegen. Das Ziel beider Methoden ist die Herstellung organischer Nanopartikeldispersionen, die nach Applikation als dünne Schicht eine *Bulk-Heterojunction* bilden. Das Gemisch aus Donator und Akzeptor resultiert entweder aus der Mischung purer Nanopartikel aus jeweils einem Halbleiter oder daraus, dass beide Halbleiter bereits im Nanopartikel vorhanden sind (engl. *blend nanoparticles*). Bei Verwendung purer Nanopartikel kann die Domänenstruktur durch die Größe der Nanopartikel kontrolliert werden. [78, 79] Wie die beiden Halbleiter in Blend-Nanopartikeln verteilt und angeordnet sind, hängt von den verwendeten Halbleitern und der Herstellungsmethode ab.

Kietzke et al. beschreiben eine janusartige Struktur der Nanopartikel für das Materialsystem aus Poly[9,9-dioctylfluoren-co-N,N-bis(4-butylphenyl)-N,N-diphenyl-1,4-phenylenediamin] (PFB) und Poly(9,9-dioctylfluoren-alt-benzothiadiazol) (F8BT) bei Anwendung der Miniemulsionsmethode. [80, 81]. Die beiden Halbleiter füllen dabei je eine Hälfte des Nanopartikels.

Die Mehrheit der Publikationen schließt aber bei Nanopartikeln, die mit der Miniemulsionsmethode hergestellt wurden, auf eine sogenannte Core-Shell-Struktur der Nanopartikel. Dabei umgibt eine Polymer-reiche Schale (engl. *shell*) einen Fulleren-reichen Nanopartikelkern (engl. *core*). [82–84] Meistens wurden diese Nanopartikel aus P3HT und PC₆₁BM bzw. IC₆₀BA hergestellt. [82, 84–86]. Die Miniemulsionsmethode lässt sich aber aufgrund der Verwendung von Stabilisatoren auch gut auf andere Materialsysteme übertragen. [87–92]

Gehan et al. zeigten am Beispiel von P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen, dass sich Nanopartikel mit Core-Shell-Struktur als vorteilhaft gegenüber einer Mischung aus reinen Nanopartikeln erweisen. [93] Der Wirkungsgrad der Solarzellen basierend auf Core-Shell-Nanopartikeln übertrifft mit 2,4% deutlich den Wirkungsgrad von 1,8% der Solarzellen aus reinen Nanopartikeln. Diese Wirkungsgrade der P3HT-basierten Solarzellen zeigen aber trotz der Verbesserung, dass die Werte nicht an die Wirkungsgrade von 5 - 7% der lösungsprozessierten Solarzellen heranreichen. Erst Gärtner et al. gelang es, mit Solarzellen basierend auf P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeln zu den Referenzwerten aufzuschließen. [47] Die Nanopartikel, hergestellt mit der Fällungsmethode, wurden mit Kleinwinkelstreuung von Neutronen und transientser Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Die Messungen zeigten eine homogene Verteilung von P3HT und IC₆₀BA innerhalb der Nanopartikel auf jeweils relativ kleine Domänen. Eine *Bulk-Heterojunction* ist somit schon im Nanopartikel vorgeformt. [94]

Neben der Verteilung der organischen Komponenten im Nanopartikel beeinflusst vor allem die Morphologie der finalen photoaktiven Schicht den Wirkungsgrad der Solarzelle. Die Morphologie der frisch abgeschiedenen Schicht wird zunächst von der Morphologie der Nanopartikel vorgegeben. Beim Ausheizen der Schicht verändert sich die Morphologie aber, da die Fullerene

bei Wärmeeintrag in der Polymerumgebung diffundieren. [95,96] Die thermische Behandlung führt dazu, dass Lücken in der Schicht gefüllt werden, die Nanopartikel ihre Form verlieren und sich untereinander verbinden. [97] Es entsteht eine kompakte und glatte Schicht mit günstiger Morphologie für Ladungstrennung und -transport.

Oftmals gelingt die Herstellung nanopartikulärer Tinten nur mit geringem Feststoffgehalt. [97] Diese geringen Konzentrationen erfordern mehrmaliges Beschichten, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Möglich wird dieser iterative Prozess dadurch, dass die bereits applizierten Nanopartikel nicht mehr in der Tinte löslich sind. Die Unlöslichkeit der Nanopartikel ermöglicht darüber hinaus anspruchsvolle Bauteilarchitekturen wie beispielsweise einen Absorberschichtgradienten. [98] Sankaran et al. zeigten außerdem, dass iteratives Prozessieren auch mit skalierbaren Beschichtungsverfahren wie Rakeln (Kapitel 3.2) und Inkjet-Drucken gelingt. [99]

Die Dicke der Absorberschicht hängt von der Anzahl der Iterationsschritte beim Prozessieren ab, aber auch vom Feststoffgehalt der Tinte und davon, wie die Nanopartikel bei thermischer Behandlung zu einer kompakten Schicht verschmelzen. [97] Der Durchmesser der Nanopartikel sollte die gewünschte Schichtdicke nicht überschreiten.

2.5 Stabilisierung von Nanopartikeldispersionen

Eine Nanopartikeldispersion ist nur stabil, solange abstoßende interpartikuläre Kräfte eine Aggregation bzw. Koagulation der Nanopartikel verhindern. Die Stabilisierung einer Dispersion kann auf verschiedenen Mechanismen beruhen: [100]

- Verarmungsstabilisierung
- sterische Stabilisierung
- elektrostatische Stabilisierung

Bei der Verarmungsstabilisierung werden Polymere in einer Dispersion gelöst, in der die Polymere durch Verarmungseffekte zunächst destabilisiert aber bei ausreichend hoher Konzentration wieder restabilisiert werden können.

Sterische Stabilisierung tritt auf, wenn Makromoleküle, die der Nanopartikeloberfläche aufgrund von Adsorption oder kovalenter Bindung anhaften, die Nanopartikel gegenseitig auf Distanz halten. Bei guter Wechselwirkung der Makromoleküle mit dem Dispersionsmedium wird eine räumliche Annäherung der Nanopartikel verhindert, da sich die Molekülhüllen nicht ineinander schieben können. [100]

Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf der elektrostatischen Wechselwirkung kolloider

Teilchen, auf deren Oberflächen elektrische Ladungen sowohl eine elektrostatische Abstoßung als auch attraktive Van-der-Waals-Kräfte hervorrufen. Das abstoßende Potential V_R zwischen zwei gleich großen kugelförmigen Teilchen berechnet sich zu: [100]

$$V_R = \frac{r}{v^2} \cdot \frac{32\pi\epsilon_r\epsilon_0(k_B T)^2}{F^2} \cdot \gamma^2 e^{-\kappa H} \quad (2.7)$$

mit r : Radius der Teilchen, v : Wertigkeit der Kationen/Anionen, ϵ_r : relative Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels, ϵ_0 : elektrische Feldkonstante, k_B : Boltzmannkonstante, T : Temperatur, F : Faraday-Konstante, γ : Maßzahl für das Oberflächenpotential, κ : inverse Debye'sche Abschirmlänge, H : Abstand zwischen den Teilchen.

Wenn der Abstand zwischen zwei gleichgroßen kugelförmigen Teilchen klein wird ($H \ll r$), gilt für die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung V_A : [100]

$$V_A = -\frac{A_H}{12} \cdot \frac{r}{H} \quad (2.8)$$

A_H ist hier die Hamaker-Konstante.

Die Gesamtwechselwirkung V_T ergibt sich aus der Summe von anziehendem und abstoßendem Potential: $V_T = V_A + V_R$. Sowohl V_A als auch V_R sind direkt proportional zum Teilchenradius. Es bleibt aber widersprüchlich, ob die Stabilität einer Dispersion deshalb unabhängig vom Teilchenradius ist. Unter unterschiedlichen Umständen kann der abstoßende oder der anziehende Effekt überwiegen. [100] Der Einfluss beider Kräfte auf die Stabilität einer Dispersion wird durch die DLVO-Theorie beschrieben (DLVO benannt nach **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey und **O**verbeek). Die Stabilisierung durch Ladungen kann in polaren aber auch in unpolaren Dispersionsmedien wirksam sein. [100] Allerdings ist die Konzentration der Ladungsträger im unpolaren Dispersionsmedium sehr gering, sodass das elektrostatische Potential nur langsam mit steigendem Abstand von der Teilchenoberfläche abnimmt. Der Abstoßungseffekt ist daher eher schwach. [100]

Landfester et al. beschreiben den Einsatz von Natriumdodecylsulfat (engl. *sodium dodecyl sulfate*, SDS) als grenzflächenaktive Substanz für die Herstellung nanopartikulärer Dispersionen per Miniemulsionsmethode. Die Nanopartikel werden elektrostatisch stabilisiert, da nach der Dialyse ein unpolarer Dodecyl-Rest an Dodecylsulfat- (DS^-) Molekülen mit der unpolaren Oberfläche der Nanopartikel wechselwirkt und eine Hülle um den Nanopartikel bildet. Die negativ geladenen DS^- -Moleküle sind Ursache für eine elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel. [97] Je höher das SDS in der Dispersion konzentriert ist, desto größer ist die zu stabilisierende Grenzfläche zwischen Nanopartikeln und Dispersionsmedium. Eine größere Grenzfläche wiederum ermöglicht kleinere Nanopartikel. [71] Entscheidend für die elektro-

statische Stabilisierung ist folglich die Ansammlung von Ladungen auf der Oberfläche der Nanopartikel.

3 Präparationstechniken

Die in dieser Arbeit vorgestellten druckbaren Bauteilarchitekturen und -layouts erfordern verschiedene Prozessschritte von der Herstellung der Tinten für photoaktive Schichten, über die Abscheidung ebendieser und weiterer funktionaler Schichten auf einem Substrat, bis hin zur Nachbehandlung der abgeschiedenen Schichten. Meistens besteht die Herstellung der Tinten darin, organische Halbleiter in einem aromatischen Lösungsmittel zu lösen. Für wasser- und alkoholbasierte Tinten hingegen ist der Weg über nanopartikuläre Dispersionen unumgänglich, deren Herstellung in Kapitel 3.1 erläutert wird. Für einen Druckprozess ist die Abscheidung aus der Flüssigphase (Rotationsbeschichtung und Rakelbeschichtung) für alle Schichten im Bauteil Grundvoraussetzung. Nur für Referenzbauteile wird auf die Abscheidung aus der Gasphase (Vakuumsublimation) zurückgegriffen. Beide Abscheidungsverfahren und die erforderliche Substratvorbereitung werden in Kapitel 3.2 beschrieben. Die angewandten Verfahren zur Strukturierung flächiger Schichten sind Kapitel 3.3 zu entnehmen.

Die Herstellungsprozesse fanden überwiegend im Reinraum des Lichttechnischen Instituts statt. Im Laufe der Entstehung dieser Arbeit wurden die Prozesse in einen neuen Reinraum am Materialwissenschaftlichen Zentrum verlagert. Die Tintenherstellung fand teilweise außerhalb des Reinraums statt. Der Glättungsprozess wurde im Reinraum des Innovation Labs in Heidelberg durchgeführt.

3.1 Herstellung organischer nanopartikulärer Dispersionen

Bei den in dieser Arbeit untersuchten nanopartikulären Tinten handelt es sich um organische Partikel der Größenordnung einiger zehn bis 100 nm, die in einem flüssigen Dispersionsmedium dispergiert vorliegen. Für eine Verteilung fester Partikel in einem Dispersionsmedium wird mitunter auch die Bezeichnung „Suspension“ gewählt, jedoch üblicherweise nur bei Partikeldurchmessern größer 1 μm . [110] Daher findet in dieser Arbeit ausschließlich der Begriff „Nanopartikeldispersion“ Verwendung. Diese Bezeichnung entspricht auch dem in der englischsprachigen Literatur üblichen Terminus *nanoparticle dispersion*. Der ebenfalls aus der Literatur abgeleitete Begriff „Nicht-Lösungsmittel“ (engl. *non-solvent*) wird als Synonym für Dispersionsmedium verwendet.

In der Literatur sind zwei verschiedene Methoden zur Herstellung organischer Nanopartikeldi-

persionen beschrieben. Obwohl in dieser Arbeit nur die Fällungsmethode genutzt wurde, wird hier auch die Miniemulsionsmethode im Sinne der Unterscheidbarkeit vorgestellt. Ein bedeutender Unterschied der Methoden liegt in der Wahl von Lösungs- und Nicht-Lösungsmittel, die bei der Emulsionsmethode nach Landfester [71] nicht mischbar sind. Die Lösung der organischen Halbleiter und das meist im Überfluss vorhandene Nicht-Lösungsmittel bilden daher nach der Zusammenführung zunächst zwei Phasen. Dem Nicht-Lösungsmittel muss eine grenzflächenaktive Substanz hinzugefügt werden. Die Literatur beschreibt hauptsächlich die Kombination aus Chloroform (CHCl_3) und Wasser (H_2O) in Verbindung mit Natriumdodecylsulfat (engl. *sodium dodecyl sulfate*, SDS) als grenzflächenaktive Substanz. Eine Homogenisierung des Gemisches erfolgt meist durch den Einsatz eines Ultraschallstabs. In der wässrigen Phase entstehen dadurch sehr kleine CHCl_3 -Tröpfchen, deren Grenzflächen durch die amphiphilen Eigenschaften der Dodecylsulfat-Moleküle (DS^-) stabilisiert werden, und somit eine Miniemulsion bilden. Aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen (T_{sied}) bietet das System aus CHCl_3 ($T_{\text{sied}} = 61^\circ\text{C}$) und H_2O ($T_{\text{sied}} = 100^\circ\text{C}$) die Möglichkeit, das Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur auszutreiben. Durch das schwindende CHCl_3 steigt der Feststoffgehalt innerhalb des CHCl_3 -Tröpfchens bis der organische Halbleiter ausfällt. Die Alkylketten der DS^- -Moleküle lagern sich an den entstehenden Nanopartikeln an und sorgen für eine stabilisierte Nanopartikeldispersion in H_2O . Der SDS-Gehalt der Dispersion wird anschließend durch den Einsatz von Ultrazentrifugenfiltriereinheiten [84] oder von Dialyseschläuchen reduziert.

Die Miniemulsionsmethode funktioniert durch den Einsatz eines Stabilisators auch mit verschiedenen Halbleitern und Halbleitergemischen und ist ein bevorzugtes Verfahren für die Herstellung organischer Nanopartikel. [82, 87, 89–91, 111, 112]. Die Wirkungsgrade der daraus hergestellten Solarzellen bleiben aber weit unter den Wirkungsgraden der über viele Jahre optimierten Solarzellen aus gelösten organischen Halbleitern, beispielsweise aus dem Gemisch P3HT:IC₆₀BA. [113–116]. Gärtner et al. hingegen konnten zeigen, dass mit der Fällungsmethode und mit dem Verzicht auf Stabilisatoren wie SDS nanopartikuläre Dispersionen für effiziente organische Solarzellen hergestellt werden können. [47]

Der Fällungsmethode liegt ein mischbares Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-System zu Grunde. Abbildung 3.1 skizziert den Standardprozess dieser Methode. Die organischen Halbleiter werden im Lösungsmittel mit der Konzentration C_{Lsg} gelöst und unter Rühren bei der Temperatur T_1 in das Nicht-Lösungsmittel injiziert. In der entstehenden Mischung sorgt die stark gesunkene Löslichkeit der organischen Halbleiter im Kontakt mit dem Nicht-Lösungsmittel dafür, dass der Feststoff ausfällt und Nanopartikel bildet. Entscheidend für den späteren Einsatz in Solarzellen ist die Größe der Nanopartikel, deren Durchmesser höchstens der für organische halbleitende Schichten notwendigerweise geringen Schichtdicke entsprechen sollte. Unter welchen Bedingungen die Nanopartikelbildung stattfindet, die Koagulation nach der Keimbildung

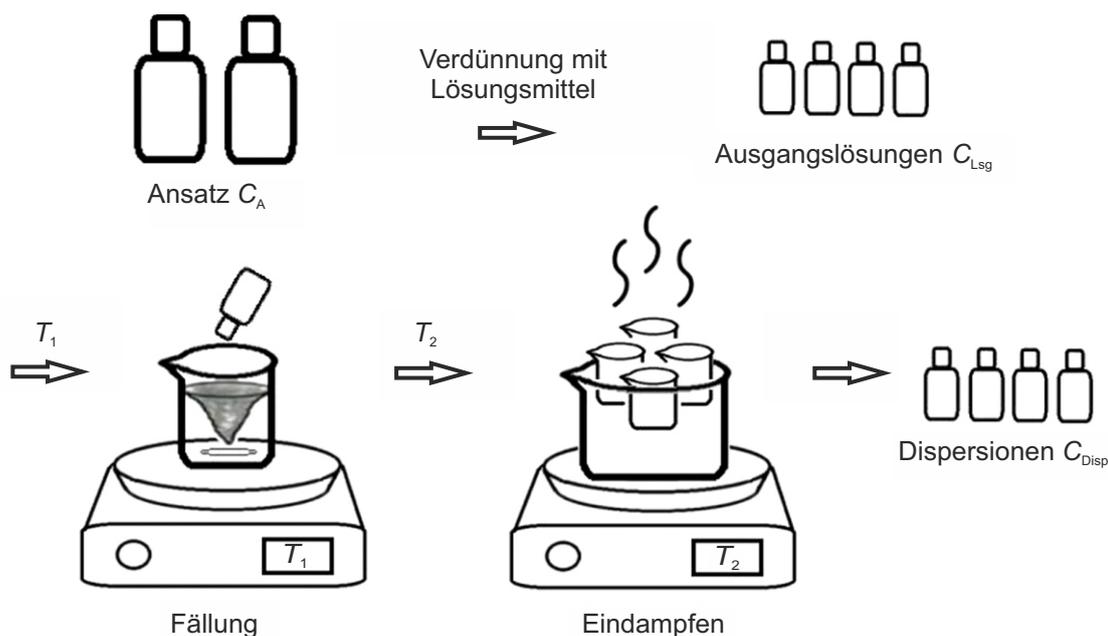


Abbildung 3.1: Bei der Fällungsmethode werden zunächst die organischen Halbleiter mit der Konzentration C_A im Lösungsmittel angesetzt und über Nacht unter Rühren bei 45°C gelöst. Kurz vor der Fällung wird der Ansatz auf 3 mL-Fläschchen verteilt und verdünnt. Die Lösung wird unter starkem Rühren in das auf $T_1 = 50^\circ\text{C}$ erwärmte Nicht-Lösungsmittel injiziert. Bei der Temperatur T_2 des Wasserbades wird das Lösungsmittel verdampft und die Dispersion aufkonzentriert. Bei Erreichen der gewünschten Konzentration C_{Disp} wird der Verdampfungsvorgang abgebrochen (Schema adaptiert aus der Arbeit von L. Mai [118]).

gestoppt und weitere Agglomeration verhindert wird, muss wie bei allen kolloiden Systemen empirisch untersucht werden. [117] Auch lassen sich noch keine Rückschlüsse von der Strukturformel der organischen Halbleiter oder von funktionellen Gruppen auf die Fähigkeit des Materialsystems zur Nanopartikelbildung schließen.

Mischbare Lösungs-/Nicht-Lösungsmittel-Systeme, die sich bezüglich ihrer Siedepunkte, Löseseigenschaft (Lösungsmittel) und Umweltfreundlichkeit (Nicht-Lösungsmittel) für die Fällungsmethode eignen, sind Tetrahydrofuran (THF) mit H_2O , sowie CHCl_3 mit Alkoholen, wie Methanol (MeOH) oder Ethanol (EtOH). Nach der Fällung wird die Dispersion in einem offenen Becherglas mithilfe eines Wasserbades auf eine Temperatur T_2 knapp unter den Siedepunkt der Mischung erwärmt und ihr Volumen durch Verdampfung reduziert. Üblicherweise wird das Lösungsmittel mit der vierfachen Menge an Nicht-Lösungsmittel gemischt (Fällungsverhältnis 1:4), wodurch die Feststoffkonzentration der Dispersion auf ein Fünftel der Feststoffkonzentration im Lösungsmittel sinkt. Der Verdampfungsprozess dient somit zum einen der Aufkonzentration der Dispersion bis zur Konzentration C_{Disp} . Andererseits ist der Stoffmengenanteil des Lösungsmittels im Dampf höher als in der flüssigen Mischung, sodass die Konzentration an

Lösungsmittel in der Dispersion abnimmt. Am Beispiel $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ konnten Gärtner et al. nachweisen, dass der CHCl_3 -Gehalt der finalen MeOH-Dispersion max. 3 vol% beträgt. [97] Die Fällungsmethode wurde bisher nur für wenige Gemische wie P3HT:IC₆₀BA [47] oder P3HT:PC₆₁BM [77] erfolgreich angewandt. Bei weiteren Materialsystemen tritt direkt nach der Fällung oder nach kurzer Zeit Agglomeration auf. Versuche zur Stabilisierung gefällter Nanopartikeldispersionen durch Zugabe von SDS ins Dispersionsmedium (vgl. Miniemulsionsmethode) offenbarten bei EtOH-basierten Dispersionen eine negative Beeinträchtigung der Schichtbildung bzw. einen hohen Optimierungsbedarf bei H₂O-basierten Dispersionen. [97] Bei dem in dieser Arbeit gezeigten Stabilisierungsverfahren durch Dotierung des organischen Halbleiters wird der Dotand in sehr geringen Mengen (ca. 0,1 Gew.%) entweder zum gelösten Halbleiter hinzugegeben oder bereits im Dispersionsmedium gelöst. Auch die Kombination beider Varianten ist möglich. Der Begriff der „stabilisierten Dispersion“ durch Dotierung ist von der „stabilisierten“ Dispersion durch Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen als Stabilisatoren – üblicherweise bei der Miniemulsionsmethode – zu unterscheiden. Die durch Fällung hergestellten Dispersionen nennt S. Gärtner als Abgrenzung zur Miniemulsionsmethode „unstabilisierte“ Nanopartikeldispersionen. [97] Nichtsdestotrotz sagen die Begrifflichkeiten nichts über die tatsächliche Stabilität der Dispersionen aus. Nanopartikeldispersionen, die in dieser Arbeit mit der modifizierten Fällungsmethode unter Zugabe eines Dotanden hergestellt werden, erhalten die Bezeichnung „dotierte Dispersionen“.

3.2 Substratvorbereitung und Schichtabscheidung

Die Herstellung organischer Solarzellen und Solarmodule beruht immer auf der Beschichtung eines Substrats. Die Materialien der verschiedenen Schichten können entweder thermisch verdampft werden, um anschließend auf einem Substrat zu kondensieren oder alternativ in gelöster bzw. dispergierter Form mit einem Prozess der Flüssigphasenabscheidung aufgetragen werden.

3.2.1 Substratvorbereitung

Je nach Bauteilarchitektur finden in dieser Arbeit sowohl Glas- als auch Polyethylenterephthalat-(PET-) Substrate Anwendung. Für Bauteile mit Indiumzinnoxid- (engl. *indium tin oxide*, ITO-) Elektrode wird kommerziell erhältliches ITO-beschichtetes Borosilikatglas bzw. entsprechend beschichtete PET-Folie genutzt. Um die photoaktive Fläche und das Modul-Layout der Bauteile zu definieren, wird die ITO-Elektrode mittels Photolithographie oder unter Einsatz eines Lasers strukturiert (vgl. Kapitel 3.3). Alle Substrate werden für jeweils zehn Minuten in Aceton und Isopropanol gelegt und in einem Ultraschallbad gereinigt. PET-Substrate werden vor der Beschichtung auf ein ebenfalls gereinigtes Trägerglas gelegt. Zur Fixierung der Folie wird

das Trägerglas mit polarem, hochsiedendem 2-Ethylhexylacetat betröpfelt, das sich bei Auflegen der Folie auf der gesamten Glasfläche verteilt und für die nötige Haftung der Folie auf dem Glas sorgt. Die Fläche des Trägerglases sollte geringfügig kleiner als die Fläche der Folie gewählt werden, um einer Verunreinigung der Folienoberseite durch das 2-Ethylhexylacetat vorzubeugen.

3.2.2 Flüssigphasenabscheidung

Für spätere industrielle Druckprozesse müssen alle Schichten eines Bauteils aus der Flüssigphase applizierbar sein. Unabhängig davon, inwieweit ein Beschichtungsverfahren im Labor bereits einen realen Druckprozess imitiert, gilt immer dasselbe Prinzip: Ein Substrat wird zunächst mit einem Nassfilm aus einer Tinte bedeckt. Das Lösungsmittel verdampft, sodass der Feststoff auf dem Substrat verbleibt und eine Schicht bildet. Der Feststoffgehalt der Tinte und damit auch ihre Viskosität sowie die Beschichtungsparameter und die Wechselwirkungen mit dem Substrat bzw. der darunter liegenden Schicht beeinflussen die Benetzung des Nassfilms und schließlich die Dicke der trockenen Schicht. Dabei steigt die Dicke in der Regel linear mit dem Feststoffgehalt der Tinte. [36] Die Beschichtungsparameter hängen wiederum vom verwendeten Lösungsmittel ab, müssen aber für verschiedene Substratgrößen, Materialien und Umgebungsbedingungen empirisch bestimmt werden. Sehr geringe Feststoffkonzentrationen erfordern mehrmaliges Wiederholen des Beschichtungsvorgangs, sofern die gewünschte Schichtdicke mit einmaligem Abscheiden nicht erzielt werden kann. Für sequentielles Beschichten eignen sich aber nur Dispersionen, deren Feststoff sich bei wiederholten Beschichtungen nicht wieder im Dispersionsmedium löst.

Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) wird die Tinte auf das ruhende oder bereits rotierende Substrat aufpipetiert, das auf einem Halter fixiert ist. Die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Halters, die Konzentration und die Viskosität der Tinte beeinflussen maßgeblich die resultierende Schichtdicke, während die Menge der applizierten Tinte, die Pipetiergeschwindigkeit und die Rotationsdauer eine untergeordnete Rolle spielen. [119] Empirisch wurde folgender Zusammenhang von physikalischen Eigenschaften des Systems (physikalische Eigenschaften des Materials, des Substrats, rheologische Eigenschaften etc., zusammengefasst in den Parametern k und α) und der Rotationswinkelgeschwindigkeit ω_{Rot} zur Bestimmung der Schichtdicke d bestätigt: [36]

$$d = k \cdot \omega_{\text{Rot}}^{\alpha} \quad (3.1)$$

Die Rotationsbeschichtung kann nur auf kleinen Substratflächen verwendet werden, zeichnet sich aber durch eine sehr homogene und reproduzierbare Schichtbildung aus. Das Verfahren ist nicht übertragbar auf industrielle Maßstäbe und erfordert einen hohen Materialeinsatz, eignet sich aber für die grundsätzliche Demonstration der Druckbarkeit eines Materialsystems. Detaillierte Prozessparameter sind im Anhang aufgeführt.

Rakelverfahren

Rakeln (engl. *doctor blading*) bezeichnet die Filmbildung durch das Einbringen einer Tinte zwischen dem Substrat und dem unteren Rand eines Filmziehgerätes, das anschließend kontrolliert über das Substrat bewegt wird. Die Beschichtung erfolgt dabei entweder mit einem Applikator mit schmaler Klinge oder einem zylindrischen Beschichtungsstab. Bei Verwendung des letzteren ist auch die Bezeichnung Meniskusbeschichtung statt Rakeln (engl. *horizontal dipping*) üblich. Hier werden aber beide Verfahren unter dem Sammelbegriff des Rakelns zusammengefasst werden. In beiden Fällen wird die Schichtdicke des Trockenfilms von der Kapillarzahl C_M sowie der Geometrie des zwischen Substrat und Applikator bzw. Stab entstehenden Meniskus bestimmt. Die Kapillarzahl berechnet sich zu

$$C_M = \frac{\mu v_R}{\gamma} \quad (3.2)$$

mit der Viskosität μ , der Rakelgeschwindigkeit v_R und der Oberflächenspannung γ . Bei sehr kleiner Kapillarzahl ($C_M \ll 1$) kann die Schichtdicke d des Trockenfilms folgendermaßen näherungsweise berechnet werden:

$$d = 1,34 \cdot C_M^{\frac{2}{3}} \cdot r_M \cdot k_{NF} \quad (3.3a)$$

$$d = 1,34 \cdot \left(\frac{\mu v_R}{\gamma} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot r_M \cdot k_{NF} \quad (3.3b)$$

In die Berechnung gehen der Radius des Meniskus r_M und das Verhältnis k_{NF} zwischen Nassfilm- und Trockenfilmschichtdicke ein. Der Radius r_M ist wiederum abhängig von k_{NF} sowie von der Geometrie des Applikators und vom Kontaktwinkel. [120] Vereinfacht man Formel 3.3b zu

$$d = c \cdot v_R^{\frac{2}{3}} \quad (3.4)$$

und fasst sämtliche Parameter außer der Rakelgeschwindigkeit in der Konstante c_R zusammen, lässt sich für jede Kombination aus Substrat, verwendetem Applikator und Tinte ein empirischer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Rakelgeschwindigkeit erstellen. Zu beachten

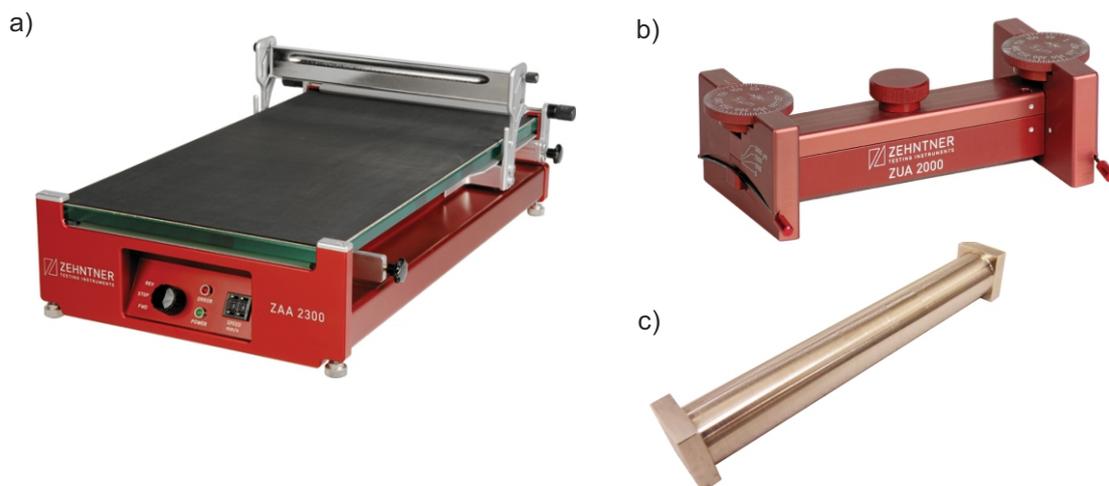


Abbildung 3.2: a) Filmziehvorrichtung ZAA2300 von Zehnter mit integrierter Heizplatte. b) Klinge ZUA2000 von Zehnter und c) zylindrischer Metalstab zur Verwendung mit der Filmziehvorrichtung.

ist die Abnahme des Tintenvolumens im Meniskus. Durch Erhöhung der Rakelgeschwindigkeit wird dieser Verlust ausgeglichen, sodass auch auf längeren Substraten Schichten homogener Schichtdicke entstehen. Wenn die Entstehung eines Schichtdickegradienten explizit gewollt ist, beispielsweise für schichtdickenabhängige Photostrommessungen, muss der Applikator stark beschleunigt werden. [121, 122] Da die Spalthöhen beim Rakeln typischerweise im Bereich von wenigen zehn bis wenigen $100\ \mu\text{m}$ liegen, ist dieses Verfahren sehr sensibel gegenüber Unebenheiten des Substrats. Besonders bei PET-Substraten ist die Folie sorgfältig auf einem Trägerglas planar zu fixieren (vgl. Kapitel 3.2.1). Im Anfangs- und Endbereich des Substrats entstehen Inhomogenitäten während der Meniskusbildung bzw. beim Abriss des Meniskus. Die photoaktive Fläche der Bauteile sollte sich deshalb nicht mit diesen Randbereichen überschneiden. Das Rakelverfahren erfordert einen geringen Materialeinsatz und kann bei Verwendung handelsüblicher Rakelsysteme bis zu Substratflächen von ca. $20\ \text{cm} \times 20\ \text{cm}$ in beide Dimensionen durch Anpassung des Geschwindigkeitsprofils und des Tintenvolumens skaliert werden. Aufgrund der mit Rolle-zu-Rolle-Prozessen vergleichbaren Trocknungskinetik ist eine Übertragung und Skalierung auf industrielle Herstellungsprozesse möglich.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten System handelt es sich um die Filmziehvorrichtung ZAA2300 (Zehnter) mit integrierter Heizplatte. Die Heizplatte ermöglicht eine Temperaturregelung während der Beschichtung. Über ein hauseigenes LabVIEW-Programm ist es möglich, verschiedene konstante, aber auch lineare oder exponentielle Geschwindigkeitsprofile zu realisieren. Die verwendete Klinge ZUA2000 (Zehnter) ist in $5\ \mu\text{m}$ -Schritten zwischen 0 und $3000\ \mu\text{m}$ höhenverstellbar. Der zylindrische Metallstab mit Radius $10\ \text{mm}$ kann mit Spalt-

abständen von 200 μm , 400 μm , 600 μm und 800 μm angewendet werden. Abbildung 3.2 zeigt das Filmziehgerät sowie die verwendeten Applikatoren.

3.2.3 Vakuumsublimation

Vakuumsublimation wird genutzt, um eine opake Silber-Rückelektrode auf Referenzbauteile aufzubringen. Zusätzlich ersetzt in manchen Architekturen aufgedampftes Molybdänoxid die PEDOT:PSS-Schicht als Lochtransportschicht. Das zu verdampfende Material wird in einen leitenden Schmelztiegel in einem Vakuumrezipienten gelegt. Bei einem Druck von ca. 10^{-7} mbar und starkem Stromfluss (100 bis 150 A) wird das Material auf seine Siedetemperatur erhitzt und verdampft. Der Materialdampf trifft auf das rotierende Substrat, kondensiert dort und bildet eine homogene Schicht. Bei Verwendung einer Schattenmaske werden präzise Aufdampfmuster realisiert. Die Aufdampfrate wird durch einen Schwingquartz gemessen und die Schichtdicke somit sehr genau bestimmt. Die präzise Schichtdickenmessung und die homogene, defektfreie Schichtbildung sind große Vorteile der Vakuumsublimation. Für diese Arbeit wurden zwei Anlagen verwendet: Spectros (Kurt J. Lesker Company Limited) sowie MB-ProVap 7G (M. Braun Inertgas-Systeme GmbH).

3.3 Schichtnachbehandlung und Strukturierung

Bei Dünnschichtbauteilen, deren Schichten flächig und nicht strukturiert appliziert werden, ist eine nachträgliche Strukturierung und Begrenzung der beiden Elektroden notwendig, um die photoaktiven Flächen der Bauteile zu definieren. Bei der Herstellung von Modulen wird die Verschaltung der Einzelsolarzellen durch sequentielles Beschichten und Strukturieren realisiert.

3.3.1 Photolithographie

Die Photolithographie wurde genutzt, um die untere (substratnahe) Elektrode zu strukturieren und so teilweise vom Substrat abzutragen. Hierfür muss der zurückbleibende Teil der Schicht mit einem Säureschutz bedeckt sein, während die komplementäre Fläche einer ätzenden Substanz ausgesetzt und entfernt wird. Als Säureschutz dient meistens ein Photolack (ma-P 1215, micro resist technology GmbH), der durch Rotationsbeschichtung auf das Substrat aufgebracht wird und unter Verwendung einer Schattenmaske selektiv mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Der belichtete Teil des Photolacks lässt sich anschließend in einem Entwicklerbad (maD-331, micro resist technology GmbH) entfernen. Bei ITO-beschichteten Substraten wird der strukturierte Photolack teilweise durch einen säurebeständigen Aufkleber ersetzt. ITO wird mit 39%iger Salzsäure, Silbertinte mit wässrigem Eisen(III)-Nitrat und PEDOT:PSS mit Xylol vom

Substrat abgetragen. Abschließend werden der Photolack bzw. Kleberreste von der Elektrodenoberfläche abgespült.

3.3.2 Mechanische Strukturierung

Beim mechanischen Strukturieren flächiger Schichten hängt die Wahl der verwendeten Werkzeuge von der Art des Substrats und von der Bauteilarchitektur ab. Auf ITO-beschichteten Substraten lassen sich mit dem Einsatz eines Skalpells sehr schmale Strukturierungslinien in der photoaktiven Schicht und der oberen Elektrode realisieren. Dabei wird zum Schutz der darunter liegenden ITO-Schicht die Rückseite des Skalpells manuell entlang einer Führungsschiene für eine präzise Linienführung bewegt. Bei flüssigprozessierten unteren Elektroden muss zu deren Schutz für die Strukturierung der photoaktiven Schicht das Skalpell durch eine weiche Plastikpinzette ersetzt werden. Alternativ wird der Absorber mit einem passenden Lösungsmittel selektiv abgewischt. Die obere PEDOT:PSS-Elektrode lässt sich mit einem Klebeband vom Absorber abziehen, da die Haftung zwischen Klebeband und Elektrode die Haftung zwischen Elektrode und Absorber übertrifft. Dazu eignet sich ein Adhäsionsband (engl. *dicing tape*), das sich in sehr schmale Streifen zuschneiden lässt.

3.3.3 Laser-Strukturierung

Um den Flächenverlust zu minimieren und damit den geometrischen Füllfaktor der Solarmodule zu maximieren, kann die Strukturierungsbreite durch Verwendung eines Laser auf unter 5 μm gesenkt werden. In dieser Arbeit kam ein Femtosekunden- (fs-) Lasersystem (Coherent) zum Einsatz. Das Lasersystem besteht aus drei Modulen. Im *LibraTM* wird das fs-Lasersignal mit einer Pulsweite von 90 fs, einer Pulswiederholungsrate von 5 kHz, einer Pulsenergie von 0,72 mJ und einer Wellenlänge von 800 nm erzeugt. Der optisch parametrische Verstärker *OPerA SoloTM* ermöglicht die Konversion des einfallenden Laserstrahls auf Wellenlängen zwischen 260 und 2600 nm in 20 nm-Schritten. Das letzte Modul *μ FABTM* fokussiert das Lasersignal mithilfe eines Mikroskopobjektivs auf die Probenoberfläche. Die Probe selbst befindet sich auf einer in x- und y-Richtung positionierbaren Platte (*x-y-stage*) und kann somit relativ zum Laserstrahl positioniert und bewegt werden. Alle Arbeiten am Laser wurden von J. Frago García durchgeführt.

4 Charakterisierungsmethoden

Alle Herstellungs- und Optimierungsprozesse bedürfen einer Ergebniskontrolle, die in dieser Arbeit mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden durchgeführt wurde. Einzelne Schichten wurden auf ihre Schichtdicke (Taktile Profilometrie, Kapitel 4.1) und ihren Flächenwiderstand (4-Punkt-Messung, Kapitel 4.2) untersucht. Nanopartikuläre Dispersionen wurden sowohl bezüglich der Größe der Nanopartikel (Dynamische Lichtstreuung, Kapitel 4.3) als auch bezüglich ihrer Stabilität (Elektrophoretische Lichtstreuung, Kapitel 4.4) charakterisiert. Aus nanopartikulärer Dispersion abgeschiedene Schichten und Elektroden ließen sich mit verschiedenen bildgebenden Verfahren charakterisieren (Kapitel 4.5). Die verwendeten Tinten, die daraus hergestellten Schichten und schließlich die Bauteile wurden mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie auf ihre Transmission und Extinktion geprüft (Kapitel 4.6). Die Charakterisierung photoaktiver Bauteile wurde mit der Bestimmung ihrer elektrischen Kenngrößen unter simulierter Sonneneinstrahlung komplettiert (Kapitel 4.7).

4.1 Taktile Profilometrie zur Schichtdickenbestimmung

Ein taktiles Profilometer misst das Profil einer Oberfläche, indem diese in direkter Berührung mit dem Messgerät mechanisch abgetastet wird. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten DektakXT (Bruker Corporation) wird eine dünne Diamantnadel mit einem Durchmesser von $12,5\ \mu\text{m}$ mit einer definierten Kraft ($1\text{-}12\ \mu\text{N}$) auf die Probe gedrückt und über deren Oberfläche gefahren. Die vertikale Auslenkung der Nadel wird in ein Höhenprofil umgerechnet. Die Kraft, mit der die Nadel auf die Oberfläche gedrückt wird, sollte nicht zu gering gewählt werden, um gerade bei rauen Schichten eine unkontrollierte Oszillation der Nadel zu vermeiden. Eine zu hohe Kraft kann das Substrat beschädigen. In dieser Arbeit wird diese Methode zur Schichtdickenbestimmung genutzt, indem die Schicht durch Kratzen vom Substrat abgetragen wird und die entstehenden Kanten von der Höhenprofilmessung erfasst werden. Eine Beschädigung des Substrats beim Kratzen muss ausgeschlossen werden, um die Messung nicht zu verfälschen. Im Gegensatz zu Glassubstraten, kann ein Beschädigung von PET-Folien beim Kratzen selten verhindert werden. In diesem Fall wurde ein Teil der Schicht mit einem geeigneten Lösungsmittel vom Substrat entfernt werden und die Höhenmessung an der Schichtkante durchgeführt.

4.2 4-Punkt-Messung zur Flächenwiderstandsbestimmung

Der Flächenwiderstand (engl. *sheet resistance*, R_{sh}) ist eine maßgebliche Kenngröße zur Charakterisierung flächiger, dünner Elektroden unabhängig von deren Geometrie (Länge L und Breite B). Er hat großen Einfluss auf die elektrische Funktion einer Solarzelle. Um Verluste beim Ladungstransport zu minimieren, sollte der Flächenwiderstand möglichst gering sein. Er ist definiert über den spezifischen Widerstand ρ und die Dicke d der Elektrode: [125]

$$R_{\text{sh}} = \frac{\rho}{d} \quad (4.1)$$

Der Widerstand R einer Elektrode hängt neben ihrem spezifischen Widerstand auch von ihrer Länge L und ihrem Querschnitt A ab und kann in Abhängigkeit des Flächenwiderstandes dargestellt werden: [125]

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} = \rho \cdot \frac{L}{d \cdot B} = \frac{\rho}{d} \cdot \frac{L}{B} = R_{\text{sh}} \cdot \frac{L}{B} \quad (4.2)$$

Da der Term $\frac{L}{B}$ dimensionslos ist, lässt diese Schreibweise erkennen, dass R_{sh} genau wie R die Einheit Ohm hat. Für quadratische Elektroden ($L = B$) stimmt R_{sh} unabhängig von ihrer Ausdehnung mit R überein. Daher kann der Flächenwiderstand einer flächigen rechteckigen Elektrode mit einer einfachen Widerstandsmessung (d.h. mit einem Multimeter) bestimmt werden, wenn die Elektrode der Länge nach durch zwei Kontaktstreifen (z.B. Silberleitlack) so begrenzt wird, dass eine quadratische Elektrodenfläche entsteht. Diese Methode eignet sich für raue Elektroden und für Elektroden, deren spezifischer Widerstand lokal variiert, z.B. aufgrund einer löchrigen Struktur oder aufgrund hochleitfähiger Strukturen in der Elektrode (Metallgitter, Nanodrähte etc.). Die Messung des Flächenwiderstandes von homogenen Elektroden beliebiger Form erfolgt mit einem sogenannten 4-Punkt-Messgerät. Bei diesem Messverfahren werden vier hintereinander in kurzen Abständen angeordnete Kontaktspitzen auf die zu vermessende Elektrode an beliebiger Stelle gedrückt. Während die beiden äußeren Spitzen einen Strom I einprägen, wird der Potentialunterschied ΔU der beiden inneren Kontakte gemessen. Unter der Annahme, dass die Elektrodenfläche viel größer als die Anordnung der vier Elektroden ist, kann der Flächenwiderstand mit Berücksichtigung eines geometrischen Korrekturfaktors k bestimmt werden: [126]

$$R_{\text{sh}} = k \cdot \frac{\Delta U}{I} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{\Delta U}{I} \quad (4.3)$$

Für diese Arbeit wurde das Vier-Punkt-Messgerät RM3000 (Jandel Engineering) genutzt. Für die Widerstandsmessung quadratischer Elektroden genügte ein handelsübliches digitales Multimeter.

4.3 Dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung der Partikelgröße

Eine wichtige Eigenschaft von Nanopartikeln ist ihre Größe. Als Maß hierfür wird ihr hydrodynamischer Durchmesser mit dynamischer Lichtstreuung (engl. *dynamic light scattering*, DLS) bestimmt. Das Messprinzip basiert auf der Brown'schen Bewegung, die bei Nanopartikeln in einer Dispersion aufgrund ihrer ungeordneten Wärmebewegung und Kollisionen untereinander und mit Molekülen des Dispersionsmediums entsteht. Bei der Messung trifft monochromatisches Licht eines Lasers auf eine Dispersion und wird an den Nanopartikeln gestreut. Die zeitlichen Fluktuationen der interpartikulären Interferenzen und damit einhergehende Fluktuationen der Streuintensität geben schließlich Aufschluss über die Größenverteilung der Nanopartikel in der Dispersion. Dabei wird ausgenutzt, dass größere Partikel durch die Brown'sche Bewegung langsamer diffundieren und dass das an ihnen gestreute Licht weniger stark fluktuiert als bei kleineren Partikeln. [127] Das Intensitätssignal $I(t + \tau_K)$ des gestreuten Lichts größerer Partikel, gemessen nach einer gewissen Korrelationszeit τ_K , korreliert mit dem anfänglichen Intensitätssignal $I(t)$ stärker (d.h. ist diesem ähnlicher) als bei kleineren Partikeln. Die Ähnlichkeit zweier im zeitlichen Abstand τ_K gemessenen Intensitätssignale wird durch die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung bestimmt: [100]

$$g^{(2)}(t, \tau_K) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau_K) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (4.4)$$

Die Siegert-Gleichung (4.5) verknüpft die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung mit der Autokorrelationsfunktion erster Ordnung $g^{(1)}(t, \tau_K)$ wie folgt: [100]

$$g^{(2)}(t, \tau_K) = 1 + [g^{(1)}(t, \tau_K)]^2 \quad (4.5)$$

Im Fall verdünnter Dispersionen monodisperser Teilchen gilt für die Autokorrelationsfunktion erster Ordnung: [100]

$$g^{(1)}(t, \tau_K) = e^{-\Gamma t} \quad (4.6)$$

Die Abfallrate der Exponentialfunktion Γ , bzw. bei logarithmischer Auftragung die Steigung der Geraden, gibt Aufschluss über den Diffusionskoeffizienten D , da gilt: [100]

$$\Gamma = DK^2 \quad (4.7)$$

Der Streuvektor $K = \frac{4\pi n_D}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ hängt vom Brechungsindex n_D , von der Wellenlänge der anregenden Laserstrahlung λ und vom Streuwinkel θ ab. Wenn der Diffusionskoeffizient bekannt

ist, kann unter Bemühung des Stokes-Einsteinschen Gesetzes der hydrodynamische Durchmesser d_h berechnet werden: [100]

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\mu D} \quad (4.8)$$

Dazu muss die Temperatur T und die Viskosität μ der Dispersion bekannt sein. Wie oben erwähnt, ist eine Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers mithilfe der Autokorrelationsfunktion erster Ordnung nur für monodisperse Systeme möglich, die aber in der Praxis selten auftreten. Bei polydispersen Systemen setzt sich die Autokorrelationsfunktion aus der Summe mehrerer intensitätsgewichteter Exponentialfunktionen zusammen. Zum einen lässt sich durch die Intensitätsgewichtung der Anteile verschiedener Partikelgrößen eine intensitätsgewichtete Größenverteilung graphisch darstellen. [128] Zum anderen lassen sich nach einer Reihenentwicklung dieser Summe (Kumulanten-Verfahren) ein mittlerer Diffusionskoeffizient und damit über Gleichung 4.8 ein sogenannter z-gemittelter hydrodynamischer Durchmesser d_z bestimmen. Eine Größenangabe zu Nanopartikeln bezieht sich in dieser Arbeit immer auf diesen Wert. Mit dem Kumulanten-Verfahren wird auch ein Maß für die Polydispersität der untersuchten Dispersion, also für die Breite der Partikelgrößenverteilung, in Form eines Polydispersitätsindex (PDI) berechnet.

Die Messungen an organischen Nanopartikeln in dieser Arbeit wurden an einem Nanosizer ZS (Malvern Instruments) durchgeführt. Das Gerät wird mit einem Laser der Wellenlänge 633 nm betrieben. Die gestreute Lichtintensität wird unter einem Rückstreuwinkel von 175° gemessen. Bei dieser sogenannten Rückstreu detektion (engl. *back scatter detection*) durchläuft das gestreute Licht nur ein geringes Volumen der Probe. Dadurch kann mit höheren Konzentrationen gemessen werden, multiple Streuung des bereits gestreuten Lichts wird reduziert und der Einfluss größerer Verunreinigungen, die hauptsächlich in Vorwärtsrichtung Licht streuen, wird vermindert. [128] Dispersionen werden vor einer Messung auf ca. $0,02 \text{ mg ml}^{-1}$ verdünnt und mit einem Probenvolumen von 1,2 ml in eine Einwegküvette vom Typ Malvern DTS0012 gegeben. Bei einem zu geringen Probenvolumen könnte der Laserstrahl die Dispersion verfehlen, ein zu hohes Probenvolumen erschwert die Temperierung der Probe.

4.4 Elektrophoretische Lichtstreuung zur Bestimmung des Zetapotentials

Bei kolloiden Systemen wird das Zetapotential als Indikator für deren Stabilität herangezogen. Partikel, deren Oberflächen geladen sind – sei es durch Wechselwirkung mit dem Dispersionsmedium oder auf Grund anhaftender geladener Moleküle – stoßen sich gegenseitig ab und agglomerieren nicht. Wie in Abbildung 4.1 a dargestellt, lagern sich an geladene Partikel in einer

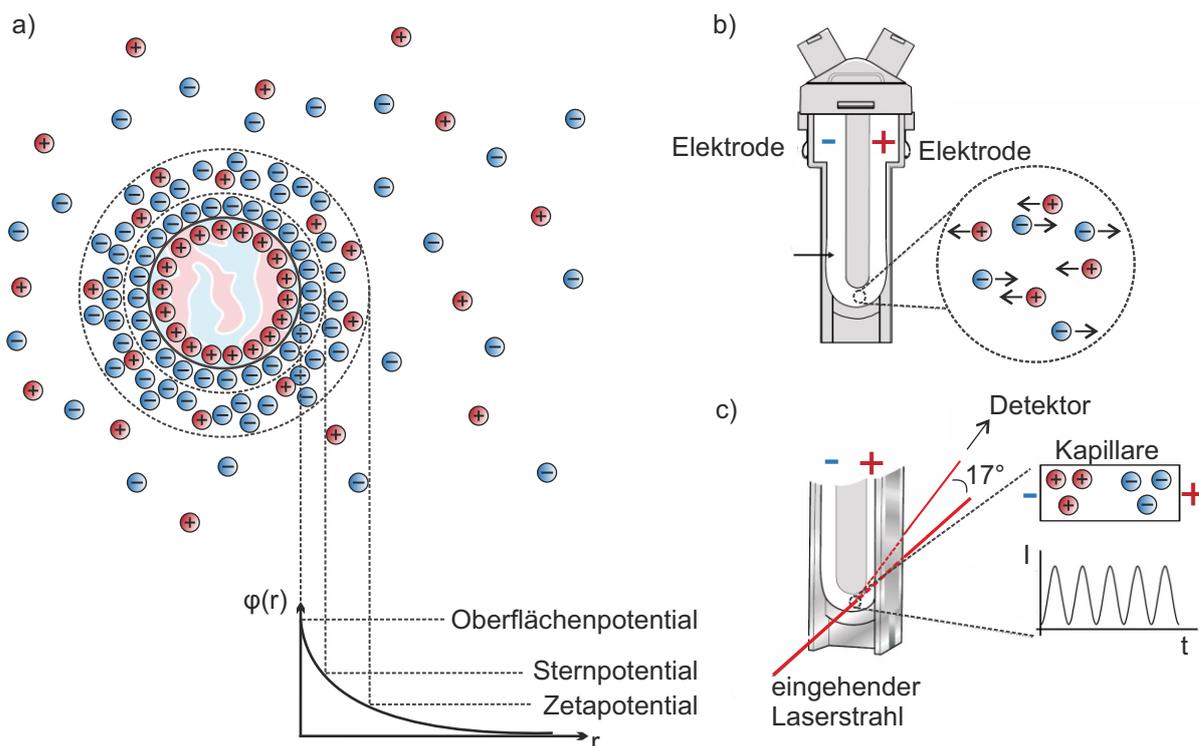


Abbildung 4.1: a) Ein geladener Nanopartikel mit Ladungsträgerwolke. Das Zetapotential entspricht dem Oberflächenpotential $\phi(r)$ am Rand der Abscherschicht. b) Schematische Kapillarzelle für eine Messung des Zetapotentials einer nanopartikulären Dispersion. c) Das Messprinzip für das Zetapotential basiert auf einem eingehenden Laserstrahl, der an den geladenen und sich in einem elektrischen Feld bewegend Nanopartikeln gestreut wird. Die mit der Zeit t fluktuierende gestreute Lichtintensität I wird detektiert. (Zeichnungen in Anlehnung an [128].)

Dispersion zunächst innerhalb der sogenannten Sternschicht entgegengesetzt geladene Ionen an, die stark an die Partikel gebunden sind. Gemäß dem Modell der elektrischen Doppelschicht schließt sich daran eine diffuse Schicht weniger stark gebundener Ionen an. Innerhalb dieser diffusen Schicht sind Ionen, die nicht weiter vom Partikel entfernt sind als der Radius der sogenannten Abscherschicht, stabil genug mit dem Partikel verbunden, um dessen Bewegung im Dispersionsmedium als eine Einheit zu folgen. [129] Das Potential an dieser Abscherschicht entspricht dem Zetapotential und kann bei Messung der Bewegung der geladenen Partikel bestimmt werden. [128] Bei der Elektrophorese werden die Partikel samt der ihr folgenden Ionenwolke durch Anlegen eines elektrischen Feldes der Stärke $|\vec{E}|$ beschleunigt. Bei einer angenommenen Gesamtladung Q eines Partikels wirkt auf ihn die Kraft $\vec{F}_E = Q\vec{E}$. Dieser Bewegung mit der Geschwindigkeit \vec{v} wirkt gemäß des Stoke'schen Gesetzes die Reibungskraft \vec{F}_R entgegen, die bei Annahme einer kugelförmigen Gestalt des Partikels mit dem hydrodynamischen Radius r_h und der Viskosität μ des Dispersionsmediums mit $\vec{F}_R = -6\pi\mu r_h \vec{v}$ beschrieben wird. [129] Bei

konstantem elektrischen Feld wird sich nach kurzer Zeit im Kräftegleichgewicht eine konstante Geschwindigkeit einstellen: [129, 130]

$$\vec{F}_E = -\vec{F}_R \quad (4.9a)$$

$$Q\vec{E} = 6\pi\mu r_h \vec{v} \quad (4.9b)$$

$$\vec{v} = \frac{Q\vec{E}}{6\pi\mu r_h} \quad (4.9c)$$

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Geschwindigkeit \vec{v} direkt proportional zum Zetapotential ζ ist. Mit der Ladung Q lässt sich zunächst das elektrostatische Potential beim hydrodynamischen Radius r_h des geladenen Partikels $\varphi(r_h)$ unter Berücksichtigung der Permittivität des Vakuums ϵ_0 und der relativen Permittivität des Mediums ϵ_r berechnen: [130]

$$\varphi(r_h) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_h} \quad (4.10)$$

Das elektrostatische Potential bei r_h wiederum ist über die Henry-Funktion $f(\kappa a)$ (s.u.) direkt proportional mit dem Zetapotential verknüpft: [131]

$$\varphi(r_h) = f(\kappa a) \cdot \zeta \quad (4.11)$$

In Verbindung mit den Gleichungen 4.9 und 4.10 ergibt sich dann die Henry-Gleichung als linearer Zusammenhang aus Geschwindigkeit eines sphärischen Partikels und dessen Zetapotential: [132]

$$\vec{v} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r \vec{E} f(\kappa a)}{3\mu} \cdot \zeta \quad (4.12)$$

Die Henry-Funktion $f(\kappa a)$ hängt von der Debye'schen Abschirmlänge κ^{-1} und vom Partikelradius a ab. Ohshima fand für $f(\kappa a)$ eine analytische Approximation: [133]

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2,5}{\kappa a [1 + 2 \exp(-\kappa a)]} \right) \right]^{-3} \quad (4.13)$$

Für $\kappa a \gg 1$ wird die Henry-Funktion gemäß der Smucholwski-Näherung mit dem Wert $f(\kappa a) = 1,5$ approximiert. [130] Dieser Fall trifft auf wässrige Elektrolyten zu. Für schwache Elektrolyten gilt $\kappa a < 1$, sodass die Hückel-Näherung $f(\kappa a) = 1$ genutzt wird. [132] In beiden Fällen kann das Zetapotential direkt aus der Messung der Geschwindigkeit von Partikeln bei Anlegung eines elektrischen Feldes gemäß Gleichung 4.12 bestimmt werden.

Die Messung dieser Geschwindigkeit erfolgt üblicherweise mit der Laser-Doppler-Anemo-

metrie. Dabei werden die bewegten Partikel mit einem Laser bestrahlt. Die Fluktuationsrate der gestreuten Lichtintensität ist proportional zur Geschwindigkeit der Partikel.

Statt die Frequenzverschiebung kann alternativ die Phasenverschiebung der gestreuten Lichtintensität zu einem Referenzstrahl gemessen werden. Diese als *phase analysis light scattering* (PALS) bekannte Methode ist in dem für diese Arbeit genutzten Nanosizer ZS (Malvern Instruments) zugunsten einer höheren Messgenauigkeit – auch für Proben geringer Mobilität – implementiert. Die PALS-Methode wird in diesem Messgerät zur M3-PALS-Methode erweitert (M3 für *mixed mode measurement*), bei der das angelegte elektrische Feld zunächst hochfrequent (*fast field reversal*, FFR) und anschließend niederfrequent (*slow field reversal*, SFR) umgekehrt wird. Die FFR-Messung bestimmt sehr genau den Mittelwert des Zetapotentials, da eine Polarisation der Elektroden und Elektroosmose vermieden werden. Mit der SFR-Messung kann hingegen eine genauere Verteilung des Zetapotentials ermittelt werden. [128]

Der Messvorgang wird in den Abbildungen 4.1 b und c schematisch dargestellt. Wässrige Dispersionen werden für eine Zetapotential-Messung in eine gefaltete Kapillarzelle (Typ Malvern DTS1070) gegeben, an die über zwei Elektroden ein elektrisches Feld angelegt wird. In der Software des Messgeräts lässt sich für die Messung wässriger Dispersionen die Smucholwski-Näherung (s.o.) zur Bestimmung des Zetapotentials einstellen. Für nicht-wässrige Dispersionen steht eine sogenannte Dip-Cell (Typ Malvern ZEN1002) mit Palladium-Elektroden zur Verfügung. Der Elektrodenabstand ist auf 2 mm verringert, um hohe elektrische Feldstärken aufgrund der geringen Permittivität nicht-wässriger Lösungen zu vermeiden. Entsprechend wird in der Software die Hückel-Näherung (s.o.) ausgewählt. In beiden Fällen wird die zu untersuchende Probe auf $0,02 \text{ mg ml}^{-1}$ verdünnt.

4.5 Bildgebende Verfahren zur Oberflächencharakterisierung

Rasterkraftmikroskopie

In dieser Arbeit werden mit einem Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) im sogenannten Tapping-Modus Oberflächeninformationen von Schichten und deren Schichtdicken gemessen. In diesem Modus wird die AFM-Spitze mit ihrer Resonanzfrequenz angeregt, die Spitze der zu untersuchenden Oberfläche angenähert und eine ausgewählte Teilfläche abgetastet. Durch Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und AFM-Spitze werden Änderungen in der Amplitude der schwingenden Spitze mittels eines an der Spitze zu einer Photodiode reflektierten Laserstrahls detektiert. Aus den Änderungen der Amplitude wird die Oberflächentopographie der Probe über eine Nachregelungseinheit extrahiert. Wie bei der taktilen Profilometrie handelt es sich im Grunde um ein mechanisches Messverfahren, das aber durch eine viel höhere Auflösung besticht. Dadurch lassen sich auch einzelne Nanopartikel und der Grad ihrer

Verschmelzung zu einer homogenen Schicht sowie Nanodrähte und Agglomerationen in rauen Schichten detektieren. Schichthomogenitäten werden über die mittlere quadratische Rauheit bestimmt. Die hohe Auflösung im Gegensatz zur taktilen Profilometrie geht mit einer erhöhten Messdauer einher. Die Messungen für diese Arbeit wurden an einem Dimension Icon (Bruker Corporation) in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Lichtmikroskopie

Mit einem Lichtmikroskop werden Oberflächenstrukturen von Proben optisch vergrößert. Die beiden Mikroskope Axioplan 2 imaging und Smartzoom 5 (Zeiss) wurden in dieser Arbeit genutzt, um Strukturierungslinien bzw. -kanten und Inhomogenitäten von Schichten zu detektieren sowie die photoaktiven Flächen von Solarzellen und Solarmodulen zu bestimmen. Mit dem Smartzoom 5-Digitalmikroskop können im sogenannten *stitching*-Modus mehrere Aufnahmen zu einem größeren Gesamtbild zusammengefügt und daran Flächenmessungen durchgeführt werden.

Konfokalmikroskopie

Mit dem Konfokalmikroskop PLu neox (Sensofar Tech S.L.) können Oberflächenaufnahmen und Höhenprofile einer Probe erstellt werden. Mit einem fokussierten Lichtstrahl wird der zu untersuchende Probenbereich sequentiell abgerastert. Dabei trägt jeweils nur der im Fokus stehende Punkt zum Gesamtbild bei. Die zur Fokusfindung variabel einstellbare Distanz zwischen Objektiv und Probe liefert zu jedem Fokuspunkt die entsprechende Höheninformation. Die laterale Auflösung ist aufgrund von Beugungseigenschaften des Objektivs auf ca. 1 μm begrenzt. Die eingesetzte Software unterstützt hingegen eine vertikale Auflösung im Bereich von 80 bis 100 nm. Der Messvorgang verläuft berührungsfrei, sodass die Probeneigenschaften während der Messung nicht verändert werden. Bei sehr dünnen und transparenten Proben auf Glassubstraten ist die Interpretation der Messsignale aufgrund der diskreten Schrittweite in vertikaler Richtung von 100 nm und wegen störender Reflexionen fehleranfällig.

Rasterelektronenmikroskopie

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) werden die Wechselwirkungen einer Probe mit einem Elektronenstrahl gemessen. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge der Elektronen im Nanometerbereich limitiert. Im Hochvakuum wird die Probe mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl abgerastert, wodurch in der Probe Sekundärelektronen erzeugt und detektiert werden können. Der Anzahl detektierter Sekundärelektronen wird am Ort ihrer Er-

zeugung ein Grauwert zugeordnet und somit eine Abbildung der untersuchten Probe erstellt. Für diese Arbeit wurde das SUPRA 55VP-Rasterelektronenmikroskop (Zeiss) verwendet.

4.6 UV-Vis-NIR-Spektroskopie zur Transmissionsmessung

Semitransparente Solarzellen werden neben ihren elektrischen Kenngrößen (vgl. Kapitel 4.7) auch über ihren Transmissionsgrad quantifiziert. Auch für die Charakterisierung einzelner Bestandteile einer Solarzelle, wie z.B. den Elektroden oder den für die Herstellung verwendeten Tinten, spielt diese Eigenschaft eine wichtige Rolle. Bei einer Transmissionsmessung wird der Lichtstrahl einer Lichtquelle über einen Monochromator sequentiell in diskrete Wellenlängen $\lambda^{(i)}$ zerlegt und auf einen Strahlteiler gelenkt. Dort wird der Strahl in einen Referenzstrahl und einen Messstrahl geteilt. Nach Durchlaufen des zu messenden Objekts wird bei Verwendung einer Ulbricht-Kugel die Intensität des direkt und diffus transmittierten Teils des Messstrahls $I_M(\lambda^{(i)})$ mit der Intensität des Referenzstrahls $I_0(\lambda^{(i)})$ verglichen und die Transmission $T(\lambda^{(i)})$ berechnet:

$$T(\lambda^{(i)}) = \frac{I_M(\lambda^{(i)})}{I_0(\lambda^{(i)})} \quad (4.14)$$

Ein identisches, unbeschichtetes Substrat eines zu messenden Objekts oder eine identische leere Küvette (bei der Charakterisierung von Tinten) können im Referenzstrahlengang platziert werden, um somit deren Einfluss aus der Messung herauszufiltern.

Der mittlere Transmissionsgrad \bar{T} des gemessenen Objekts wird durch Integration der wellenlängenabhängigen Transmissionswerte $T(\lambda^{(i)})$ über einen bestimmten Wellenlängenbereich (oft 400 - 700 nm) berechnet. Alternativ kann ein Wert für die Tageslichttransmission (engl. *visible light transmittance*, *VLT*) bestimmt werden. Dabei wird sowohl die wellenlängenabhängige Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges $V(\lambda)$ als auch das Spektrum $S_{D_{65}}$ der Normtageslichtart D_{65} berücksichtigt. Die Tageslichttransmission ist das Verhältnis aus transmittiertem Lichtstrom Φ_T und dem Lichtstrom der Normtageslichtart $\Phi_{D_{65}}$:

$$VLT = \frac{\Phi_T}{\Phi_{D_{65}}} = \frac{\int T(\lambda^{(i)}) V(\lambda) S_{D_{65}}(\lambda) d\lambda}{\int V(\lambda) S_{D_{65}}(\lambda) d\lambda} \quad (4.15)$$

Wenn die Transmissionsmessung ohne die Verwendung einer Ulbricht-Kugel durchgeführt wird, kann aus den gemessenen Transmissionsdaten die Absorbanz $A(\lambda^{(i)})$ berechnet werden.

Sie ist ein Maß für die Abnahme einer Strahlungsintensität nach Durchlaufen eines Mediums, wenn Streuung, Beugung und Reflexionsverluste zu vernachlässigen sind.

$$A(\lambda^{(i)}) = -\log_{10} \left(\frac{I_M(\lambda^{(i)})}{I_0(\lambda^{(i)})} \right) \quad (4.16)$$

Die Transmissionsmessungen zur Bestimmung von Transmission und Absorbanz wurden mit einem Cary 5000 (Agilent Technologies Inc.) durchgeführt. Für die Charakterisierung von Tinten wurden diese in Makro-Küvetten 110-QS mit 1 mm starken Quarzglasfenstern (Hellma GmbH & Co. KG) gegeben.

4.7 Bestimmung elektrischer Kenngrößen von Solarzellen unter simulierter Sonneneinstrahlung

Die elektrische Vermessung und die Bestimmung des Wirkungsgrads einer Solarzelle erfolgt unter Bestrahlung mit einer das Sonnenlicht simulierenden Lichtquelle, dem sogenannten Solarsimulator. Dabei wird an den beiden Elektroden des Bauteils eine variierende Spannung U angelegt und jeweils die entsprechende Stromdichte $j(U)$ gemessen. Die Menge der j - U -Messpunkte wird als j - U -Kennlinie dargestellt. Aus der j - U -Kennlinie lassen sich die Kenngrößen Leerlaufspannung U_{OC} , Kurzschlussstromdichte j_{SC} , Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad η einer Solarzelle bestimmen. Anhand dieser Werte und der Form der j - U -Kennlinie wird die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle bewertet und mit anderen Bauteilen verglichen (vgl. Kapitel 2.1).

Der für diese Arbeit verwendete Solarsimulator 330W M-91169 (Newport) ist in eine Handschuhbox integriert und mit einer Xenon-Hochdrucklampe (Lampenleistung 300 W) ausgestattet, deren Spektrum mit einem AM1.5G-Filter ungefähr dem gewünschten Sonnenspektrum entspricht. Da das Sonnenspektrum nicht exakt nachgebildet wird, dient die Kurzschlussstromdichte einer kalibrierten Silizium-Referenzsolarzelle mit KG5-Filter (91150-KG5, Newport) als Maß zur Einstellung der Bestrahlungsstärke des Solarsimulators. Das Anlegen der Spannung und die Messung der Stromdichte erfolgen mit einer Source-Measure-Unit (SMU, Keithley 238). Die Solarzellen und Solarmodule werden – sofern vorhanden – in einem passenden Messhalter über gefederte Kontaktstifte kontaktiert. Für Bauteile ohne Standard-Layout und zur Messung von Subzellen in Modulen wird der Kontakt über Krokodilklemmen hergestellt.

Die maximale vom Solarsimulator beleuchtete Fläche von $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ gibt die maximalen Ausmaße eines messbaren Bauteils vor. Alle sowohl an Luft als auch in einer Handschuhbox hergestellten Bauteile wurden unter inerter Atmosphäre unverkapselt vermessen.

5 Druckbare Elektroden für organische Solarzellen

In den frühen Entwicklungsstadien der organischen Photovoltaik galt das Aufbringen der Absorberschicht aus der Flüssigphase mittels Rotationsbeschichtung bereits als hinreichendes Kriterium für die Kategorisierung einer Solarzelle als druckbares Bauteil. Auch Ladungsträgertransporterschichten ließen sich bald aus Lösungen oder Dispersionen abscheiden. Eine vollständig flüssigprozessierte – also druckbare – organische Solarzelle beinhaltet jedoch zusätzlich entsprechend druckbare Elektroden. Dieses Kapitel beschreibt vorhandene Konzepte für druckbare Elektrodensysteme und stellt die in dieser Arbeit entwickelten Elektroden vor. Im Fokus sind dabei Elektrodensysteme auf starren und flexiblen Substraten sowohl für opake als auch für semitransparente Bauteilarchitekturen, die sich für eine großflächige Beschichtung und somit für eine industrielle Anwendung eignen.

5.1 Druckbare opake Elektroden

Die Entwicklung hin zu vollständig druckbaren organischen Solarzellen begann mit Bauteilarchitekturen, bei denen flüssigprozessierte Absorber- und Ladungsträgertransporterschichten in nicht-druckbare Elektrodensysteme eingebettet sind. Als semitransparente untere Elektroden werden bis dato meistens leitfähige Metalloxide, wie beispielsweise Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO), sowohl auf starren als auch auf flexiblen Substraten verwendet. Da diese Metalloxid-Elektroden meist im Vakuum per Kathodenzerstäubung hergestellt werden, erfüllen sie die wichtige Bedingung einer geringen Rauheit. Je nach Wahl der Ladungsträgertransporterschicht, die im Schichtstapel auf die ITO-Elektrode folgt, wird eine invertierte oder reguläre Bauteilarchitektur realisiert. Die obere opake Elektrode und die darunterliegenden Ladungsträgertransporterschicht werden im Normalfall vakuumsublimiert. Oftmals wird Silber als opake Elektrode gewählt. In einem ersten Schritt läge es nahe, zunächst die opake obere Elektrode zugunsten einer druckbaren Variante zu ersetzen. Allerdings eignet sich das aus der anorganischen Photovoltaik bekannte Siebdruckverfahren unter Verwendung von Silber-, Aluminium- oder Kupferpasten [134] nicht besonders gut für die organische Photovoltaik. Der hohe mechanische Druck erhöht aufgrund der sehr dünnen Absorberschichten das Risiko für Kurzschlüsse im Bauteil, wenngleich von der Verwendung des Siebdruckverfahrens in wenigen Ausnahmen berichtet wird. [135–137] Alternativ kann die Einstrahlrichtung ins Bauteil geändert werden,

sodass die opake Elektrode direkt auf das Substrat aufgebracht wird. Eine semitransparente obere Elektrode muss damit auf den Absorber folgen und das Licht muss durch die substratferne Elektrode ins Bauteil eingestrahlt werden.

Die üblicherweise hohe Rauheit siebgedruckter Metallpasten schließt deren Verwendung als druckbare untere Elektrode allerdings aus. Die Absorberschicht von wenigen hundert Nanometern Dicke würde die raue Elektrode nicht bedecken und einen Kurzschluss nicht verhindern können. [139] Als opake flüssigprozessierbare untere Elektroden eignen sich nicht-nanopartikelartige Silberpasten. Diese Pasten bestehen aus organischen Silberkomplexen, die in alkoholischen Lösungsmitteln unter der Zugabe von Additiven gelöst werden. Durch Zufuhr thermischer Energie zersetzen sich die Silberkomplexe. Das ausfallende atomare Silber bildet beim Ausheizen eine homogene, glatte und stark reflektierende Elektrode auf dem Substrat, während die organischen Komponenten der Tinte verdampfen. [140] Daher findet sich in der Literatur auch die Bezeichnung als metallorganische Dekompositionstinte (MOD-Silbertinte). Ein großer Vorteil der MOD-Pasten im Vergleich zu nanopartikelartigen Pasten liegt in den niedrigen Prozesstemperaturen von ca. 150°C. Ein Sinterprozess bei deutlich höheren Temperaturen ist nicht notwendig. [141] Die niedrigen Temperaturen ermöglichen daher die Beschichtung von PET-Substraten, die einem Sinterprozess nicht standhalten würden. Die in dieser Arbeit verwendete Silberpaste TEC-PR-010 (InkTec) eignet sich laut Herstellerangaben sogar speziell für die Beschichtung von PET-Substraten. [142] Nickel et al. zeigten, dass sich diese Paste zur Herstellung opaker Elektroden für organische Solarzellen eignet. [143, 144] Eine zufriedenstellende Benetzung und Haftung der Elektrode auf dem Substrat erfordert allerdings den Einsatz eines Haftvermittlers. Nickel nutzte deshalb eine bereits ab Werk mit einem Acryl-Haftvermittler behandelte PET-Folie, die auch in dieser Arbeit Anwendung findet.

Viele (mögliche) Anwendungen der organischen Photovoltaik nutzen mechanisch flexible, leichte Bauteile, die in einem kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren auf PET-Folie hergestellt werden. Andererseits ließen sich weitere Anwendungsgebiete beispielsweise in Fassaden oder Abschattungsinstallationen erschließen, wenn Solarzellen auch auf Glassubstraten hergestellt würden. Die Verkapselung der Bauteile in einer Doppelglaskonfiguration wäre der Langzeitstabilität der Solarzellen aufgrund der sehr guten Barriereigenschaften von Glas gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff dienlich. Als günstiger Herstellungsprozess in einem Sheet-to-Sheet-Verfahren eignet sich das direkte Beschichten von Glassubstraten. Damit würde der aufwendige Umweg über die Laminierung PET-basierter Bauteile auf Glas vermieden. Die Beschichtung von Glasoberflächen erweist sich oftmals herausfordernder als eine vergleichbare Beschichtung von PET-Folien, da sich Benetzungs- und Schichtbildungsverhalten unterscheiden. Speziell die organische Photovoltaik erfordert aber eine flächige, nicht-löchrige und glatte Beschichtung, v.a. der unteren Elektrode, direkt auf dem Substrat. Eine opake Silberpaste wurde

bereits in organischen Solarzellen verwendet, allerdings nur auf kleinen labortypischen Flächen, bei denen anwendungsrelevante Benetzungseigenschaften auf dem Glassubstrat wenig Einfluss haben. [145, 146]

Die folgenden Kapitel erklären die Theorie der Schichtbildung, zeigen einen Lösungsansatz für eine großflächige Beschichtung von Glassubstraten mit Silbertinte auf, erläutern die Herstellung dieser opaken Elektroden und beschreiben wichtige optische und elektrische Eigenschaften.

5.1.1 Theorie zur Schichtbildung

Die mikroskopische Homogenität sehr dünner Silberschichten wird durch die unterschiedlichen Grenzflächenenergien von Silber und Glas beeinträchtigt. Aus thermodynamischer Sichtweise strebt jedes System stets nach Minimierung seiner freien Energie. Aus diesem Grund ist die Benetzung einer Oberfläche mit hoher Oberflächenenergie durch einen anderen Stoff mit geringerer Oberflächenenergie grundsätzlich vorteilhaft. Dementsprechend wird jedoch die Benetzung einer Oberfläche mit geringer Oberflächenenergie durch eine Komponente mit hoher Oberflächenenergie stark erschwert. Als Anhaltspunkt für die Grenzflächenenergien von Feststoffen kann man die Stärke interatomarer beziehungsweise intermolekularer Bindungen heranziehen. Für Silber wird in der Literatur eine Oberflächenenergie von 1250 mJ m^{-2} angegeben. [147, 148] Die Anlagerung von Feststoffen wird durch verschiedene Modelle beschrieben, die vor allem in der Gasphasenepitaxie Anwendung finden, aber in ihren thermodynamischen und physikalischen Überlegungen auf das Anlagerungsverhalten aus der Flüssigphase heraus übertragbar sind. Man unterscheidet drei verschiedene Wachstumsmechanismen [149], die in Abbildung 5.1 exemplarisch dargestellt sind und im Folgenden erläutert werden.

1. Volmer-Weber-Wachstum (auch Inselwachstum): Dieser Wachstumsmechanismus tritt ein, wenn die Wechselwirkungen zwischen den aufzubringenden Atomen untereinander stärker sind als die Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche. Folglich bilden sich räumlich getrennte Inseln auf dem Substrat, die bevorzugt in vertikale Richtung wachsen und einen horizontalen elektrischen Kontakt untereinander erschweren. [150]
2. Frank-van-der-Merwe-Wachstum: Dieser Mechanismus verhält sich genau gegensätzlich zum Volmer-Weber-Wachstum. Die Adhäsionskräfte der verwendeten Materialien sind stärker als die kohäsiven Kräfte innerhalb des aufzubringenden Stoffes. Folglich wird zunächst bevorzugt die Oberfläche des Substrates besetzt, woraus sich anschließend eine homogene Ablagerung ergibt.
3. Stranski-Krastanov-Wachstum: Dieses Modell enthält Aspekte der beiden anderen Modelle. Zunächst wird das Substrat bis hin zu einer spezifischen Schichtdicke homogen

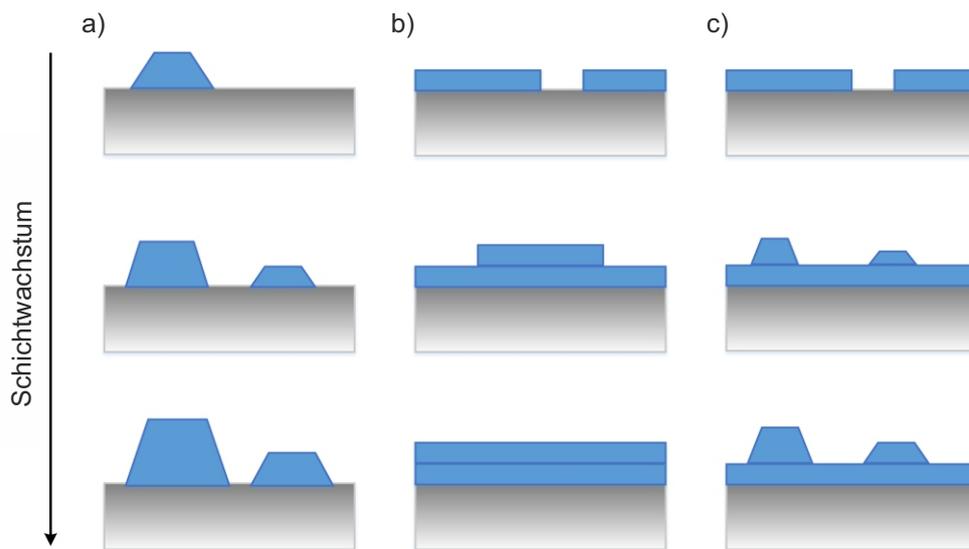


Abbildung 5.1: Verlauf verschiedener Wachstumsmechanismen. a) Volmer-Weber-Wachstum: Materialinseln wachsen bevorzugt in vertikale Richtung. b) Frank-van-der-Merwe-Wachstum: Nach Benetzung der Substratoberfläche ergibt sich eine homogene Ablagerung des Materials. c) Stranski-Krastanov-Wachstum: Auf die Benetzung der Substratoberfläche folgt ein Inselwachstum.

belegt. Anschließend wird die Ausbildung von Inseln wie im Volmer-Weber-Modus energetisch bevorzugt. Die Schichtdicke, ab der das Inselwachstum auftritt, kann durch verschiedene Parameter bestimmt werden. [151]

Aufgrund der hohen Oberflächenenergie von Silber kann die Anlagerung auf Glas analog zum Volmer-Weber-Mechanismus beschrieben werden. Daher ist eine hohe Opazität der gebildeten Silberschicht Voraussetzung für eine geschlossene leitfähige Schicht, da nur bei ausreichend großer Silbermenge zunächst isolierte Materialinseln zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen können. Die Schichtdicke muss die sogenannte Perkolationsgrenze übertreffen. Für die Gasphasenepitaxie liegt diese Grenze bei ca. 10 nm. [152]

5.1.2 Benetzungshilfe für Silbertinten

Während eine ausreichend gute Benetzung von PET-Folien und kleinflächigen Glassubstraten mit einer MOD-Silbertinte bereits gezeigt wurde (s.o.), gestaltet sich die Beschichtung von größeren Glassubstraten schwieriger. Abbildung 5.2 a zeigt die Entnetzung einer gerakelten Silbertintenschicht auf einem $2,4 \text{ cm} \times 3,7 \text{ cm}$ großen Glassubstrat. Auch lokale Schichtdickenunterschiede sind mit bloßem Auge zu erkennen. Mit zunehmender Fläche der Bauteile steigt die Wahrscheinlichkeit von Schichtinhomogenitäten. Zusätzlich lokal auftretende hohe Materialspitzen würden das gesamte Bauteil kurzschließen. Eine großflächige Benetzung und homogene

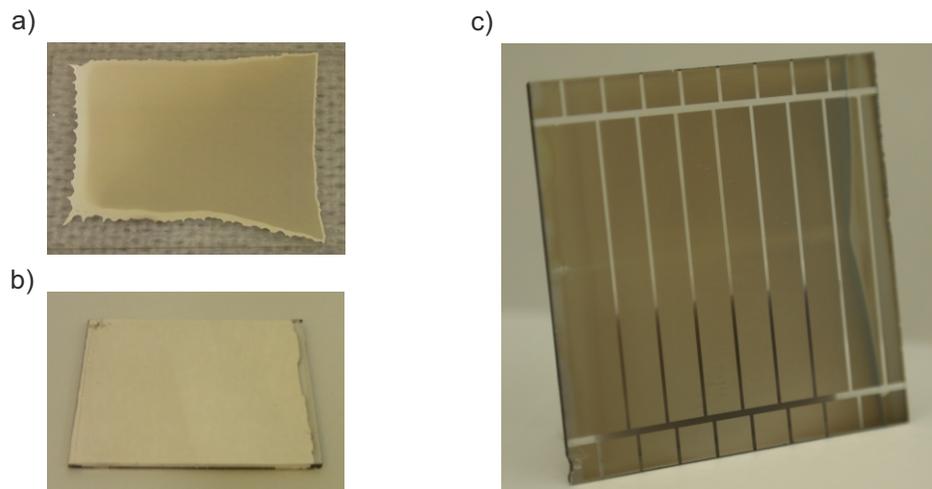


Abbildung 5.2: Benetzungsverhalten der Silbertinte auf Glassubstraten. a) Ohne Haftvermittler ist die Entnetzung der Silberschicht an den Substratkanten zu beobachten. b) Mit Haftvermittler wird das gesamte Substrat benetzt. c) Mit Haftvermittler wird auch eine 6,4 cm \times 6,4 cm große Fläche benetzt.

Schichtbildung gelingt bei Verwendung eines Haftvermittlers. Für diese Arbeit wurde der Haftvermittler PolyPrimer (Poly-Ink) verwendet. Da die Oberflächenenergie des PolyPrimers mit ca. 36 mJ m^{-2} [153] in etwa der Oberflächenenergie von PET entspricht (45 mJ m^{-2} [154]), wird die Glasoberfläche hin zu PET-ähnlichen Eigenschaften modifiziert. In Abbildung 5.2 b wird deutlich, dass die Zuhilfenahme des Haftvermittlers eine homogene Benetzung und Schichtbildung auf einem Glassubstrat ermöglicht. Der Prozess konnte sogar auf $64 \text{ cm} \times 64 \text{ cm}$ große Glassubstrate übertragen werden (Abbildung 5.2 c). Der PolyPrimer wurde mit einem Verhältnis von 1:100 stark mit Isopropanol verdünnt und nach der Applikation mit einer Rakel unter UV-Licht eine Minute lang ausgehärtet. Die resultierende Schichtdicke des PolyPrimers beträgt 15 nm. Laut Herstellerangaben könnte die Schichtdicke auch deutlich erhöht werden und somit eine Beschichtung rauer Oberflächen ermöglichen. Wegen der geringen Wasserabsorptionsefähigkeit des PolyPrimers von weniger als 2 g m^{-2} [153] ist die Verwendung dieses Haftvermittlers gegenüber eines per se hydroskopischen PEDOT:PSS-Derivates zu bevorzugen. [145, 155] Da Isopropanol Glasoberflächen gut benetzt, wurde die Silbertinte damit verdünnt. Die dadurch erzielte bessere Benetzung des Substrats geht mit einer ungünstigen lückenhaften Silberschichtbildung aufgrund der geringeren Silberkonzentration einher (vgl. Kapitel 5.1.1). Die Silberschicht nimmt mit zunehmender Verdünnung eine semitransparente Erscheinung an. Der Nutzen dieses Effekts für semitransparente Bauteile wird in Kapitel 5.2 beschrieben.

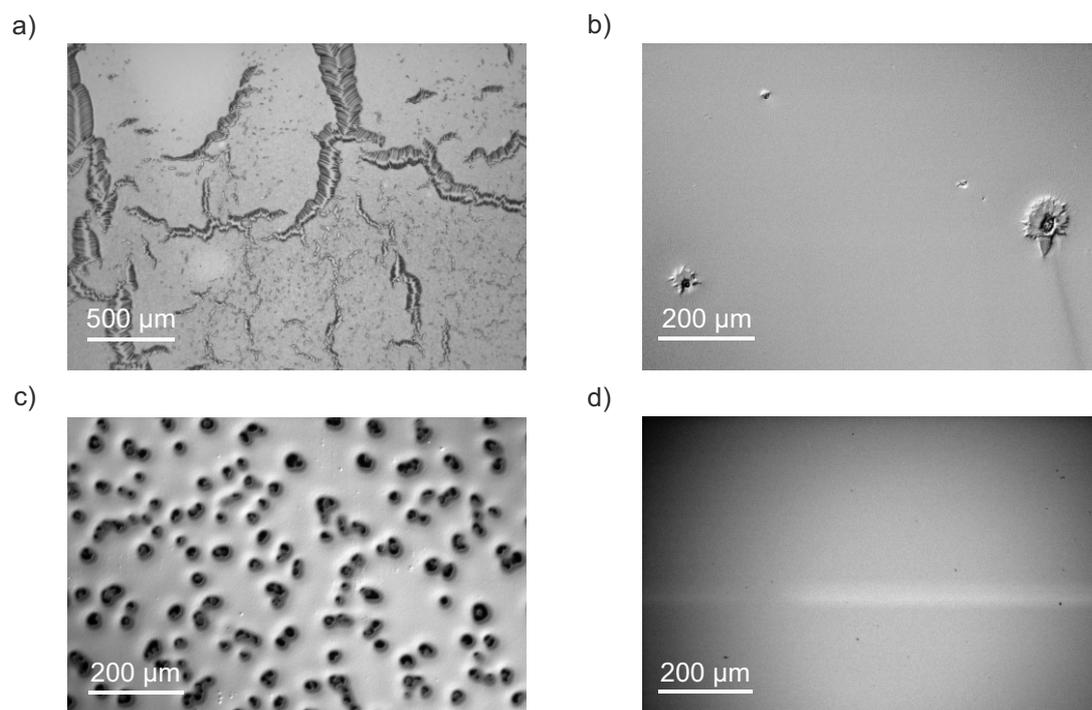


Abbildung 5.3: Mikroskopaufnahmen von Silberschichten auf Glassubstraten: a) Rissbildung bei zu hoher Rakelgeschwindigkeit, b) Löcherbildung bei Schichtdicken größer als 200 nm, c) Löcherbildung, wenn die Silbertinte nach Abscheiden des Nassfilms nicht sofort bei Temperaturen $>150^{\circ}\text{C}$ umgesetzt wird, d) homogene Silberlektrode auf Glas mit optimalen Herstellungsparametern.

5.1.3 Herstellung und Charakterisierung druckbarer opaker Silberlektroden

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 5.1.2 wurde zur Herstellung opaker Silberlektroden auf Glassubstraten stets der Haftvermittler PolyPrimer verwendet. Für die Beschichtung sowohl mit dem Haftvermittler als auch mit der Silbertinte wurde eine Rakel verwendet. Die Rakelparameter für die Silbertinte wirken sich stark auf die Eigenschaften der entstehenden Silberlektrode aus. Bei der Erhöhung des Spaltabstands zur Steigerung der Schichtdicke wurden Inhomogenitäten in der Schichtdicke gemessen. Solche Schichtdickegradienten können durch das Geschwindigkeitsprofil ausgeglichen werden. Eine überhöhte Rakelgeschwindigkeit von mehr als 12 mm s^{-1} führt aber zu Rissen in der Silberlektrode, beispielhaft zu sehen in Abbildung 5.3 a. Außerdem sind bei Schichtdicken über 200 nm löchrige Defekte in der Silberschicht zu beobachten (Abbildung 5.3 b). Größere Schichtdicken als die genannten 200 nm erweisen sich damit als nicht praktikabel.

Ein wichtiger Prozessparameter bei der Herstellung der Silberlektroden ist der Temperatureintrag nach der Beschichtung. Zunächst wurde ein zweiteiliges Temperaturprofil untersucht. Auf eine Niedrigtemperaturphase (60°C , 80°C oder 100°C) zur Verdampfung des Lösungs-

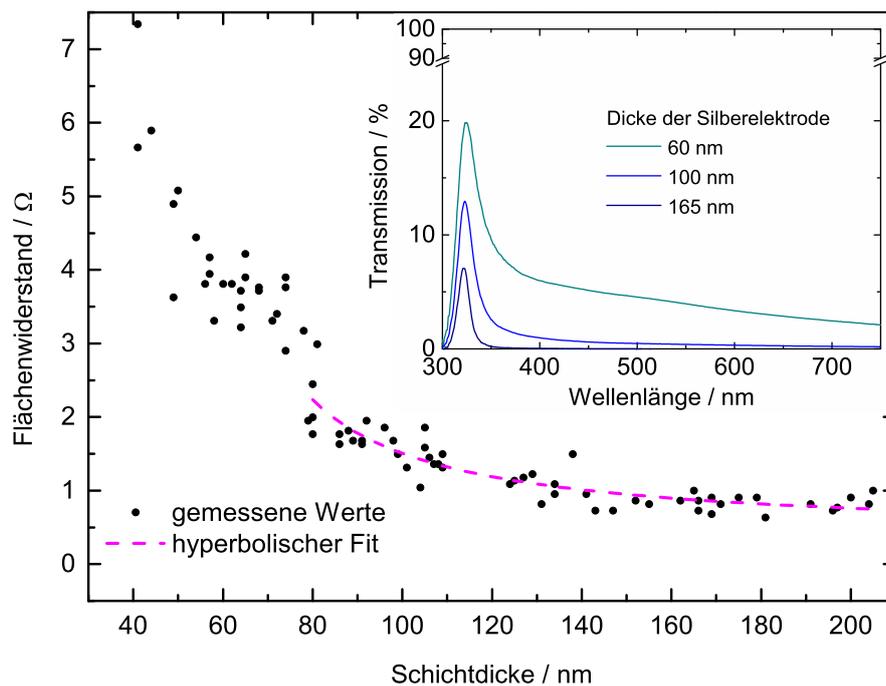


Abbildung 5.4: Zusammenhang von Flächenwiderstand und Schichtdicke von Silberelektroden abgedruckt aus Silbertinte auf Glassubstraten. Für Schichtdicken >80 nm können die experimentell gefundenen Daten mit einer hyperbolischen Funktion gemäß der Definition des Flächenwiderstandes repräsentiert werden. Für niedrigere Schichtdicken folgen die Datenpunkte diesem Trend aufgrund mangelhafter Schichtbildung nicht mehr. Kleine Graphik: Transmissionskurven verschieden dicker Silberelektroden.

mittels folgte eine Hochtemperaturphase von 150°C oder 180°C , um die Tinte zu zersetzen. Alle in dieser Konfiguration hergestellten Silberschichten wiesen zahlreiche Löcher mit einem Durchmesser von $20\ \mu\text{m}$ auf (Abbildung 5.3 c). Eine rasche Umsetzung der Tinte bei erhöhter Temperatur ist daher von Vorteil. Das sofortige Erhitzen des Nassfilms bei 130°C konnte eine vollständige Umsetzung der Tinte nicht gewährleisten. Der Flächenwiderstand der 150 nm dicken Elektrode betrug $40\ \Omega$. Für Temperaturen von 150°C , 165°C und 180°C ergaben sich hingegen nach dreiminütiger Heizphase bei gleicher Schichtdicke typische Widerstände zwischen $1,5\ \Omega$ und $2\ \Omega$. Weder eine erhöhte Temperatur noch längere Heizphasen erzielten eine signifikante Steigerung des Flächenwiderstandes, sodass sofortiges Erhitzen des Nassfilms bei 150°C für drei Minuten als Standard-Parameterkonfiguration für die Umsetzung der Silbertinte gewählt wurde. Die Mikroskopaufnahme einer mit diesen Standardparametern hergestellten Silberschicht wird in Abbildung 5.3 d gezeigt.

Der Flächenwiderstand einer Elektrode wird, abgesehen von den Prozessparametern, vor allem durch die Dicke der Schicht bestimmt (vgl. Kapitel 4.2). In Abbildung 5.4 sind die Flächenwiderstände für einen Schichtdickenbereich von ca. 40 bis 200 nm aufgetragen. Hin zu höheren

Tabelle 5.1: Die Tabelle gibt den Flächenwiderstand und die mittlere Rauheit dreier ausgewählter Silber-
elektroden an.

Schichtdicke / nm	Flächenwiderstand / Ω	mittlere Rauheit / nm
60 ± 11	$4,1 \pm 1$	$4,5 \pm 1,7$
100 ± 14	$1,6 \pm 0,3$	$3,9 \pm 1,4$
165 ± 24	$0,9 \pm 0,2$	$3,7 \pm 1,4$

Schichtdicken sinkt der Flächenwiderstand rapide ab und erfährt nur geringe Änderungen für Schichtdicken über 150 nm. Gemäß der Definition sollte die Änderung des Flächenwiderstands proportional zur reziproken Schichtdicke verlaufen. Eine entsprechende Fitfunktion lässt sich aber für den gesamten Wertebereich der Schichtdicke nicht berechnen. Während die Flächenwiderstände für Schichtdicken größer 80 nm einer zu erwarteten Hyperbelfunktion folgen, sind die Flächenwiderstände für Schichtdicken kleiner 80 nm mit einer Exponentialfunktion zu beschreiben. Der geteilte Verlauf der Widerstände lässt sich auf das lückenhafte Schichtwachstum des Silbers zurückführen. Bei zu niedriger Schichtdicke nahe der Perkulationsgrenze entstehen isolierte Bereiche, die zu einem exponentiellen Anstieg des Flächenwiderstands führen. [156] Zwar sinkt der Flächenwiderstand für höhere Schichtdicken, aber gleichzeitig steigt die Abweichung sowohl der Schichtdicke als auch des Flächenwiderstands auf großen Flächen von $64 \text{ cm} \times 64 \text{ cm}$. Die entsprechenden Werte ausgewählter Schichtdicken von 60 nm, 100 nm und 165 nm sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Transmissionsmessungen an Silberschichten mit eben genannten Dicken bestätigen die fehler-

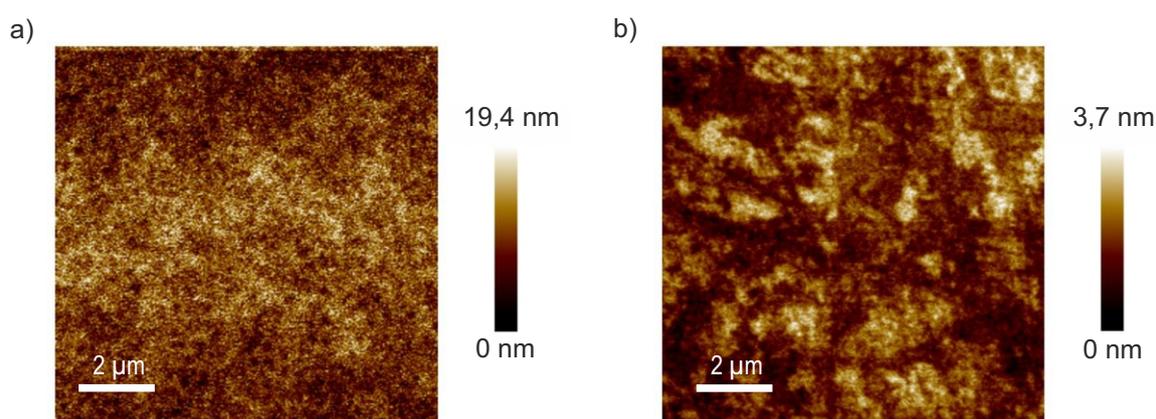


Abbildung 5.5: Rasterkraftmikroskopaufnahmen von Oberflächen a) der PolyPrimer-Schicht und b) einer 165 nm dicken Silberschicht auf PolyPrimer. Die Schichten wurden jeweils auf Glas-substrate gerakelt.

hafte Bildung dünner Schichten. Während Silberschichten mit Dicken von 100 nm und 165 nm kein Licht für Wellenlängen größer 400 nm transmittieren und sich damit sehr gut für stark reflektierende Rückelektroden in Solarzellen eignen, transmittieren 60 nm dicke Silberschichten im selben Wellenlängenbereich bis zu 6% des einfallenden Lichts.

Als eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine geeignete untere Elektrode in einer organischen Solarzelle, muss eine sehr geringe Rauheit der Haftvermittlerschicht und der Silber- elektrode erfüllt sein. Abbildung 5.5 zeigt Rasterkraftmikroskopaufnahmen einer PolyPrimer- Schicht und einer darüber applizierten 165 nm dicken Silberschicht. Beide Schichten weisen sehr geringe mittlere Rauheiten von unter 4 nm auf. Auch die Rauheit der Silberelektroden mit anderen Schichtdicken ist sehr niedrig.

5.2 Druckbare semitransparente Elektroden

In der organischen Photovoltaik wird unabhängig von der Bauteilarchitektur und von der Wahl des Substrates – sei es starr oder flexibel – immer mindestens eine semitransparente Elektrode als optisches Fenster benötigt. Licht muss in die photoaktive Schicht eindringen, um dort absorbiert zu werden und die Generation freier Ladungsträger zu ermöglichen. Gleichzeitig müssen die generierten Ladungsträger aus dem Absorber extrahiert werden und zu den äußeren elektrischen Kontakten transportiert werden. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit organischer Halbleiter muss die semitransparente Elektrode die lichtabsorbierende Schicht ganzflächig bedecken, damit die Ladungsträger trotz geringer Ladungsträgermobilität auf die Elektrode übergehen können, bevor sie wieder rekombinieren und nicht zum Stromfluss beitragen können. Eine Gitterstruktur eines opaken Leiters ohne die Lücken mit einem leitfähigen transparenten Material aufzufüllen, wie es beispielsweise in der anorganischen siliziumbasierten Photovoltaik üblich ist, kann für die organische Photovoltaik keine Anwendung finden.

Zum Beginn der Forschung in der organischen Photovoltaik war die Nutzung einer bekannten und zuverlässigen semitransparenten Elektrode unumgänglich, um neue Materialien zu optimieren und grundlegende Mechanismen zu verstehen. Am häufigsten kommt bis heute ITO sowohl auf Glas- als auch auf PET-Substraten zum Einsatz. Auch wenn ITO homogene und glatte Schichten bildet und sich durch ausreichend gute optoelektronische Eigenschaften auszeichnet, ist die Entwicklung eines alternativen Elektrodensystems wichtiger Gegenstand der Forschung. Indium gilt als seltenes und damit teures Element. [157, 158] Zudem eignet es sich aufgrund seiner brüchigen Natur nicht für mechanisch flexible Anwendungen. Die energie- und kostenintensive Herstellung von ITO-Elektroden mit Kathodenzerstäubung unter Hochvakuum widerspricht einem angestrebten Druckprozess für organische Solarzellen.

Die Literatur berichtet von einigen alternativen druckbaren semitransparenten Elektrodenkon-

zepten. Dazu zählen Silbertinten [159], Metallgitter [160–162], leitfähige Polymere [163–166], Silbernanodrähte [163, 167–170] und Kombinationen der verschiedenen Ansätze. [171–178] Ein Elektrodensystem muss sich schließlich auch für eine großflächige und einfache Herstellung eignen, die sich in einen möglichen Druckprozess integrieren lässt. Mehrstufige Prozesse, die beispielsweise das Eingießen elektrogespinnter Silbernanodrähte in eine Polymermatrix mit anschließender Trennung der Polymerschicht von einem starren Substrat erfordern [179], müssen sich dafür in ihrer Praxistauglichkeit erst beweisen.

Dieses Kapitel widmet sich verschiedenen in dieser Arbeit entwickelten Elektrodensystemen für großflächig druckbare, semitransparente organische Solarzellen. Nach theoretischen Überlegungen zur Beurteilung der Güte einer semitransparenten Elektrode werden die entwickelten Elektrodensysteme in ihren optischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert und hinsichtlich ihrer Praxistauglichkeit untersucht.

5.2.1 Gütefaktor für semitransparente Elektroden

Die Wahl einer passenden semitransparenten Elektrode hängt von vielen Faktoren ab. Mechanische und thermische Beständigkeit, Toxizität, Herstellungsverfahren, Austrittsarbeit, physikalische Eigenschaften und Materialkosten spielen dabei eine Rolle. Aber auch die konkrete Anwendung ist ausschlaggebend sowohl für die Wahl einer Elektrode als auch für die Gestaltung der Elektrodenschicht im Bauteil. Beispielsweise wäre für eine in einem semitransparenten Autodach integrierte Solarzelle eine möglichst hohe optische Transparenz der Elektrode auf der lichtabgewandten Seite der Solarzelle weniger ausschlaggebend als ihre Langzeitstabilität oder die Kosten in der Herstellung. Trotz des gewünschten Effektes eines „offenen“ Autodaches, soll der Schutz vor zu hoher Sonneneinstrahlung und Erwärmung des Inneren des Fahrzeuges gewährleistet bleiben. Eine möglichst transparente Elektrode wäre in diesem Beispiel kontraproduktiv, während in Gebäudefenster integrierte Solarzellen eine möglichst ungehinderte Durchsicht erlauben sollten.

Beim Vergleich verschiedener Materialien sind der spezifische Widerstand und der Absorptionskoeffizient die entscheidenden Parameter, um ihre Tauglichkeit als semitransparente Elektroden zu bestimmen. Bei gleichzeitig hoher Transparenz sollte eine semitransparente Elektrode möglichst leitfähig sein. Als ein möglicher Gütefaktor (engl. *figure of merit*) wird daher in der Literatur der Quotient aus der elektrischen Leitfähigkeit σ und dem Absorptionskoeffizienten α vorgeschlagen. [180, 181] Je höher der Wert des Gütefaktors, desto besser ist das entsprechende Material als semitransparente Elektrode geeignet. Allerdings berücksichtigt dieser Gütefaktor nicht den Einfluss der Schichtdicke der Elektrode. Zum einen können die eigentlich material-spezifische Absorption und die elektrische Leitfähigkeit von der Schichtdicke abhängen. [182]

Viel mehr muss aber der Einfluss der Schichtdicke auf den Flächenwiderstand und die optische Transparenz einer Elektrode berücksichtigt werden.

Fraser und Cook ziehen für die Bestimmung eines Gütefaktors F für semitransparente Elektroden die optische Transmission T und den Flächenwiderstand R_{sh} heran. Mit steigender Schichtdicke d nimmt die Transmission exponentiell ab:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (5.1)$$

Im Gegensatz dazu nimmt der Flächenwiderstand reziprok zur steigenden Schichtdicke ab (vgl. Kapitel 4.2):

$$R_{\text{sh}} = \frac{1}{\sigma \cdot d} \quad (5.2)$$

Der Gütefaktor nach Fraser und Cook berechnet sich nun als Quotient aus Transmission und Flächenwiderstand: [183]

$$F = \frac{T}{R_{\text{sh}}} \quad (5.3)$$

Unter Einbindung des Absorptionskoeffizienten und der Leitfähigkeit aus den Gleichungen 5.1 und 5.2 wird die Schichtdickenabhängigkeit des Gütefaktors deutlich:

$$F = \sigma \cdot d \exp(-\alpha \cdot d) \quad (5.4)$$

Nach Ableitung des Gütefaktors nach der Schichtdicke und durch Gleichsetzung mit null ergibt sich eine optimale Schichtdicke d_{opt} , die den Gütefaktor maximiert:

$$\frac{\partial F}{\partial d} = \frac{\sigma \cdot \exp(\alpha \cdot d) - \sigma \cdot \alpha \cdot d \cdot \exp(\alpha \cdot d)}{\exp(2 \cdot \alpha \cdot d)} = 0 \quad (5.5a)$$

$$\rightarrow d = d_{\text{opt}} = \frac{1}{\alpha} \quad (5.5b)$$

Wenn diese optimale Schichtdicke in Gleichung 5.1 eingesetzt wird, ergibt sich eine Transmission von $T = 1/e = 37\%$ für den maximalen Gütefaktor. Für die meisten Anwendungen semitransparenter Elektroden, speziell als optisches Fenster einer opaken organischen Solarzelle, reicht diese Transmission nicht aus. Die Leitfähigkeit wird bei der Berechnung des Gütefaktors entsprechend zu stark bewertet. Haacke modifizierte daraufhin die Definition nach Fraser und Cook zugunsten eines stärkeren Einflusses der Transmission auf den Gütefaktor, jetzt genannt Φ : [184]

$$\Phi = \frac{T^q}{R_{\text{sh}}} \quad (5.6)$$

mit $q > 1$. Nach Ableitung von Φ vergleichbar zum Vorgehen in Gleichung 5.5 ergibt sich eine neue optimale Schichtdicke:

$$d_{\text{opt}} = \frac{1}{q \cdot \alpha} \quad (5.7)$$

Durch die Wahl eines Wertes für q wird der Transmissionswert einer nach Haackes Gütefaktor optimierten Elektrode bestimmt. Für q gleich 5, 10, 50 oder 100 beträgt die Transmission $T = e^{-\frac{1}{q}}$ bei optimaler Schichtdicke 82%, 90%, 98% oder 99%. Dieser Gütefaktor erlaubt einen technisch sinnvollen und anwendungsnahen Vergleich handelsüblicher Elektroden mit neuen Elektroden, die über die Einstellung der Schichtdicke optimiert werden. Der Gütefaktor nach Haacke wurde in dieser Arbeit auf die Optimierung einer PEDOT:PSS-Elektrode mit darin dispergierten Silbernanodrähten angewendet (vgl. Kapitel 5.2.4).

5.2.2 Semitransparente Silberelektroden

Wie schon in Kapitel 5.1.3 angedeutet wurde, lässt sich die MOD-Silbertinte bei Verringerung der Schichtdicke auch für semitransparente Elektroden nutzen. Um gleichzeitig der Problematik der mangelnden Benetzung der Silbertinte auf Glassubstraten zu begegnen, wurde die Silbertinte mit Isopropanol im Verhältnis 1:1 gemischt. Da die Schichtdicke von ca. 58 nm identisch zu einer im vorigen Kapitel beschriebene ca. 60 nm dicken und als opak eingestuften Elektrode ist, lässt sich die Transparenz der verdünnten Schicht nur auf eine löchrige Silberschicht zurückführen. Die nicht flächige Ausbildung der Silberschicht resultiert in einem um 80% gestiegenen Flächenwiderstand mit hohen gemessenen Abweichungen (Tabellen 5.1 und 5.2). Die verdünnte Silbertinte benetzt das Substrat zwar vollständig, bei der Umsetzung zu einer Silberschicht erfolgt aber eine Inselbildung gemäß des Volmer-Weber-Mechanismus. Der Effekt der Inselbildung wird mit zunehmender Verdünnung weiter verstärkt. Abbildung 5.6 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Silberschicht, die aus einer mit Isopropanol verdünnten Silbertinte (Verhältnis 1:5) hergestellt wurde. Durch die Inselbildung und durch Verbindungen zwischen den Inseln entsteht ein zufälliges Silbernetzwerk auf dem Substrat. Für die Nutzung

Tabelle 5.2: Die Tabelle zeigt zwei Konfigurationen einer semitransparenten Silberelektrode mit entsprechender Schichtdicke, Flächenwiderstand und mittlerer Rauheit. Die Silbertinte wurde jeweils mit Isopropanol (IPA) verdünnt. Die Silberschicht mit 1:4-Verdünnung wurde auf eine Zinkoxidkeimschicht gerakelt.

Verdünnung mit IPA	Schichtdicke / nm	Flächenwiderstand / Ω	mittlere Rauheit / nm
1:1	$58,0 \pm 6,2$	$7,3 \pm 5,4$	$5,1 \pm 2,5$
1:4	$32,2 \pm 5,1$	$9,2 \pm 3,1$	$3,1 \pm 1,0$

als untere Elektrode in einer organischen Solarzelle müssen die Lücken mit einem leitfähigen Material (z.B. PEDOT:PSS) aufgefüllt werden, sodass Ladungsträger über die gesamte Solarzellenfläche hinweg extrahiert werden können. Um auf diese zusätzliche Planarisierungsschicht verzichten zu können, ist eine Verbesserung des Schichtwachstums notwendig. Aus dem Forschungsgebiet der ultradünnen Metallschichten ist bekannt, dass Keimschichten (engl. *seed layer*) genutzt werden, um darauf homogene leitende Schichten zu bilden. [152, 185, 186] In diesem Zusammenhang wird üblicherweise auf eine Gasphasenabscheidung von Metallen oder Metalloxiden zurückgegriffen. Zur Verwendung bei semitransparenten Elektroden muss die Keimschicht selbst auch transparent sein. In dieser Arbeit wurde eine ca. 35 nm dicke flüssigprozessierte Schicht aus Zinkoxidnanopartikeln auf ein Glassubstrat appliziert, um darauf eine semitransparente Silberschicht zu wachsen. Abhängig von seiner Kristallstruktur wird die Oberflächenenergie von Zinkoxid mit mindestens 1585 mJ m^{-2} angegeben. [187] Da dieser Wert die Oberflächenenergie von Silber übertrifft, sollte die Silberschichtbildung auf der Zinkoxidkeimschicht gegenüber einer reinen Glasoberfläche vorteilhaft sein. Die Silbertinte wurde dafür im Verhältnis 1:4 mit Isopropanol verdünnt und auf die Zinkoxidkeimschicht gerakelt. Die Silberschicht weist bei einer Dicke von ca. 32 nm einen Flächenwiderstand von ca. 9Ω auf. Das Schichtwachstum wurde durch die Verwendung der Keimschicht so verbessert, dass auf eine Planarisierungsschicht verzichtet werden kann. Die stärkere Verdünnung der Silbertinte wirkt sich direkt auf die Transmission der Silberschicht aus. Abbildung 5.6 b zeigt die Transmissions-

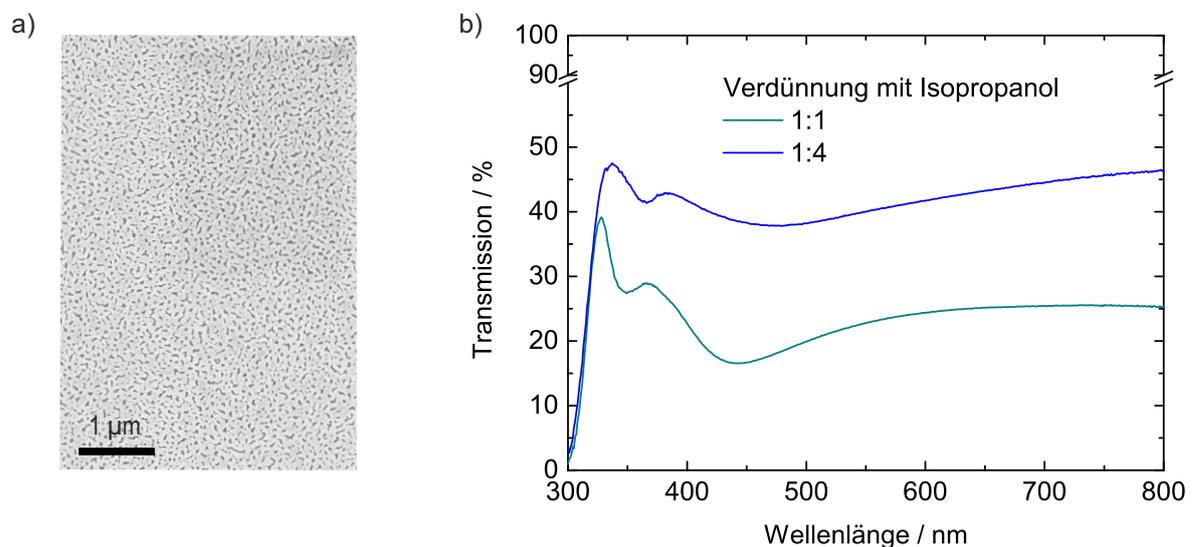


Abbildung 5.6: a) Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer semitransparenten Silberschicht auf einem Glassubstrat. Die Silbertinte wurde im Verhältnis 1:4 mit Isopropanol gemischt. b) Transmission semitransparenter Silberschichten auf Glassubstraten in verschiedenen Verdünnungen mit Isopropanol.

spektren zweier Silberschichten, die aus verschiedenen stark verdünnten Silbertinten hergestellt wurden. Die Transmission wird bei einer Verdünnung von 1:4 im Vergleich zur 1:1-Verdünnung etwa verdoppelt, während der Flächenwiderstand fast unverändert bleibt.

Aufgrund des inselbildenden Schichtwachstums und der Verwendung von Keimschichten oder Planarisierungsschichten ist eine einfache Einstellung der Schichtdicke mit direktem Einfluss auf Flächenwiderstand und Transmission nicht möglich. Vielmehr könnten mit den erarbeiteten Konfigurationen einzelne Applikationen adressiert werden.

5.2.3 Hybridelektroden aus einem Silbergitter, eingebettet in PEDOT:PSS

Um das Versprechen der organischen Photovoltaik, druckbare, semitransparente und mechanisch flexible Solarzellen herzustellen, einzulösen, bedarf es einer besonderen Akribie bei der Wahl des Substrats und der unteren substratnahen Elektrode. Polyethylenterephthalat (PET) ist aufgrund seiner Bruchfestigkeit und Formbeständigkeit ein gutes Ausgangsmaterial, um dem Herstellungsprozess und den mechanischen Belastungen in der späteren Anwendung stand zu halten. Zudem sind PET-Folien im Submillimeterbereich hinreichend transparent, um die Lichtdurchlässigkeit für das optische Fenster der Solarzelle zu gewährleisten.

Im Rahmen des POPUP-Projekts¹ entwickelte der Industriepartner PolyIC GmbH und Co. KG eine mit einem Silbergitter bedruckte PET-Folie (Produktname PolyTC) und stellte sie für diese Arbeit zur Verfügung. Nach Herstellerangaben erfolgt der Druck des Silbergitters in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren.

Die PET-Folie selbst ist nur ca. 50 μm dick. Die 10 μm breiten und ca. 30 nm hohen Silberleitungen bilden ein Gitter aus quadratischen Waben der Kantenlänge 212 μm (Abbildung 5.7 a und b). Kontaktstreifen aus opakem Silber derselben Dicke sind direkt mit dem Gitter verbunden und erlauben die flächige Kontaktierung der Elektrode.

Die optische Transparenz der Gitterstruktur basiert auf den Freiräumen zwischen den feinen opaken Leiterbahnen. Trotz der hohen Transmission von ca. 80% und der Verwendung hochleitfähigen Silbers kann die PolyTC-Folie nicht ohne Weiterverarbeitung als Elektrode für organische Halbleiterbauelemente genutzt werden. Um möglichst viele Ladungsträger extrahieren zu können und somit den Verlust elektrischer Leistung in einer Solarzelle zu vermeiden, müssen die Freiräume mit einem leitfähigen Material aufgefüllt werden, das die laterale Ableitung der Ladungsträger zum Silbergitter hin gewährleistet. Zusätzlich dient das Auffüllen der Gitterstruktur zur Planarisierung, um die Rauheit des Gitters nicht auf alle folgenden Schichten zu übertragen. Für eine solche Planarisierungsschicht eignet sich ein hochleitfähiges PEDOT:PSS-

¹ Das Projekt „Entwicklung neuer Materialien und Devicestrukturen für konkurrenzfähige Massenproduktionsverfahren und Anwendungen der organischen Photovoltaik“ (Kurzname: POPUP, Förderkennzeichen: 03EK3501H) wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert.

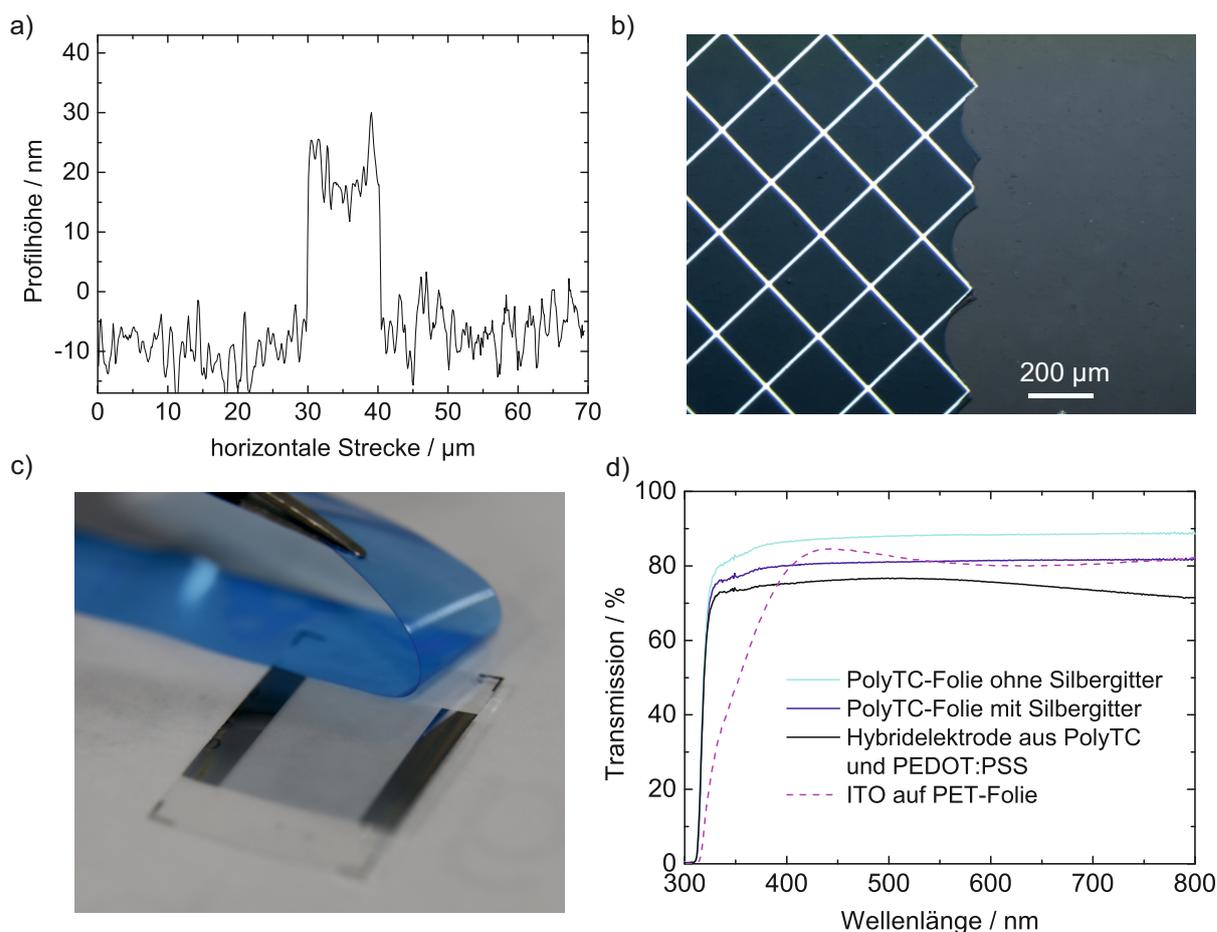


Abbildung 5.7: a) Der Querschnitt des Silbergitters wurde mit einem Weißlichtinterferometer aufgenommen. Höhe und Breite der Silberbahnen betragen 30 nm bzw. 10 µm. b) Die Begrenzung der unteren Elektrode durch Abziehen der PEDOT:PSS-Schicht entlang der durch das Silbergitter vorgegebene Struktur gelingt sehr präzise, hier gezeigt anhand eines Mikroskopaufnahmen. c) Bild vom Vorgang des Abziehens des PEDOT:PSS mit einem Adhäsionsband. d) Transmissionskurven der PolyTC-Folie ohne und mit Silbergitter. Das Silbergitter bedeckt ca. 9% der Fläche. Außerdem werden die Transmissionskurven des gesamten Elektrodensystems aus PolyTC-Folie und PEDOT:PSS-Planarisierungsschicht sowie einer Referenzelektrode aus ITO auf PET-Folie gezeigt.

Derivat wie das in dieser Arbeit verwendete F HC Solar (Heraeus). Die im Vergleich zum PEDOT:PSS höhere Leitfähigkeit des Silbers bestimmt den Flächenwiderstand von 22Ω des Elektrodensystems. Die Dicke der PEDOT:PSS-Schicht kann daher möglichst gering gewählt werden, um lediglich die Gitterstruktur abzudecken. Dadurch wird die Transmission der Elektrode durch die zusätzliche Planarisierungsschicht nur geringfügig beeinträchtigt. Wie Abbildung 5.7 d zeigt, liegt das Maximum der Transmission von 76% bei einer Wellenlänge von ca. 500 nm. Im infraroten Wellenlängenbereich sinkt die Transmission geringfügig auf ca. 70%. Im

Vergleich zu ITO-Elektroden auf starren oder mechanisch flexiblen Substraten unterscheidet sich die Transmission des untersuchten Elektrodensystems nur um ca. 10%.

Die PolyTC-Folien werden in verschiedenen Layouts für Solarzellen und Solarmodule gedruckt, sodass die Begrenzung der unteren Elektrode für eine spätere Bestimmung der photoaktiven Fläche aus der Überlappung mit der oberen Elektrode bereits drucktechnisch vorgegeben ist. Durch die flächige Beschichtung mit einer leitfähigen Planarisierungsschicht wird die Begrenzung der unteren Elektrode allerdings wieder aufgehoben. Folglich muss das PEDOT:PSS an den silberfreien Stellen entfernt oder mit einem Laser elektrisch isoliert werden. In dieser Arbeit wurde überflüssiges PEDOT:PSS mithilfe eines Adhäsionsbandes entfernt (Abbildung 5.7 c). Nach dem Anlegen und dem anschließenden Abziehen des Bandes mit samt dem daran haftenden PEDOT:PSS weicht die finale Elektrodenfläche im Mittel nur um ca. 0,4% von der durch die Gitterstruktur vorgegebenen ursprünglichen Elektrodenfläche ab. Nach Abbildung 5.7 b kann das Entfernen des PEDOT:PSS sehr genau entlang des Silbergitters gelingen. Für eine noch höhere und reproduzierbare Präzision sowie für eine großflächige Produktion ist die Strukturierung mit einem Laser unumgänglich.

5.2.4 Hybridelektroden aus Silbernanodrähten und PEDOT:PSS

Bei der Entwicklung semitransparenter Elektroden für organische Solarzellen gelten bestimmte Grundüberlegungen zu den Anforderungen, wie z.B. mechanische Stabilität und Transparenz (vgl. Kapitel 5.2.3). Darüber hinaus bringen maßgeschneiderte Elektrodenkonzepte Vorteile für bestimmte Anwendungen oder Herstellungsprozesse mit sich. Die in diesem Kapitel vorgestellte Hybridelektrode aus einem PEDOT:PSS-Derivat mit darin dispergierten Silbernanodrähten zeichnet sich durch einen niedrigen Flächenwiderstand ohne die Durchsicht einschränkende Strukturen, wie beispielsweise ein Silbergitter, aus. Die Elektrode ebnet damit den Weg für Anwendungen der gedruckten organischen Photovoltaik in Installationen mit hohen ästhetischen Ansprüchen, die eine ungestörte Durchsicht ermöglichen müssen. Ein Gebäudefenster ist dafür ein naheliegendes Beispiel. Das als kommerzielles Produkt erhältliche Gemisch (HY E, Heraeus) weist sehr gute Benetzungseigenschaften auf und lässt sich daher sowohl auf Substraten als untere Elektrode als auch als obere Elektrode auf einer Absorberschicht aufbringen. Über die Dicke der Schicht lassen sich deren optoelektronische Eigenschaften unabhängig vom Untergrund einstellen. Zur Charakterisierung der Hybridelektrode in Abhängigkeit ihrer Schichtdicke wurde die Absorption des Substrats herausgerechnet, um eine bessere Vergleichbarkeit für Anwendungen auf anderen Substraten zu gewährleisten. Auf den mit Sauerstoffplasma behandelten Glassubstraten wurden durch Meniskusbeschichtung und entsprechender Parametervariation HY E-Schichten verschiedener Dicke zwischen 25 und 412 nm hergestellt. Die

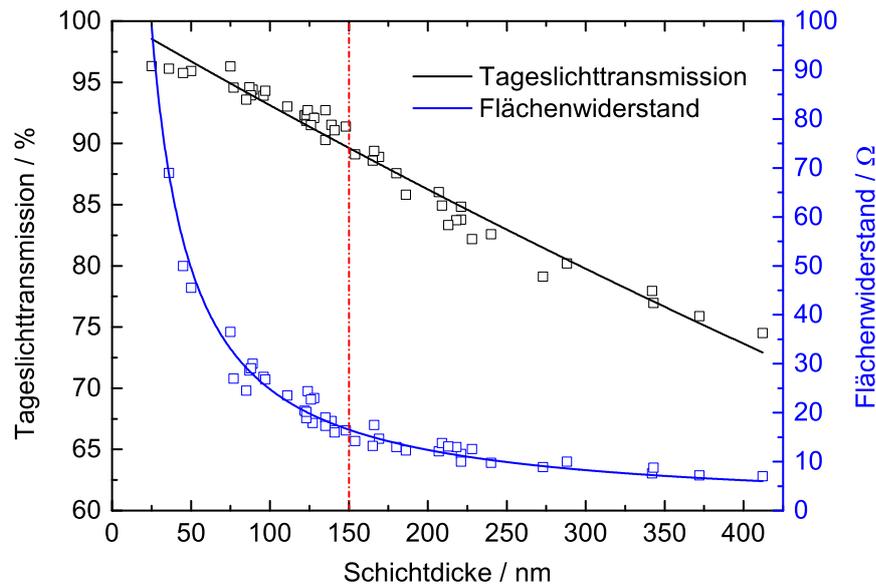


Abbildung 5.8: Experimentell ermittelte Werte von Transmission und Flächenwiderstand unterschiedlicher dicker HY E-Schichten. Diese Auftragung dient der Konfiguration einer transparenten Elektrode entsprechend den Anforderungen einer gewünschten Anwendung. Die Messwerte für den Flächenwiderstand werden mit einer hyperbolischen Funktion und die Transmissionswerte mit einer Exponentialfunktion approximiert.

Flächenwiderstände der Schichten wurden durch Messungen der Widerstände mit einem Multimeter ermittelt, nachdem die HY E-Schichten mit Silberleitlack auf eine quadratische Fläche begrenzt worden waren. Die Schichtdicken wurden mit einem taktilen Profilometer gemessen. Nach Mittlung über alle Widerstandswerte bei verschiedenen Schichtdicken ergibt sich eine Leitfähigkeit der Elektroden von $395 \pm 43 \text{ kS m}^{-1}$. Zur Bestimmung der Transmission der einzelnen Schichten wurde die Tageslichttransmission auf Grundlage der gemessenen Transmissionspektren berechnet (vgl. Kapitel 4.6). Abbildung 5.8 zeigt die Transmissions- und Flächenwiderstandswerte der HY E-Schichten im untersuchten Schichtdickenbereich. Die Messwerte für den Flächenwiderstand wurden gemäß Formel 4.1 mit einer hyperbolischen Funktion approximiert. Unter Berücksichtigung von Formel 5.1 erfolgte die Approximation der Transmission mit einer Exponentialfunktion, die in diesem Schichtdickenregime einem linearen Verlauf ähnlich ist. Einer gewünschten Anwendung entsprechend können anhand dieser Auftragung Flächenwiderstand und Transmission der Elektrode durch die Wahl der Schichtdicke eingestellt werden. Insbesondere bei der Wahl der Elektrode, durch die hauptsächlich die Lichteinstrahlung erfolgen soll, ist auf eine hohe Transmission bei genügend geringem Flächenwiderstand zu achten. Bei der Konfiguration einer bifazialen – also von beiden Seiten lichtabsorbierenden – Solarzelle gilt diese Optimierungsfrage für beide Elektroden des Bauteils. In letzterem Fall soll möglichst viel Licht durch beide Seiten der Solarzelle in die photoaktive Schicht einfallen.

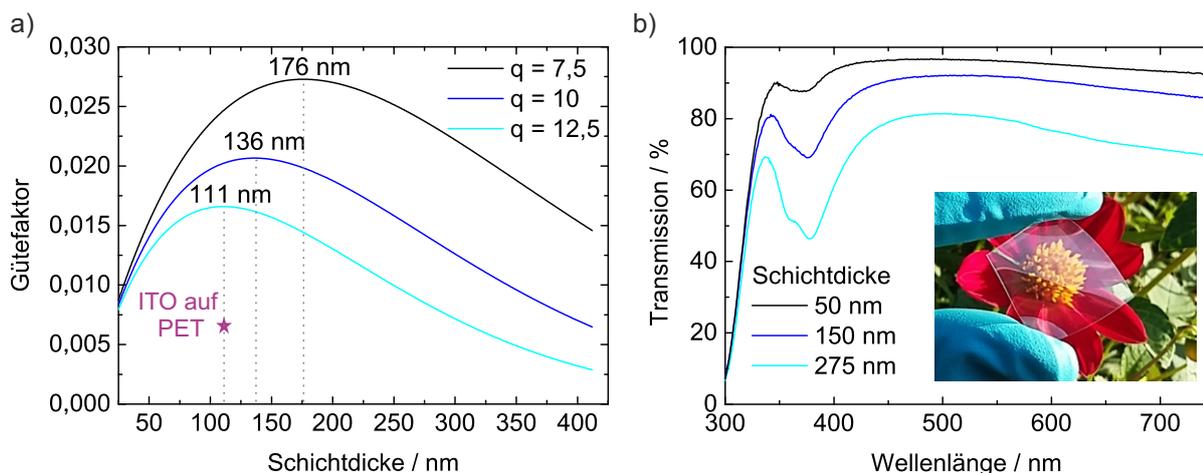


Abbildung 5.9: a) Gütefaktoren nach Haacke für HY E-Schichten, aufgetragen über der Schichtdicke und für drei verschiedene q -Werte. Zum Vergleich dient der Gütefaktor für handelsübliche ITO auf PET ($q = 10$). b) Transmissionsspektren für HY E-Elektroden verschiedener Schichtdicken und ein Bild von einer 150 nm dicken HY E-Schicht auf PET-Folie.

Eine geeignete Wahl der Schichtdicke für eine optimale Kombination aus Transmission und Flächenwiderstand wird hier durch die Betrachtung des Gütefaktors nach Haacke unterstützt. Haacke sieht die optimale Transmission der Elektroden für optoelektronische Bauteile bei 90% und setzt den Faktor $q = 10$ (vgl. Kapitel 5.2.1). Abbildung 5.8 zufolge ist eine Schichtdicke von ca. 135 ± 35 nm für eine Transmission von $90 \pm 2\%$ zu wählen. In Abbildung 5.9 a sind die Gütefaktoren in Abhängigkeit der Schichtdicke und auf Grundlage gemessener Daten der HY E-Schichten für drei q -Faktoren aufgetragen, die jeweils eine optimale Schichtdicke für eine Transmission von 88%, 90% und 92% vorschlagen. Die entsprechenden optimalen Schichtdicken, die den Gütefaktor maximieren, liegen bei 111 nm, 136 nm und 176 nm. Bei Beachtung des flachen Verlaufs der Gütefaktoren um die Maxima herum ergibt sich ein weites Prozessfenster für die HY E-Schicht. In experimenteller Arbeit ließen sich reproduzierbare Parameter für eine 150 nm dicke HY E-Schicht finden. Zieht man mögliche prozesstechnische Schwankungen in der Schichtdicke von $\pm 10\%$ (entspricht 15 nm) in Betracht, kann für eine zu erzielende Transmission von 90% eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ (abs.) eingehalten werden. Eine Schichtdicke von 150 nm entspricht einem Flächenwiderstand von 16Ω . Der Gütefaktor ($q = 10$) dieser Schichtdicke übertrifft den Gütefaktor einer handelsüblichen ITO-Schicht auf PET um das Vierfache.

In Abbildung 5.9 b werden das Transmissionsspektrum einer 150 nm dicken HY E-Schicht sowie ein Bild einer solchen Schicht auf PET-Folie gezeigt. Der visuelle Eindruck einer sehr guten Farbwiedergabe wird durch den berechneten Farbwiedergabeindex von 99% bei einer Farbtemperatur von 6564 K bestätigt.

6 Druckbare Solarzellen auf starren Substraten

Starre Substrate eignen sich im Allgemeinen sehr gut zur Entwicklung neuer Architekturen und Prozesse. Insbesondere Glassubstrate bieten dafür glatte Oberflächen und eine geringe Temperaturempfindlichkeit. Darüber hinaus bedienen Solarzellen auf starren Substraten bestimmte Anwendungen, beispielsweise die Integration in Gebäudefassaden, die nicht auf biegbare Bauteile angewiesen sind und gleichzeitig von den vor Umgebungseinflüssen schützenden Eigenschaften einer Glasverkapselung profitieren. Dieses Kapitel zeigt zunächst das Potential des in dieser Arbeit verwendeten Absorberpolymers in Referenzbauteilen auf, um anschließend Bauteilarchitekturen zu entwerfen, die bereits in Kapitel 5 vorgestellte druckbare Elektroden auf Glassubstraten nutzen. Neben Machbarkeitsstudien zur Hochskalierung der entwickelten Bauteilarchitekturen auf Modulgröße ($> 20\text{cm}^2$) wird dieses Kapitel durch die Vorstellung von Anwendungsbeispielen komplettiert.

6.1 Referenzsolarzellen

Am Ausgangspunkt für die Entwicklung vollständig druckbarer Solarzellen und Solarmodule steht die Evaluierung geeigneter Bauteilarchitekturen und Materialien. Um möglichst viele störende Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit eines Referenzbauteils auszuschließen, beschränkt sich dessen Herstellung zunächst auf bekannte reproduzierbare und einstellbare Prozesse wie die Rotationsbeschichtung und die Vakuumsublimation sowie auf kleine Solarzellenflächen. Anschließend werden einzelne Bestandteile der Referenzbauteilarchitektur durch druckbare Alternativen ersetzt und skalierbare Herstellungsprozesse etabliert.

Grundlage des kleinflächigen Referenzbauteils ist eine kommerziell erhältliche Indiumzinnoxid-(ITO-) Elektrode auf einem Glassubstrat, auf der eine Solarzelle entsprechend der in Abbildung 6.1 a gezeigten invertierten Architektur aufgebaut wird. Als Elektronentransportschicht wird eine ca. 35 nm dicke Schicht aus Zinkoxid (ZnO) gewählt, das in nanopartikulärer Form auch für druck- und skalierbare Bauteile genutzt werden kann. Das Absorberpolymer PBTZT-stat-BDIT-8 wird im Verhältnis 1:3 mit techPCBM gemischt und in Xylol unter Zugabe des Lösungsmitteladditivs *p*-Anisaldehyd (2 Vol.%) bei einer Gesamtkonzentration von 35mg ml^{-1} gelöst. Sowohl die ZnO-Schicht als auch die Absorberschicht werden an Luft rotationsbeschichtet. Auf die ca. 240 nm dicke Absorberschicht folgt vakuumsublimiertes Molybdänoxid

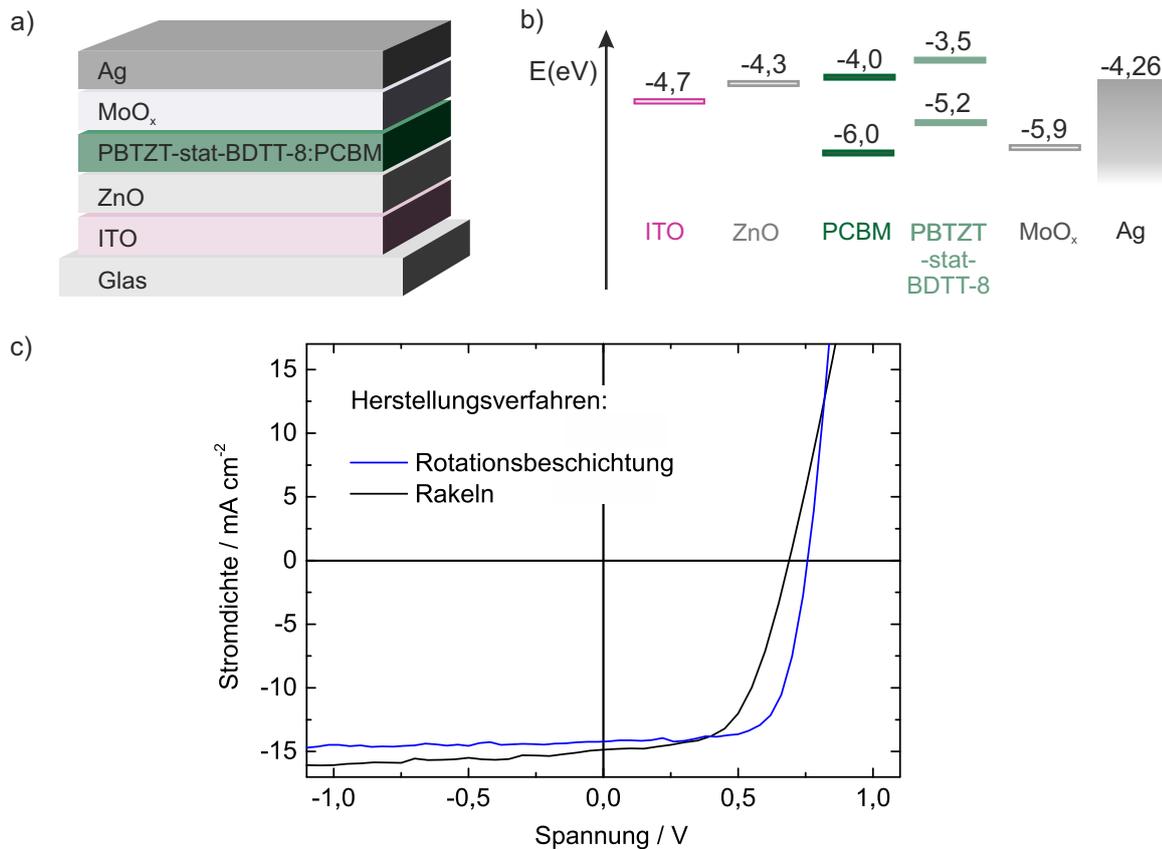


Abbildung 6.1: Eigenschaften der Referenzbauteile: a) Schichtstapel. b) Energieschema der Schichtfolge. c) j - U -Kennlinien der rotationsbeschichteten und gerakelten Referenzbauteile. Die Herstellung fand an Luft statt.

(MoO_x , 10 nm) als Lochtransportschicht sowie eine ebenfalls vakuumsublimierte opake Silberschicht (Ag, 100 nm). Abbildung 6.1 b zeigt die Energieniveaus der einzelnen Schichten. Auf einer photoaktiven Fläche von $0,105 \text{ cm}^2$ erreichen die rotationsbeschichteten Solarzellen einen Wirkungsgrad von $\eta = 7,5\%$ bei einer Leerlaufspannung von $U_{OC} = 757 \text{ mV}$ und einem Füllfaktor von $FF = 70\%$. Das gewählte Absorbergemisch empfiehlt sich demzufolge für einen Herstellungsprozess an Luft, was eine wichtige Voraussetzung für einen industriellen Druckprozess ist. Um einen solchen Druckprozess im Labormaßstab zu imitieren und die prinzipielle Möglichkeit zu untersuchen, Bauteilarchitekturen auf skalierbare Prozesse zu übertragen, wird die Rotationsbeschichtung durch einen Rakelprozess ersetzt. Bei entsprechenden Referenzbauteilen werden die Elektrontransport- und die Absorberschicht an Luft gerakelt. Die photoaktive Fläche der Referenzsolarzellen beträgt nun $1,1 \text{ cm}^2$. Wird eine Solarzellenfläche von 1 cm^2 überschritten, gilt dies üblicherweise als Indiz für die allgemeine Skalierbarkeit der Prozesse. [18, 189, 190] Durch den Übergang zum Rakelprozess und auf die zehn mal größere photoaktive Fläche büßt die Referenzsolarzelle im Vergleich zu seinem rotationsbeschichteten

Pendant an Leerlaufspannung und Füllfaktor ein. Diese Verluste sind vermutlich, genauso wie die leicht erhöhte Kurzschlussstromdichte, auf einen durch Defekte in der großen Fläche verursachten niedrigeren Parallelwiderstand und auf höhere Leitungsverluste in den Elektroden zurückzuführen. Die gerakelte Referenzsolarzelle erreicht einen Wirkungsgrad von $\eta = 6,0\%$ ($U_{OC} = 689\text{ mV}$, $j_{SC} = 14,8\text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 59\%$). Von diesem Referenzbauteil ausgehend werden im Folgenden die Elektroden durch druckbare Alternativen ersetzt.

6.2 Semitransparente Bauteile mit druckbarer oberer Elektrode

Semitransparente photovoltaische Bauteile basieren auf der Nutzung zweier semitransparenter Elektroden. Da in der organischen Photovoltaik photoaktive Halbleiter und Anpassungsschichten mit Schichtdicken im Submikrometerbereich ebenfalls eine semitransparente Erscheinung haben, sind alle Voraussetzungen für semitransparente Bauteile gegeben, sofern diese auf ebenfalls semitransparenten Substraten hergestellt werden. Ausgehend von den in Kapitel 6.1 vorgestellten Referenzbauteilen, muss die obere opake Silberelektrode durch eine semitransparente Alternative ersetzt werden. Prinzipiell ließe sich die Semitransparenz der oberen Elektrode durch eine Verringerung der Schichtdicke des vakuumsublimierten Silbers um eine Größenordnung auf etwa 10 nm erreichen. [191] Diese Arbeit zielt jedoch darauf ab, den aufwändigen Vakuumprozess zu vermeiden und eine druckbare Elektrode zu etablieren. Als untere Elektrode kam zunächst das bewährte Indiumzinnoxid zum Einsatz, da es gute optoelektronische Eigenschaften und eine glatte Oberfläche bietet. Die Brüchigkeit des Indiums ist auf starren Substraten unerheblich.

6.2.1 Semitransparente Solarzellen mit druckbarer oberer Elektrode

Die in Abbildung 6.2 gezeigte Bauteilarchitektur semitransparenter Solarzellen unterscheidet sich von den Referenzsolarzellen aus Kapitel 6.1 lediglich in der Wahl der oberen Elektrode. Sowohl die MoO_x -Lochtransportschicht als auch die Silberelektrode werden durch eine einzelne Schicht aus leitfähigem PEDOT:PSS mit darin dispergierten Silber-Nanodrähten (kommerzieller Name HY E) ersetzt. Die Doppelfunktion als Lochtransportschicht und Elektrode wird durch die hohe Austrittsarbeit des PEDOT:PSS von 5,1 eV [41, 42] bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit von $395\text{ kS m}^{-1} \pm 43\text{ kS m}^{-1}$ (vgl. Kapitel 5.2.4) dieses Materialsystems möglich. Die Energieniveaus der einzelnen Schichten sind in Abbildung 6.2 b illustriert. Den Analysen aus Kapitel 5.2.4 zufolge, bietet eine 150 nm dicke HY E-Schicht einen ausreichend guten Kompromiss aus Transmission und Flächenwiderstand. Die guten Benetzungseigenschaften dieser Elektrode erlauben zudem die Herstellung 1 cm^2 großer Solarzellen mit einem Rakelprozess. Das vorgestellte Bauteil wurde in ambienter Atmosphäre hergestellt. Bei einer Tageslichttrans-

mission des gesamten Bauteils von 28% wird ein Wirkungsgrad von $\eta = 3,8\%$ erreicht. Die Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 10,6 \text{ mA cm}^{-2}$ ist um genau den der Transmission entsprechenden Faktor von 28% im Vergleich zum opaken Bauteil mit Silberelektrode verringert. Der ebenfalls geringere Füllfaktor von $FF = 50\%$ ist dem höheren Flächenwiderstand des HY E und dem dadurch gestiegenem Serienwiderstand im Vergleich zu opakem Silber geschuldet. Nur die Leerlaufspannung ist um 20 mV auf 720 mV gestiegen.

Bei Beleuchtung der Solarzelle durch die obere HY E-Elektrode verringert sich die Kurzschlussstromdichte aufgrund geringerer Transmission und höherer Lichtstreuung der lichtzugewandten Elektrode auf $j_{SC} = 8,9 \text{ mA cm}^{-2}$. Bei ansonsten gleichen elektrischen Kennwerten und gleicher Transmission ergibt sich ein Wirkungsgrad von $\eta = 3,3\%$. Die $j-U$ -Kennlinien des semitransparenten Bauteils für beide Beleuchtungsszenarien sowie des Referenzbauteils werden in Abbildung 6.2 c gezeigt. Trotz der leichten Einbußen im Wirkungsgrad, wenn die

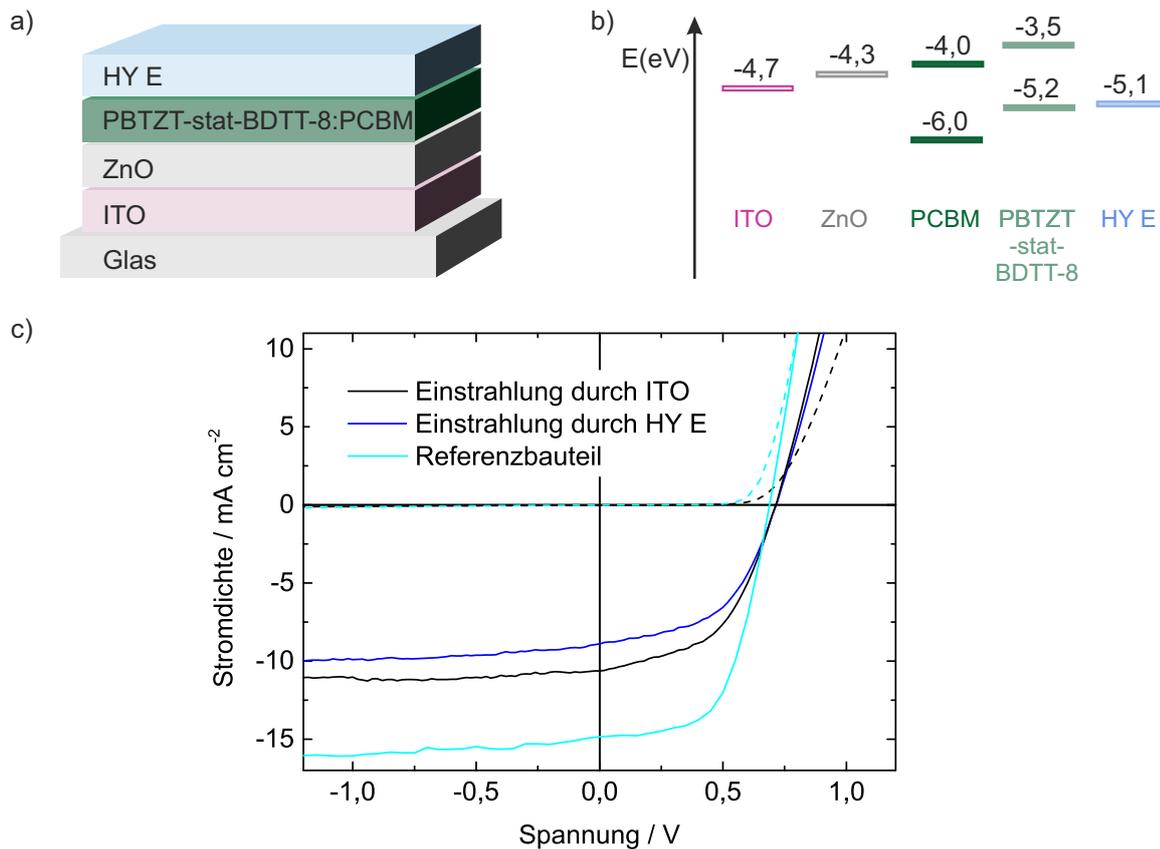


Abbildung 6.2: Semitransparente Solarzellen mit druckbarer oberer Elektrode: a) Schichtfolge der semitransparenten Bauteile. b) Energieniveaus der einzelnen Schichten. c) $j-U$ -Kennlinien der gerakelten Solarzellen mit druckbarer oberer Elektrode. Neben den Kennlinien des semitransparenten Bauteils für beide Einstrahlrichtungen wird die Kennlinie des opaken Referenzbauteils gezeigt. Die Dunkelkennlinien sind gestrichelt dargestellt.

Solarzelle durch die obere Elektrode beleuchtet wird, eignet sich diese Bauteilarchitektur für bifaziale – also von beiden Seiten lichtabsorbierende – Solarzellen mit breitem Einsatzfeld in Architektur, Mobilität und tragbaren Anwendungen. Würde die Schichtdicke der oberen Elektrode erhöht, wäre eine Steigerung des Wirkungsgrades aufgrund eines höheren Füllfaktors und einer höheren Kurzschlussstromdichte aber auf Kosten einer niedrigeren Transmission möglich und könnte für eine konkrete Anwendung eingestellt werden. Zur genaueren Erläuterung der Einstellbarkeit der HY E-Schichtdicke und entsprechender Auswirkungen auf die optoelektronischen Eigenschaften der druckbaren Elektrode sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.2.4 verwiesen.

6.2.2 Semitransparente Module mit druckbarer oberer Elektrode

Die im vorigen Kapitel vorgestellte Bauteilarchitektur eignet sich für Druckprozesse auf ITO-beschichteten Glassubstraten. Alle auf die untere Elektrode folgenden Schichten sind aus Lösungen prozessierbar. Die Skalierbarkeit der Solarzellen wurde bereits durch die Herstellung 1 cm^2 großer Solarzellen mit einem Rakelprozess gezeigt. Großflächige industrielle Herstellungsprozesse hätten allerdings zunächst zur Folge, dass für entsprechend große Bauteile die Solarzellenfläche vergrößert würde. Der Flächenwiderstand sowohl der ITO- als auch der HY E-Elektrode würden starken negativen Einfluss auf die elektrische Leistungsfähigkeit der Solarzelle haben, da der generierte Photostrom mit der Solarzellenfläche skaliert und hohe Leitungsverluste in den Elektroden verursachen würde.

Mit der Vergrößerung der photovoltaisch nutzbaren Fläche muss deshalb eine Verschaltung kleinerer Solarzellen zu Solarmodulen einhergehen, um den generierten Strom zu reduzieren und Verluste zu minimieren. Für diese Arbeit wurden entsprechende Module auf 41 cm^2 großen Substraten entwickelt. Die maximal realisierbare photoaktive Fläche der Module hängt von der Anzahl der verschalteten Solarzellen ab. Die Standardlayouts sehen vier bzw. acht Solarzellen mit einer gesamten photoaktiven Fläche von 24 cm^2 bzw. 20 cm^2 vor. Details zu den Modullayouts können im Anhang dieser Arbeit eingesehen werden.

Die j - U -Kennlinien in Abbildung 6.3 a geben die Entwicklungsschritte eines Optimierungsverfahrens wider. Ausgangspunkt der Optimierung war ein Solarmodul, in dem vier Solarzellen monolithisch verschaltet sind. Die in Tabelle 6.1 aufgelisteten Kennwerte des Solarmoduls stimmen mit den Werten der einzelnen Solarzelle derselben Bauteilarchitektur aus Abbildung 6.2 überein. Die Leerlaufspannung erhöht sich auf das Vierfache, während die Kurzschlussstromdichte entsprechend auf ein Viertel sinkt. Der Füllfaktor von $FF = 50\%$ des Solarmoduls entspricht genau dem Wert der einzelnen Solarzelle. Anschließend wurde die Anzahl der verschalteten Solarzellen auf acht erhöht. Aufgrund der niedrigeren Kurzschlussstromdichte steigt der Füllfaktor nun auf $FF = 62\%$ und übertrifft damit das Solarmodul mit vier Solarzellen

6 Druckbare Solarzellen auf starren Substraten

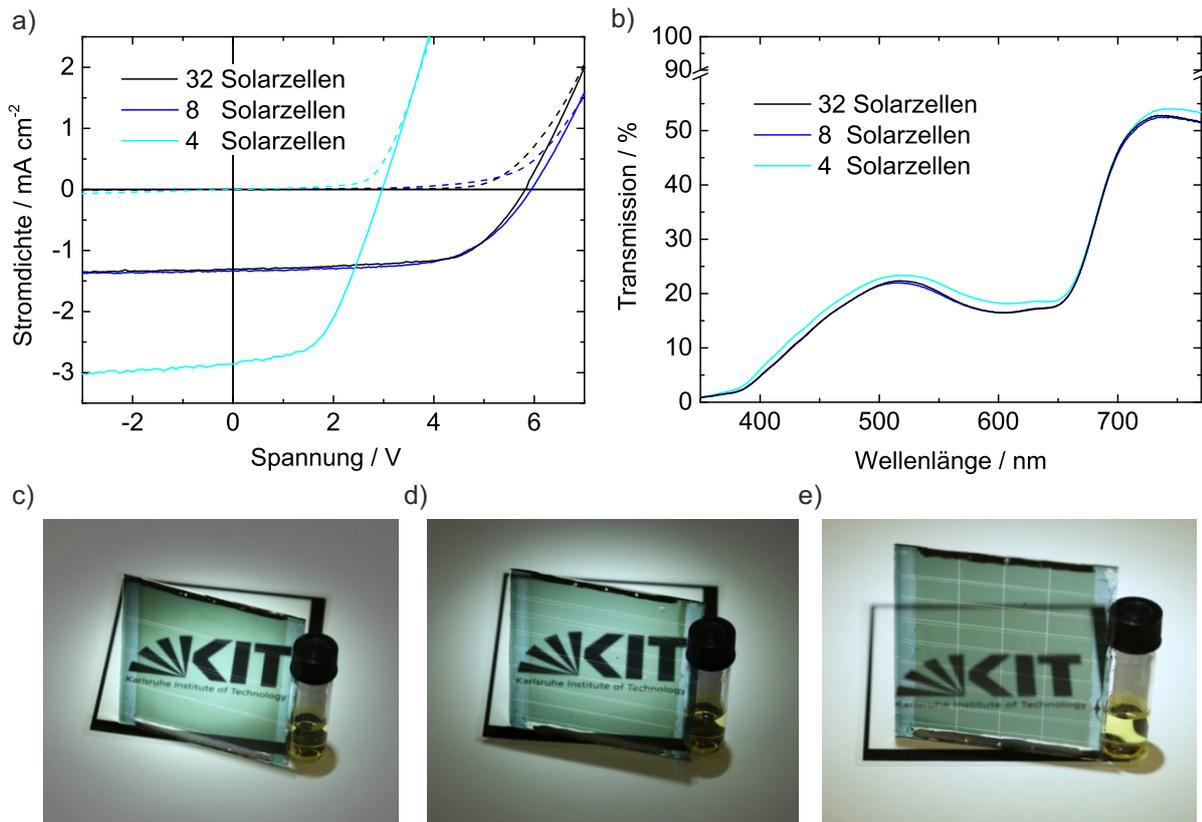


Abbildung 6.3: Semitransparente Solarmodule mit druckbarer oberer Elektrode: a) j - U -Kennlinien der Module, in denen unterschiedlich viele Solarzellen seriell bzw. parallel verschaltet sind. Die Dunkelkennlinien sind gestrichelt gezeichnet. b) Transmissionsspektren der semitransparenten Module. Die Tageslichttransmission beträgt ca. 20%. c) - e) Bilder der ca. 20 cm² großen Module.

deutlich. Die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte unterscheiden sich nicht exakt um ein ganzzahliges Vielfaches. Diese Diskrepanz ist zum einen auf prozessbedingte Abweichungen bei der Einstellung der Schichtdicken zurückzuführen. Zum anderen kommt es bei manueller Unterteilung der Einzelsolarzellen zu Abweichungen in den photoaktiven Flächen. Die kleinste der vier bzw. acht Solarzellen generiert den geringsten Photostrom und limitiert die Kurzschlussstromdichte des gesamten Bauteils. Abgesehen von diesen fertigungstechnischen Abweichungen ist die Breite der einzelnen Solarzellen durch das Layout vorgegeben. Im letzten Optimierungsschritt wurden acht monolithisch verschaltete Solarzellen durch Unterteilung der oberen Elektrode in Stromrichtung in vier parallele Modulstränge unterteilt, sodass das Solarmodul insgesamt 32 Solarzellen zählt. Dadurch wird vermutlich der Einfluss eines möglichen Schichtdickgradienten sowohl in der Absorberschicht als auch in der Elektrode vermindert. Ausgleichsströme senkrecht zur eigentlichen Stromrichtung werden verhindert und der Füllfaktor steigt nochmals um 3% (abs.) auf $FF = 65\%$. Schließlich gelang die Herstellung

Tabelle 6.1: Die Tabelle vergleicht semitransparente Module mit unterschiedlicher Anzahl an verschalteten Solarzellen hinsichtlich ihres geometrischen Füllfaktors GFF , ihrer Leerlaufspannung U_{OC} und ihrer Kurzschlussstromdichte j_{SC} , ihres Füllfaktors FF und ihres Wirkungsgrades η sowie ihrer Tageslichttransmission VLT .

# Solarzellen	Akt. Fläche	GFF	U_{OC}	j_{SC}	FF	η	VLT
4	24 cm ²	89%	2,94 V	2,8 mA cm ⁻²	50%	4,3%	21%
8	20 cm ²	74%	5,94 V	1,3 mA cm ⁻²	62%	4,9%	19%
32	20 cm ²	70%	5,82 V	1,3 mA cm ⁻²	65%	5,0%	19%

eines 20 cm² großen Solarmoduls mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 5,0\%$ bei gleichzeitiger Tageslichttransmission von $VLT = 19\%$. Das Transmissionsspektrum ist in Abbildung 6.3 b gezeigt und stimmt weitestgehend mit den Spektren der anderen Solarmodule überein. Die Entwicklungsschritte sind in den Abbildungen 6.3 c – e mit Bildern der Solarmodule festgehalten. Die Solarmodule wurden in inerter Atmosphäre hergestellt. Vorversuche hatten bereits gezeigt, dass es der Leistungsfähigkeit der Bauteile zuträglich ist, wenn diese nach der ersten Aufnahme einer j - U -Kennlinie unter dem Solarsimulator an Luft gebracht werden und anschließend nach wenigen Minuten wieder in inerter Atmosphäre vermessen werden. Der Kontakt mit Luftsauerstoff führt dabei im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors. Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit einer Solarzelle wurde schon bei gezielter Behandlung der PEDOT:PSS-Schicht mit Sauerstoffplasma gezeigt. [192] Die positive Auswirkung des Sauerstoffs könnte auf eine Modifikation des PEDOT:PSS zurückzuführen sein, die eine verbesserte Ladungsträgerextraktion zur Folge hat. Es sei aber darauf hingewiesen, dass organische Solarzellen mit ähnlicher Bauteilarchitektur bei längerem Kontakt mit Sauerstoff degradieren. [193] Um die Tauglichkeit der Modulherstellung zur Integration in einen kontinuierlichen Prozess zu verbessern, wurden die unteren ITO-Elektroden (P1) der Module mit einem Femtosekunden-Laser (Laserfluenz $F = 350 \text{ mJ cm}^{-2}$, Wellenlänge $\lambda = 750 \text{ nm}$, Pulsüberlappung $PO = 73\%$) strukturiert. Die in den Abbildungen 6.3 c – e sichtbaren Strukturierungslinien resultieren aus dem manuellen Kratzen (P2 und P3) mit einem Skalpell. In weiteren Optimierungsschritten könnte der manuelle Prozess durch einen Laserprozess ersetzt werden, sodass die monolithische Verschaltung dem menschlichen Auge verborgen bleibt und die Durchsicht nicht einschränkt. [194]

6.2.3 Anwendungsbeispiele

Semitransparente Solarzellen und Solarmodule eröffnen der Photovoltaik neue Anwendungsfelder. Flächen können genutzt werden, die mit herkömmlichen Technologien nicht erschließ-

a)



b)



Abbildung 6.4: Zwei Anwendungsbeispiele für die in Kapitel 6.2 vorgestellten semitransparenten Solarzellen: a) Solarhaus mit in die Glasfassade integrierten semitransparenten Solarmodulen. b) Solarbrillen: in Sonnenbrillen integrierte Solarzellen versorgen einen Mikroprozessor, Sensoren und Displays in den Bügeln.

bar sind. Die in diesem Kapitel vorgestellte Bauteilarchitektur auf Glassubstraten eignet sich beispielsweise für Glasfassaden in Wohn- und Bürogebäuden. In Abbildung 6.4 a wird die Integration von etwa 40 cm^2 großen Modulen, wie sie in Kapitel 6.2.2 vorgestellt werden, in das Modell eines Wohnhauses im Stil des Architekten Mies van der Rohe demonstriert. Die komplette Glasfront des Hauses wird durch die Beschichtung mit den Solarmodulen abgeschattet und dient gleichzeitig der Nutzung der Sonnenenergie.

Als Beispiel für die Nutzung der semitransparenten Solarzellen in mobilen Anwendungen wurden diese als beschichtete Brillengläser in Sonnenbrillen integriert. Die Trägerin oder der Träger der Solarbrille schaut somit durch die Solarzelle hindurch. Die gewonnene elektrische Energie wird genutzt, um Elektronik und Displays in den Brillenbügeln zu betreiben. Die Bauteilarchitektur unterscheidet sich von der in Abbildung 6.2 a gezeigten Version dadurch, dass zwar ein vergleichbares PEDOT:PSS-Derivat, jedoch ohne dispergierte Silbernanodrähte, verwendet wurde. Die Verträglichkeit des HY E mit dem verwendeten Verkapselungskleber war zum Zeitpunkt der Brillenherstellung noch nicht ausreichend untersucht. Die Solarbrillen zeichnen sich durch gutes Schwachlichtverhalten und große Variabilität in der Färbung der Gläser aus. [16] Beide Demonstratoren wurden auf der Hannovermesse 2016 vorgestellt.

6.3 Vollständig druckbare Bauteile

Während im vorigen Kapitel 6.2 organische Solarzellen und Solarmodule vorgestellt wurden, die sich bei Bereitstellung einer leitfähigen und semitransparenten Elektrode auf Glas für einen großflächigen Druckprozess eignen, widmet sich dieses Kapitel der Entwicklung einer vollständig druckbaren Bauteilarchitektur auf Glassubstraten. Dazu werden zunächst Solarzellen

hergestellt und optimiert. Anschließend wird die Skalierbarkeit der Bauteile bei gleichzeitiger monolithischer Verschaltung einzelner Solarzellen zu Solarmodulen gezeigt.

6.3.1 Druckbare Solarzellen

Vollständig druckbare Solarzellen setzen die Druckbarkeit aller zur Bauteilarchitektur gehörenden Dünnschichten voraus. Insbesondere bezieht sich diese Herausforderung auf die beiden Elektroden. Die in Abbildung 6.5 a illustrierte Bauteilarchitektur beinhaltet die bereits in Kapitel 6.2 vorgestellte obere Elektrode aus PEDOT:PSS mit darin dispergierten Silbernanodrähten (HY E). Als untere Elektrode kommt eine aus metallorganischer Dekompositionstinte hergestellte Silberschicht zum Einsatz, wie sie bereits in Kapitel 5.1 ausführlich charakterisiert wurde. Wird die Silberschicht mit ausreichend hoher Schichtdicke als opake Elektrode gestaltet, kehrt sich die übliche Einstrahlrichtung opaker Bauteile um. Die obere, substratferne HY E-Elektrode transmittiert nun das einfallende Licht zur Absorberschicht. Aus der Umkehrung der Einstrahlrichtung ergibt sich theoretisch die Möglichkeit zur additiven Fertigung eines Bauteils auf verschiedenen Substratarten, die lediglich die Bedingung einer sehr niedrigen Rauheit erfüllen müssen. Der für die hier vorgestellte Bauteilarchitektur verwendete Haftvermittler verbessert nicht nur die Benetzbarkeit des Substrats sondern kann bei entsprechend hoher Schichtdicke auch Inhomogenitäten der Substratoberfläche ausgleichen. Auf glatten Glassubstraten hingegen genügt eine 10 nm dicke Schicht des Haftvermittlers aus, um eine homogene Beschichtung mit der Silbertinte zu ermöglichen. Auf die Silberschicht folgt die bekannte Schichtfolge aus Zinkoxid, Absorberschicht und HY E-Elektrode. Die Energieniveaus der Materialien sind in Abbildung 6.5 b illustriert. Alle Schichten – die Luftstabilität des Absorbers vorausgesetzt – können sukzessiv an Luft gerakelt werden. Das Absorbergemisch PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM erfüllt diese Voraussetzung. Es wird im Folgenden zur Untersuchung der

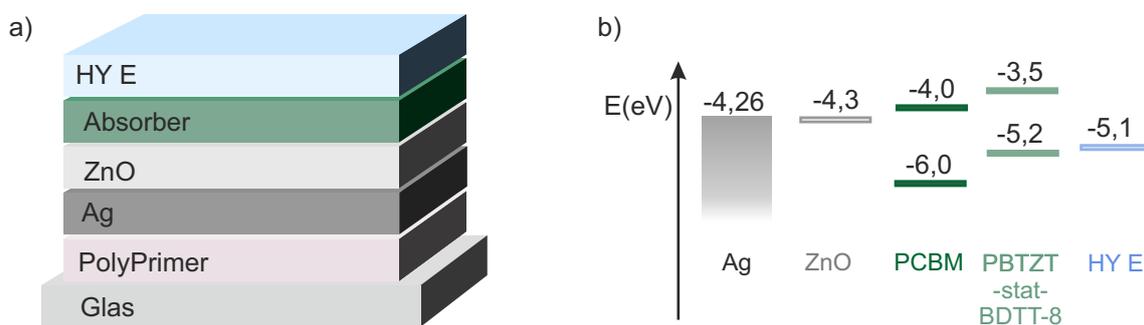


Abbildung 6.5: Opake, vollständig druckbare Solarzellen auf Glassubstraten. a) Bauteilarchitektur mit Einstrahlrichtung durch die obere, substratferne Elektrode. b) Energieschema der Schichtfolge.

Auswirkung der Elektrodenschichtdicken sowie des Einflusses der Messmethodik unter dem Solarsimulator auf die Leistungsfähigkeit der Solarzellen genutzt.

In Abbildung 6.6 a zeigt die blaue gestrichelte j - U -Kennlinie das Ergebnis der ersten Messung einer Solarzelle unter dem Solarsimulator. Die Kennlinie folgt einer Geraden, die zunächst auf sehr mangelhafte photovoltaische Aktivität schließen lässt. Das Bauteil ist quasi kurzgeschlossen. Dieses Verhalten wird bei allen in dieser Arbeit vorgestellten vollständig flüssig prozessierten Bauteilen beobachtet. Die Gründe für einen Kurzschluss sind vielfältig: direkter Kontakt von oberer und unterer Elektrode in den Randbereichen, Defekte in der Elektronentransportschicht oder in der Absorberschicht und bei der Herstellung eingeschlossene Partikel in den funktionalen Schichten. [195] Jedoch wurde beobachtet, dass nach Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung, die dem Betrage nach einem Wert der bis zu zehnfachen erwarteten Leerlaufspannung entspricht, die anschließend aufgenommene j - U -Kennlinie der typischen Diodenform folgt. Von diesem Verhalten wurde bereits in der Literatur berichtet. [195, 196] Larsen-Olsen et al. schlagen vor, dass die Grenzfläche zwischen Absorberschicht und PEDOT:PSS-Elektrode durch eine elektrochemische Reaktion modifiziert wird. Die Dotierung des PEDOT:PSS würde aufgehoben, sodass ein effizienter, Löcher selektierender und den Elektronenfluss blockierender Kontakt entsteht. [196] Galagan et al. weisen aber darauf hin, dass dieser Mechanismus noch nicht ausreichend erklärt ist. [195] Bei Bauteilen mit unterer ITO-Elektrode und oberer PEDOT:PSS-Elektrode (vgl. Kapitel 6.2) kann mehrmaliges Messen und Anlegen einer hohen Gegenspannung zwar zu einer geringen Effizienzsteigerung führen, ein anfänglicher Kurzschluss des Bauteil kann jedoch nicht beobachtet werden. Daher kann der Kurzschluss auch auf eine im Vergleich zum ITO rauere druckbare Elektrode zurückzuführen sein. Das Anlegen der Gegenspannung verursacht demnach einen entsprechend hohen Stromfluss durch leitfähige Pfade zwischen den Elektroden. Der hohe Wärmeeintrag „verbrennt“ dann diese Pfade (engl. *shunt burning*). Die leitenden Verbindungen zwischen den Elektroden werden dadurch unterbrochen und Leckströme unterbunden. Das Sperrverhalten der Solarzelle bei angelegter Gegenspannung wird so wieder hergestellt. Erst dann lassen sich weitere Eigenschaften der Solarzellen untersuchen.

Großen Einfluss haben die Schichtdicken der Elektroden auf die Leistungsfähigkeit eines Bauteils. Anhand der j - U -Kennlinien in Abbildung 6.6 a werden die Auswirkungen der Schichtdicke des HY E deutlich, wenn die Solarzelle durch diese Elektrode beleuchtet wird. Die Schichtdicke der opaken untere Silberelektrode beträgt 165 nm. Mit höherer Schichtdicke des HY E sinkt die Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 12,4 \text{ mA cm}^{-2}$ über $11,6 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $10,8 \text{ mA cm}^{-2}$ für HY E-Schichtdicken von 112 nm, 151 nm und 176 nm aufgrund der geringeren Transmission der semitransparenten Elektrode. Gleichzeitig sorgt ein geringerer Flächenwiderstand bei steigender Schichtdicke für höhere Füllfaktoren von $FF = 43\%$, 49% und 56% .

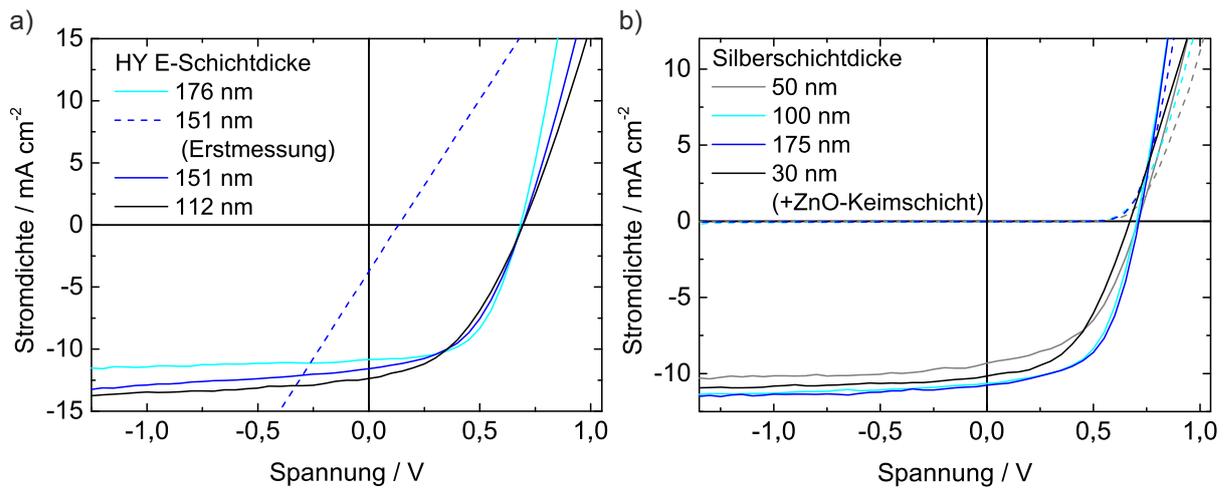


Abbildung 6.6: Einfluss der Elektrodenschichtdicken und der Messmethodik auf die Eigenschaften druckbarer opaker Solarzellen. a) j - U -Kennlinie eines kurzgeschlossenen Bauteils nach erstmaligem Messen (gestrichelte Linie). Nach Anlegen einer hohen Spannung in Sperrrichtung folgen die Kennlinien der erwarteten Diodenform. Mit höherer Schichtdicke der HY E-Elektrode sinkt die Kurzschlussstromdichte und der Füllfaktor steigt. b) Höhere Schichtdicken der Silberelektroden verringern den Flächenwiderstand und erhöhen den Füllfaktor. Ab einer Schichtdicke von 100 nm ist die Elektrode opak und die Kurzschlussstromdichte steigt nicht weiter. Eine ZnO-Keimschicht verbessert die Schichtbildung und fördert die Ladungsträgerextraktion. Die Dunkelkennlinien sind gestrichelt gezeichnet.

Die Auswirkungen der Schichtdicke der unteren Silberelektrode sind dem Einfluss der HY E-Elektrode ähnlich (Abbildung 6.6). Mit steigender Schichtdicke nimmt die Kurzschlussstromdichte unter Zunahme der Reflexivität der Elektrode zu. Allerdings wird schon ab einer Schichtdicke von 100 nm die maximale Opazität erreicht, sodass die Kurzschlussstromdichte bei noch höheren Schichtdicken nicht mehr zunimmt. Ebenso steigt der Füllfaktor nicht weiter an.

Für die Maximierung des Wirkungsgrades eines gesamten Bauteils müssen die Charakteristika beider Elektroden berücksichtigt werden. Bei semitransparenten Solarzellen dieser druckbaren Bauteilarchitektur, die auf dünnen Silberelektroden basiert, wird eine geringere Kurzschlussstromdichte, ein geringerer Füllfaktor und ein geringerer Wirkungsgrad zugunsten der Semitransparenz in Kauf genommen. Bei einer 30 nm dicken Silberelektrode auf einer ZnO-Keimschicht erreicht ein optimiertes Bauteil eine Tageslichttransmission von 12% und einen Wirkungsgrad von 3,3% ($j_{SC} = 10,2 \text{ mA cm}^{-2}$, $U_{OC} = 670 \text{ mV}$, $FF = 48\%$). Die Einstrahlung erfolgt wie bei opaken Bauteilen durch die obere HY E-Elektrode.

Die Transmission des semitransparenten Bauteils stimmt in etwa mit den Einbußen in der Kurzschlussstromdichte gegenüber dem optimierten opaken Bauteil überein, dessen j - U -Kennlinie in Abbildung 6.7 a gezeigt wird. Der Füllfaktor der ca. 1 cm^2 großen Solarzelle von $FF = 57\%$ fällt nur wenig geringer aus als für die Referenzsolarzelle aus Kapitel 6.1. Daraus lässt sich

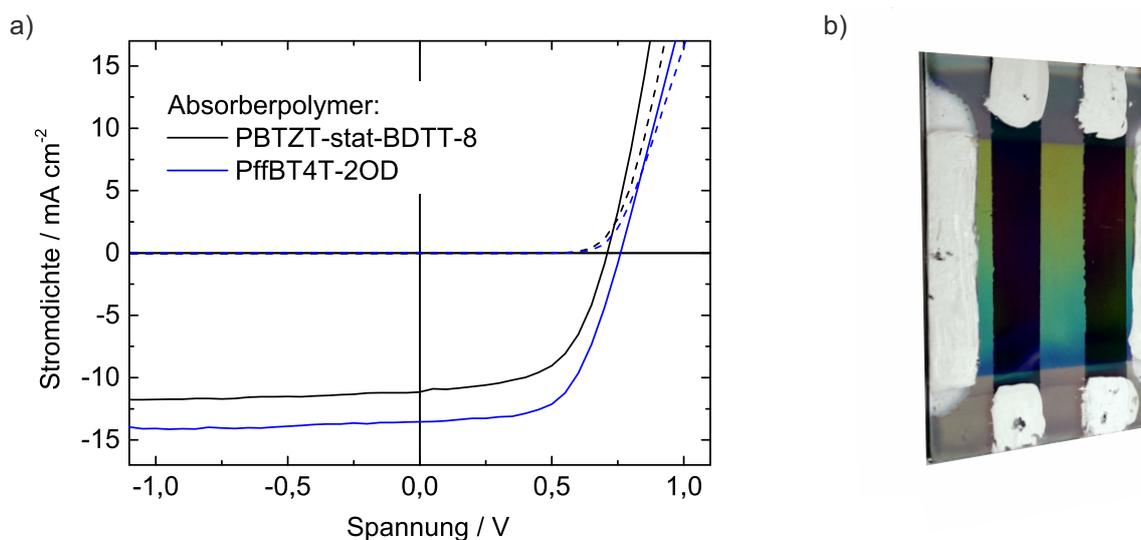


Abbildung 6.7: a) Optimierte j - U -Kennlinien für opake Solarzellen mit zwei verschiedenen Absorberschichten. Die Dunkelkennlinien sind gestrichelt gezeichnet. b) Bild eines beschichteten Glassubstrats mit zwei Solarzellen und mit Silberleitlack verstärkten Kontaktstellen.

schlussfolgern, dass die Flächenwiderstände der druckbaren Elektroden mit denen der Referenzelektroden übereinstimmen. Der niedrige Flächenwiderstand der HY E-Elektrode wird allerdings mit geringerer Transparenz erkauft, sodass die Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 11,1 \text{ mA cm}^{-2}$ um 25% gegenüber dem Wert des Referenzbauteils sinkt. Bei einer Leerlaufspannung von $U_{OC} = 710 \text{ mV}$ ergibt sich ein Wirkungsgrad der opaken druckbaren Solarzelle von $\eta = 4,5\%$.

Der Wirkungsgrad kann bei Verwendung eines effizienteren Absorberpolymers weiter gesteigert werden. Beispielhaft wurde dies mit dem Absorbergemisch PffBT4T-2OD:PC₆₁BM:PC₇₁BM demonstriert. Die beiden Halbleiter wurden im Verhältnis 1:1,14:0,06 in Xylol unter Zugabe von 2 Vol.% des Lösungsmitteladditivs *p*-Anisaldehyd bei einer Feststoffkonzentration von $19,8 \text{ mg ml}^{-1}$ gemischt. [46] Aufgrund der Sensibilität des Polymers gegenüber Luft, wurden die Absorberschicht und die obere Elektrode unter Schutzgasatmosphäre gerakelt. In dieser Bauteilkonfiguration kann bei einer Absorberschichtdicke von 350 nm ein Wirkungsgrad von bis zu $\eta = 6,2\%$ ($j_{SC} = 13,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $U_{OC} = 760 \text{ mV}$, $FF = 60\%$) erreicht werden.

In Abbildung 6.7 b) ist ein Bild zweier opaker, vollständig druckbarer Solarzellen auf einem $2,4 \text{ cm} \times 3,7 \text{ cm}$ großen Substrat zu sehen. In grünlicher und bläulicher Farbe ist die Absorberschicht auf der photolithographisch strukturierten Silberelektrode zu erkennen. Die oberen Elektroden wurden mithilfe eines Adhäsionsbandes auf die Solarzellenfläche von ca. 1 cm^2 begrenzt. Die Kontaktstellen sind jeweils mit Silberleitlack verstärkt.

6.3.2 Druckbare Solarmodule

Nach der Entwicklung einer funktionierenden druckbaren Bauteilarchitektur auf Glassubstraten wird in diesem Kapitel untersucht, inwieweit sich diese Architektur für eine monolithische Verschaltung mehrerer Solarzellen zu einem Solarmodul und für eine großflächige Beschichtung eignet. Die Herstellung der vorgestellten Solarmodule wurde unter Verwendung des luftstabilen Absorbergemisches PBTZT-stat-BDIT-8:techPCBM an Luft durchgeführt. Die Bauteilarchitektur ist in Abbildung 6.5 a dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 gezeigt, gelingt die Beschichtung eines $64 \text{ mm} \times 64 \text{ mm}$ großen Glassubstrats mit einer Silbertinte, wenn ein Haftvermittler verwendet wird. Diese Silberelektrode wurde mit dem Layout gemäß Abbildung 6.8 c photolithographisch strukturiert. Die dabei entstehenden Kannten bergen das Risiko, bei zu hoher Schichtdicke nicht von der Absorberschicht bedeckt zu werden und somit die obere Elektrode zu kontaktieren. Die Schichtdicke der Silberelektrode wird deshalb auf 165 nm und damit niedriger als die Absorberschichtdicke eingestellt. ZnO-Schicht und Absorber werden flächig auf die untere Elektrode gerakelt und anschließend mechanisch mit einem in Xylol getränkten Wischstäbchen strukturiert (Abbildung 6.8 d). Der Einsatz eines Skalpell würde die Silberschicht zu stark beschädigen. Die obere HY E-Elektrode ist mit ca. $0,8 \text{ mm}$ breiten Streifen eines Adhäsionsbandes strukturiert. Abbildung 6.8 b zeigt eine Mikroskopaufnahme der monolithischen Verbindung mit den drei Strukturierungslinien P1 bis P3. In der P2-Region werden HY E- und Silberelektrode kontaktiert. Die Gesamtbreite der photovoltaisch inaktiven Region beträgt ca. $2,5 \text{ mm}$. Vor der Vermessung eines Moduls müssen, wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben, zunächst an jede einzelne Solarzelle hohe Spannungen in Sperrrichtung angelegt werden, um das Sperrverhalten und die volle Funktionsfähigkeit der Solarzellen wieder herzustellen. Würde eine hohe Sperrspannung an das gesamte Bauteil angelegt, würde entweder eine bereits sperrende Solarzelle oder die erste aufgrund des Spannungsimpulses sperrende Solarzelle einen hohen Stromfluss durch die anderen Solarzellen verhindern. Die übrigen Solarzellen könnten somit nicht funktionalisiert werden. Abbildung 6.8 a zeigt die Kennlinien von Solarmodulen mit vier und acht Solarzellen. Die vollständige Addition der Leerlaufspannungen der Solarzellen zur GesamtLeerlaufspannung der Module bestätigt funktionierende monolithische Verbindungen der einzelnen Solarzellen. Auf einer photoaktiven Fläche von $19,7 \text{ cm}^2$ wird beim Modul mit acht Solarzellen ein maximaler Wirkungsgrad von $3,6\%$ ($j_{SC} = 1,28 \text{ mA cm}^{-2}$, $U_{OC} = 5,5 \text{ V}$, $FF = 51\%$) erreicht. Bei einer Flächenvergrößerung um den Faktor 18 liegt der Leistungsverlust im Vergleich zur Solarzelle aus dem vorigen Kapitel bei 20% . Das Bild eines Moduls in Abbildung 6.8 e illustriert das homogene Erscheinungsbild ohne störende Leiterbahnen.

Der optische Eindruck der Solarmodule wäre noch besser, wenn die Strukturierungslinien nicht

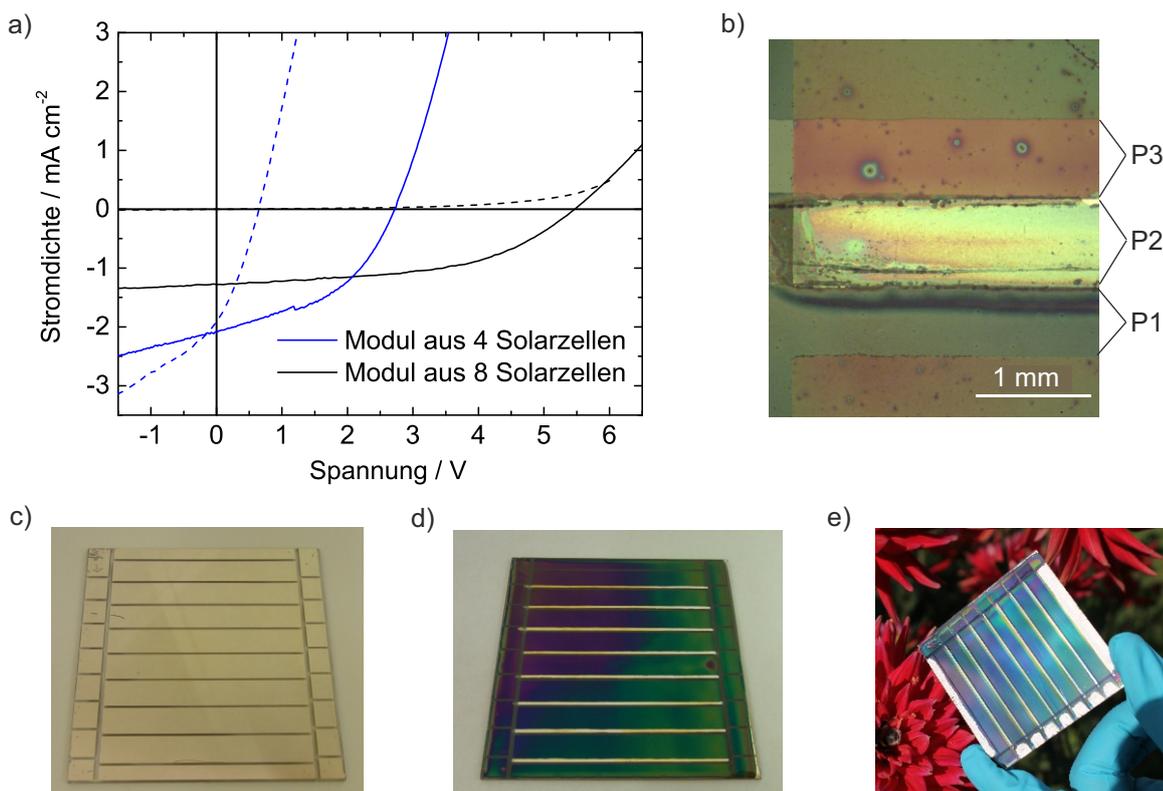


Abbildung 6.8: Druckbare Solarmodule auf Glassubstraten. a) $j-U$ -Kennlinien zweier Module mit vier und acht verschalteten Solarzellen. Die blaue gestrichelte Kennlinie beschreibt die Charakteristik einer einzelnen Solarzelle des 4er-Moduls. Die Leerlaufspannungen der einzelnen Solarzellen addieren sich zur GesamtLeerlaufspannung des Moduls. Die schwarze gestrichelte Kennlinie ist die Dunkelkennlinie des 8er-Moduls. b) Lichtmikroskopbild einer monolithischen Verschaltung zweier Solarzellen. c) Photolithographisch strukturierte Silberelektrode. d) Strukturierte Absorberschicht. e) Fertiggestelltes Solarmodul.

mehr oder kaum noch zu erkennen wären. In Zusammenarbeit mit J. Fragoso García wurden bereits Mini-Solarmodule hergestellt, deren monolithische Verbindungen ausschließlich mit einem Laserverfahren erzielt wurden. Der geometrische Füllfaktor dieser Module beträgt 99%. Die ca. $50\mu\text{m}$ breiten inaktiven Bereiche sind mit bloßem Auge kaum zu erkennen. Weitere Details sind J. Fragoso Garcías Doktorarbeit zu entnehmen. [197]

7 Druckbare Solarzellen auf mechanisch flexiblen Substraten

Die Erkenntnisse der beiden Kapitel 5 und 6 zu Elektrodensystemen und Bauteilarchitekturen für druckbare Solarzellen erlauben nun den nächsten Schritt hin zur Entwicklung druckbarer Solarzellen auf mechanisch flexiblen Substraten. Auch wenn teilweise Bauteilarchitekturen wie in den Kapiteln 7.1 und 7.4 von starren auf flexible Substrate übertragen werden können, wartet die Prozessierung auf biegbaren und damit dünnen Substraten mit einigen Herausforderungen auf. In den Kapiteln 7.2 und 7.3 werden Bauteilarchitekturen spezifisch für mechanisch flexible Substrate analysiert. Während für starre Substrate nur eine quasi-kontinuierliche industrielle Fertigung in Frage kommt, ermöglichen ab- und aufrollbare biegbare Substrate kontinuierliche Herstellungsprozesse. Die mechanische Belastbarkeit sowohl während solcher zukünftigen Druckprozesse als auch in der späteren Anwendung der Solarzellen wird in Kapitel 7.3.2 exemplarisch an einer semitransparenten Bauteilarchitektur getestet.

7.1 Referenzsolarzellen auf Indiumzinnoxid-Elektroden

Wie auch schon auf starren Glassubstraten wurde zunächst eine invertierte Bauteilarchitektur auf Basis einer Indiumzinnoxid- (ITO-) Elektrode mit einer vakuumsublimierten opaken oberen Gegenelektrode evaluiert. Als Substrat dient jetzt eine ITO-beschichtete Polyethylenterephthalat- (PET-) Folie mit einer Dicke von 140 μm . Darauf folgt eine nanopartikuläre Zinkoxid- (ZnO -) Schicht als Elektronentransportschicht und die bereits im vorigen Kapitel erwähnte Absorberschicht aus PBTZT-stat-BDIT-8 und techPCBM (gelöst im Verhältnis 1:3 in Xylol unter Zugabe von 2 Vol.% des Lösungsmitteladditivs *p*-Anisaldehyd bei einer Gesamtkonzentration von 35 mg ml^{-1}). Die Bauteilarchitektur und das dazugehörige Energiediagramm sind in den Abbildungen 7.1 a und b illustriert. Trotz vergleichbarer optischer Eigenschaften, übersteigt der Flächenwiderstand der ITO-Schicht auf PET-Folie den Wert ITO-beschichteter Glassubstrate um etwa das Vierfache (vgl. Kapitel 2.3). Dementsprechend höher ist der Einfluss der Solarzellenfläche auf den Serienwiderstand und die Leistungsfähigkeit der Solarzelle zu erwarten. Daher wurden opake Referenzsolarzellen mit unterschiedlich großen photoaktiven Flächen hergestellt.

Im Hinblick auf spätere industrielle Druckprozesse für organische Solarzellen wurde die Herstellung der Referenzsolarzellen (die vakuumsublimierten Schichten ausgenommen) sowie aller

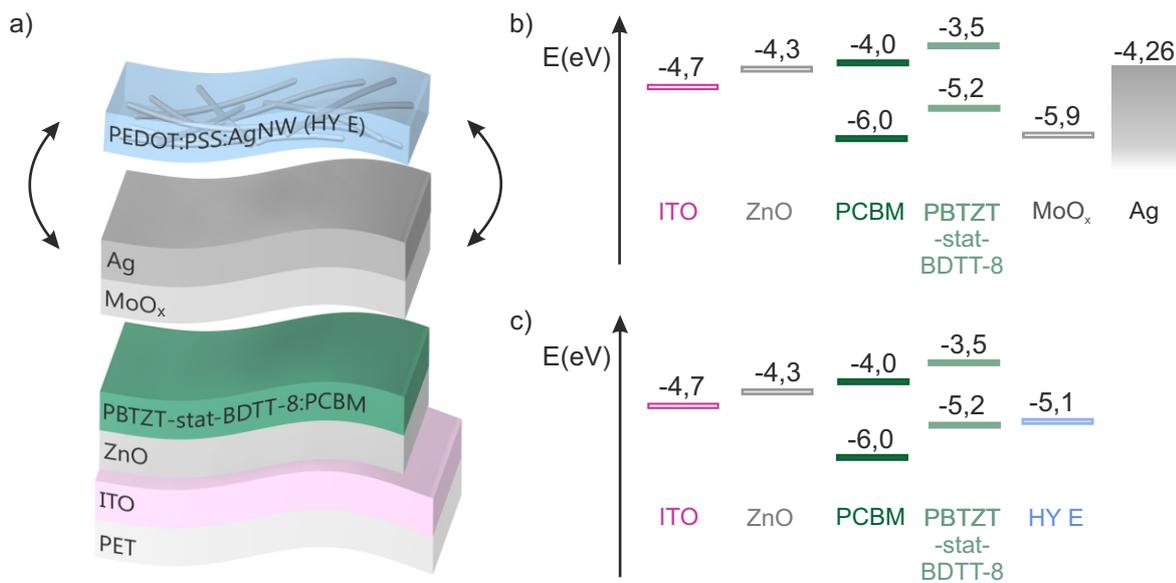


Abbildung 7.1: a) Bauteilarchitekturen der Solarzellen auf ITO-beschichteten PET-Folien mit opaker, aufgedampfter Silberelektrode und semitransparenter, druckbarer HY E-Elektrode. b) Energiediagramm für die opake Bauteilarchitektur. c) Energiediagramm der semitransparenten Solarzellen.

weiteren in Kapitel 7 vorgestellten Solarzellen und Solarmodule mit einer Rakel an Luft durchgeführt. Während die in einem zukünftigen Rolle-zu-Rolle-Prozess erforderliche Steifheit der Folie durch deren Spannung zustande kommt, werden die hier zu beschichtenden Folien einzeln auf Glasträgern fixiert. Details zu den Prozessparametern können dem Anhang entnommen werden. Während die Leerlaufspannung von $U_{OC} = 689 \text{ mV}$ für photoaktive Flächen von $0,3 \text{ cm}^2$, $0,5 \text{ cm}^2$ und 1 cm^2 unverändert bleibt, wird der verringerte Füllfaktor größerer Solarzellen in den j - U -Kennlinien in Abbildung 7.2 a deutlich. Der Füllfaktor sinkt von $FF = 58\%$ über 51% auf 48% bei 1 cm^2 photoaktiver Fläche. Der Füllfaktor der gleichgroßen Referenzsolarzelle auf einem Glassubstrat beträgt 59% (vgl. Kapitel 6.1). Mit einer etwas höheren Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 11,1 \text{ mA cm}^{-2}$ der Solarzelle mit der kleinsten Fläche verglichen mit den beiden anderen Solarzellen ($j_{SC} \approx 10,7 \text{ mA cm}^{-2}$) ergeben sich Wirkungsgrade von $\eta = 4,4\%$, $3,7\%$ und $3,5\%$ mit steigender photoaktiver Fläche.

Neben den Verlusten in der Leistungsfähigkeit der Solarzellen durch Vergrößerung der photoaktiven Fläche trägt auch die Brüchigkeit von ITO auf biegbaren Substraten zur fehlenden Relevanz der Referenz-Bauteilarchitektur in realen Anwendungen bei. Zur genaueren Untersuchung der Biegeermüdung ITO-basierter Solarzellen auf PET-Folie sei an dieser Stelle auf Kapitel 7.3.2 verwiesen. Allerdings eignet sich die Referenz-Bauteilarchitektur als Ausgangspunkt für die Entwicklung vollständig druckbarer Bauteilarchitekturen, da mit einer unteren

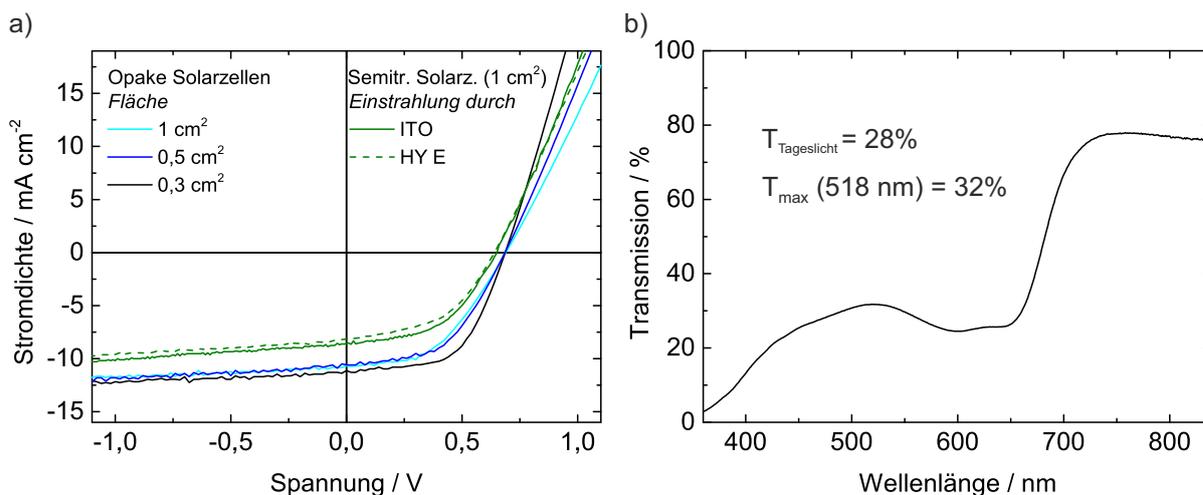


Abbildung 7.2: Solarzellen auf ITO-beschichteter PET-Folie. a) j - U -Kennlinien opaker Solarzellen mit vakuumsublimierter Silberelektrode bei unterschiedliche großen photoaktiven Flächen und j - U -Kennlinie einer semitransparenten Solarzelle mit druckbarer oberer HY E-Elektrode bei zwei verschiedenen Beleuchtungsszenarien. b) Transmissionsspektrum einer semitransparenten Solarzelle mit druckbarer oberer HY E-Elektrode.

ITO-Elektrode zunächst eine glatte Oberfläche geboten wird und in Kombination mit einer ZnO-Schicht die bereits bekannte Energieanpassung an die Absorberschicht gegeben ist.

Vor diesem Hintergrund werden zunächst die vakuumsublimierte obere Silberelektrode und die MoO_x -Lochtransportschicht – dargestellt in Abbildung 7.1 a – durch eine druckbare Elektrode ersetzt. Das in Kapitel 5.2.4 charakterisierte und in Kapitel 6 bereits in Bauteile integrierte Elektrodensystem aus PEDOT:PSS und Silbernanodrähten (HY E) eignet sich ebenso für Substrate auf mechanisch flexiblen Substraten. Durch die hohe Austrittsarbeit des HY E (Abbildung 7.1 c) und aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit übernimmt das Material sowohl die Funktion als Anpassungsschicht für die Löcherextraktion als auch die Funktion einer Elektrode. Durch das Ersetzen der opaken hochleitfähigen Silberelektrode durch eine ca. 150 nm dicke und dadurch semitransparente HY E-Elektrode wird die gesamte Solarzelle zu einem semitransparenten Bauteil, welches als Referenz für vollständig druckbare semitransparente Solarzellen dienen soll. Durch die Wahl der Dicke der HY E-Schicht können sowohl das Transmissionsverhalten als auch die elektrische Leistungsfähigkeit beeinflusst werden. Abbildungen 7.2 a und b zeigen die j - U -Kennlinien und das Transmissionsspektrum einer solchen semitransparenten Solarzelle mit einer Tageslichttransmission von 28%. Der transparente Eindruck der Solarzelle wird durch die maximale Transmission von 32% im für das Helligkeitsempfinden des menschlichen Auges relevanten Bereich zwischen 500 nm und 600 nm verstärkt. Durch die hohe Transmission sinkt aber entsprechend die Anzahl der absorbierten Photonen, sodass sich eine im Vergleich zur Referenzsolarzelle um ca. 28% reduzierte Kurzschlussstromdichte von $8,4 \text{ mA cm}^{-2}$ einstellt.

Trotz der für die Transparenz wichtige geringen HY E-Schichtdicke fällt der Flächenwiderstand gering genug aus, sodass der Füllfaktor von $FF = 49\%$ im Vergleich zum opaken Bauteil konstant bleibt. Insgesamt ergibt sich für das transparente Bauteil mit $U_{OC} = 650\text{ mV}$ ein Wirkungsgrad von $2,8\%$. Wie schon bei Bauteilen auf Glassubstraten beobachtet wurde, verringert sich die Kurzschlussstromdichte des bifazialen Bauteils bei Änderung der Einstrahlrichtung. Bei Beleuchtung der Solarzelle durch die obere HY E-Elektrode sinkt die Kurzschlussstromdichte aufgrund höherer Lichtstreuung und -absorption im Vergleich zum unteren optischen Fenster aus PET, ITO und ZnO um ca. 6% .

Die beiden folgenden Kapitel stellen nun Alternativen zur ITO-Elektrode vor, sodass druckbare, semitransparente und mechanisch flexible Solarzellen realisiert werden, die viele Vorteile der organischen Photovoltaik in einem Bauteil vereinen.

7.2 Solarzellen und -module auf PolyTC-Folie

Ausgehend von der Bauteilarchitektur semitransparenter Solarzellen aus dem vorigen Kapitel, muss nur die untere ITO-Elektrode ersetzt werden, um vollständig druckbare und semitransparente Solarzellen auf PET-Folie zu realisieren. Als druckbare, flächige Elektrode eignet sich vor allem leitfähiges PEDOT:PSS, wie es in den bereits diskutierten Bauteilarchitekturen als obere Elektrode verwendet wurde. Statt die Leitfähigkeit des PEDOT:PSS mit dispergierten Silbernanodrähten zu erhöhen, kann eine flächige PEDOT:PSS-Schicht alternativ mit einem feinen Silbergitter kombiniert werden. Die mit dem Silbergitter in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren bedruckte PET-Folie (kommerzieller Name: PolyTC, vgl. Kapitel 5.2.3) stand für diese Arbeit in verschiedenen Layouts zur Verfügung.

Als Zwischenschritt in der Entwicklung einer vollständig druckbaren Solarzelle wurde die Funktionstauglichkeit der PolyTC/PEDOT:PSS-Elektrode zuerst vom Einfluss einer weiteren druckbaren Elektrode entkoppelt. Gemäß der Bauteilarchitektur in Abbildung 7.3 a wurden zunächst opake Solarzellen mit vakuumsublimierter opaker Silberelektrode und MoO_x -Anpassungsschicht hergestellt, um diese beiden Schichten anschließend für druckbare Solarzellen durch eine HY E-Elektrode zu ersetzen. Aufgrund der ähnlichen Energieniveaus des HY E und des MoO_x wirkt sich der Austausch der oberen Elektroden kaum auf die Energieniveaus der Schichtfolge aus (Abbildungen 7.3 b und c). Die photoaktiven Flächen entsprechender Solarzellen gehen über die für die Hochskalierung kritische Fläche von 1 cm^2 hinaus. Die opake Variante zeichnet sich durch einen hohen Füllfaktor von $FF = 67\%$ aus, der auf den mit $22\ \Omega$ um ein Drittel geringeren Flächenwiderstand der Hybridelektrode im Vergleich zur ITO-Elektrode des Referenzbauteils zurückzuführen ist. Mit $j_{SC} = 10,2\text{ mA cm}^{-2}$ und $U_{OC} = 762\text{ mV}$ ergibt sich ein Wirkungsgrad von $\eta = 5,3\%$. Das semitransparente Pendant büßt bei einer Transmissi-

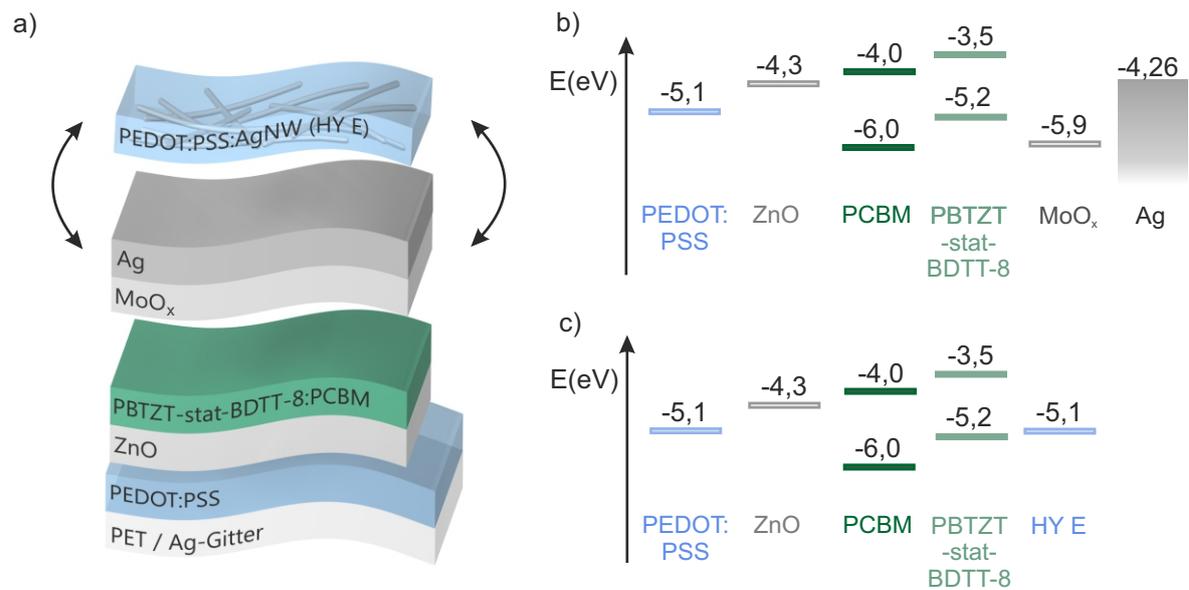


Abbildung 7.3: a) Bauteilarchitekturen der Solarzellen auf PolyTC-Folie mit opaker, aufgedampfter Silberelektrode und semitransparenter, druckbarer HY E-Elektrode. b) Energiediagramm der opaken Bauteilarchitektur. c) Energiediagramm der semitransparenten Bauteilarchitektur.

on von 25% im selben Maß an Kurzschlussstromdichte ein. Der Wirkungsgrad von $\eta = 2,6\%$ ($j_{SC} = 8,2 \text{ mA cm}^{-2}$, $U_{OC} = 678 \text{ mV}$, $FF = 46\%$) sinkt zwar stark gegenüber dem opaken Bauteil, liegt aber nur 7% (rel.) unter dem Wirkungsgrad des semitransparenten Referenzbauteils auf ITO-beschichteter PET-Folie. Die j - U -Kennlinien PolyTC-basierter Solarzellen werden in Abbildung 7.4 a gezeigt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Herstellungsprozess auf PET-Folien stärkeren Abweichungen unterworfen ist als auf Glassubstraten. Bei Transport, Aufbewahrung, Reinigung und Trocknung können Knicke und Kratzer auftreten. Bei der Fixierung der PET-Folien auf Glasträgern mithilfe einer dünnen hochsiedenden Lösungsmittelschicht lässt sich ohne Wissen über die genaue Gesamthöhe von Glasträger, Lösungsmittelschicht und Folie die Spalthöhe des Rakelapplikators nicht exakt einstellen. Die thermische Nachbehandlung der Schichten führt zu Blasenbildung unter der PET-Folie und dadurch zur Deformierung der Folie, welche sich wiederum auf weitere Schichten übertragen kann. Lokale Schichtdickengradienten oder sogar Kurzschlüsse können die Folge sein. Wie schon in Kapitel 6.3.1 für druckbare Solarzellen auf Glassubstraten beschrieben wurde, gilt auch für Bauteile auf PET-Folie, dass die Solarzellen durch Anlegen einer hohen Spannung zunächst funktionalisiert werden müssen. Die dabei auftretenden hohen Ströme führen durch den entstehenden Wärmeeintrag teilweise zum Schmelzen der PET-Folie und zur Zerstörung des gesamten Bauteils. In einem angestrebten kontinuierlichen Industrieprozess ließen sich einige angesprochene Prozessbedingungen besser

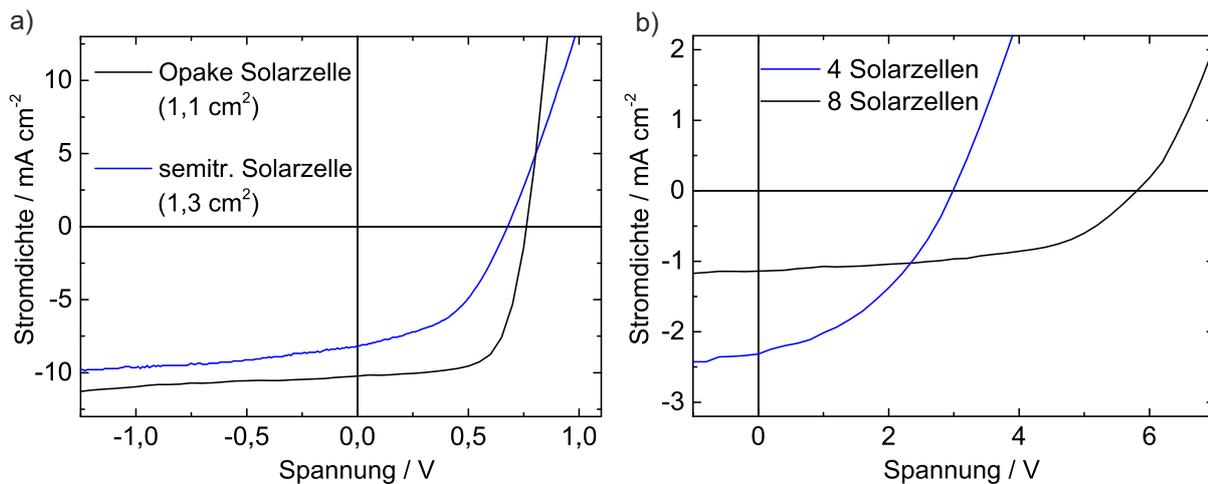


Abbildung 7.4: Solarzellen und Solarmodule auf PolyTC-Folie. a) j - U -Kennlinien einer opaken Solarzelle mit aufgedampfter Silberelektrode und einer vollständig druckbaren, semitransparenten Solarzelle mit oberer HY E-Elektrode. b) j - U -Kennlinien zweier opaker Solarmodule mit vakuumsublimierter Silberelektrode mit vier und acht Solarzellen (photoaktive Gesamtfläche $> 20 \text{ cm}^2$).

kontrollieren. Ein solcher industrieller Prozess würde allerdings auch mit einer Vergrößerung der Solarzellenfläche einhergehen. Die Verschaltung einzelner Solarzellen zu Solarmodulen würde dadurch unvermeidbar. Im Folgenden wird die allgemeine Skalierbarkeit der Prozesse auf PolyTC-Folien auf Flächen $> 20 \text{ cm}^2$ geprüft und die Realisierung einer monolithischen Verbindung zweier Solarzellen mittels Laserstrukturierung vorgestellt.

Die unterschiedlichen Layouts der PolyTC-Folie erlaubten die Herstellung von Solarmodulen mit vier oder acht Solarzellen mit photoaktiven Gesamtflächen von 24 cm^2 oder 20 cm^2 auf Substraten mit der Größe von jeweils $6,4 \text{ cm} \times 6,4 \text{ cm}$. Die PEDOT:PSS-Schicht, die das Silbergitter bedeckt, wurde entlang der vom Layout vorgegebenen gitterfreien Stellen mechanisch durch Kratzen mit einer Plastikpinzette abgetragen. Die Absorberschicht wurde ebenfalls mechanisch entfernt, ohne das darunter liegende Silbergitter zu beschädigen. Die obere Silberelektrode samt MoO_x wurden durch eine Schattenmaske hindurch vakuumsublimiert. Abbildung 7.4 b zeigt die j - U -Kennlinien zweier Solarmodule mit vier und acht Solarzellen, die beide jeweils die volle Leerlaufspannung als Summe der Leerlaufspannungen der einzelnen Solarzellen von jeweils knapp 3 V bzw. 6 V erreichen. Die geringere Kurzschlussstromdichte des 8er-Solarmoduls verringert die Leitungsverluste und ermöglicht so einen Füllfaktor von $FF = 53\%$, der den Füllfaktor des 4er-Moduls übersteigt ($FF = 40\%$, $\eta = 2,8\%$). Bei einer 18-fachen Vergrößerung der photoaktiven Gesamtfläche im Vergleich zur Solarzelle der selben Bauteilarchitektur verringert sich der Wirkungsgrad des 8er-Moduls ($\eta = 3,5\%$) um 34% (rel.). Nach der Realisierung und Charakterisierung der Solarzellen und Solarmodule auf Basis der

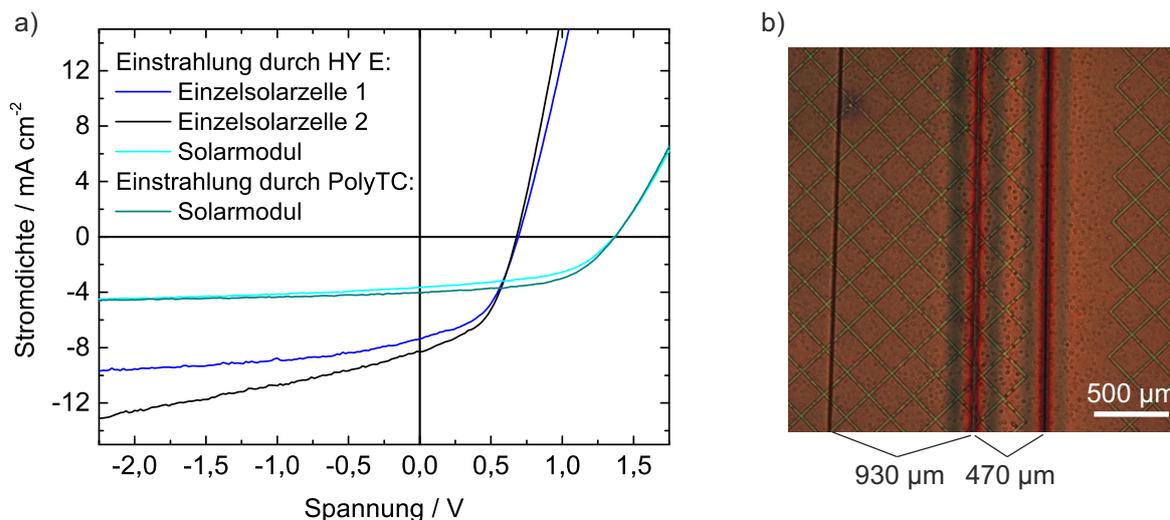


Abbildung 7.5: Semitransparente druckbare Solarmodule auf PolyTC-Folie. Die monolithische Verbindung wurde mit einem Laser realisiert. a) j - U -Kennlinien der beiden einzelnen Solarzellen und des Solarmoduls. b) Mikroskopaufnahme der Strukturierungslinien.

PolyTC-Folien auf großen Flächen empfiehlt sich die Hybridelektrode für den Einsatz in einem größer angelegten kontinuierlichen Prozess, sofern die bis dato mechanische Strukturierung durch einen Laserprozess ersetzt werden kann. Die Machbarkeitsstudie der Laser-basierten Strukturierung aller Schichten auf PolyTC-Folien wurde vor diesem Hintergrund in Zusammenarbeit mit J. Fragoso García durchgeführt. Für entsprechende Bauteile wurde die semitransparente Bauteilarchitektur mit oberer HY E-Elektrode auf einer Fläche von ca. $0,7 \text{ cm}^2$ gewählt. Die mit dem Laser fabrizierte Strukturierung der Schichten verbindet zwei Solarzellen zu einem Modul. Alle drei Strukturierungsprozesse (P1 bis P3) wurden bei derselben Wellenlänge von $\lambda = 600 \text{ nm}$ durchgeführt. Nur die Laserfluenz F und die Pulsüberlappung PO wurden jeweils anders gewählt (P1: $F = 100 \text{ mJ cm}^{-2}$, $PO = 98\%$; P2: $F = 30 \text{ mJ cm}^{-2}$, $PO = 70\%$; P3: $F = 30 \text{ mJ cm}^{-2}$, $PO = 94\%$). Abbildung 7.5 zeigt die j - U -Kennlinien der beiden einzelnen Solarzellen und des leistungsstärksten Solarmoduls der Versuchsreihe sowie eine Mikroskopaufnahme der Strukturierungslinien. Das unter dem Solarsimulator gemessene Modul weist die doppelte Leerlaufspannung der Einzelsolarzellen auf, was auf eine funktionierende monolithische Verbindung hindeutet. Der Füllfaktor der einzelnen Solarzellen von $FF = 48\%$ steigt im Solarmodul auf 53% bzw. 55% , wenn das Modul durch die PolyTC-Folie hindurch beleuchtet wird. Bei einer Transmission von 20% erreicht das Modul bei Beleuchtung durch die PolyTC-Folie einen Wirkungsgrad von $\eta = 3,0\%$ ($j_{\text{SC}} = 4,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $U_{\text{OC}} = 1,4 \text{ V}$). Die Strukturierungslinien liegen ca. $1,4 \text{ mm}$ auseinander. Bei einer Gesamtlänge des Moduls von 11 mm lässt sich der geometrische Füllfaktor zu 87% berechnen. Bei einer präziseren Ausrichtung des Lasers besteht die Möglichkeit, diesen Wert auf über 99% zu verbessern.

7.3 Robuste Solarzellen mit ästhetischem Anspruch

Der zukünftige Erfolg der organischen Photovoltaik wird von mehreren Faktoren abhängen. Eine Voraussetzung sind kontinuierliche Prozesse, die die Beschichtung mechanisch flexibler Substrate und in den Prozess integrierbare Strukturierungsschritte erlauben, sodass großflächige Solarmodule bei hohem Durchsatz hergestellt werden können. Im vorigen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass solche Prozesse inklusive der Laserstrukturierung prinzipiell möglich sind. Eine weitere Kostensenkung könnte durch Einsparungen beim Material erzielt werden. Nicht zuletzt muss ein Endprodukt die Akzeptanz beim Anwender finden, die auch durch die mechanische Robustheit und die ästhetische Erscheinung der Solarzellen beeinflusst werden wird. Wenn beispielsweise organische Solarzellen in Fensterfassaden integriert werden, darf die optische Wahrnehmung und Durchsicht nicht durch opake Leiterbahnen gestört sein. Mechanisch flexible Solarzellen für Outdoor-Anwendungen müssen auch starken mechanischen Belastungen standhalten.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitere semitransparente, druckbare Bauteilarchitektur entwickelt, die ohne sichtbare Leiterbahnen auskommt und kaum an Leistungsfähigkeit unter mechanischer Belastung verliert.

7.3.1 Herstellung und Optimierung

Die hier vorgestellte Bauteilarchitektur unterscheidet sich von der im vorigen Kapitel in der Wahl der unteren Elektrode. Die PolyTC-Hybridelektrode wird durch eine weitere HY E-Schicht auf einer PET-Folie ersetzt (Abbildung 7.6). Da die Silbernanodrähte im PEDOT:PSS im Gegensatz zum PolyTC-Silbergitter auch aus nächster Nähe nicht zu erkennen sind, erlaubt diese Bauteilarchitektur eine ungestörte Durchsicht. Die HY E-Elektrode wird in Kapitel 5.2.4 ausführlich charakterisiert. Bei Bereitstellung eines geeigneten Substrats reichen lediglich drei verschiedene Tinten aus, um die aus vier Schichten bestehende Bauteilarchitektur zu fertigen. Die Reduzierung auf nur drei Tinten könnte mit einer Ressourceneinsparung in Produktion, Logistik und Einkauf zu einer weiteren Kostensenkung beitragen. Die Substratfolie kann theoretisch auch frei gewählt werden, sofern eine gute Benetzbarkeit und eine glatte Oberfläche gegeben sind.

Alle Schichten wurden an Luft gerakelt, um spätere Druckprozesse bestmöglich zu imitieren. Allerdings muss die HY E-Schicht auf der PET-Folie zunächst geglättet werden, da herausstehende Nanodrähte oder Agglomerationen mit steigender Wahrscheinlichkeit bei größeren Elektrodenflächen zu einem Kurzschluss mit der Gegenelektrode führen können. Die Rasterkraftmikroskopaufnahme in Abbildung 7.7 a zeigt beispielhaft solche Unregelmäßigkeiten einer HY E-Schicht, die in ihrer Höhe eine Absorberschicht von ca. 250 nm deutlich übertreffen und

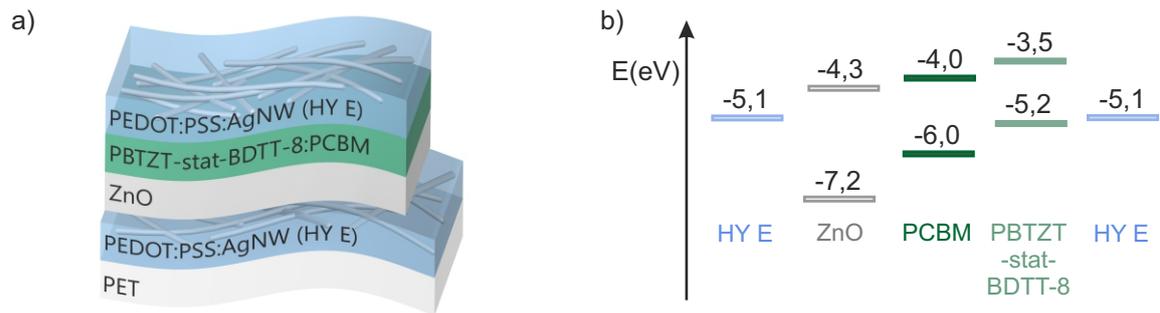


Abbildung 7.6: a) Bauteilarchitektur der Solarzellen mit oberer und unterer HY E-Elektrode. Die Solarzellen bestehen aus nur vier Schichten, die aus drei Tinten hergestellt werden. b) Energiediagramm der Solarzellen mit zwei HY E-Elektroden.

eine darauf prozessierte obere Elektrode kontaktieren würde. Die Agglomerate könnten bereits bei der Synthese der Nanodrähte entstehen oder auf Silbersulfatkristalle zurückzuführen sein. [188]. Die mittlere Rauheit in dem gezeigten Ausschnitt beträgt trotz der einzelnen Spitzen nur ca. 24 nm, was auf eine homogene Oberfläche abseits der Spitzen schließen lässt. Eine vom Hersteller empfohlene Filterung der HY E-Lösung (Porengröße 50 μm) wirkt sich nicht auf die Oberflächenbeschaffenheit der Schichten aus. Kleinere Porengrößen würden möglicherweise zu viele leitende Silbernanodrähte herausfiltern und die elektrischen Eigenschaften des Materialgemisches deutlich verschlechtern.

In dieser Arbeit wurde deshalb ein Prozess entwickelt, um die raue HY E-Schicht zu glätten und somit für den Einsatz als untere Elektrode zu präparieren. Eine möglichst einfache Ausführung des Glättungsprozesses sollte dabei die Übertragung auf eine großflächige industrielle Herstellung gewährleisten. Für diesen Zweck wurde das Nanoprägen (engl. *nanoimprinting*) adaptiert, das mit Hilfe von Wärme und Druck die von einem Stempel vorgegebenen Strukturen in Probenoberflächen prägen kann. Normalerweise findet dieses Verfahren Anwendung als Prozessschritt in der Nanoprägelithographie (engl. *nanoimprint lithography*), bei der nanoskopische Strukturen in polymerische Photolacke geprägt werden. [123] Der strukturierte Stempel wurde für diese Arbeit durch einen per se glatten Siliziumwafer ersetzt, um die gewünschte Glättung der Elektrode zu erzielen. Zur Verringerung der Oberflächenenergie des Wafers wurde dieser mit Hexamethyldisilazan beschichtet. Dadurch wurde das Trennen der geglätteten Schicht vom Siliziumwafer erleichtert und die Delamination vom Substrat verhindert. Zum Heißprägen wurde das CNI-Gerät (NIL Technology) genutzt, in welchem ein Silikonkissen den Druck zwischen Probe und Wafer aufbaut. Das Gerät eignet sich für nicht-kontinuierliche Prozesse mit Substraten bis zu einem Durchmesser von zehn Zentimetern. Die Einfachheit des Prozesses lässt eine einfache Übertragung auf ein kontinuierliches Rolle-zu-Rolle-Verfahren erwarten. [124]

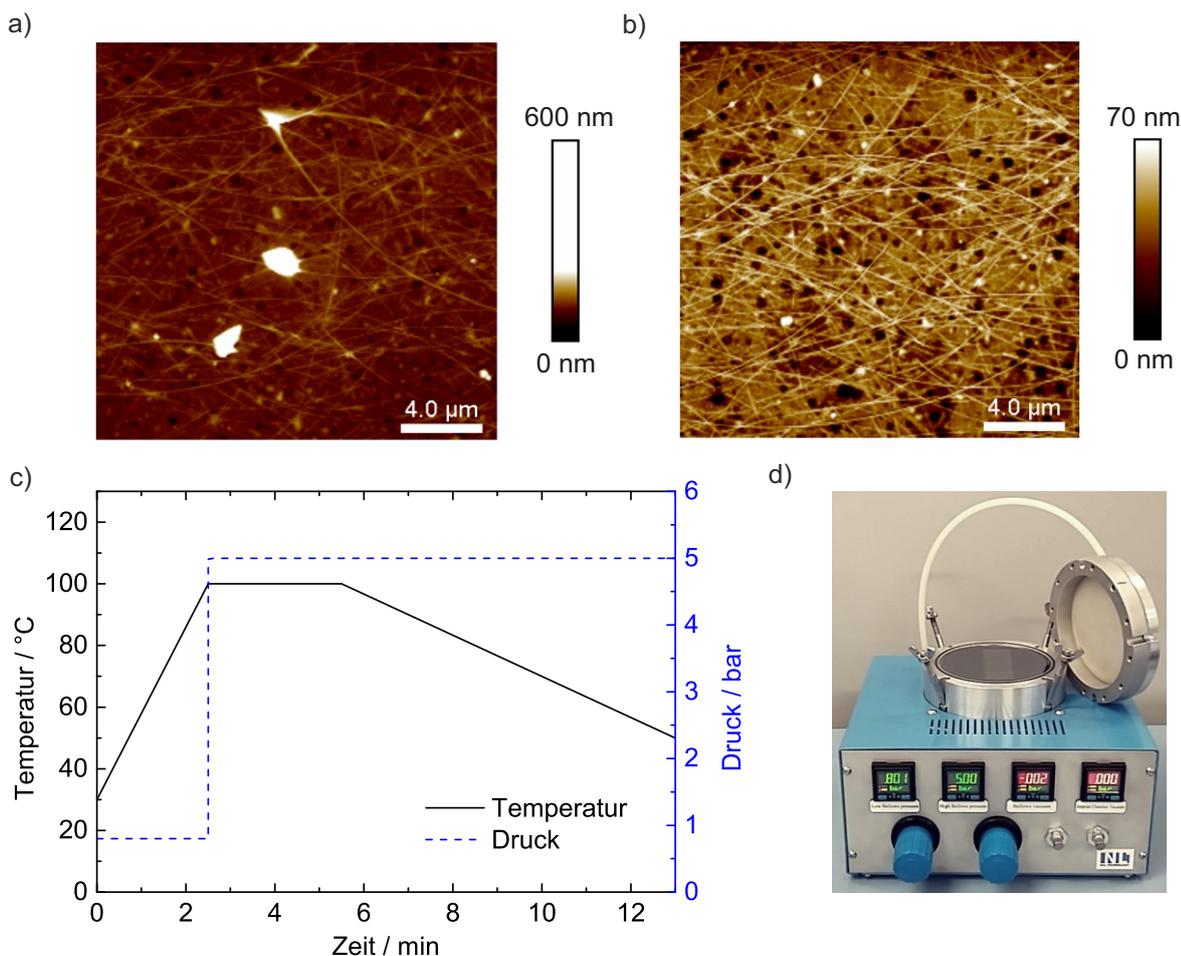


Abbildung 7.7: a) Rasterkraftmikroskopaufnahme einer unbehandelten HY E-Schicht. Einzelne herausstehende Nanodrähte oder Agglomerate führen zum Kurzschluss des Bauteils. b) Rasterkraftmikroskopaufnahme einer geglätteten HY E-Schicht. Die verringerte Rauheit verhindert den Kurzschluss mit der oberen Elektrode. c) Temperatur- und Druckverlauf bei einem Heißprägevorgang für HY E-Schichten. d) Abbildung des verwendeten Imprint-Tools für den Heißprägevorgang.

Die auf PET-Folie gerakelten Elektroden wurden somit auf Substratflächen von bis zu 18 cm² ausreichend geglättet, um als untere Elektrode in organischen Solarzellen verwendet zu werden. Die Rasterkraftmikroskopaufnahme in Abbildung 7.7 b zeigt die Topographie einer geglätteten HY E-Schicht. Abbildung 7.7 c beschreibt den experimentell ermittelten Verlauf von Temperatur und Druck, der einen reproduzierbaren Glättungsvorgang garantiert, ohne dabei die Schichten vom Substrat zu lösen oder zu beschädigen. Nach anfänglichem Aufheizen der zu glättenden Proben auf 100°C wird ein Druck von 5 bar angelegt bis die Temperatur nach langsamem Abkühlen wieder auf 50°C gesunken ist. Abbildung 7.7 d zeigt die verwendete Heißprägemaschine. Der Flächenwiderstand der geglätteten Schichten steigt im Mittel um ca.

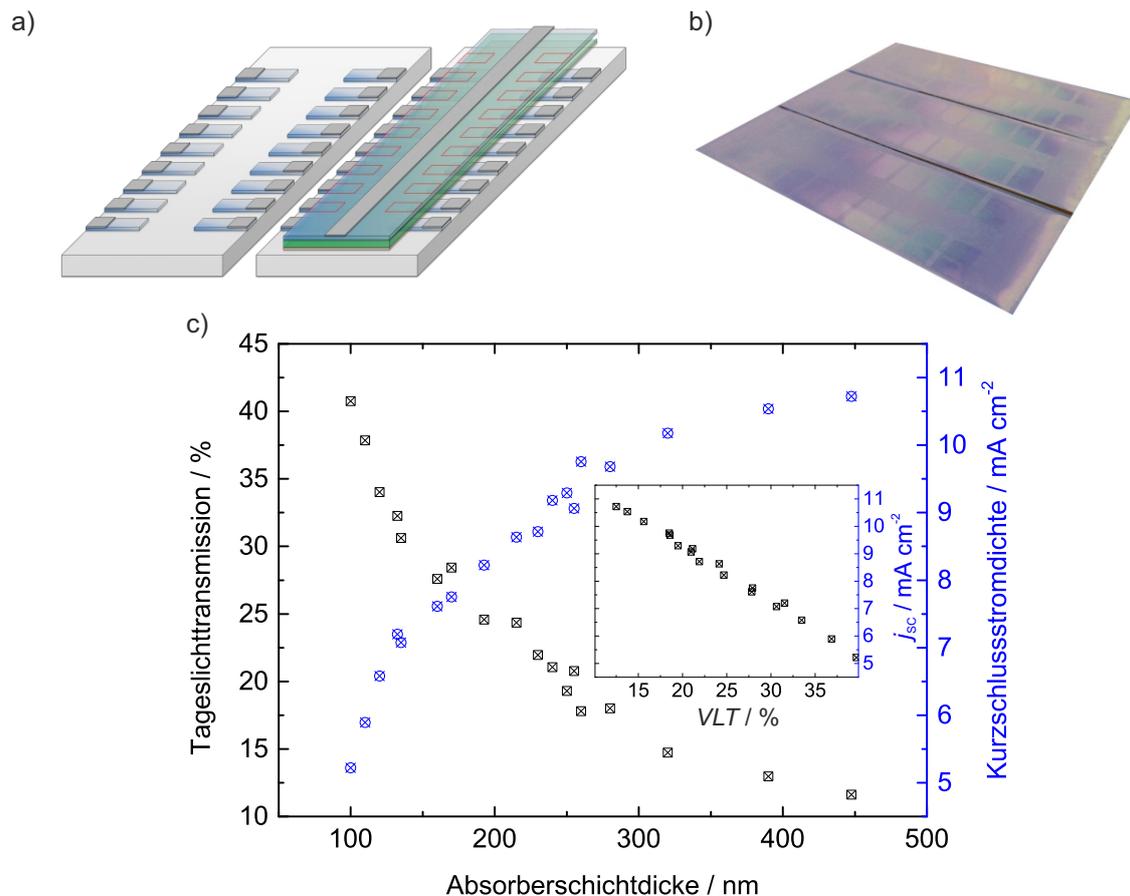


Abbildung 7.8: Einfluss der Absorberschichtdicke auf die Tageslichttransmission VLT und die Kurzschlussstromdichte j_{sc} . a) Layout für 18 Solarzellen auf einem Substrat, auf das eine keilförmige Absorberschicht gerakelt wird. b) Photo einer keilförmigen Absorberschicht. c) Verlauf von VLT und j_{sc} in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke. Kleine Graphik: Lineare Abnahme von j_{sc} mit steigender VLT der Bauteile.

7%, während sich die optischen Eigenschaften quasi nicht verändern.

Die Bauteilarchitektur bietet mit den beiden HY E-Elektroden die Möglichkeit, die Transparenz des Bauteils durch die Elektrodenschichtdicke einzustellen. Aber auch die Absorberschichtdicke beeinflusst die Transparenz und zusätzlich die Kurzschlussstromdichte. Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Absorberschichtdicken auf die Eigenschaften der Solarzellen wurden 18 Solarzellen auf einem einzigen $2,5 \text{ cm} \times 7,5 \text{ cm}$ großen Substrat hergestellt. In Abbildung 7.8 a ist das Layout schematisch dargestellt. Die in einem ersten Optimierungsschritt ermittelte Schichtdicke von 150 nm für HY E (vgl. Kapitel 5.2.4) wurde für die untere und die obere Elektrode eingestellt. Die untere HY E-Schicht wurde gemäß dem gezeigten Layout durch einen photolithographischen Prozess strukturiert und anschließend geglättet. Um den späteren elektrischen Kontakt zur unteren Elektrode zu verbessern, wurde auf die äußersten

Bereiche der Elektroden am Rand des Substrats ohne Einfluss auf die Bauteilarchitektur opakes Silber vakuumsublimiert. Nach der Beschichtung mit ZnO (35 nm) wurde die Absorberschicht in Keilform aufgetragen, um verschiedene Schichtdicken in den einzelnen Solarzellen zu realisieren. [143, 198] Dazu wurde die Rakelgeschwindigkeit entlang des Substrats von 70 mm s^{-1} auf 10 mm s^{-1} verringert. Je langsamer der Applikator bewegt wird, desto weniger Lösung wird aus dem Meniskus gerissen. Folglich werden dünnere Schichten gebildet. Es wurden Absorberschichtdicken zwischen 100 nm und 450 nm gemessen. Der Schichtdickegradient kann mit bloßem Auge anhand der auftretenden Interferenzen beobachtet werden (Abbildung 7.8 b). Die anschließend auf die Absorberschicht gerakelte obere HY E-Elektrode wurde durch Abziehen mit einem Adhäsionsband eingegrenzt, sodass sich durch Überschneidung mit der unteren Elektrode definierte Solarzellenflächen ergaben. Die Kontaktierung der oberen Elektrode wurde durch erneute Vakuumsublimation eines Silberstreifens entlang des Substrats ermöglicht. Im verwendeten Messhalter wurde dieser Silberstreifen an den kurzen Kanten des Substrats kontaktiert. Der steigende Abstand der Kontaktierung zu den Solarzellen in der Mitte des Substrats macht sich in einem steigenden Füllfaktor bemerkbar und erschwert einen Vergleich der Wirkungsgrade. Daher wurde nur die Kurzschlussstromdichte berücksichtigt. Nach Bestimmung der jeweiligen Schichtdicke und der Tageslichttransmission der einzelnen Solarzellen ergab sich die in Abbildung 7.8 c gezeigte Auftragung der Tageslichttransmission und der Kurzschlussstromdichte über der Absorberschichtdicke. Während die Tageslichttransmission mit höheren Schichtdicken auf bis zu 12% bei 450 nm Schichtdicke sinkt, steigt die Kurzschlussstromdichte auf $10,7 \text{ mA cm}^{-2}$ bei derselben Schichtdicke. Die kleine Graphik in der Abbildung erleichtert das Erkennen des linearen Zusammenhangs zwischen der Kurzschlussstromdichte und der Tageslichttransmission. Die Auftragungen erlauben das präzise Einstellen einer Absorberschichtdicke passend zur geforderten Anwendung der Solarzelle. Eine Schichtdicke von ca. 240 nm führt demnach zu einer Tageslichttransmission von etwas über 20%. Mit dieser Schichtdickenkonfiguration wurden Solarzellen mit einer photoaktiven Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$ hergestellt. Die Begrenzung der unteren HY E-Elektrode erfolgte hierbei durch eine teilweise Beschichtung des Substrats und somit zwangsläufig durch eine Strukturierungskante, wo die Beschichtung begann. Mit dieser Methode wird der kurze inhomogene Anfangsbereich, der beim Rakeln am Anfang der Beschichtung entsteht, zwar Teil der photoaktiven Fläche, aber ein aufwändiger lithographischer Prozess und mögliche Beschädigungen der Elektrode werden dadurch vermieden. Abbildung 7.9 a zeigt die j - U -Kennlinien einer solchen Solarzelle unter Beleuchtung durch die PET-Folie und untere HY E-Elektrode sowie durch die obere HY E-Elektrode. Bei einer Tageslichttransmission von 23% (Abbildung 7.9 b) erreichen die beiden besten Bauteile bei Einstrahlung durch die PET-Folie eine Leerlaufspannung von $U_{OC} = 730 \text{ mV}$, eine Kurzschlussstromdichte von $8,9 \text{ mA cm}^{-2}$ und einen Füllfaktor von $FF = 58\%$, was einem

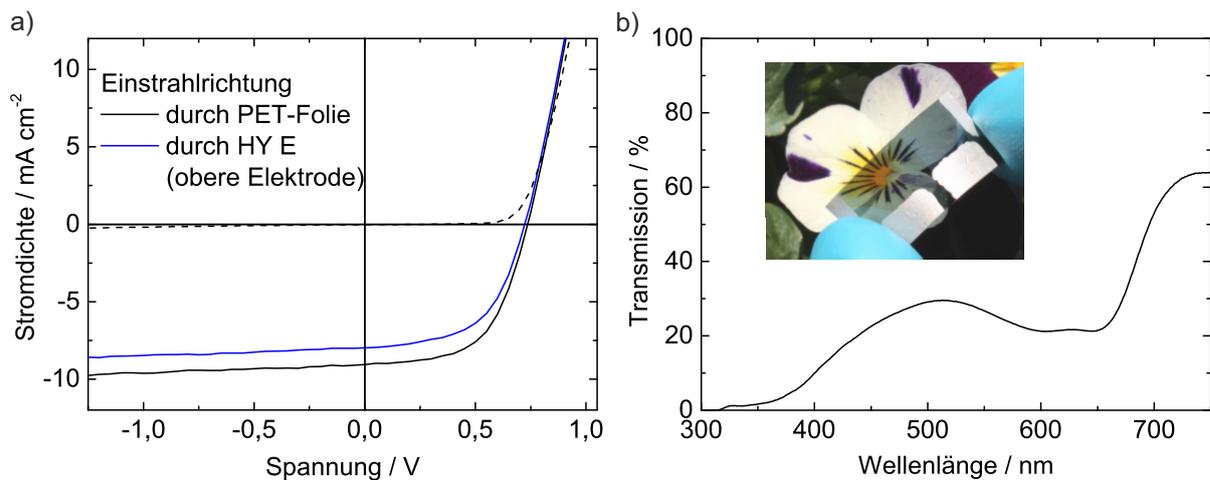


Abbildung 7.9: Vollständig druckbare, mechanisch flexible und semitransparente Solarzellen mit HY E als untere und obere Elektrode. a) j - U -Kennlinien für beide Einstrahlrichtungen. Die Dunkelkennlinie ist gestrichelt gekennzeichnet. b) Transmissionspektrum und Bild zweier Solarzellen auf einem PET-Substrat.

Wirkungsgrad von $\eta = 3,8\%$ entspricht. Bei Einstrahlung durch die obere Elektrode führen die Werte $U_{OC} = 730\text{mV}$, $j_{SC} = 7,9\text{mA cm}^{-2}$ und $FF = 53\%$ zu einem etwas geringeren Wirkungsgrad von $\eta = 3,1\%$. Der Unterschied in der Kurzschlussstromdichte von 11% (rel.) trotz identischer unterer und oberer Elektrode könnte auf unterschiedliche Verteilungen des optischen Feldes zurückzuführen sein. Ursache dafür sind unterschiedliche Interferenzmuster, die in beiden Beleuchtungsszenarien entstehen und die Generationsrate von Ladungsträgern in der Absorberschicht beeinflussen. [199] Die Unterschiede in den Interferenzmustern wiederum könnten von der Asymmetrie der Bauteilarchitektur verursacht werden, die durch die ZnO-Schicht zwischen unterer Elektrode und Absorberschicht entsteht.

Die Bauteile zeichnen sich aber nicht nur durch sehr gute optoelektronische Eigenschaften und ihren Rolle-zu-Rolle-kompatiblen Herstellungsprozess aus. Sie erfüllen zudem höchste Ansprüche einer homogenen, visuellen Wahrnehmung, die nicht durch opake Leiterbahnen gestört wird. Ein optischer Eindruck der semitransparenten Solarzelle kann in Abbildung 7.9 b gewonnen werden. Gerade für die Integration in Fenster oder Autodächer sollte die Wichtigkeit der ästhetischen Erscheinung der Solarzellen nicht unterschätzt werden. Es sei angemerkt, dass die hier vorgestellten Solarzellen mit einem Farbwiedergabeindex von 91 und einer Farbtemperatur von 6765 K (Distanz zum Weißpunkt im CIE-1960-Diagramm $DC = 0,017$) zusätzlich eine sehr gute Farbneutralität versprechen.

7.3.2 Untersuchung der Biegeermüdung

Die zu Beginn des Kapitels identifizierten Kriterien für eine hohe Akzeptanz organischer Solarzellen beinhalten neben dem ästhetischen optischen Eindruck eine mechanische Robustheit, die nicht nur während eines Rolle-zu-Rolle-Prozesses von Nöten ist, sondern auch bei Anwendungen für biegbare Bauteile, deren uneingeschränkte Leistungsfähigkeit unter mechanischer Belastung sicher gestellt werden muss. Obwohl Solarzellen mit zwei Elektroden aus Nano-drähten intuitiv zunächst eine hohe Anfälligkeit der Bauteile für Kurzschlüsse vermuten lassen, erwies sich die Bauteilarchitektur in Biegetests als sehr robust. Für diese Untersuchungen wurden neben vollständig druckbaren Solarzellen auf Flächen von $0,7 \text{ cm}^2$ auch Referenzbauteile mit ITO-Elektrode (vgl. Kapitel 7.1) auf Flächen von $1,1 \text{ cm}^2$ hergestellt. Die Solarzellen wurden nicht verkapselt und bei Messungen unter dem Solarsimulator stets durch die PET-Folie beleuchtet. Bei insgesamt sieben vollständig druckbaren Bauteilen mit zwei HY E-Elektroden wurde eine Leerlaufspannung von $U_{OC} = 0,70 \pm 0,01 \text{ V}$, eine Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 6,8 \pm 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, ein Füllfaktor von $FF = 56 \pm 2\%$ und ein Wirkungsgrad von $\eta = 2,6 \pm 0,2\%$ gemessen. Drei Referenzbauteile erreichten $U_{OC} = 0,70 \pm 0,00 \text{ V}$, $j_{SC} = 10,5 \pm 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 39 \pm 1\%$ und $\eta = 2,8 \pm 0,2\%$. Der geringe Füllfaktor der Referenzbauteile könnte in Kombination mit dem hohen Flächenwiderstand des ITOs auf die längliche Form der Solarzellen zurückzuführen sein, die einen Biegetest erst ermöglichen.

Zwei druckbare Bauteile und drei Referenzbauteile wurden manuell um einen Stab mit einem Biegeradius von $r_b = 5 \text{ mm}$ gebogen. Wie im Bild in Abbildung 7.10 b illustriert, wurden die Solarzelle so weit gebogen, bis sich die Unterseiten der Substrate berührten, und anschließend wieder entspannt. Dadurch wurde der direkte Kontakt mit dem Biegestab vermieden. Mikroskopisch betrachtet entspricht die Biegebeanspruchung auf der Substratoberseite einer lateralen Dehnung der Solarzellen. Der Biegevorgang wurde 1000 mal wiederholt. Zwischendurch wurden j - U -Kennlinien in regelmäßigen Abständen aufgenommen. Der Versuch wurde bei den Referenzbauteilen bereits nach 500 Biegezyklen abgebrochen, da die j - U -Kennlinien nur noch ohmsches Verhalten der Solarzellen und kaum photovoltaische Aktivität aufwiesen. Abbildung 7.10 a zeigt die Entwicklung normierten Kennwerte der Solarzellen mit zunehmender Anzahl der Biegezyklen. Während der Wirkungsgrad der Referenzsolarzellen nach wenigen Biegezyklen stark einbricht, bleibt die Leistungsfähigkeit der druckbaren Bauteile bis zu 700 Biegezyklen konstant. Selbst nach 1000 Biegezyklen betragen die relativen Verluste der Kurzschlussstromdichte und des Wirkungsgrades weniger als 10%. Die mangelhafte mechanische Robustheit der Solarzellen auf ITO-beschichteten PET-Folien kann mit der Brüchigkeit des ITO erklärt werden. Risse in der unteren Elektrode schränken den lateralen Ladungsträgertransport stark ein. Die übrigen fünf druckbaren Solarzellen wurden einem noch strikteren Biegetest un-

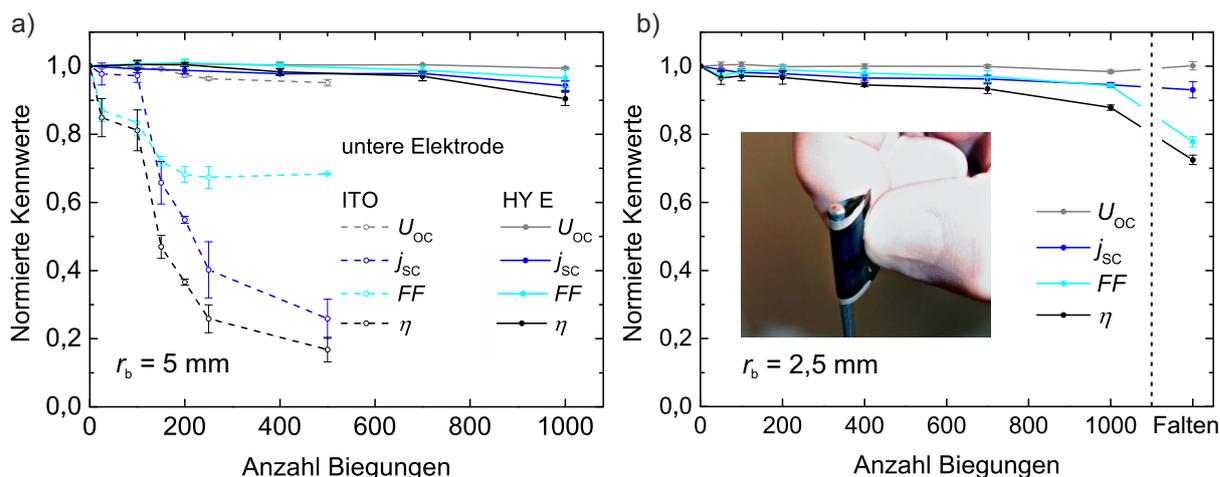


Abbildung 7.10: Untersuchung der mechanischen Stabilität druckbarer organischer Solarzellen. Als Referenzbauteile dienen ITO-basierte Solarzellen. a) Entwicklung der normierten Kennwerte der Solarzellen, wenn sie über eine Stab mit Biegeradius $r_b = 5$ mm gebogen werden. b) Entwicklung der normierten Kennwerte der Solarzellen für $r_b = 2,5$ mm und $r_b = 0$ mm (Falten). Das Bild zeigt einen typischen Biegevorgang.

terzogen. Der Biegeradius wurde auf $r_b = 2,5$ mm halbiert. Nach 1000 Biegezyklen verlor der Wirkungsgrad der Solarzellen nur ca. 12% (rel.) des anfänglichen Wirkungsgrades. Wenn sich die Anordnung der Nanodrähte in den Elektroden unter dem Biegen der Bauteile verändert hätte und Kurzschlüsse verursacht hätte, wäre die Auswirkung auf den Füllfaktor erheblich gewesen. Allerdings blieb der Füllfaktor mit 94% (rel.) des Ausgangswertes nach 1000 Biegezyklen fast unverändert. Daher ist anzunehmen, dass Kurzschlüsse nicht der ausschlaggebende Grund für die geringen Verluste der Leistungsfähigkeit sind. Auch nachdem die Solarzellen 20 mal geknickt wurden ($r_b = 0$ mm) und dabei unweigerlich berührt werden mussten, waren die Verluste in Füllfaktor und Wirkungsgrad nicht dramatisch. Im Vergleich dazu beträgt der Wirkungsgrad bei PolyTC-basierten Solarzellen schon nach 100 Biegezyklen lediglich nur 90% des Ausgangswertes. [46]

Die Bauteilarchitektur mit zwei HY E-Elektroden erfüllt somit wichtige Kriterien für organische Solarzellen, die zukünftig kostengünstig auf großen Flächen hergestellt werden können und hohen Ansprüchen an mechanische Stabilität und optischen Eindruck entsprechen.

7.4 Solarzellen und -module auf opaker Silberelektrode

Für opake druckbare Silberelektroden zeigte bereits F. Nickel eine ebenfalls unveränderte Funktionalität bei mechanischer Beanspruchung. [143] Vor diesem Hintergrund wurde die opake druckbare Bauteilarchitektur aus Kapitel 6.3 auf mechanisch flexible PET-Substrate übertragen. Die Bauteilarchitektur und das dazugehörige Energiediagramm werden in den Abbildun-

gen 7.11 a und b gezeigt. Anders als auf Glassubstraten wird auf PET kein Haftvermittler für die Silbertinte benötigt. Die weitere Schichtfolge und ihre Herstellungsprozesse entsprechen der Fertigung auf Glassubstraten. Mit der fast identischen Bauteilarchitektur können somit unterschiedliche Anwendungsgebiete für opake organische Solarzellen bedient werden. Abbildung 7.11 c zeigt die j - U -Kennlinie einer opaken druckbaren $1,1 \text{ cm}^2$ großen Solarzelle auf PET-Folie. Mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 4,1\%$ ($U_{OC} = 689 \text{ mV}$, $j_{SC} = 11,7 \text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 51\%$) sinkt die Leistungsfähigkeit der Solarzelle im Vergleich zum Bauteil auf einem Glassubstrat nur geringfügig.

Auch bei der Skalierung der Bauteile auf 20 cm^2 bei gleichzeitiger monolithischer Verschaltung von acht Solarzellen zu einem Solarmodul ergeben sich leichte Verluste in der Leistungsfähig-

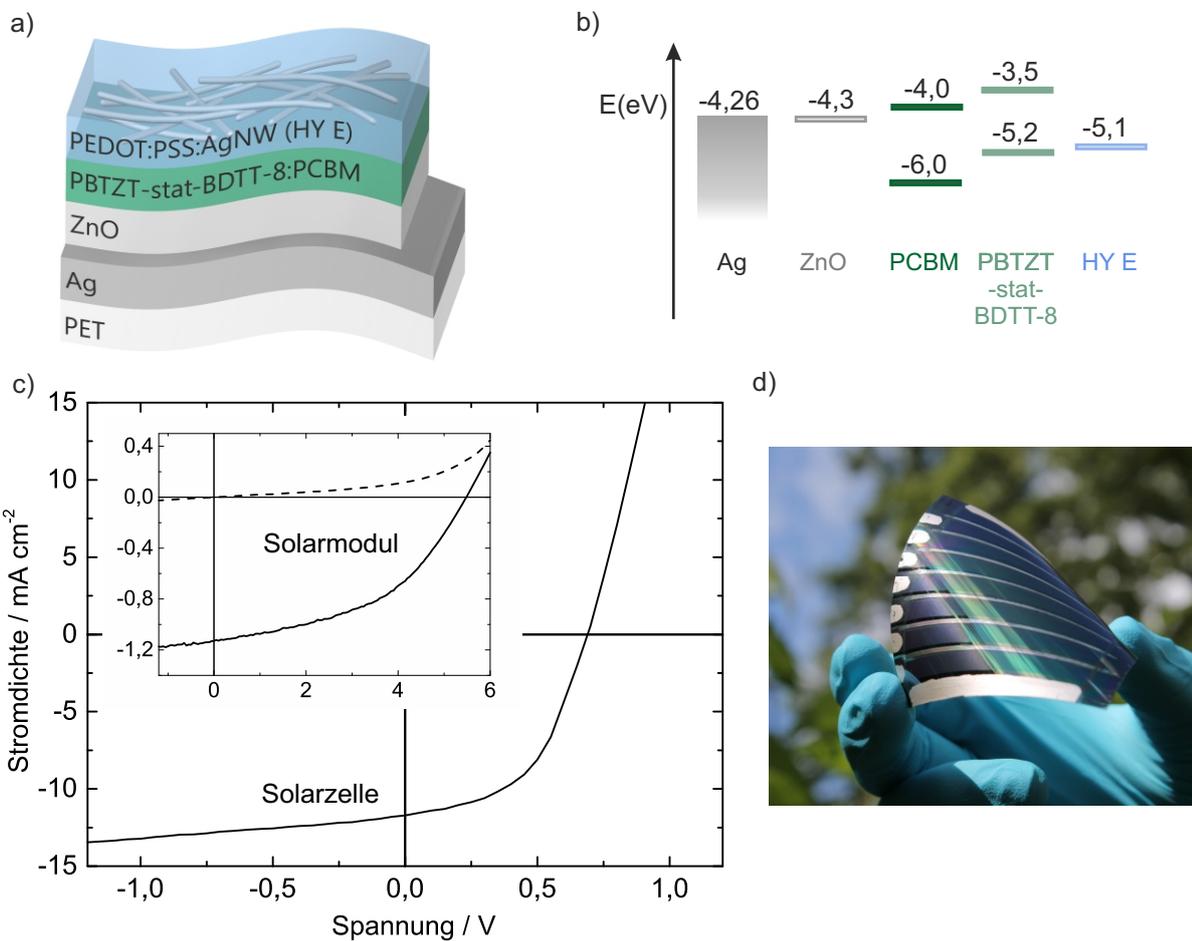


Abbildung 7.11: Druckbare opake Solarzellen und Solarmodule auf PET-Folie. a) Bauteilarchitektur mit opaker unteren Elektrode aus Silbertinte. b) Energiediagramm opaker druckbarer Bauteile. c) j - U -Kennlinien opaker druckbarer Solarzellen und Module (kleines Diagramm, Dunkelkennlinie gestrichelt). d) Photo eines opaken Solarmoduls mit acht verschalteten Solarzellen auf einer photoaktiven Gesamtfläche von 20 cm^2 .

keit im Vergleich zu seinem Pendant auf einem Glassubstrat (vgl. Kapitel 6.3.1). Abbildung 7.11 c zeigt die j - U -Kennlinie eines solchen Moduls mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 2,9\%$ ($U_{OC} = 5,5\text{ V}$, $j_{SC} = 1,13\text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 47\%$). Die etwas geringere Kurzschlussstromdichte könnte auf Inhomogenitäten der Schichtdicken zurückzuführen sein, die sich beim Rakeln auf großen PET-Substraten nur unzureichend kontrollieren lassen.

Das Bild eines opaken Solarmoduls auf PET-Folie in Abbildung 7.11 d illustriert die ästhetische Erscheinung eines solchen Bauteils ohne sichtbare Leiterbahnen. Die erkennbaren mechanisch gefertigten Strukturierungslinien ließen sich mit einem Laserprozess stark minieren, sodass auch die Verschaltung nicht mehr sichtbar wäre.

8 Nanopartikuläre Tinten für druckbare Solarzellen

Die organische Photovoltaik zeichnet sich durch eine große Materialvielfalt für die lichtabsorbierenden Schichten aus. Die in den vorigen Kapiteln vorgestellten Bauteilarchitekturen sind demnach auch auf andere photoaktive Halbleiter übertragbar. Im Hinblick auf die Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit können auch unbedenkliche Lösungsmittel verwendet werden. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit der organischen Halbleiter in beispielsweise wässrigen oder alkoholischen Lösungen ist aber die Herstellung nanopartikulärer Dispersionen erforderlich. Die Tintenherstellung per Fällung gelingt bisher nur mit wenigen Materialsystemen. In Kapitel 8.1 wird untersucht, inwieweit sich auch Polymerakzeptoren zur Nanopartikelbildung mit diesem Verfahren eignen. Um die Herstellung nanopartikulärer Tinten perspektivisch auf die Vielzahl möglicher Materialsysteme ausweiten zu können, wird in Kapitel 8.2 ein Dotierverfahren untersucht, das die Nanopartikelbildung begünstigt. Abschließend werden in Kapitel 8.3 Solarzellen auf Basis nanopartikulärer Tinten vorgestellt.

8.1 Fullerenfreie Nanopartikel

Der Wirkungsgrad organischer Solarzellen stieg in den letzten Jahren rapide an. Grundlage für diese Entwicklung sind effiziente Polymere in Verbindung mit Fulleren-basierten Akzeptoren. Je weiter sich aber die organische Photovoltaik zu einer marktreifen Technologie entwickelt, desto stärker rücken andere Forschungsthemen abseits der Wirkungsgradsteigerung in den Fokus. So spielt neben der Entwicklung druckbarer Bauteilarchitekturen auch die Suche nach alternativen Akzeptoren eine Rolle, um die Synthesekosten zu senken, das Absorptionsverhalten zu verbessern oder auch die Stabilität der Solarzellen zu steigern. [65] Gleichzeitig setzt eine großflächige industrielle Produktion organischer Solarzellen die Verwendung ungiftiger und umweltverträglicher Tinten voraus. [18] Um wasser- oder alkoholbasierte Tinten herzustellen, müssen die photoaktiven Halbleiter in Form von Nanopartikeln dispergiert werden (vgl. Kapitel 2.4 und 3.1).

Dieses Kapitel vereint diese beiden Ansätze und beschreibt die Herstellung von Nanopartikeln aus dem fullerenfreien Materialsystem P3HT:o-IDTBR. Die Nanopartikel werden mit dem in Kapitel 3.1 genauer beschriebenen Fällungsverfahren hergestellt. Dazu werden beide Halbleiter zunächst zu gleichen Gewichtsanteilen in Chloroform gelöst und anschließend in Ethanol oder

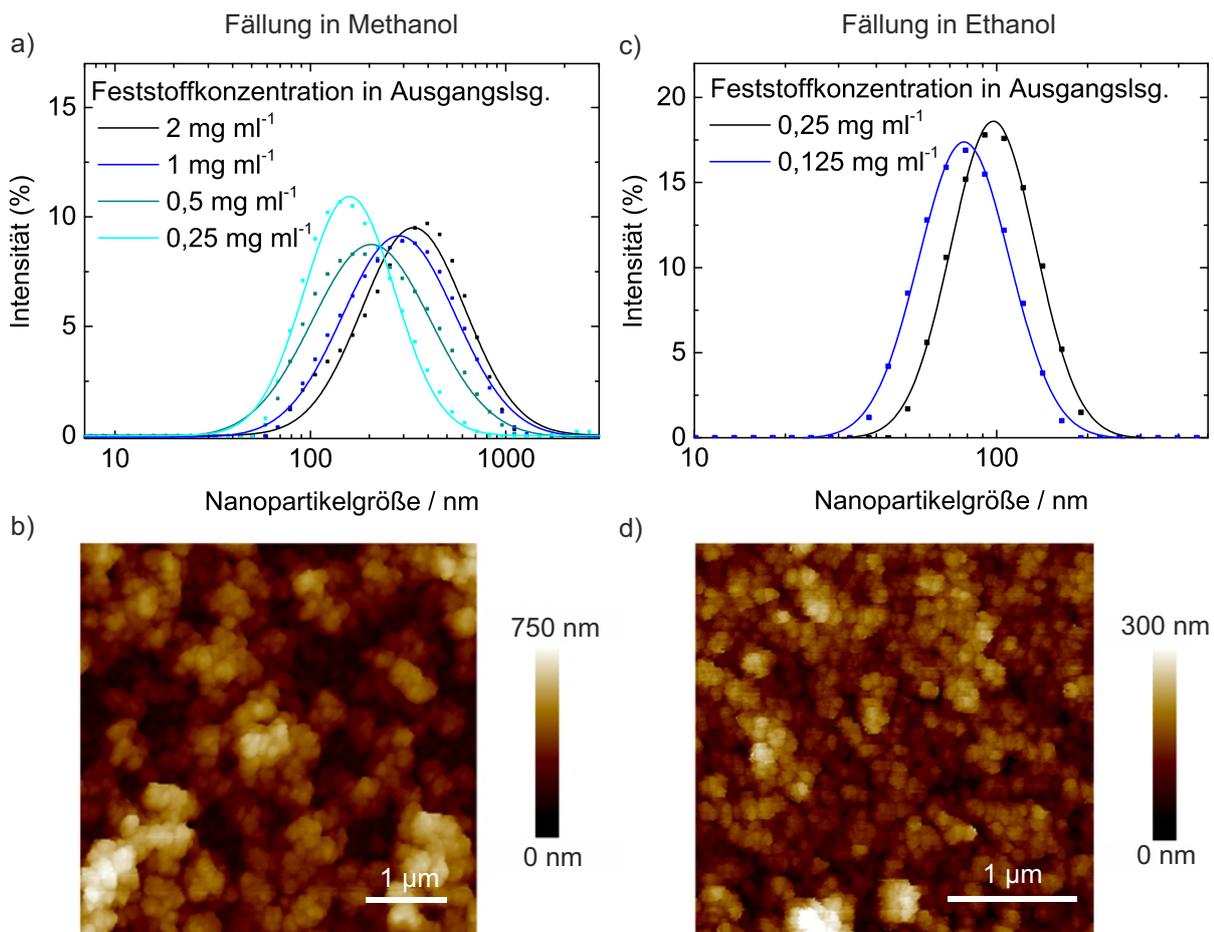


Abbildung 8.1: P3HT:o-IDTBR-Nanopartikel: a) Größenmessung der Nanopartikel mit Dynamischer Lichtstreuung (DLS) bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen der Ausgangslösung. Fällung in Methanol. b) AFM-Aufnahme einer Nanopartikelschicht (Feststoffkonzentration: 0,25 mg ml⁻¹). Fällung in Methanol. c) Größenmessung der Nanopartikel mit DLS bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen der Ausgangslösung. Fällung in Ethanol. d) AFM-Aufnahme einer Nanopartikelschicht (Feststoffkonzentration: 0,25 mg ml⁻¹). Fällung in Ethanol.

Methanol gefällt. In einem Wasserbad wird das Chloroform verdampft und das Volumen der Dispersion insgesamt reduziert. Die Nanopartikel und die daraus gebildeten Schichten werden mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Zunächst wurde ermittelt, ob das Materialsystem überhaupt Nanopartikel bildet bzw. bei welchen Feststoffkonzentrationen die Nanopartikelbildung gelingt. Abbildung 8.1 a zeigt DLS-Messungen von P3HT:o-IDTBR-Dispersionen in Methanol bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen der Ausgangslösung. Bei einer Feststoffkonzentration von 2 mg ml⁻¹ beträgt der Durchmesser der Nanopartikel 290 nm und sinkt mit abnehmender Feststoffkonzentration auf 150 nm bei 0,25 mg ml⁻¹. Dieser Zusammenhang aus Feststoffkonzentration der Ausgangslö-

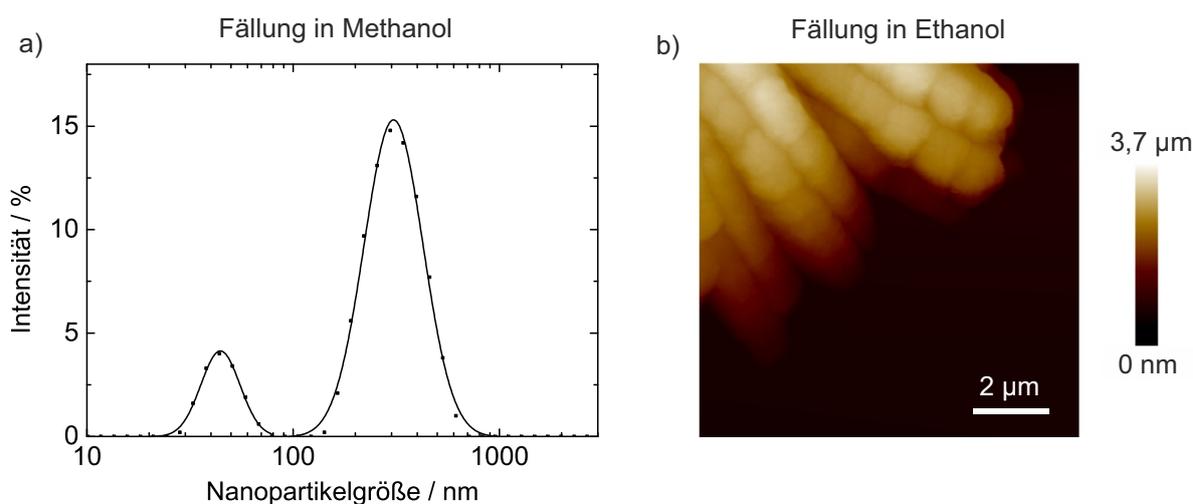


Abbildung 8.2: Auffälligkeiten bei einzelnen Nanopartikeldispersionen und bei Nanopartikelschichten. a) Bei Fällungen in Methanol mit geringer Feststoffkonzentration der Ausgangslösung (hier: $0,125 \text{ mg ml}^{-1}$) sind zwei dominante Nanopartikelgrößen in DLS-Messungen zu beobachten. b) Bei Fällungen in Ethanol sind vereinzelt Agglomerationen in Form länglicher Nadeln unter dem AFM detektierbar.

sung und der resultierenden Nanopartikelgröße wurde bereits bei anderen Materialsystemen beobachtet. [97] Die Verteilung der Nanopartikelgrößen fällt allerdings breit aus. Die AFM-Aufnahme einer Nanopartikelschicht (Konzentration der Ausgangslösung: $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$) in Abbildung 8.1 b deutet darauf hin, dass neben einzelnen Nanopartikeln mit laut DLS-Messung durchschnittlicher Größe von 154 nm auch größere Zusammenschlüsse von Nanopartikeln im Bereich mehrerer 100 nm vorhanden sind.

Die Nanopartikelbildung gelingt ebenfalls bei einer Fällung in Ethanol. Gemäß der DLS-Messung in Abbildung 8.1 b fallen hier die Nanopartikel deutlich kleiner und homogener aus. Bei einer Feststoffkonzentration der Ausgangslösung von $0,125 \text{ mg ml}^{-1}$ beträgt der Durchmesser der Nanopartikel ca. 80 nm , wobei auch hier eine kleinere Feststoffkonzentration der Ausgangslösung zu kleineren Nanopartikeln führt. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 8.1 d bestätigt die Nanopartikelgrößen von etwa 100 nm bei einer Feststoffkonzentration der Ausgangslösung von $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$.

Die Nanopartikelbildung aus dem Materialsystem P3HT:o-IDTBR ist also grundsätzlich möglich. Allerdings sind in einzelnen Proben Auffälligkeiten zu beobachten. Nach einer Fällung in Methanol mit einer sehr niedrigen Feststoffkonzentration der Ausgangslösung von $0,125 \text{ mg ml}^{-1}$ wird eine polydisperse Dispersion gemessen, die im DLS-Signal zwei unterschiedliche Nanopartikelgrößen von 50 nm und 340 nm hervorbringt (Abbildung 8.2 a). Wird das Materialsystem in Ethanol gefällt, sind in Schichten aus Nanopartikeln Agglomerationen

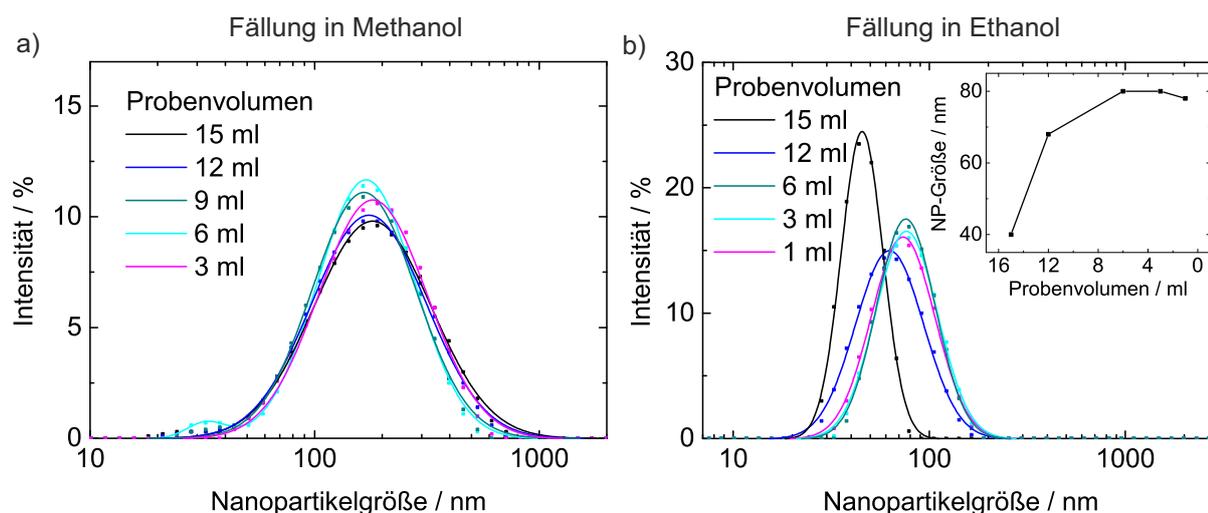


Abbildung 8.3: Nanopartikelgrößen in P3HT:oIDTBR-Nanopartikeldispersionen direkt nach der Fällung (15 ml Dispersionsvolumen) und im Zuge der Reduktion des Probenvolumens. a) In Methanol verändert sich die Nanopartikelgröße nicht. b) In Ethanol steigt die Nanopartikelgröße von anfänglich 40 nm direkt nach der Fällung auf die doppelte Größe nach der Reduktion des Probenvolumens an.

in Form von Nadeln erkennbar (Abbildung 8.2 b), die auf denselben Proben detektiert werden, auf denen auch kleine Nanopartikel (wie beispielsweise in Abbildung 8.1 d) beobachtet werden können. Die Nadeln scheinen der AFM-Aufnahme zu Folge durch Aneinanderreihen kleinerer Partikel oder Agglomerationen zu entstehen. Um eine mögliche Agglomeratbildung während des Eindampfprozesses nachzuweisen, wurden Dispersionen sowohl in Methanol als auch in Ethanol direkt nach der Fällung und im weiteren Verlauf der Volumenreduktion mit DLS-Messungen untersucht. Für eine Fällung in Methanol ist die Entwicklung der Nanopartikelgröße im Verlauf des Eindampfprozesses in Abbildung 8.3 a festgehalten. Das Fällungsverhältnis von Ausgangslösung (3 ml) zu Nicht-Lösungsmittel beträgt 1:4, sodass das Volumen der Dispersion direkt nach der Fällung 15 ml misst. Nach weiteren Volumenreduktionen von jeweils 3 ml wurde die Nanopartikelgröße in der verbleibenden Dispersion gemessen. In der Methanoldispersion ist quasi keine Veränderung der Nanopartikelgröße feststellbar. Hingegen ist nach einer Fällung in Ethanol bei gleichen Prozessparametern wie bei der Fällung in Methanol eine Vergrößerung des Nanopartikeldurchmessers zu beobachten (Abbildung 8.3 b). Von anfänglichen 40 nm steigt die Nanopartikelgröße im Zuge der weiteren Reduktion des Dispersionsvolumens auf den doppelten Durchmesser. Kleinere Nanopartikel finden sich also während des Verdampfungsprozesses zu größeren Anordnungen zusammen. Unklar bleibt an dieser Stelle, ob die nadelförmigen Agglomerationen aus Abbildung 8.2 b in der Dispersion weiter wachsen oder erst während der Schichtbildung entstehen.

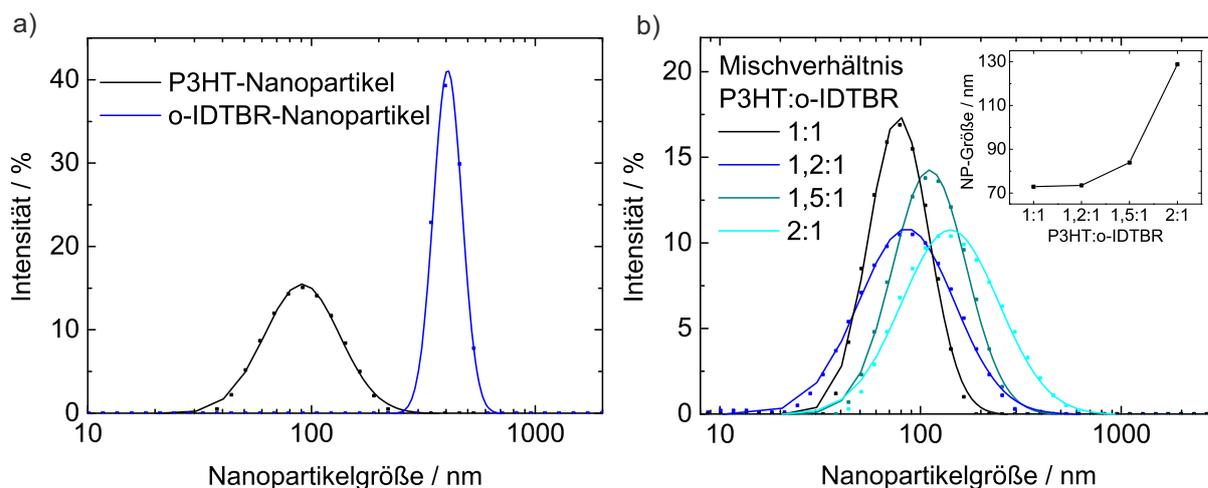


Abbildung 8.4: a) Dispersionen mit reinen P3HT- und o-IDTBR-Nanopartikeln in Ethanol. Die Nanopartikel unterscheiden sich stark in ihrer Größe. b) Größenmessungen an P3HT:o-IDTBR-Nanopartikeln in Ethanol mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Je geringer der o-IDTBR-Anteil, desto größer und disperser die Nanopartikel.

Um weitere Erkenntnisse über die Nanopartikelbildung und die Entstehung der Agglomerationen zu gewinnen, wurden die Nanopartikel aus jeweils nur einem Halbleiter durch Fällungen in Ethanol bei einer Feststoffkonzentration der Ausgangslösung von $0,125 \text{ mg ml}^{-1}$ hergestellt. Wie Abbildung 8.4 a zeigt, entstehen jeweils Nanopartikel in sehr unterschiedlichen Größen. Während P3HT Nanopartikel mit Durchmessern von ca. 85 nm bildet, liegt die Größe der o-IDTBR-Nanopartikel mit ca. 400 nm deutlich darüber. Die reinen P3HT-Nanopartikel sind demnach ähnlich groß wie die Donator-Akzeptor-Nanopartikel (Abbildung 8.1 b). Bei einer Reduzierung des o-IDTBR-Anteils in der Materialmischung sinkt die Nanopartikelgröße allerdings nicht. Die Größenmessungen in Abbildung 8.3 b zeigen, dass sowohl die Größe der Nanopartikel als auch ihre Dispersität steigen, wenn der o-IDTBR-Anteil im Mischverhältnis halbiert wird. Der geringere Akzeptoranteil ist der Nanopartikelbildung also nicht zuträglich. Die Dispersion scheint weniger stabil auszufallen.

8.2 Beeinflussung der Nanopartikelbildung durch Dotierung

Das vorige Kapitel hat gezeigt, dass die Nanopartikelbildung mit einem neuen, unbekanntem Materialsystem gelingen kann. Aber schon kleine Veränderungen beispielsweise im Mischverhältnis von Donator und Akzeptor können zur Destabilisierung der Dispersion führen. Allein die Brown'sche Bewegung der Nanopartikel kann im Laufe der Zeit, bzw. schon während der Volumenreduktion kurz nach der Fällung, Ursache für Agglomeratbildung sein.

Andere Halbleiter hingegen, darunter hocheffiziente Donatorpolymere, eignen sich zunächst

nicht für die Nanopartikelbildung. [97] Um aber die Vorteile vieler Materialsysteme, die hohe Wirkungsgrade versprechen, auch auf nanopartikelartige Solarzellen übertragen zu können, wird ein Stabilisierungsmechanismus benötigt, der sowohl die Nanopartikelbildung als auch die Stabilität der Dispersion begünstigt.

Die elektrostatische Aufladung der für die Nanopartikelbildung vorgesehenen Halbleiter ist dabei ein möglicher Mechanismus, der die Formung von Nanopartikeln und die gegenseitige Abstoßung – und damit die Stabilisierung – der Teilchen fördert.

In dieser Arbeit wird der Ansatz verfolgt, überschüssige Ladung auf den Nanopartikeln anzusammeln, indem der organische Halbleiter schon vor der Nanopartikelbildung dotiert wird. Die Dotierung von organischen und anorganischen Halbleitern führt gleichermaßen zu einer höheren Leitfähigkeit durch eine erhöhte Anzahl beweglicher Ladungsträger. Allerdings unterscheiden sich die Dotierungsmechanismen deutlich. Während bei anorganischen Halbleitern eingebrachte Fremdatome mit abweichender Anzahl an Valenzelektronen ionisiert werden, kommt es bei organischen Ladungsträgern zu einem Ladungsübertrag zwischen Halbleiter und Dotand. Um den Effekt einer n-Dotierung eines organischen Halbleiters zu erzielen, muss ein Elektronenübertrag auf das LUMO des Halbleiters stattfinden. Zur Herstellung einer p-Dotierung erfolgt der Elektronenübertrag vom HOMO des Halbleiters auf den Dotanden, sodass dort eine Fehlstelle zurück bleibt. Am Beispiel der p-Dotierung muss im Allgemeinen das LUMO des Dotanden tiefer als das HOMO des Halbleiters liegen. Die Elektronenaffinität des Dotanden muss also etwas höher als die Ionisierungsenergie des Halbleiters sein. Ein verbreitetes Materialsystem, anhand dessen der Mechanismus einer p-Dotierung bereits intensiv untersucht wurde, ist die Kombination aus P3HT mit einem HOMO von $-5,2$ eV und F_4 TCNQ mit einem LUMO auf demselben Energieniveau. [66, 101, 102] Zwei unterschiedliche Theorien versuchen, diesen Vorgang zu erklären. Im sogenannten Integer-Charge-Transfer-Modell geht das Elektron vollständig vom HOMO des P3HT auf das LUMO des F_4 TCNQ über (Abbildung 8.5 a). Messungen, die zeigten, dass die resultierende Ladungsträgerdichte im Halbleiter geringer als die Dotandenkonzentration ist, unterstützen die Annahme, dass die entstandene Fehlstelle aufgrund der Coulombkraft mit dem F_4 TCNQ-Anion verbunden bleibt. [103, 104] Das Ladungsträgerpaar könnte aber auch getrennt werden, sofern günstige Energieniveaus eine Trennung ermöglichen. [105] Eine umfassende Erklärung dieser Ladungstrennung ist der Literatur aber nicht zu entnehmen. [106]

Eine alternative Theorie geht von der Bildung hybridisierter Ladungstransferkomplexe aus (engl. *charge transfer complexes*, CTC). Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen ergaben, dass das HOMO des Donators und das LUMO des Akzeptors hybridisieren und einen Ladungstransferkomplex bilden, dessen HOMO und LUMO sich über Teile beider beteiligten

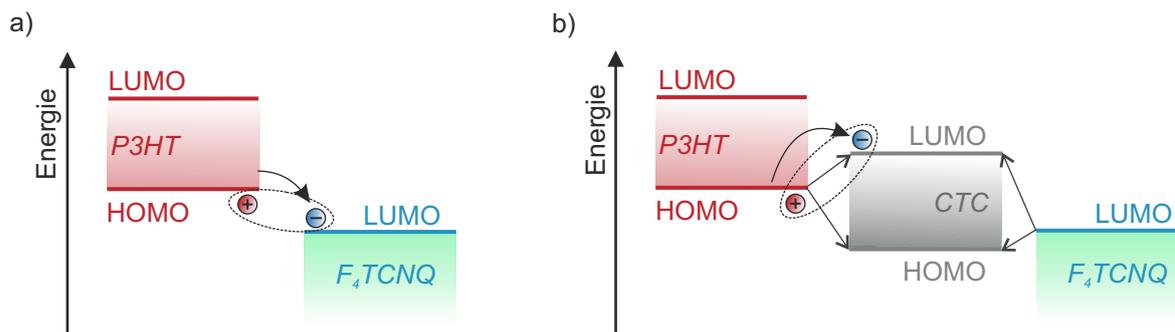


Abbildung 8.5: Zwei Theorien erklären den Ladungstransfer zur Dotierung organischer Halbleiter: a) Das Integer-Charge-Transfer-Modell sieht den Übergang eines Elektrons vom HOMO des Halbleiters auf das LUMO des Dotanden vor. b) Bildung eines Ladungstransferkomplexes (engl. *charge transfer complexes*, CTC), auf dessen LUMO das Elektron vom HOMO des Halbleiters angeregt werden kann.

Moleküle erstrecken. [107, 108] Das zunächst unbesetzte LUMO des CTC liegt in der Energielücke des organischen Halbleiters (Abbildung 8.5 b). Der Dotiereffekt ergibt sich gemäß der Fermi-Dirac-Statistik aus der teilweisen Ionisierung der CTCs durch Elektronen, welche die im Vergleich zur Energielücke des Halbleiters verringerte Potentialbarriere vom HOMO des Halbleiters zum LUMO des CTC schon bei Raumtemperatur überwinden. [109] Wie beim Integer-Charge-Transfer-Modell ist auch hier die Auftrennung des Ladungsträgerpaares nicht vollständig verstanden. [106]. Für beide Modelle muss die Effizienz der Ladungsträgergeneration in zwei Schritten berechnet werden. Zunächst gilt es, ausgehend von der Anzahl der Dotieratome, die Bildung von Ionenpaaren bzw. CTCs und anschließend die Auftrennung in freie Ladungsträger zu berücksichtigen. [109]

Im Rahmen einer Untersuchung der grundsätzlichen Auswirkung des Dotiermechanismus auf die Nanopartikelbildung wurde in dieser Arbeit zunächst das bekannte Materialsystem P3HT:IC₆₀BA gewählt und F₄TCNQ als starker Elektronenakzeptor verwendet. Die organischen Halbleiter (Mischverhältnis 1:1) und das Dotiermolekül wurden in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und dann in Wasser gefällt. Der Gesamtfeststoffgehalt der dotierten Ausgangslösung betrug 1 mg ml⁻¹. Der Anteil des F₄TCNQ wird im Folgenden als Gewichtsanteil am Feststoff der Halbleiter in Gewichtsprozent angegeben.

Die Auswirkung des Zusatzes des Dotanden wurde untersucht, indem Dispersionen mit unterschiedlich hohem Dotandenanteil hergestellt und daran DLS- und Zetapotentialmessungen durchgeführt wurden. Abbildung 8.6 illustriert die Messergebnisse. Als Referenz gilt die P3HT:IC₆₀BA-Dispersion ohne Zusatz des Dotanden. Die Größe der Nanopartikel beträgt ca. 380 nm. Mit einem Zetapotential von -4 mV erweist sich die Dispersion aber als nicht stabil.

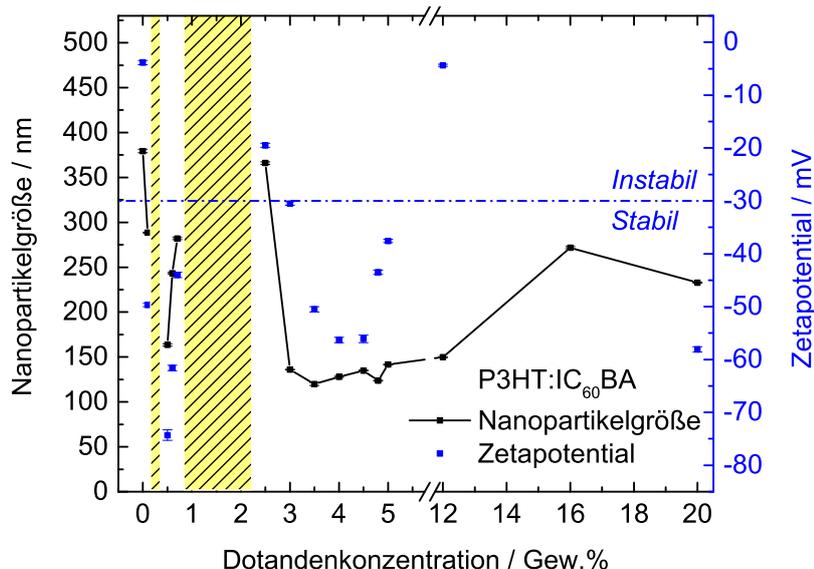


Abbildung 8.6: P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikel (1:1, 1 mg ml⁻¹) in wässriger Dispersion. Der Ausgangslösung in Tetrahydrofuran wird der Elektronenakzeptor F₄TCNQ in verschiedenen Konzentrationen, angegeben als Gewichtsanteil am Feststoff der Halbleiter, hinzugegeben. Angegeben werden jeweils Nanopartikelgröße und Zetapotential zu den verschiedenen Dispersionen. In den gelb schraffierten Bereichen ist keine Nanopartikelbildung möglich.

Für Metalloxid-Nanopartikel ist ein Zetapotential von -30 mV gerade die Grenze, oberhalb derer Koagulation eintritt. [200] Bei einer Zugabe von $0,1\text{ Gew.}\%$ sinkt der Nanopartikeldurchmesser auf 290 nm und die Dispersion wird mit einem Zetapotential von -50 mV stabilisiert. Dieser Trend setzt sich für eine Dotandenkonzentration von $0,5\text{ Gew.}\%$ mit einem Nanopartikeldurchmesser von 164 nm und einem Zetapotential von -74 mV fort. Kleine Mengen des Dotanden reichen also aus, um kleinere Nanopartikel zu bilden und die Dispersionen zu stabilisieren. Dabei werden nicht nur die Nanopartikel kleiner, auch der Polydispersitätsindex sinkt von $0,26$ (ohne Dotierung) auf $0,08$ ($0,5\text{ Gew.}\%$ Dotandenkonzentration). Die Nanopartikelbildung erfolgt demnach homogener und die Bildung größerer Agglomerate wird vermieden. Bei geringer Erhöhung der Dotandenkonzentration steigt die Nanopartikelgröße wieder, die Dispersionen bleiben aber stabil. Es fällt auf, dass manche Dotandenkonzentrationen keine Nanopartikelbildung ermöglichen. Für Dotandenkonzentrationen von $0,2\text{ Gew.}\%$ bis $0,4\text{ Gew.}\%$ sowie für $0,75\text{ Gew.}\%$ bis $2,4\text{ Gew.}\%$ gelang die Nanopartikelbildung bei mehreren Versuchen nicht. Für Dotandenkonzentrationen $\geq 2,5\text{ Gew.}\%$ ist die Nanopartikelbildung wieder möglich. Eine minimale Nanopartikelgröße von 120 nm wird bei $3,5\text{ Gew.}\%$ Dotandenkonzentration erreicht, bevor die Größen wieder steigen. Allerdings wird vermutet, dass eine zu hohe Konzentration des Dotanden der Solarzelle schaden könnte. Im Zuge der Übertragung dieses Stabilisierungs-

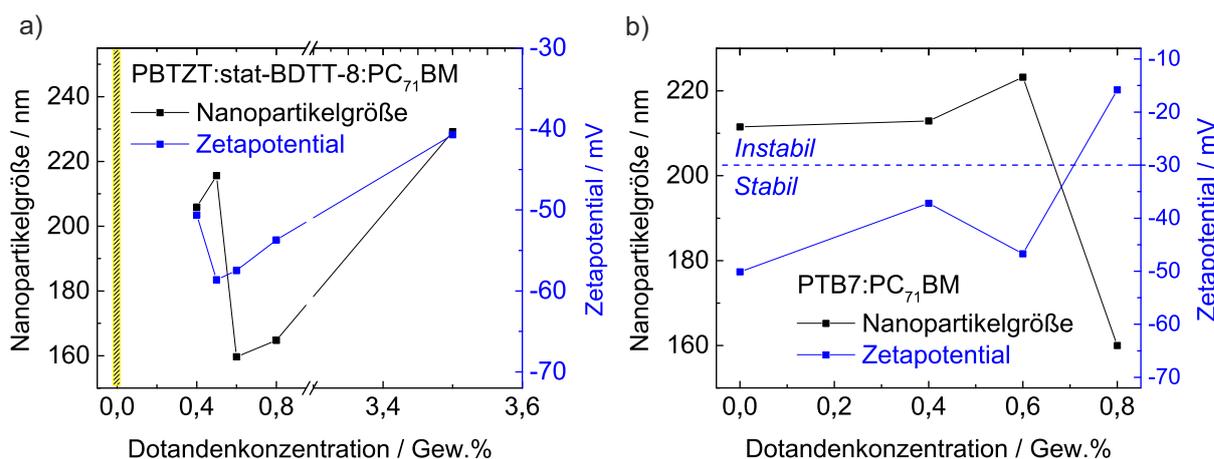


Abbildung 8.7: Übertragung des Dotierverfahrens auf weitere Materialsysteme in wässriger Dispersion. Die Auswirkungen des Dotanden F_4TCNQ auf die Nanopartikelgröße und das Zetapotential sind in Abhängigkeit der Dotandenkonzentration dargestellt. Die Feststoffkonzentrationen der Ansätze und Dispersionen betragen jeweils 1 mg ml^{-1} . a) PBTZT-stat-BDTT-8:PC₇₁BM (1:2). b) PTB7:PC₇₁BM (2:3).

konzeptes auf andere Materialsysteme wurde deshalb auf hohe Dotandenkonzentrationen verzichtet.

Das bereits in den Kapiteln 6 und 7 verwendete Polymer PBTZT-stat-BDTT-8 wurde für die Nanopartikelherstellung im Verhältnis 1:2 mit PC₇₁BM gemischt, mit einer Konzentration von 1 mg ml^{-1} in THF gelöst und anschließend in Wasser gefällt (Fällungsverhältnis 1:4). Ohne den Zusatz des F_4TCNQ -Dotanden ist keine Nanopartikelbildung möglich. Erst unter Zugabe von 0,4 Gew.% des Dotanden zur Ausgangslösung bildet sich eine stabile Dispersion mit 206 nm großen Nanopartikeln. Auch bei diesem Materialsystem wird bei höherer Zugabe des Dotanden eine minimale Nanopartikelgröße und maximales Zetapotential erreicht, bevor der Effekt gemäß Abbildung 8.7 a wieder umgekehrt wird. Eine Dotierung mit 0,4 Gew.% F_4TCNQ ermöglicht die Bildung 160 nm großer Nanopartikel, mit denen sich theoretisch die für dieses Materialsystem erforderlichen Schichtdicken von ca. 240 nm herstellen lassen.

Weniger eindeutig fällt der Dotierungseffekt bei dem Materialsystem PTB7:PC₇₁BM aus (Abbildung 8.7 b). Sowohl ohne als auch mit Zugabe des Dotanden ist die Bildung von Nanopartikeldispersionen möglich. Erst bei einer Dotandenkonzentration von 0,8 Gew.% der Ausgangslösung sinkt die Nanopartikelgröße auf 160 nm. Das Zetapotential überschreitet dann allerdings die Stabilitätsgrenze von -30 mV .

Der Effekt der Dotierung ist zwar bei einigen Materialsystemen eindeutig zu beobachten, die Wirkungsweise lässt sich daraus aber nicht konkret ableiten. Außerdem eignen sich die

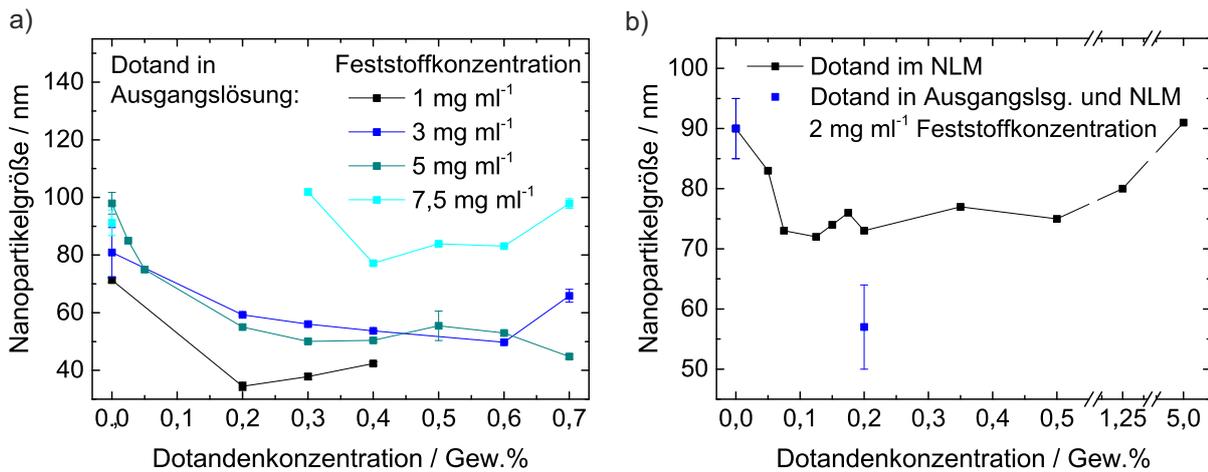


Abbildung 8.8: Größe der P3HT:IC₆₀BA (1:1)-Nanopartikel in Ethanol mit verschiedenen Feststoffkonzentrationen der Ausgangslösung und der Dispersion sowie in Abhängigkeit des Dotierverfahrens. a) Der Dotand F₄TCNQ wird der Ausgangslösung hinzugegeben. b) Der Dotand wird entweder dem Nicht-Lösungsmittel (NLM) vor der Fällung oder zu gleichen Teilen der Ausgangslösung und dem NLM zugegeben.

wässrigen Dispersionen aufgrund der schlechten Benetzungseigenschaften kaum zur Schichtbildung in Solarzellen. Daher wurde der Stabilisierungsmechanismus auf alkoholische Dispersionen übertragen und daran weitere Untersuchungen durchgeführt. Als Materialsystem wurde P3HT:IC₆₀BA gewählt. Die beiden Halbleiter wurden zu gleichen Gewichtsteilen in Chloroform (CHCl₃) gelöst und in Ethanol gefällt. Die Zugabe des Dotanden erfolgte in drei unterschiedlichen Varianten. Wie zu Beginn des Kapitels für die wässrigen Dispersionen beschrieben, wurde das F₄TCNQ zur Ausgangslösung in CHCl₃ hinzugegeben. Alternativ wurde der Dotand vor der Fällung im Dispersionsmedium Ethanol gelöst. Als dritte Möglichkeit wurden die beiden Verfahren kombiniert und der Dotand je zur Hälfte in der Ausgangslösung und im Dispersionsmedium gelöst.

Abbildung 8.8 zeigt die Auswirkungen der Dotierung auf die Nanopartikelgröße in Abhängigkeit der Feststoff- und Dotandenkonzentration. Die Dispersionen wurden im Rahmen einer Fehlertoleranz von $\pm 10\%$ auf das Volumen der Ausgangslösung reduziert, sodass die angegebenen Feststoffkonzentrationen sowohl für die Ausgangslösung als auch für die Dispersion gelten. Wenn der Dotand zur Ausgangslösung gegeben wird, verringert sich die Nanopartikelgröße zunächst und steigt dann bei höheren Dotandenkonzentrationen wieder an. Abbildung 8.8 a veranschaulicht diesen Trend für unterschiedliche Feststoffkonzentrationen. Weniger stark ist der Dotiereffekt, wenn der Dotand nur ins Dispersionsmittel gegeben wird. Abbildung 8.8 b zeigt, dass ein umgekehrter Effekt zu einer Vergrößerung der Nanopartikelgröße erst bei einer Dotandenkonzentration von 5 Gew.% zu beobachten ist. Der stärkere Dotiereffekt bei Zugabe

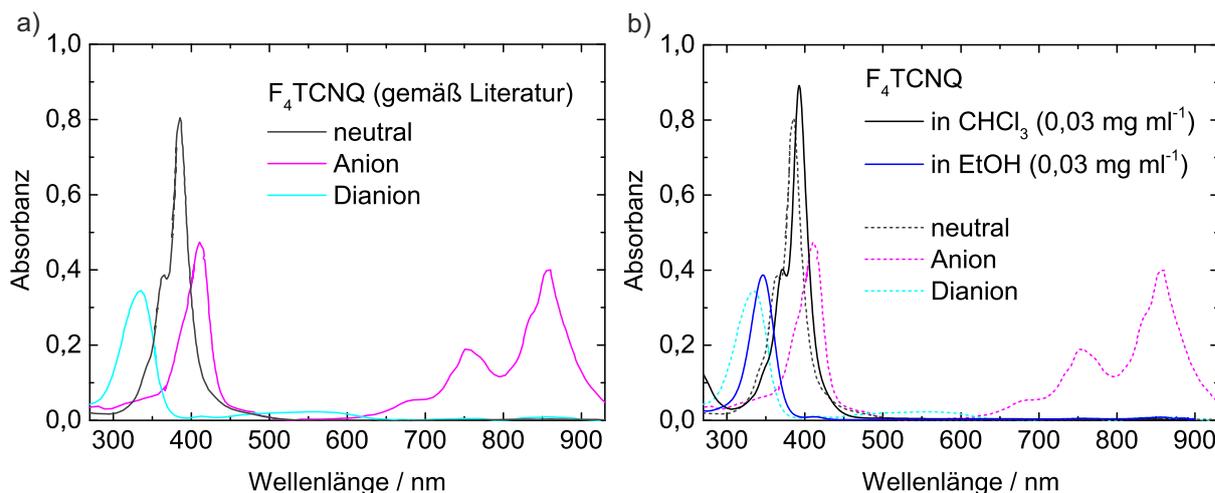


Abbildung 8.9: a) Aus der Literatur entnommene Absorbanzspektren von F₄TCNQ in verschiedenen Ionisationszuständen. [201] b) Absorbanzspektren von F₄TCNQ gelöst in Chloroform (CHCl₃) und Ethanol (EtOH). Zum Vergleich werden die Spektren aus der Literatur mit angezeigt. Der erkennbare Offset könnte auf unterschiedlich kalibrierte Messaufbauten zurückzuführen sein.

des Dotanden zur Ausgangslösung zeigt sich auch, wenn der Dotand nur anteilig zur Ausgangslösung gegeben wird.

Zum besseren Verständnis des Dotiervorgangs werden zunächst die Absorbanzspektren des Dotanden und der dotierten sowie undotierten Dispersionen betrachtet. Abbildung 8.9 a zeigt die aus der Literatur entnommenen Absorbanzspektren von F₄TCNQ in verschiedenen Ionisationszuständen. [201] Neutrales F₄TCNQ weist ein Absorbanzmaximum bei 385 nm auf. Liegt F₄TCNQ als Anion vor, werden neben einem Maximum bei 410 nm zwei charakteristische lokale Maxima bei 750 nm und 860 nm gemessen. F₄TCNQ als Dianion hingegen fällt nur durch ein Maximum im Absorbanzspektrum bei 335 nm auf. Wird F₄TCNQ in Chloroform gelöst, so entspricht das Absorbanzspektrum sehr genau dem des neutralen Moleküls (Abbildung 8.9 b). In Ethanol gelöst gleicht das Absorbanzspektrum des F₄TCNQ dem Verlauf, wie er dem Molekül als Dianion zugeordnet wird.

Das Dotiermolekül zeigt seine größte Auswirkung auf die Bildung kleiner Nanopartikel, wenn es, wie in Abbildung 8.8 gezeigt, in geringen Konzentrationen zu den organischen Halbleitern hinzugegeben wird. Der geringe Anteil des Dotanden erschwert allerdings die Detektion des Moleküls im Absorbanzspektrum dotierter Nanopartikel, deren charakteristische Merkmale im Spektrum der photoaktiven Halbleiter untergehen. Vor diesem Hintergrund wurden Nanopartikeldispersionen in unterschiedlichen Dotiervarianten hergestellt, zentrifugiert und schließlich spektral vermessen. Die entsprechenden Absorbanzspektren werden in Abbildung 8.10 gezeigt

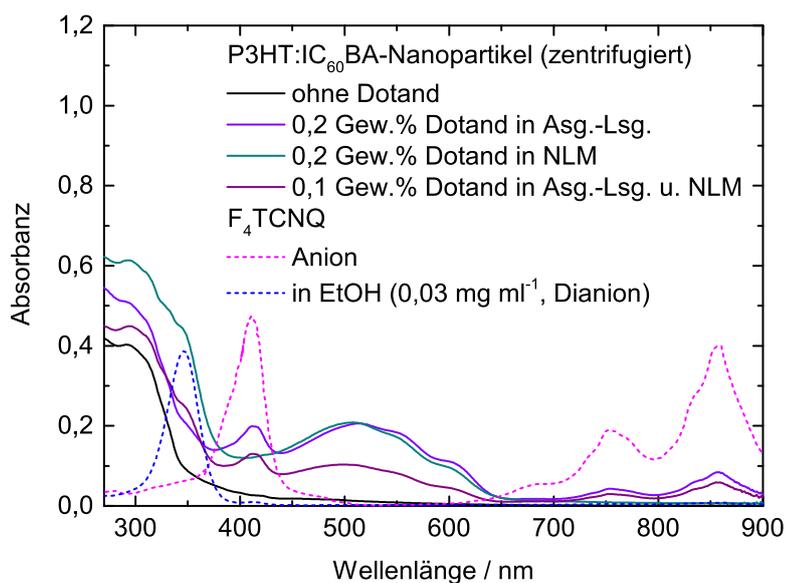


Abbildung 8.10: Absorbanzspektren zentrifugierter P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeldispersionen in Ethanol (Nicht-Lösungsmittel, NLM). Die Nanopartikel wurden mit F₄TCNQ dotiert. Auffälligkeiten in den Spektren können mit den Spektren von F₄TCNQ in verschiedenen Ionisationsstufen korreliert werden.

und im Folgenden erläutert.

Um die absolute Menge an F₄TCNQ zu erhöhen, wurden P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeldispersionen hoher Feststoffkonzentration (10 mg ml⁻¹) in Ethanol hergestellt. Die Nanopartikel wurden in den drei bereits erwähnten Konfigurationen dotiert. Die undotierten Dispersionen wurden nach der Fällung auf eine Feststoffkonzentration von 11,5 mg ml⁻¹ und die dotierten Dispersionen auf 15,5 ± 1 mg ml⁻¹ reduziert. Dass der Dotiermechanismus auch bei dieser Feststoffkonzentration funktioniert, zeigen die Messungen der Nanopartikelgrößen. Der Nanopartikeldurchmesser von 114 nm der undotierten Nanopartikel sinkt auf 68 nm bzw. 86 nm, wenn der Dotand mit 0,2 Gew.% zur Ausgangslösung bzw. anteilig zur Ausgangslösung hinzugegeben wurde. Befand sich der Dotand vor der Fällung nur im Dispersionsmedium (Nicht-Lösungsmittel, NLM) verändert sich die Nanopartikelgröße indessen kaum und der Dotiermechanismus funktioniert dort erwartungsgemäß nicht bzw. nur in geringem Maße. Trotz hoher Drehzahlen von bis zu 25 000 min⁻¹ war es beim Zentrifugieren nicht möglich, den gesamten Feststoff vom Dispersionsmedium zu trennen. Die charakteristischen Spektren für P3HT und IC₆₀BA sind deshalb immer noch zu erkennen. Die Absorbanzspektren der beiden Halbleiter werden aber erkennbar modifiziert. Zusätzliche Schultern und lokale Maxima in den Absorbanzspektren der dotierten Nanopartikeldispersionen können mit den Spektren des Dotiermoleküls korreliert werden.

Für die beiden Dispersionen, vor deren Fällung der Dotand (anteilig) zur Ausgangslösung ge-

geben wurde, sind jeweils die drei lokalen Maxima bei 410 nm, 750 nm und 860 nm erkennbar, die dem Absorbanzspektrum des F_4TCNQ als Anion zuzuordnen sind. Eine ausgeprägte Schulter entsteht bei 385 nm in den Spektren der Dispersionen, zu denen bereits vor der Fällung F_4TCNQ (anteilig) zum Dispersionsmedium hinzugegeben wurde. Diese Schulter lässt sich auf das Spektrum des F_4TCNQ als Dianion zurückführen, wie es bereits gemessen wurde, wenn der Dotand in Ethanol gelöst war. Die Korrelationen der Absorbanzspektren des F_4TCNQ und der dotierten Halbleiter lassen folgende Schlussfolgerungen zu: neutrales, in $CHCl_3$ gelöstes F_4TCNQ nimmt ein Elektron auf, wenn es in $CHCl_3$ -Lösung mit P3HT:IC₆₀BA in Kontakt kommt. Die Energieniveaus der Halbleiter sind so zueinander angeordnet, dass dieser Ladungsübertrag wahrscheinlich vom P3HT ausgeht. Wenn dieser einfache Ladungsübertrag stattfindet, wird die Nanopartikelbildung begünstigt. Möglicherweise führen Ladungsverschiebungen auf den P3HT-Molekülketten zu abstoßenden Effekten, die die Bildung kleinerer Nanopartikel ermöglichen. Nach der Zentrifugation bleiben die kleinsten Nanopartikel, bei denen diese Effekte besonders starken Einfluss hat, in der Dispersion zurück. Dies ließe den Schluss zu, dass der Dotand diesen kleinsten Partikeln anhaftet. Dass der Dotand in dem Fall nur einfach und nicht zweifach geladen ist, wie es der Fall ist, wenn er in Ethanol gelöst wird, lässt außerdem die Annahme zu, dass sich die Dotiermoleküle im Inneren der Nanopartikel befinden und nicht in Kontakt mit dem Ethanol sind.

Wenn sich der Dotand vor der Fällung ausschließlich im Dispersionsmedium befindet und die meisten Moleküle dort bereits zweifach geladen werden, kann ein Ladungstransfer im Kontakt mit P3HT nur in sehr beschränktem Maße stattfinden. Die Nanopartikelgröße ändert sich kaum.

Dass die F_4TCNQ -Moleküle das Spektrum der Ausgangslösung bei Zugabe des Dotanden verändern, ist in Absorbanzmessungen sowohl an der Lösung als auch an daraus hergestellten Schichten erkennbar. Abbildung 8.11 a zeigt die Spektren von P3HT:IC₆₀BA-Schichten, die aus $CHCl_3$ -Lösung mit und ohne Zugabe des Dotanden abgeschieden und anschließend bei 150°C auf einer Heizplatte thermisch nachbehandelt wurden. Die Schichten aus dotierter Lösung zeigen bereits ohne thermische Behandlung die typische Kristallisationsschulter bei 610 nm, die auf sogenanntes π - π -Stacking des P3HT hindeutet. [47] Diese Teilkristallisation findet in der undotierten Schicht erst nach thermischer Behandlung statt. In der ausgeheizten, dotierten Schicht ist der Kristallisationsvorgang noch stärker zu sehen. Das gesamte Spektrum wird zudem zu größeren Wellenlängen hin verschoben. In Abbildung 8.11 b wird deutlich, dass diese Rotverschiebung des Spektrums der Schicht aus dotierter Lösung mit der Rotverschiebung des Spektrums dotierter Nanopartikel (ohne und mit thermischer Nachbehandlung) übereinstimmt.

Der Ursprung der verbesserten Nanopartikelbildung könnte also schon in einer Teilkristalli-

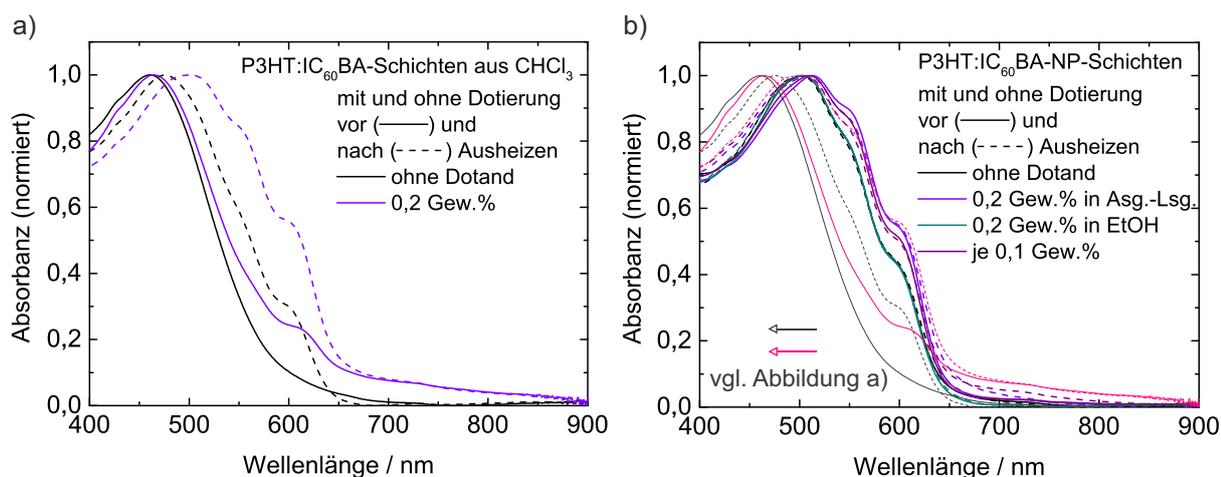


Abbildung 8.11: a) Absorbanzspektren von P3HT:IC₆₀BA-Schichten, die sowohl aus mit F₄TCNQ dotierten und undotierten Chloroform (CHCl₃)-Lösungen abgeschieden wurden und anschließend bei 150°C thermisch nachbehandelt wurden. b) Absorbanzspektren von P3HT:IC₆₀BA-Schichten, die sowohl aus mit F₄TCNQ dotierten und undotierten Nanopartikeldispersionen (Ethanol) abgeschieden und anschließend bei 150°C thermisch nachbehandelt wurden.

sation von P3HT:IC₆₀BA in Lösung liegen, wenn F₄TCNQ dazugegeben wird. Duong et al. berichten im Zusammenhang mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit von P3HT, dass sich in einer F₄TCNQ-dotierten P3HT-Lösung Ladungskomplexe bilden und sich F₄TCNQ-Moleküle innerhalb kristalliner Polymerdomänen anordnen. [66] Solche Domänen könnten dann als Keimzellen für die Bildung von Nanopartikeln dienen.

Dieser Dotiermechanismus ist aber nur zielführend und für die Übertragung auf andere Materialsysteme geeignet, wenn aus dotierten Nanopartikeln auch funktionierende Solarzellen hergestellt werden können. Das folgende Kapitel zeigt, dass dies möglich ist.

8.3 Solarzellen auf Basis organischer Nanopartikel

Für die Herstellung gedruckter sowie umwelttechnisch und gesundheitlich unbedenklicher Solarzellen gilt es, die Bauteilarchitekturen aus den Kapiteln 6 und 7 mit der Verwendung nanopartikulärer Tinten zu verbinden – vorausgesetzt, die Tinten eignen sich zur Schichtbildung und Formung funktionierender *Bulk-Heterojunctions*. Es wurde bereits gezeigt, dass organische Nanopartikel grundsätzlich erfolgreich in Solarzellen, auch in Modul- und Tandemkonfigurationen, integriert werden können. [31, 47] In diesem Kapitel wird zunächst aufgezeigt, dass die Bildung der photoaktiven Schicht in einer Solarzelle auch mit dotierten P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeln, wie sie in Kapitel 8.2 beschrieben wurden, gelingen kann. Dazu dient die Bauteilarchitektur in Abbildung 8.12 a mit ITO-Elektrode auf einem Glassubstrat, mit va-

Tabelle 8.1: Die Tabelle zeigt die Kennwerte von Solarzellen basierend auf P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeln, die in unterschiedlicher Form dotiert bzw. nicht dotiert wurden.

Dotierkonfiguration	$j_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	U_{OC} / mV	FF / %	$\eta / \%$
ohne Dotand (6 Solarzellen)	$7,4 \pm 0,1$	815 ± 15	50 ± 2	$3,1 \pm 0,2$
Dotand in EtOH (4 Solarzellen)	$7,5 \pm 0,1$	770 ± 30	45 ± 5	$2,6 \pm 0,4$
Dotand in CHCl ₃ (3 Solarzellen)	$7,8 \pm 0,2$	760 ± 30	43 ± 5	$2,5 \pm 0,3$

kuumsublimierter oberer Silberelektrode und mit einer Absorberschicht aus in Ethanol dispergierten P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeln. Das entsprechende Energiediagramm ist in Abbildung 8.12 b illustriert. Die PEDOT:PSS-Schicht (HTL Solar, Heraeus) dient als Lochtransportschicht und gleicht die Rauheiten der nanopartikulären Absorberschicht aus. Zinkoxid, P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikel und das PEDOT:PSS wurden unter Stickstoffatmosphäre rotationsbeschichtet. Abbildung 8.12 c zeigt die j - U -Kennlinien dreier Solarzellen, die aus einer undotierten P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeldispersion (Feststoffkonzentration: 5 mg ml^{-1}) sowie aus Dispersionen unterschiedlicher Dotierkonfigurationen hergestellt wurden. Zur Herstellung der ersten dotierten Dispersion wurde die Ausgangslösung mit 0,05 Gew.% F₄TCNQ dotiert (Feststoffkonzentration: 5 mg ml^{-1}). Für die Herstellung der zweiten Dispersion wurde der Dotand mit 0,08 Gew.% zum Dispersionsmittel (Ethanol) gegeben (Feststoffkonzentration: 3 mg ml^{-1}). Die j - U -Kennlinien stellen nur eine Auswahl dar, um eine Tendenz in den Auswirkungen des Dotanden darzustellen. Der Tabelle 8.1 lassen sich die Kenndaten zu den Kennlinien entnehmen. In den angegebenen Abweichungen wird deutlich, dass die Funktionsfähigkeit nanopartikulärer Solarzellen stark schwankt und die aufwändige Herstellung durch mehrmaliges Rotationsbeschichten der niedrig konzentrierten Dispersionen fehleranfällig ist.

Für Solarzellen, die mit dotierten Nanopartikeldispersionen hergestellt wurden, ist ein Rückgang in der Leerlaufspannung sowie im Füllfaktor festzustellen, während die Kurzschlussstromdichte tendenziell steigt. Dass dieser Trend besonders für den Fall zutrifft, wenn der Dotand der Ausgangslösung zugegeben wurde, könnte auf die unterschiedliche Kristallisation der Schichten zurückzuführen sein. Das entsprechende Absorbanzspektrum der Nanopartikeldispersion in Abbildung 8.11 zeigt erhöhte Kristallisationsschultern bei 550 nm und 610 nm und eine leichte Verschiebung hin zu größeren Wellenlängen.

Zusätzlich führt ein niedriger Parallelwiderstand bei Solarzellen auf Basis dotierter Nanopartikeldispersionen zu einer Verkippung der Kennlinien und einer erhöhten Kurzschlussstromdichte. Grundsätzlich aber ist damit gezeigt, dass die Herstellung funktionierender organischer Solarzellen bei Verwendung einer dotierten Nanopartikeldispersion möglich ist.

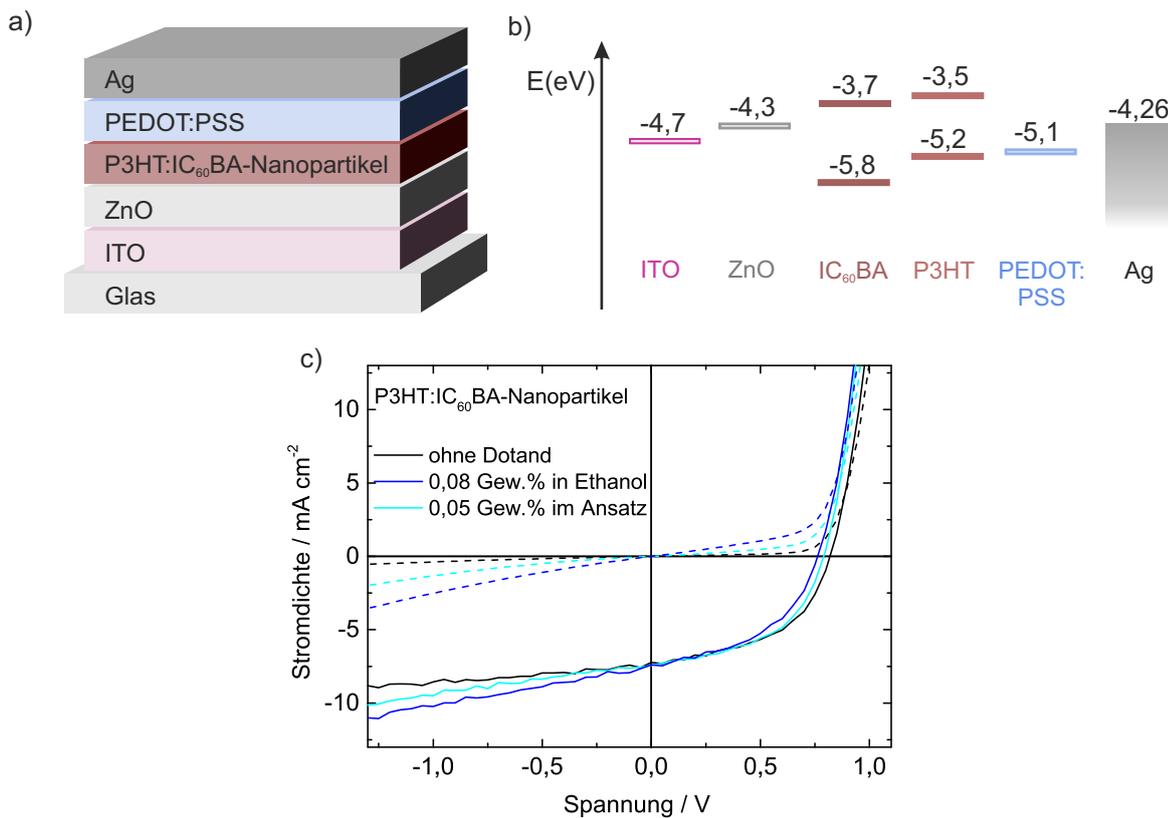


Abbildung 8.12: Solarzellen auf Basis nanopartikulärer P3HT:IC₆₀BA-Tinten, die teilweise mit F₄TCNQ dotiert wurden. a) Bauteilarchitektur auf Glassubstraten. b) Energiediagramm passend zur Bauteilarchitektur. c) *j*-*U*-Kennlinien der Solarzellen aus unterschiedlich dotierten Dispersionen. Die Dunkelkennlinien sind gestrichelt gezeichnet.

Ein weiterer Schritt hin zu druckbaren, nanopartikulären Solarzellen ist die Realisierung skalierbarer Prozesse und die Verwendung mechanisch flexibler Substrate. In einer Machbarkeitsstudie wurden undotierte P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeldispersionen (Ethanol) auf ITO-beschichtete PET-Substrate gerakelt. Die gesamte Bauteilarchitektur und das entsprechende Energiediagramm sind in den Abbildungen 8.13 a und b illustriert. Die obere semitransparente Elektrode besteht aus leitfähigem PEDOT:PSS mit darin dispergierten Silbernanodrähten (HY E, Heraeus, vgl. Kapitel 5.2.4). Zur Bildung der photoaktiven Schicht aus Nanopartikeln wurde die Dispersion mehrmals hintereinander gerakelt bis die gewünschte Schichtdicke von etwa 300 nm erreicht war. Damit aus den einzelnen Nanopartikeln eine gut durchmischte *Bulk-Heterojunction* entsteht, wurde die Schicht für zehn Minuten auf eine Heizplatte bei 150°C gelegt. Eine solch hohe Temperatur verursacht aber bereits Verformungen des PET-Substrats, die auch die weitere Beschichtung beeinträchtigen. In diesem konkreten Beispiel musste das Substrat nach Zuführung der thermischen Energie wieder eben auf einem Glassubstrat fixiert werden, damit die obere Elektrode gerakelt werden konnte. Bei zu starker Verformung der PET-Folie sind Risse

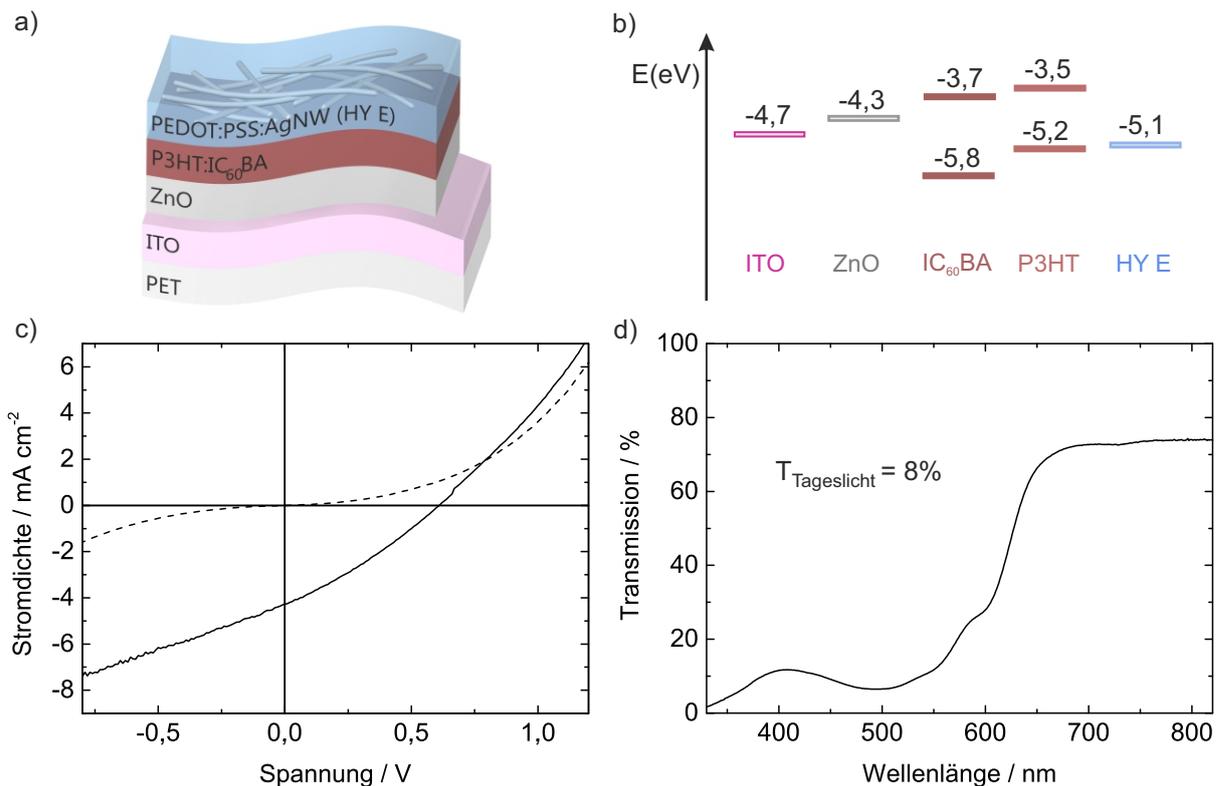


Abbildung 8.13: Semitransparente und mechanisch flexible Solarzelle auf Basis nanopartikulärer P3HT:IC₆₀BA-Tinten. a) Bauteilarchitektur auf PET-Substraten. b) Energiediagramm passend zur Bauteilarchitektur. c) j - U -Kennlinie einer Nanopartikel-basierten Solarzelle auf einem PET-Substrat. Die Dunkelkennlinie ist gestrichelt dargestellt. d) Transmissionsspektrum der semitransparenten Solarzelle.

in den Schichten nicht auszuschließen. Außerdem könnte der Rakelapplikator beim folgenden Beschichtungsprozess darunter liegende Schichten beschädigen. Die thermische Nachbehandlung der Nanopartikelschichten wurde hier als kritischer Prozessschritt identifiziert, den es in Folgearbeiten zu optimieren gilt.

Bei fünf hergestellten Solarzellen mit photoaktiven Flächen zwischen 0,2 und 0,3 cm² wurden folgende Kennwerte gemessen. Die Werte der besten Solarzelle sind in Klammern angegeben: $j_{SC} = 3,8 \pm 0,5(4,6)$ mA cm⁻², $U_{OC} = 494 \pm 80(568)$ mV, $FF = 29 \pm 2(30)\%$, $\eta = 0,56 \pm 0,16(0,77)\%$. Die j - U -Kennlinie der besten Solarzelle und das dazugehörige Transmissionsspektrum werden in den Abbildungen 8.13 c und d gezeigt. Die Tageslichttransmission des Bauteils beträgt 18%. An der Kennlinie wird der niedrige Füllfaktor aufgrund niedriger Parallel- und hoher Serienwiderstände deutlich. Da sich die gewählte Bauteilarchitektur bereits in Kapitel 7.1 als grundsätzlich geeignet herausgestellt hat, ist die überschaubare Funktionsfähigkeit der nanopartikulären Solarzelle auf PET-Folie auf eine mangelhafte Schichtbildung des Absorbers und die Verformungen durch den Hitzeintrag zurückzuführen. Zwar funktionieren

die nanopartikelhaltigen Solarzellen auf PET-Folie grundsätzlich, prozesstechnische Optimierungsverfahren sind aber für die Integration von Nanopartikeldispersionen in druckbare, mechanisch flexible Solarzellen erforderlich.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die organische Photovoltaik ist ein möglicher Baustein für die Lösung der Energiewende als Jahrhundertaufgabe. Für die Elektrifizierung der Energieversorgung auf Basis regenerativer Energieträger stehen große versiegelte Flächen zur Verfügung, die bisher nicht für Photovoltaikinstallationen genutzt werden. Gebäudefassaden, Autodächer und Überdachungen werden durch ästhetische, semitransparente und mechanisch flexible organische Solarzellen photovoltaisch erschließbar.

Die Möglichkeit, organische Solarzellen in bezüglich der Material- und Substratwahl konfigurierbaren Druckprozessen herzustellen, ist Voraussetzung für die oben genannten Einsatzfelder und Herausforderung für die Bauteilentwicklung zugleich. Insbesondere druckbare Elektrodensysteme, die Übertragung labortypischer Prozesse auf industriell relevante Beschichtungsverfahren und die Verwendung umwelt- und gesundheitsschonender Tinten erfordern noch ingenieurwissenschaftliche Lösungen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden druckbare Elektrodensysteme und Bauteilarchitekturen für organische Solarzellen und Solarmodule entwickelt, die mit einem Rakelprozess an Luft und somit kompatibel zu industriellen Prozessen hergestellt wurden. Für die meisten Bauteile wurde eine semitransparente Elektrode aus leitfähigem PEDOT:PSS mit darin dispergierten Silbernanodrähten (kommerzieller Name: HY E von Heraeus) verwendet. Durch Untersuchungen des Flächenwiderstandes und der Transmissionseigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke erwies sich diese Hybridelektrode je nach Anwendung als beliebig konfigurierbar. Durch Bemühung des Gütefaktors nach Haacke wurde eine optimale Schichtdicke von ca. 150 nm für die in dieser Arbeit entwickelten Bauteile bestimmt.

Die Funktionstauglichkeit der HY E-Elektrode zeigte sich zunächst bei ihrer Verwendung als obere Elektrode in Indiumzinnoxid- (ITO-) basierten semitransparenten Solarmodulen, die auf einer aktiven Fläche von 20 cm² und einer Tageslichttransmission von 20% einen Wirkungsgrad von 5% erreichten. Die Absorberschicht dieser Module besteht aus einem luftstabilen Polymer der PBTZT-stat-BDFT-8-Familie in Verbindung mit einer als technical-grade-PCBM (tech-PCBM) bezeichneten unaufgereinigten Fullerenmischung aus PC₆₁BM und PC₇₁BM. Um eine mögliche Anwendung solcher Solarmodule zu demonstrieren, wurden diese als Glasfassade in ein Modellhaus im Stil des Architekten Mies van der Rohe integriert. Dieselbe Bauteilarchitek-

tur wurde ebenfalls genutzt, um die Gläser einer Sonnenbrille als Solarzellen zu betreiben und damit eine intelligente Schaltung in den Bügeln der Brille zu betreiben.

Eine metallorganische Dekompositionstinte wurde verwendet, um hauptsächlich opake Silberelektroden herzustellen und damit die untere ITO-Elektrode zu ersetzen. Die mangelhafte Benetzungseigenschaft der Silbertinte auf Glassubstraten wurde durch die Verwendung eines Haftvermittlers ausgeglichen. Auf Polyethylenterephthalat- (PET-) Substraten oder bei Verdünnung der Tinte mit Isopropanol konnte hingegen auf den Haftvermittler verzichtet werden. Druckbare opake Solarzellen und Solarmodule auf Glassubstraten mit photoaktiven Flächen von 20 cm^2 erreichten Wirkungsgrade von 4,5% bzw. 3,6%. Bei Verwendung des hocheffizienten Absorbergemisches aus PffBT4T-2OD und PC₇₁BM konnte der Wirkungsgrad einer solchen vollständig druckbaren Solarzelle auf 6,2% gesteigert werden.

Auf PET-Substraten wurden neben ITO als Referenzelektrode und Silber als opake druckbare Elektrode zwei weitere semitransparente Elektrodensysteme evaluiert und in Bauteile integriert. Die mit einem Silbergitter bedruckte PET-Folie *PolyTC* des Projektpartners PolyIC GmbH und Co. KG wurde zur Nutzung für organische Solarzellen funktionalisiert, in dem die Gitterstruktur mit leitfähigem PEDOT:PSS aufgefüllt wurde. Dadurch stand eine flächige Elektrode mit über 70% Transmission und einem Flächenwiderstand von $22\ \Omega$ zur Verfügung, welche zur Herstellung 20 cm^2 großer Solarmodule diente. Auf kleinerer Fläche von ca. $0,7\text{ cm}^2$ gelang die Herstellung vollständig druckbarer, semitransparenter Solarmodule, bei denen die monolithische Verbindung der Einzelsolarzellen mit einem Laserprozess realisiert wurde. Mit der zweiten semitransparenten Elektrode auf PET-Folie wurde auf ein Silbergitter verzichtet und somit die Entwicklung druckbarer, semitransparenter Solarzellen mit ungehinderter Durchsicht ermöglicht. Dazu wurde die bereits erwähnte HY E-Elektrode nicht nur als obere, sondern auch als untere Elektrode eingesetzt. Die Gefahr durch herausstehende Silbernanodrähte, die durch die Absorberschicht hindurch stechen und das Bauteil kurzschließen könnten, wurde durch einen Glättungsprozess minimiert. Für diesen Zweck wurde das Nanoprägen (engl. *nanoimprinting*) adaptiert, das mit Hilfe von Wärme und Druck die glatte Oberfläche eines Siliziumwafers auf die Elektrode überträgt. Die Einfachheit dieses Prozesses lässt die Annahme zu, diesen auf ein kontinuierliches Rolle-zu-Rolle-Verfahren übertragen zu können. Solarzellen auf Basis dieser geglätteten Elektrode zeichnen sich neben einer Tageslichttransmission von 23% und einem Wirkungsgrad von 3,8% auf einer photoaktiven Fläche von $0,5\text{ cm}^2$ auch durch ihre hohe mechanische Stabilität aus. In Biegeversuchen mit 1000 Biegezyklen und einem Biegeradius von 2,5 mm sanken der Füllfaktor und der Wirkungsgrad nur leicht auf 94% und 88% der Anfangswerte. Im Vergleich dazu brach die Leistungsfähigkeit ITO-basierter Solarzellen bereits nach 100 Biegezyklen stark ein.

Der letzte Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit umwelt- und gesundheitsschonenden

Tinten für die Herstellung organischer Solarzellen. Um auf giftige Lösungsmittel zu verzichten, müssen die photoaktiven Halbleiter in Form von Nanopartikeln in Wasser oder Alkoholen dispergiert werden. In dieser Dissertation wurde gezeigt, dass die Nanopartikelbildung auch bei der Verwendung des fullererenfreien o-IDTBR-Akzeptors per Fällung gelingt, und Untersuchungen hinsichtlich der Nanopartikelgröße und -stabilität in Abhängigkeit der Fällungsparameter durchgeführt. Ausgehend von dem Absorbergemisch P3HT:IC₆₀BA, für das eine Nanopartikelbildung bereits nachgewiesen worden war, wurde in dieser Dissertation außerdem ein Dotierverfahren entwickelt, um Nanopartikeldispersionen zu stabilisieren und die Nanopartikelbildung bei weiteren Materialsystemen zu ermöglichen. Die Nanopartikelbildung gelang für die Materialkombination aus PBTZT-stat-BDIT-8 und PC₇₁BM nur unter Zugabe von 0,4 Gew.% des starken Elektronenakzeptors F₄TCNQ. Der Dotiermechanismus wurde mit Absorbanzmessungen an dotierten und zentrifugierten Dispersionen sowie an daraus gebildeten Schichten untersucht. Die Messungen weisen darauf hin, dass ein Ladungsübertrag stattfindet, wenn der Dotand zu den gelösten Halbleitern vor der Fällung hinzugegeben wird. Eine Teilkristallisation der Halbleiter begünstigt die Nanopartikelbildung bei der Fällung. Dotierte Nanopartikeldispersionen wurden als photoaktive Schicht in Solarzellen integriert. Die Dotierung schlägt sich kaum auf die Funktionsfähigkeit der Solarzellen nieder. Die prinzipielle Möglichkeit, umweltfreundliche Nanopartikeldispersionen mit druckbaren Bauteilarchitekturen zu vereinen, wurde schließlich mit der Herstellung mechanisch flexibler und semitransparenter Solarzellen mit P3HT:IC₆₀BA-Nanopartikeln aufgezeigt.

Aufbauend auf die vorliegende Dissertation sollte der nächste Schritt zu einer industriellen Herstellung organischer Solarzellen mit der Übertragung der Prozesse auf industrielle Maschinen erfolgen. Zusätzlich wäre der Einfluss einer Verkapselung der Bauteile auf deren Robustheit gegenüber mechanischer und thermischer Belastung sowie gegenüber dem Einfluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu untersuchen. Eine Optimierung des hier vorgestellten Dotierverfahrens und die Entwicklung weiterer Stabilisierungskonzepte könnte die Nutzung hocheffizienter organischer Halbleiter für nanopartikuläre Dispersionen ausweiten und die Kombination aus Druckbarkeit, Umweltverträglichkeit und Effizienz vorantreiben.

A Endenergieverbrauch 2016 in Deutschland

Endenergieverbrauch 2016* nach Sektoren und Energieträgern

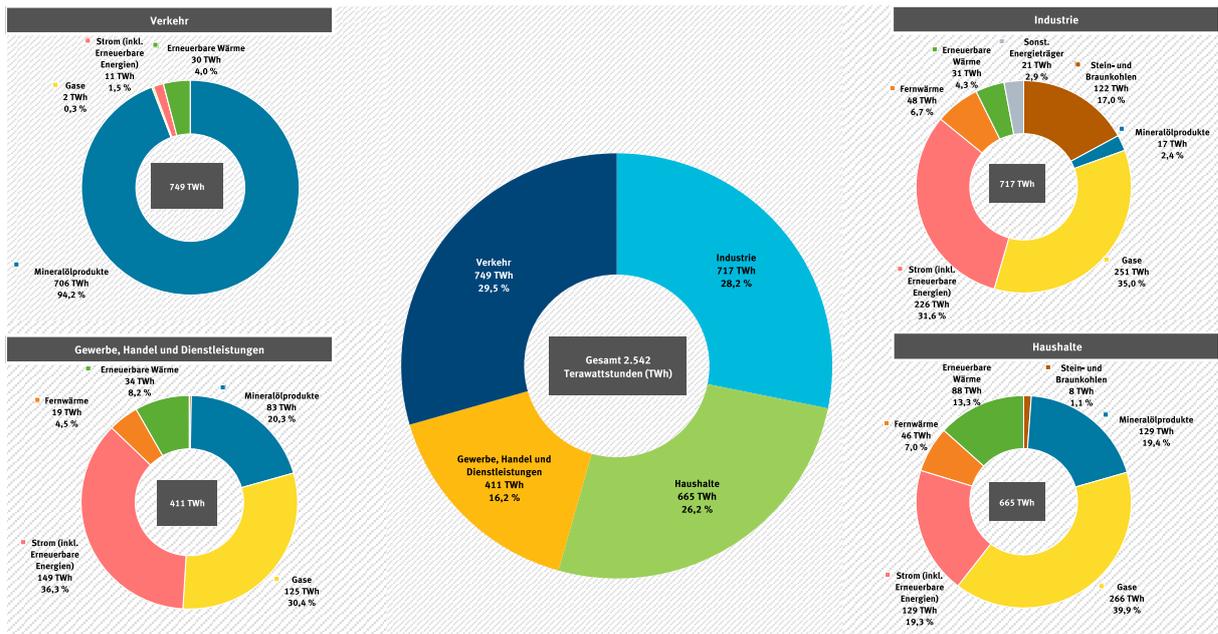


Abbildung A.1: Endenergieverbrauch nach Sektoren und Energieträger 2016 in Deutschland. [4]

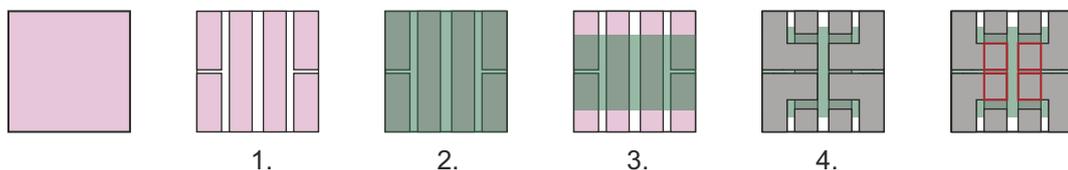
B Bauteillayouts

Die für diese Arbeit gewählten Bauteillayouts lassen sich in acht Kategorien einteilen, die teilweise für mehrere Bauteilarchitekturen Anwendung fanden. Bei Bauteilen, bei denen mindestens eine Elektrode flüssig prozessiert wird, kann das Bauteillayout aufgrund nicht-automatisierter Strukturierung vom angegebenen Standardlayout abweichen, sodass die photoaktive Fläche nach Fertigstellung des Bauteils bestimmt werden muss.

B.1 Kleine Solarzellen

# SZ pro Substrat	Substratfläche	Photoaktive Fläche pro SZ	Abbildungen
4	1,6 cm × 1,6 cm	0,105 cm ²	6.1, 8.12

Solarzellen (SZ) mit diesem Bauteillayout werden auf ITO-beschichteten Glassubstraten rotationsbeschichtet. Die obere Elektrode wird vakuumsublimiert. Die Zeichnungen sind im Maßstab 1:1 angefertigt.



- Substrat (Glas)
- Untere Elektrode (ITO)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber + evtl. PEDOT:PSS)
- Obere Elektrode ([MoO_x +] Ag)
- Photoaktive Fläche

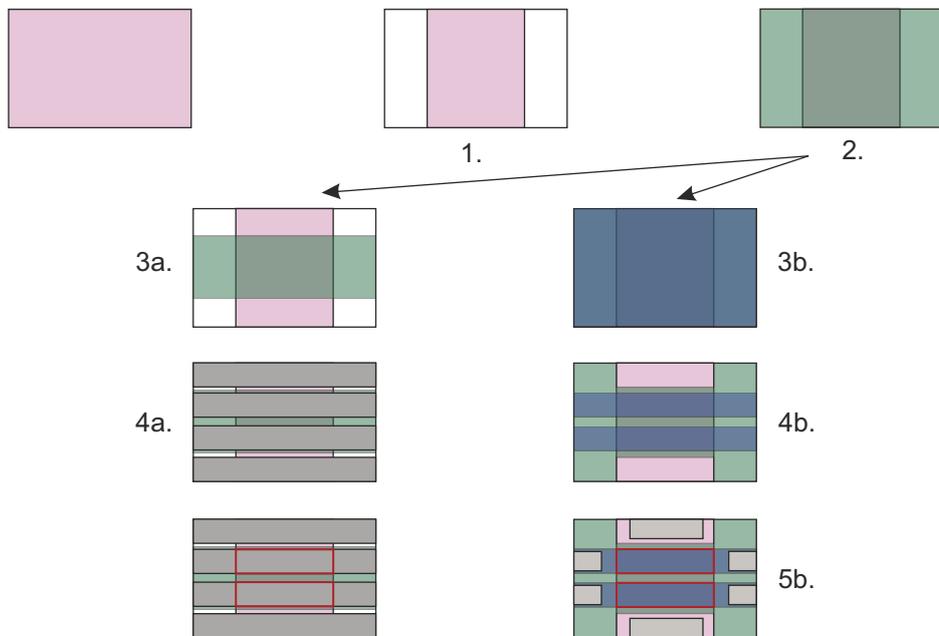
Prozesse:

1. Strukturierung der ITO-Elektrode (Ätzprozess)
Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
2. Beschichtung (Rotationsbeschichtung)
3. Freilegung der Kontaktflächen (Plastikpinzette)
4. Vakuumsublimation der oberen Elektrode

B.2 Große Solarzellen

# SZ pro Substrat	Substratfläche	Photoaktive Fl. pro SZ	Abbildungen
2	2,4 cm × 3,7 cm	1 cm ²	6.1, 6.2, 6.6, 6.7, 7.2, 7.4, 7.10, 7.11

Die Anzahl der Solarzellen (SZ) pro Substrat und die photoaktive Fläche beziehen sich auf Standardbauteile. Anzahl und Fläche können durch manuelles Strukturieren der oberen Elektrode (Prozessschritt 4b.) frei gewählt werden. Die Zeichnungen sind im Maßstab 2:3 angefertigt.



- | | | | |
|--------------------------|---|--------------------------|--------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | Substrat (Glas oder PET) | <input type="checkbox"/> | Obere Elektrode (HY E) |
| <input type="checkbox"/> | Untere Elektrode (ITO, Ag-Tinte, PolyTC + F HC) | <input type="checkbox"/> | Kontaktierung (Silberleitlack) |
| <input type="checkbox"/> | Weitere Schichten (ZnO + Absorberschicht) | <input type="checkbox"/> | Photoaktive Fläche |
| <input type="checkbox"/> | Obere Elektrode (MoO _x + Ag) | | |

Prozesse:

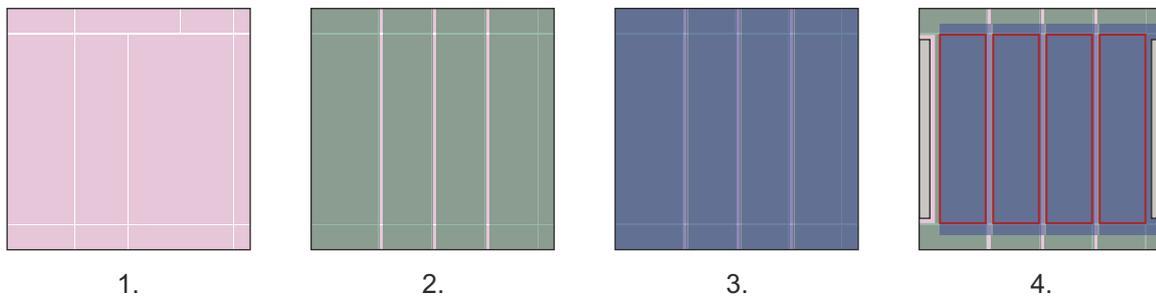
1. Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
Strukturierung der unteren Elektrode
(ITO: Ätzprozess und anschließend erneute Reinigung des Substrats, Ag-Tinte:
Photolithographie, PolyTC+F HC:Adhesionsband)
2. Beschichtung mit ZnO und Absorber
(Rakel)
- 3a. Freiwischen der Kontaktflächen
(Xylol)
- 3b. Beschichtung mit HY E
- 4a. Vakuumsublimation der oberen
Elektrode
- 4b. Strukturierung des HY E
(Adhesionsband)
und Freiwischen der Kontaktflächen
(Xylol)
- 5b. Kontaktierung (Silberleitlack)

B.3 Solarmodule auf Indiumzinnoxid-beschichtetem Glas

Die unteren Elektroden wurden mit einem Laser strukturiert. Aktive Schichten und obere Elektroden wurden mit einem Skalpell manuell strukturiert. Die photoaktiven Flächen können deshalb vom idealen Layout abweichen. Die Zeichnungen sind im Maßstab 1:2 angefertigt.

Vier Solarzellen pro Modul

# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
4	6,4 cm × 6,4 cm	4 × 6 cm ² = 24 cm ²	6.3



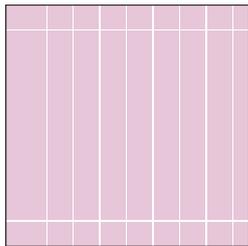
- Substrat (Glas)
- Untere Elektrode (ITO)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Silberleitlack)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

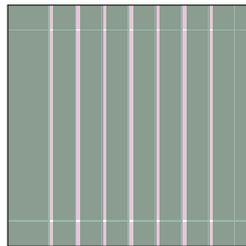
1. Strukturierung der ITO-Elektrode (Laser)
Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
2. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Skalpell)
3. Beschichtung mit HY E (Rakel)
Strukturierung (Skalpell)
4. Freilegung der Randbereiche (Adhensionsband)
Freiwischen der Kontaktfläche zum ITO (Xylol)
Kontaktierung (Silberleitlack)

Acht Solarzellen pro Modul

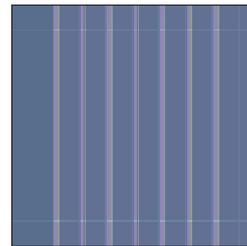
# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
8	6,4 cm × 6,4 cm	$8 \times 2,5 \text{ cm}^2 = 20 \text{ cm}^2$	6.3



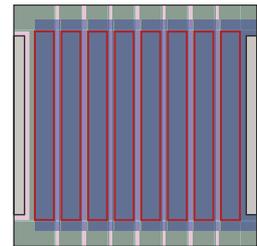
1.



2.



3.



4.

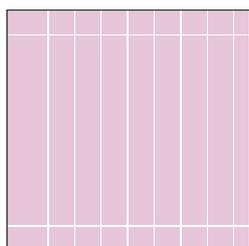
- Substrat (Glas)
- Untere Elektrode (ITO)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Silberleitlack)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

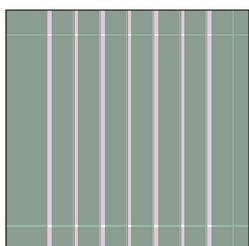
1. Strukturierung der ITO-Elektrode (Laser)
Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
2. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Skalpell)
3. Beschichtung mit HY E (Rakel)
Strukturierung (Skalpell)
4. Freilegung der Randbereiche (Adhäsionsband)
Freiwischen der Kontaktfläche zum ITO (Xylol)
Kontaktierung (Silberleitlack)

32 Solarzellen pro Modul

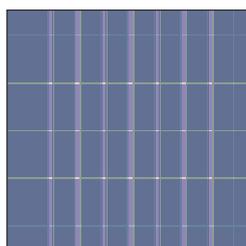
# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
32	6,4 cm × 6,4 cm	$32 \times 0,6 \text{ cm}^2 = 19,2 \text{ cm}^2$	6.3



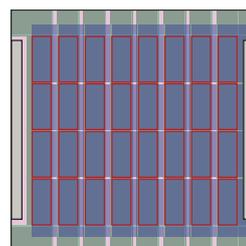
1.



2.



3.



4.

- Substrat (Glas)
- Untere Elektrode (ITO)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Silberleitlack)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

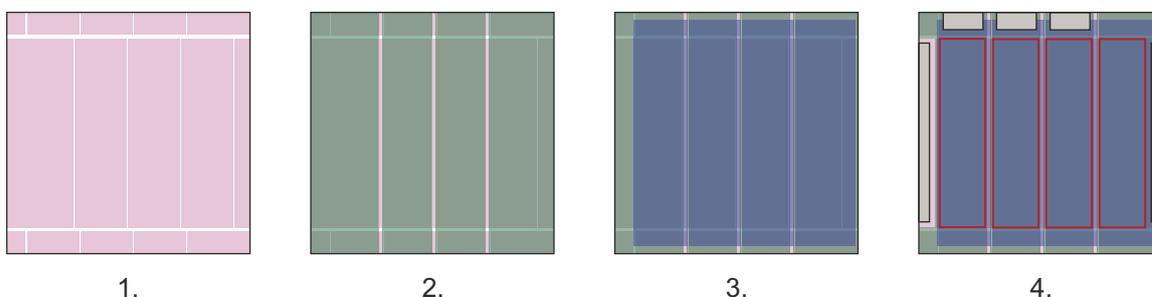
1. Strukturierung der ITO-Elektrode (Laser)
Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
2. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Skalpell)
3. Beschichtung mit HY E (Rakel)
Strukturierung (Skalpell)
4. Freilegung der Randbereiche (Adhensionsband)
Freiwischen der Kontaktfläche zum ITO (Xylol)
Kontaktierung (Silberleitlack)

B.4 Vollständig druckbare Solarmodule

Die unteren Silberelektroden wurden photolithographisch strukturiert. Die aktive Schicht und die obere Elektrode wurden manuell strukturiert. Die photoaktiven Flächen können deshalb vom idealen Layout abweichen. Die Zeichnungen sind im Maßstab 1:2 angefertigt. Auf PET-Substraten ist die Verwendung des PolyPrimers nicht notwendig.

Vier Solarzellen pro Solarmodul

# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
4	6,4 cm × 6,4 cm	4 × 6 cm ² = 24 cm ²	6.8, 7.11



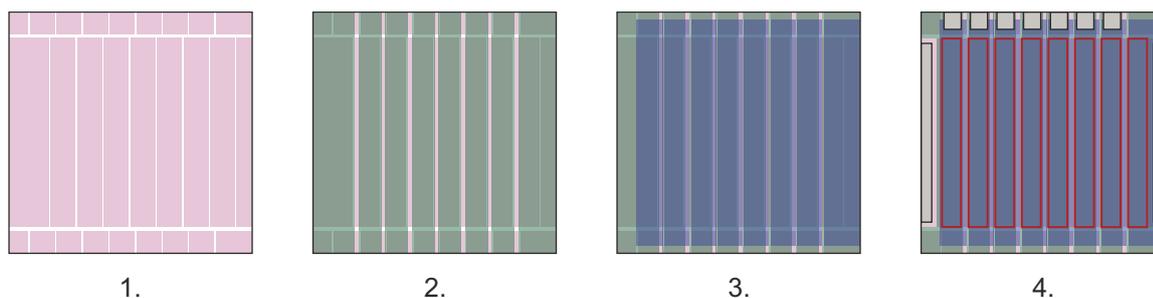
- Substrat (Glas oder PET)
- Untere Elektrode ([PolyPrimer +] Ag)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Silberleitlack)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

1. Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
Beschichtung mit [PolyPrimer und] Ag-Tinte (Rakel)
Strukturierung der Ag-Elektrode (Photolithographie)
2. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Wattestäbchen und Xylol)
3. Beschichtung mit HY E (Rakel)
Strukturierung (Adhensionsband)
4. Freilegung der Randbereiche (Adhensionsband)
Freiwischen der Kontaktfläche zum Ag (Xylol)
Kontaktierung (Silberleitlack)

Acht Solarzellen pro Solarmodul

# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
8	6,4 cm × 6,4 cm	$8 \times 2,5 \text{ cm}^2 = 20 \text{ cm}^2$	6.8, 7.11



- Substrat (Glas oder PET)
- Untere Elektrode ([PolyPrimer +] Ag)
- Weitere Materialien (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Silberleitlack)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

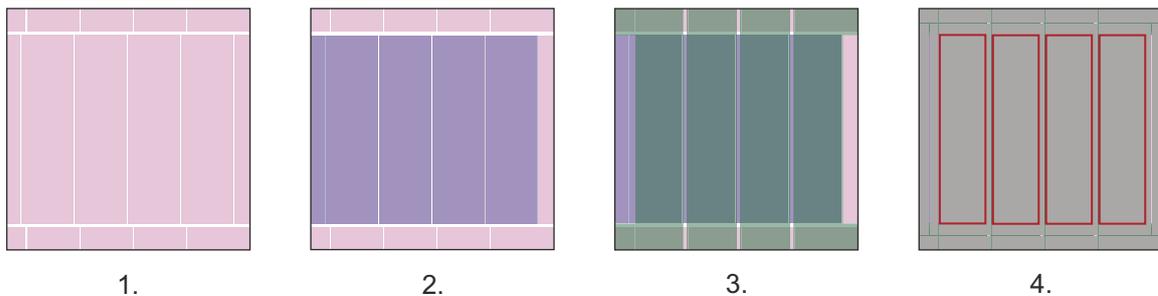
1. Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
Beschichtung mit [PolyPrimer und] Ag-Tinte (Rakel)
Strukturierung der Ag-Elektrode (Photolithographie)
2. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Wattestäbchen und Xylol)
3. Beschichtung mit HY E (Rakel)
Strukturierung (Adhesionsband)
4. Freilegung der Randbereiche (Adhesionsband)
Freiwischen der Kontaktfläche zum Ag (Xylol)
Kontaktierung (Silberleitlack)

B.5 Solarmodule auf PolyTC-Folie

Die untere Elektrode besteht aus PolyTC-Folie, die mit PEDOT:PSS beschichtet wird. Während die PolyTC-Folie vorstrukturiert ist, müssen das PEDOT:PSS und die Absorberschicht manuell strukturiert werden. Die photoaktiven Flächen können deshalb vom idealen Layout abweichen. Die Zeichnungen sind im Maßstab 1:2 angefertigt.

Vier Solarzellen pro Solarmodul

# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
4	6,4 cm × 6,4 cm	$4 \times 6 \text{ cm}^2 = 24 \text{ cm}^2$	7.4



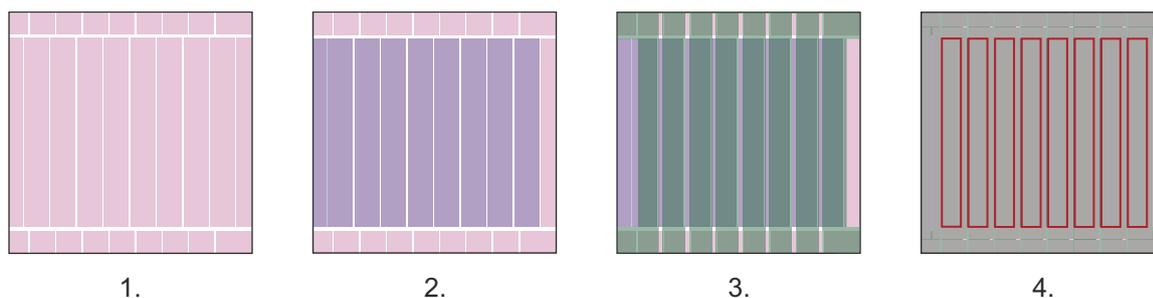
- Untere Elektrode (I) (PolyTC-Folie mit Silbergitter)
- Untere Elektrode (II) (F HC)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (MoO_x + Ag)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

1. Reinigung der PolyTC-Folie (Aceton und Isopropanol)
2. Beschichtung mit F HC (Rakel)
Strukturierung (Adhäsionsband, Plastikpinzette)
3. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Plastikpinzette)
Freiwischen der Kontaktflächen (Xylol)
4. Vakuumsublimation von MoO_x und Ag

Acht Solarzellen pro Solarmodul

# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
8	6,4 cm × 6,4 cm	$8 \times 2,5 \text{ cm}^2 = 20 \text{ cm}^2$	7.4



- Untere Elektrode (I) (PolyTC-Folie mit Silbergitter)
- Untere Elektrode (II) (F HC)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (MoO_x + Ag)
- Photoaktive Fläche

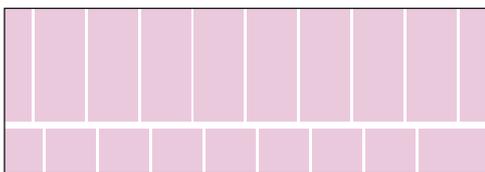
Prozesse:

1. Reinigung der PolyTC-Folie (Aceton und Isopropanol)
2. Beschichtung mit F HC (Rakel)
Strukturierung (Adhensionsband, Plastikpinzette)
3. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Plastikpinzette)
Freiwischen der Kontaktflächen (Xylol)
4. Vakuumsublimation von MoO_x und Ag

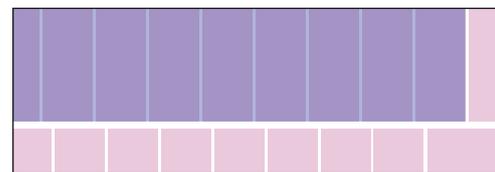
B.6 Laser-strukturierte Solarmodule auf PolyTC-Folie

Die untere Elektrode besteht aus vorstrukturierter PolyTC-Folie, die mit PEDOT:PSS beschichtet wird. Alle anderen Schichten werden für die monolithische Verbindung mit einem Laser strukturiert. Auf einem Substrat befinden sich drei Solarmodule. Die photoaktiven Flächen können vom idealen Layout abweichen. Die Zeichnungen sind im Maßstab 1:1 angefertigt.

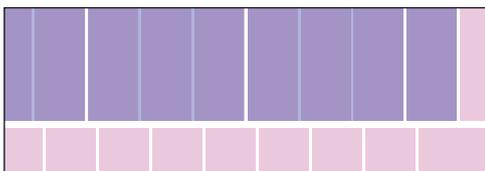
# Solarzellen pro Modul	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
2	ca. 2,2 cm × 6,4 cm	$2 \times 0,35 \text{ cm}^2 = 0,7 \text{ cm}^2$	7.5



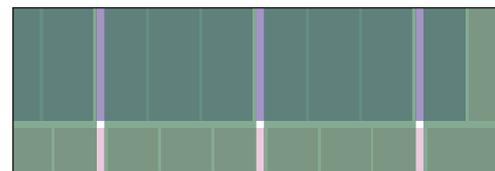
1.



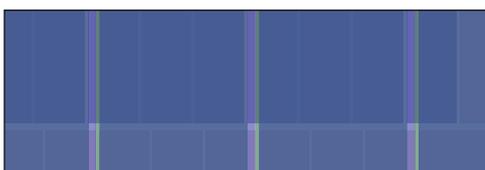
2.



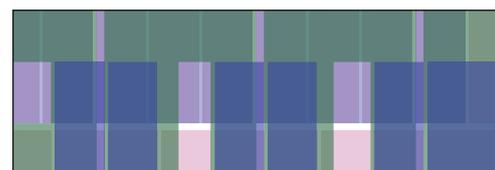
3.



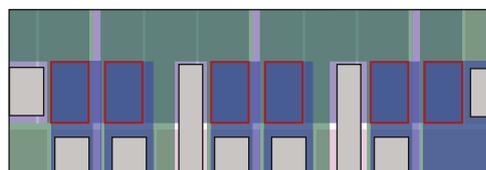
4.



5.



6.



7.

- Untere Elektrode (I) (PolyTC-Folie mit Silbergitter)
- Untere Elektrode (II) (F HC)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Silberleitlack)
- Photoaktive Fläche

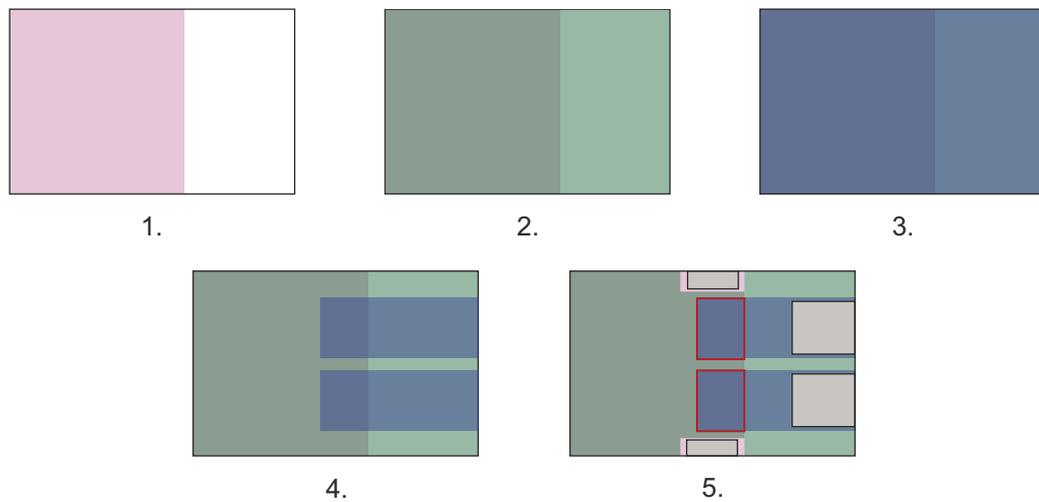
Prozesse:

1. Reinigung der PolyTC-Folie (Aceton und Isopropanol)
2. Beschichtung mit F HC (Rakel)
Freilegung der Randbereiche (Adhäsionsband)
3. Strukturierung (Laser)
4. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
Strukturierung (Laser)
5. Beschichtung mit HY E (Rakel)
6. Begrenzung der photoaktiven Flächen (Adhäsionsband)
Freiwischen der Kontaktflächen (Xylol)
7. Kontaktierung aller Einzelsolarzellen (Silberleitlack)

B.7 Robuste, semitransparente Solarzellen

Für beide Elektroden wird HY E verwendet. Die Begrenzung der photoaktiven Flächen erfolgt durch manuelles Strukturieren der oberen Elektrode mit einem Adhäsionsband. Die photoaktiven Flächen können daher vom gezeichneten Layout abweichen und bis max. 2 cm^2 frei gewählt werden. Die Zeichnungen sind im Maßstab 1:1 angefertigt.

# Solarzellen pro Substrat	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
2	ca. $3,7 \text{ cm} \times 2,4 \text{ cm}$	$0,5 \text{ cm}^2$	7.9, 7.10



- Substrat (PET)
- Untere Elektrode (HY E)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Silberleitlack)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

1. Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
Beschichtung mit HY E (Rakel)
Glättungsprozess (Nanoimprint)
2. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
3. Beschichtung mit HY E (Rakel)
4. Strukturierung der oberen Elektrode (Adhäsionsband)
5. Freiwischen der Kontaktflächen (Xylol)
Kontaktierung (Silberleitlack)

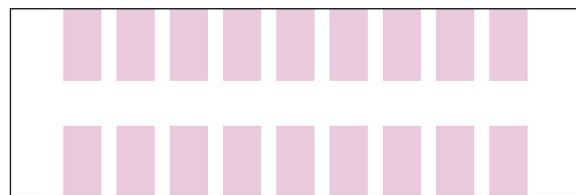
B.8 Solarzellenkeil zur Optimierung von Schichtdicken

Für beide Elektroden wird HY E verwendet. Die untere Elektrode wird photolithographisch, die obere Elektrode manuell mit Adhensionsband strukturiert. Die photoaktive Fläche kann daher vom gezeichneten Layout abweichen. Die Zeichnungen sind im Maßstab 1:1 angefertigt.

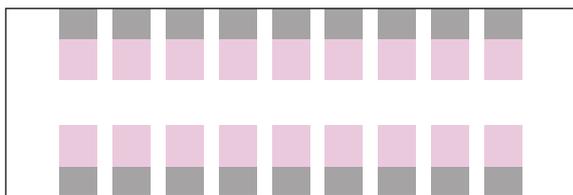
# Solarzellen pro Substrat	Substratfläche	Photoaktive Fläche	Abbildungen
18	7,5 cm × 2,5 cm	0,25 cm ²	7.8



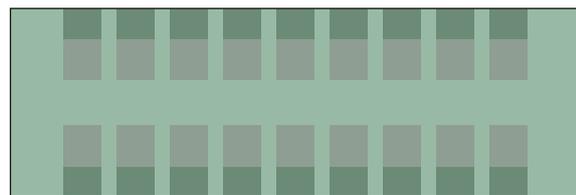
1.



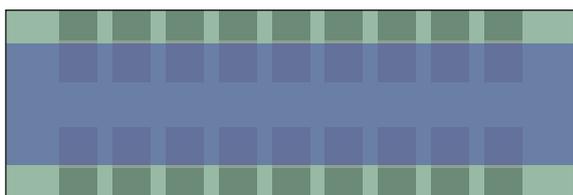
2.



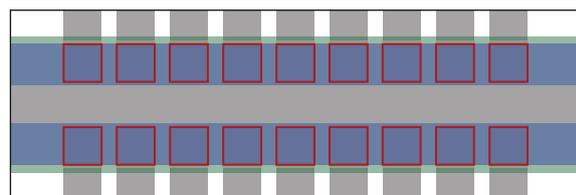
3.



4.



5.



6.

- Substrat (PET)
- Untere Elektrode (HY E)
- Weitere Schichten (ZnO + Absorber)
- Obere Elektrode (HY E)
- Kontaktierung (Ag)
- Photoaktive Fläche

Prozesse:

1. Reinigung des Substrats (Aceton und Isopropanol)
Beschichtung mit HY E (Rakel)
2. Strukturierung der unteren Elektrode (Photolithographie)
Glättungsprozess (Nanoimprint)
3. Vakuumsublimation von Ag für Kontaktierung der unteren Elektrode
4. Beschichtung mit ZnO und Absorber (Rakel)
5. Beschichtung mit HY E (Rakel)
Begrenzung der photoaktiven Fläche (Adhesionsband)
6. Vakuumsublimation von Ag für Kontaktierung der oberen Elektrode
5. Freiwischen der Kontaktflächen (Xylol)

C Prozessparameter

Dieses Kapitel fasst alle relevanten Prozessparameter für die Herstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Bauteile zusammen. Detaillierte Informationen zu den verwendeten Materialien können in Kapitel 2.3 nachgeschlagen werden. Genaue Beschreibungen der Herstellungsverfahren sind in den Kapiteln 3.2 und 3.3 zu finden.

Es ergeben sich folgende Unterkapitel:

- Vorbereitung der Lösungen und Dispersionen
- Vakuumsublimation
- Strukturierungsprozesse
- Herstellungsparameter für die Rotationsbeschichtung
- Herstellungsparameter für Rakelprozesse

C.1 Vorbereitung der Lösungen und Dispersionen

Für das Präparieren von Lösungen und Dispersionen, die zur Herstellung der in dieser Arbeit gezeigten Bauteile genutzt wurden, stand in den Reinräumen des LTI und des MZE jeweils eine mit Schutzgas gefüllte Handschuhbox zur Verfügung. Alle Materialien wurden darin gelagert, abgewogen, gemischt, verdünnt oder abgefüllt. Nur bei Verwendung von Chloroform und Tetrahydrofuran mussten die Feststoffe außerhalb der Handschuhbox gelöst werden. Für Details zur Herstellung der nanopartikulären Dispersionen aus organischen Halbleitern sei auf Kapitel 3.1 verwiesen.

Tabelle C.1: Präparationsparameter für verwendete Lösungen und Dispersionen, außer für selbst hergestellte Nanopartikeldispersionen aus photoaktiven Halbleitern (dazu siehe Kapitel 3.1).
Abkürzungen: Isopropanol (IPA), Zinkoxid (ZnO).

Material	Misch- verhältnis	Lösungs- mittel	Feststoff- konzentration	Additiv
PolyPrimer	1:100	IPA	-	-
Ag-Tinte	Verwendet wie geliefert			
Ag-Tinte (semitransparent)	1:1 o. 1:4	IPA	-	-
F HC Solar	1:1:1,5	IPA:H ₂ O	-	-
ZnO	2:3	IPA	1 Gew.%	-
PBTZT-stat-BDTT-8: PCBM (1:3)	-	Xylol	35 mg ml ⁻¹	<i>p</i> -Anisaldehyd (2 Vol.%)
PffBT4T-2OD: PC ₆₁ BM:PC ₇₁ BM (1:1,14:0,06)	-	Xylol	19,8 mg ml ⁻¹	<i>p</i> -Anisaldehyd (2 Vol.%)
HTL Solar	Verwendet wie geliefert			
HY E	Verwendet wie geliefert			

C.2 Vakuumsublimation

Tabelle C.2: Parameter für die Vakuumsublimation von Molibdänoxid (MoO_x) und Silber (Ag).

Material	Druck / mbar	Rate / \AA s^{-1}	Schichtdicke / nm
MoO_x	1×10^{-7}	1	10
Ag	1×10^{-7}	2	100

C.3 Strukturierungsprozesse

Die in dieser Arbeit verwendeten Strukturierungsprozesse dienten entweder der Begrenzung der Elektroden zur Bestimmung der photoaktiven Flächen oder der Herstellung monolithischer Verbindungen in Solarmodulen. Bei Bauteilen mit vakuumsublimerter oberer Elektrode geschah die Strukturierung der Elektrode durch die Nutzung einer Abschattungsmaske. Manuelle Strukturierungsprozesse wurden mit Adhäsionsband, mit einem Skalpell, einer Plastikpinzette oder mit reinraumtauglichen in Xylol getränkten Wattestäbchen durchgeführt.

Außerdem wurden Schichten photolithographisch oder mit einem Laser strukturiert. Die entsprechenden Prozessparameter sind in den folgenden beiden Tabellen aufgelistet.

Tabelle C.3: Parameter für die Laserstrukturierung durch Ablation der Schichten. Abkürzungen: Laserfluenz (F), Pulsüberlappung (PO), Wellenlänge (λ).

Material	$F / \text{mJ cm}^{-2}$	$PO / \%$	λ / nm
ITO	350	73	750
F HC Solar	100	98	600
PBTZT-stat-BDIT-8:PCBM	30	70	600
HY E	30	94	600

Tabelle C.4: Prozessschritte und Parameter für photolithographische Strukturierungsprozesse an verschiedenen unteren Elektroden.

Prozessschritt	Material	Parameter
Rotationsbeschichtung	Photolack maP-1215 (micro resist GmbH)	Stufe 1: 350 rpm, 5 s Stufe 2: 2400 rpm, 30 s
Softbake	-	120°C, 90 s
Belichtung	-	UV-Licht, 60 s
Entwicklung	Entwickler maD-331 (micro resist GmbH)	35 s
	Reinstwasser	5 s
Ätzen	ITO-Elektrode	
	Salzsäure 39%ig	7 min
	H ₂ O	2 min
	Aceton	abwischen
	Ag-Elektrode	
	Fe(NO ₃) ₃ 400 mg ml ⁻¹ (H ₂ O)	3 min
	H ₂ O	1 min
	-	120°C, 3 min
	Aceton & Isopropanol	je 1 min
	HY E-Elektrode	
	Xylol	mit Wattestäbchen abwischen
	Cyclohexan	20 s
	H ₂ O	5 s

C.4 Herstellungsparameter für die Rotationsbeschichtung

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

V_F	Flüssigkeitsvolumen
ω_{Rot}	Rotationsgeschwindigkeit
t_{Rot}	Dauer der Rotationsbeschichtung
T	Temperatur für die thermische Nachbehandlung von Schichten
t_T	Dauer der thermischen Nachbehandlung von Schichten
d	Schichtdicke
N	Anzahl an Rotationsvorgängen pro Substrat abhängig von der Feststoffkonzentration der Dispersion

Tabelle C.5: Parameter für die Rotationsbeschichtung von 16 mm × 16 mm großen Glassubstraten.

Material	$V_F / \mu\text{l}$	$\omega_{\text{Rot}} / \text{rpm}$	$t_{\text{Rot}} / \text{s}$	$T / ^\circ\text{C}$	t_T / min	d / nm
ZnO	50	4000	30	80	10	20
PBTZT-stat- BDTT-8:PCBM	45	700 + 4000	60 + 20	60	10	220
P3HT:IC ₆₀ BA NP	$N \times 50$	1000	$N \times 15$	150	10	300
HTL Solar	200	500 + 2000	5 + 30	120	10	30

C.5 Herstellungsparameter für Rakelprozesse

Ein Rakelprozess ermöglicht die Beschichtung verschieden großer Substrate mit unterschiedlichen Layouts und die Einstellung der Schichtdicke. Jeder Kombination aus Material, Layout und Schichtdicke wird in Tabelle C.6 ein Parametersatz zugeordnet, der in Tabelle C.7 aufgelistet ist und dort nachgeschlagen werden kann. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

PS	Parametersatz	$v_{Rak.}$	Rakelgeschwindigkeit
V_F	Flüssigkeitsvolumen	$T_{Rak.}$	Temperatur der Rakelplatte
$s_{Rak.}$	Spaltbreite	T	Temperatur für thermische Nachbehandlung von Schichten
$x_{Rak.}$	Start- und Endpunkt der Rakelbewegung	t_T	Dauer der thermischen Nachbehandlung von Schichten

Tabelle C.6: Auflistung der Materialien, die zur Beschichtung mit einem Rakelprozess verwendet wurden, und deren Zuordnung zum entsprechenden Parametersatz (PS), der in Tabelle C.7 nachgeschlagen werden kann.

Material	Layout	Schichtdicke	Kapitel	PS
PolyPrimer	Solarzelle 1 cm ²	15 nm	5.1, 6.3.1	1
	Module 20 cm ²	15 nm	5.1, 6.3.2	2
Ag-Tinte	Solarzelle 1 cm ²	60 nm	5.1, 6.3.1	3
		100 nm	5.1, 6.3.1	4
		165 nm	5.1, 6.3.1	5
	Module 20 cm ²	165 nm	5.1, 6.3.2	6
Ag:IPA (1:4)	Solarzelle 1 cm ²	30 nm	5.2.2, 6.3.1	7
Ag:IPA (1:1)	Solarzelle 1 cm ²	60 nm	5.2.2	8
F HC Solar	Solarzelle 1 cm ²	110 nm	5.2.3, 7.2	9
	Module 20 cm ²	110 nm	7.2	10
	Modul PolyTC (Laser)	110 nm	7.2	11

Material	Layout	Schichtdicke	Kapitel	PS
ZnO	Solarzelle 1 cm ²	35 nm	5.2.2, 6.1, 6.2.1, 6.3.1, 7.1, 7.2, 7.3.1, 7.3.2, 8.3	12
	Module 20 cm ²	35 nm	6.2.2, 6.3.2, 7.2	13
	Modul PolyTC (Laser)	35 nm	7.2	14
	Keil auf HY E	35 nm	7.3.1	15
PBTZT-stat- BDTT-8:PCBM	Solarzelle 1 cm ²	240 nm	6.1, 6.2.1, 6.3.1, 7.1, 7.2, 7.3.1, 7.3.2, 8.3	16
	Module 20 cm ²	240 nm	6.2.2, 6.3.2, 7.2	17
	Modul PolyTC (Laser)	240 nm	7.2	18
	Keil auf HY E	430 - 180 nm	7.3.1	19
PffBT4T-2OD: PC ₆₁ BM:PC ₇₁ BM	Solarzelle 1 cm ²	350 nm	6.3.1	20
HY E (untere Elektrode)	Solarzelle 0,5 cm ²	150 nm	5.2.4, 7.3.1, 7.3.2	21
	Keil auf HY E	150 nm	7.3.1	21
HY E (obere Elektrode)	Solarzelle 1 cm ²	110 nm	5.2.4, 6.3.1	22
		150 nm	5.2.4, 6.2.1, 6.3.1, 7.1, 7.2, 7.3.1, 7.3.2, 8.3	23
		175 nm	5.2.4, 6.3.1	24
	Module 20 cm ²	150 nm	6.2.2, 6.3.2	25
	Keil auf HY E	150 nm	7.3.1	23
P3HT:IC ₆₀ BA NP	Solarzelle 1 cm ²	300 nm	8.3	26

Tabelle C.7: Auflistung der Parametersätze (PS), die in Tabelle C.6 zugeordnet werden. Für die Parametersätze 21-25 wurde ein runder Applikatorstab (Durchmesser 1 cm) statt des Universalapplikators verwendet.

PS	$V_F / \mu\text{l}$	$s_{\text{Rak.}} / \mu\text{m}$	$x_{\text{Rak.}} / \text{mm}$	$v_{\text{Rak.}} / \text{mm s}^{-1}$	$T_{\text{Rak.}} / ^\circ\text{C}$	$T / ^\circ\text{C}$	t_T / min
1	50	40	5-40	30-20	50	50	1
2	130	40	5-70	30-20	50	50	1
3	50	40	5-40	6-2	25	150	3
4	50	50	5-40	9-3	25	150	3
5	50	90	5-40	9-3	25	150	3
6	130	90	5-70	9-3	25	150	3
7	40	50	5-40	25	25	150	3
8	40	40	5-40	10	25	150	3
9	120	200	0-55	20-17	55	80	10
10	200	200	0-100	20-17	55	80	10
11	150	200	0-100	20-17	55	80	10
12	50	150	0-50	18	35	120	5
13	130	150	0-80	18	35	120	5
14	60	150	0-80	18	35	120	5
15	50	150	0-80	18	35	120	5
16	75	300	5-40	20-35	65	65	1
17	200	300	5-70	20-40	65	65	1
18	90	300	0-80	20-40	65	65	1
19	60	135	0-80	70-10	65	65	5
20	40	300	2-40	20-30	60	60	5
21	55	220	0-80	10-80	65	80	10
22	75	400	0-80	4-22	65	80	10
23	75	400	0-80	9-32	65	80	10
24	100	800	3-80	9-32	65	80	10
25	200	400	0-80	9-32	65	80	10
26	40	400	0-80	90	40	150	10

D Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

SZ	Solarzelle
SM	Solarmodul
N	Anzahl
L	Länge
B	Breite
d	Schichtdicke
d_{opt}	optimale Schichtdicke
F	Gütefaktor (allgemein)
Φ	Gütefaktor nach Haacke
q	Faktor für den Gütefaktor nach Haacke
A	Solarzellenfläche
A_{aktiv}	photoaktive Solarzellenfläche
GFF	geometrischer Füllfaktor
$P1$	Strukturierungslinie in der unteren Elektrode
$P2$	Strukturierungslinie in der photoaktiven Schicht
$P3$	Strukturierungslinie in der oberen Elektrode
v	Geschwindigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
T_{sied}	Siedetemperatur

Elektrische Größen und Abkürzungen

D	Diode
R	Widerstand
ρ	spezifischer Widerstand
σ	spezifische Leitfähigkeit
R_s	Serienwiderstand
R_p	Parallelwiderstand
R_{sh}	Flächenwiderstand
I	Strom
j	Stromdichte
j_{ph}	Photostromdichte
j_D	Stromdichte durch Diode
j_P	Stromdichte durch den Parallelwiderstand
j_0	Sättigungsstromdichte
j_{SC}	Kurzschlussstromdichte
j_{MPP}	Stromdichte im Punkt maximaler Leistung
U	Spannung
U_{OC}	Leerlaufspannung
U_{MPP}	Spannung im Punkt maximaler Leistung
P_{MPP}	maximale, real entnehmbare Leistung einer Solarzelle
P_{max}	theoretische, maximal entnehmbare Leistung einer Solarzelle
P_V	Verlustleistung
m	Diodenidealitätsfaktor
FF	Füllfaktor
η	Wirkungsgrad einer Solarzelle
MPP	Punkt maximaler Leistungsentnahme

Optische Größen und Abkürzungen

E_ϕ	Bestrahlungsstärke
λ	Wellenlänge des Lichts
ν	Frequenz des Lichts
T	Transmission
VLT	Tageslichttransmission
$V(\lambda)$	Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges
\bar{T}	mittlerer Transmissionsgrad
I_M	Intensität des Messstrahls
I_0	Intensität des Referenzstrahls
$A(\lambda)$	Absorbanz
ϕ_T	transmittierter Lichtstrom
D_{65}	Normtageslichtart
$S_{D_{65}}$	Spektrum der Normtageslichtart
$\Phi_{D_{65}}$	Lichtstrom der Normtageslichtart
F	Laserfluenz
PO	Pulsüberlappung
α	Absorptionskoeffizient
n_D	Brechungsindex

Energetische Größen

E_B	Bindungsenergie
$\phi_{A,1}, \phi_{A,2}$	Austrittsarbeiten der Elektroden
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	Niedrigstes nicht-besetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)

Schichtstapel

ETL	Elektrontransportschicht
HTL	Lochtransportschicht

Materialien und Lösungsmittel

PET	Polyethylenterephthalat
ITO	Indiumzinnoxid
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):poly(styrolsulfonat)
F HC	leitfähiges PEDOT:PSS
HY E	leitfähiges PEDOT:PSS mit dispergierten Silbernanodrähten
Ag	Silber
MOD	Metallorganische Dekomposition
ZnO	Zinkoxid
MoO _x	Molybdänoxid
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PBTZT-stat- BDTT-8	Ein statistisches Copolymer, das mit einer Monomereinheit aus einem Benzodithiophen- und Thiophenmolekül sowie mit einer weiteren Monomereinheit aus einem Benzothiadiazol- und einem Thiophenmolekül ausgestattet ist. Die Seitengruppen sind nicht bekannt.

PffBT4T-2OD	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)]
PTB7	Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-b]thiophendiyl)]
PFB	Poly[9,9-dioctylfluoren-co-N,N-bis(4-butylphenyl)-N,N-diphenyl-1,4-phenylenediamin]
F8BT	Poly(9,9-dioctylfluoren-alt-benzothiadiazol)
PC ₆₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäuremethylester
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -buttersäuremethylester
techPCBM	Fullerenmischung als Synthese-Rohprodukt
IC ₆₀ BA	Inden-C ₆₀ -bisaddukt
o-IDTBR	(5Z,5'Z)-5,5'-(((4,4,9,9-Tetraoctyl-4,9-Dihydro-s-Indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophen-2,7-diyl)bis(Benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(Methanylyli-den))bis(3-Ethyl-2-Thioxothiazolidin-4-one)
NFA	engl. <i>non-fulleren acceptor</i>
F ₄ TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan
SDS	Natriumdodecylsulfat
DS	Dodecylsulfat
H ₂ O	Wasser
EtOH	Ethanol
MeOH	Methanol
IPA	Isopropanol
CHCl ₃	Chloroform
THF	Tetrahydrofuran

Stabilisierung nanopartikulärer Dispersionen

V_R	abstoßendes Potential zwischen zwei gleich großen kugelförmigen Teilchen
r	Radius der Teilchen
v	Wertigkeit der Kationen/Anionen
F	Faraday-Konstante
γ	Maßzahl für das Oberflächenpotential
κ	inverse Debeye'sche Abschirmlänge
H	Abstand der Teilchen
V_A	attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung
A_H	Hamaker-Konstante
V_T	Gesamtwechselwirkung zwischen zwei gleich großen kugelförmigen Teilchen

Prozessierung und Charakterisierung

C_{Lsg}	Feststoffkonzentration einer Lösung
C_A	Feststoffkonzentration einer Ansatzlösung
C_{Disp}	Feststoffkonzentration einer Dispersion
k, α	Parameter zur Beschreibung von Materialeigenschaften bei der Rotationsbeschichtung
ω_{Rot}	Rotationsgeschwindigkeit bei der Rotationsbeschichtung
C_M	Kapillarzahl
v_R	Rakelgeschwindigkeit
γ	Oberflächenspannung
r_M	Radius des Meniskus
k_{NF}	Verhältnis aus Nassfilm- und Trockenfilmschichtdicke

c_R	Konstante zur Bestimmung der Schichtdicke beim Rakeln
μ	Viskosität
$g^{(1)}, g^{(2)}$	Autokorrelationsfunktionen
τ_K	Korrelationszeit
$I(t)$	Lichtintensitätssignal
Γ	Abfallrate
D	Diffusionskoeffizient
K	Streuvektor
θ	Streuwinkel
d_h	hydrodynamischer Durchmesser
d_z	z-gemittelter hydrodynamischer Durchmesser
r_h	hydrodynamischer Radius
Q	Gesamtladung eines Partikels
\vec{E}	Elektrisches Feld
\vec{F}_E	Kraft im elektrischen Feld
\vec{F}_R	Reibungskraft
\vec{v}	Geschwindigkeit eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld
$f(\kappa a)$	Henry-Funktion
κ^{-1}	Debye'sche Abschirmlänge
a	Partikelradius
φ	Elektrostatistisches Potential
ζ	Zetapotential

Wichtige Konstanten

ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	relative Permittivität
h	Planksches Wirkungsquantum
k_B	Boltzmannkonstante
e	Eulersche Zahl
e	Elementarladung

Weitere Abkürzungen

NP	Nanopartikel
NLM	Nicht-Lösungsmittel
AFM	Rasterkraftmikroskop
PolyTC	Mit einem Silbergitter bedruckte PET-Folie (PolyIC GmbH und Co. KG)
LTI	Lichttechnisches Institut
MZE	Materialwissenschaftliches Zentrum

Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Tilly. *Industrialisierung als historischer Prozess*, 2010.
<http://ieg-ego.eu/de/threads/hintergruende/industrialisierung/richard-h-tilly-industrialisierung-als-historischer-prozess> (24.04.2018)
- [2] G. W. Werner. *Einkommen für alle*. Kiepenheuer & Witsch, Köln, 2008.
- [3] World Ocean Review. *Den Energiehunger stillen*, 2014.
<https://worldoceanreview.com/wor-3/oel-gas/den-energiehunger-stillen> (27.04.2018)
- [4] Umweltbundesamt. *Endenergieverbrauch 2016 nach Sektoren und Energieträgern*, 2017.
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energieverbrauch-nach-energetraegern-sektoren> (26.04.2018)
- [5] Umweltinstitut München e.V. *Fracking*, 2018.
<http://www.umweltinstitut.org/themen/energie-und-klima/fracking.html> (26.04.2018)
- [6] V. Quaschnig. *Regenerative Energiesysteme: Technologie - Berechnung - Simulation*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 9. Auflage, 2005.
- [7] World Meteorological Organization. *WMO Greenhouse Gas Bulletin Nr. 13*, 2017.
<https://public.wmo.int/en/resources/library/wmo-greenhouse-gas-bulletin> (26.04.2018)
- [8] W. Gründinger. *Die Energiefalle*. Verlag C. H. Beck oHG, München, 2006.
- [9] C. Hedegaard. *Europa muss von importiertem Gas und Öl unabhängig werden*, 2014.
<http://www.sueddeutsche.de/wirtschaft/energieversorgung-europa-muss-von-importiertem-gas-und-oel-unabhaengig-werden-1.2013645> (27.04.2018)
- [10] F. Ekardt. *Jahrhundertaufgabe Energiewende: Ein Handbuch*. Christoph Links Verlag GmbH, Berlin, 2014.
- [11] Umwelt Arena Schweiz. *Erstes energieautarkes Mehrfamilienhaus in Brütten*, 2016.
<http://www.umweltarena.ch/uber-uns/energieautarkes-mfh-brutten> (27.04.2018)

- [12] René Schmid Architekten AG. *Erstes energieautarkes Haus Brütten*, 2016.
<http://reneschmid.ch/projekte/mehrfamilienhaeuser/detail/erstes-energieautarkes-mehrfamilienhaus-bruetten> (27.04.2018)
- [13] Sono Motors GmbH. *Sion – Unendliche Mobilität*, 2018.
<https://sonomotors.com/de/sion.html> (27.04.2018)
- [14] Schmidhuber / Milla & Partner. *Deutscher Pavillon - Expo Milano 2015*, 2015.
<https://www.schmidhuber.de/de/project/deutscher-pavillon-expo-milano-2015-0>
(27.04.2018)
- [15] S. Berny, N. Blouin, A. Distler, H.-J. Egelhaaf, M. Krompiec, A. Lohr, O. R. Lozman, G. E. Morse, L. Nanson, A. Pron, T. Sauermann, N. Seidler, S. Tierney, P. Tiwana, M. Wagner und H. Wilson. Solar trees: First large-scale demonstration of fully solution coated, semitransparent, flexible organic photovoltaic modules. *Adv. Sci.*, 3(5):1500342, 2016.
- [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 Technol.*, 5(11):1936–1945, 2017.
- [17] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard und M. Jørgensen. 25th anniversary article: Rise to power – OPV-based solar parks. *Adv. Mater.*, 26, 29–39, 2014.
- [18] 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 Environ. Sci.*, 7(3):925, 2014.
- [19] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg und Berlin, 2000.
- [20] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal und W. Shockley. Theory and Experiment for a Germanium p-n-Junction. *Phys. Rev.*, 81(4):637–638, 1951.
- [21] P. W. Aktins und J. de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013.
- [22] A. Köhler und H. Bässler. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015.
- [23] V. Ambegaokar, B. I. Halperin und J. S. Langer. Hopping Conductivity in Disordered Systems. *Phys. Rev. B*, 4(8):2612–2620, 1971.

- [24] A. Miller und E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.*, 120(3):745–755, 1960.
- [25] Markus C. Scharber, David Mühlbacher, Markus Koppe, Patrick Denk, Christoph Waldauf, Alan J. Heeger und Christoph J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.*, 18(6):789–794, 2006.
- [26] 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 Environ. Sci.*, 9(1):89–94, 2016.
- [27] P. Kubis, L. Lucera, F. Machui, G. Spyropoulos, J. Cordero, A. Frey, J. Kaschta, M. M. Voigt, G. J. Matt, E. Zeira und C. J. Brabec. High precision processing of flexible P3HT/PCBM modules with geometric fill factor over 95%. *Org. Electron.*, 15(10):2256–2263, 2014.
- [28] G. D. Spyropoulos, C. O. Ramirez Quiroz, M. Salvador, Y. Hou, N. Gasparini, P. Schweizer, J. Adams, P. Kubis, N. Li, E. Spiecker, T. Ameri, H.-J. Egelhaaf und C. J. Brabec. Organic and perovskite solar modules innovated by adhesive top electrode and depth-resolved laser patterning. *Energy Environ. Sci.*, 9(7):2302–2313, 2016.
- [29] M. Niggemann, B. Zimmermann, J. Haschke, M. Glatthaar und A. Gombert. Organic solar cell modules for specific applications – From energy autonomous systems to large area photovoltaics. *Thin Solid Films*, 516(20):7181–7187, 2008.
- [30] Y. Galagan, E. W. C. Coenen, B. Zimmermann, L. H. Slooff, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, M. Jørgensen, F. C. Krebs und R. Andriessen. Scaling up ITO-free solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 4(2):1300498, 2014.
- [31] K. Glaser. *Hochskalierung und Defektcharakterisierung von organischen Tandem-Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [32] 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. *Nat. Commun.*, 5:5293, 2014.
- [33] F. C. Krebs und M. Jørgensen. Polymer and organic solar cells viewed as thin film technologies: What it will take for them to become a success outside academia. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 119:73–76, 2013.

- [34] Heliatek, 2018.
<http://www.heliatek.com/de> (26.01.2018)
- [35] OPVIUS, 2018.
<http://www.opvius.com> (26.01.2018)
- [36] F. C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(4):394–412, 2009.
- [37] F. Machui. *Formulation of Semiconductor Solutions for Organic Photovoltaic Devices*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2014.
- [38] S. A. Van Slyke, C. H. Chen und C. W. Tang. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.*, 69(15):2160–2162, 1996.
- [39] Lumtec. *Datenblatt Lumtec LT-G001*, 2018.
<http://www.lumtec.com.tw> (04.05.2018)
- [40] H. B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *J. Appl. Phys.*, 48(11):4729–4733, 1977.
- [41] H.-L. Yip und A. K.-Y. Jen. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5(3):5994, 2012.
- [42] H. Zhou, Y. Zhang, C. K. Mai, S. D. Collins, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen und A. J. Heeger. Polymer homo-tandem solar cells with best efficiency of 11.3%. *Adv. Mater.*, 27(10):1767–1773, 2015.
- [43] M. T. Greiner und Z. H. Lu. Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: Their electronic structures, work functions and interfaces. *NPG Asia Mater.*, 5(7), 2013.
- [44] S. R. Hammond, J. Meyer, N. E. Widjonarko, P. F. Ndione, A. K. Sigdel, A. Garcia, A. Miedaner, M. T. Lloyd, A. Kahn, D. S. Ginley, J. J. Berry und D. C. Olson. Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.*, 22(7):3249, 2012.
- [45] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer und A. Colmann. Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution. *Energy Environ. Sci.*, 8(9):2744–2752, 2015.
- [46] J. Czolk, D. Landerer, M. Koppitz, D. Nass und A. Colmann. Highly Efficient, Mechanically Flexible, Semi-Transparent Organic Solar Cells Doctor Bladed from Non-Halogenated Solvents. *Adv. Mater. Technol.*, 1(9):1600184, 2016.

- [47] S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E. M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türelı, B. Penth, B. Baumstümmeler und A. Colsmann. Eco-friendly fabrication of 4% efficient organic solar cells from surfactant-free P3HT:ICBA nanoparticle dispersions. *Adv. Mater.*, 26:6653–6657, 2014.
- [48] M. T. Dang, L. Hirsch und G. Wantz. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. *Adv. Mater.*, 23(31):3597–3602, 2011.
- [49] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee und A. J. Heeger. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Funct. Mater.*, 15(10):1617–1622, 2005.
- [50] X. Guo, C. Cui, M. Zhang, L. Huo, Y. Huang, J. Hou und Y. Li. High efficiency polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/indene-C₇₀ bisadduct with solvent additive. *Energy Environ. Sci.*, 5(7):7943, 2012.
- [51] X. Jiang, R. Patil, Y. Harima, J. Ohshita und A. Kunai. Influences of self-assembled structure on mobilities of charge carriers in π -conjugated polymers. *J. Phys. Chem. B*, 109(1):221–229, 2005.
- [52] M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch und S. Sensfuss. Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 85(1):13–20, 2004.
- [53] 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%. *Adv. Mater.*, 22(20):E135–E138, 2010.
- [54] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu und Y. Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photonics*, 6(9):591–595, 2012.
- [55] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger und C. J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – Towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.*, 18(6):789–794, 2006.
- [56] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl und A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [57] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray und L. Yu. Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(22):7792–9, 2009.

- [58] 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. *Chem. Mater.*, 21(14):3262–3269, 2009.
- [59] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou und Y. Li. Indene-C₆₀ Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(4):1377–1382, 2010.
- [60] P. Cheng, Y. Li und X. Zhan. Efficient ternary blend polymer solar cells with indene-C₆₀ bisadduct as an electron-cascade acceptor. *Energy Environ. Sci.*, 7(6):2005, 2014.
- [61] D. Landerer. *Ternäre Bulk-Heterojunctions als photoaktive Schicht in organischen Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [62] 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. *Flex. Electron.*, 1(1):11, 2017.
- [63] Y. Lin und X. Zhan. Non-fullerene acceptors for organic photovoltaics: an emerging horizon. *Mater. Horizons*, 1(5):470, 2014.
- [64] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs und F. Gao. Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability. *Adv. Mater.*, 28:4734–4739, 2016.
- [65] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C. H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant und I. McCulloch. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nat. Commun.*, 7:1–11, 2016.
- [66] D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney und A. Salleo. The chemical and structural origin of efficient p-type doping in P3HT. *Org. Electron.*, 14(5):1330–1336, 2013.
- [67] W. Gao und A. Kahn. Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study. *Appl. Phys. Lett.*, 79(24):4040–4042, 2001.
- [68] W. Gao und A. Kahn. Controlled p-doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane. *J. Appl. Phys.*, 94(1):359–366, 2003.

- [69] T. Schneider, F. Limberg, K. Yao, A. Armin, N. Jürgensen, J. Czolk, B. Ebenhoch, P. Friederich, W. Wenzel, J. Behrends, H. Krüger und A. Colsmann. p-Doping of polystyrene polymers with attached functional side-groups from solution. *J. Mater. Chem. C*, 5(3):770–776, 2017.
- [70] K.-H. Yim, G. L. Whiting, C. E. Murphy, J. J. M. Halls, J. H. Burroughes, R. H. Friend und J.-S. Kim. Controlling Electrical Properties of Conjugated Polymers via a Solution-Based p-Type Doping. *Adv. Mater.*, 20(17):3319–3324, 2008.
- [71] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Güntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher und T. Kietzke. Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process. *Adv. Mater.*, 14(9):651–655, 2002.
- [72] J. E. Millstone, D. F. J. Kavulak, C. H. Woo, T. W. Holcombe, E. J. Westling, A. L. Briseno, M. F. Toney und J. M. J. Fréchet. Synthesis, properties, and electronic applications of size-controlled poly(3-hexylthiophene) nanoparticles. *Langmuir*, 26(16):13056–13061, 2010.
- [73] H. Shimizu, M. Yamada, R. Wada und M. Okabe. Preparation and Characterization of Water Self-dispersible Poly(3-hexylthiophene) Particles. *Polym. J.*, 40(1):33–36, 2008.
- [74] Z. Hu und A. J. Gesquiere. PCBM concentration dependent morphology of P3HT in composite P3HT/PCBM nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 476(1-3):51–55, 2009.
- [75] Z. Hu, D. Tenery, M. S. Bonner und A. J. Gesquiere. Correlation between spectroscopic and morphological properties of composite P3HT/PCBM nanoparticles studied by single particle spectroscopy. *J. Lumin.*, 130(5):771–780, 2010.
- [76] S. N. Clifton, D. M. Huang, W. R. Massey und T. W. Kee. Femtosecond dynamics of excitons and hole-polarons in composite P3HT/PCBM nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 117(16):4626–4633, 2013.
- [77] D. Darwis, N. Holmes, D. Elkington, A. L. David Kilcoyne, G. Bryant, X. Zhou, P. Dastoor und W. Belcher. Surfactant-free nanoparticulate organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 121:99–107, 2014.
- [78] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Güntner und U. Scherf. Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles. *Nat. Mater.*, 2(6):408–412, 2003.
- [79] J. A. Labastide, M. Baghgar, I. Dujovne, Y. P. Yang, A. D. Dinsmore, B. G. Sumpter, D. Venkataraman und M. D. Barnes. Polymer Nanoparticle Super lattices for Organic Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:3085–3091, 2011.

- [80] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, R. Montenegro, K. Landfester und U. Scherf. A nanoparticle approach to control the phase separation in polyfluorene photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37(13):4882–4890, 2004.
- [81] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, O. Ghazy, U. Ziener und K. Landfester. Phase separation of binary blends in polymer nanoparticles. *Small*, 3(6):1041–1048, 2007.
- [82] S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A. L. D. Kilcoyne, X. Zhou, W. Belcher und P. Dastoor. Determining the structural motif of P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 110:43–48, 2013.
- [83] J. J. Richards, C. L. Whittle, G. Shao und L. D. Pozzo. Correlating structure and photocurrent for composite semiconducting nanoparticles with contrast variation small-angle neutron scattering and photoconductive atomic force microscopy. *ACS Nano*, 8(5):4313–4324, 2014.
- [84] S. Ulum, N. Holmes, M. Barr, A. L. D. Kilcoyne, B. B. Gong, X. Zhou, W. Belcher und P. Dastoor. The role of miscibility in polymer:fullerene nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Nano Energy*, 2(5):897–905, 2013.
- [85] N. P. Holmes, K. B. Burke, P. Sista, M. Barr, H. D. Magurudeniya, M. C. Stefan, A. L. D. Kilcoyne, X. Zhou, P. C. Dastoor und W. J. Belcher. Nano-domain behaviour in P3HT:PCBM nanoparticles, relating material properties to morphological changes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117:437–445, 2013.
- [86] N.P. Holmes, S. Ulum, P. Sista, K. B. Burke, M. G. Wilson, M.C. Stefan, X. Zhou, P. C. Dastoor und W. J. Belcher. The effect of polymer molecular weight on P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic device performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 128:369–377, 2014.
- [87] B. Vaughan, E. L. Williams, N. P. Holmes, P. Sonar, A. Dodabalapur, P. C. Dastoor und W. J. Belcher. Water-based nanoparticulate solar cells using a diketopyrrolopyrrole donor polymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(6):2647, 2014.
- [88] T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, A. P. L. Böttiger, J. E. Carlé, M. Helgesen, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jørgensen und F. C. Krebs. Aqueous processing of low-band-gap polymer solar cells using roll-to-roll methods. *ACS Nano*, 5(5):4188–4196, 2011.
- [89] N. A. D. Yamamoto, M. E. Payne, M. Koehler, A. Facchetti, L. S. Roman und A. C. Arias. Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer:fullerene nanoparticles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 141:171–177, 2015.

- [90] H. F. Dam, N. P. Holmes, T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, M. Barr, A. L. D. Kilcoyne, X. Zhou, P. C. Dastoor, F. C. Krebs und W. J. Belcher. The effect of mesomorphology upon the performance of nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 138:102–108, 2015.
- [91] N. P. Holmes, M. Marks, P. Kumar, R. Kroon, M. G. Barr, N. Nicolaidis, K. Feron, A. Pivrikas, A. Fahy, A. D. de Z. Mendaza, A. L. D. Kilcoyne, C. Müller, X. Zhou, M. R. Andersson, P. C. Dastoor und W. J. Belcher. Nano-pathways: Bridging the divide between water-processable nanoparticulate and bulk heterojunction organic photovoltaics. *Nano Energy*, 19:495–510, 2016.
- [92] K. B. Burke, A. J. Stapleton, B. Vaughan, X. Zhou, A. L. D. Kilcoyne, W. J. Belcher und P. C. Dastoor. Scanning transmission x-ray microscopy of polymer nanoparticles: probing morphology on sub-10 nm length scales. *Nanotechnology*, 22(26):265710, 2011.
- [93] T. S. Gehan, M. Bag, L. A. Renna, X. Shen, D. D. Algaier, P. M. Lahti, T. P. Russell und D. Venkataraman. Multiscale active layer morphologies for organic photovoltaics through self-assembly of nanospheres. *Nano Lett.*, 14(9):5238–5243, 2014.
- [94] S. Gärtner, A. J. Clulow, I. A. Howard, E. P. Gilbert, P. L. Burn, I. R. Gentle und A. Colmann. Relating Structure to Efficiency in Surfactant-Free Polymer/Fullerene Nanoparticle-Based Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(49):42986–42995, 2017.
- [95] K. H. Lee, P. E. Schwenn, A. R. G. Smith, H. Cavaye, P. E. Shaw, M. James, K. B. Krueger, I. R. Gentle, P. Meredith und P. L. Burn. Morphology of all-solution-processed bilayer organic solar cells. *Adv. Mater.*, 23(6):766–770, 2011.
- [96] L. N. S. A. Thummalakunta, C. H. Yong, K. Ananthanarayanan und J. Luther. P3HT based solution-processed pseudo bi-layer organic solar cell with enhanced performance. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, 13(10):2008–2016, 2012.
- [97] S. Gärtner. *Organische Nanopartikel zum Aufbau photoaktiver Schichten Organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [98] S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk und A. Colmann. Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions. *Nanoscale*, 8:6721–6727, 2016.

- [99] S. Sankaran, K. Glaser, S. Gärtner, T. Rödlmeier, K. Sudau, G. Hernandez-Sosa und A. Colsmann. Fabrication of polymer solar cells from organic nanoparticle dispersions by doctor blading or ink-jet printing. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, 28:118–122, 2016.
- [100] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl. *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1997.
- [101] P. Pingel und D. Neher. Comprehensive picture of p-type doping of P3HT with the molecular acceptor F₄TCNQ. *Phys. Rev. B*, 87(11):115209, 2013.
- [102] H. Fujita, Y. Yuan und T. Michinobu. F₄TCNQ Doping of P3HT:PCBM Photovoltaic Devices. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 24(3):311–315, 2011.
- [103] Y. Zhang, B. D. Boer und P. W. M. Blom. Controllable molecular doping and charge transport in solution-processed polymer semiconducting layers. *Adv. Funct. Mater.*, 19(12):1901–1905, 2009.
- [104] B. A. Gregg, S. G. Chen und R. A. Cormier. Coulomb forces and doping in organic semiconductors. *Chem. Mater.*, 16(23):4586–4599, 2004.
- [105] A. Mityashin, Y. Olivier, T. Van Regemorter, C. Rolin, S. Verlaak, N. G. Martinelli, D. Beljonne, J. Cornil, J. Genoe und P. Heremans. Unraveling the mechanism of molecular doping in organic semiconductors. *Adv. Mater.*, 24(12):1535–1539, 2012.
- [106] P. Pingel. *Morphology, charge transport properties, and molecular doping of thiophene-based organic semiconducting thin films*. Dissertation, Universität Potsdam, 2013.
- [107] E. F. Aziz, A. Vollmer, S. Eisebitt, W. Eberhardt, P. Pingel, D. Neher und N. Koch. Localized charge transfer in a molecularly doped conducting polymer. *Adv. Mater.*, 19(20):3257–3260, 2007.
- [108] I. Salzmann, G. Heimel, S. Duhm, M. Oehzelt, P. Pingel, B. M. George, A. Schnegg, K. Lips, R. P. Blum, A. Vollmer und N. Koch. Intermolecular hybridization governs molecular electrical doping. *Phys. Rev. Lett.*, 108(3):035502, 2012.
- [109] J. M. Kim, S. J. Yoo, C. K. Moon, B. Sim, J. H. Lee, H. Lim, J. W. Kim und J. J. Kim. N-type molecular doping in organic semiconductors: Formation and dissociation efficiencies of a charge transfer complex. *J. Phys. Chem. C*, 120(17):9475–9481, 2016.
- [110] G. Jander, E. Blasius und J. Strähle. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. S. Hirzel Verlag, Suttgart und Leipzig, 2002.

- [111] T. T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, T. R. Andersen, A. P. L. Böttiger, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jørgensen und F. C. Krebs. Simultaneous multilayer formation of the polymer solar cell stack using roll-to-roll double slot-die coating from water. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 97:22–27, 2012.
- [112] B. Vaughan, A. Stapleton, B. Xue, E. Sesa, X. Zhou, G. Bryant, W. Belcher und P. Dastoor. Effect of a calcium cathode on water-based nanoparticulate solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101(5):1–5, 2012.
- [113] A. R. B. M. Yusoff, H. P. Kim und J. Jang. Organic photovoltaics with V₂O₅ anode and ZnO nanoparticles cathode buffer layers. *Org. Electron.*, 14(3):858–861, 2013.
- [114] S. H. Lin, S. Lan, J. Y. Sun und C. F. Lin. Influence of mixed solvent on the morphology of the P3HT:Indene-C₆₀ bisadduct (ICBA) blend film and the performance of inverted polymer solar cells. *Org. Electron.*, 14(1):26–31, 2013.
- [115] R. Lampande, G. W. Kim, D. C. Choe, J. H. Kong und J. H. Kwon. Solution processed n-type mixed metal oxide layer for electron extraction in inverted polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 125:276–282, 2014.
- [116] P. P. Cheng, L. Zhou, J. A. Li, Y. Q. Li, S. T. Lee und J. X. Tang. Light trapping enhancement of inverted polymer solar cells with a nanostructured scattering rear electrode. *Org. Electron.*, 14(9):2158–2163, 2013.
- [117] H.-D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, 2002.
- [118] L. Mai. *Charakterisierung fullerenfreier Nanopartikel für Organische Solarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [119] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali und N. B. Larsen. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Reports Sect. "C" Phys. Chem.*, 101:174, 2005.
- [120] L. D. Landau und V. G. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 17:42–54, 1942.
- [121] F. Nickel, C. Sprau, M. F. G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer und A. Colmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 104:18–22, 2012.
- [122] 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. *Opt. Express*, 20(6):6357, 2012.

- [123] W. Zhou. *Nanoimprint Lithography: An Enabling Process for Nanofabrication*. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, 2013.
- [124] T. C. Hauger, S. M. I. Al-Rafia und J. M. Buriak. Rolling silver nanowire electrodes: Simultaneously addressing adhesion, roughness and conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(23):12663–12671, 2013.
- [125] D. K. Schroder. *Semiconductor Material And Device Characterization*. Wiley, 2006.
- [126] D. S. Perloff. Four-Point Sheet Resistance Correction Factors for Thin Rectengular Samples. *Solid State Electron.*, 20:681–687, 1977.
- [127] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Ann. Phys.*, 326(14):756–780, 1906.
- [128] Ltd. Malvern Instruments. *Zetasizer Nano User Manual*, 2013.
- [129] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [130] R. J. Hunter. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, 1981.
- [131] D. C. Henry. The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 133(821):106–129, 1931.
- [132] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal und J. Lyklema. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J. Colloid Interface Sci.*, 309(2):194–224, 2007.
- [133] H. Ohshima. A Simple Expression for Henry’s Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 168(1):269–271, 1994.
- [134] P. N. Vinod. The electrical and microstructural properties of electroplated screen-printed Ag metal contacts in crystalline silicon solar cells. *RSC Adv.*, 3(33):14106, 2013.
- [135] F. C. Krebs, T. Tromholt und M. Jørgensen. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale*, 2(6):873, 2010.
- [136] F. C. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen und J. Kristensen. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(4):422–441, 2009.

- [137] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan und J. Alstrup. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *J. Mater. Chem.*, 19(30):5442, 2009.
- [138] K. Tvingstedt, Z. Tang und O. Inganäs. Light trapping with total internal reflection and transparent electrodes in organic photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 101(16), 2012.
- [139] J.-S. Yu, I. Kim, J.-S. Kim, J. Jo, T. T. Larsen-Olsen, R. R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, M. Jørgensen und F. C. Krebs. Silver front electrode grids for ITO-free all printed polymer solar cells with embedded and raised topographies, prepared by thermal imprint, flexographic and inkjet roll-to-roll processes. *Nanoscale*, 4(19):6032, 2012.
- [140] C. A. Lu, P. Lin, H. C. Lin und S. F. Wang. Effects of metallo-organic decomposition agents on thermal decomposition and electrical conductivity of low-temperature-curing silver paste. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(9 A):6987–6992, 2006.
- [141] K. Black, J. Singh, D. Mehta, S. Sung, C. J. Sutcliffe und P. R. Chalker. Silver Ink Formulations for Sinter-free Printing of Conductive Films. *Sci. Rep.*, 6, 2016.
- [142] InkTec. *Printed Electronics Catalog*, 2018.
<http://www.inktec.com> (04.05.2018)
- [143] 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. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 130:317–321, 2014.
- [144] F. Nickel. *Herstellung und Charakterisierung mechanisch flexibler organischer Solarzellen durch Flüssigprozessierung*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [145] F. Guo, N. Li, V. V. Radmilović, V. R. Radmilović, M. Turbiez, E. Spiecker, K. Forberich und C. J. Brabec. Fully printed organic tandem solar cells using solution-processed silver nanowires and opaque silver as charge collecting electrodes. *Energy Environ. Sci.*, 8(6):1690–1697, 2015.
- [146] J. Krantz, K. Forberich, P. Kubis, F. Machui, J. Min, T. Stubhan und C. J. Brabec. Printing high performance reflective electrodes for organic solar cells. *Org. Electron.*, 17:334–339, 2015.
- [147] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver und J. Kollár. The surface energy of metals. *Surf. Sci.*, 411(1-2):186–202, 1998.
- [148] S. H. Overbury, P. A. Bertrand und G. A. Somorjai. The Surface Composition of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions. *Chem. Rev.*, 75(5):547–560, 1975.

- [149] I. V. Markov. *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy* World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1995.
- [150] A. Anders, E. Byon, D. H. Kim, K. Fukuda und S. H. N. Lim. Smoothing of ultrathin silver films by transition metal seeding. *Solid State Commun.*, 140(5):225–229, 2006.
- [151] J. A. Venables. *Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [152] I. Lee und J.-L. Lee. Transparent electrode of nanoscale metal film for optoelectronic devices. *J. Photonics Energy*, 5(1):057609, 2015.
- [153] Poly-Ink. *Datenblatt PolyPrimer*, 2018.
<http://www.poly-ink.fr> (04.05.2018)
- [154] J. R. Dann. Forces involved in the adhesive process. I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. *J. Colloid Interface Sci.*, 32(2):302–320, 1970.
- [155] J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, A. J. De Mello, J. C. De Mello und D. D. C. Bradley. Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) films. *Adv. Funct. Mater.*, 15(2):290–296, 2005.
- [156] G. H. Jung, K. Hong, W. J. Dong, S. Kim und J. L. Lee. BCP/Ag/MoO₃ transparent cathodes for organic photovoltaics. *Adv. Energy Mater.*, 1(6):1023–1028, 2011.
- [157] M. Boehme und C. Charton. Properties of ITO on PET film in dependence on the coating conditions and thermal processing. *surf. coat. technol.*, 200:932–935, 2005.
- [158] T. Jansseune. Indium Price Soars as Demand for Displays Continues to Grow. *Comp. Semicond.*, 11:34–35, 2005.
- [159] D. Angmo, M. Hösel und F. C. Krebs. All solution processing of ITO-free organic solar cell modules directly on barrier foil. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 107:329–336, 2012.
- [160] M. Song, H.-J. Kim, C. S. Kim, J.-H. Jeong, C. Cho, J. Y. Lee, S.-H. Jin, D.-G. Choi und D.-H. Kim. ITO-free highly bendable and efficient organic solar cells with Ag nanomesh/ZnO hybrid electrodes. *J. Mater. Chem. A*, 3(1):65–70, 2015.
- [161] R. Eckstein, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer und N. Mechau. Aerosol jet printed top grids for organic optoelectronic devices. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, 15(9):2135–2140, 2014.

- [162] Y. Galagan, J.-E. J. M. Rubingh, R. Andriessen, C. C. Fan, P. W. M. Blom, S. C. Veenstra und J. M. Kroon. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95(5):1339–1343, 2011.
- [163] J. H. Yim, S. Y. Joe, C. Pang, K. M. Lee, H. Jeong, J. Y. Park, Y. H. Ahn, J. C. De Mello und S. Lee. Fully solution-processed semitransparent organic solar cells with a silver nanowire cathode and a conducting polymer anode. *ACS Nano*, 8(3):2857–2863, 2014.
- [164] Y. Xia, K. Sun und J. Ouyang. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices. *Adv. Mater.*, 24(18):2436–2440, 2012.
- [165] A. Colsmann, F. Stenzel, G. Balthasar, H. Do und U. Lemmer. Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells. *Thin Solid Films*, 517(5):1750–1752, 2009.
- [166] H. Do, M. Reinhard, H. Vogeler, A. Puetz, M. F. G. 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.
- [167] C.-C. Chen, L. Dou, J. Gao, W. H. Chang, G. Li und Y. Yang. High-performance semi-transparent polymer solar cells possessing tandem structures. *Energy Environ. Sci.*, 6(9):2714, 2013.
- [168] M. Song, D. S. You, K. Lim, S. Park, S. Jung, C. S. Kim, D. H. Kim, D. G. Kim, J. K. Kim, J. Park, Y. C. Kang, J. Heo, S. H. Jin, J. H. Park und J.W. Kang. Highly efficient and bendable organic solar cells with solution-processed silver nanowire electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, 23(34):4177–4184, 2013.
- [169] 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. *Adv. Energy Mater.*, 3(8):1062–1067, 2013.
- [170] 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 Appl. Mater. Interfaces*, 6(20):18251–18257, 2014.
- [171] 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 Technol.*, 1(7): 378–381, 2013.

- [172] M. Reinhard, R. Eckstein, A. Slobodskyy, U. Lemmer und A. Colmann. Solution-processed polymer-silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells. *Org. Electron.*, 14(1):273–277, 2013.
- [173] 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. *Adv. Energy Mater.*, 3(12):1664–1669, 2013.
- [174] M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen und F. C. Krebs. Fast Inline Roll-to-Roll Printing for Indium-Tin-Oxide-Free Polymer Solar Cells Using Automatic Registration. *Energy Technol.*, 1(1):102–107, 2013.
- [175] 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. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 130:551–554, 2014.
- [176] I. Burgués-Ceballos, N. Kehagias, C. M. Sotomayor-Torres, M. Campoy-Quiles und P. D. Lacharmoise. Embedded inkjet printed silver grids for ITO-free organic solar cells with high fill factor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 127:50–57, 2014.
- [177] Y. H. Kim, L. Müller-Meskamp und K. Leo. Ultratransparent polymer/semitransparent silver grid hybrid electrodes for small-molecule organic solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 5(9):1401822, 2015.
- [178] 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. *J. Mater. Chem. A*, 3(14):7255–7262, 2015.
- [179] D. G. Yoon, B. D. Chin und R. Bail. Electrohydrodynamic spinning of random-textured silver webs for electrodes embedded in flexible organic solar cells. *J. Korean Phys. Soc.*, 70(6):598–605, 2017.
- [180] V. K. Jain und A. P. Kulshreshtha. Indium-Tin-Oxide transparent conducting coatings on silicon solar cells and their figure of merit. *Sol. Energy Mater.*, 4(2):151–158, 1981.
- [181] P. A. Iles und S. I. Soclof. *Proc. IEEE 12th Photovolt. Conf.* 978, 1976.
- [182] R. G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bull.*, 25(8):52–57, 2000.

- [183] D. B. Fraser und H. D. Cook. Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$. *J. Electrochem. Soc.*, 119(10):1368, 1972.
- [184] G. Haacke. New figure of merit for transparent conductors. *J. Appl. Phys.*, 47(9):4086–4089, 1976.
- [185] 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. *Adv. Energy Mater.*, 3(4):438–443, 2013.
- [186] J. Zou, C. Z. Li, C. Y. Chang, H. L. Yip und A. K. Y. Jen. Interfacial engineering of ultrathin metal film transparent electrode for flexible organic photovoltaic cells. *Adv. Mater.*, 26(22):3618–3623, 2014.
- [187] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu und T. Ito. Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture. *J. Cryst. Growth*, 130(1-2):269–279, 1993.
- [188] J. L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado und M. J. Yacamán. Corrosion at the nanoscale: The case of silver nanowires and nanoparticles. *Chem. Mater.*, 17(24):6042–6052, 2005.
- [189] M. A. Green. Corrigendum to 'Solar cell efficiency tables (version 46)' [Prog. Photovolt: Res. Appl. 2015; 23: 805-812]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 23(9):1202–1202, 2015.
- [190] 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. L. 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. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 119:84–93, 2013.
- [191] K. 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 Environ. Sci.*, 5(11):9551, 2012.
- [192] P. Peumans und S. R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/ C_{60} photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 79(1):126, 2001.
- [193] A. Seemann, H.-J. Egelhaaf, C. J. Brabec und J. A. Hauch. Influence of oxygen on semi-transparent organic solar cells with gas permeable electrodes. *Org. Electron.*, 10(8):1424–1428, 2009.
- [194] J. Frago García, S. Höfle, M. Zhang, J. Dlugosch, T. Friedrich, S. Wagner und A. Colmann. OLED Luminaires: Device Arrays with 99.6% Geometric Fill Factor Structured by Femtosecond Laser Ablation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(43):37898–37904, 2017.

- [195] Y. Galagan, T. M. Eggenhuisen, M. J. J. Coenen, A. F. K. V. Biezemans, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, W. A. Groen, R. Andriessen und R. A. J. Janssen. Failure analysis in ITO-free all-solution processed organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3(41):20567–20578, 2015.
- [196] T.T. Larsen-Olsen, R. R. Søndergaard, K. Norrman, M. Jørgensen und F. C. Krebs. All printed transparent electrodes through an electrical switching mechanism: A convincing alternative to indium-tin-oxide, silver and vacuum. *Energy Environ. Sci.*, 5(11):9467, 2012.
- [197] J. Fragoso García. *Laser Structuring of Organic Optoelectronic Devices*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [198] 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(10):968–973, 2014.
- [199] J. Mescher, N. Christ, S. Kettlitz, A. Colsmann und U. Lemmer. Influence of the spatial photocarrier generation profile on the performance of organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101(7):073301, 2012.
- [200] D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli und C. C. Sorrell. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2 . *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(1):235–244, 2012.
- [201] S. Panja, U. Kadhane, J. U. Andersen, A. I. S. Holm, P. Hvelplund, M. B. S. Kirketerp, S. B. Nielsen, K. Støchkel, R. N. Compton, J. S. Forster, K. Kilså und M. B. Nielsen. Dianions of 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane and perfluorinated tetracyanoquinodimethane: Information on excited states from lifetime measurements in an electrostatic storage ring and optical absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 127(12), 2007.

Danksagung

Die letzten Seiten nutze ich gerne, um mich bei allen zu bedanken, die mir diese Dissertation ermöglicht, mich bei der Arbeit unterstützt, in den letzten Jahren begleitet und mir die Wege geebnet haben.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann für sein Vertrauen und seinen Entschluss bedanken, mich nach meiner Masterarbeit schließlich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in seine Arbeitsgruppe aufzunehmen. Ich danke ihm herzlich für die Betreuung meiner Dissertation, viele wissenschaftliche Impulse und die Einwerbung der Drittmittel, die meine Forschungsarbeit am Lichttechnischen Institut (LTI) überhaupt erst ermöglicht haben.

Bei all meinen Kollegen am LTI bedanke ich mich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und andauernde Unterstützung meiner Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Dominik Landerer, der mich in unzähligen Stunden bei der Herstellung von Solarmodulen und bei Biegeversuchen sowie schlussendlich beim Verfassen dieser Arbeit moralisch unterstützt hat. Nicht zu vergessen ist die gelungene gemeinsame Dienstreise nach Malta. Ich danke Joshua Fragoso García für seine Hilfe bei allen Laserarbeiten. Ich danke Tobias Leonhard für zahlreiche Messungen am Rasterkraftmikroskop und den regen Gedankenaustausch montagsmorgens und beim täglichen Kaffee. Ich danke außerdem dem „Team Nanopartikel“ (Stefan Gärtner miteinbezogen) für die Einarbeitung und gute Zusammenarbeit sowie dem „Team Solarbrille“ für die spannende Zeit bei der Entwicklung, Herstellung und schließlich bei der Vorstellung der Brille auf der Hannovermesse. Allen Kollegen danke ich für die vielen anregenden Diskussionen über Politik, Gesellschaft und das bedingungslose Grundeinkommen. Danke an Adrian Mertens, die gute Seele des LTI. Ebenso danke ich Carsten Eschenbaum für die Versorgung mit gutem Kaffee und Andreas Arndt für das Ausleihen seiner Küvetten. Ich danke allen Kollegen, die diese Arbeit Korrektur gelesen haben, und Christian Sprau für die Erstellung der Strukturformeln. Ein weiterer Dank geht an Gerardo Hernandez-Sosa und Tobias Rödlmeier, die meine Arbeiten am Innovation Lab in Heidelberg unkompliziert und hilfsbereit unterstützt haben.

Ich bedanke mich bei Alexander Trumpf, Nicolas Hesse, Eduard Wagner, Ingrid Amer Cid, Lea Mai und Lukas Jaeger, die ich alle bei der Erstellung ihrer Abschlussarbeiten betreuen durfte. Die Ergebnisse ihrer Arbeiten machen einen Großteil dieser Arbeit aus.

Ferner bedanke ich mich bei der Firma Merck für die Bereitstellung der Donatormaterialien und beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung der Projekte POPUP (Förderkennzeichen 03EK3501H) und TAURUS 2 (Förderkennzeichen 03EK3571), in deren Rahmen die hier gezeigten Ergebnisse entstanden sind.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Uli Lemmer für sein Vertrauen in meine langjährige Arbeit als Übungsleiter. Damit verbinde ich meinen Dank an Nico Bolse, Noah Strobel und Henning Mescher für die gute Zusammenarbeit, sowie an Felix Geislhöringer für die tatkräftige Unterstützung beim Drucken der vielen Klausuren.

Ich danke Astrid Henne und Claudia Hohleisen herzlich für ihre Unterstützung bei allen bürokratischen Aufgaben und Herausforderungen.

Ich bedanke mich bei Anne Habermehl und Fabian Denk für die gemeinsame Zeit am LTI und außerhalb davon. Immerhin hat die Besteigung unseres ersten 4000er besser geklappt als die gemeinsamen Versuche auf dem Mountainbike.

Ich bedanke mich bei Jan, Friedi, Frank, Flo und all den anderen für den Soundtrack zu dieser Arbeit und besondere musikalische Momente.

I guess this is the right opportunity to give my thanks to George, Blair and Mike who, back then, opened my mind and awakend my ambition which lead me to where I am now.

Ich bedanke mich bei meiner Familie für ihre fortwährende bedingungslose Unterstützung. Viele Worte würden meinem Dank nicht gerecht. Meinem Bruder Phillip danke ich außerdem für das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Schließlich danke ich meiner Freundin Anna für ihre Unterstützung und die gemeinsame Zeit, die selbst durch große Entfernung zu Beginn dieser Arbeit nicht an ihrer Besonderheit einbüßte und immer schöner wurde.

Stellt man sich die Zeit seit dem Urknall vor ca. 13,8 Mrd. Jahren bis zum heutigen Tag als den Verlauf eines einzigen Jahres vor, das am 1. Januar um 0:00 Uhr begann, nimmt die Industrialisierung seit 23:59:59,400 Uhr des 31. Dezembers desselben Jahres ihren Lauf und die Erstellung dieser Dissertation erfolgte zwischen 23:59:59,990 Uhr und Mitternacht des Silvestertages, also innerhalb von 0,01 Sekunden. So wenig ich die Bedeutung unseres Daseins verstehe, so groß ist meine Dankbarkeit dafür.

Manuel Koppitz