

Hans Schmidt

INVERTIERTE UND SEMITRANSPARENTE ORGANISCHE SOLARZELLEN



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







Invertierte und semitransparente organische Solarzellen

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Ing. Hans Schmidt
aus Krefeld

Eingereicht am: 24. Oktober 2011

Mündliche Prüfung am: 20. Dezember 2011

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky
Prof. Dr. rer. nat. M. Tornow

2011



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-985-8

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

978-3-86955-985-8



Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig. Das von Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky geleitete Institut betreibt seit mehr als einem Jahrzehnt äußerst erfolgreich Forschung und Entwicklung im Bereich der organischen Optoelektronik. Neben den organischen Leuchtdioden und organischen Lasern hat sich seit fünf Jahren auch das Forschungsgebiet *organische Photovoltaik* am IHF etabliert.

Durch die dynamische weltweite Forschung an organischen Solarzellen wurden in den letzten Jahren Entwicklungsfortschritte erreicht, die mittelfristig einen breiten Markteintritt dieser lange belächelten Technologie realistisch erscheinen lassen. Insbesondere die in dieser Arbeit gezeigten semitransparenten Solarzellen besitzen ein großes Potential als Applikation in getönten Fensterscheiben mit Photovoltaik-Funktion in der gebäudeintegrierten Photovoltaik.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky für die Betreuung meiner Arbeit und die von ihm geschaffenen Möglichkeiten am Institut. Insbesondere das eigenverantwortliche Arbeiten am IHF, die exzellente technologische Ausstattung, der interdisziplinäre Kollegenkreis und die vielen Kooperationen zu Industrie- und Forschungspartnern erschaffen ein wunderbares Arbeitsumfeld für die Forschung.

Weiterhin danke ich der Prüfungskommission, in der Herr Prof. Dr. rer. nat. Marc Tornow das Koreferat sowie Herr Prof. Dr. rer. nat. Achim Enders den Prüfungsvorsitz übernahmen.

An dieser Stelle möchte ich meinen ehemaligen Arbeitsgruppenleiter in den ersten zwei Jahren meiner Promotion - nun Leiter des Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente an der Bergischen Universität Wuppertal - Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl erwähnen, dessen fördernde und fordernde Betreuung insbesondere zu Beginn der Promotionszeit sowie dessen fachliche Beiträge zu wissenschaftlichen Diskussionen auch nach dem Wechsel nach Wuppertal dazu beitrugen ein gutes Fundament für die Promotionsphase und die vorliegende Arbeit zu legen.

Meinem zweiten, ehemaligen Arbeitsgruppenleiter Dr.-Ing. Torsten Rabe danke ich herzlich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die schnelle Durchsicht meiner Arbeit und die Schaffung von Freiräumen am Arbeitsplatz, die das zügige Erstellen der Dissertation erst möglich gemacht haben.

Die vergangenen dreieinhalb Jahre waren auch deswegen erfolgreich, weil der Kollegenkreis aus fähigen, hochmotivierten und hilfsbereiten Mitarbeitern_innen bestand - es hat Spaß gemacht am IHF zu arbeiten. Hierfür sei auch denen herzlich gedankt, die unten nicht explizit genannt werden.



Ich möchte zunächst Kornelia Nowack und Christa Vogel für die Unterstützung bei den administrativen Angelegenheiten sowie dem Werkstatt-Team für die vielen Sonderanfertigungen danken. Außerdem gilt mein Dank Justyna Rodziewicz und Kathleen Möhring insbesondere für ihr Engagement bei der Substratherstellung. Zudem danke ich Frau Ursula Heydecke, die mir in den letzten Jahren vor ihrem Ausscheiden mit vielen nützlichen Tipps den Laboralltag erleichtert hat und natürlich durch die Institution *Kaffeerunde* mit Geburtstagskuchendiktat die positive Sozial-Kultur des IHF entscheidend mitprägte. Erwähnen möchte ich auch die ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. Patrick Görrn und Dr.-Ing. Jens Meyer, die mir zu Beginn meiner Promotionsphase einige gute Ratschläge mit auf den Weg gaben.

Unterstützt bei aktuellen Forschungsthemen wurde ich von meinen ehemaligen studentischen Mitarbeitern M.Sc. Kirill Zilberberg, Dipl.-Ing. Robin De Silva, B.Sc. Fabian Nikolayzik, B.Sc. Hannes Homeyer sowie Dipl.-Ing. Ihno Baumann, denen ich nochmals herzlich danken möchte. Gedankt werden soll hier auch den studentischen Mitarbeitern B.Sc. Christoph Lepper und Kevin De Silva, deren Mitarbeit im Labor viele Experimente ermöglicht hat.

Allen voran sind aber meine Laborkollegen zu nennen - es war eine super Zeit mit Euch! Folgenden Kollegen möchte ich persönlich danken: meine ehemaligen Bürokollegen Dr.-Ing. Marcus Lehnhardt und Dipl.-Ing. Tim Bülow für die tolle Büro-Atmosphäre und die auch nicht-fachlichen Diskussionen beim Morgen-Kaffee, den anderen beiden Solarforschern Dipl.-Ing. Stephan Schmale und Dipl.-Phys. Harald Flügge für die intensive, kollegiale Zusammenarbeit und den weiteren Laborkollegen aus der Schleinitzstraße hier vor allem Dipl.-Ing. Thomas Winkler insbesondere für die letzten anderthalb Jahre der Promotion und die Schreibphase, die wir gemeinsam bestritten haben, und Dr.-Ing. Sami Hamwi, der als Diskussionspartner oft entscheidende Denkanstöße lieferte. Die Zusammenarbeit mit den hier genannten Kollegen ging weit über die berufliche Ebene hinaus und bedeutete einen nicht zu messenden Wert für den Erfolg der vorliegenden Arbeit.

Zum Schluss dieses Voworts der Dank an die wichtigsten Personen in meinem Leben: Meiner Familie, allen voran meinen Eltern Maria und Hans Schmidt, gilt der größte Dank für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebensphasen bis heute. Ohne Euer Vertrauen in mich, wäre ich nicht da, wo ich heute stehe.

Mein letzter und höchster Dank gilt Dir, Martina. Du hast mich während der ganzen Zeit moralisch und emotional unterstützt, brachtest unheimlich viel Geduld und Verständnis auf und musstest insbesondere im letzten Jahr der Promotion auf viel gemeinsame Zeit verzichten. Dafür danke ich Dir und dafür liebe ich Dich!

Braunschweig, im Dezember 2011
Hans Schmidt



Kurzfassung

Die organische Photovoltaik eröffnet durch die Verwendung organischer Halbleiter neue Möglichkeiten zur Gestaltung von Zellmodulen. Das geringe Gewicht der Solarzellen und ihre mechanischen Eigenschaften erlauben die Herstellung von flexiblen Modulen, die derzeit schon als portable Ladegeräte für MP3-Player, SMART-Phones oder Tablet-PCs kommerziell erhältlich sind. Darüber hinaus bieten die verwendeten Materialien das Potential einer kostengünstigen Herstellung der Solarzellen, da bei der Fertigung keine Hochtemperatur-Prozessschritte oder teure Anlagentechnik notwendig sind.

Zudem sind die optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern vorteilhaft für die Realisierung semitransparenter Solarzellen, die das sichtbare Licht partiell absorbieren und einen Teil des Lichts transmittieren. Ein potentieller Anwendungsbereich sind funktionelle, getönte Fensterscheiben, die in Glasfassaden neben Sonnenschutz (und Wärmeschutz) gleichzeitig Energie erzeugen können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit invertierten organischen Solarzellen. Es werden verschiedene Extraktionsschichten basierend auf transparenten Oxidhalbleitern in den Schichtstapel der Zellen integriert und analysiert. Zellen mit Titanoxid als Extraktionsschicht zeigen spezielle Charakteristika, wie transientes Verhalten bei Bestrahlung, die eingehend untersucht und erklärt werden.

Basierend auf den Erkenntnissen zu den invertierten Solarzellen werden in der vorliegenden Arbeit semitransparente Zellen entwickelt. Als Deckkontakt wird zunächst eine transparente Oxidelektrode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet. Durch die Verwendung einer Molybdänoxid-Schicht mit einer Dicke von mindestens 40 nm wird ein Schutz der organischen Schichten bei der Deposition der Deck-Elektrode erzielt. Mit diesem Zellkonzept können semitransparente Zellen mit einer Transmission im roten Bereich des sichtbaren Spektrums von über 70 % bei einer Zelleffizienz von 2 % erzielt werden.

Einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Entwicklung einer transparenten Elektrode aus einer Mehrschichtstruktur. Dafür wird eine dünne, leitfähige Metallschicht aus Silber zwischen zwei transparente Oxidschichten aus Zink-Zinn-Oxid (ZTO) mit hohem Brechungsindex eingebettet. Dieser Schichtaufbau ermöglicht bei moderaten Herstellungsbedingungen einen geringen Schichtwiderstand bei gleichzeitig hoher Transmission. Der Aufbau dieser ZTO/Ag/ZTO-Elektrode wird experimentell untersucht und der Mechanismus des Ladungstransports aufgeklärt.

Die Vorteile der Struktur zeigen sich insbesondere beim Vergleich von semitransparenten Zellen mit ITO und ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) als Deckkontakt. Bei größeren Zellflächen steigt

der Serienwiderstand der Zelle aufgrund des Schichtwiderstands des oberen Kontakts an. Die Verwendung von ZAZ anstatt ITO ermöglicht bei Zellflächen von 2 cm^2 eine Erhöhung der Effizienz um 30 %.

Außerdem wird ZAZ als Grundelektrode in invertierten Zellen und als Mittenelektrode in Tandemzellen verwendet. Die invertierten Zellen können ohne zusätzliche Elektron-Extraktionsschicht hergestellt werden, wodurch sich der Schichtaufbau der Zellen vereinfacht. ZAZ als Mittenelektrode weist sehr geringe Absorptionsverluste in der Struktur auf. Damit wird eine Tandemzelle aus Polymer- und Kleine-Molekül-Subzelle realisiert, die eine Effizienz von ca. 4 % besitzt.



Abstract

Organic photovoltaics open up new opportunities for designing solar cell modules due to the use of organic semiconductors. The low weight and the mechanical properties of these solar cells enable flexible cell modules, which are especially suitable as portable charger for mobile phones, MP3 players and tablet PC. Such solar cell modules are already commercially available. Furthermore organic photovoltaics have the potential for low-cost fabrication as there are no process steps at high temperatures necessary.

Besides the low weight of the organic semiconductors the optical properties facilitate semi-transparent solar cells, which only partially absorb the light and transmit the remaining part. Potential applications are colored see-through photovoltaic elements as tinted glass windows for architecture, which combine sun and heat protection with power generation.

This work deals with inverted solar cells. Different electron extraction layers on the basis of transparent oxide semiconductors are integrated into the inverted cell design and investigated. Solar cells with titania interlayers employ specific characteristics, which are discussed in detail.

Based on the results of the inverted cells, semitransparent organic solar cells are developed. At first an indium tin oxide (ITO) layer is used as transparent top electrode. To protect the organic layers during sputtering process of ITO a buffer layer of molybdenum oxide with a thickness of 40 nm is inserted between organic and ITO layer. In conclusion semitransparent polymer solar cells with efficiencies of around 2% with a transmittance higher than 70% in the red spectral region are achieved.

Another focus of this thesis is the development of a transparent multi-layer electrode. A thin conductive silver film is embedded between two transparent oxide layers made of zinc tin oxide (ZTO), which exhibit a high index of refraction. This electrode features a low sheet resistance combined with a high transmission. The structure of the ZAZ-electrode is investigated and the mechanism of charge transport is discussed.

The benefits of this multilayer electrode become apparent when semitransparent cells with ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) or ITO as top electrode are compared. Increasing the cell area leads to a concomitant increase of the series resistance of the cell due to the sheet resistance of the top contact. By using ZAZ instead of ITO as top contact for solar cells with an cell area of 2 cm² the power conversion efficiency is enhanced by 30 %.

Furthermore the ZAZ electrode is employed as bottom electrode in inverted solar cells and as middle electrode in tandem solar cells. In inverted cells the ZAZ electrode allows for excellent electron extraction even without a further interlayer leading to a simplified cell architecture.



In tandem solar cells the layers of the middle electrode feature very low absorbances. Hence a tandem cell with one polymer subcell and one small molecule subcell was created achieving around 4 % efficiency.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	7
2.1. Organische Halbleiter	7
2.2. Organische Solarzellen	9
2.2.1. Solarzellenkennwerte	11
2.2.2. Physik organischer Solarzellen	13
3. Technologie und Charakterisierung	27
3.1. Technologie	27
3.1.1. Deposition organischer Dünnschichten	28
3.1.2. Abscheidung anorganischer Dünnschichten	29
3.2. Charakterisierung	33
3.2.1. Solarzellenmessplatz	33
3.2.2. Weitere Messverfahren	35
4. Invertierte organische Solarzellen	37
4.1. Elektron-Extraktionsschichten für invertierte Solarzellen	38
4.1.1. TiO_x , Cs_2CO_3	39
4.1.2. TiO_2 , ZnO , ZTO	43
4.2. Transientes Verhalten invertierter organischer Solarzellen mit Titanoxid	45
4.2.1. Phänomen	46
4.2.2. Verhalten invertierter Zellen bei UV-Bestrahlung	48
4.2.3. Verhalten invertierter Zellen nach UV-Bestrahlung	52
4.2.4. Diskussion	55
4.3. Einfluss der Temperatur auf invertierte Solarzellen	58

4.3.1.	Temperatur als Einflussfaktor auf die Leerlaufspannung	59
4.3.2.	P3HT/TiO ₂ - und PCBM/TiO ₂ -Zellen	63
4.3.3.	Diskussion	68
5.	Semitransparente organische Solarzellen mit ITO-Kontakt	69
5.1.	Kathodenzerstäubung von ITO	71
5.2.	Schutzschichtkonzept für die Sputterdeposition auf organischen Funktions- schichten	72
5.3.	Limitierung des Deckkontakts ITO	78
6.	Organische Solarzellen mit transparenten Mehrschichtelektroden	83
6.1.	Eigenschaften der ZTO/Ag/ZTO Elektrode	84
6.1.1.	Elektrische Eigenschaften	85
6.1.2.	Mechanismus des Ladungstransports	86
6.1.3.	Stabilitätsuntersuchung der ZAZ-Elektrode	87
6.1.4.	Optische Eigenschaften	91
6.2.	ZAZ als Grundelektrode in invertierten Solarzellen	93
6.2.1.	Elektronische Eigenschaften von ZAZ	94
6.2.2.	Kennwerte invertierter Zellen mit ZAZ-Grundelektrode	95
6.2.3.	Diskussion	98
6.3.	ZAZ als Deckkontakt in semitransparenten Solarzellen	99
6.3.1.	Deposition von ZAZ als Deckelektrode	99
6.3.2.	Vergleich von ITO und ZAZ als Deckkontakt in semitransparenten Zellen	100
6.3.3.	Diskussion	104
6.4.	ZAZ als Mittenelektrode in Tandemsolarzellen	106
6.5.	Fazit	111
7.	Zusammenfassung und Ausblick	113
	Literaturverzeichnis	121
	A. Häufig verwendete Abkürzungen	149
	B. Liste der verwendeten Materialien	151
	C. Betreute Arbeiten Studierender	153
	D. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen	155

Kapitel 1

Einleitung

Die begrenzte Verfügbarkeit der aktuellen Hauptenergieträger (Kohle, Gas, Öl, Uran) wird uns – früher oder später – dazu zwingen, die meisten der gegenwärtig bestehenden Kraftwerke durch Energiequellen zu ersetzen, die auf erneuerbare Vorkommen setzen. Nach aktuellen Schätzungen des Weltenergieerats e.V., die sich auf die Internationale Energieagentur IEA berufen, wird sich der globale Weltenergieverbrauch bis zum Jahre 2035 je nach Selbstbeschränkung der Länder zur Einhaltung von Klimaschutzziele um 22 % bis 47 % steigern [1]. Dieser prognostizierte Anstieg wird in erster Linie durch einen höheren Verbrauch in den Entwicklungs- und Schwellenländern begründet, in denen zudem ein Bevölkerungswachstum von gegenwärtig 7 Milliarden Menschen auf ungefähr 8,5 Milliarden Menschen im Jahr 2035 erwartet wird.

Die derzeit starke Abhängigkeit Deutschlands von Importen fossiler Energieträger (60 %¹), die beschlossene vorzeitige Stilllegung aller deutschen Atomkraftwerke bis 2022², die unbestreitbaren Folgen der Verbrennung fossiler Rohstoffe sowie die Umsetzung der Klimaschutzziele der Bundesregierung (bis 2020 Reduktion der Treibhausgasemissionen um 40 % bezogen auf das Basisjahr 1990³) verdeutlichen die Notwendigkeit einer Umstellung der Energieerzeugung.

Erfreulicherweise stehen erneuerbare Energiequellen in Form von Wind, Gezeitenströmungen, Erdwärme und der Sonneneinstrahlung zur Verfügung, die nahezu unerschöpflich vorliegen und keinen oder nur einen geringen schädlichen Einfluss auf die Umwelt ausüben. In Deutschland werden die Technologien zur Nutzung dieser Energieträger seit dem Jahr

¹ European Commission - Energy - Eurostat, 2011

² Deutscher Bundestag, Drucksache 17/6070, Entwurf eines Dreizehnten Gesetzes zur Änderung des Atomgesetzes, 2011

³ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2011

2000 durch das Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG)⁴ gefördert, wodurch in den letzten zehn Jahren der Anteil der erneuerbaren Energie am gesamten Stromverbrauch von 6,4% auf 17% angestiegen ist⁵ (der Bruttostrombedarf Deutschlands stieg im gleichen Zeitraum von 579,6 TWh im Jahr 2000 auf 604 TWh im Jahr 2010 an⁶).

Das EEG wird kontrovers diskutiert. Insbesondere die Verteilung der Umlage wird als ungerecht empfunden; so waren beispielsweise in 2009 die Salden für die EEG-Zahlungsströme Deutschlands für Bayern und Niedersachsen mit 1,0 und 0,4 Milliarden Euro positiv, während Nordrhein-Westfalen ein negatives Saldo von -1,4 Milliarden aufwies⁷. Trotz Kritik am EEG konnten in den Jahren seit dessen Einführung Preissenkungen für Windkraftanlagen sowie Photovoltaik-Modulpreise erzielt werden, die einerseits auf technologischen Fortschritt, aber auch auf Skaleneffekte zurückzuführen sind.

Indessen sind die Kosten für die Erzeugung (unter Berücksichtigung der Herstellungs-, Installations- und Instandhaltungskosten) erneuerbarer Energien, abgesehen von etablierten Wasserkraftwerken, derzeit immer noch höher als bei der Energieerzeugung in etablierten Kraftwerken. Deshalb ist es unumgänglich, die Entwicklung einer kostengünstigen Herstellungstechnologie für erneuerbare Energien voranzutreiben oder zu hoffen, dass die Regierungen dieser Welt für ihre Entscheidungen neben kurzfristigen ökonomischen Bestrebungen auch vermehrt nachhaltige ökologische Ziele berücksichtigen.

Photovoltaik

Eine Möglichkeit, die Strahlungsenergie der Sonne für den Menschen nutzbar zu machen, ist die direkte Umwandlung der Lichtenergie in elektrische Energie durch Photovoltaik (PV). Die erste anorganische Solarzelle mit nennenswerter Effizienz ($\eta = 6\%$), eine Si-Zelle mit p-n-Übergang, wurde 1953/1954 in den Bell Labs von Chapin, Fuller und Pearson entwickelt [2]. Diese neuen Solarzellen wurden zunächst extraterrestrisch in der Satellitentechnik eingesetzt, in den folgenden Jahrzehnten für die Raumfahrt weiterentwickelt, bis in den letzten 30 Jahren des 20. Jahrhunderts die ersten Solarmodule auf Hausdächern installiert wurden.

Inzwischen sind diese Zellen weit verbreitet, und Zellen aus kristallinem Silizium erreichen inzwischen eine Effizienz von 25 % (GaAs-Zellen: 28 %), was dem theoretisch vorhergesagten

⁴ Bundesministerium der Justiz: Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG)

⁵ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2011

⁶ Statistisches Bundesamt Deutschland: Anteil der erneuerbaren Energieträger am Bruttostrom- und Primärenergieverbrauch ab 1991

⁷ Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.: Erneuerbare Energien und das EEG in Zahlen (2010), 2010

Limit von 30 % bereits sehr nahe kommt [3, 4]. Dies veranschaulicht, dass derzeit weniger die Effizienzsteigerung, sondern vielmehr eine Reduzierung der Kosten durch Entwicklung neuer, günstiger Prozesstechnologie notwendig ist, um die PV als konkurrenzfähige Form der Energieerzeugung zu etablieren.

Organische Solarzelle

Die Entwicklung und Entdeckung leitfähiger Polymere im Jahre 1977 durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa, die für ihre Forschung im Jahr 2000 den Chemie-Nobelpreis erhielten, ermöglichte in der Folge die Realisierung von verschiedenen organischen Bauteilen wie Leuchtdioden, Lasern, Feldeffekttransistoren und auch Solarzellen [5–7]. Seit der Demonstration der ersten organischen Solarzelle von Tang im Jahre 1986, deren Wirkungsgrad mit 1 % noch gering war, sind durch intensive Forschung neue, effizientere Materialsysteme und durch ein besseres Verständnis der physikalischen Vorgänge in den Zellen neue Konzepte für das Bauteildesign entwickelt worden [8–10]. Aktuelle Effizienzrekorde liegen für Kleine-Molekül-Solarzellen (Tandemzellen) bei 8,3 %⁸ und für Polymersolarzellen ebenfalls bei 8,3 %⁹ und 8,37 %, wobei kürzlich von organischen Solarzellen mit einem neuem Effizienzrekord von 9,2 % berichtet wurde [3, 11, 12].

Die Vorteile der organischen Photovoltaik (OPV) gegenüber anorganischen Solarzellen liegen im hohen Absorptionskoeffizienten organischer Halbleiter (OHL), der bis zu einer Größenordnungen höher ist als beispielsweise für Silizium und somit bereits bei sehr dünnen Schichtdicken des organischen Absorbermaterials einen Großteil des eingestrahnten Lichts absorbieren. Des Weiteren werden bei der Herstellung und Deposition der organischen Materialien keine energieintensiven Prozesse benötigt, wodurch der OPV das Potential einer kostengünstigen Fertigung durch einen Rolle-zu-Rolle-Prozess zugesprochen wird [13, 14]. Außerdem bietet die organische Chemie vielfältige Möglichkeiten, den Absorptionsverlauf der OHL durch Materialmodifikation zu verändern. Dadurch ergeben sich für die Gestaltung der OPV neue Möglichkeiten wie sehr dünne, flexible Solarzellen unterschiedlicher Farbgebung, die aufgrund der dünnen Schichten ein sehr geringes Gewicht aufweisen. Damit werden bereits erste, mobile Anwendungen der OPV realisiert.

Zudem ermöglichen die Absorptionseigenschaften der OHL auch die Umsetzung semitransparenter Solarzellen mit unterschiedlichem Farbeindruck, die zukünftig als funktionelle, getönte Fensterscheiben in Fassaden integriert werden könnten [15].

⁸www.heliatek.com

⁹www.konarka.com

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Realisierung von semitransparenten organischen Solarzellen mit zwei transparenten Kontaktschichten. Für die Studien wird in der aktiven Schicht ein etabliertes Materialsystem aus dem Polymer Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) und dem Fullerenderivat Phenyl-C₆₁-Butansäuremethylester (PCBM) verwendet¹⁰. Die Herausforderung besteht im ersten Teil der Arbeit darin, ein geeignetes Zelldesign zu entwickeln. Dafür werden verschiedene Elektronentransportschichten für invertierte Solarzellen untersucht. Vertieft wird auf die Auswirkung einer Titanoxid-Elektronentransportschicht auf die Zellcharakteristik invertierter organischer Solarzellen eingegangen.

Der zweite Teil der Arbeit legt den Fokus auf semitransparente organische Solarzellen und transparente Kontaktschichten. Es wird ein Schutzschichtkonzept vorgestellt, das die Deposition von transparenten, leitfähigen Oxidhalbleitern als Deckelektrode ermöglicht. Zudem wird eine neue Mehrschichtelektrodenstruktur aus einer dünnen Silberschicht, eingebettet zwischen zwei Oxidschichten mit hohem Brechungsindex, entwickelt, die die Voraussetzung für effiziente semitransparente Solarzellen mit einer Fläche von 2 cm² schafft. Weitere Untersuchungen belegen die Eignung dieses transparenten Kontakts als Grundelektrode in invertierten und als Mittenelektrode in Tandem-Solarzellen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Im nachfolgenden Kapitel werden die Grundlagen organischer Halbleiter und der organischen Photovoltaik beschrieben, die dem Verständnis der Arbeit dienen. Neben dem Wirkprinzip organischer Solarzellen werden Erklärungen zur Morphologie in der aktiven Schicht der organischen Solarzellen gegeben.

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Technologie wird in Kapitel 3 erläutert. Dabei geht es in erster Linie um Beschichtungsverfahren für Dünnschichten wie Atomlagenabscheidung, Kathodenzerstäubung, Schleuderbeschichtung oder thermisches Verdampfen. Des Weiteren werden die genutzten Messverfahren zur Charakterisierung der Solarzellen vorgestellt.

In Kapitel 4 werden Ergebnisse invertierter organischer Solarzellen präsentiert. Es werden unterschiedliche Extraktionsschichten für Elektronen auf der Kathodenseite der Zelle untersucht. Anschließend wird das transiente Verhalten invertierter Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht beleuchtet und dessen Ursache diskutiert. Weitere charakteristische Eigenschaften invertierter organischer Solarzellen bilden den Schluss des Kapitels.

¹⁰ Die Ergebnisse der Arbeit ließen sich – zumindest für invertierte Zellen – auch auf andere Materialsysteme übertragen. So wurden invertierte Solarzellen mit dem von Liang *et al.* entwickelten Materialsystem aus einem Benzodithiophen/ThienoThiophen-Copolymer (PTB7) und dem Fullerenderivat Phenyl-C₇₁-butansäuremethylester (PC71BM) mit einer Effizienz von 5 % realisiert [16].

Das fünfte Kapitel behandelt invertierte semitransparente Solarzellen mit zwei transparenten Kontakten aus Indium-Zinn-Oxid (engl.: **i**ndium **t**in **o**xide, ITO). Zu Beginn wird der Kathodenzerstäubungsprozess dargelegt, der für den Top-Kontakt genutzt wird. Die Erörterung eines Konzepts zum Schutz der organischen Schichten vor Schädigung durch den Sputterprozess durch Verwendung von Molybdänoxid-Schichten wird den Zellergebnissen vorangestellt, die im Anschluss diskutiert werden. Dieses Kapitel endet mit der Darstellung der Limitierungen, die sich durch die Verwendung von ITO als oberer Kontakt ergeben.

Das sechste Kapitel legt den Fokus auf eine transparente Mehrschichtelektrode basierend auf Zink-Zinn-Oxid (engl.: **z**inc **t**in **o**xide, ZTO)/Ag/ZTO für die Anwendung in organischen Solarzellen. Zunächst werden die optischen und elektronischen Eigenschaften sowie die Stabilität dieser Elektrode vorgestellt. Dafür wird die Elektrode in mehreren Konfigurationen dargestellt.

Der Vorteil dieser Elektrode gegenüber ITO wird anschließend beim Einsatz als Grundelektrode in invertierten Solarzellen demonstriert. Des Weiteren wird die Anwendung dieser Elektrode als Top-Elektrode in semitransparenten Solarzellen und Mittenelektrode in Tandemzellen realisiert.

Abschließend folgt in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.



Abbildung 1.1.: Organische Solarzelle mit einer Fläche von 2 cm^2 auf einem flexiblen Substrat (Stahlfolie).



Kapitel 2

Grundlagen

Dieses Kapitel beinhaltet die einzigartigen physikalischen Eigenschaften organischer Halbleiter, die Grundlage sind für Anwendungen wie OLED, organische Laser und organische Solarzellen. Der zweite Teil des Kapitels wird die fundamentalen Prinzipien der organischen Photovoltaik präsentieren.

2.1. Organische Halbleiter

Organische Halbleiter (OHL) basieren auf π -konjugierten aromatischen Kohlenstoff- bzw. Kohlenwasserstoffverbindungen. Diese liegen vor, wenn in den Molekülen alternierend C–C-Einfach- und -Doppelbindungen vorkommen und sich ein sogenanntes Π -Elektronensystem ausbildet. Das einfachste Beispiel für ein Molekül mit C–C-Doppelbindung ist das Ethen-Molekül aus Abbildung 2.1 a), bei dem jedes C-Atom drei Bindungspartner besitzt. Kohlenstoff im Grundzustand verfügt über vier Valenzelektronen, von denen zwei im 2s-Orbital und die anderen beiden in zwei p-Orbitalen verteilt sind. Im Ethen liegt der Kohlenstoff hingegen sp^2 -hybridisiert vor. Dies bedeutet, dass drei der vier Valenzelektronen sp^2 -Hybrid-Orbitale besetzen, die energetisch günstiger und in einer Ebene angeordnet sind. Aus dem Überlapp zweier sp^2 -Hybrid-Orbitale der beiden Kohlenstoffatome bildet sich die stark lokalisierte σ -Bindung des Ethens zwischen den C-Atomen aus. Das vierte Valenzelektron des C-Atoms besetzt das p_z -Orbital, das orthogonal zu den sp^2 -Hybrid-Orbitalen angeordnet ist. Dadurch ist der Überlapp mit den benachbarten p_z -Orbitalen geringer, wodurch sich eine deutlich schwächere π -Bindung formiert. In Molekülen mit vielen π -Bindungen bildet sich ein Π -Elektronensystem aus überlappenden p_z -Orbitalen aus, indem die π -Elektronen delokalisiert über mehrere Bindungen vorliegen und damit den Ladungstransport im Molekül ermöglichen. Die Wechselwirkung zwischen den C-Atomen im Molekül führt zu einer

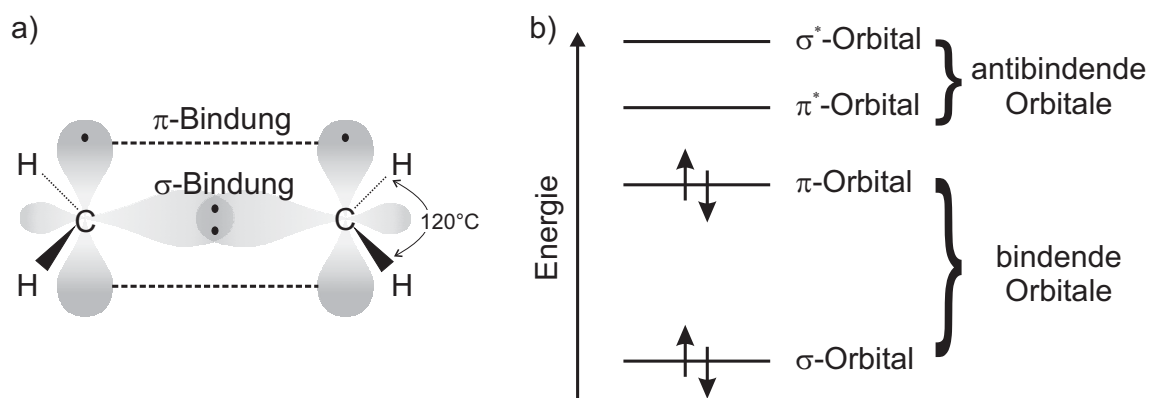


Abbildung 2.1.: a) Beispiel einer Doppelbindung aus σ - und π -Bindung im Ethen-Molekül mit sp^2 -hybridisierten Valenzelektronen. b) Energieniveauschema eines Moleküls mit Doppelbindung und den bindenden σ - und π -Orbitalen sowie den antibindenden σ^* - und π^* -Orbitalen.

Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände. Die bindenden σ - und π -Orbitale sind jeweils mit zwei Elektronen besetzt wie im Energieschema in Abbildung 2.1 b) dargestellt. Der höchste besetzte π -Zustand eines Moleküls wird als HOMO (engl.: **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) und das niedrigste unbesetzte Orbital, der antibindende π^* -Zustand, als LUMO (engl.: **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) bezeichnet. Der π - π^* -Übergang vom HOMO zum LUMO ist damit die geringste elektronische Anregung. Typische Werte für die Bandlücke organischer Halbleiter in fester Phase liegen im Bereich 1,5–3,5 eV [17].

Franck-Condon-Prinzip

Die Anregung von Elektronen durch Photonen im UV-VIS-Bereich bzw. die elektronischen Übergänge der OHL im Bereich einiger Elektronenvolt sind entscheidend für die Wirkprinzipien organischer Bauteile wie OLED, organische Laser und organische Solarzellen. Die Folge eines elektronischen Übergangs ist die Abnahme der Elektronendichte an bestimmten Stellen des Moleküls und die Zunahme an anderen Stellen [18]. Das Franck-Condon-Prinzip besagt, dass die Kerne aufgrund ihrer Masseträgheit nicht schnell genug auf den viel schneller ablaufenden elektronischen Übergang reagieren. Deshalb befinden sie sich nach dem Übergang zunächst noch in ihrer Ruheposition, verspüren aber ein neues Kraftfeld. Da das Kerngerüst während des Übergangs unverändert bleibt, entspricht der Übergang dem Verlauf der senkrechten Linie in Abbildung 2.2. Demnach handelt es sich um einen vertikalen Übergang vom Grundzustand S_0 zum angeregten Zustand S_1 . Ein Teil der Energie des angeregten Zustands wird durch strahlungslose Desaktivierung abgegeben, bei der das Molekül seine

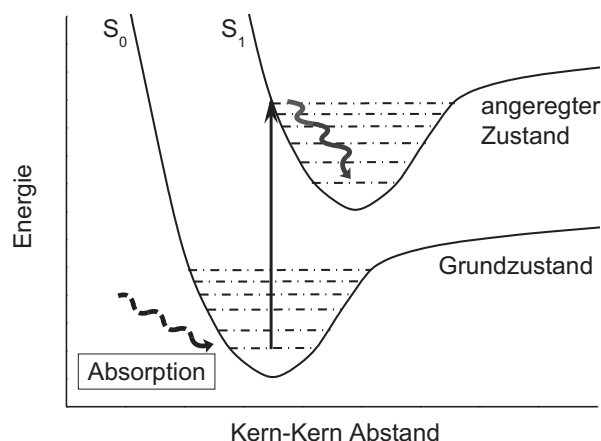


Abbildung 2.2.: Franck-Condon-Prinzip: Der intensivste Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands findet vertikal zu dem darüberliegenden Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands statt. Auch Übergänge in andere Schwingungszustände sind beobachtbar, jedoch mit geringerer Intensität [18]. Im angeregten Zustand wird ein Teil der Energie durch strahlungslose Desaktivierung abgegeben; das Molekül geht in den Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustands über.

elektronische Energie in Rotations-, Schwingungs- und Translationsenergie der umgebenden Moleküle umwandelt. Die strahlungslose Desaktivierung wird auch thermische Dissipation genannt, weil die Anregungsenergie in thermische Energie umgewandelt wird [18]. In organischen Leuchtdioden mit fluoreszenten Emittermaterialien geht der angeregte Zustand S_1 vom Schwingungsgrundzustand durch spontane Emission in den Grundzustand S_0 über. Das Emissionsspektrum ist aufgrund des nichtstrahlenden Anteils durch die thermische Dissipation gegenüber dem Absorptionsspektrum zu höheren Wellenlängen verschoben (Stokes-Shift) [19].

In der OPV hingegen ist die strahlende Rekombination unerwünscht. Der angeregte Zustand diffundiert bei organischen Solarzellen bis zu einer Grenzfläche, an der freie Ladungsträger durch Dissoziation entstehen. Darauf wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

2.2. Organische Solarzellen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Prinzipien der organischen Solarzellen vorgestellt. Zunächst wird betrachtet, wie das Bauelement organische Solarzelle aufgebaut ist. Anschließend werden die physikalischen Vorgänge erläutert, die bei der Umwandlung von

Sonnenlicht in elektrischen Strom geschehen. Des Weiteren ist das BHJ-Konzept (engl.: **bulk hetero junction**), ein Netzwerk aus internen Donor/Akzeptor-Übergängen, das zu einer Effizienzsteigerung der organischen Solarzellen beigetragen hat, Thema dieses Kapitels. Abschließend werden einige Bauelementstrukturen präsentiert.

Organischen Solarzellen lassen sich in drei unterschiedliche Arten einteilen, die sich durch ihre Herstellungsweise und den Aufbau unterscheiden. Den Beginn markierte Tang im Jahr 1986 mit einer Solarzelle aus kleinen Molekülen, in diesem Fall einer Doppelschicht aus dem Donor Kupferphthalocyanin (CuPc) und einem Perylenderivat (PV) als Akzeptor, die er zwischen In_2O_3 - und Ag-Kontakte einbettete [8]. Diese Zellen auf Basis kleiner Moleküle zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der Regel durch Vakuumprozesse hergestellt werden, was eine genaue Einstellung der Schichtdicke und der Dotierung der Schichten ermöglicht. Inzwischen gibt es hingegen auch Ansätze, die aktiven Schichten durch einen Lösemittelprozess herzustellen, um die Prozesskosten der Zellen zu verringern [20–22].

O'Regan und Grätzel stellten 1991 die Farbstoff- oder Grätzelzellen vor, die auf organischen Farbstoffen basieren, die kovalent an einen Oxid-Halbleiter (häufig Titanoxid) angebunden sind [23]. Das durch einen transparenten Kontakt eingestrahle Licht wird bei diesen Zellen durch den organischen Farbstoff absorbiert, während der Oxid-Halbleiter als Akzeptor dient. Der Herstellungsprozess besteht hier zu großen Teilen aus nasschemischen Prozessen, und die Solarzelle beinhaltet in ihrem Aufbau einen Elektrolyten zwischen Farbstoff und oberer Elektrode.

Sariciftci *et al.* zeigten im Jahr 1992 einen photo-induzierten Ladungstransfer (engl.: charge transfer, CT) von einem leitfähigen Polymer auf Fulleren und entwickelten ein Jahr später die erste Polymer-Fulleren-Solarzelle, deren aktive Schicht ausschließlich aus organischen Halbleitern besteht [9, 24]. Die Polymerschicht wird im Gegensatz zu den kleinen Molekülen nasschemisch hergestellt.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet in erster Linie organische Solarzellen mit einer aktiven Schicht aus einem Komposit aus Polymer und Fulleren. Deshalb werden in diesem Grundlagenkapitel der Aufbau von und die physikalischen Vorgänge in Polymersolarzellen behandelt, wobei die grundlegenden Vorgänge auch für die anderen organischen Solarzellen gelten.

Aufbau der organischen Solarzelle

Der schematische Aufbau einer organischen Solarzelle wird in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Die aktive organische Schicht ist eingebettet in Ladungstransportschichten, die jeweils die Unterschiede in den Austrittsarbeiten zwischen den organischen Materialien der aktiven Schicht und den Elektroden ausgleichen. Des Weiteren leiten die Transportschichten häufig

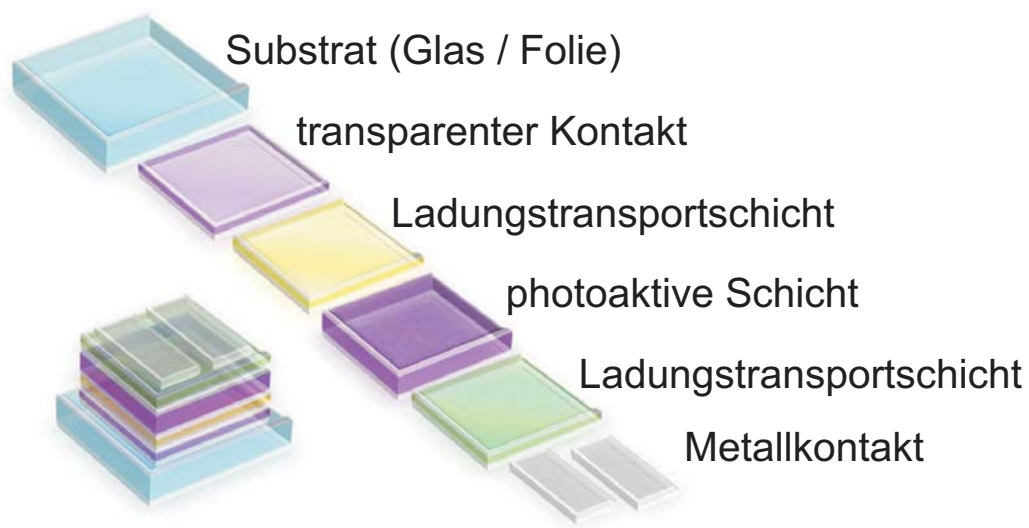


Abbildung 2.3.: Zellarchitektur organischer Solarzellen mit transparenter Elektrode, Ladungstransportschichten, photoaktiver Schicht und zweiter, opaker Elektrode aus Metall.

selektiv eine Ladungsträgersorte und blockieren die andere, wodurch Verlustströme verringert oder unterdrückt werden können. Die Elektrode, durch die das Licht in die Solarzelle eingekoppelt wird, ist transparent und befindet sich in der Regel auf der Substratseite. Als transparentes Substrat wird Glas oder für flexible Solarzellen Folie z. B. aus PET (Polyethylen) verwendet. Als oberer Kontakt wird häufig ein opaker, metallischer Kontakt aus Silber oder Aluminium verwendet.

2.2.1. Solarzellenkennwerte

Solarzellen verhalten sich ohne Beleuchtung wie eine Diode mit Sperr- und Durchlassbereich und Nulldurchgang bei Anlegen einer Spannung (Abbildung 2.4). Unter Beleuchtung verändert sich die Kennlinie durch den Beitrag des Photostroms, wobei die Kennlinie in den vierten Quadranten verschoben wird. Bei einem Spannungswert von *Null*, also einem Kurzschluss der Solarzellenkontakte, ist der Strom nun nicht mehr *Null*, sondern erreicht den Kurzschlussstrom I_{sc} (bzw. die Kurzschlussstromdichte J_{sc}). Im Falle eines Stromwerts von *Null*, in dem die Solarzelle mit offenen Klemmen vorliegt, ergibt sich die Leerlaufspannung V_{oc} . Zwischen diesen Kennwerten im vierten Quadranten kann aus dem Produkt der Strom- und Spannungswerte die Leistung der Zelle dargestellt werden (vgl. Kennlinie der Leistung in Abbildung 2.4). Die maximale Leistung wird durch das schraffierte Rechteck innerhalb

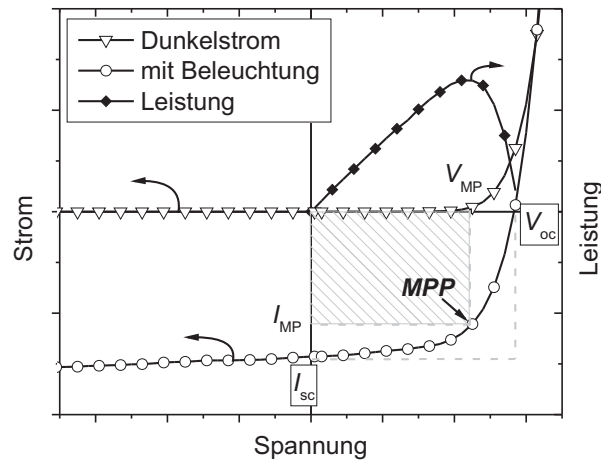


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie organischer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung und der Leistungskennlinie der Zelle bei Beleuchtung. MPP: Punkt maximaler Leistung (engl.: **m**aximum **p**ower **p**oint); I_{MP} : Strom am Punkt maximaler Leistung; V_{MP} : Spannung am Punkt maximaler Leistung; I_{sc} : Kurzschlussstromdichte (engl.: **s**hort **c**ircuit **c**urrent); V_{oc} : Leerlaufspannung (engl.: **o**pen **c**ircuit **v**oltage).

der Kennlinie und dem Punkt maximaler Leistung *MPP* (engl.: **M**aximum **P**ower **P**oint) auf der Kennlinie beschrieben. Das Produkt aus der Spannung am Punkt der maximalen Leistung V_{MP} und dem Wert des Stroms I_{MP} am Punkt der maximalen Leistung ergibt demnach die maximale elektrische Leistung P_{el} der Zelle (vgl. Gleichung 2.1). Die Effizienz einer Solarzelle η wird berechnet durch den Quotienten aus der maximalen elektrischen Leistung der Zelle P_{el} und der eingestrahnten Lichtleistung P_L :

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_L} = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{P_L}. \quad (2.1)$$

Ein weiterer wichtiger Kennwert von Solarzellen ist der Füllfaktor *FF*. Der *FF* wird bestimmt durch den Quotienten der maximalen Leistung einer Solarzelle am *MPP* und dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom:

$$FF = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}. \quad (2.2)$$

Demnach kann die Effizienz auch ausgedrückt werden durch den Quotienten aus dem Produkt der Kennwerte Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung und Füllfaktor und der eingestrahnten Lichtleistung:

$$\eta = \frac{V_{\text{MP}} \cdot I_{\text{MP}}}{P_{\text{L}}} = \frac{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}} \cdot FF}{P_{\text{L}}}. \quad (2.3)$$

Aus Gleichung 2.3 wird deutlich, dass alle Kennwerte der Zelle direkt proportional zur Effizienz der Solarzellen sind. Der Kurzschlussstrom I_{sc} einer Solarzelle wird in erster Linie durch die Absorption des eingestrahnten Lichts in der aktiven Schicht bestimmt. Damit ist dieser Kennwert zum einen abhängig von der Anzahl der Photonen, die tatsächlich mit der aktiven Schicht wechselwirken, und zum anderen davon, wie effizient die Materialien der aktiven Schicht die absorbierten Photonen in Strom umwandeln können.

Die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzelle wird überwiegend durch die organischen Materialien der photoaktiven Schicht begrenzt, aber auch die Elektroden bzw. Transportmaterialien können die Leerlaufspannung beeinflussen. Die Zusammenhänge werden in Abschnitt 2.2.2 näher ausgeführt.

Serienwiderstand und Parallel- bzw. Shuntwiderstand prägen den Füllfaktor der Zelle. In Abbildung 2.5 a) ist das Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Serienwiderstand R_{s} und Parallel- bzw. Shuntwiderstand R_{SH} dargestellt (adaptiert von Dennler *et al.* [25]). In Abbildung 2.5 b) - d) werden die Auswirkungen der Variation der Widerstände auf den Kennlinienverlauf veranschaulicht (adaptiert von Bernède [26]). Ideale Solarzellen haben einen sehr niedrigen Serienwiderstand und einen unendlich hohen Shuntwiderstand, woraus ein hoher Füllfaktor resultiert. Verringert sich der Shuntwiderstand, wird insbesondere der Wert des FF kleiner, aber auch die V_{oc} sinkt (vgl. Abbildung 2.5 c). Erhöht sich hingegen der Serienwiderstand, bleibt V_{oc} konstant, während sich der Füllfaktor verringert (vgl. Abbildung 2.5 d). Der Serienwiderstand wird durch mehrere Faktoren beeinflusst: durch die Schichtwiderstände der Kontakte und der Transportschichten, durch Injektions- bzw. Extraktions-Barrieren für Ladungsträger an den Grenzflächen der Schichtmaterialien, durch die Transporteigenschaften der aktiven Schicht sowie durch Fallenzustände. Der Shuntwiderstand hingegen umfasst lokale Kurzschlüsse zwischen den Elektroden und alternative Stromwege, die an der Diode vorbeifließen.

2.2.2. Physik organischer Solarzellen

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise organischer Solarzellen näher betrachtet. Dafür werden die einzelnen Prozesse, die unter Beleuchtung der Zellen stattfinden, sukzessive erklärt.

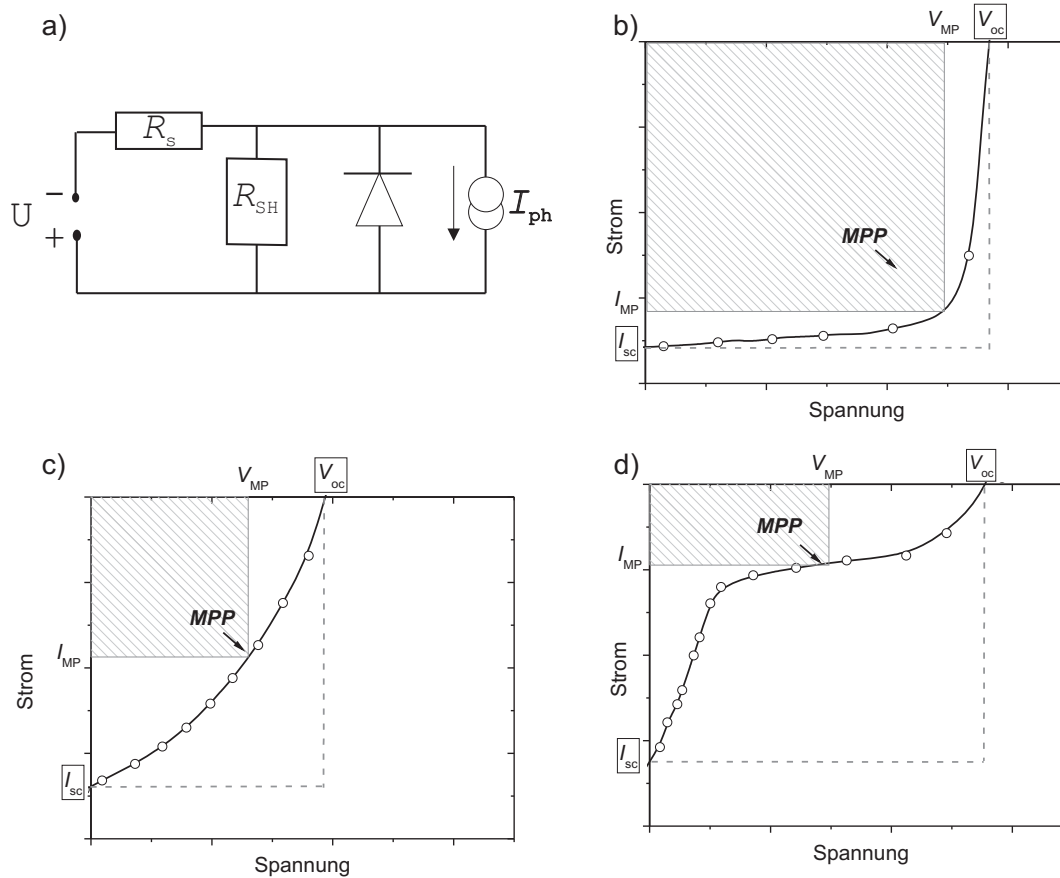


Abbildung 2.5.: a) Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Photostrom I_{ph} , Serienwiderstand R_s und Shuntwiderstand R_{SH} . Schematische Darstellung der Strom-Spannung-Kennlinie im vierten Quadranten einer b) idealen Solarzelle mit sehr geringem R_s und sehr hohem R_{SH} ; c) Zelle mit geringem R_{SH} ; d) Zelle mit hohem R_s .

Wirkprinzip organischer Solarzellen

Organische Solarzellen zeichnen sich dadurch aus, dass sie nach Anregung mit Licht stark gebundene Elektron-Loch-Paare (Frenkel-Exzitonen) bilden und werden daher manchmal auch als „Exzitonische Solarzellen“ bezeichnet [27]. Die Exzitonen treten aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstanten der funktionellen organischen Materialien ($\epsilon = 3-4$) auf. Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen, deren starke Dielektrizität der Zellmaterialien ausreicht, um eine direkte Dissoziation des Wannier-Mott-Exzitons hervorzurufen, wird bei organischen Solarzellen eine geeignete Zusammensetzung zweier Materialien mit unter-

schiedlicher Elektronenaffinität benötigt, um die Frenkel-Exzitonen in freie Ladungsträger zu trennen. Dafür werden ein organisches Material mit ausgeprägtem Absorptionskoeffizienten (halbleitende Moleküle oder Polymere), der Elektronendonator, und ein Elektronenakzeptor z. B. Fullerene, aber auch TiO_2 im Fall der Farbstoffsolarzellen, verwendet. In Abbildung 2.6 sind die einzelnen Prozesse, die bei Lichteinstrahlung in der Zelle vorgehen, dargestellt. Das durch den transparenten Kontakt eingestrahelte Photon generiert durch Energieübertrag ein Frenkel-Exziton auf dem Donor-Molekül. Dieses Frenkel-Exziton diffundiert zu einer Donor/Akzeptor-Grenzfläche. An dieser Grenzfläche dissoziiert das Exziton, und die Ladungsträger werden durch den Übertrag des Elektrons auf den Akzeptor separiert. Die freien Ladungsträger werden anschließend zu den Elektroden transportiert und dort extrahiert, wodurch der Photostrom entsteht. Im Folgenden werden die einzelnen Prozesse detaillierter dargestellt.

Exzitonen-Generation und -Diffusion

Die Absorption des Lichts und die Erzeugung der Frenkel-Exzitonen finden in organischen Solarzellen überwiegend auf dem Donor-Material statt, wobei auch für Fulleren ein Beitrag

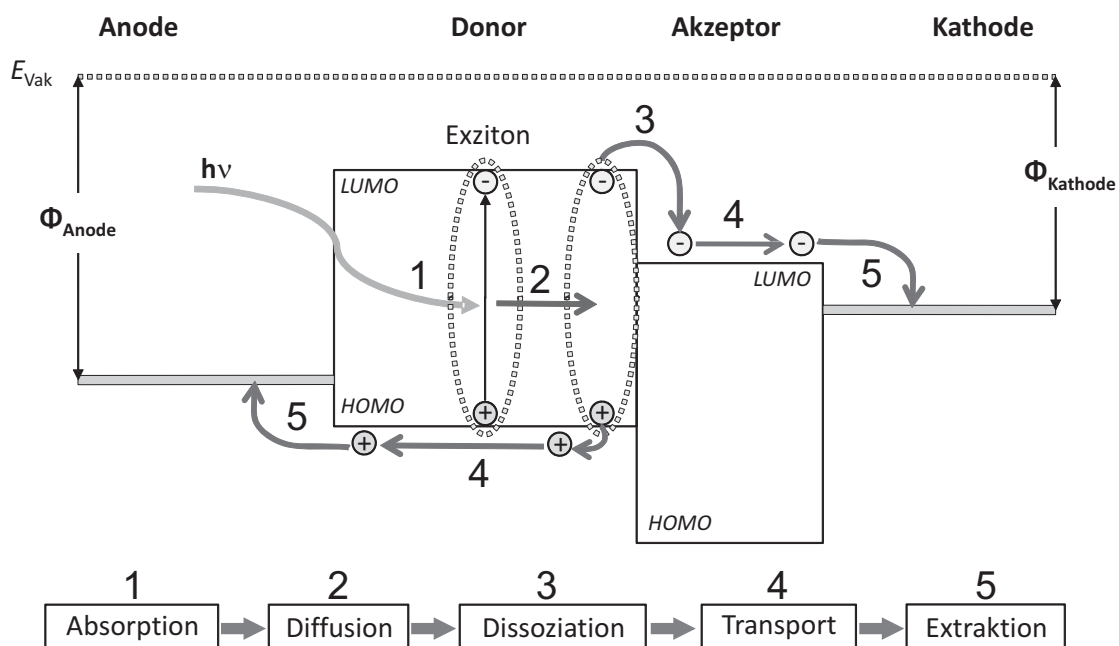


Abbildung 2.6.: Elementarprozesse in organischen Solarzellen mit Donor/Akzeptor-Aufbau:

- (1) Lichtabsorption und Exzitonenbildung; (2) Exzitonendiffusion; (3) Exzitonendissoziation; (4) Ladungstransport und (5) Extraktion der Ladungsträger an den Elektroden.

zum Photostrom durch Absorption des Lichts in Zellen mit aktiver Schicht aus P3HT:PCBM nachgewiesen wurde [28]. Diese Singulett-Exzitonen in organischen Halbleitern haben eine Lebensdauer in der Größenordnung einer Nanosekunde und zerfallen danach durch Photolumineszenz, sofern nicht andere Prozesse wie Energietransfer und/oder Exziton-Dissoziation schneller ablaufen [29]. Die Lebensdauer der Exzitonen korreliert mit deren Diffusionslänge. Für P3HT und C60 wurde eine Diffusionslänge von 4 nm und 40 nm gemessen, was für Solarzellen mit P3HT bedeutet, dass die Grenzfläche zum PCBM innerhalb eines Radius von 4 nm liegen sollte, um dissoziieren zu können [30,31].

Dissoziation

Die auf dem Donor erzeugten Frenkel-Exzitonen haben eine Bindungsenergie von bis zu 1 eV, was signifikant größer ist als die thermische Energie in den organischen Halbleitern, die bei Raumtemperatur bei ungefähr 25 meV liegt [32]. Um dieses Exziton dennoch in freie Ladungsträger zu trennen, wird in organischen Solarzellen, wie bereits zu Beginn des Unterkapitels erwähnt, ein zweiter OHL benötigt, der eine hohe Elektronegativität EN aufweist. Diese hohe EN ist die treibende Kraft, die die Aufspaltung des Exzitons in freie Ladungsträger hervorruft. Die Fullerene sind die bislang effizientesten Akzeptormoleküle, was vermutlich auf die ausgeprägte Elektronegativität, ein tief liegendes LUMO und ihre sphärische Form zurückzuführen ist [33,34]. Entscheidend für die organischen Solarzellen ist, dass der Ladungstransfer von Donor zu Akzeptor sehr schnell in der Größenordnung von Femtosekunden abläuft, so dass andere mögliche Prozesse wie strahlender Zerfall oder interne Übergänge (engl.: **inter system crossing**, ISC) deutlich langsamer sind und damit mit einer viel geringeren Wahrscheinlichkeit passieren [24,35].

In Abbildung 2.7 ist ein photoinduzierter Ladungstransfer von einem leitfähigen Poly(p-phenylen-vinyl)-Derivat (MEH-PPV) auf ein Fulleren dargestellt [24]. Eine wichtige Voraussetzung für den Ladungstransfer ist im Allgemeinen, dass die Umwandlung einer neutralen Spezies in zwei getrennt geladene Spezies exergon sein muss [36,37]. In den Donor-Akzeptor-Systemen ist die Triebkraft für den Elektronen-Transfer vereinfacht beschrieben die Energiedifferenz zwischen $LUMO_{\text{Donor}}$ und $LUMO_{\text{Akzeptor}}$. In Studien hat sich gezeigt, dass diese Energiedifferenz im Idealfall ungefähr 0,4 eV betragen sollte, um die Ladungsträger einerseits effizient zu trennen und andererseits Energieverluste der Solarzelle durch eine noch höhere Differenz zu begrenzen [38,39].

Der Prozess des Ladungstransfers in Donor-Akzeptor-Systemen, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, ist in den letzten Jahren intensiv studiert worden. Demnach wird auch diskutiert, dass ein Ladungstransfer durch einen resonanten Förster Transfer (engl.: **F**örster **r**esonant **e**nergy **t**ransfer, FRET) des Exzitons von Donor- auf Akzeptormolekül geschieht [36,40]. So-

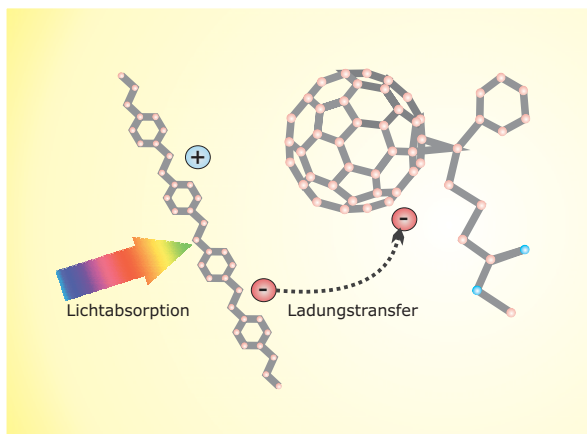


Abbildung 2.7.: Photoinduzierter Ladungstransfer von Donor- auf Akzeptormolekül.

fern sich die Energieniveaus $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$ und $\text{HOMO}_{\text{Akzeptor}}$ hinreichend unterscheiden, wird im Anschluss ein Elektron vom $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$ auf das $\text{HOMO}_{\text{Akzeptor}}$ übertragen, wodurch zwei getrennte Ladungsträger – „freies“ Loch auf dem Donor und „freies“ Elektron auf dem Akzeptor – entstehen. Ob dieser FRET in organischen Solarzellen tatsächlich eine Rolle spielt, wird jedoch kontrovers diskutiert [29].

Unabhängig davon, ob zunächst ein FRET oder der Ladungstransfer des Elektrons direkt von Donor zu Akzeptor erfolgt, liegen nach dem Prozess bzw. den Prozessen zwei Polaronen bzw. ein Polaronen-Paar vor. Ein Polaronen-Paar ist ein Coulomb-gebundenes Paar eines negativen und positiven Polarons, welches in den Solarzellen auf zwei Molekülen vorliegt, mit dem positiven Polaron auf dem Donor. Die Umgebung für ein Polaron oder für ein Exziton an einer Grenzfläche ist anders als in einer reinen Schicht, weshalb an Grenzflächen zusätzliche Energieniveaus und Zustände auftreten können. Für Exzitonen bedeutet der Einfluss einer Grenzfläche in der Umgebung bei strahlendem Zerfall eine Emission bei höheren Wellenlängen. Deshalb wird für diese Exzitonen auch der Begriff Exziplex benutzt [41–43]. Benson-Smith wiesen die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen (engl.: charge transfer complex, CTC) an Grenzflächen in P3HT:PCBM-Systemen nach, die beteiligt sind am Prozess des Ladungstransfers [44]. Diese CTC, ein ungeladener Zustand, besitzt im Unterschied zu Exziplex-Zuständen auch einen Grundzustand, der durch Photonenabsorption angeregt werden kann. Definiert wird er durch eine Grundzustandskopplung von $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$ und $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ [36].

Unstrittig ist, dass zusätzliche Zustände an D/A-Grenzflächen auftreten und dort den Ladungstransfer beeinflussen können. Von großer Bedeutung ist nach dem Ladungstransfer die Trennung der Polaronen zu freien Ladungsträgern. In Abbildung 2.8 ist schematisch dargestellt, welche energetischen Zustände beim Ladungstransfer bzw. bei der Dissoziation auftreten (adaptiert von [45]). Nach der Lichtabsorption und Exzitonbildung (1) und Exzitonendiffu-

sion (2) auf dem Donor zur D/A-Grenzfläche, findet der Ladungstransfer (3) statt, und der (angeregte) Charge Transfer Komplex bildet sich aus. Das Coulomb-gebundene Polaronen-Paar kann nun in freie Ladungsträger separiert (4) werden. Zudem sind in der Abbildung auch Verlustmechanismen eingezeichnet. Das Polaronen-Paar im CT-Komplex kann strahlend in den Grundzustand rekombinieren. Außerdem ist es möglich, dass nach der Separation der Ladungsträger auch ein Rücktransfer des Elektrons vom $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ auf den Triplettzustand E_T des Donors stattfindet. Dies ist insbesondere der Fall, wenn $E_T(\text{Donor})$ energetisch tiefer liegt als das $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$. Die Separation des Coulomb-gebundenen Polaronen-Paares und damit die Erzeugung freier Ladungsträger, wie in Abbildung 2.8 mit Prozess (4) gezeigt, geschieht in Solarzellen durch verschiedene Einflussfaktoren, wie durch das interne und externe Feld. Auch weitere Parameter spielen eine Rolle, wie z. B. die Ladungsträgermobilität des Donors und des Akzeptors, die sich nach dem Onsager-Braun-Modell direkt proportional verhält zur Dissoziationsrate [46–48]. Darüber hinaus sind dynamische Effekte weitere Einflussfaktoren auf die Separation [29, 48].

Polaronen-Paare, die nicht in freie Ladungsträger überführt werden, rekombinieren nicht-strahlend oder strahlend und tragen demnach nicht zum Photostrom bei.

Ladungstransport

Nach der Trennung der Polaronen und der Generation freier Ladungsträger müssen diese zu den Elektroden transportiert werden. In BHJ-Solarzellen besitzt der Donor häufig eine gute Leitfähigkeit für Löcher, während der Akzeptor eine gute Leitfähigkeit für Elektronen aufweist. Die Ladungsträger werden in erster Linie in der jeweiligen Phase des Donors bzw. des Akzeptors geleitet.

Dieser Ladungstransport in organischen Halbleitern geschieht durch Hüpfprozesse (engl.: hopping). Im Gegensatz zu kristallinen Strukturen mit starkem Überlapp der Wellenfunktion der Orbitale und damit hoher Beweglichkeit für die Ladungsträger, ist in ungeordneten Systemen dieser Überlapp geringer. Dies führt dazu, dass Ladungsträger von einer Energielage eines Moleküls zum nächsten Molekül hüpfen müssen. Marcus hat diesen Hüpfprozess durch eine thermisch aktivierte Transferrate für das Tunneln von Energielage (engl.: site) i zu Energielage j beschrieben, die abhängig ist vom Transferintegral I_{ij} der beteiligten Wellenfunktionen [49, 50]:

$$\nu_{ij} = \frac{|I_{ij}|^2}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\mu k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_{ij} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right). \quad (2.4)$$

λ ist hier die Reorganisationsenergie, die Energie zur Umorientierung der Umgebung bzw. Relaxation der Polaronen, kT beschreibt die thermische Energie und ΔG_{ij} die Energiedifferenz

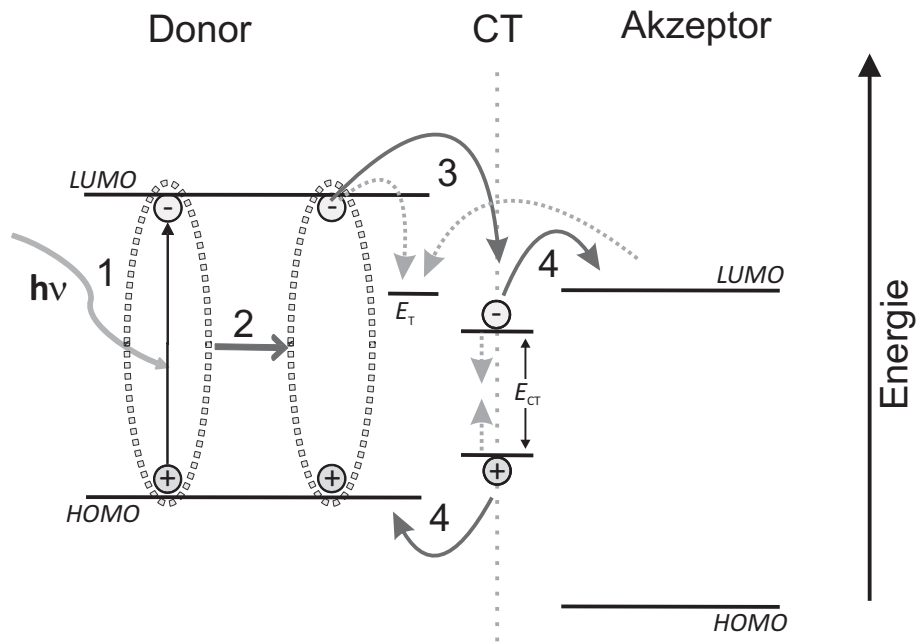


Abbildung 2.8.: Ladungstransfer in Solarzellen mit Donor/Akzeptor-Aufbau und CT-Zustand an der Grenzfläche: (1) Lichtabsorption und Exzitonenbildung; (2) Exzitonendiffusion zur D/A-Grenzfläche; (3) Ladungstransfer und Ausbildung des Charge-Transfer (CT)-Zustands; (4) Separation in freie Ladungsträger. Die Pfeile mit gepunkteten Linien deuten alternative Prozesse an, die nicht zur Generation von freien Ladungsträgern führen, also Verlustmechanismen der organischen Solarzellen sind: Rekombination des Polaronen-Paares in den Grundzustand, Übergang auf den Triplettzustand des Donors sowie Rücktransfer zum Triplettzustand des Donors. Dies tritt auf, wenn der Triplettzustand tiefer liegt als der CT-Zustand.

der Energielagen i zu j . Tunneln ist ein isoenergetischer Prozess, weshalb der Energieunterschied zwischen Zustand i und j durch Phononenabgabe oder -aufnahme ausgeglichen wird, was in der Gleichung 2.4 durch den Boltzmann-Term berücksichtigt wird. Die Zustandsdichte in ungeordneten Systemen wird im Allgemeinen durch eine exponentielle oder eine Gauß-Verteilung beschrieben, so dass ΔG_{ij} als Energiedifferenz zweier Energielagen dieser Verteilung gesehen werden kann [29].

Miller und Abraham haben ein Modell aufgestellt für die Hüpftrate, welche zwischen Hüpfprozessen nach „oben“ und „unten“ unter Berücksichtigung der Energielagen der Moleküle zueinander unterscheidet [51]:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-\gamma r_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) & \Delta E_{ij} > 0 \\ 1 & \Delta E_{ij} \leq 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

Die maximale Hopping-Rate (im Englischen auch bezeichnet als *attempt-to-escape frequency*) ist in dem Modell ν_0 und liegt im Bereich der Phononenfrequenz (10^{13} – 10^{14} Hz). γ ist der inverse Lokalisationsradius, der proportional ist zum Transfer-Integral. Der räumliche Abstand zwischen den Zuständen i und j wird mit r_{ij} bezeichnet. Der Übergang zu höheren Energien ($E_j > E_i$), also ein Hüpfprozess nach „oben“, wird analog zur Marcus-Theorie durch einen Boltzmann-Term beschrieben, während Hüpfprozesse nach „unten“ in diesem Modell nicht thermisch aktiviert sind.

Bässler hat ein Modell aufgestellt, in dem die energetischen Zustände einer Gauß-Verteilung unterliegen, und in Monte-Carlo-Simulationen unter Verwendung der Miller-Abraham Hopping-Rate aus Gleichung 2.5 eine Abhängigkeit der Ladungsträger-Beweglichkeit von der Temperatur T und dem elektrischen Feld F festgestellt [52]:

$$\mu(\sigma, \Sigma, F, T) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 + C \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right) \sqrt{F} \right]. \quad (2.6)$$

Die statistische Verteilung der Zustände wird in diesem Modell durch den Parameter σ berücksichtigt, der die Breite der Gauß-Verteilung für die energetische Unordnung angibt. Der räumlichen Unordnung wird durch den Faktor Σ Rechnung getragen, während C ein empirischer Skalierungsfaktor des Modells ist.

Der Ladungstransport in einem D/A-Netzwerk wird noch durch weitere Faktoren beeinflusst. Im Gegensatz zu reinen Schichten wird z. B. der Elektronentransport durch die Donor-Polymere behindert. Außerdem müssen für die Ladungsträger Perkolationspfade zu den Elektroden zur Verfügung stehen. Für BHJ-Systeme wird im Allgemeinen versucht, ähnliche Loch- und Elektronmobilitäten zu gewährleisten, um die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der freien Ladungsträger gering zu halten. Dennoch besteht in den D/A-Netzwerken die Möglichkeit, dass sich positive und negative Polaronen beim Transport zu den Elektroden treffen und rekombinieren und damit als Verlust in diesen Zellen auftreten.

Ladungsträger-Extraktion

Die freien Ladungsträger, die nicht rekombinieren, können aus der organischen Schicht extrahiert werden, um den Photostrom zu bilden. Löcher verlassen die Zelle über die Anode und Elektronen über die Kathode. Dabei wirkt sich die Struktur des Bauteils auf die Extraktion aus, insbesondere die Austrittsarbeit der Elektroden und die Oberflächenrekombination an der Grenzfläche von OHL zu Metall. Auch kann in Zellen bei stark unterschiedlicher Beweglichkeit der Löcher und Elektronen ein raumladungsbegrenzter Photostrom auftreten, wie von Mihailetchi *et al.* beschrieben [53].

Des Weiteren treten in bestimmten Zellstrukturen sogenannte Doppeldioden auf, die sich durch einen S-förmigen Verlauf der Zellcharakteristik äußern. Dieser S-förmige Verlauf wird auf verschiedene Weise erklärt. Kumar *et al.* haben die These der Ausbildung eines Grenzflächendipols aufgestellt, der die Ladungsextraktion unterdrückt [54]. Nelson *et al.* haben den Kennlinienverlauf durch eine Verringerung der Ladungstransferrate modelliert [55]. Wagenpahl *et al.* benutzten für ihre Modellierung des S-förmigen Verlaufs eine verringerte Oberflächenrekombination an der Extraktionsschicht [56, 57].

Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung der organischen Solarzellen hängt nicht im Wesentlichen von der Differenz der Austrittsarbeit von Kathode und Anode ab, wie es eine vereinfachte Betrachtung des Diodenaufbaus mit der MIM-Struktur (MIM: Metall - Isolator - Metall) suggeriert. Die Elektroden beeinflussen die Leerlaufspannung, wenn der Kontakt zwischen den organischen Schichtmaterialien und den Elektroden nicht-ohmsch ist [58]. Unter der Voraussetzung eines guten elektrischen Kontakts zwischen organischer Schicht und Elektrode hat sich vielmehr gezeigt, dass die Leerlaufspannung von BHJ-Solarzellen bestimmt wird durch die effektive Bandlücke zwischen Donor und Akzeptor, also dem Abstand zwischen dem HOMO-Niveau des Donors und dem LUMO-Niveau des Akzeptors [59, 60]. Durch Verwendung unterschiedlicher Donor- bzw. Akzeptormoleküle wurde in realen Bauteilen eine lineare Abhängigkeit des $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$ - zu $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ -Abstands zur V_{oc} nachgewiesen. Der Wert der Leerlaufspannung war jedoch geringer als der tatsächliche $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$ - zu $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ -Abstand. Eine Abhängigkeit der V_{oc} von der Morphologie der BHJ wurde ebenfalls nachgewiesen [61]. Verlaak *et al.* zeigten für Pentacen/C60-Grenzschichten, dass die Orientierung der Moleküle zueinander die π -Orbitale der Moleküle und damit die elektronische Struktur beeinflusst [62]. Den Unterschied zwischen $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$ - zu $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ -Abstand und Leerlaufspannung haben Scharber *et al.* durch einen Anpassungsterm ausgedrückt [63, 64]. Demnach lässt sich die Leerlaufspannung durch die folgende Gleichung 2.7 bestimmen:

$$V_{\text{oc}} = \left(\frac{1}{e}\right) \cdot (|E_{\text{HOMO}}(\text{Donor})| - |E_{\text{LUMO}}(\text{Akzeptor})|) - 0,3 \text{ V.} \quad (2.7)$$

Dabei ist e die Elementarladung, und der Wert von 0,3 V ist ein empirischer Faktor, der den Unterschied zwischen tatsächlicher Leerlaufspannung und dem theoretischen Maximalwert beschreibt. Dieser Verlust beruht nach Scharber *et al.* u.a. auf dem feldabhängigen Stromtransport in den Solarzellen.

Neuere Studien begründen den Unterschied durch Bandverbiegungen, Grenzflächendipole und die Ausbildung von Charge-Transfer-Zuständen zwischen Donor und Akzeptor [64–66]. Vandewal *et al.* zeigten ebenfalls die Ausbildung von Charge-Transfer-Zuständen in verschiedenen Mischschichten von PCBM mit unterschiedlichen PPV-Derivaten oder P3HT [67,68]. Die effektive Bandlücke, die mit der Leerlaufspannung korreliert, ist demnach abhängig von mehreren Faktoren. Neben den Energieniveaus $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$ und $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ ist der Anteil von PCBM in der Mischschicht und die morphologische sowie elektronische Auswirkung durch thermisches Annealing und durch Degradationsprozesse entscheidend. In Ab-

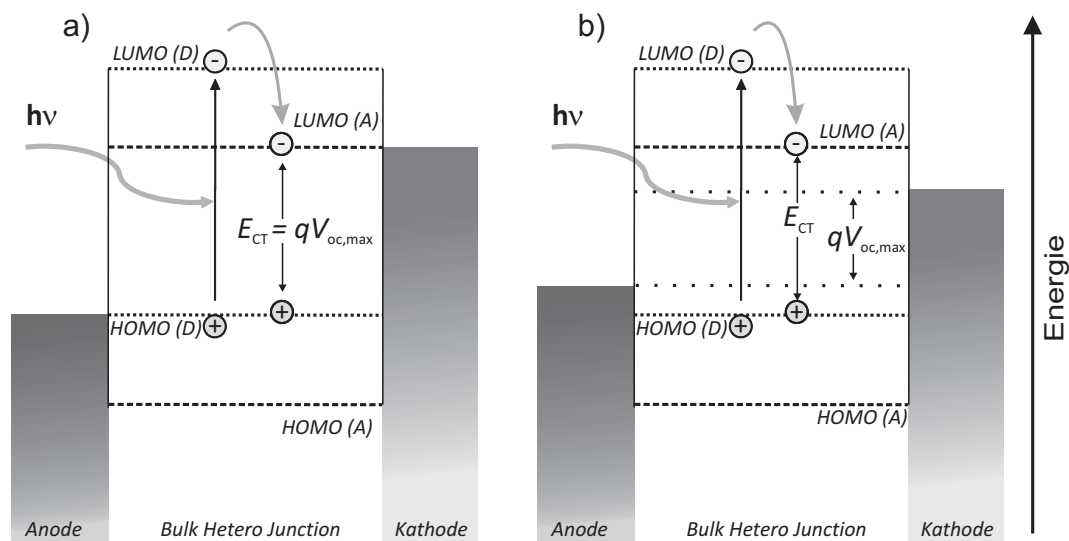


Abbildung 2.9.: Energiediagramm einer BHJ-Solarzelle mit D/A-Netzwerk eingebettet zwischen Anode und Kathode. Zur Vereinfachung wurde in diesem Diagramm nicht zwischen Polaronen-Niveau und HOMO/LUMO-Lage unterschieden. Darstellung des a) ohmschen und b) nicht-ohmschen Elektrode/OHL-Kontakts mit den Energieniveaus des Akzeptors $\text{HOMO}(A)$ und $\text{LUMO}(A)$ sowie des Donors $\text{HOMO}(D)$ und $\text{LUMO}(D)$. Nach der Photonenabsorption auf dem Donor entsteht ein Exziton, das an der D/A-Grenzfläche durch Elektronentransfer dissoziiert, was zu einem CT-Zustand führt. Die maximale Leerlaufspannung $V_{oc,max}$ entspricht im Fall des ohmschen Kontakts a) der Energiedifferenz des CT-Zustands. Für den nicht-ohmschen Kontakt b) ist $V_{oc,max}$ hingegen geringer und wird limitiert durch die Built-in Spannung [45].

bildung 2.9 ist schematisch zusammengefasst, wie die maximale Leerlaufspannung $V_{oc,max}$ bestimmt wird. Bei ohmschem Kontakt der organischen Halbleiter zu den Elektroden wie in Abbildung 2.9 a) ist $V_{oc,max}$ gleichzusetzen mit dem Energieübergang des CT-Zustands. Bei nicht-ohmschen Kontakten wie in Abbildung 2.9 b) limitiert die Built-in Spannung die $V_{oc,max}$.

Bulk-Hetero-Junction-Konzept und Morphologie der aktiven Schicht

In diesem Abschnitt werden das sogenannte Bulk-Hetero-Junction-Konzept (BHJ-Konzept) und die Bedeutung der Morphologie der aktiven Schicht für die Bauteileigenschaften der Zelle erklärt. Bulk-Hetero-Junction bedeutet eine Vielzahl von Hetero-Grenzflächen in einem Festkörper, also prinzipiell eine Mischung aus zwei oder mehr Materialien, die in der Schicht verteilt, aber getrennt vorliegen. Für die organischen Solarzellen bedeutet dies ein interpenetrierendes Netzwerk aus Donor-Akzeptor-Grenzflächen. Dieses BHJ-Konzept wird sowohl für Polymersolarzellen als auch für Solarzellen auf Basis kleiner Moleküle verwendet [69–71].

Bulk-Hetero-Junction Konzept

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Notwendigkeit der Verwendung zweier Materialien in organischen Solarzellen erklärt. Die Dissoziation der Exzitonen geschieht an Donor/Akzeptor-Grenzflächen. Dafür muss das Exziton zu dieser Grenzfläche diffundieren. Indessen ist die Diffusionslänge der Exzitonen je nach Material eingeschränkt, so wurde für P3HT eine Diffusionslänge von 4 nm gemessen, während für C60 40 nm gemessen wurden [30, 31]. Beim Aufbau der Solarzelle mit einer Doppelschicht, also einer Donor- und einer Akzeptorschicht, existiert eine definierte Grenzfläche, an der die Dissoziation der Frenkel-Exzitonen möglich ist. Frenkel-Exzitonen besitzen wie oben genannt eine beschränkte freie Weglänge bzw. Diffusionslänge in Polymeren, die deutlich kleiner ist als die Eindringtiefe der Photonen [72, 73]. Deshalb können Exzitonen, die in einem Abstand zur D/A-Grenzfläche größer als die Exzitonen-Diffusionslänge angeregt werden, nicht in freie Ladungsträger getrennt werden und zerfallen wieder ohne zum Photostrom beizutragen [31]. In Abbildung 2.10 ist dieser Zusammenhang veranschaulicht. Exzitonen, die im Bereich 1 des Donors nahe der D/A-Grenzfläche angeregt werden, können in freie Ladungsträger dissoziiert werden, die anschließend zu den Elektroden transportiert werden und dort zum Photostrom beitragen. Werden die Exzitonen hingegen im Bereich 2 des Donors, folglich in größerer Entfernung zur D/A-Grenzfläche, erzeugt, reicht die freie Weglänge der Exzitonen nicht aus, um die Grenzfläche zu erreichen, so dass keine Dissoziation möglich wird und das Elektron-Loch-Paar wieder rekombiniert. Damit können ausschließlich Exzitonen, die in einem schmalen Bereich nahe der Grenzfläche angeregt werden, tatsächlich zum Photostrom beitragen. Zellen mit einer Doppelschicht aus separiertem Donor und Akzeptor erweisen sich daher bislang als weniger effizient.

Um effizientere Zellen zu gestalten, gibt es zwei mögliche Lösungswege: die Erhöhung der Diffusionslänge der Exzitonen durch Entwicklung neuer Materialien – durch die Ausrichtung von Molekülen zu kleinen Kristalliten konnte kürzlich eine Diffusionslänge von 100 nm

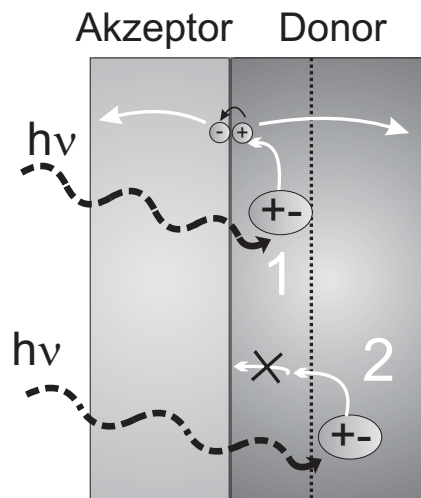


Abbildung 2.10.: Optische Anregung des Moleküls und Exzitonbildung in der Donorschicht nahe der D/A-Grenzfläche (1) und in größerem Abstand zur D/A-Grenzfläche (2). Während Exzitonen im Bereich 1 in freie Ladungsträger getrennt werden können, erreichen Exzitonen im Bereich 2 die D/A-Grenzfläche nicht.

in einer Kristallrichtung gezeigt werden [74] – oder die Vergrößerung der D/A-Grenzfläche. Letzteres zeigten Yu *et al.* durch ein Netzwerk von internen D/A-Grenzflächen innerhalb der aktiven Schicht, der ersten BHJ-Solarzelle [10]. Um dieses Netzwerk zu erzeugen, werden Donor- und Akzeptormaterial bei der Herstellung gemischt. Bei den Polymersolarzellen geschieht dies durch Verwendung einer gemeinsamen Lösung, die für den Schichtauftrag genutzt wird oder durch sequentielles Aufbringen und anschließende thermisch induzierte Interdiffusion der Materialien [75]. Bei Farbstoffsolarzellen werden Oxid-Nanopartikel mit einem organischen Farbstoff versehen oder es wird zunächst ein offenporiges Oxidhalbleiter-Netzwerk erzeugt, das anschließend mit einem organischen Farbstoff getränkt wird [23]. Bei Solarzellen aus Oligomeren oder kleinen Molekülen kann das Co-Verdampfen zur Erzeugung des interpenetrierenden D/A-Netzwerks genutzt werden [76].

In diesen Donor-Akzeptor-Mischschichten liegt im Idealfall für jedes generierte Elektron-Loch-Paar eine D/A-Grenzfläche in einem Radius innerhalb der freien Weglänge des Exzitons vor, wodurch die Anzahl der Exzitonen, die in freie Ladungsträger getrennt werden können, signifikant ansteigt. In Abbildung 2.11 ist eine BHJ-Schicht mit D/A-Netzwerk dargestellt. Abbildung 2.11 a) zeigt die Vorgänge innerhalb der photoaktiven Schicht mit Exzitonengeneration und -Diffusion und Ladungstransport zu den Elektroden in den jeweiligen Materialien. In Abbildung 2.11 b) hingegen wird ein Nachteil der BHJ-Schicht aufgezeigt. Die freien Ladungsträger benötigen für den Transport zur Elektrode durchgehende Transportpfade von der D/A-Grenzfläche bis zur Elektrode, welche in der realen BHJ-Schicht nicht überall vorliegen. Die Morphologie des D/A-Netzwerks spielt demnach eine entscheidende Rolle, um nicht nur Exzitonen effizient in freie Ladungsträger zu trennen, sondern auch den Transport dieser freien Ladungsträger zu den Elektroden sicherzustellen.

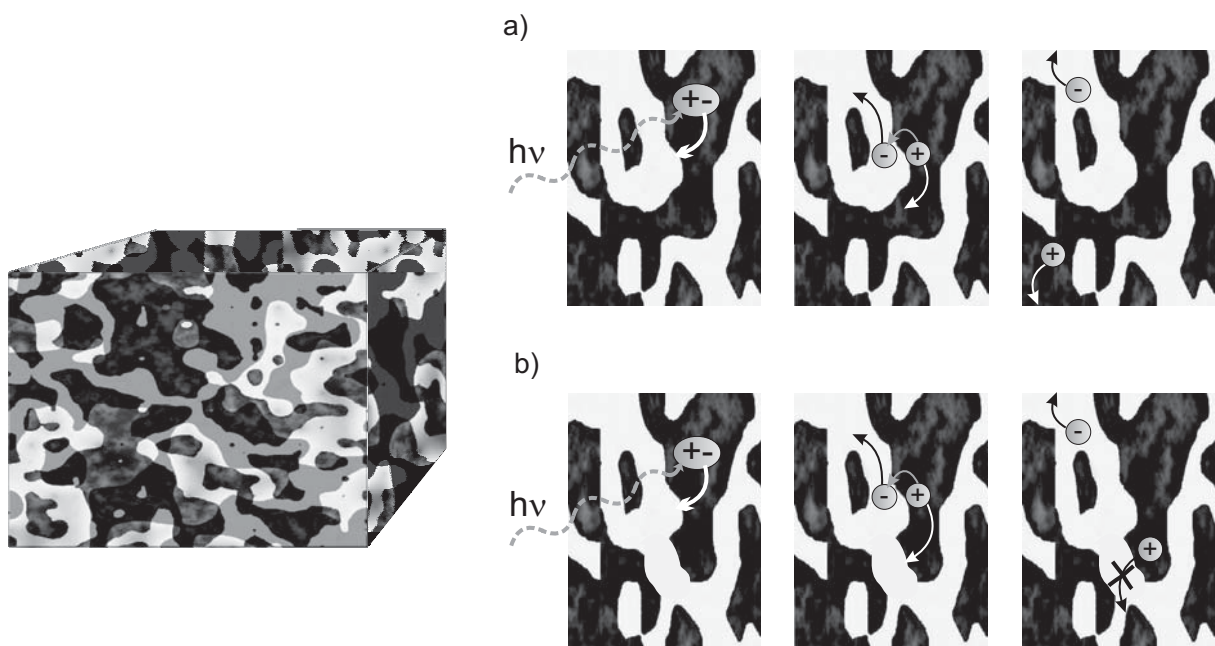


Abbildung 2.11.: Schema-Darstellung des Bulk-Hetero-Junction-Netzwerks (*dunkel: Donor, hell: Akzeptor*); a) Exzitonbildung und -diffusion, Dissoziation und Ladungstransport zu den Elektroden im BHJ-Netzwerk; b) Verlustmechanismus im BHJ-Netzwerk: Ladungstransport zur Elektrode für Defektelektronen unterbunden.

Morphologie der aktiven Schicht

Die Morphologie der aktiven Schicht, die Anordnung der Donor- und Akzeptor-Moleküle, ist entscheidend für die Effizienz der Solarzellen und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [77–92]. Durch diese Untersuchungen wurden verschiedene Einflussfaktoren für die Ausbildung des D/A-Netzwerks der aktiven Schicht von Polymer/Fulleren-Solarzellen herausgestellt:

- die Temperatur beim Annealing,
- die Dauer des Annealings,
- das Verhältnis von Polymer zu Fulleren,
- die Wahl des Lösemittels,
- die Umgebungsatmosphäre,
- Lösemitteladditive,
- die Regioregularität des Polymers,
- das Molekulargewicht des Polymers.

An der Anzahl der hier aufgeführten Einfluss-Parameter wird deutlich, dass die Einstellung einer idealen Morphologie in der BHJ, die sowohl genügend D/A-Grenzflächen für die Exzitonen-Dissoziation bereit stellt als auch Perkolationspfade für den Ladungstransport zu den Elektroden sicherstellt, eine Herausforderung darstellt. Zudem steht die analytische Betrachtung der tatsächlichen Morphologie in der BHJ zurzeit erst am Beginn, so dass die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der BHJ bislang phänomenologisch oder theoretisch erklärt wurden [93–96].

Für die Herstellung effizienter Solarzellen wird neben der Entwicklung neuer Materialsysteme mit günstigen Energieniveaus die kontrollierte Einstellung einer vorteilhaften Morphologie in BHJ-Solarzellen wichtig sein.

Für die vorliegende Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen hinsichtlich des Verhältnisses von Polymer zu Fulleren, Lösemittel, Lösemitteladditiven und Temperatur sowie Dauer des Annealings durchgeführt, die in die Ergebnisse der Kapitel 4 - 6 eingeflossen sind. Im folgenden Kapitel 3 werden zunächst die technologischen Grundlagen zu Herstellung und Messung der Solarzellen vorgestellt.

Kapitel 3

Technologie und Charakterisierung

Dieses Kapitel beinhaltet die technologischen Verfahren, die im Ergebniskapitel verwendet werden. Des Weiteren werden die wichtigsten Messverfahren für diese Arbeit vorgestellt.

3.1. Technologie

Substrate und Substratreinigung

Es gibt verschiedene Arten von Substraten, die in dieser Arbeit bei den einzelnen Untersuchungen Anwendung finden. Für die Leitfähigkeits- und Transmissionsmessungen sowie die Bestimmung der Schichtdicke werden Borosilikatgläser mit einer quadratischen Fläche bei einer Seitenlänge von 17 mm und einer Dicke von 1,1 mm verwendet. Für die Kelvin-Sonden-Messung werden ITO-beschichtete 0,7 mm dicke Glassubstrate der Firma *Optrex* verwendet (130 nm, 14 Ω/sq). Für die Zellproben werden ebenfalls ITO-beschichtete Glassubstrate genutzt, die lithographisch mit einer Passivierungsschicht versehen werden, um die Zellflächen zu definieren. Damit werden verschiedene Zellflächen realisiert: 0,03414 cm², 0,0495 cm², 0,175 cm², 0,2 cm², 0,8 cm² und 2,25 cm². Für einige Untersuchungen werden zudem Substrate genutzt, die neben der ITO-Schicht zusätzlich eine opake Chrom-Schicht aufweisen, die selektiv an den Zellflächen weggeätzt wird. Damit kann ein Messfehler ausgeschlossen werden, der sich bei lateral leitfähigen Extraktionsschichten ergibt. Bei Verwendung von transparenten Substraten und leitfähigen Extraktionsschichten kann es vorkommen, dass die laterale Leitfähigkeit dieser Schichten ausreicht, Ladungsträger außerhalb der durch den (transparenten) Passivlack definierten Zellfläche zu sammeln, was bei der Auswertung zu einem falschem, höheren Ergebnis der Effizienz führt [97, 98].

Für Ellipsometermessungen und Messungen von Schichten durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) werden Siliziumsubstrate mit nativem Oxid (ca. 1,5 nm) verwendet. Die Reinigung der Substrate mit Passivlack erfolgt durch mechanische Reinigung der Zellflächen mit einer Reinigungslösung aus kommerziell erhältlichem Deconex mit 2 % Zitronensäure. Anschließend werden die Substrate mit destilliertem Wasser und Isopropanol gereinigt und schließlich durch eine Druckpistole mit N₂ abgepustet.

Substrate ohne Passivlack werden dagegen zunächst in Aceton getaucht und 10 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend werden diese Substrate in Aceton und Isopropanol jeweils 5 min gekocht.

3.1.1. Deposition organischer Dünnschichten

In diesem Abschnitt werden die Depositionstechniken vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit für die Herstellung organischer Dünnschichten genutzt wurden. Grundsätzlich verschieden ist die Technik zur Schichtherstellung aus Polymeren im Gegensatz zur Dünnschichtherstellung aus kleinen Molekülen.

Schleuderbeschichtung und Tempern

Eine Möglichkeit, organische Materialien mit hoher molarer Masse wie z. B. Polymere als dünne Schicht herzustellen ist, die Polymermaterialien in einem organischen Lösemittel zu lösen und durch Druckprozesse aufzubringen. Für Druckprozesse müssen jedoch viele Prozessparameter und Anpassungen der Materiallösung entwickelt werden, um Schichten mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen. Für den Laborbetrieb hat sich daher ein einfacheres Verfahren durchgesetzt. Für dieses sogenannte Schleuderbeschichtungs-Verfahren (engl.: Spin-Coating) werden die organischen Materialien auch in einem Lösemittel gelöst, anschließend aber einfach durch eine Pipette auf das Substrat aufgebracht, welches in Rotation versetzt wird. Durch diese Rotation entsteht eine dünne Schicht, dessen Lösemittelreste entweichen. Dadurch bildet sich ein homogener, glatter Film aus. Die Schichtdicke dieses Films kann über den Feststoffgehalt des organischen Materials im Lösemittel und durch die Prozessparameter des Spin-Coatings wie Drehgeschwindigkeit und Beschleunigung eingestellt werden.

Für diese Arbeit wurden sowohl die aktive Schicht aus P3HT:PCBM als auch Extraktionsschichten wie Cs₂CO₃ und TiO_x mit dem Spin-Coating-Verfahren hergestellt. Die Materialien

P3HT und PCBM wurden dafür in einem Lösemittel vermischt und als Mischung aufgetragen, um eine Ausbildung der BHJ zu erzielen. Als Lösemittel wurden in einigen Untersuchungen Chlorbenzol und Chloroform mit einem P3HT:PCBM-Feststoff-Anteil von 1,6 wt% verwendet und in anderen Studien durch den Einsatz des Lösemitteladditivs Diiodoktan ausschließlich Chlorbenzol mit einem P3HT:PCBM-Feststoff-Anteil von 3,2 wt%. Das Gemisch wurde 60 min bei 50 °C in Intergasatmosphäre (N₂) gerührt und für die Schichtherstellung als Lösung auf die Proben gegeben. Bei Drehzahlen kleiner als 1000 U/min wurden diese für eine Zeit von 30 s rotiert. Die Filme wurden im Anschluss kurz getrocknet und bei einer Temperatur von 120 °C für 5–10 min auf einer Heizplatte getempert (engl.: Annealing). Dies ergab Filme mit einer Schichtdicke von 200 nm ± 10 nm.

Organische Molekularstrahldeposition

Die Organische Molekularstrahldeposition (OMBD) dient zur Abscheidung organischer Mehrschichtstapel aus kleinen Molekülen und wird in den Arbeiten von Rabe, Hamwi und Meyer ausführlich beschrieben [99–101].

In der vorliegenden Arbeit wird die organische Molekularstrahldeposition zur Herstellung von Tandem-Solarzellen mit einer Kleine-Molekül-Subzelle mit Absorber-Schicht aus Zinkphthalocyanin (ZnPc) und dem Fulleren C60 genutzt. Die Deposition der organischen Schichten erfolgt in einer UHV-Kammer (Ultra-Hoch-Vakuum), die über ein UHV-Transfersystem mit anderen UHV-Kammern verbunden ist, wie in Abbildung 3.1 dargestellt.

3.1.2. Abscheidung anorganischer Dünnschichten

Für die Kontakte sowie in vielen Fällen auch für die Ladungstransportschichten der organischen Solarzelle werden anorganische Dünnschichten verwendet. Diese funktionalen Schichten werden durch Verfahren wie Kathodenzerstäubung oder Atomlagenabscheidung hergestellt, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Abscheidung dünner Metall- und Oxidschichten

Die metallischen Kontakte aus Al oder Ag werden in einer Metallisierungskammer der OMBD-Anlage (vgl. Abbildung 3.1) bei einem Druck von ca. 10⁻⁶ mbar abgeschieden. Ag wird aus einem resistiv geheizten Mo-Schiffchen verdampft, während Al aufgrund seiner Kriecheneigenschaften aus einem Bornitrid-Tiegel verdampft wird, der in ein resistiv geheiztes Mo-Schiffchen gesetzt wird.

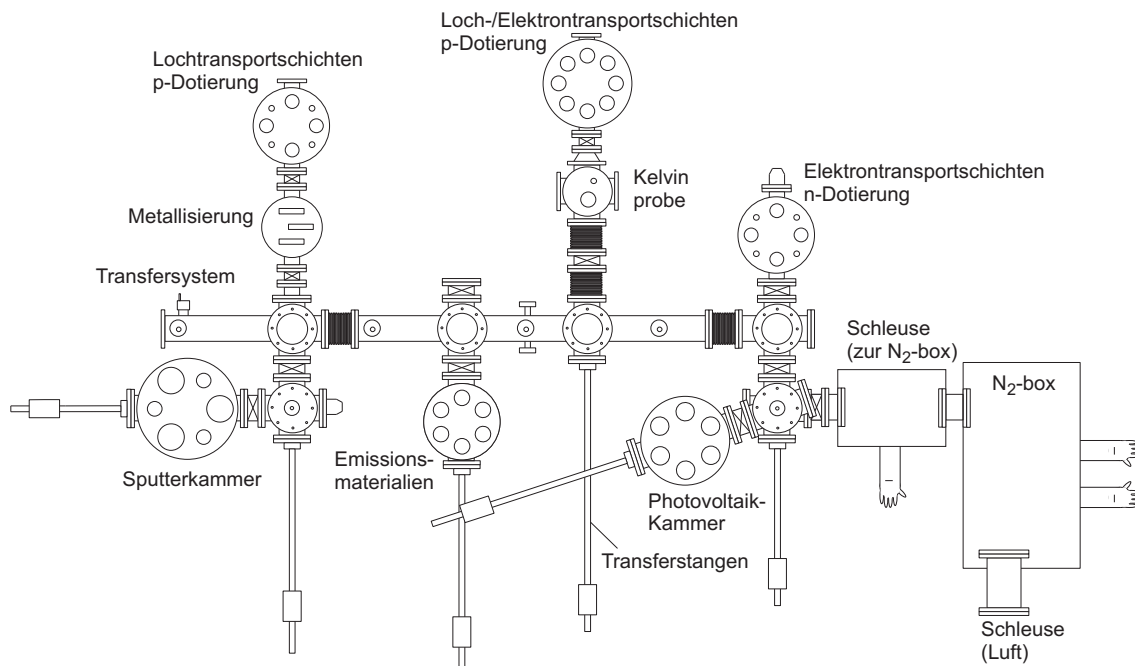


Abbildung 3.1.: Skizze des OMBD-Systems.

Auch Molybdänoxid-Schichten werden nach einem ähnlichen Prinzip hergestellt. Die für MoO_3 verwendeten Keramiktiegel bestehen hier aus Al_2O_3 und werden durch eine kommerziell erhältliche MBE-Effusionszelle geheizt. Der Hintergrunddruck beträgt beim Prozess 10^{-8} mbar.

Kathodenzerstäubung Sputtern

Eine viel verwendete Methode, um dünne, transparente, leitfähige Oxidschichten herzustellen, ist die Kathodenzerstäubung, bekannter unter dem Begriff Sputtern vom englischen Begriff „sputtering“. Dieses Dünnschichtabscheidungsverfahren ist seit langem etabliert, wird industriell bereits vielfach eingesetzt und gehört zu den PVD-Verfahren (engl.: **P**hysical **V**apor **D**eposition).

Das Grundprinzip des Sputterns ist das „Herausschlagen“ des Beschichtungsmaterials aus dem sogenannten Target durch Ionenbeschuss. Die aus dem Target herausgelösten Moleküle scheiden sich anschließend auf dem Substrat ab.

Es gibt verschiedene Arten des Sputterns wie das DC-Sputtern oder das Hochfrequenzsputtern (kurz HF-Sputtern, engl.: radio frequency sputtering, RF sputtering). In dieser Arbeit wird das RF-Sputtern verwendet.

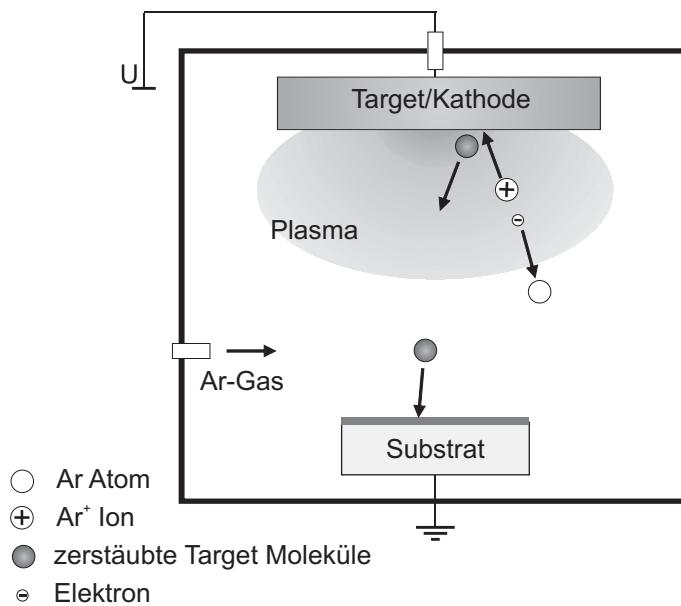


Abbildung 3.2.: Prinzipskizze des Sputterprozesses.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau einer Sputterkammer und das Prinzip der Kathodenzerstäubung dargestellt. Die UHV-Kammer wird für den Prozess mit Argon-Gas gespült, so dass sich der Hintergrunddruck auf 10^{-3} mbar erhöht. Mittels eines hochfrequenten Wechselfeldes mit einer Frequenz von 13,56 MHz zwischen Target und Kammerwand werden Elektronen beschleunigt, die mit Argonatomen zusammenstoßen und diese ionisieren. Die frei werdenden Elektronen werden ebenfalls durch das Wechselfeld beschleunigt und stoßen wiederum auf Argonatome, wodurch mehr Ar^+ -Ionen und freie Elektronen entstehen, was ein Argon-Plasma zur Folge hat. Im Gegensatz zu den Elektronen können die Ionen aufgrund ihres Ladung-zu-Masse-Verhältnisses dem Wechselfeld bei dieser Frequenz nicht folgen. Die Kathode bzw. das Target ist über einen Kondensator mit dem Hochfrequenzgenerator verbunden, während die Kammer auf dem Massepotential liegt. Werden in einer positiven Halbwelle Elektronen Richtung Target beschleunigt, laden einige den Kondensator auf. Dadurch bildet sich dem Wechselfeld überlagernd ein Gleichspannungspotential zwischen Target- und Substratseite, das Ionen Richtung Target beschleunigt. Diese beschleunigten Ar^+ -Ionen lösen Partikel aus dem Target, die sich auf dem Substrat abscheiden und den Dünnschichtfilm bilden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Materialien Indium-Zinn-Oxid und Zink-Zinn-Oxid mit dem Sputterverfahren abgeschieden. Das verwendete Sputtersystem ist über das UHV-Transfersystem mit dem OMBD-System verbunden (vgl. Abbildung 3.1), wodurch eine in situ Herstellung von Mehrschicht-Elektroden aus Oxiden und Metallen möglich ist.

Atomlagenabscheidung (ALD)

Das Akronym ALD (engl.: **A**tomic **L**ayer **D**eposition) bezeichnet ein Verfahren, mit dem dünne Schichten mittels chemischer Reaktion von zwei (oder mehr) Präkursoren hergestellt werden können. Damit handelt es sich um ein CVD-Verfahren (engl.: **C**hemical **V**apor **D**eposition). Die Präkursorgase werden beim ALD-Verfahren einzeln und alternierend in eine Reaktorkammer, in der die zu beschichtenden Proben liegen, eingelassen. Zwischen dem Einlass der Präkursorgase wird die Reaktorkammer mit einem inerten Gas (hier N₂) gespült, wodurch die Teilreaktionen voneinander getrennt und auf die Oberfläche begrenzt werden. Damit kann das Schichtwachstum zu jedem Zeitpunkt unterbrochen werden, die ALD Technologie besitzt einen sogenannten selbstterminierenden oder selbstlimitierenden Prozess [102–104]. Das Schichtwachstum kann dadurch sehr genau eingestellt werden, auch die Abscheidung von Monolagen eines Materials sind möglich. Die chemischen Vorgänge des Prozesses an der Oberfläche werden von George *et al.* beschrieben [105]. Das erste Präkursorgas chemisorbiert an der Oberfläche der Probe (z. B. an einer OH-Gruppe) unter Abspaltung eines organischen Rests. Nach dem Spülen der Reaktionskammer wird der Reaktionspartner (meist H₂O oder Sauerstoff) eingelassen, und es bildet sich durch Reaktion mit dem chemisorbierten Präkursor das gewünschte Oxid an der Oberfläche.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde eine ALD-Anlage (*Savannah 200*) der Firma *Cambridge NanoTech* verwendet. Eine umfassende Beschreibung dieser Anlage findet sich in den Arbeiten von Görrn und Meyer [101, 106].

Für diese Arbeit wurden mit dem ALD Verfahren ZnO-, TiO₂-, Al₂O₃- und ZrO₂-Schichten hergestellt und als Extraktions- oder Verkapselungsschicht in organischen Solarzellen genutzt. In Tabelle 3.1 sind die für die Schichtherstellung verwendeten Präkursormaterialien aufgeführt. Die Präkursorzylinder von TDTi und TDZr wurden bei 65 °C bzw. 75 °C geheizt, während die übrigen Präkursorzylinder nicht geheizt wurden. Die Prozesse fanden in erster Linie bei 80 °C und einem Hintergrunddruck der Reaktorkammer von etwa 10⁻¹ mbar statt.

Tabelle 3.1.: Die für diese Arbeit im ALD-Verfahren verwendeten Präkursormaterialien.

Oxidschicht	Präkursor	Reaktionspartner
ZnO	Diethylzink (DEZ)	H ₂ O
TiO ₂	Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) (TDTi)	H ₂ O
ZrO ₂	Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV) (TDZr)	H ₂ O
Al ₂ O ₃	Trimethylaluminium (TMA)	H ₂ O

3.2. Charakterisierung

In diesem Abschnitt wird in einer kurzen Ausführung erläutert, welche Messmethoden zur Charakterisierung der dünnen Schichten sowie der Solarzellenbauteile zum Einsatz kamen.

3.2.1. Solarzellenmessplatz

Für die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen im unbeleuchteten und beleuchteten Fall wurde ein *Labview*-Programm verwendet, welches durch einen vorgegebenen Spannungsdurchlauf von negativer zu positiver Spannung (meist $-2\text{ V} - +2\text{ V}$) mittels Strom-Spannungs-Messeinheit (*Keithley 2412*) jeweils den Strom der Solarzelle misst. Als Lichtquelle diente ein 300 W Solarsimulator *91160* der Firma *Newport*. Dieser nutzt eine 300 W

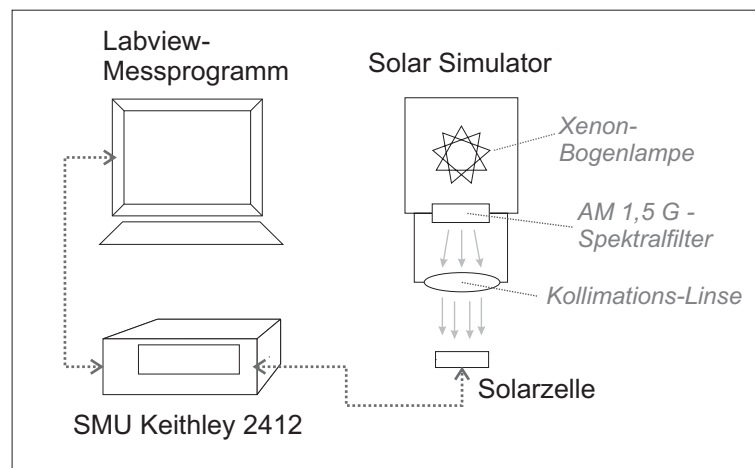


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die Zellmessung mit Solarsimulator.

Xenon-Bogenlampe, deren Lichtstrahlen zunächst durch einen AM 1,5 G-Spektralfilter (engl.: **air mass**, **AM**¹, **global**) abgeschwächt und anschließend durch eine Linse kollimiert werden, um ein gleichmäßiges Beleuchten der Zellen zu ermöglichen. Der AM 1,5 G-Spektralfilter

¹AM: Das Spektrum und die Intensität der Solarstrahlung ist abhängig von der Weglänge des Lichts durch die Atmosphäre. AM 0 ist definiert als das Spektrum außerhalb der Atmosphäre (extraterrestrisches Spektrum) im Weltraum, AM1 ist das Spektrum der senkrecht auf die Erdoberfläche fallenden Sonnenstrahlen, d.h. die Sonne muss dafür genau im Zenit stehen, und für AM 1,5 ist der Zenitwinkel $48,2^\circ$. Bei AM 1,5 beträgt die globale Strahlungsleistung 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2). AM = 1,5 wird als Standardwert für die Vermessung von Solarmodulen verwendet. Man kann AM 1,5 mit künstlichen Lichtquellen unter Verwendung von Filtern simulieren (Solarsimulatoren) [107].

dient der besseren Anpassung des Lichts des Solarsimulators an das Sonnenspektrum. In Abbildung 3.3 ist schematisch der Messaufbau veranschaulicht. Vor jeder Messung wurde der Solarsimulator mit einer Referenzzelle kalibriert, um sicherzustellen, dass für die Bestrahlungsstärke ein Wert von 100 mW/cm^2 vorliegt. Für einige Messungen wurden Neutralfilter aus Quarzglas von *Melles Griot* verwendet, um die Bestrahlungsstärke abzuschwächen auf z. B. 10 mW/cm^2 .

Kelvin-Sonden-Messung

Bei der Kelvin-Sonden-Messung wird die Kontakt-Potential-Differenz zwischen zwei Elektroden gemessen [108,109]. Eine Elektrode ist dabei die Referenzelektrode. Die Kelvin-Sonden-Messung ermöglicht somit die Bestimmung der Austrittsarbeit an einer Probenoberfläche. Das Prinzip der Messung ist dabei folgendes: Werden zwei Elektroden in Kontakt gebracht, gleichen sich die Fermienergien an, d.h. energiereichere Elektronen aus dem Metall mit dem höheren Fermienergielevel fließen in das Metall mit dem niedrigeren Fermienergielevel. Dadurch entstehen ein elektrisches Feld und eine Kontaktspannung V_c . Diese Kontaktspannung hängt durch $qV_c = \Delta\Phi$ direkt mit der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden $\Delta\Phi$ zusammen.

Die Bestimmung der Kontakt-Potential-Differenz bzw. der Differenz der Austrittsarbeit erfolgt dabei durch Anlegen einer äußeren Spannung. Die Kelvin Sonde wird parallel zur Oberfläche der Probe angeordnet, was durch eine Plattenkondensatoranordnung beschrieben werden kann. Mittels Piezoaktoren wird die Sonde nun über der Probe oszilliert, so dass sich die Kapazität des Kondensators und der Strom periodisch ändern [110]. Über die externe Spannung wird der Strom zu Null geregelt, wodurch die angelegte Spannung dem Betrag der Kontakt-Potential-Differenz der Elektroden und damit der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen den Elektroden entspricht. Durch die Kenntnis der Austrittsarbeit der Referenzelektrode und der Differenz $\Delta\Phi$ ist die Austrittsarbeit der Probe bestimmt.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde eine *KP6500 Digital Kelvin Sonde* von *McAllister Technical Services* verwendet, die in das Transfersystem der OMBD integriert ist (vgl. Abbildung 3.1). Dies ermöglicht eine Bestrahlung mit UV-Licht im Vakuum, was für einige Experimente dieser Arbeit vorteilhaft war (vgl. Abbildung 3.4). Die Proben benötigen eine leitfähige Schicht für die Kontaktierung, weshalb für die Untersuchungen ITO-beschichtete Glasproben verwendet wurden, auf die die zu untersuchende Schicht aufgetragen wurde. Für die Messung wurde eine Frequenz von 180,2 Hz und eine Amplitude von 80 (w.E.) eingestellt, während die externe Spannung zwischen -1 V und +1 V variiert wurde.

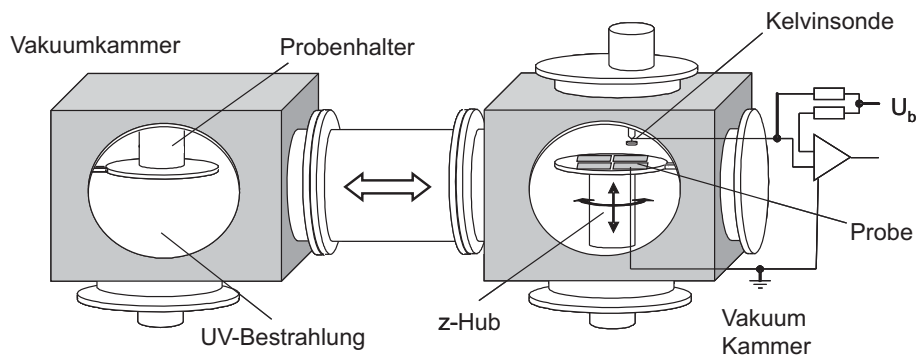


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des Kelvin-Sonden-Messaufbaus.

3.2.2. Weitere Messverfahren

Hier werden einige Messverfahren genannt, die in erster Linie der Charakterisierung dünner Schichten dienen, die in den organischen Solarzellen zur Anwendung kamen. Die Schichtdicke wurde mit einem Stufenprofilometer *Dektak 8* der Firma *Veeco* bestimmt. Zur Aufnahme der Absorptions- oder Transmissionspektren dünner Schichten wurde ein UV/VIS-Spektrometer *lambda 9* von *Perkin Elmer* verwendet. Die Absorption des Substrats wurde bei den Messungen der optischen Eigenschaften der Dünnschichten durch eine Referenzmessung des Substrats ohne Schicht berücksichtigt und nach der Messung der Probe herausgerechnet. Die Eingabeparameter für die optische Simulation mit *ETFOS™* bzw. *SETFOS™* wurden mit einem spektralen Ellipsometer (*Sopra, GES5*) ermittelt. Beim Rasterkraftmikroskop (engl.: **atomic force microscope**, AFM) handelte es sich um ein *Dualscope™ Scanner DS 45-40* von *DME*. Für die Messungen wurde der *non-contact-mode* verwendet. Ladungsträgerbeweglichkeit und Schichtwiderstand wurden nach der van-der-Pauw-Methode ermittelt [111].



Kapitel 4

Invertierte organische Solarzellen

Nachdem im vorhergehenden Kapitel die Herstellungsweise organischer Solarzellen besprochen wurde, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse invertierter Solarzellen vorgestellt. Zunächst steht die Integration unterschiedlicher Materialien als Elektron-Extraktionsschicht in den Aufbau der invertierten Solarzelle im Vordergrund. Im Anschluss wird auf die Besonderheiten bei Verwendung von Titanoxid als Elektron-Extraktionsschicht eingegangen. Im letzten Abschnitt werden einige Untersuchungen zu Lebensdauer und Degradationsmechanismen organischer Solarzellen diskutiert.

Organische Solarzellen mit konventionellem Schichtaufbau bestehen im Allgemeinen aus einer transparenten Elektrode, z. B. ITO, einer photoaktiven Schicht, z. B. P3HT:PCBM, und einem Metallkontakt mit geringer Austrittsarbeit, z. B. Al oder Ag. Oft wird zwischen ITO und der aktiven Schicht PEDOT:PSS verwendet, um die Rauheit von ITO zu glätten und Kurzschlüsse im Bauteil zu vermeiden [112]. PEDOT:PSS hat jedoch den Nachteil hygroskopisch zu sein, wodurch sich seine Leitfähigkeit unter Feuchteinfluss signifikant verringert, was zu einer Degradation der Solarzellen an Luft führt [113]. Auch die Kathode mit geringer Austrittsarbeit neigt zu Degradation [114]. Generell wären Solarzellen wünschenswert, die eine geringe Sensitivität gegenüber Sauerstoff und Feuchte besitzen, da dadurch der Aufwand für die Verkapselung der Zellen geringer ausfiele [115]. Inzwischen gibt es Ansätze, PEDOT:PSS durch Übergangsmetalloxide zu ersetzen und damit die Lebensdauer der Zellen zu erhöhen [116–118], doch gerade der invertierte Zellaufbau organischer Solarzellen, in denen die transparente Elektrode als Kathode verwendet wird, hat sich in den letzten Jahren in vielen Studien durch eine höhere Beständigkeit ausgezeichnet [119–125].

Untersuchungen zu der Verteilung von P3HT und PCBM in der aktiven Schicht der Solarzellen sind ein weiterer Grund, den Zellaufbau zu invertieren. Es hat sich gezeigt, dass durch das Annealing eine Phasenseparation im dreidimensionalen Netzwerk aus P3HT:PCBM

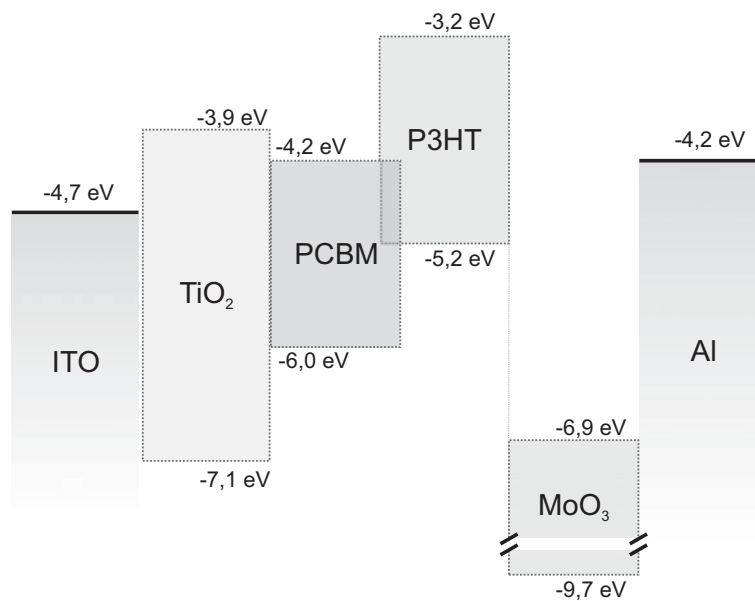


Abbildung 4.1.: Energieniveaus einer invertierten Solarzelle mit TiO₂- und MoO₃-Extraktionsschichten (Werte aus [36, 124, 152]).

entstehen kann, die einen Konzentrationsgradienten zwischen P3HT und PCBM ausbildet [87, 92, 126]. Daraus resultiert ein Gradient mit einer P3HT-Anreicherung zur oberen Elektrode, die demnach eine invertierte Struktur mit Lochextraktion an der oberen Elektrode begünstigt [78, 127].

In invertierten organischen Solarzellen ist ITO jedoch wegen der hohen Austrittsarbeit als Kathode nur bedingt geeignet [128]. Deshalb wird zwischen P3HT:PCBM und ITO-Kathode eine Elektron-Extraktionsschicht integriert. Diese besteht z. B. aus TiO_x [129–132], ZnO [133–136] oder Cs₂CO₃ [123, 137]. Auf der Anodenseite haben sich Übergangsmetalloxide wie MoO₃ [117, 134, 138–144], WO₃ [145, 146], V₂O₅ [147–151] oder Mischschichten wie V₂O₅/WO₃ [125] für die Verwendung als Loch-Extraktionsschicht etabliert.

Im Folgenden werden unterschiedliche Elektron-Extraktionsschichten in invertierten Solarzellenstrukturen untersucht. Zwischen P3HT:PCBM und Anode wird MoO₃ verwendet.

In Abbildung 4.1 sind die Energieniveaus einer invertierten organischen Solarzelle mit TiO₂- und MoO₃-Extraktionsschichten veranschaulicht.

4.1. Elektron-Extraktionsschichten für invertierte Solarzellen

In den folgenden Unterkapiteln werden verschiedene Schichtmaterialien und deren Prozesse vorgestellt, die in der invertierten Solarzelle als Elektron-Extraktionsschicht zwischen der



ITO-Kathode und der aktiven Schicht verwendet werden. Dafür wurde ein Zellaufbau wie in Abbildung 4.2 verwendet. Die P3HT:PCBM-Schicht war ca. 200 nm dick, und Molybdänoxid wurde mit einer Schichtdicke von 10 – 20 nm aufgetragen. Der obere Kontakt bestand aus 100 nm Ag.

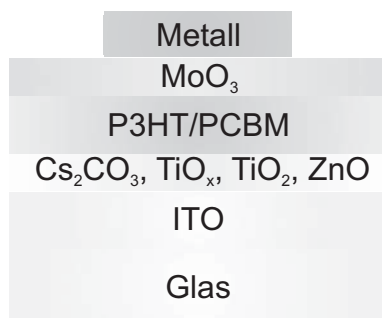


Abbildung 4.2.: Schema des Zellaufbaus invertierter organischer Solarzellen mit unterschiedlichen Extraktionsschichten für Elektronen: Cs₂CO₃, TiO_x, TiO₂, ZnO.

4.1.1. TiO_x, Cs₂CO₃

In diesem Abschnitt werden zwei Materialien für die Elektron-Extraktion in invertierten Solarzellen vorgestellt, die durch einen nasschemischen Prozess hergestellt werden. Für invertierte Zellen mit Cs₂CO₃ als Extraktionsschicht wurde eine Lösung aus Cs₂CO₃ in 2-Ethoxyethanol (0,2 wt %) an N₂-Atmosphäre auf die ITO-Substrate aufgeschleudert und im Anschluss 30 min bei 150 °C erhitzt. Liao *et al.* vermuten, dass sich Cs₂CO₃ durch den Temperprozess in das Oxid Cs₂O dotiert mit Cs₂O₂ aufspaltet, das eine sehr niedrige Austrittsarbeit aufweist und als n-Halbleiter fungiert [137]. Auch Chen *et al.* und Huang *et al.* weisen eine Verbesserung der Injektion/Extraktion für Elektronen in Polymersolarzellen durch Integration einer Cs₂CO₃-Schicht nach [153,154]. Die aktive Schicht aus P3HT:PCBM wurde auf die wieder auf Raumtemperatur abgekühlten Substrate aufgetragen und für 5 min bei 120 °C annealt. MoO₃ und oberer Kontakt wurden nach Transfer in das UHV-System thermisch aufgedampft.

Für die Titanoxid-Schicht wurde eine Mischung aus Titan(IV)-Isopropoxid (Ti[OCH(CH₃)₂]₃) und Isopropanol im Verhältnis 1:35 verwendet, die mit dem Schleuderbeschichtungsverfahren auf ITO-Substrate aufgebracht wurde und eine Schichtdicke von 100 nm ergab. Die Schicht wurde im Anschluss eine Stunde an Luft ausgelagert, um durch Luftfeuchtigkeit eine Hydrolyse des Titan(IV)-Isopropoxids zu Titanoxid zu ermöglichen [155]. Nach Transfer der

Zellen in N_2 -Atmosphäre erfolgte die Deposition der nächsten Schichten wie bei Zellen mit Cs_2CO_3 -Zwischenschicht.

Degradationsmessung

Die Stabilität der beiden unterschiedlichen Solarzellenstrukturen wurde anhand von Degradationstests bei beschleunigten Alterungsbedingungen untersucht. Dafür wurden Zellen verkapselt und unverkapselt dunkel ausgelagert und in bestimmten Zeitabständen vermessen. Zunächst wird die in dieser Studie verwendete Verkapselungsschicht eingeführt, und im Anschluss werden die Ergebnisse der Alterungsversuche dargestellt.

Exkurs: Verkapselung der Solarzellen durch Atomlagenabscheidung

Organische Bauteile wie OLED und organische Solarzellen enthalten Materialien, die unter Einfluss von Sauerstoff und Feuchte degradieren. Um diese Degradation zu unterdrücken, wird eine Verkapselung für die Bauteile verwendet, die eine möglichst geringe Permeation für Sauerstoff und Feuchte aufweist. Außerdem sollte die Verkapselung eine hohe durchschnittliche Transmission im sichtbaren Spektralbereich T_{VIS} besitzen sowie der Prozess der Verkapselung technologisch kompatibel sein zu den Dünnschichtbauteilen.

Häufig wird als Verkapselung ein dünner Glasdeckel verwendet, der durch einen Klebstoff basierend auf Epoxidharz mit der Probe verbunden wird. Wenn die organischen Bauteile jedoch flexibel oder sehr dünn gestaltet werden, müssen alternative Konzepte genutzt werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Verwendung dünner ALD-Schichten wie z. B. Al_2O_3 , für die eine gute Barrierewirkung gegenüber Feuchtigkeit festgestellt wurde [156, 157]. Der Vorteil des ALD Verfahrens ist, neben der Möglichkeit, die ALD-Schichten direkt (ohne Nutzung von Klebern o.ä.) auf die fertigen Bauteile aufzubringen, auch die hohe Transparenz im VIS-Bereich vieler Materialien, die mit diesem Verfahren hergestellt werden. Zudem können die ALD-Schichten bei Temperaturen unter 100 °C abgeschieden werden [158]. Damit sind der ALD Prozess und die ALD Schichten generell geeignet für die Verwendung mit organischen Bauteilen. Inzwischen gibt es mehrere Arbeitsgruppen, die Ergebnisse mit verschiedenen ALD-Schichten als Verkapselung für OLED oder organische Solarzellen vorgestellt haben [159–164].

Aufbauend auf den Ergebnissen von Meyer *et al.* wird für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit als Verkapselung ein ALD-Nanolaminat aus alternierenden Al_2O_3 - und

ZrO₂-Schichten genutzt [165–167]. Die Al₂O₃-Subschichten sind jeweils 2 nm und die ZrO₂-Subschichten jeweils ca. 3,5 nm dick. Der ALD-Prozess findet bei 80 °C statt. Für die Herstellung der Al₂O₃-Subschicht werden der Präkursor TMA (Trimethylaluminium) sowie Wasser verwendet, die jeweils nach fünf Sekunden N₂-Spülzeit mit einer Pulslänge von 0,015 s in den Reaktorraum eingelassen werden. Für die ZrO₂-Subschicht wird TDZr (Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)) mit H₂O verwendet. Die Spülzeit zwischen den Pulsen ist ebenfalls 5 s, während die Pulszeit für H₂O bei 0,03 s und für TDZr bei 0,3 s liegt. Für die Verkapselung der Zellen wird eine Nanolaminat-Schicht mit einer Schichtdicke von 60 nm oder 100 nm auf das Bauteil abgeschieden.

Beschleunigter Alterungstest

Für die Degradationsuntersuchung wurden invertierte Solarzellen mit TiO_x- und Cs₂CO₃-Extraktionsschicht hergestellt und die Hälfte mit einer ALD-Nanolaminat-Schicht verkapselt. Da der Verkapselungsprozess bei 80 °C mit einer Prozessdauer von 70 min durchgeführt wird, war die erste Fragestellung, inwiefern der Prozess die Zellcharakteristik beeinflusst. In Abbildung 4.3 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Zellen vor und nach dem Verkapselungsprozess dargestellt. Offensichtlich ändert sich die Charakteristik der Zellen durch den Verkapselungsprozess nicht bzw. nur geringfügig.

Anschließend wurden die Proben in einem Klimaschrank (BINDER) bei 70 °C und 70 % RH ausgelagert und nach bestimmten Zeitabständen vermessen. Abbildung 4.4 a) zeigt die Effizienz als Funktion der Zeit für die unterschiedlichen Zellen. Die Kennwerte der Zellen mit Verkapselung bleiben während der gesamten Untersuchungszeit konstant, während die Zellen

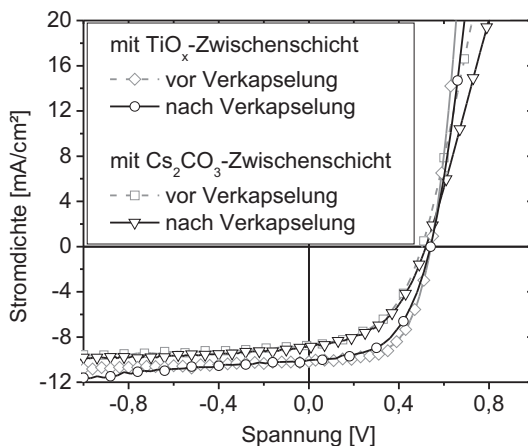


Abbildung 4.3.: Zellcharakteristik invertierter Solarzellen mit Cs₂CO₃- und TiO_x-Extraktionsschicht vor und nach ALD Verkapselung.

ohne Verkapselung mit Cs_2CO_3 stark einbrechen und nach kurzer Zeit keine Photovoltaik-Funktion mehr aufweisen. Die unverkapselten Zellen mit TiO_x degradieren zunächst auch stark, stabilisieren sich aber im Anschluss auf einem Niveau der Effizienz oberhalb 1 %. Dies lässt einige Schlüsse zu:

- die Verkapselungsschicht bleibt während der Untersuchungszeit im Klimaschrank intakt, und die Permeation von Feuchte und Sauerstoff wird effizient unterdrückt;
- die erhöhte Temperatur schädigt die Bauteile offensichtlich nicht, solange sie verkapselt sind, damit kann eine intrinsische Degradation z. B. durch Materialdiffusion oder Oxidation für den untersuchten Zeitraum ausgeschlossen werden;
- unverkapselte Zellen mit Cs_2CO_3 degradieren deutlich schneller als Zellen mit TiO_x , demnach wird die Degradation am Cs_2CO_3 bzw. an einer der Grenzflächen zu Cs_2CO_3 stattfinden.

Abbildung 4.4 b) zeigt die Änderung der Strom-Spannungs-Charakteristik von unverkapselten Zellen mit Cs_2CO_3 -Zwischenschicht durch die Auslagerung. Zu Beginn besitzt die Zelle ein ausgeprägtes Diodenverhalten, das sich mit der Auslagerungszeit deutlich verringert, wobei zunächst der Füllfaktor geringer wird und offenbar der Serienwiderstand ansteigt. Nach 70 Stunden Lagerung im Klimaschrank ist schließlich der Shuntwiderstand deutlich gesunken, und die Solarzelle weist keine photovoltaischen Eigenschaften mehr auf. Eine Degradation der invertierten Zellen mit Cs_2CO_3 könnte durch die Lagerungsbedingung in hoher Feuchte von 70 % RH hervorgerufen werden. Ursache dafür könnten die hygroskopischen Eigenschaften von Cs_2CO_3 sein, das nicht vollständig dekomponiert wurde [168]. Demnach wirkt sich diese Degradation negativ auf die Extraktionseigenschaften an der Grenzfläche P3HT:PCBM/ Cs_2CO_3 /ITO aus.

Bei den Zellen mit TiO_x -Zwischenschicht ist wahrscheinlich auch der Feuchteeinfluss der entscheidende Faktor für die Degradation. Nach Sloof *et al.* hat die Luftfeuchtigkeit bei der Herstellung der Titanoxid-Schicht einen signifikanten Einfluss auf die Bauteileigenschaften [155]. Auch konnte nachgewiesen werden, dass die Hydrolyse zu Titanoxid in einigen Fällen nicht vollständig verläuft. Vorstellbar ist für die unverkapselten Zellen, dass die hohe relative Feuchte verbliebenes Titan(IV)-Isopropoxid hydrolysiert und die erzeugten Alkohol- und TiOH -Moleküle mit den Materialien der aktiven Schicht reagieren, wodurch sich die Effizienz der Zelle verringert.

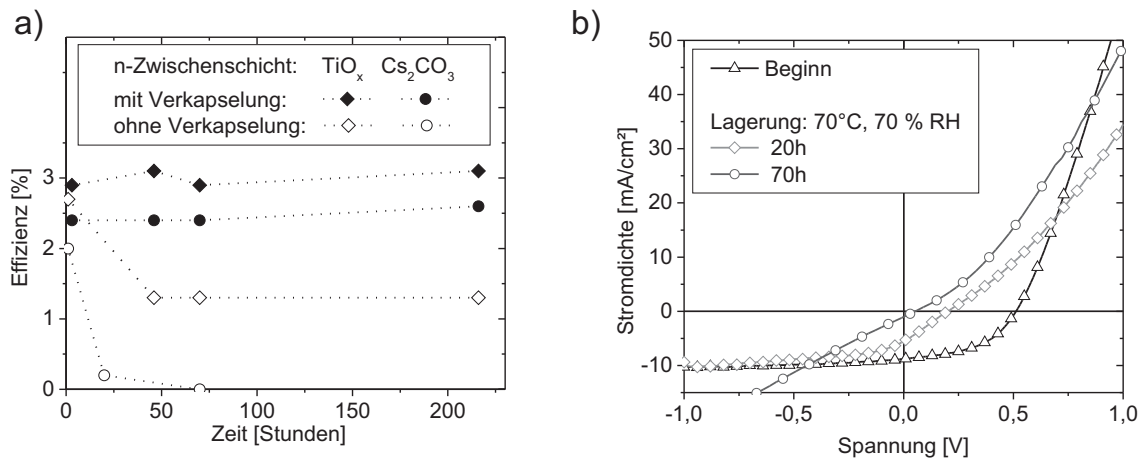


Abbildung 4.4.: a) Entwicklung der Effizienz als Funktion der Zeit bei Auslagerung unverkapselter und verkapselter invertierter Solarzellen mit Cs_2CO_3 - und TiO_x -Extraktionsschicht. Den gepunkteten Linien sind keine Messdaten hinterlegt – sie dienen lediglich zum besseren Verständnis des Graphen. b) Strom-Spannungs-Kennlinien von invertierten Zellen mit Cs_2CO_3 -Extraktionsschicht nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 70°C und $70\% \text{RH}$.

4.1.1.1. Diskussion

Mit beiden Extraktionsschichten konnten effiziente invertierte Solarzellen hergestellt werden. Zellen mit Cs_2CO_3 -Extraktionsschicht degradieren jedoch durch Feuchtigkeit. Für die Zellen mit TiO_x -Zwischenschicht ist im Herstellungsprozess offenbar keine vollständige Hydrolyse des Titan(IV)-Isopropoxid zu Titanoxid geschehen. Der Anteil der Sauerstoff-Fehlstellen im Titanoxid beeinflusst die Leitfähigkeit von Titanoxid und die Eigenschaften der Oberfläche [169]. Für eine reproduzierbare Herstellung der Solarzellen mit TiO_x müssen demnach die Umgebungsbedingungen, insbesondere der Feuchtegrad bei der Hydrolyse, konstant gehalten werden, um eine vollständige Hydrolyse zu gewährleisten.

4.1.2. TiO_2 , ZnO , ZTO

Eine weitere Möglichkeit Elektron-Extraktionsschichten für invertierte Solarzellen abzuscheiden sind PVD- und CVD-Prozesse, wie die Kathodenzerstäubung und ALD. Kürzlich wurde von invertierten Zellen mit Extraktionsschichten aus ZnO und TiO_2 , die mit dem ALD-Verfahren hergestellt wurden, berichtet [128, 163, 170–172]. In der vorliegenden Arbeit wur-

den ebenfalls invertierte Zellen verwendet, die mit ZnO und TiO₂-Schichten aus dem ALD Prozess bei 80 °C als Extraktionsschicht versehen wurden. Die Präkursormaterialien waren Diethylzink und H₂O für ZnO und Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) und H₂O für die TiO₂-Schichten.

Des Weiteren wurde Zink-Zinn-Oxid verwendet, welches durch einen Sputterprozess (vgl. Kapitel 3.1.2) auf die ITO-Schicht abgeschieden wurde. Das Zink-Zinn-Oxid-Target hatte einen Durchmesser von 10 cm und bestand aus ZnO:SnO₂ (50:50 at%) mit einer Reinheit von 99,9 %. In Tabelle 6.1 sind die Prozessparameter der ZTO-Abscheidung dargestellt.

Tabelle 4.1 zeigt die Austrittsarbeit Φ der verwendeten Extraktionsschichten sowie von ITO. Die Werte der Austrittsarbeit der Oxidschichten liegen abgesehen von ITO auf ähnlichem Niveau. Offensichtlich sind die verwendeten VIS-transparenten Oxidhalbleiter aufgrund von Sauerstofffehlstellen n-dotiert, und das Fermi-niveau liegt näher am Leitungsband [173]. Die Bandkanten des Valenzbandes V_B und Leitungsbandes L_B von ZnO liegen bei -7,2 eV bzw. -4,2 eV [171].

In Abbildung 4.5 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien von invertierten organischen Solarzellen mit den in Tabelle 4.1 gezeigten Extraktionsschichten dargestellt. In Tabelle 4.2 finden sich die entsprechenden Kennwerte dieser Zellen. Abgesehen vom ITO weisen alle Zellen eine ähnliche Leerlaufspannung auf, was darauf hindeutet, dass die Grenzfläche zur photoaktiven Schicht auf der Kathodenseite die V_{oc} nicht beeinflusst, also ein ohmscher Kontakt vorliegt und die V_{oc} zum HOMO_{Donor}- zu LUMO_{Akzeptor}-Abstand korreliert.

Bei ITO ist die Austrittsarbeit höher und die V_{oc} geringer als bei den anderen untersuchten Elektron-Extraktionsschichten. Aufgrund des tiefer liegenden Fermi-niveaus werden Defektelektronen aus dem P3HT nicht effizient an der Extraktion gehindert. Das HOMO_{P3HT} liegt mit 5,2 eV (vgl. Abbildung 4.1) in der Nähe des Fermi-niveaus, und für das Polaronen-Niveau der Defektelektronen ist die Barriere noch geringer. Dies führt zu Verlustströmen und/oder Rekombination an der Grenzfläche zu ITO, die eine V_{oc} -Verringerung verursachen. Die Zel-

Tabelle 4.1.: Austrittsarbeit der Extraktionsschichten bestimmt durch Kelvin-Sonden-Messung.

Extraktionsschicht	Austrittsarbeit [eV]
ITO	-4,7
TiO ₂	-4,5
ZnO	-4,4
ZTO	-4,3

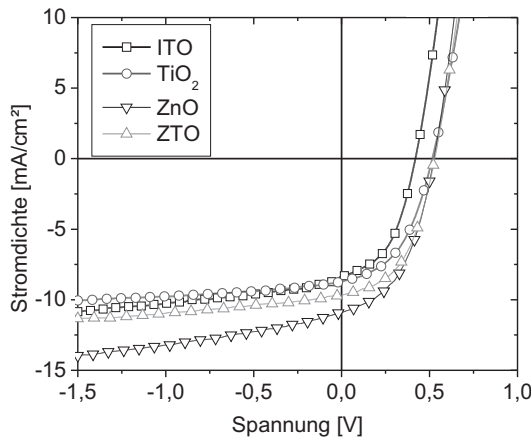


Abbildung 4.5.: Strom-Spannungs-Kennlinien in invertierter Solarzellen mit verschiedenen Extraktionsschichten.

len mit ZnO-Zwischenschicht weisen die höchsten Photo-Ströme und damit auch die höchste Effizienz auf. Der Unterschied zwischen den Schichtsystemen liegt vermutlich in der Leitfähigkeit der Oxid-Halbleiter und ihrer Eigenschaft, Löcher effizient an der Extraktion zu hindern. Mit den hier vorgestellten Oxidhalbleitern können effiziente invertierte Solarzellen durch Verwendung des ALD-Prozesses und der Kathodenzerstäubung hergestellt werden. Im Folgenden werden einige Besonderheiten dieser Zellen näher beleuchtet.

Tabelle 4.2.: Typische Kennwerte invertierter Solarzellen bei Verwendung unterschiedlicher Extraktionsschichten

Extraktions-Schicht	V_{oc} [V]	FF [%]	I_{sc} [mA/cm ²]	η [%]
ITO	0,42	47	8,3	1,6
TiO ₂	0,52	47	8,8	2,1
ZnO	0,52	47	10,9	2,7
ZTO	0,53	49	9,7	2,5

4.2. Transientes Verhalten invertierter organischer Solarzellen mit Titanoxid

Nachdem invertierte Zellen mit unterschiedlichen Extraktionsschichten vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel auf besondere Merkmale der invertierten Solarzellen mit Titanoxid-

Extraktionsschicht eingegangen. Die positiven Auswirkungen der Titanoxid-Zwischenschicht auf die Zellcharakteristik wurden bereits gezeigt. In diesem Kapitel wird der Einfluss von UV-Bestrahlung und der umgebenden Atmosphäre auf invertierte Zellen mit Titanoxid-Zwischenschicht untersucht. Der invertierte Zellaufbau dient als Grundlage für die Untersuchungen in den folgenden Kapiteln. Die Kennlinien von Zellen mit Titanoxid des vorhergehenden Kapitels wurden nach mindestens 5-minütiger UV-VIS Bestrahlung gemessen. In diesem Kapitel wird das transiente Verhalten invertierter Zellen mit Titanoxid-Zwischenschicht diskutiert. Dafür werden die Strom-Spannungs-Kennlinien invertierter Zellen mit und ohne UV-Bestrahlung bzw. bei Bestrahlung mit UV-LED ($\lambda = 370 \text{ nm}$) und grünen LED ($\lambda = 525 \text{ nm}$) gezeigt.

4.2.1. Phänomen

In Abbildung 4.6 wird die zeitliche Änderung der Strom-Spannungs-Charakteristik von invertierten Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht veranschaulicht. Deutlich erkennbar ist eine signifikante Änderung des Kennlinienverhaltens während der Bestrahlung. Auffällig ist hier insbesondere die Verbesserung der Zellparameter während der Messung unter Beleuchtung. Während die Leerlaufspannung unverändert bleibt, steigt die Kurzschlussstromdichte und noch ausgeprägter der Füllfaktor an. Dieses Verhalten ist prägnant für Zellen mit Titanoxid-Zwischenschicht; eine zeitliche Änderung tritt bei konventionellen Zellen (Abbildung 4.7 a) oder invertierten Zellen mit Cs_2CO_3 -Zwischenschicht (Abbildung 4.7 b) nicht auf. Auch andere Arbeitsgruppen, die Zellen mit Titanoxid-Zwischenschicht hergestellt haben, sahen ähnliche Effekte, die sie auf die Integration des Titanoxids zurückführ-

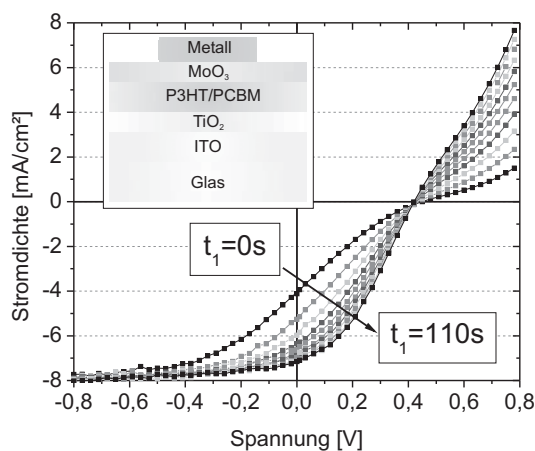


Abbildung 4.6.: Zeitliche Änderung der Strom-Spannungs-Kennlinien invertierter Solarzellen mit Titanoxid-Schicht unter Beleuchtung (AM 1,5 G).

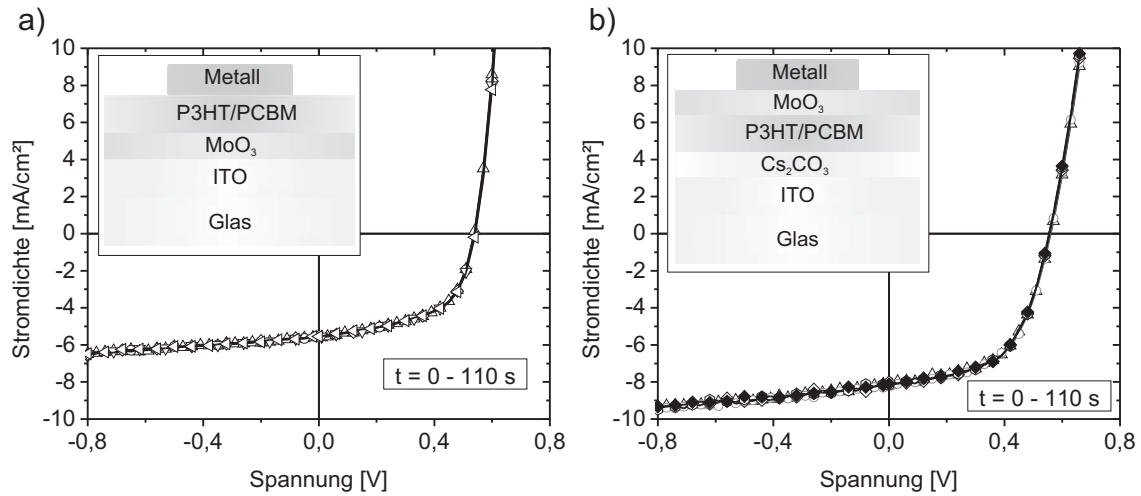


Abbildung 4.7.: Strom-Spannungs-Kennlinien von a) konventionellen Solarzellen und b) invertierten Solarzellen mit Cs₂CO₃-Zwischenschicht bei mehrfacher Messung unter UV-VIS Bestrahlung (AM 1,5 G).

ten [121,124,174,175]. Für Hybridzellen aus P3HT/TiO₂ zeigten Umeda *et al.* eine Änderung des Kurzschlussstroms und der Leerlaufspannung durch Beleuchtung, die sie auf ein Besetzen von Fallenzuständen im Titanoxid zurückführten [176]. Tabelle 4.3 zeigt die Änderung der Zellparameter einer invertierten Zelle zwischen der ersten Messung direkt nach der Herstellung und einer Messung, nachdem die Zelle bereits 10 Minuten bestrahlt wurde. Es zeigt sich ein signifikanter Unterschied in der Effizienz, hervorgerufen in erster Linie durch eine Änderung des Füllfaktors. Li *et al.* [124] begründen die Änderung der Zelleigenschaften durch einen verbesserten Ladungstransport im Titanoxid durch UV-Bestrahlung. Den gleichen Zusammenhang sehen auch Gilot *et al.* für Zellen mit einer Elektronentransportschicht aus ZnO [177]. Tatsächlich existieren bereits einige Untersuchungen an Titanoxid-Schichten, die den Zusammenhang zwischen Beleuchtung und Leitfähigkeit der Schicht untersucht haben

Tabelle 4.3.: Zellparameter von Solarzellen mit Schichtstapel wie in Abbildung 4.6 direkt nach der Herstellung und nach 10-minütiger Bestrahlung.

Messung	Effizienz	Füllfaktor
direkt nach Herstellung	0,6 %	20 %
nach 10 min UV-VIS	2,1 %	65 %

und eine photoinduzierte Leitfähigkeit feststellen [178–180]. Indessen spielt im Solarzellenbauteil ebenso die Grenzfläche $\text{TiO}_2/\text{P3HT:PCBM}$ eine Rolle, die als zusätzlicher Einflussparameter in Betracht gezogen werden muss.

Die S-förmige Charakteristik in Solarzellen ist bekannt [181–184]. Kumar *et al.* sehen als Grund für den anomalen Verlauf Grenzflächendipole, Defektzustände oder Fallenzustände im Bauteil, die eine Barriere für die Ladungsextraktion darstellen [54]. Wagenpfahl *et al.* begründen den S-förmigen Verlauf durch Raumladungen in der aktiven Schicht, die einen raumladungsbegrenzten Strom nach sich ziehen [57]. In den folgenden Abschnitten werden Untersuchungen und Ergebnisse von invertierten Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht bei unterschiedlicher Beleuchtung und in verschiedenem Ambiente dargestellt, die die Ursache des transienten Verhaltens in den invertierten Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht ergründen.

4.2.2. Verhalten invertierter Zellen bei UV-Bestrahlung

Wie in Kapitel 4.2.1 geschildert, ist ein UV-Einfluss auf den Halbleiter Titanoxid bekannt. Durch Bestrahlung dieses Halbleiters wird ein Elektron-Loch-Paar – ein Wannier-Mott-Exziton – erzeugt. Damit entstehen (bei entsprechenden Temperaturbedingungen, auch bei RT) freie Ladungsträger im Titanoxid, die die Leitfähigkeit des Halbleiters erhöhen. In Abbildung 4.8 sind die Kennlinien einer invertierten Solarzelle mit Titanoxid-Extraktionsschicht im unbeleuchteten Fall sowie jeweils nach 5-minütiger Beleuchtung durch den Solarsimulator (mit AM 1,5 G) mit und ohne FGL495-Langpass-Filter dargestellt. Der FGL495-Filter absorbiert in hohem Maße Licht unterhalb der Grenzwellenlänge von 495 nm und transmittiert

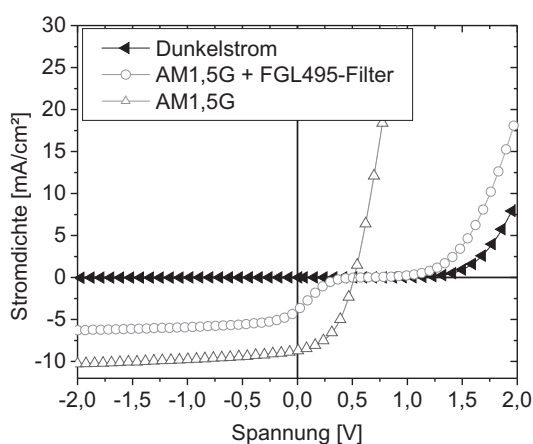


Abbildung 4.8.: Strom-Spannungs-Kennlinien einer invertierten Solarzelle mit Titanoxid-Extraktionsschicht. Dargestellt ist die Kennlinie im unbeleuchteten Fall, sowie bei Beleuchtung (AM 1,5 G) mit und ohne FGL495-Filter.

Licht oberhalb dieser Wellenlänge. Damit ist bei Verwendung dieses Filters gewährleistet, dass nahezu kein UV-Licht auf die Solarzelle trifft. Der geringere Photostrom im Sperrbereich ist bei der Messung der Zelle mit Filter darauf zurückzuführen, dass in diesem Fall der blaue Teil des Lichts nicht zum Photostrom beiträgt, während bei der ungefilterten Messung Licht des gesamten Spektrums des Solarsimulators absorbiert werden kann. Bemerkenswert ist jedoch der Verlauf der Kennlinie bei der Messung mit FGL495-Filter. Erkennbar ist ein S-förmiger Kennlinienverlauf, der einen sehr geringen Füllfaktor und damit eine geringe Effizienz bedingt. Auch nach längerer Bestrahlung ändert sich die Charakteristik der Kennlinie nicht. Werden die Zellen dagegen mit UV-VIS-Licht bestrahlt, ist nach wenigen Minuten der für beleuchtete Solarzellen gewohnte Verlauf mit einem ausgeprägten Füllfaktor sichtbar. Damit ist der Einfluss der UV-Strahlung auf die Kennlinie dieser Zellen nachgewiesen.

Für die weiteren Untersuchungen wurden UV-LED ($\lambda = 370 \text{ nm}$, $0,2 \text{ mW/cm}^2$) und grüne LED ($\lambda = 525 \text{ nm}$, $0,5 \text{ mW/cm}^2$) genutzt. In Abbildung 4.9 a) ist die Änderung der Kennlinie über die Dauer der der Bestrahlung mit UV-LED gezeigt. Hier wird insbesondere deutlich, wie sich neben dem Füllfaktor auch die Kennlinie im ersten Quadranten ändert, was auf eine Verringerung des Serienwiderstands hinweist. Abbildung 4.9 b) hingegen veranschaulicht die Änderung der Strom-Spannungs-Charakteristik der invertierten Zellen vor und nach UV-Exposition (60 min) durch UV-LED. Die deutlichste Änderung der Zellparameter erfährt der Füllfaktor. Bislang kann also ein eindeutiger Zusammenhang zwischen UV-Bestrahlung und

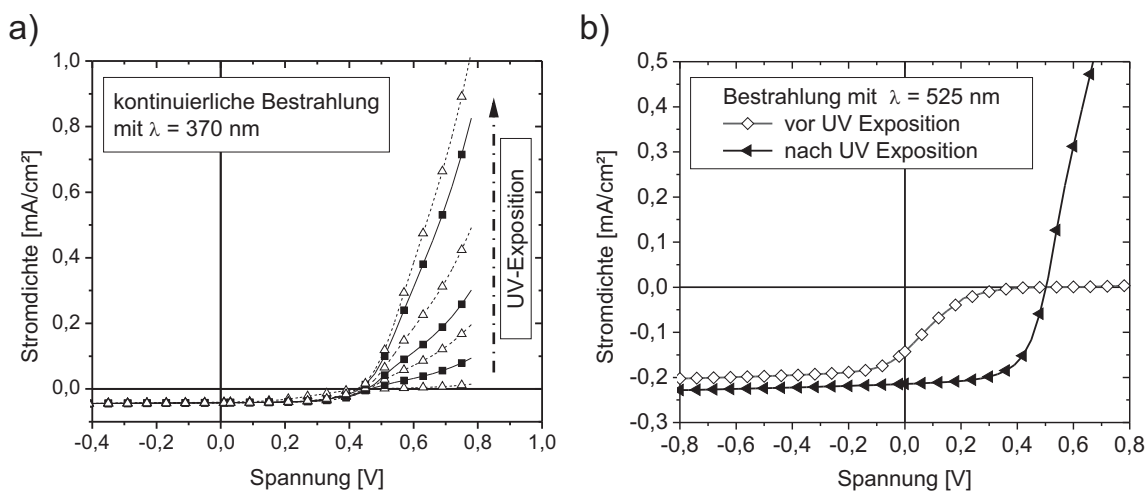


Abbildung 4.9.: Strom-Spannungs-Kennlinien einer invertierten Solarzelle mit Titanoxid-Extraktionsschicht: a) Änderung während der Bestrahlung mit UV LED, b) Messung mit grünen LED vor und nach UV-Exposition.

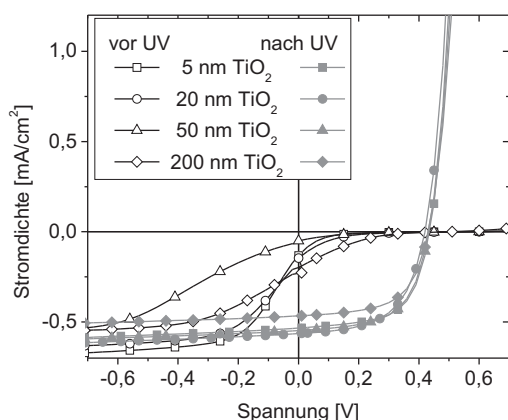


Abbildung 4.10.: Strom-Spannungs-Kennlinien invertierter Solarzellen mit variierender Schichtdicke der Titanoxid-Extraktionsschicht beleuchtet mit grünen LED vor und nach UV-Exposition.

Verbesserung der Zelleigenschaften hergestellt werden. Eine mögliche Erklärung wäre damit tatsächlich die Photoleitfähigkeit von $\text{TiO}_{2/x}$ und die damit einhergehende Reduktion des Serienwiderstands der Zelle. Ko *et al.* sehen bei invertierten Zellen mit TiO_x -Zwischenschicht dementsprechend einen Zusammenhang zwischen der Photoleitfähigkeit des Titanoxids und der Veränderung der Zellparameter [185]. Eine Modifikation der TiO_x -Oberfläche durch zwei Materialien mit gegensätzlichem Dipolmoment verursachte in einer weiteren Studie keinen Unterschied der Kennlinien invertierter Solarzellen [185]. Vielmehr war das Verhalten durch UV-Bestrahlung genauso wie bei invertierten Zellen mit TiO_x ohne Modifikation der Grenzfläche.

Die Untersuchung invertierter Solarzellen, deren TiO_2 -Extraktionsschicht in der Dicke variiert wurde, lässt jedoch einen anderen Schluss zu. Zellen mit dickeren TiO_2 -Schichten sollten sich bei Einfluss durch die Photoleitfähigkeit der Titanoxid-Schicht anders verhalten als Zellen mit sehr dünnen Schichten. Abbildung 4.10 indessen zeigt die gleiche S-förmige Kennlinie für Zellen mit unterschiedlicher Titanoxid-Schichtdicke, die durch UV-Bestrahlung verschwindet. Dies lässt vermuten, dass es sich eher um einen Einfluss der Grenzfläche TiO_2/OHL handelt.

In Tabelle 4.4 werden die Ergebnisse der Kelvin-Sonden-Messungen an den in invertierten Zellen genutzten Titanoxid-Schichten gezeigt. Die Austrittsarbeit wurde zunächst direkt nach der Herstellung bestimmt. Zu beachten ist, dass sowohl die TiO_x - bzw. TiO_2 -Schicht vor der Messung der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt waren, was auch bei der Zellherstellung vor dem Aufbringen der aktiven Schicht der Fall ist. Wie in Kapitel 3.2.2 dargestellt, werden die Messungen in einem UHV-System durchgeführt. Für die Titanoxidschichten ergeben sich nach der Herstellung Austrittsarbeiten von $-4,39$ eV (TiO_2) bzw. $-4,68$ eV (TiO_x). Bestrahlt man diese Schichten nun im UHV-System mit UV-LED ($\lambda = 370$ nm, $0,2$ mW/cm², 60 min),

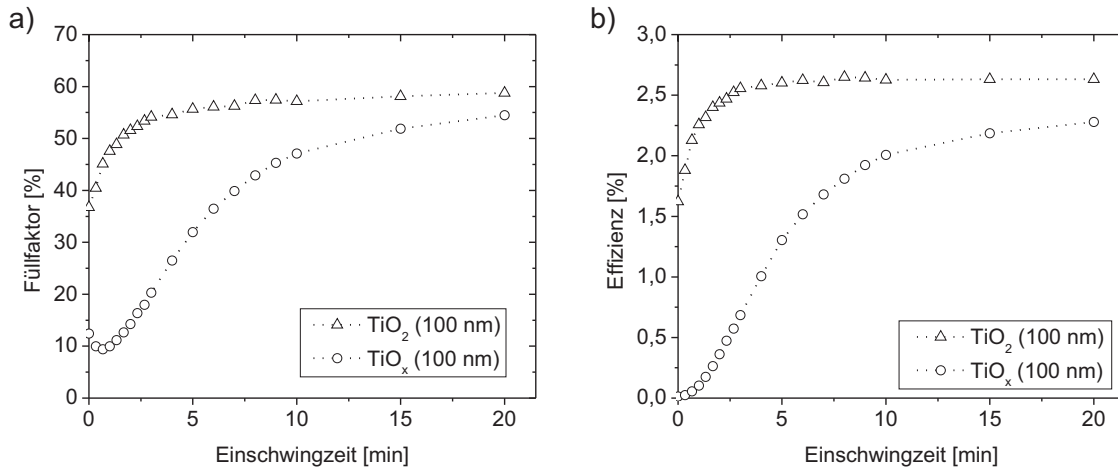


Abbildung 4.11.: a) Änderung des Füllfaktors über die Zeit von invertierten Zellen mit TiO_2 - und TiO_x -Schicht bei Beleuchtung mit 10 mW/cm^2 (AM 1,5 G) b) Zeitlicher Verlauf der Effizienz für die gleichen Zellen.

ändert sich deren Austrittsarbeit zu $-4,14 \text{ eV}$ (TiO_2) bzw. $-4,22 \text{ eV}$ (TiO_x). Diese Änderung unterstützt die These, dass in invertierten Zellen die Grenzfläche Oxidhalbleiter/OHL das transiente Verhalten dieser Zellen verursacht. Eine UV-induzierte Änderung der Austrittsarbeit der Titanoxidschicht in der Solarzelle könnte demnach die Extraktionseigenschaften für Elektronen aus der photoaktiven Schicht verändern und somit das transiente Verhalten erklären. Auf die Solarzelle bezogen verbessert die UV-Bestrahlung und die daraus resultierende Absenkung der Austrittsarbeit die Extraktion von Elektronen an der Grenzfläche $\text{TiO}_2/\text{P3HT:PCBM}$, wodurch sich die Zellparameter verbessern.

Der Unterschied in der Austrittsarbeit zwischen TiO_x und TiO_2 zu Beginn führt vermutlich auch zu dem Unterschied beim Einschwingen von invertierten Zellen. In Abbildung 4.11 a)

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der Kelvin-Sonden-Messung von Titanoxidschichten vor und nach UV-Exposition.

	Austrittsarbeit [eV]		Änderung der
	zu Beginn	nach UV-Exposition	Austrittsarbeit
TiO_2	-4,4	-4,1	+0,25
TiO_x	-4,7	-4,2	+0,46

wird für invertierte Solarzellen die Änderung des Füllfaktors über die Zeit dargestellt. Hierfür wurden invertierte Zellen mit den unterschiedlichen Titanoxid-Extraktionsschichten bei gleicher Schichtdicke mehrere Minuten mit 10 mW/cm^2 (AM 1,5 G) bestrahlt und dabei gemessen. In Abbildung 4.11 b) ist die Effizienz dieser Zellen über die Zeit gezeigt, die entsprechend mit dem Füllfaktor ansteigt. Signifikant ist das langsamere Einschwingen der Zellen mit TiO_x -Schicht. Kuwabara *et al.* haben eine ähnliche Beobachtung bei der Untersuchung von invertierten Zellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht, hergestellt aus einem nasschemischen Prozess, im Vergleich zu einer Titanoxid-Schicht, welche durch Elektronenstrahldeposition abgeschieden wurde, gemacht [175]. Das Einschwingen der Zellen dauerte länger bei den Zellen, deren Titanoxid-Schicht aus einem Lösemittelprozess hergestellt wurde. Kuwabara *et al.* vermuten, dass der Kristallisationsgrad des Titanoxids und damit korrelierend die Fallenzustände ursächlich für das unterschiedliche Verhalten der Zellen sind. Demnach existiert eine höhere Anzahl Fallenzustände im TiO_x , die sich, verglichen mit TiO_2 , durch die Bestrahlung langsamer füllen. Ein Zusammenhang mit der Oberfläche des Titanoxids bzw. der Grenzfläche Titanoxid/P3HT:PCBM wird in der Studie nicht diskutiert. Es bleibt die Frage, wodurch die Absenkung der Austrittsarbeit und das Einschwingen hervorgerufen werden. Dafür wird im Folgenden das Verhalten der Zellen nach UV-Bestrahlung in unterschiedlichem Ambiente untersucht.

4.2.3. Verhalten invertierter Zellen nach UV-Bestrahlung

Im vorhergehenden Kapitel wurde der Einfluss beschrieben, den die UV-Bestrahlung auf die Zelleigenschaften von invertierten Solarzellen besitzt. Diese ändert die Austrittsarbeit von Titanoxid und verbessert dadurch offenbar die Extraktion von Elektronen an der Grenzfläche Titanoxid/PCBM. Bislang wurde jedoch nicht betrachtet, ob diese Änderung der Zelleigenschaften permanent oder temporär ist. Das Verhalten der Zellen nach der UV-Bestrahlung wird in diesem Kapitel betrachtet.

Abbildung 4.12 zeigt die zeitliche Änderung der Stromdichte-Spannungs-Charakteristik nach UV-Exposition bei Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 525 \text{ nm}$, $0,5 \text{ mW/cm}^2$). Dargestellt ist die Kennlinie direkt nach der Herstellung, nach UV-Exposition sowie die zeitliche Änderung der Stromdichte-Spannungs-Charakteristik nach UV-Exposition in Pfeil-Richtung. Dementsprechend verändern sich die Zellparameter Effizienz, Füllfaktor und in geringem Maße auch der Kurzschlussstrom zu geringeren Werten. Das bedeutet, dass die durch UV-Bestrahlung hervorgerufene Änderung der Zellcharakteristik der invertierten Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht temporär ist und nach UV-Exposition in den Anfangszustand zurückkehrt.

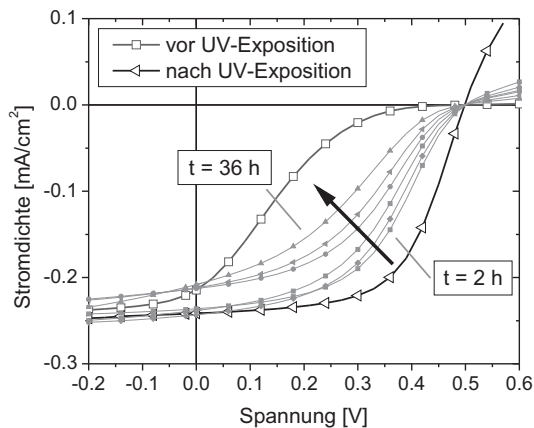


Abbildung 4.12.: Änderung der J-V-Kennlinie nach UV-Exposition bei Messung mit grünen LED ($\lambda = 525 \text{ nm}$, $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

Um den Mechanismus des reversiblen Einschwingprozesses der Zellen aufzuklären, wurden Untersuchungen in einem UHV-System (10^{-6} mbar) durchgeführt, welches selektiv mit verschiedenen Gasen gespült werden konnte. Außerdem konnten die Zellen mit UV-Licht oder grünen LED bestrahlt werden.

Wenngleich der Kurzschlussstrom während und nach der UV-Bestrahlung geringfügig variiert, ist die signifikanteste Änderung beim Füllfaktor zu erkennen. Dieser Kennwert wurde für die folgenden Messungen als Parameter genutzt, um die transiente Charakteristik der Zellen darzustellen. In Abbildung 4.13 ist die zeitliche Änderung des Füllfaktors von invertierten Solarzellen mit TiO_2 -Extraktionsschicht in unterschiedlichem Ambiente gezeigt. Zu Beginn werden die Zellen UV-Licht ausgesetzt, wodurch der nach Herstellung geringe Füllfaktor von ca. 20 % auf 65 % steigt. Zu beachten ist, dass diese Änderung unabhängig vom umgebenden Medium (Vakuum / Luft) geschieht. Die in Vakuum, in Luft oder in Sauerstoffatmosphäre (5N) ausgelagerten Zellen werden im Anschluss in Zeitabständen von 5 min unter Beleuchtung von grünen LED gemessen. Offensichtlich hat das umgebende Medium einen starken Einfluss auf die Zellcharakteristik nach UV-Exposition. Der Füllfaktor von Zellen in Umgebungsluft fällt innerhalb von 300 h auf einen Wert von 40 % zurück. In Sauerstoffatmosphäre ist der Abfall noch prägnanter; hier kehrt der Füllfaktor innerhalb von 50 Stunden auf den Anfangswert vor UV-Exposition zurück. Watanabe *et al.* zeigen ein ähnliches Verhalten anhand von Dunkelströmen für P3HT/ TiO_2 -Zellen in Vakuum, die anschließend einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt werden [186]. Dabei steigt der Serienwiderstand der Zellen signifikant an. Sie vermuten, dass eine Adsorption des Sauerstoffs an der TiO_2 -Oberfläche diese Änderung hervorruft. Nicht gezeigt ist in Abbildung 4.13, dass die Zellcharakteristik durch UV-Bestrahlung wieder verbessert werden konnte. Der gesamte Prozess ist damit reversibel. Eine Reaktion von P3HT oder PCBM mit Sauerstoff kann für den hier gezeigten Mechanismus demnach ausgeschlossen werden. Dagegen bleibt die Zellcharak-

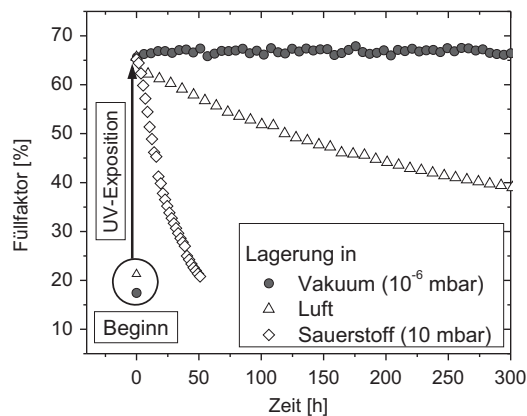


Abbildung 4.13.: Änderung des Füllfaktors von invertierten Zellen über die Zeit, ausgelagert in unterschiedlichem Ambiente. Anfangswert ist der Füllfaktor nach UV-Exposition.

teristik bzw. der Füllfaktor der Probe unter Vakuumbedingungen konstant. Dieses Ergebnis spricht wieder für einen Grenzflächeneffekt, denn die Photoleitfähigkeit des Titanoxids sollte auch im Vakuum durch Zerfall-Prozesse der angeregten Elektron-Loch-Paare mit der Zeit abnehmen [178, 187].

Als Konsequenz dieser Ergebnisse können Sauerstoff und UV-Licht als die entscheidenden Einflussgrößen für das transiente Verhalten der invertierten Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht identifiziert werden. Die Zufuhr von Sauerstoff (z. B. durch die umgebende Luft) verringert nach der UV-Exposition merklich die Extraktion von Ladungsträgern an der Grenzfläche des Titanoxids zu P3HT:PCBM und bildet dadurch wieder den S-förmigen Stromdichte-Spannungsverlauf der Solarzellen aus.

In Abbildung 4.14 a) wird der zeitliche Verlauf des Füllfaktors von zwei unverkapselten Zellen in Vakuum und Luft sowie einer ALD-Nanolaminat verkapselten Zelle an Luft dargestellt. Erkennbar ist, dass der Füllfaktor der verkapselten Zelle und der unverkapselten Zelle in Vakuum konstant bleibt, während der Füllfaktor der unverkapselten Zelle in Luftatmosphäre abfällt. Abbildung 4.14 b) zeigt Strom-Spannungs-Kennlinien der ersten Messung von invertierten Zellen mit TiO_x -Extraktionsschicht, die nach UV-Exposition für 8 Wochen dunkel an Luft ausgelagert wurden. Während die verkapselte Zelle bei der ersten Messung nach der Auslagerung den hohen Füllfaktor beibehalten hat, ist die Charakteristik der unverkapselten Zellen signifikant unterschiedlich, insbesondere aufgrund des geringen Füllfaktors. Offensichtlich hat die Lagerung an Luft zu einem Rückgang des Füllfaktors geführt. Die Unterdrückung des Gasaustausches mit der Umgebung durch eine Verkapselung reicht demnach aus, um den eingeschwungenen Zustand der Zelle zu bewahren.

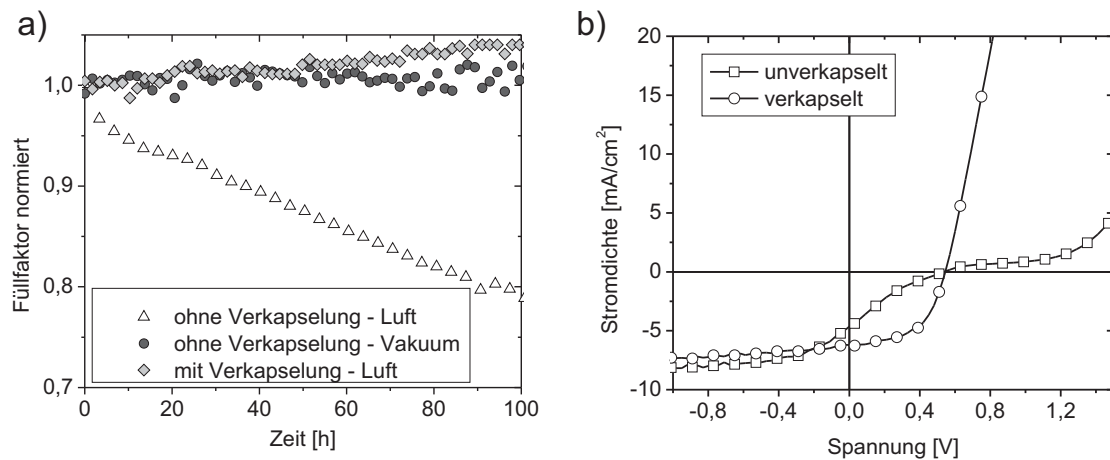


Abbildung 4.14.: a) Änderung des Füllfaktors (normiert) von unverkapselten und verkapselten Solarzellen, ausgelagert in unterschiedlichem Ambiente b) Strom-Spannungs-Kennlinien einer verkapselten und unverkapselten Solarzelle mit TiO_x -Extraktionsschicht nach Lagerung an Luft (dunkel, 8 Wochen) - die Zellen wurden nach der Herstellung zunächst Licht ausgesetzt, bis der eingeschwungene Zustand erreicht war.

4.2.4. Diskussion

In den vorhergehenden Kapiteln wurde das transiente Verhalten von invertierten Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht dargestellt. Durch unterschiedliche Experimente konnte dezidiert nachgewiesen werden, dass das Einschwingen der Zellen durch UV-Bestrahlung und der Abfall der Zellcharakteristik durch Sauerstoffzufuhr hervorgerufen wird. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Prozess reversibel ist und demnach keine chemische Reaktion im Bauteil stattfindet. Die Experimente mit verkapselten und unverkapselten Proben in unterschiedlichem Ambiente belegen des Weiteren, dass der auftretende reversible Effekt nicht (allein) durch die Photoleitfähigkeit des Titanoxids erklärt werden kann, sondern die Grenzfläche Titanoxid/P3HT:PCBM bzw. die Titanoxid-Oberfläche den entscheidenden Einfluss besitzt.

Kuwabara *et al.* vermuten eine PCBM-Anreicherung an der Grenzfläche TiO_x /P3HT:PCBM während der UV-Bestrahlung [188]. Ihre Annahme ist eine UV-induzierte Vermehrung von Defektelektronen an der Titanoxid-Oberfläche, die das partiell negativ polarisierte PCBM zur Grenzfläche bewegen und damit eine morphologische Änderung hervorrufen, die die Ladungsextraktion begünstigt. Durch die Nutzung eines UV-Filters konnten sie im Anschluss eine Verschlechterung der Zellparameter zeigen, den sie durch einen Rückgang der Defekt-

elektronen an der Titanoxid-Oberfläche begründen. Die Untersuchungen fanden ausschließlich in Luftatmosphäre statt. Im Gegensatz dazu ist bei den vorliegenden Untersuchungen in verschiedenem Ambiente ein unterschiedlicher Rückgang der Zellparameter für die Zellen gezeigt worden (vgl. Kapitel 4.2.3). Die These von Kuwabara *et al.* kann die hier dargelegte Erhaltung des Füllfaktors im Vakuum oder in verkapselten Solarzellen damit nicht erklären. Hau *et al.* sehen hingegen einen signifikanten positiven Einfluss auf die Zellcharakteristik durch Modifikation der Titanoxidoberfläche in invertierten Solarzellen [189]. Sie vermuten durch die für die Modifikation verwendeten sogenannten „selbstorganisierenden Monoschichten“ (engl.: self assembling monolayers, SAM) – Schichten, die meist nur aus einer oder wenigen Monolage(n) bestehen und sich kovalent mit der Oberfläche verbinden – eine Verbesserung des Kontaktwiderstands zwischen TiO_2 und P3HT:PCBM sowie ein Passivieren von Fallenzuständen an der Oberfläche von Titanoxid. Eine Wechselwirkung mit Sauerstoff oder UV-Licht wird in der Studie hingegen nicht besprochen.

Hetherington *et al.* wiesen für ZnO-Schichten eine Adsorption einer Sauerstoffspezies (O_2^-) aus Sauerstoffatmosphäre durch die photogenerateden Ladungsträger im ZnO nach [190]. Demnach erzeugt Licht Elektron-Loch-Paare im ZnO, und Sauerstoff adsorbiert aufgrund seiner Elektronegativität als O_2^- -Spezies durch den „Einfang“ eines Elektrons aus dem Leitungsband des ZnO. Für die Oberfläche von Titanoxid wurde auch die Adsorption von Sauerstoff als O_2^- -Spezies diskutiert [191–193]. Nowotny beschreibt eine Physisorption verschiedener Sauerstoffspezies an der Titanoxidoberfläche bei moderaten Temperaturen, die eine Erhöhung der Austrittsarbeit bewirken [194, 195]. Diese erzeugen im Titanoxid Ti^{3+} -Zustände [196, 197]. Dieser „Elektroneneinfang“ an der Oberfläche kann zu einer Verarmungszone im Halbleiter führen [179, 198]. Des Weiteren adsorbieren auch H_2O und Hydroxylgruppen an der Titanoxidoberfläche [199]. Eppler *et al.* verglichen die Leitfähigkeit von Titanoxid an Luft und in Vakuum mit und ohne Beleuchtung und stellten eine geringere Leitfähigkeit für Titanoxid an Luft fest, die sie auf die adsorbierten Sauerstoffspezies und Hydroxylgruppen zurückführten [178]. Auch Pomoni *et al.* sehen einen Einfluss auf die Leitfähigkeit von Titanoxid durch Sauerstoff-Adsorbate an der Titanoxid-Oberfläche [187]. Göpel *et al.* beschreiben für TiO_2 -Schichten (110) Oberflächenzustände von physisorbiertem Sauerstoff bzw. chemisorbierten Sauerstoffspezies, die bei Raumtemperatur auftreten, sobald die Titanoxid-Oberfläche Sauerstoff ausgesetzt wird [200]. Golego *et al.* untersuchten den Einfluss des Partialdrucks von Sauerstoff auf die Eigenschaften von Titanoxid und konstatierten, dass ein Gleichgewicht zwischen an der Oberfläche adsorbiertem und gasförmigem Sauerstoff besteht, das bei Beleuchtung und Anregung von Elektron-Loch-Paaren im Titanoxid in beide Richtungen verschoben werden kann [179]. Bei Verringerung des Sauerstoff-Partialdrucks und Beleuchtung des Titanoxids reagieren die erzeugten Defektelektronen mit der adsorbierten

O_2^- -Spezies zu gasförmigem desorbiertem O_2 . Dieser Prozess kann die Änderung der Austrittsarbeit erklären, die bei der Kelvin-Sonden-Messung an Titanoxidschichten gemessen wurde (vgl. Kapitel 4.2.2). Die Titanoxidschichten werden mit adsorbierten O_2^- -Spezies in das UHV-System eingeschleust, wo sich der Sauerstoffpartialdruck stark verringert. Dennoch bleiben die Adsorbate zunächst auf der Oberfläche und ergeben für Titanoxid eine vergleichsweise hohe Austrittsarbeit (vgl. [194]). Durch die UV-Beleuchtung im UHV-System werden Elektron-Loch-Paare im Titanoxid erzeugt, deren Defektelektronen dafür sorgen, dass Sauerstoff desorbiert:



Durch den Zusammenhang 4.1 verringert sich bei Bestrahlung die Anzahl der Adsorbate und somit auch die Austrittsarbeit der $TiO_{2/x}$ -Oberfläche. In Abbildung 4.15 a) und b) ist das Wechselspiel der Sauerstoffadsorption und -desorption an der Titanoxidoberfläche und der dadurch ausgeübte Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Titanoxids dargestellt. Wenn die Titanoxid-Oberfläche Sauerstoff ausgesetzt wird, adsorbiert dieser an der OF und entzieht Elektronen aus dem Titanoxid. Dadurch entsteht eine Bandverbiegung an der Oberfläche mit einer Verarmungszone im Titanoxid-Halbleiter. Durch UV-Exposition werden Elektron-Loch-Paare im Titanoxid erzeugt, von denen die Defektelektronen mit den Elektronen der adsorbierten Sauerstoffspezies rekombinieren. In der Folge desorbiert Sauerstoff wieder, und die Bandverbiegung geht zurück. Unter Ausschluss von UV-Licht kann der Sauerstoff in entsprechender Atmosphäre wieder adsorbieren. Die zu Beginn höhere Austrittsarbeit von TiO_x im Vergleich zu TiO_2 kann durch eine kleinere Oberfläche der ALD-Schicht und durch eine höhere Dichte an Sauerstofffehlstellen im TiO_x erklärt werden, an denen sich die Adsorbate anlagern.

Lira-Cantu *et al.* haben den Sauerstoff-Austausch von Metalloxiden mit angrenzenden Polymeren und der umgebenden Atmosphäre in Hybridzellen untersucht [201, 202]. Demnach ist die umgebende Atmosphäre maßgeblicher Einflussfaktor auf die Grenzfläche von Metalloxid zu Polymer, wodurch die Zellparameter stark beeinflusst werden. Auch Ko *et al.* sehen eine Adsorption von Sauerstoff auf einer TiO_x -Oberfläche als den Grund für eine S-förmige Zellcharakteristik in organischen Zellen mit aktiver Schicht aus P3HT:PCBM [185].

Für die invertierten Solarzellen in der vorliegenden Arbeit verhält sich die Adsorption und Desorption an der Titanoxid-Oberfläche ähnlich. Durch den Auftrag der organischen Schicht und der weiteren Schichten auf die Titanoxidoberfläche verringert sich der Sauerstoffpartialdruck an der Oberfläche des Titanoxids. Durch UV-Bestrahlung wird die Anzahl der Adsorbate und die Barriere für die Extraktion von Elektronen von PCBM in TiO_2/TiO_x reduziert. Der desorbierte Sauerstoff könnte das P3HT der aktiven Schicht dotieren oder CT-Komplexe bilden [203–205]. Da die Schichten der Solarzellen keine signifikante Permea-

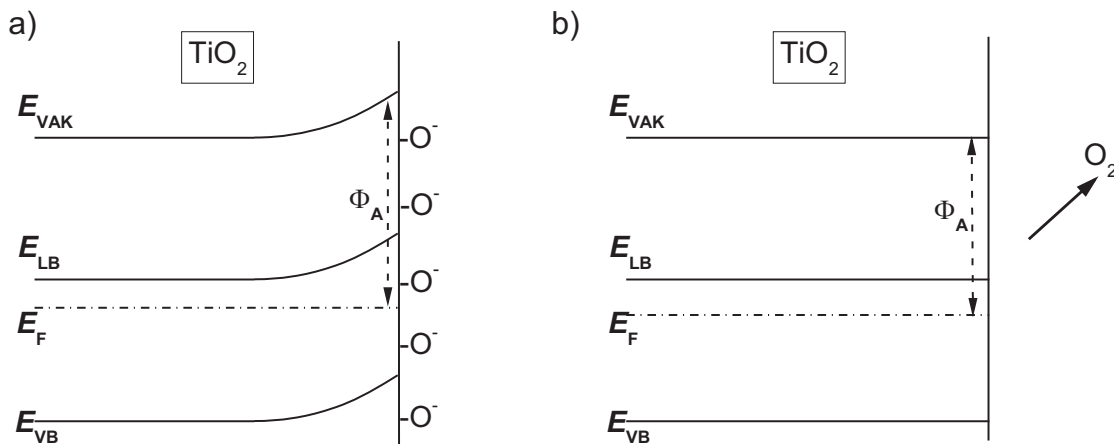


Abbildung 4.15.: a) Darstellung der Energieniveaus von Titanoxid mit dem Einfluss von adsorbierten Sauerstoffspezies (E_{VAK} : Vakuumniveau; E_{LB} : Bandkante des Leitungsbandes; E_{F} : Fermienergie; E_{VB} : Bandkante des Valenzbandes). b) Darstellung der Energieniveaus von Titanoxid ohne den Einfluss von Adsorbaten.

tionsbarriere für Sauerstoff darstellen, wird die Titanoxidoberfläche bei Lagerung der Zellen an Luft (ohne Beleuchtung) nach UV-Exposition wieder mit Sauerstoff belegt und die Barriere stellt sich wieder ein. Dieser Prozess findet im Vakuum oder bei verkapselten Zellen nicht statt.

4.3. Einfluss der Temperatur auf invertierte Solarzellen

Für Stabilitätsuntersuchungen wurden invertierte Solarzellen mit 100 nm TiO₂ als Extraktions-Schicht mit einer Nanolaminat-Schicht per ALD verkapselt. Die Herstellung der Zellen erfolgte analog zu den vorherigen Versuchen mit Annealing der P3HT:PCBM bei einer Temperatur von 120 °C für 8 min. Der ALD-Prozess fand bei 80 °C und einem Druck von ca. 1 mbar mit einer Dauer von 150 min statt. Dabei zeigte sich, dass die Kennlinien der invertierten Zellen mit TiO₂ vor und nach dem ALD-Prozess unterschiedlich waren. In Tabelle 4.5 sind die Kennwerte der invertierten Zellen vor und nach dem Prozess dargestellt. Während der Füllfaktor unverändert bleibt, ist eine signifikante Verringerung in der Leerlaufspannung zu erkennen. Vorstellbar ist, dass die reaktiven Präkursormoleküle, aber auch die H₂O-Moleküle, die Zellen negativ beeinflussen und diese Änderung hervorrufen.

**Tabelle 4.5.:** Typische Kennwerte invertierter Solarzellen mit TiO₂-Extraktionsschicht vor und nach dem ALD-Verkapselungsprozess.

Extraktions- schicht	V_{oc}	FF	J_{sc}	η	V_{oc}	FF	J_{sc}	η
	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]
	vor Verkapselung				nach Verkapselung			
100 nm TiO ₂	0,54	53	6,2	1,8	0,46	53	5,9	1,4

4.3.1. Temperatur als Einflussfaktor auf die Leerlaufspannung

Um herauszufinden, wodurch dieser Einbruch hervorgerufen wird, wurden zunächst Zellen in unterschiedlichem Ambiente bei gleicher Temperatur untersucht. In Tabelle 4.6 sind die Kennwerte von invertierten Zellen zu sehen, die jeweils bei 80 °C in unterschiedlichem Ambiente für 150 Minuten getempert wurden. Zu beachten ist, dass die Zellen im ALD Reaktor dort nur ausgelagert und keinem Prozess unterzogen wurden. Offensichtlich ist der Einbruch der Leerlaufspannung unabhängig vom umgebenden Ambiente und unabhängig von den Präkursor- und H₂O-Molekülen des ALD-Verkapselungsprozesses. Auch der Unterdruck im Reaktorraum kann durch die vorliegenden Ergebnisse als Einflussfaktor ausgeschlossen werden. Vielmehr wird der Einbruch thermisch induziert und intrinsisch hervorgerufen, d.h. ein äußerer Einfluss kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden (ein potentieller Einfluss durch Stickstoff, obschon für alle Lagerungsbedingungen vorhanden, ist unwahrscheinlich). Der entscheidende Faktor ist demnach der Temperatureinfluss. Bei Auslagerung invertierter Zellen bei verschiedenen Temperaturen für die gleiche Zeit zeigt sich ein Unterschied in der Änderung der Leerlaufspannung vor und nach dem Tempervorgang. In Abbildung 4.16 ist die Differenz der Leerlaufspannung vor und nach Temperaturbehandlung als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Differenz wird mit zunehmender Temperatur größer. Offenbar wird der Prozess der Verringerung der Leerlaufspannung thermisch beschleunigt.

Tabelle 4.7 zeigt die Kennwerte von Zellen mit unterschiedlicher Titanoxid-Schichtdicke bzw. TiO_x/5 nm TiO₂-Extraktionsschicht vor und nach einem Tempersschritt bei 80 °C für 150 min. Die Leerlaufspannung verringert sich durch den Temperprozess unabhängig von der Titanoxidschichtdicke bei den Zellen mit TiO₂ aus der ALD, während sich die Leerlaufspannung von Zellen mit TiO_x-Schicht nicht verändert. Zu beachten ist, dass Zellen mit einer dünnen Schicht TiO₂ auf TiO_x sich verhalten wie Zellen mit ausschließlich

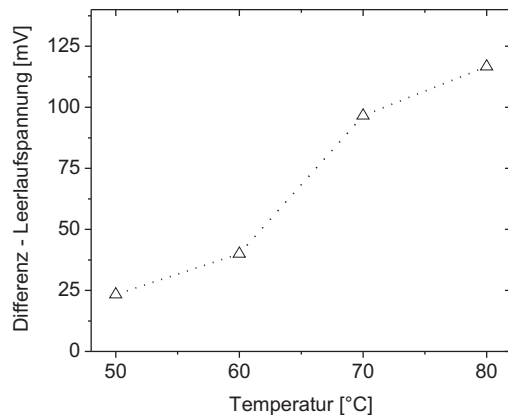


Abbildung 4.16.: Differenz der Leerlaufspannung vor und nach Temperatureinwirkung als Funktion der Temperatur.

TiO₂ als Extraktionsschicht. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass ein Prozess an der Grenzfläche TiO₂/P3HT:PCBM die Änderung der Leerlaufspannung hervorruft. Zu beachten ist, dass ein Einbruch der Leerlaufspannung durch Temperatureinwirkung bei Zellen mit Cs₂CO₃- oder ZnO-Zwischenschicht nicht festgestellt werden konnte. Dies lässt vermuten, dass die Titanoxid-Schicht in invertierten Zellen die entscheidende Rolle für die dargestellten Änderungen der Zellparameter spielt. Gutman *et al.* berichten, dass die Grenzfläche ITO/Titanoxid durch UV-Exposition und Temperatureinwirkung verändert wird [206]. Um diese Grenzfläche als Einflussparameter auszuschließen, wurden mit TiO₂ beschichtete ITO Substrate vor der Beschichtung mit der P3HT:PCBM für 150 min bei 80 °C getempert. Anschließend wurden diese Substrate zur Herstellung invertierter Zellen genutzt und vermessen. Die Werte für die Leerlaufspannung und die anderen Zellparameter waren in derselben Größenordnung ($V_{oc}=0,54$ V) wie die Kennwerte für andere invertierte Zellen ohne Tempern

Tabelle 4.6.: Typische Kennwerte invertierter Solarzellen mit TiO₂-Extraktionsschicht vor und nach dem Tempern bei $T = 80$ °C für 150 min in unterschiedlichem Ambiente.

Lagerungsbedingung	V_{oc}	FF	J_{sc}	η	V_{oc}	FF	J_{sc}	η
	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]
150 min - 80 °C in	vor Tempern				nach Tempern			
ALD Reaktor (1 mbar)	0,52	50	7,5	1,9	0,37	44	7,0	1,1
Luft	0,50	50	7,4	1,8	0,36	45	6,9	1,1
N ₂	0,52	55	7,8	2,2	0,40	54	7,4	1,6

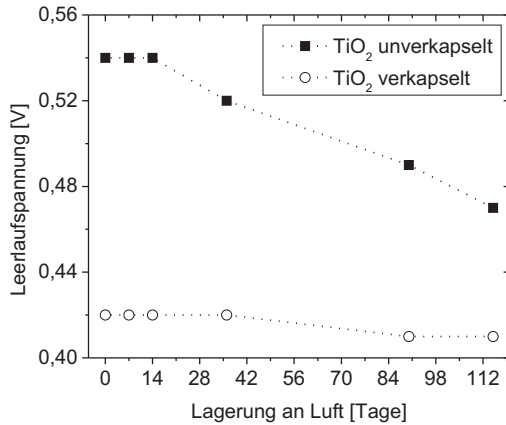


Abbildung 4.17.: Änderung der Leerlaufspannung von invertierten verkapselten und unverkapselten Solarzellen über der Zeit bei Lagerung an Luft.

bzw. getemperte Substrate. Demnach ist die Grenzfläche ITO/TiO₂ nicht als Ursache zu benennen. Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass die Veränderung der Leerlaufspannung nicht reversibel ist.

Abbildung 4.17 zeigt die Änderung der Leerlaufspannung von verkapselten und unverkapselten Zellen mit TiO₂-Schicht bei Lagerung an Luft (dunkel). Die verkapselten Zellen weisen von Beginn an einen durch den Verkapselungsprozess verringerten Wert auf, während sich die Spannung der unverkapselten Zelle mit der Zeit verschlechtert. Dieses Ergebnis impliziert, dass die irreversible Änderung der Leerlaufspannung durch Temperatureinwirkung lediglich beschleunigt wird und auch bei Raumtemperatur als langsamerer Prozess geschieht.

Tabelle 4.7.: Typische Kennwerte invertierter Solarzellen mit TiO₂/TiO_x/TiO_x+TiO₂-Extraktionsschicht vor und nach dem Tempern bei T = 80 °C für 150 min

Extraktionsschicht[V]	V _{oc}	FF	J _{sc}	η	V _{oc}	FF	J _{sc}	η
	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]
	vor Tempern				nach Tempern			
5 nm TiO ₂	0,52	59	7,8	2,4	0,46	54	7,6	1,9
20 nm TiO ₂	0,54	58	7,9	2,4	0,43	50	7,5	1,6
50 nm TiO ₂	0,53	57	7,3	2,2	0,39	47	7,0	1,3
200 nm TiO ₂	0,53	54	6,8	1,9	0,41	47	6,7	1,3
100 nm TiO _x	0,54	45	7,9	1,9	0,53	58	8,3	2,5
100 nm TiO _x + 5 nm TiO ₂	0,52	53	9,6	2,6	0,42	45	9,1	1,7

Eine Verringerung der Leerlaufspannung durch Annealing von organischen BHJ-Solarzellen ist bekannt und wird durch morphologische Umordnung des P3HT:PCBM-Netzwerks begründet [82, 85, 207]. Dies würde auch die Irreversibilität erklären. Indessen trat kein Einbruch der Leerlaufspannung bei vergleichbaren Zellen mit Cs_2CO_3 -Extraktionsschicht durch Tempern auf (vgl. 4.1.1). Demnach tritt eine morphologische Änderung lediglich auf, wenn TiO_2 beteiligt ist oder der Einbruch der Leerlaufspannung hat eine andere Ursache. Eine weitere Erklärung könnte auch die Änderung einer der Kontaktschichten sein. Für invertierte Zellen mit Titanoxid und Anodenkontakt aus Gold wurde eine Änderung der Austrittsarbeit von Gold durch den Annealingschritt nachgewiesen, die die V_{oc} der Zelle verringert [208]. Für die hier untersuchten Zellen würde sich demnach die Austrittsarbeit der Titanoxid-Schicht ändern. Durch Modifikation der TiO_2 -Oberfläche mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht, die durch das ALD-Verfahren aufgetragen wurde, konnte der Einbruch der Leerlaufspannung verringert werden. Mit einer 0,5 nm dicken Al_2O_3 -Schicht verringerte sich die Leerlaufspannung beim Tempern von einem Anfangswert bei 540 mV nur um 10 mV, während bei der Vergleichsprobe die Differenz zwischen Anfangswert und Spannung nach Tempern 90 mV war. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass in erster Linie die TiO_2 -Oberfläche die entscheidende Einflussgröße ist. Weitere Untersuchungen zeigten, dass durch den Temperprozess der Parallelwiderstand der Zellen verringert wird und damit die Ströme in Sperrrichtung erhöht werden. Auch dies konnte durch die Verwendung einer Al_2O_3 -Schicht zwischen TiO_2 und P3HT:PCBM unterdrückt werden. Chang *et al.* zeigten, dass eine dünne HfO_2 -Schicht auf ZnO die Rekombination von Löchern an der Grenzfläche zu ZnO verringert [163]. In Abbildung 4.18 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien für den unbeleuchteten Fall in semilogarithmischer Auftragung von Zellen vor und nach dem Tempern (n.T.) dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass der Sperrstrom der invertierten Zellen mit TiO_2 -Schicht nach dem Tempern deutlich angestiegen ist, während die anderen Zellen vor und nach dem Tempern sehr geringe Sperrströme aufweisen. Auch die Zellen mit der Al_2O_3 -Schicht zwischen Titanoxid und P3HT:PCBM weisen nach dem Tempern einen geringen Sperrstrom auf.

Für Hybridzellen aus P3HT/ TiO_2 wird eine Änderung der Leerlaufspannung vom Sauerstoff- zum Vakuumambiente durch den Wegfall einer Verarmungszone an der Grenzfläche P3HT/ TiO_2 gesehen [209]. Demnach spielen dort zwei Effekte eine Rolle: zum einen die Verringerung der Sauerstoffdotierung des P3HT, wodurch dessen Leitfähigkeit reduziert wird und sich die Austrittsarbeit von dem Dotierniveau nahe des HOMO zu einem eher intrinsischen Material mit der Austrittsarbeit in der Mitte der Bandlücke verändert. Gleichzeitig ändert sich der Oxidationszustand der Titanoxid-Oberfläche durch die Entfernung von Sauerstoff im Vakuumambiente und den Wegfall einer Verarmungszone im Titanoxid. Im

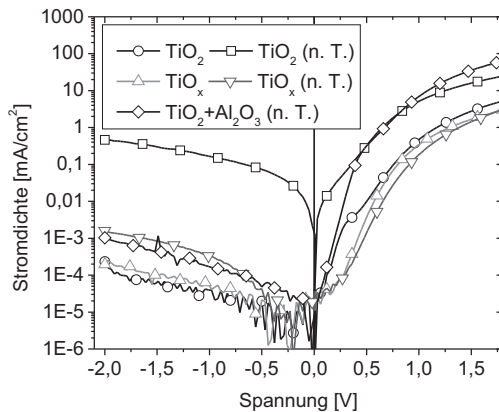


Abbildung 4.18.: Strom-Spannungs-Kennlinien invertierter Zellen vor und nach dem Tempern (n.T.) mit unterschiedlichen Extraktionsschichten (ohne Beleuchtung).

Vakuumambiente ist die Leerlaufspannung sehr gering und wird erst durch Sauerstoffzufuhr wieder ausgebildet. Dieser Prozess ist grundsätzlich reversibel.

Bei den Zellen der vorliegenden Arbeit ist neben P3HT auch PCBM beteiligt. Die bisherigen Erkenntnisse lassen auf eine chemische Reaktion an der Grenzfläche TiO₂/P3HT:PCBM schließen. Möglich wäre auch eine Reaktion in der aktiven Schicht. Um den Effekt näher zu beleuchten, werden Untersuchungen an Proben mit Schichten aus P3HT *oder* PCBM auf TiO₂ vorgenommen.

4.3.2. P3HT/TiO₂- und PCBM/TiO₂-Zellen

Der Einfluss von UV, Temperatur und Sauerstoff auf die Zellcharakteristik von invertierten Zellen mit TiO₂-Extraktionsschicht wurde nachgewiesen. Im Gegensatz zur reversiblen Adsorption und Desorption von Sauerstoff an der Titanoxidoberfläche, geschieht offenbar zusätzlich eine irreversible Degradation, beschleunigt durch eine erhöhte Temperatur, die sich insbesondere auf die Leerlaufspannung der Zelle auswirkt. Im Folgenden werden Zellen untersucht, die als organische Schicht nur jeweils P3HT oder PCBM aufweisen, um den Temperatureintrags näher zu untersuchen.

Für die Untersuchung wurden die Zellen zwei Stunden bei 80 °C getempert und mit grünem Licht ($\lambda = 525 \text{ nm}$) gemessen. Die verwendete Messroutine der Zellen war, dass die Zellen zunächst zu Beginn gemessen wurden. Vor dem Tempern wurde die Hälfte der Zellen mit UV-VIS bestrahlt. Dem Tempervorgang, den nachfolgenden Messungen sowie der UV-Exposition wurde wieder jede der Proben unterzogen.

In Abbildung 4.19 a) ist der Aufbau der untersuchten Zellen mit PCBM als organische Schicht gezeigt. In diesem invertierten Zellaufbau ist PCBM der Elektronendonator und Titan-

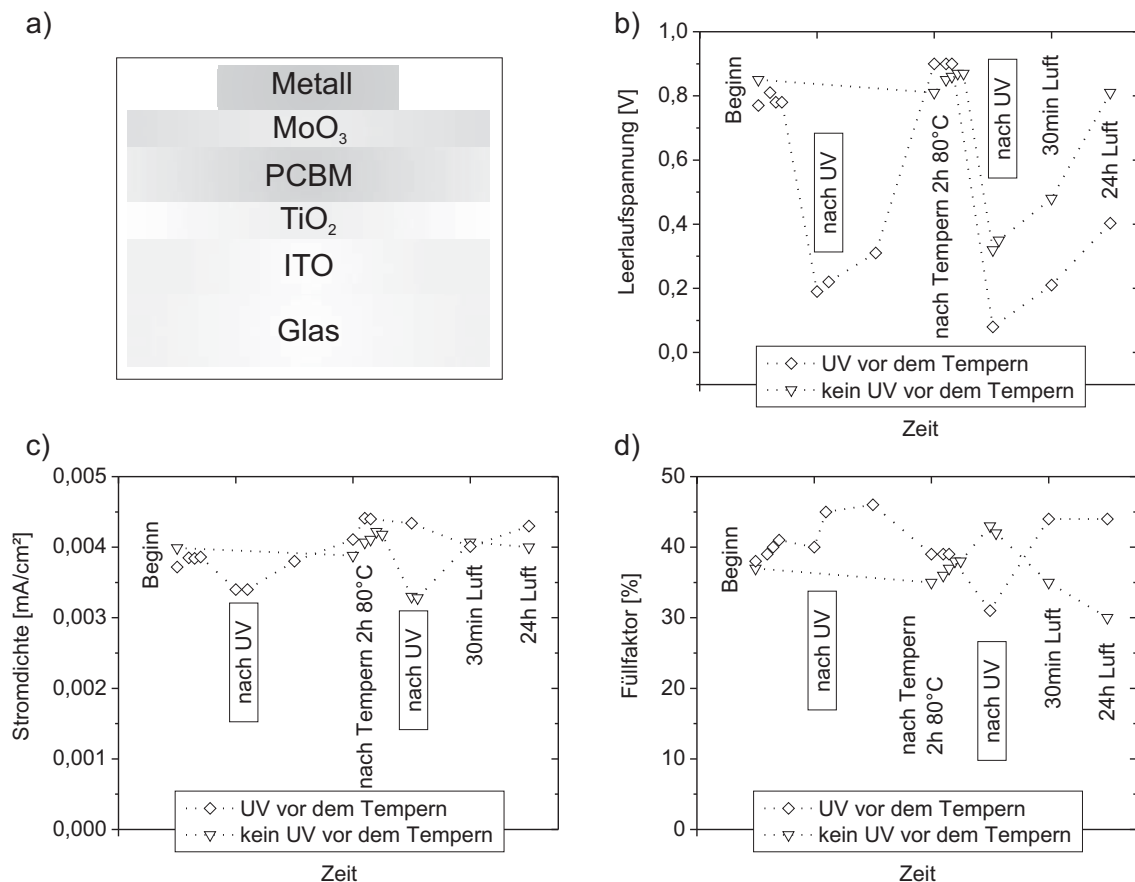


Abbildung 4.19.: a) Aufbau der untersuchten Solarzelle. Änderung b) der Leerlaufspannung, c) der Stromdichte und d) des Füllfaktors durch UV-Exposition, Tempern und Auslagerung.

oxid der Akzeptor. Ishiware *et al.* sehen auch bei Hybridzellen einen Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung und der Differenz zwischen HOMO (Donor) und Leitungsband (Akzeptor), vergleichbar zu der Leerlaufspannung in BHJ-Zellen [68, 210].

Die Abbildungen 4.19 b) bis d) geben die Änderung der Solarzellenparameter durch Tempern, UV-Exposition und Auslagerung wieder. Während die Stromdichte und der Füllfaktor nahezu unverändert bleiben, sinkt die Leerlaufspannung nach UV-Bestrahlung ab, erholt sich anschließend durch Auslagerung an Luft bzw. durch den Tempervorgang. Demnach scheint der Prozess reversibel zu sein und lässt sich durch die Desorption und Adsorption von Sauerstoffspezies erklären (vgl. 4.2.4). Die Änderung der Austrittsarbeit durch Sauerstoffdesorption an der TiO₂-Grenzfläche wirkt sich in diesem Fall auf die Leerlaufspannung aus, weil Titanoxid in diesem Zellaufbau als Akzeptor fungiert. Demnach verringert sich der Abstand des Leitungsbandes von Titanoxid zum HOMO des PCBM durch UV-Exposition

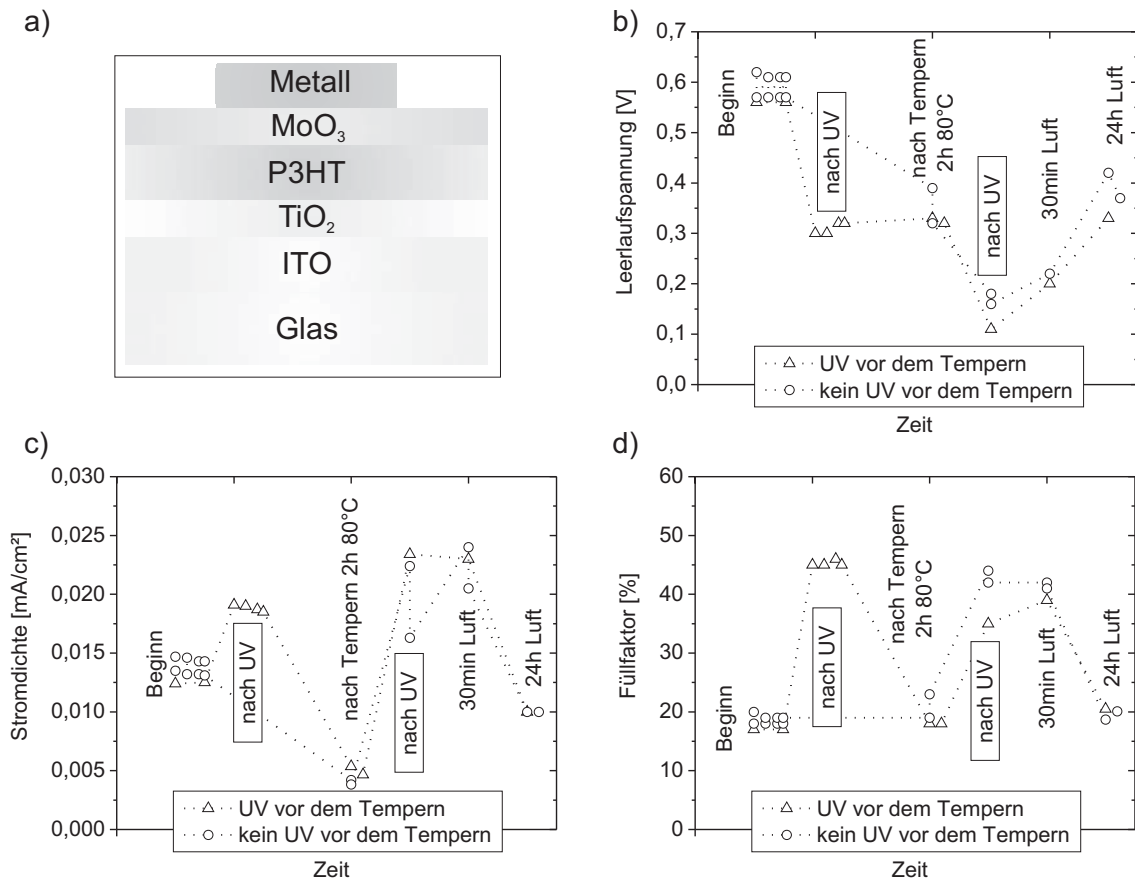


Abbildung 4.20.: a) Aufbau der untersuchten Solarzelle. Änderung b) der Leerlaufspannung, c) der Stromdichte und d) des Füllfaktors durch UV-Exposition, Tempern und Auslagerung.

und resultiert in einer geringeren Leerlaufspannung durch die Bestrahlung. Der Anfangszustand der Leerlaufspannung wird wieder erreicht, wenn die Zellen an Luft auslagern oder durch den Temperprozess. In diesem Fall könnte die Adsorption des Sauerstoffs an der Titanoxidoberfläche durch die Temperatureinwirkung beschleunigt werden. Anscheinend ist hier jedoch keine irreversible Änderung erkennbar, die die Reduktion der Leerlaufspannung der BHJ Zellen durch Tempern erklären könnte.

In Abbildung 4.20 a) ist der Aufbau der untersuchten Zellen mit P3HT gezeigt. Die Abbildungen 4.20 b)–d) geben die Änderung der Solarzellenparameter durch Tempern, UV-Exposition und Auslagerung wieder. Die Leerlaufspannung verringert sich sowohl durch UV-Exposition als auch durch den Temperprozess deutlich um einen Wert von ca. 300 mV. Füllfaktor und Stromdichte bleiben konstant niedrig oder fallen ab durch den Temperprozess. Durch die zweite UV-Exposition nach dem Tempern sinkt die V_{oc} noch weiter, kehrt jedoch

durch Auslagerung an Luft wieder zurück auf den Wert nach dem Tempern. Gleichzeitig steigen Stromdichte und Füllfaktor durch die zweite UV-Exposition stark an. Die anschließende Auslagerung an Luft bewirkt eine Verringerung der beiden Kennwerte.

Der Verlauf des Füllfaktors von P3HT/TiO₂-Zellen ist vergleichbar mit dem Verhalten von invertierten Zellen mit BHJ. Die UV-Exposition bewirkt eine Ad- und Desorption von Sauerstoffspezies an der TiO₂ Oberfläche/Grenzfläche zu P3HT, die die Leitfähigkeit des Titanoxids beeinflussen und gleichzeitig die Leerlaufspannung verringern, da die Differenz zwischen Leitungsband (TiO₂) und HOMO (P3HT) durch die wegfallende Bandverbiegung kleiner wird. Goh *et al.* haben TiO₂/P3HT-Hybridzellen untersucht und dabei die Oberfläche des Titanoxids modifiziert [211]. Dabei konnte durch Grenzflächendipole die Leerlaufspannung der Zellen beeinflusst werden. Die Verringerung der Leerlaufspannung durch Sauerstoffdesorption korreliert auch mit den Ergebnissen von Al-Dmour und Taylor, die P3HT/TiO₂-Zellen nach Luftexposition in Vakuum ausgelagert haben und dabei eine Verringerung der Leerlaufspannung bei Erhöhung der Stromdichte feststellten [209].

Bemerkenswert ist jedoch die irreversible Änderung der Leerlaufspannung durch den Tempernschritt, die bei den PCBM/TiO₂-Zellen nicht beobachtet werden konnte. Eine mögliche Erklärung ist die Umorientierung des P3HT im Hinblick auf die TiO₂-Oberfläche bzw. in der BHJ im Hinblick auf PCBM und auf die TiO₂-Grenzfläche. Für P3HT wurde je nach Lösemittel und Substrattemperatur eine Variation der Orientierung von Molekül zu Substrat festgestellt, die die elektronischen Eigenschaften signifikant beeinflusst [212]. Die Eigenschaften der Oberfläche, auf die das Polymer aufgebracht wird, haben ebenfalls einen großen Einfluss darauf, wie sich P3HT zur Oberfläche anordnet [213, 214]. Die Orientierung des Moleküls zum Oxid bzw. zu anderen organischen Molekülen wirkt sich auf die energetische Lage der Energieniveaus der Materialien aus [215, 216]. Vorstellbar wäre, dass sich P3HT auf TiO₂ zunächst metastabil anordnet, anders als auf TiO_x oder Cs₂CO₃. Infolgedessen würde sich P3HT mit der Zeit umorientieren und die Leerlaufspannung aufgrund der neuen Orientierung absinken. Dieser Prozess kann durch eine erhöhte Temperatur beschleunigt werden.

Das Absinken der Leerlaufspannung könnte auch durch eine Veränderung des P3HT hervorgerufen werden. Für P3HT ist bekannt, dass es durch Sauerstoff dotiert werden kann [217]. Es wird auch vermutet, dass Thiophene an Oxidoberflächen durch Sauerstoff (bei gleichzeitiger Beleuchtung) dotiert werden können [218]. Dieser Prozess ist zeitabhängig, d.h. die Dotierung steigt mit der Zeit an. Das ist auch im Einklang mit Untersuchungen zum Gasaustausch von Oxiden mit angrenzenden Polymeren von Lira-Cantu *et al.*, die eine Sauerstoffabgabe an die angrenzende Polymerschicht beobachteten und vermuten, dass dies zu einer irreversiblen Schädigung der Polymerschicht führen könnte [201]. Des Weiteren wurde auch eine Dotierung von Thiophenen durch Feuchtigkeit gezeigt [219, 220]. Hintz *et al.* messen eine p-Dotierung



des P3HT durch Sauerstoff, der die Austrittsarbeit von P3HT erhöht, aber gleichzeitig die Energieniveaus (HOMO–LUMO) anhebt [217]. Durch diese Anhebung der energetischen Lage des HOMO-Niveaus und das zusätzliche Energieniveau durch die Sauerstoffdotierung etwas oberhalb des HOMO-Niveaus könnte eine Verringerung der Leerlaufspannung in invertierten BHJ-Zellen (Abstand HOMO-LUMO) und P3HT/TiO₂-Hybridzellen (Abstand HOMO - CB) erklärt werden. Demnach würde das Tempern bei 80 °C Sauerstoff aus dem Titanoxid lösen bzw. Adsorbate von der Oberfläche des Titanoxids lösen, die in die Polymerschicht gelangen und dort P3HT dotieren.

Ein direkter Einfluss der Grenzfläche zwischen Titanoxid und Polymer auf die Leerlaufspannung wurde durch Verwendung von dünnen Zwischenschichten belegt [221]. Des Weiteren wiesen Osikowicz *et al.* nach, dass sich P3HT durch die Substrateigenschaften beeinflussen lässt [222]. Kürzlich wurde berichtet, dass ein Besetzen von Sauerstofffehlstellen an der Titanoxidoberfläche durch Kupfer die Leerlaufspannung in P3HT/TiO₂-Zellen in verschiedenem Ambiente stabilisieren kann [223]. Demnach sind diese Adsorbate stabiler als z. B. Sauerstoffadsorbate und sorgen dafür, dass die Leerlaufspannung unabhängig vom Ambiente ist. Für die Zellen mit TiO₂ wäre damit eine Erklärung, dass sich einige stabile Adsorbate an der TiO₂-Oberfläche ausbilden, die die Leerlaufspannung verringern können. Demnach könnte die Grenzfläche TiO₂/Polymer sich durch die Temperbehandlung ändern, evtl. auch andere Adsorbate anlagern. Dies könnte dazu führen, dass sich das Leitungsbandniveau des Titanoxids absenkt und damit die Leerlaufspannung in den Hybridzellen dauerhaft verringert.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die Verringerung der Leerlaufspannung für invertierte Zellen mit TiO₂-Extraktionsschicht durch Tempern ist die Ausbildung von CT-Komplexen zwischen P3HT und Titanoxid. Für Hybridzellen basierend auf P3HT und Titandioxid wurde dies von Haeldermans *et al.* diskutiert [224]. Danach existiert zwischen dem Leitungsband von Titanoxid und dem HOMO des P3HT ein Charge-Transfer-Komplex. Vandewal *et al.* beschreiben einen Einfluss dieser CT-Komplexe auf die Leerlaufspannung [67].

Kürzlich wurde in einer weiteren Studie von P3HT auf TiO₂-Grenzflächen vermutet, dass sich P3HT über das Schwefel-Atom an Sauerstofffehlstellen der Titanoxid-Oberfläche anlagert, was zu einer Reduktion der V_{oc} führt [225].

Anhand der Anzahl der Studien und der unterschiedlichen Interpretationen der Vorgänge an der Titanoxid/Polymer-Grenzfläche wird deutlich, dass vermutlich mehrere Faktoren eine Rolle spielen, die teilweise gleichzeitig vorkommen. Fest steht, dass in diesen Untersuchungen wieder ein Adsorptions- und Desorptionsmechanismus die Zellcharakteristik beeinflusst und sich vermutlich auch Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche auf das Zellverhalten auswirken.

4.3.3. Diskussion

Zellen mit TiO_2 -Extraktionsschicht zeigen unabhängig von der TiO_2 -Schichtdicke im Gegensatz zu Zellen mit anderen Extraktionsschichten wie ZnO oder Cs_2CO_3 beim Verkapseln eine irreversible Verringerung der Leerlaufspannung. Deshalb wurde der Einfluss eines Temperprozesses auf verschiedene Zellarchitekturen mit TiO_2 untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Oberfläche des Titanoxids einen entscheidenden Einfluss auf dieses Phänomen hat, denn durch eine Modifikation der Oberfläche mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht konnte dieser Einbruch effizient unterdrückt werden. Da die Vorgänge an der TiO_2 -Oberfläche in Wechselwirkung mit den angrenzenden organischen Schichten sehr komplex sind, können hier nur Erklärungsansätze geliefert werden, die die Vorgänge beim Tempern beschreiben.

Vermutlich ist die Wechselwirkung von TiO_2 mit P3HT entscheidend, denn bei der Untersuchung von P3HT/ TiO_2 -Zellen zeigte sich im Gegensatz zu PCBM/ TiO_2 -Zellen ebenfalls eine irreversible Änderung der V_{oc} . Demnach könnte P3HT mit einer der adsorbierten Spezies von der Titanoxid-Oberfläche reagieren und sich dadurch das HOMO-Niveau anheben. Damit wäre der Abstand zwischen CB (TiO_2) und HOMO (P3HT) bzw. LUMO (PCBM) und HOMO (P3HT) geringer und somit auch die V_{oc} kleiner.

Eine weitere Erklärung ist, dass sich zwischen P3HT und TiO_2 -Oberfläche ein CT-Komplex ausbildet, der zur Rekombination von Ladungsträgern an der Grenzfläche TiO_2 /P3HT:PCBM führt, damit Verlustströme hervorruft und die Leerlaufspannung verringert. Auch möglich ist eine Wechselwirkung des Polymers mit Fehlstellen an der Titanoxidoberfläche.

Kapitel 5

Semitransparente organische Solarzellen mit ITO-Kontakt

Aufgrund der ausgeprägten Absorptionseigenschaften organischer Moleküle sind getönte oder transparente energieerzeugende Außenverglasungen durch den Einsatz semitransparenter Solarzellen mit unterschiedlichen Absorbermolekülen oder VIS-transparenter Solarzellen eine potentielle Applikation der organischen Photovoltaik [15, 226].

Die Herausforderung bei der Herstellung dieser semitransparenten organischen Solarzellen ist die Realisierung der transparenten Kontaktschicht auf dem OHL. Organische Materialien besitzen eine niedrige Glasübergangstemperatur im Bereich von 80 °C - 220 °C und weisen eine geringe mechanische Stabilität gegenüber auftreffenden Partikeln auf. Deshalb gelten für den Abscheidungsprozess des Kontakts auf der organischen Halbleiterschicht Limitierungen hinsichtlich der Prozessbedingungen.

Ein Ansatz für die Umsetzung der transparenten Elektrode auf organischen Materialien ist die Abscheidung von dünnen semitransparenten Metallschichten, die durch thermisches Verdampfen im UHV schonend aufgetragen werden können [144, 149, 227, 228]. Ein Nachteil dieser Metallschichten ist jedoch die geringe maximale Transmission im sichtbaren Spektralbereich [229]. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von leitfähigen transparenten Polymerschichten als Elektrode [230–234]. Indessen ist die Leitfähigkeit dieser Polymerelektroden im Vergleich zu transparenten leitfähigen Oxiden wie ITO oder AZO bislang noch limitiert. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, werden Metallpartikel in die Polymerschicht integriert, oder es wird ein zusätzliches, feinmaschiges Metallgitter verwendet [231, 233]. Diese zusätzlichen Maßnahmen erhöhen den Prozessaufwand und reduzieren zudem die Transmission der Solarzellen (und je nach Einstrahlrichtung auch die Absorption in der aktiven Schicht und damit die Effizienz der Zellen).

Dagegen besitzen die transparenten leitfähigen Oxidhalbleiter (engl.: transparent conductive oxide, TCO) wie ITO eine höhere T_{VIS} und Leitfähigkeit. Bailey-Salzman *et al.* zeigten semitransparente organische Solarzellen mit zwei ITO-Kontakten [235]. Allerdings war die Effizienz dieser Zellen mit 0,28 % sehr gering, vermutlich aufgrund einer Schädigung der organischen Schichten durch die Abscheidung des oberen ITO-Kontakts während der Kathodenzerstäubung des ITOs. Hanisch *et al.* nutzten ein alternatives TCO, Aluminium dotiertes ZnO (AZO), als Deckkontakt, bemerkten jedoch eine geringe Reproduzierbarkeit in den Leistungsparametern der hergestellten Solarzellen, vermutlich auch in diesem Fall wegen einer Schädigung der darunterliegenden organischen Schichten bei der AZO-Abscheidung durch Sputtern [236]. Beim Vergleich von opaken Solarzellen, deren Aluminium-Deckkontakt durch Sputterdeposition oder durch Evaporation aufgetragen wurde, wurde ein Schädigungseffekt bei Zellen mit gesputterten Elektroden festgestellt [182]. Darüber hinaus wurde für auch für OLEDs ein negativer Einfluss durch die Sputterdeposition des oberen Kontakts erkannt [237]. Eine Möglichkeit, diese Schädigung zu umgehen, ist eine Anpassung der Depositionsanlage, bei der die Probe entfernt von Target und Plasma angeordnet wird [238,239]. Dadurch besitzen die Targetpartikel beim Auftreffen auf die Probe eine geringere kinetische Energie. Die Depositionsrate dieser Anlagen ist durch die Probenanordnung jedoch signifikant geringer. Alternativ kann durch spezielle Schichten zwischen OHL und Deck-Elektrode ein Eindringen der Targetpartikel in den OHL unterdrückt und somit eine Schädigung des OHL verhindert werden.

Hier setzt dieses Kapitel an. Die semitransparenten Zellen werden mit zwei transparenten ITO-Kontakten, wie in Abbildung 5.2 zu erkennen, hergestellt und hinsichtlich Transmission und Zellcharakteristik untersucht. Dafür wird ein geeignetes Schichtsystem benötigt, das sowohl die mechanische Stabilität besitzt, im Sputterprozess die Energie der ITO-Partikel zu absorbieren als auch die notwendigen elektronischen Eigenschaften einer Ladungstransportschicht im Zellstapel.

Es wird zunächst das Material ITO und dessen Abscheideprozess vorgestellt. Im Anschluss wird ein Schutzschichtkonzept präsentiert, welches ermöglicht, die Kathodenzerstäubung auch als Prozess für die Elektrode auf P3HT:PCBM zu nutzen. Außerdem werden effiziente semitransparente organische Solarzellen mit ITO als oberen Kontakt gezeigt, die eine hohe Transmission von über 60 % außerhalb des Absorptionsbereichs der aktiven Schicht aufweisen. Abschließend werden Limitierungen der semitransparenten Zellen mit zwei ITO-Kontakten diskutiert.

5.1. Kathodenzerstäubung von ITO

Indium-Zinn-Oxid wird in der organischen Optoelektronik als transparentes Elektrodenmaterial genutzt, da es neben einer hohen Transmission von über 80 % über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bei Schichten mit einer Dicke von ca. 100 nm einen Schichtwiderstand unter $50 \Omega/\text{sq}$ erreichen kann. Dünne ITO-Schichten werden in der Regel durch Plasma unterstützte Beschichtungsprozesse, wie die Kathodenzerstäubung (siehe 3.1.2), hergestellt, um über eine große Fläche homogene Eigenschaften zu gewährleisten. Die Abscheidung von ITO auf Substraten wie Glas ist etabliert und wird u.a. in der LCD-Industrie (engl.: liquid crystal display) genutzt. Bei der Abscheidung als obere Elektrode für Organikbauteile wie OLED oder organische Solarzellen können die hochenergetischen Teilchen, die in diesem Prozess auftreten, die organischen Schichten schädigen [240, 241]. Die Schädigungsmechanismen, die während des Sputterns auftreten können, werden in der Arbeit von Meyer ausführlich aufgeführt [101]. Um dennoch ITO als obere Elektrode verwenden zu können, wird der Prozess des Sputterns angepasst und eine Schutzschicht zwischen OHL und ITO etabliert, auf die im Kapitel 5.2 näher eingegangen wird.

ITO-Prozess

Die für die semitransparenten Solarzellen verwendeten ITO-Kontakte wurden in einem RF-Magnetron-Sputter-System aus einem Keramik-Target (10 % SnO_2 und 90 % In_2O_3) unter Argon-Atmosphäre abgeschieden. Der Prozess wurde dahingehend angepasst, dass die Abscheidung des ITO möglichst schonend für die organischen Schichten geschieht. Das führt jedoch in der Folge dazu, dass die Schichtparameter von ITO hinsichtlich Transmission und Leitfähigkeit geringer ausfallen als von kommerziell erhältlichem ITO, das auf Glas abgeschieden wurde, bei dem das Prozessfenster für die Abscheidung deutlich größer ist. Außerdem wird ITO noch weiter optimiert durch Temperprozesse bei Temperaturen, die oberhalb $300 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen. Diese Temperbehandlung verbessert die Transmissions- und Leitfähigkeitseigenschaften weiter.

Einflussfaktoren des Prozesses auf die Schicht sind neben der Leistungsdichte des Sputterns auch der Prozessdruck und der Abstand der Kathode zur Probe. Es hat sich gezeigt, dass ein zweistufiger Prozess für die Abscheidung auf organischen Funktionsschichten vorteilhaft ist [242]. Ausführliche Untersuchungen der Prozessparameter der für diese Arbeit genutzten Sputteranlage und deren Einfluss auf eine schonende Abscheidung von ITO finden sich in der Arbeit von Bülow [243]. Für die semitransparenten Zellen wurde eine 60 nm dicke ITO-Schicht verwendet, die durch einen zweistufigen Prozess hergestellt wurde. Die erste

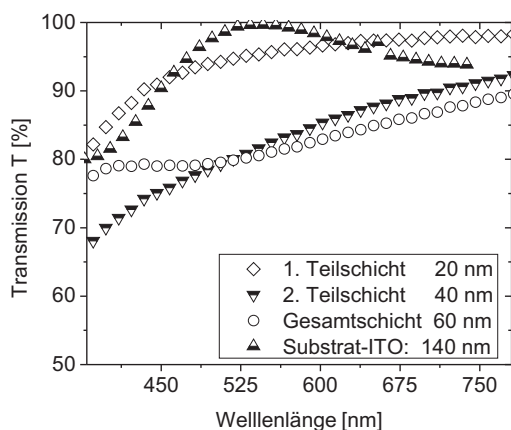


Abbildung 5.1.: Transmissionsverlauf der ITO-Teil- und Gesamtschichten, die in den semitransparenten Solarzellen als oberer Kontakt verwendet werden. Zum Vergleich der Transmissionsverlauf des kommerziell erhältlichen ITOs des Grundkontakts.

Teilschicht (20 nm) wurde mit einer Leistungsdichte von $0,05 \text{ W/cm}^2$, die zweite Teilschicht (40 nm) mit einer Leistungsdichte von $0,3 \text{ W/cm}^2$ abgeschieden.

Der Transmissionsverlauf im sichtbaren Spektralbereich der Teil- und Gesamtschicht ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Deutlich erkennbar ist der Unterschied in den Transmissions-eigenschaften gegenüber der kommerziell verfügbaren ITO-Schicht, die für die Zellen als Grundelektrode verwendet wird. Dennoch kann für die 60 nm dicke ITO-Schicht eine durchschnittliche Transmission von über 80 % im VIS-Bereich erzielt werden. Zudem wird eine Leitfähigkeit von 1350 S/cm erzielt, was bei einer Dicke von 60 nm einem Schichtwiderstand von ca. $120 \Omega/\text{sq}$ entspricht. Der Flächenwiderstand der Grundelektrode auf dem Substrat ist mit $14 \Omega/\text{sq}$ (Herstellerangabe) eine Größenordnung besser und entspricht einer Leitfähigkeit von ca. 5000 S/cm . Die Unterschiede der ITO-Schichten sind durch die eingeschränkten Prozessbedingungen der oberen Elektrode für die Abscheidung auf P3HT:PCBM zu erklären.

5.2. Schutzschichtkonzept für die Sputterdeposition auf organischen Funktionsschichten

Die Schädigung der organischen Halbleiter durch den Prozess des Sputterns ist bekannt und führte bei transparenten OLEDs zu höheren Ausfallraten und Verlustströmen [240, 241, 244]. Da die organischen Funktionsschichten offenbar fragil gegenüber den Partikeln bei der Kathodenzerstäubung sind, liegt es nahe, auf der Organikschicht eine Schutzschicht zu etablieren, die die Energie der Partikel absorbiert und damit den OHL vor Schädigung schützt. Neben der Schutzwirkung muss diese Schicht noch weitere Eigenschaften erfüllen. Die Transparenz

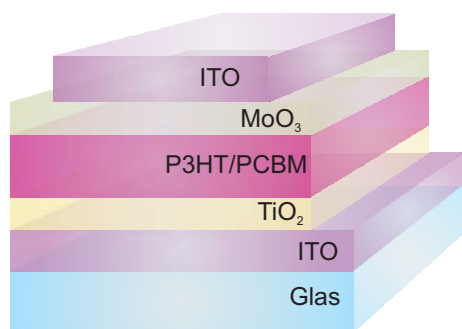


Abbildung 5.2.: Aufbau der invertierten semitransparenten Solarzelle mit zwei transparenten Elektroden aus ITO.

im VIS-Bereich sollte möglichst hoch sein ($> 80\%$), da die Schicht in (semi-)transparenten Bauteilen genutzt wird. Außerdem muss das Schichtmaterial Ladungsträger extrahieren und leiten können, folglich muss die Schicht bestimmte elektronische Eigenschaften erfüllen. Der Abscheideprozess der Schicht muss kompatibel zum Organikbauteil sein. Dafür gibt es bereits einige Ansätze, die in erster Linie in Zusammenhang mit transparenten OLEDs untersucht wurden.

Eine Möglichkeit ist die Verwendung dünner Metallfilme beispielsweise aus Mg:Ag für transparente OLEDs [245] oder aus $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$ zur Extraktion und als Schutzschicht für semitransparente Solarzellen [246]. Der Nachteil hierbei ist die geringe Transparenz der Bauteile aufgrund der Metallfilme. Ein weiterer Ansatz ist der Einsatz von organischen Schichten, die eine inhärent höhere Transmission aufweisen. Parthasarathy *et al.* nutzten Kupferphthalocyanin als effektive Sputter-Schutzschicht für die darunterliegenden OHL in transparenten OLEDs [247], während Dobbertin *et al.* Pentacen verwendeten [248]. Nachteil dieser organischen Schichten ist jedoch ihre Neigung zur Kristallisation, die ein gleichmäßiges Aufwachsen der ITO-Schicht unterbinden und deren Leitfähigkeit damit verringern können.

Der bislang vielversprechendste Ansatz wurde von Meyer *et al.* gezeigt, die das Übergangsmetalloxid WO_3 als Schutzschicht für eine transparente OLED mit oberem Kontakt aus ITO nutzten und eine effektive Schutzwirkung bei einer WO_3 -Schichtdicke von 60 nm nachwiesen [249]. Durch Sekundärionenmassenspektrometrie wurde belegt, dass das ITO während des Sputterprozess ca. 40 nm in eine 60 nm dicke WO_3 -Schicht eindringt, aber die darunterliegenden OHL durch diese WO_3 -Schicht unversehrt bleibt. In der Arbeit von Meyer wurde auch Molybdänoxid als Schutzschicht für OLEDs mit oberem Kontakt aus ITO untersucht [101]. Für einen effizienten Schutz der transparenten OLEDs wurde eine MoO_3 -Schichtdicke von 80 nm benötigt.

Molybdänoxid besitzt ähnliche elektro-optische Eigenschaften wie WO_3 und wird in organischen Solarzellen zur Lochextraktion genutzt [144]. Um Molybdänoxid gleichzeitig als Schutz vor Sputterschäden anzuwenden, wurde ein invertierter Zellaufbau mit MoO_3 zwischen P3HT:PCBM und ITO-Deckkontakt, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, gewählt. Für

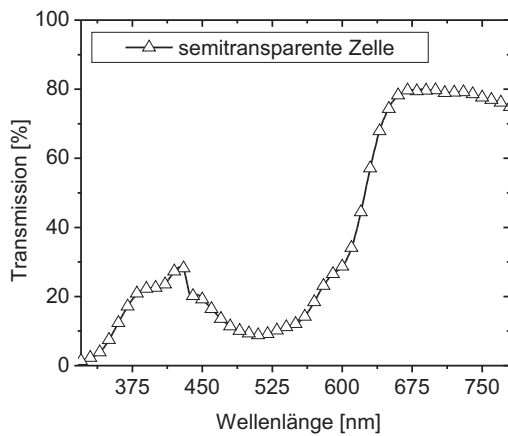


Abbildung 5.3.: Transmission der invertierten semi-transparenten Solarzellen mit 40 nm MoO₃.

die Untersuchung der Schutzwirkung von MoO₃-Schichten wurden semitransparente Zellen mit unterschiedlichen MoO₃-Schichtdicken hergestellt und verglichen. Als Referenz wurden opake Zellen mit 100 nm Aluminium Kontakt verwendet, um den Einfluss der MoO₃ Schichtdicke auf die Zelleigenschaften zu untersuchen.

In Abbildung 5.3 ist die Transmission der semitransparenten Solarzelle mit dem Aufbau wie in Abbildung 5.2 und einer MoO₃ Schichtdicke von 40 nm gezeigt. Die Transmission ist im blauen und grünen Bereich des VIS-Spektrums gering, insbesondere im Bereich von 500 bis 550 nm, in dem P3HT:PCBM die höchste Absorption aufweist, während im roten Bereich des Spektrums Transmissionswerte von über 70 % erreicht werden. Durch Vakuumdeposition abgeschiedenes Molybdänoxid besitzt im VIS-Bereich des Spektrums einen Absorptionskoeffizienten von ungefähr $8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ [250]. Folglich besitzt eine 40 nm dicke MoO₃ Schicht eine Transmission größer als 95 % und beeinträchtigt die gezeigte Transmission der semitransparenten Zelle kaum.

Für die semitransparenten und opaken Zellen wurden optische Simulationen mit ETFOS™ durchgeführt, um die Einkopplung der elektromagnetischen Wellen in die aktive Schicht P3HT:PCBM bzw. den gesamten Schichtstapel zu untersuchen. Das ETFOS™-Programm basiert auf dem Transfer-Matrix-Formalismus, mit dem die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Schichtstapel simuliert werden kann. Die optische Simulation gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte der elektromagnetischen Welle (eingestrahelte Photonen) in den Schichten des Zellaufbaus wieder. Diese ist bei der aktiven Schicht proportional zur Absorption der Photonen und damit zur Erzeugung von Exzitonen. Unter der Annahme, dass jedes Exziton in freie Ladungsträger dissoziiert und diese Ladungsträger ohne Verluste zu den Elektroden transportiert werden, bedeutet eine höhere Absorption wiederum einen höheren Kurzschlussstrom der Solarzelle. Für die einzelnen Schichten wurden die n- und

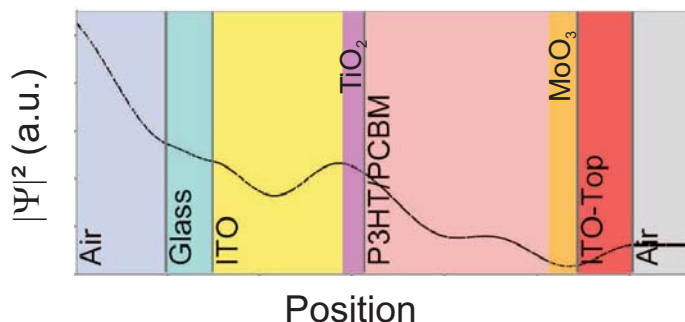


Abbildung 5.4.: ETFOS™ Simulation: Wahrscheinlichkeitsdichte der elektromagnetischen Wellenfunktion bei einer Wellenlänge von 550 nm in den enthaltenen Schichten der Zelle.

k-Verläufe im VIS Bereich durch Ellipsometermessungen bestimmt und in der Simulation lediglich die MoO_3 -Schichtdicke sowie die Einstrahlrichtung (Glas- oder Deckkontakt-Seite) bei semitransparenten Zellen variiert. Untersucht wurde eine Einstrahlung bei einer Wellenlänge von 550 nm, da P3HT:PCBM bei dieser Wellenlänge die höchste Absorption besitzt. In Abbildung 5.4 ist exemplarisch ein Simulationsergebnis für eine semitransparente Zelle mit einer MoO_3 -Schichtdicke von 10 nm und Einstrahlung von der Glasseite gezeigt. Dargestellt ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion, also die Wahrscheinlichkeitsdichte in den jeweiligen Schichten der Solarzelle bei einer Wellenlänge von 550 nm. Anhand dieser Simulationsdaten konnte ein Vergleich zwischen den opaken Zellen mit Al-Kontakt und den semitransparenten Zellen anhand des optischen Überlapps ζ der optischen Mode mit der aktiven Schicht aufgestellt werden. Der Wert für ζ für invertierte Zellen mit Metallkontakt ist etwas größer als für semitransparente Zellen. Der Grund ist die Reflexion der Welle am Metallkontakt (Abbildung 5.5). Ein leichter Abfall von ζ mit steigender MoO_3 -Schichtdicke ist erkennbar, die auf eine geringe Absorption von MoO_3 zurückzuführen ist. Beim Vergleich der Bestrahlungsrichtung der semitransparenten Zelle wird ein höherer Wert ζ bei Bestrahlung von der Glasseite deutlich. Ursächlich ist eine geringere Absorption der unteren ITO-Schicht auf dem Substrat, wie in Abbildung 5.1 zu erkennen. Mit zunehmender MoO_3 -Schichtdicke und damit Absorption durch Molybdänoxid fällt ζ für die semitransparenten Zellen bei Bestrahlung von der Deckkontakt-Seite ab, während dies bei Bestrahlung von der Glasseite fast keinen Einfluss hat.

In Abbildung 5.6 a) und b) sind die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von invertierten opaken und semitransparenten Solarzellen mit einer MoO_3 -Schichtdicke von 5 nm und 40 nm dargestellt. Die Kennwerte dieser Zellen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Während sich die opaken Referenzzellen durch Variation von MoO_3 kaum unterscheiden, sind bei den semitransparenten Zellen signifikante Unterschiede zu erkennen, und die Schutzfunktion der MoO_3 -Schicht wird deutlich. Semitransparente Zellen mit 5 nm MoO_3 (vgl. Abbildung 5.6 a) weisen einen ausgeprägten S-förmigen Verlauf mit sehr geringem Füllfaktor und stark er-

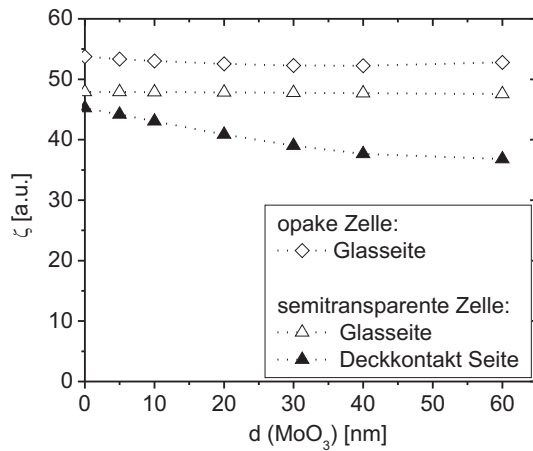


Abbildung 5.5.: Überlapp ζ der optischen Mode mit der aktiven Schicht mit steigender MoO₃ Schichtdicke.

höhtem Serienwiderstand auf. Die semitransparenten Zellen mit 40 nm MoO₃ (vgl. Abbildung 5.6 b) dagegen zeigen den erwarteten Stromdichte-Spannungsverlauf mit einem Füllfaktor von 57 % bzw. 61 %. Dies impliziert eine gestörte Ladungsträgerextraktion an den Grenzflächen P3HT:PCBM/MoO₃ und MoO₃/ITO bei den semitransparenten Zellen mit einer Molybdänoxid-Schichtdicke von 5 nm. Demnach können Löcher nicht effektiv abgeführt werden und akkumulieren an der P3HT:PCBM/MoO₃-Grenzfläche, wodurch sich der S-förmige Verlauf der Kennlinie ergibt, vergleichbar zu der Akkumulation von Elektronen in invertierten Zellen mit Titanoxid (vgl. Kapitel 4.2). Im Gegensatz zu den invertierten Zellen mit TiO_{2-x}-Schicht ist die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik der semitransparenten Zellen mit 5 nm MoO₃ permanent und wird durch eine irreversible Schädigung der Grenzflächen verursacht.

Im Vergleich zu opaken Zellen besitzen die semitransparenten Zellen einen geringeren Wert für den Kurzschlussstrom und weisen einen erhöhten Serienwiderstand auf. Der geringere Kurzschlussstrom ist zurückzuführen auf das Fehlen eines reflektierenden Kontakts. Dieses Ergebnis stimmt mit den Simulationsdaten aus Abbildung 5.5 überein. Der Serienwiderstand ist etwas höher, weil der obere ITO-Kontakt einen höheren Schichtwiderstand aufweist als der Aluminium-Kontakt. Der Unterschied im Kurzschlussstrom bei den semitransparenten Zellen zwischen der Bestrahlung von der Glas- und von der ITO-Seite ist durch die geringere Transmission der oberen ITO-Elektrode bzw. die optischen Eigenschaften des Zellaufbaus zu erklären (vgl. Abbildung 5.5 und Abbildung 5.1).

In Abbildung 5.7 ist die Effizienz der semitransparenten Zellen gegenüber der MoO₃-Schichtdicke dargestellt. Als Referenz werden auch die Werte für die opaken Zellen mit 5 nm und 40 nm MoO₃-Schichtdicke dargestellt. Die semitransparenten Zellen mit einer

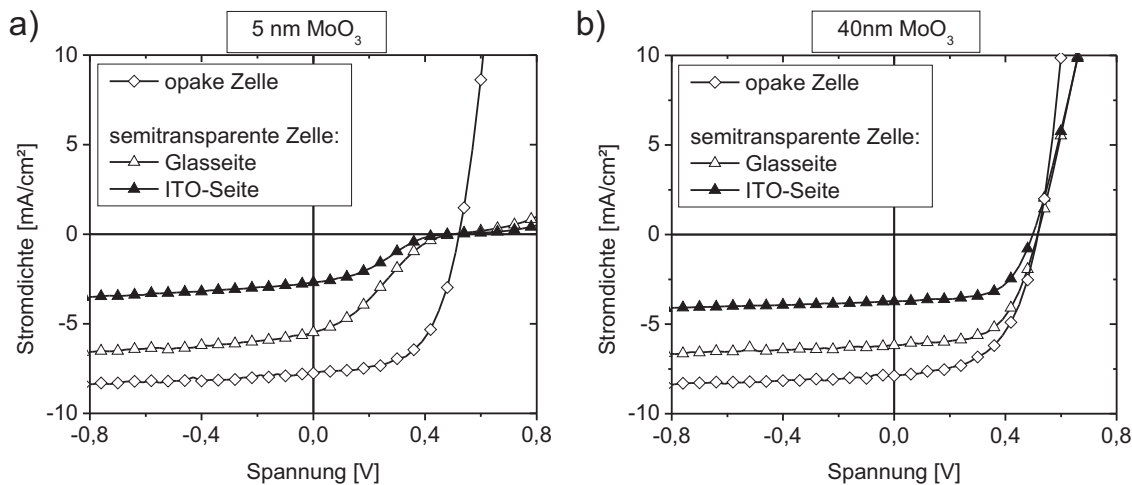


Abbildung 5.6.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von invertierten, opaken und semitransparenten Solarzellen mit einer a) 5 nm dicken MoO₃-Schicht und b) 40 nm dicken MoO₃-Schicht. Die semitransparenten Solarzellen wurden jeweils zweimal gemessen: bestrahlt von der Substratseite (Glasseite) und von der Deck-Elektroden-Seite (ITO).

MoO₃-Schichtdicke kleiner als 40 nm weisen aufgrund der Schädigung durch den Prozess der ITO-Abscheidung eine verminderte Effizienz auf. Besonders deutlich ist dies bei sehr dünnen Schichten. Ab einer MoO₃-Schichtdicke von ca. 40 nm kann der Unterschied zwischen Referenz und semitransparenter Zelle optisch durch den geringeren Überlapp ζ in den semitransparenten Zellen erklärt werden (vgl. Abbildung 5.5).

Tabelle 5.1.: Kennwerte der semitransparenten und opaken Solarzellen mit 5 nm und 40 nm MoO₃ Schichtdicke.

Aufbau	Bestrahlung	MoO ₃ Dicke	V _{oc} [V]	FF [%]	J _{sc} [mA/cm ²]	η [%]
Referenz	Glas	5 nm	0,51	54	7,8	2,1
semitransp.	Glas	5 nm	0,48	23	4,8	0,5
semitransp.	Deckkontakt	5 nm	0,47	25	2,4	0,3
Referenz	Glas	40 nm	0,51	55	7,8	2,1
semitransp.	Glas	40 nm	0,53	57	6,3	1,9
semitransp.	Deckkontakt	40 nm	0,52	61	5,0	1,5

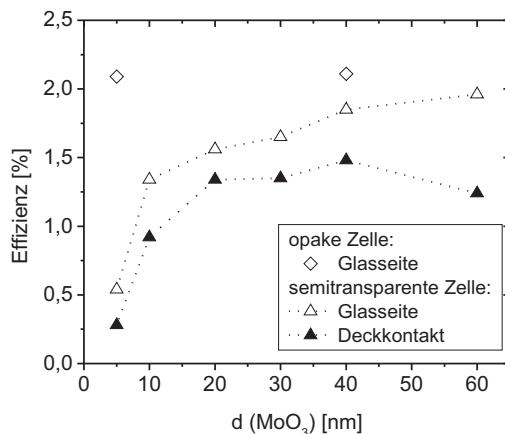


Abbildung 5.7.: Effizienz von semitransparenten Zellen bei Bestrahlung von der Glas- und Deckkontakt-Seite über der Schichtdicke von MoO₃. Als Referenz opake invertierte Zellen mit 5 nm und 40 nm MoO₃ Schichtdicke.

Diskussion

Mit dem invertierten Zellaufbau können effiziente semitransparente Solarzellen mit zwei ITO-Kontakten realisiert werden. Der invertierte Zellaufbau ermöglicht die Nutzung von MoO₃ sowohl als Extraktionsschicht als auch als Schutzschicht der P3HT:PCBM-Schicht vor der Schädigung durch ITO-Partikel während des Sputterprozesses. Es konnte nachgewiesen werden, dass die untersuchten semitransparenten Zellen mit einer MoO₃-Schichtdicke, die geringer war als 40 nm, eine gestörte Ladungsextraktion aufweisen, was auf eine Schädigung durch den Sputterprozess hinweist. Bei einer MoO₃-Schichtdicke von $d_{\text{MoO}_3} \geq 40$ nm hingegen zeigen die semitransparenten Solarzellen ein ausgeprägtes Solarzellenverhalten und weisen eine Effizienz von ca. 2 % bei einer Transmission im roten Bereich des VIS-Spektrums von mehr als 70 % auf.

5.3. Limitierung des Deckkontakts ITO

Im vorhergehenden Abschnitt 5.2 wurde demonstriert, wie Molybdänoxid neben der elektronischen Funktion in der semitransparenten Solarzelle auch als Schutzschicht bei der Kathodenzerstäubung des oberen Kontakts fungiert. Damit wird das Abscheiden von TCOs auf organischen Schichten möglich. Dennoch bleiben die Prozessparameter für ITO insofern limitiert, dass keine thermische Nachbehandlung des ITO bei Temperaturen von über

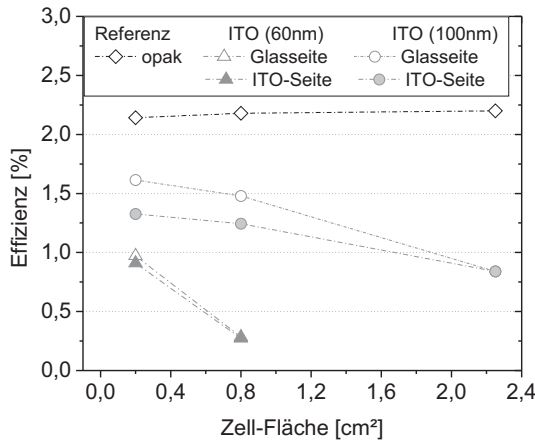


Abbildung 5.8.: Effizienz von semitransparenten Zellen mit verschiedenen ITO-Kontakten bei Bestrahlung von der Glas- und Deckkontakt-Seite mit steigender Zellfläche; als Referenz opake invertierte Zellen.

300 °C möglich ist, die bei kommerziell erhältlichem ITO durchgeführt wird, um eine höhere Leitfähigkeit zu erzielen [251]. Diese eingeschränkte Leitfähigkeit macht sich in organischen Bauteilen vor allem bemerkbar, wenn größere Zellflächen realisiert werden.

In diesem Kapitel wird die Limitierung des oberen ITO-Kontakts aufgezeigt, indem semitransparente Solarzellen mit größeren Zellflächen untersucht werden. Die Zellflächen sind jeweils quadratisch. Erwiesenermaßen ist die quadratische Zellfläche bei Kontakten mit unterschiedlichem Schichtwiderstand nicht das ideale Zelldesign, um eine möglichst hohe Effizienz zu erreichen. Lungenschmied *et al.* simulierten, dass der Schichtwiderstand des Kontakts mit der schlechteren Leitfähigkeit und das Zelldesign für die Effizienz einer Solarzelle fundamentale Einflussfaktoren sind [252]. Dennoch wird die quadratische Zellfläche in den folgenden Studien zu Vergleichszwecken genutzt. In Abbildung 5.8 ist die Zelleffizienz von semitransparenten und opaken Solarzellen mit zunehmender Zellfläche dargestellt. Die opaken Zellen zeigen bis 2,25 cm² im Vergleich zu semitransparenten Zellen keine Änderung der Zellparameter. Dagegen fällt die Effizienz für semitransparente Zellen mit steigender Zellfläche deutlich ab. Die Zellen besitzen einen ITO-Deckkontakt mit einer Dicke von 60 nm, der in

Tabelle 5.2.: Prozessparameter des optimierten ITO-Kontakts

Teilschicht	Leistung [W]	Leistungsdichte [W/cm ²]	Druck [μbar]	Zeit [min]	Schichtdicke [nm]
ITO 1	8	0,1	12	77	30
ITO 2	24	0,3	7	20	60

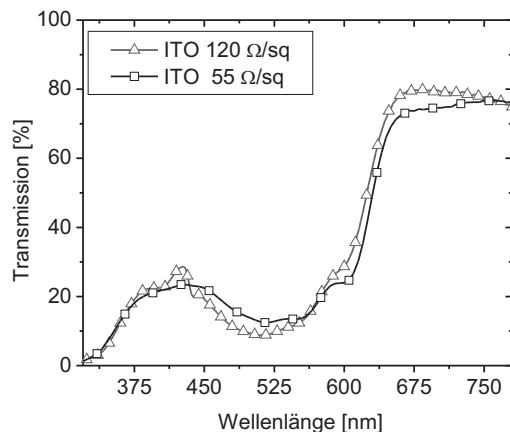


Abbildung 5.9.: Transmission von semitransparenten Zellen mit unterschiedlichen ITO-Deckkontakten.

Abschnitt 5.1 vorgestellt wurde und einen Schichtwiderstand von $120 \Omega/\text{sq}$ aufweist. Durch die Verwendung einer dickeren ITO-Schicht (100 nm) konnte der Schichtwiderstand auf ca. $90 \Omega/\text{sq}$ verringert werden. Entsprechend steigt die Effizienz der Zellen mit dem dickeren (100 nm) ITO-Kontakt über der Zellfläche an. Dagegen nimmt auch die Absorption durch das ITO zu, und die Gesamttransmission der Zelle nimmt folglich ab.

Durch eine Anpassung der Prozessparameter des 2-stufigen Sputterprozesses für die ITO-Abscheidung (vgl. Tabelle 5.2), konnte der Schichtwiderstand weiter verringert werden. In Tabelle 5.3 sind die Eigenschaften der optimierten ITO-Schicht aufgeführt. Die verwendete Gesamtschicht weist nun einen Schichtwiderstand von $55 \Omega/\text{sq}$ auf. Abbildung 5.9 zeigt

Tabelle 5.3.: Eigenschaften der optimierten ITO-Kontakt-Schicht

(Teil-)Schicht	Schichtdicke [nm]	Leitfähigkeit [S/cm]	Schichtwiderstand [Ω/sq]
ITO gesamt	90	~ 2000	~ 55

die Transmission von semitransparenten Zellen mit den verschiedenen ITO-Kontakten. Die Transmission mit dem verbesserten ITO-Kontakt ist im roten Spektralbereich etwas geringer. Trotz der Verbesserung des Schichtwiderstands von ITO ist die Effizienz bei größeren Zellflächen weiterhin geringer als bei kleinen Zellflächen. Bei Verwendung des optimierten ITO-Kontakts für semitransparente Zellen, bei denen in der P3HT:PCBM-Schichtherstellung



Lösemitteladditive verwendet wurden, sinkt die Effizienz von 2,5 % auf 1,5 % bei gleichem Zellaufbau im Vergleich von Zellen mit Zellfläche von $0,2 \text{ cm}^2$ und $2,25 \text{ cm}^2$.

Obschon sehr effiziente semitransparente Zellen mit ITO als Deckkontakt hergestellt werden konnten, erweist sich der hohe Schichtwiderstand des nicht thermisch nachbehandelten ITO als Hindernis für die Herstellung effizienter großflächiger Zellen. Demnach sind für größere Zellflächen alternative Kontaktmaterialien notwendig, die neben einer hohen Transmission auch eine hohe Leitfähigkeit aufweisen. Im folgenden Kapitel wird ein Schichtsystem als alternatives Kontaktmaterial zu ITO untersucht.



Kapitel 6

Organische Solarzellen mit transparenten Mehrschichtelektroden

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Verwendung von Übergangsmetalloxiden als Schutz bei der Kathodenzerstäubung auf Organikschichten besprochen und mit ITO als oberer Elektrode gezeigt. Durch die eingeschränkten Prozessbedingungen beim bzw. nach dem Abscheiden des ITO sind die erzielbaren Bauteileigenschaften jedoch begrenzt. Typischerweise wird ITO einem thermischen Nachbehandlungsprozess bei Temperaturen größer als 300 °C unterzogen, um eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen [251]. Dies ist bei Abscheidung auf organischen Bauteilen, aber auch bei Verwendung von Foliensubstraten nicht möglich, ohne die darunterliegenden Schichten bzw. das Substrat zu schädigen.

Deutlich besser eignet sich die Kombination von transparenten (VIS-Bereich) Metalloxidschichten, zwischen die ein dünner, gut leitfähiger Metallfilm eingebettet wird [253]. Aufgrund der guten Transmission im VIS-Bereich und der hohen Reflexion im Infrarot-Bereich wird dieser Schichtaufbau schon seit langem für Wärmeschutzverglasungen verwendet [254]. Der große Vorteil dieser Schichtsysteme ist, dass nach der Herstellung keine thermische Nachbehandlung notwendig ist und trotzdem eine ausreichend hohe Leitfähigkeit und Transmission im VIS-Bereich erzielt wird [255]. Im Gegensatz zu reinen ITO-Schichten, die nach thermischer Nachbehandlung bei 350 °C einen geringen Schichtwiderstand von 13 Ω /sq und eine Transmission im VIS-Bereich von über 90 % zur Folge haben [251], werden ähnlich gute Eigenschaften für TCO/Metall/TCO-Elektroden auch durch Herstellung bei Raumtemperatur realisiert [256]. Für ähnliche Schichtsysteme wurde zudem gezeigt, dass sie flexibel sind, also als Elektrode auf Foliensubstraten eingesetzt werden können [257, 258].

In diesem Kapitel wird eine Elektrode basierend auf einer Mehrschichtstruktur mit einer dünnen Silberschicht, umgeben von zwei Metalloxidschichten aus Zink-Zinn-Oxid, vorge-

stellt. Im ersten Teil werden Ergebnisse hinsichtlich elektrischer und optischer Eigenschaften der ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) Elektrode gezeigt. Außerdem werden der Ladungstransportmechanismus von ZAZ, die Stabilität der Mehrschichtstruktur und Besonderheiten von ZTO in der Mehrschichtstruktur diskutiert. Der zweite und dritte Teil des Kapitels behandeln organische Solarzellen mit ZAZ als Grundelektrode und Deck-Elektrode. Im letzten Teil wird die Anwendung von ZAZ als Mittenelektrode in einer Tandemsolarzelle gezeigt.

6.1. Eigenschaften der ZTO/Ag/ZTO Elektrode

In den letzten Jahren kommt ZTO in der Dünnschichttechnologie insbesondere als Kanal-Material für Dünnschichttransistoren zum Einsatz [106, 259–262]. Im Gegensatz zu Zinkstannat (Zn_2SnO_4), welches durch Erhitzen des Substrats beim Abscheidungsprozess oder thermische Nachbehandlung kristallisiert [263], ist ZTO bei niedrigen Herstellungstemperaturen über einen weiten Prozessparameterbereich amorph [264]. Das ist vorteilhaft für die Homogenität von dünnen Schichten auf großen Flächen, beispielsweise in Oxid-TFT [265]. Amorphe ZTO-Schichten erreichen Werte für die Konzentration freier Ladungsträger im Bereich von 10^{12} – 10^{19} cm^{-3} und eine Ladungsträgermobilität größer als $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [260]. Die Verwendung amorpher TCO-Filme in der organischen Optoelektronik hat den Vorteil, dass große Flächen reproduzierbar homogen beschichtet werden können. Außerdem besitzen amorphe Filme im Allgemeinen eine geringe Rauheit, was essentiell ist in der Dünnschichttechnologie, um Kurzschlüsse zu vermeiden [112]. Für gesputtertes ZTO auf Plastiksubstraten wurde gezeigt, dass es eine geringe Permeationsrate für Feuchtigkeit und Sauerstoff besitzt [266, 267], was bei organischen Bauteilen wichtig ist, um einer Degradation vorzubeugen.

Für die Untersuchungen der ZAZ-Elektroden wurden Glassubstrate ($17 \cdot 17 \text{ mm}^2$, Borofloat-glas) verwendet. Die ZTO-Schichten wurden durch Kathodenzerstäubung hergestellt und Silber durch thermisches Verdampfen aufgetragen (vgl. Kapitel 3.1.2). Das Zink-Zinn-Oxid-Target hatte einen Durchmesser von 10 cm und bestand aus $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ (50:50 at %) mit einer Reinheit von 99,9 %. In Tabelle 6.1 sind die Prozessparameter der ZTO-Abscheidung

Tabelle 6.1.: Prozessparameter Kathodenzerstäubung ZTO

Material	Leistung [W]	Leistungsdichte [W/cm ²]	Ar-Druck [μbar]
ZTO	16	0,2	12

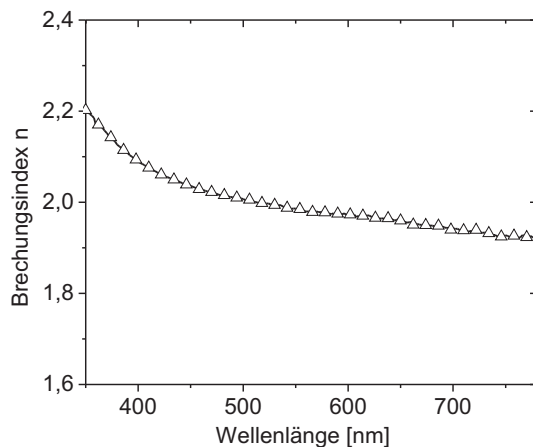


Abbildung 6.1.: Brechungsindex von ZTO als Funktion der Wellenlänge für den sichtbaren Spektralbereich.

gezeigt. Die Ladungsträgerdichte der ZTO-Schichten beträgt 10^{17} cm^{-3} und die Hallbeweglichkeit $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Daraus resultiert ein spezifischer Widerstand von ungefähr $50 \Omega \text{ cm}$. Der Verlauf des Brechungsindex von ZTO wurde durch Ellipsometriemessungen von ZTO auf Si bestimmt und ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Der hohe Brechungsindex ermöglicht in Kombination mit dünnen Metallfilmen, deren Index sehr niedrig ist, einen Schichtaufbau, der die Reflexion der Metallfilme durch destruktive Interferenz unterdrückt und die Transmission erhöht.

6.1.1. Elektrische Eigenschaften

Zunächst wurde der Einfluss der Schichtdicke der ZTO-Schichten bzw. der eingebetteten Silberschicht auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden die Schichtdicken variiert und die Leitfähigkeit (bzw. der Schichtwiderstand) durch van-der-Pauw- und 4-Punkt-Messungen (vgl. Kapitel 3.2.2) bestimmt. In Abbildung 6.2 ist der Verlauf des Schichtwiderstands der ZAZ-Elektrode in Abhängigkeit von der Silberschichtdicke dargestellt. Mit steigender Schichtdicke fällt der Widerstand exponentiell von $250 \Omega/\text{sq}$ auf $5 \Omega/\text{sq}$ ab. Es ist bekannt, dass dünne Silberfilme erst ab einer gewissen Dicke kontinuierliche Filme bilden [229]. Offenbar ist bei einer Silberschichtdicke von 5 nm bis 6 nm ein geschlossener, kontinuierlicher Silberfilm und damit die Perkolationschwelle für die Elektrode erreicht. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit dünnen gesputterten Silberfilmen auf polykristallinem Zinkstannat [268]. Aufgrund der elektronischen Eigenschaften von ZTO und Ag ist ein Elektronentransfer von Silber zu ZTO möglich, wie von Han *et al.* für ZnO/Ag/ZnO-Elektroden diskutiert [269]. Dadurch könnte der Ladungstransport von separierten Silberinseln (unterhalb der Perkolationschwelle für Silber) durch das ZTO in den Bereichen zwischen dem

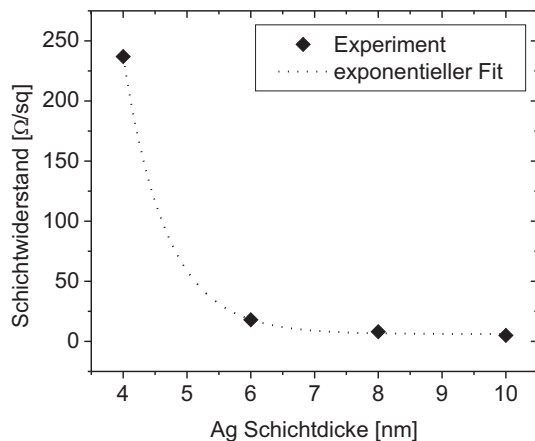


Abbildung 6.2.: Schichtwiderstand und exponentieller Fit einer ZAZ-Elektrode als Funktion der Silberschichtdicke. Die Schichtdicke der beiden ZTO Schichten beträgt jeweils 39 nm.

Silber geschehen. Eine Abhängigkeit des ZAZ-Schichtwiderstands von der ZTO-Schichtdicke oberhalb der Perkolationschwelle besteht indes nicht, was konform ist zu gezeigten ähnlichen Elektrodenstrukturen [270, 271].

6.1.2. Mechanismus des Ladungstransports

Für ein besseres Verständnis des Ladungstransports in den Mehrschichtelektroden wurde die Morphologie bzw. die Struktur der Schicht untersucht. Dafür wurde die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Die TEM-Querschnitts-Aufnahmen wurden mit einem Philips CM 200 FEG Mikroskop bei 200 kV erstellt. Die SIMS Messungen (CAMECA SIMS 4550 Quadrupol) wurden durchgeführt mit 500 eV Cs^+ -Primärionen und analysiert mit MCs^+ -Sekundärionen (mit $M = \text{O}, \text{Si}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Ag}$).

In Abbildung 6.3 a) ist das Tiefenprofil einer ZAZ-Elektrode (60/6/60 nm), abgeschieden auf einem Siliziumsubstrat, dargestellt. Zu erkennen ist, dass sich das Verhältnis ZnO zu SnO_2 in der gesputterten Schicht offensichtlich zu ZnO verschiebt (ZTO Target 50:50 at %). In Abbildung 6.3 b) ist ein Ausschnitt des Tiefenprofils im Bereich der Silberschicht gezeigt. Bedingt durch die Messsystematik und die Rauheit der Probe erscheint die Grenzfläche von ZTO zu Silber bzw. auch von Silber zu ZTO im Tiefenprofil nicht als scharfer Übergang, sondern verbreitert [272]. Der Konzentrationsverlauf des Silbers ist zudem asymmetrisch aufgrund des sogenannten „memory Effekts“ beim Sputtern [273]. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte könnte die Diffusion des Silbers in die untere ZTO-Schicht maximal 2–3 nm betragen, wobei die Asymmetrie auch vollständig durch Materialverschleppung des Silbers während der SIMS-Profilmessung erklärt werden kann. Demzufolge kann eine ausgeprägte

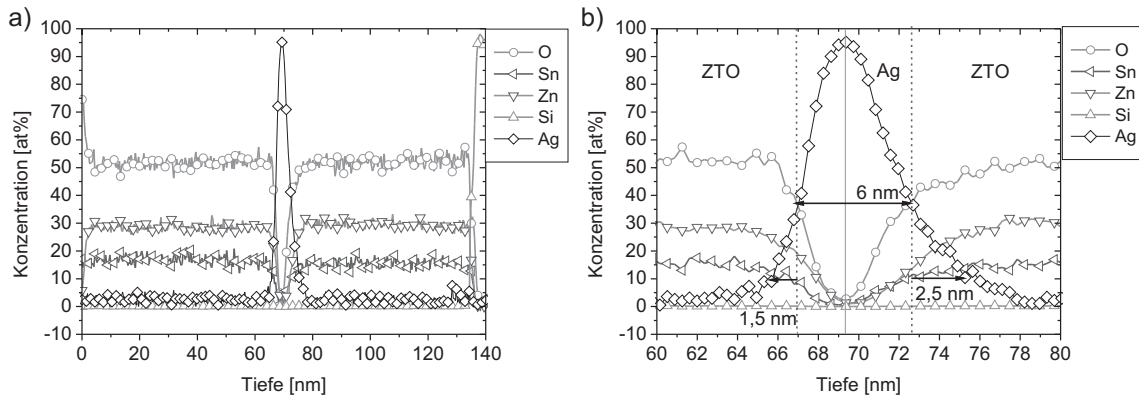


Abbildung 6.3.: a) SIMS Tiefenprofil einer ZAZ-Elektrode mit nominell 6 nm Silber und 60 nm ZTO abgeschieden auf einem Siliziumsubstrat bei Raumtemperatur. b) Ausschnitt SIMS-Tiefenprofil: Konzentrations-Bereich um die eingebettete Silberschicht.

Diffusion des Silbers in die umgebenden Schichten ausgeschlossen werden. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Sahu *et al.*, die bei ZnO/Ag/ZnO Strukturen eine Diffusion von gesputtertem Ag in die darunterliegende ZnO-Schicht beobachteten [274].

Die Querschnittsuntersuchung einer ZAZ-Struktur (nominell 60/6/60 nm), abgeschieden auf einem Silizium-Substrat, ist in Abbildung 6.4 a) zu sehen. Auch in der TEM-Aufnahme ist keine Silberdiffusion, sondern ein abrupter Übergang zwischen ZTO und Ag zu erkennen. Offensichtlich ist der Silberfilm in der ZAZ-Struktur kontinuierlich und geschlossen, was im Einklang steht mit den Ergebnissen des Schichtwiderstands von ZAZ (Abbildung 6.2). In der Vergrößerung (Abbildung 6.4 b) ist außerdem zu erkennen, dass ZTO amorph und Silber polykristallin abgeschieden werden. Zur Verdeutlichung der Kristallstruktur sind in den Silberfilm Rechtecke entlang der Kristallebene eingefügt. Zwischen den Kristalliten sind deutlich Einschnürungen, mit großer Wahrscheinlichkeit Korngrenzen, zu sehen.

6.1.3. Stabilitätsuntersuchung der ZAZ-Elektrode

Abbildung 6.5 zeigt eine TEM Aufnahme einer ZA-Struktur, abgeschieden auf einem Siliziumsubstrat, nach 500 h Lagerung an Luft. Die nominellen Schichtdicken waren 60 nm für ZTO und 6 nm für Ag, also vergleichbar zur ZAZ-Struktur aus Abbildung 6.4. Das Silber liegt in diesem Fall nicht als kontinuierlicher Film vor, sondern ist agglomeriert und separiert in einzelne Inseln. Der Unterschied zwischen den beiden Silberstrukturen könnte demnach an der Auslagerung des Silbers und der Migration/Oberflächendiffusion des Ag von einem

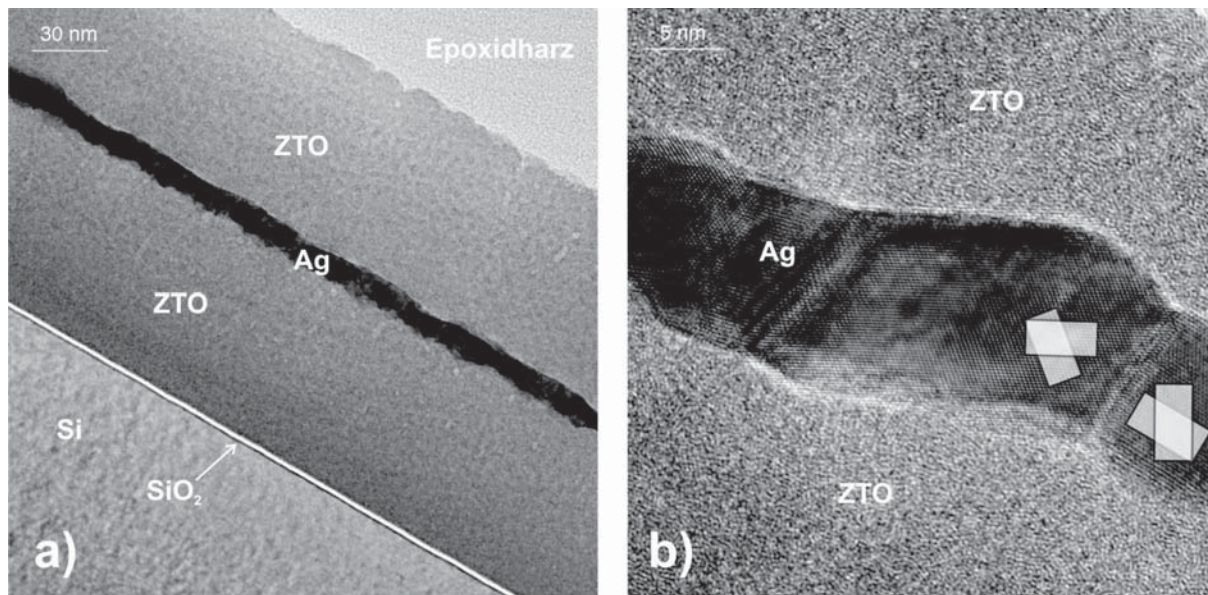


Abbildung 6.4.: a) TEM-Querschnitts-Aufnahme einer ZAZ (60/6/60 nm) Struktur auf Siliziumsubstrat. b) Höhere Auflösung derselben Struktur mit Einschnürungen in der Silberschicht.

zunächst kontinuierlichen Film wie in Abbildung 6.4 zu der separierten Struktur wie in Abbildung 6.5 liegen. Eine andere Möglichkeit wäre die Abscheidung des Ag in agglomerierter Struktur, die durch den Prozess der zweiten ZTO-Schicht in einen kontinuierlichen Film übergeht.

Um eine der Thesen zu verifizieren, wurden Schichtwiderstandsmessungen an unterschiedlichen Schichtstrukturen direkt nach der Herstellung und nach mehrtägiger Auslagerung vorgenommen (Tabelle 6.2). Die Messungen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um Veränderungen des Widerstands durch Oxidation der Schichtmaterialien auszuschließen. Die ZAZ- und ZA-Strukturen zeigten direkt nach der Herstellung bei $t = 0$ h ähnliche Werte für R_s , demnach beeinflusst der Prozess der zweiten ZTO-Schicht die Silberschicht nicht (oder nur in geringem Maße). Der Schichtwiderstand der ZAZ-Struktur vollzog nach 480 Stunden keine Veränderung im Gegensatz zum R_s der ZA-Struktur, der sich während der Auslagerung um drei Größenordnungen erhöht hat. Demzufolge ist die Formation von Silberagglomeraten bei ZA-Strukturen zurückzuführen auf eine langsame Migration/Oberflächendiffusion von Silber, die den nach der Herstellung kontinuierlichen, leitfähigen Silberfilm mit der Zeit umwandelt in die separierten Silberbereiche. Infolgedessen steigt der Filmwiderstand der dünnen Ag-Schicht stark an. In der ZAZ-Struktur hingegen unterdrückt die zweite ZTO-Schicht auf dem Silber die Diffusion des Silbers, denn eine zeitliche Änderung des Schichtwiderstands wurde für ZAZ nicht festgestellt.

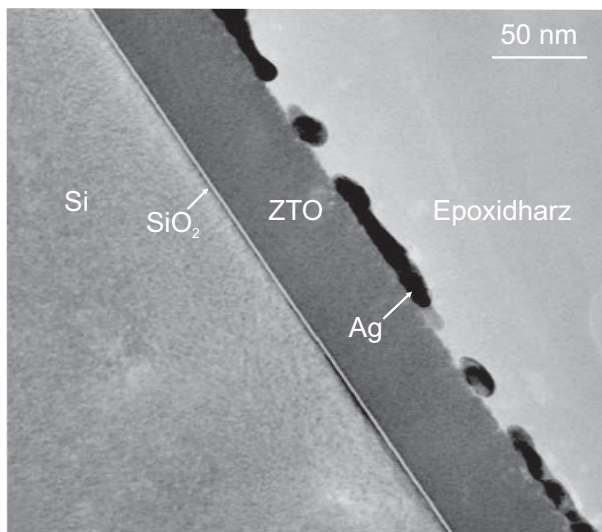


Abbildung 6.5.: TEM-Querschnitts-Aufnahme einer ZA-Struktur, abgeschieden auf einem Siliziumsubstrat, nach 500 Stunden Lagerung an Luft. Nominelle Schichtdicken sind für ZTO 60 nm und für Silber 6 nm.

Bei Austausch der beiden ZTO-Schichten durch thermisch aufgedampfte MoO_3 -Schichten ist der Widerstand für $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ (MAM) mit $580 \Omega/\text{sq}$ signifikant höher. Wenn die obere Schicht dieser Struktur aus ZTO besteht (MAZ), ist der Widerstand mit $150 \Omega/\text{sq}$ etwas geringer, liegt jedoch eine Größenordnung über dem Wert von ZAZ ($11 \Omega/\text{sq}$). Eine Änderung des Schichtwiderstands mit der Zeit wurde für MAM nicht festgestellt, demnach scheint MoO_3 die Diffusion des Silbers ebenso zu unterdrücken wie ZTO. Die gemessenen MAZ- und MAM-Strukturen befinden sich offenbar nahe an der Perkolationschwelle der Ag-Schicht, wodurch hier zwei mögliche Effekte einen Einfluss auf R_s besitzen. Der Unterschied in R_s von MAM zu MAZ könnte durch einen Transport der Ladungsträger zwischen separierten Ag-Bereichen über die Oxide und dadurch einen leichteren Elektronentransfer von Ag in ZTO erklärt werden, weil die Fermi-niveaus von ZTO und Ag auf einem ähnlichen Niveau verlaufen [269]. Eine weitere Möglichkeit für die Erklärung des geringeren R_s ist ein Einfluss durch den Sputterprozess, der möglicherweise die Ag-Bereiche durch den Partikel-

Tabelle 6.2.: Messungen des Schichtwiderstands R_s in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Schichtstrukturen (ZTO/Ag (ZA), ZTO/Ag/ZTO (ZAZ), $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ (MAM), $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{ZTO}$ (MAZ)).

Struktur	ZA		ZAZ		MAM		MAZ	
Zeit [Stunden]	0	480	0	480	0	432	0	432
R_s [Ω/sq]	12,2	20k	11,7	10,9	580	550	150	138

beschuss näher zueinander bringt. Der größere Einflussparameter auf den Widerstand der Struktur bzw. der Ag-Schicht ist jedoch offensichtlich das Oxid unterhalb des prozessierten Silbers, welches durch die Oberflächenbeschaffenheit und -spannung bestimmt, ab welcher Ag-Dicke sich ein kontinuierlicher Film ausbildet.

Um vergleichbare Werte für den Schichtwiderstand wie die ZA-Struktur ($t = 0$ h) mit 6 nm Silberschichtdicke zu erhalten, muss die Silberschichtdicke in der MAM-Struktur 8 – 10 nm betragen (vgl. Tabelle 6.3). In Berichten über organische Bauteile mit Mehrschichtelektroden, bestehend aus Übergangsmetalloxiden wie MoO_3 [275], aber auch V_2O_5 [276], werden Silberschichtdicken $d_{\text{Ag}} > 10 \text{ nm}$ verwendet. Damit ist für die Abscheidung von sehr dünnen, kontinuierlichen und somit leitfähigen Silberschichten zur Einbettung in transparente Elektrodenstrukturen die Verwendung von ZTO essentiell.

Die Änderung des Schichtwiderstands als Funktion der Zeit mit beschleunigten Alterungsbedingungen ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Für die Untersuchung wurden eine ZAZ- und eine ITO-Elektrode hergestellt, direkt nach Herstellung gemessen und anschließend im Klimaschrank bei 50 °C und 80 % relativer Feuchte ausgelagert. Zu beachten ist, dass die Proben für die Messung jeweils aus dem Klimaschrank herausgenommen wurden.

Während sich die elektrischen Eigenschaften von ITO nicht änderten, stieg der zunächst geringere Widerstand der ZAZ-Elektrode mit der Auslagerungsdauer signifikant an. Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse hinsichtlich des Ladungstransportmechanismus in der ZAZ-Elektrode wird die Verschlechterung der Leitfähigkeit ursächlich dem Silberfilm im ZAZ zuerkannt. Es ist denkbar, dass die erhöhte Temperatur über den langen Zeitraum im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Tabelle 6.2 doch zu einer Diffusion des Silbers auch in der ZAZ-Struktur geführt hat und sich damit agglomerierte Bereiche gebildet haben. Ferner könnte auch eine Diffusion von Ag in die ZTO-Schichten stattfinden, die zu Diskontinuitäten im Silberfilm führt und damit die Leitfähigkeit verringert. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Silberschicht partiell zu Silberoxid reagiert und damit der Schichtwiderstand ansteigt. Für eine detailliertere Untersuchung könnten ZAZ-Strukturen bei erhöhter Temperatur in Stickstoff- im Vergleich zu Sauerstoffatmosphäre ausgelagert werden. Auch Versuche bei

Tabelle 6.3.: Messungen des Schichtwiderstands R_s in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene MoO_3 (10 nm)/Ag-Strukturen mit variierender Silberschichtdicke.

MoO ₃ /Ag (x) nm	Ag (6)		Ag (8)		Ag (10)		Ag (12)	
Zeit [Stunden]	0	192	0	192	0	192	0	192
R_s [Ω/sq]	170M	-	22	39	2,5	2,8	1,6	1,6

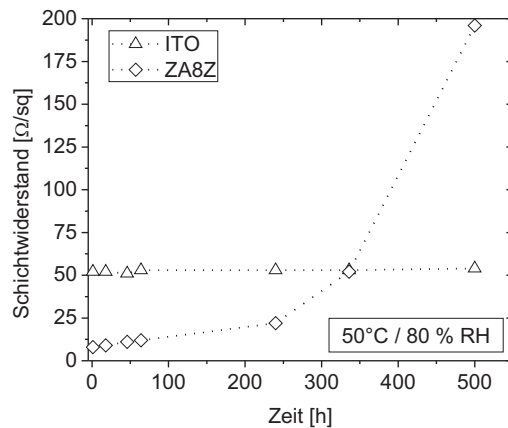


Abbildung 6.6.: Zeitliche Änderung des Schichtwiderstands einer ZAZ-Elektrode (20/8/39 nm) im Vergleich zu einer ITO-Elektrode (90 nm) bei Auslagerung im Klimaschrank (50 °C, 80 % RH).

geringer und hoher Luftfeuchte sowie TEM Untersuchungen könnten Aufschluss über die Ursache der Eigenschaftsänderung der ZAZ-Elektrode erbringen.

6.1.4. Optische Eigenschaften

Abbildung 6.7 a) zeigt die Transmission im VIS-Spektralbereich für eine dünne Silberschicht (10 nm) und eine ZAZ-Struktur (39/8/39 nm), die jeweils auf ein Glassubstrat abgeschieden wurden. Die dünne Silberschicht hat aufgrund von Absorption und insbesondere Reflexion nur eine geringe Transmission T_{VIS} von ungefähr 25 %. Wird eine dünne Silberschicht hingegen zwischen zwei ZTO-Schichten gesetzt, erhöht sich die Transmission breitbandig auf bis zu 83 %.

Diese hohe Transmission ist zurückzuführen auf Interferenzeffekte, d.h. es existiert konstruktive Interferenz der eingestrahnten Lichtwellen auf der Rückseite des Schichtstapels und eine destruktive Interferenz in Richtung der eingestrahnten Welle [277]. Dabei spielt neben der Grenzfläche ZTO/Ag bzw. Ag/ZTO auch die Grenzfläche von Glas/ZTO und ZTO/Luft eine Rolle für die Überlagerung der Wellen. Durch den großen Unterschied der Indizes zwischen ZTO mit einem Index $n \approx 2$ und Ag mit $n \approx 0,1$ geschieht zudem ein Phasensprung von π der reflektierten Welle an der ZTO/Ag Grenzfläche. Die Gesamttransmission und -reflexion der Struktur beruht auf konstruktiver und destruktiver Interferenz, und die Transmissionswerte der Experimente konnten durch optische Simulation mit SETFOS™, das auf der Transfermatrix-Methode beruht, nachvollzogen werden.

Bei Änderung der ZTO-Schichtdicke ändern sich die Transmissionseigenschaften der ZAZ-Struktur (Abbildung 6.7 b). Bei Erhöhung der ZTO-Schichtdicke verschiebt sich das Transmissionsmaximum zu höheren Wellenlängen. Dadurch wird deutlich, dass die optischen Ei-

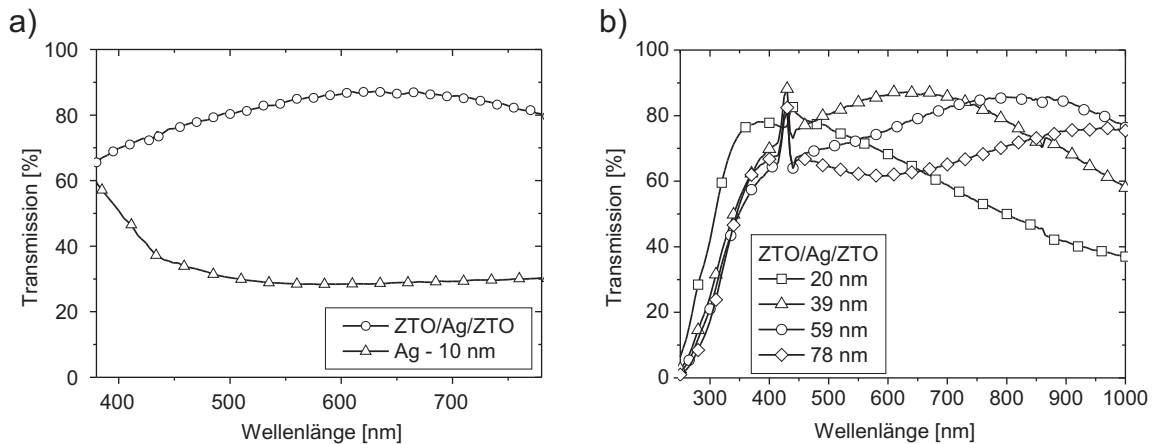


Abbildung 6.7.: a) Optische Transmission einer ZAZ (20/8/39 nm) Elektrode im Vergleich zu einer reinen Silberschicht (10 nm). b) Optische Transmission verschiedener ZAZ-Elektrodenstrukturen mit unterschiedlicher ZTO-Schichtdicke. Die Silber-Schichtdicke ist konstant 8 nm, und die untere ZTO-Schicht ist konstant 20 nm.

genschaften der ZAZ-Struktur durch Änderung der ZTO-Schichtdicke für das jeweilige organische Bauteil angepasst werden können (die Anpassung muss zweifellos unter Berücksichtigung des gesamten Bauteils erfolgen).

Um verschiedene transparente Kontaktschichten auf Basis der optischen und elektrischen Eigenschaften vergleichbar zu machen, wird in Tabelle 6.4 ein Bewertungsfaktor Φ_{TC} nach Haake *et al.* genutzt [278]. Für diesen Faktor gilt $\Phi_{TC} = T^{10}/R_s$, wobei T die optische Transmission bei 550 nm und R_s der Schichtwiderstand ist. Für die ZAZ-Struktur 20/8/40 nm wird ein maximaler Wert für den Bewertungsfaktor bzw. Gütefaktor von $\Phi_{TC} = 2,0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ erzielt. Damit wird ein deutlich höherer Wert als für ITO ($2,4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$) erreicht, was in erster Linie auf den substanziell besseren Schichtwiderstand zurückzuführen ist. Analog zu ZTO wurde ITO bei Raumtemperatur ohne thermische Nachbehandlung abgeschieden. Aufgeführt sind auch die Werte für kommerziell erhältliches ITO, die aufgrund der Temperbehandlung besser sind als für ITO (RT). Mit $2,2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ ist kommerziell erhältliches ITO aufgrund der höheren Transmission vergleichbar mit ZAZ (20/8/40 nm), das einen geringeren Schichtwiderstand aufweist. In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse einiger ZAZ-Strukturen zusammengefasst.

Tabelle 6.4.: Schichtwiderstand R_s , Bewertungsfaktor Φ_{TC} und mittlere Transmission im VIS-Bereich T_{VIS} für verschiedene symmetrische und asymmetrische ZAZ-Strukturen mit unterschiedlicher ZTO- und Ag-Schichtdicke.

ZTO/Ag/ZTO [nm]	R_s [Ω /sq]	Φ_{TC} [Ω^{-1}]	T_{VIS} 380–780 nm [%]
20/8/20	10	$3,7 \cdot 10^{-4}$	68
39/8/39	8,9	$8,3 \cdot 10^{-3}$	73
20/10/20	5,3	$7,0 \cdot 10^{-3}$	67
39/10/39	5,7	$1,1 \cdot 10^{-2}$	71
20/8/40	8,8	$2,0 \cdot 10^{-2}$	82
20/8/59	8,8	$4,6 \cdot 10^{-3}$	75
ITO (RT) - 60 nm	83,3	$2,4 \cdot 10^{-3}$	85
ITO (Merck) - 140 nm	14	$2,2 \cdot 10^{-2}$	89

6.2. ZAZ als Grundelektrode in invertierten Solarzellen

Die vorteilhaften Eigenschaften von ZAZ hinsichtlich Leitfähigkeit und Transmission und die Eignung als transparenter Kontakt sind in Kapitel 6.1 gezeigt worden. In diesem Kapitel wird die ZAZ-Elektrode als Grundelektrode in invertierte organische Solarzellen integriert. In Abbildung 6.8 ist der hier untersuchte Zellaufbau mit vier unterschiedlichen Varianten der Grundelektrode schematisch dargestellt. Invertierte Solarzellen mit ZAZ oder ITO werden mit und ohne Elektronentransportschicht Titanoxid verglichen. Dafür werden Messungen mit Bestrahlung bei unterschiedlicher Wellenlänge und Beleuchtungsdauer durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde eine ZAZ-Mehrschichtelektrodenstruktur mit ZTO/Ag/ZTO (20/10/40 nm) gewählt, wobei die Struktur für die Anwendung in invertierten Zellen nicht optisch simuliert und optimiert ist. Zu dem Zeitpunkt der Untersuchungen standen noch keine n- und k-Werte für ZTO und dünne Silberschichten, eingebettet in ZTO, zur Verfügung.

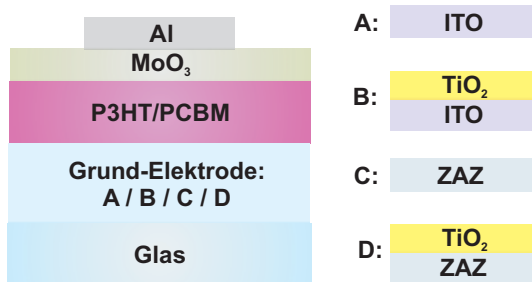


Abbildung 6.8.: Aufbau der in dieser Studie untersuchten Solarzellen mit den vier unterschiedlichen Grundelektroden.

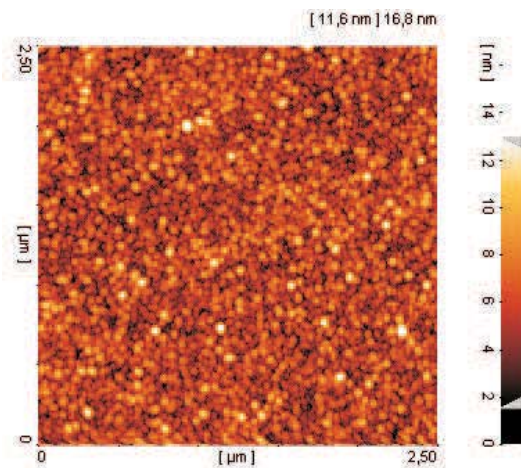


Abbildung 6.9.: AFM-Aufnahme der Oberfläche der oberen ZTO-Schicht einer ZAZ-Elektrode (ZAZ: 20 nm/10 nm/40 nm).

In Abbildung 6.9 ist die AFM-Aufnahme einer ZAZ-Elektrode bzw. der oberen ZTO-Schicht gezeigt. Aus dieser Aufnahme wurde eine quadratische Rauheit (engl.: **r**oute **m**ean **s**quare, RMS) von 1,8 nm für ZTO bestimmt.

6.2.1. Elektronische Eigenschaften von ZAZ

In Abbildung 6.10 ist der Verlauf der Austrittsarbeit über der Dicke der Mehrschichtelektrode auf ITO dargestellt. Die Abscheidung und Messung der Schichten erfolgte in einem UHV-System auf einem ITO-Substrat, welches zuvor einem Sauerstoff-Plasma-Prozess ausgesetzt wurde. Die gemessene Austrittsarbeit von Silber ist mit 4,1 - 4,15 eV im Vergleich zu Literaturwerten für polykristalline Silberschichten, die um 4,3 eV liegen, etwas geringer [279–282]. Allerdings wurde für Ag(110) auch schon 4,14 eV bzw. für Ag(100) 4,22 eV gemessen [283]. Die ZTO-Schicht hat eine Austrittsarbeit von ca. 4,3 eV, die sich schon nach

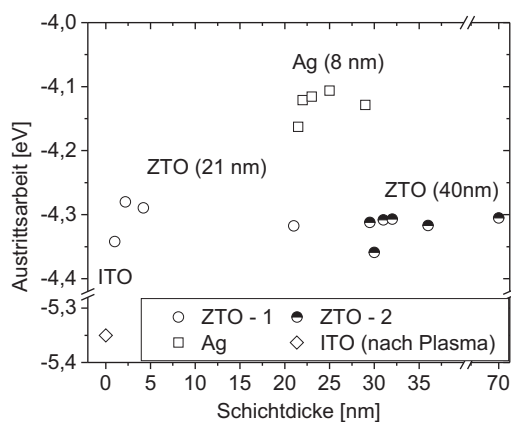


Abbildung 6.10.: Verlauf der Austrittsarbeit einer ZTO/Ag/ZTO-Elektrode auf ITO-Substrat, bestimmt durch Kelvin-Sonden-Messungen.

0,5 nm auf ITO oder auf Ag einstellt, was für eine hohe Ladungsträgerdichte im ZTO spricht. Die Austrittsarbeit von ZTO ist damit in der gleichen Größenordnung wie Titanoxid (vgl. Kapitel 4) oder Zinkoxid. Minami hingegen berichtet von einer Austrittsarbeit von 5,3 eV für ZTO-Schichten, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden [284]. Es existieren jedoch auch Belege für eine Austrittsarbeit von 4,3 - 4,5 eV für ZTO-Schichten, hergestellt aus Lösung [285, 286]. Vermutlich ist der Sauerstoffanteil des hier untersuchten ZTO gering, denn durch Sauerstoffplasmabehandlung konnte die Austrittsarbeit des verwendeten ZTO auf einen Wert von 5,15 eV geändert werden. Bei der Integration der ZAZ-Elektrode in invertierte Solarzellen wurde indessen keine Plasmabehandlung durchgeführt.

Relevanter hingegen ist das Verhalten bei UV-Bestrahlung, denn in den Solarzellen wird die ZAZ-Elektrode mit UV-Licht als Anteil des Sonnenspektrums bestrahlt. In Tabelle 6.5 ist die Austrittsarbeit von ZTO, ITO und TiO_2 vor und nach UV-Bestrahlung im UHV-System gezeigt. Während sich ITO und besonders signifikant TiO_2 durch UV-Bestrahlung ändern, bleibt die Austrittsarbeit von ZAZ innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 0,05$ eV nahezu unverändert bei 4,3 eV.

Tabelle 6.5.: Ergebnisse der Kelvin-Sonden-Messung von TiO_2 und ZAZ vor und nach UV-Exposition.

	Austrittsarbeit [eV]		
	zu Beginn	nach 60 min UV-Exposition	Änderung der WF
ITO	-4,70	-4,50	+0,20
TiO_2	-4,39	-4,14	+0,25
ZTO/Ag/ZTO	-4,31	-4,25	+0,06

6.2.2. Kennwerte invertierter Zellen mit ZAZ-Grundelektrode

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, kann die UV-Bestrahlung die elektronischen Eigenschaften einiger Grenzflächen verändern. Deshalb sind die ersten Messungen von Zellproben unter Ausschluss von UV-Licht realisiert worden. In Abbildung 6.11 werden die Kennlinien von Solarzellen, aufgebaut auf vier unterschiedliche Grundelektroden, wie in Abbildung 6.8 veranschaulicht, bei Beleuchtung mit grünen LED ($\lambda = 525$ nm, 4 mW/cm²) dargestellt. Die Messungen wurden an invertierten Zellen direkt nach der Herstellung durchgeführt. Unabhängig von der darunterliegenden Elektrode zeigen Zellen mit TiO_2 -Zwischenschicht ($d_{\text{TiO}_2} = 10$ nm) das in Kapitel 4 diskutierte Verhalten mit ausgeprägtem S-förmigen Kenn-

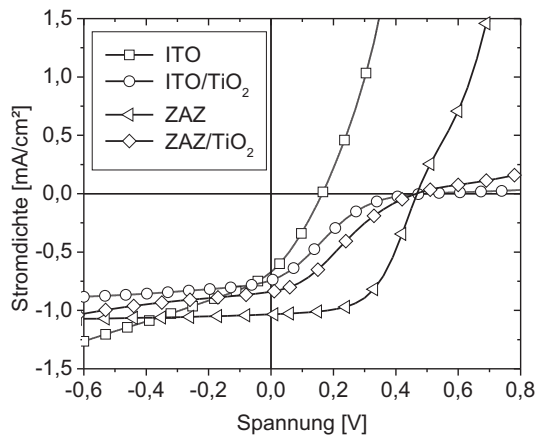


Abbildung 6.11.: Kennlinien von invertierten Solarzellen mit unterschiedlicher Grundelektrodenarchitektur (vgl. Abbildung 6.8) unter Beleuchtung von grünen LED.

linienverlauf, der auf die gestörte Extraktion von Elektronen an der $\text{TiO}_2/\text{P3HT:PCBM}$ Grenzfläche zurückzuführen ist. Invertierte Zellen mit reinem ITO-Kontakt besitzen eine geringe Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte. Ursächlich dafür ist die hohe Austrittsarbeit von ITO, die nicht geeignet ist für eine effiziente Elektronenextraktion in invertierten Solarzellen, wie auch in Kapitel 4 diskutiert [287]. Dagegen zeigen Solarzellen mit ZAZ-Elektrode und ohne weitere Zwischenschicht den hinsichtlich der photovoltaischen Eigenschaften der Zelle besten Kennlinienverlauf und keine S-förmige Charakteristik. Folglich besitzt ZAZ geeignete Elektronenniveaus, um in invertierten Solarzellen Elektronen effizient zu extrahieren. Das steht im Einklang zu der gemessenen Austrittsarbeit für ZTO von 4,3 eV nach der Herstellung (vgl. 6.2.1), die potentiell geeignet erscheint für eine effiziente Elektronenextraktion an der Grenzfläche zu P3HT:PCBM. ZAZ fungiert somit als Elektrode und zusätzlich als effektive Extraktionsschicht für Elektronen. In Abbildung 6.12 ist die zeitliche Entwicklung des Füllfaktors (normiert auf den jeweiligen Maximalwert zwischen 52 % und 62 %) für die vier unterschiedlichen invertierten Zellen bei Bestrahlung durch den Solarsimulator bei 10 mW/cm^2 mit AM1.5G Filter, in diesem Fall also mit UV-Anteil, dargestellt. Zellen mit TiO_2 -Schicht zwischen Elektrode und P3HT:PCBM beginnen mit kleinen Werten für den Füllfaktor, der dann mit der Dauer der Bestrahlung ansteigt. Diese zeitliche Entwicklung ist auf das in Kapitel 4 besprochene transiente Verhalten zurückzuführen. Zellen mit reiner ITO-Elektrode verzeichnen ebenso einen (geringeren) Anstieg des Füllfaktors während der Bestrahlung. Dies könnte ebenfalls an einer Absenkung der Austrittsarbeit liegen (vgl. Tabelle 6.5). Ein weiterer Grund könnte auch die Änderung der Oberflächenzusammensetzung in der P3HT:PCBM-Schicht während der Bestrahlung sein. Wang *et al.* vermuten eine für invertierte Zellen positive Anreicherung der P3HT:PCBM-Oberfläche mit

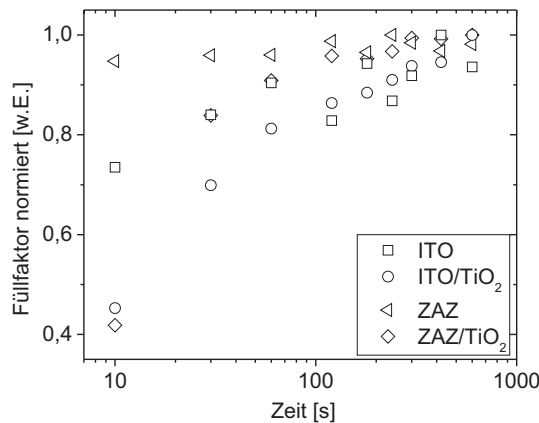


Abbildung 6.12.: Zeitliche Entwicklung des Füllfaktors (normiert) der Zellen mit unterschiedlichen Grundelektroden während der Bestrahlung mit 10 mW/cm^2 .

P3HT während der Bestrahlung, die die Extraktion von Ladungsträgern erleichtert und damit die Zelleigenschaften irreversibel beeinflusst [288].

Im Gegensatz zu dem Füllfaktor der anderen Zellen ändert sich der Füllfaktor von invertierten Zellen mit ZAZ-Elektrode während der Bestrahlung nicht und ist von Anfang an hoch. Dies korreliert mit den Messungen der Austrittsarbeit, die für ZAZ bzw. ZTO während UV-Bestrahlung konstant bleibt (vgl. 6.2.1) und impliziert, dass eine Wechselwirkung mit Sauerstoff wie bei den Zellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht eine untergeordnete Rolle spielt. Demnach kann bei Verwendung von ZAZ-Elektroden in invertierten organischen Solarzellen das transiente Verhalten durch einen zudem vereinfachten Zellaufbau umgangen werden.

Eine essentielle Fragestellung ist die Effizienz der Zellen mit ZAZ-Elektrode unter Beleuchtung mit AM 1,5 G im Vergleich zu Zellen mit ITO-Elektrode. In Abbildung 6.13 sind die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der vier unterschiedlichen invertierten Zellen (wie in Abbildung 6.8) unter AM 1,5 G Beleuchtung mit 100 mW/cm^2 dargestellt. Die Messungen entstanden nach fünfminütiger Bestrahlung, um das Einschwingen der Zellen mit TiO_2 -Extraktionsschicht sicherzustellen. Die Kennwerte sind in Tabelle 6.6 aufgeführt. Die Effizienz ist, abgesehen von der Zelle mit ausschließlich ITO-Elektrode, bei allen Zellen ähnlich, wobei es dennoch Unterschiede gibt. Die Kurzschlussstromdichte ist bei Zellen mit ITO/TiO_2 größer als bei Zellen mit ZAZ/TiO_2 , vermutlich aufgrund der höheren Transmission der ITO-Elektrode. Beim Vergleich der Zellen mit ZAZ-Elektrode mit und ohne TiO_2 -Schicht wird eine bessere Diodencharakteristik mit höherem Füllfaktor für die Zellen mit Titanoxidschicht deutlich. Dies ist auf die Barriere für Defektelektronen durch die Integration von TiO_2 zurückzuführen. Die Kurzschlussstromdichte ist jedoch geringer, was sich durch die Absorption und/oder den intrinsischen Widerstand der zusätzlichen TiO_2 -Schicht erklären lässt.

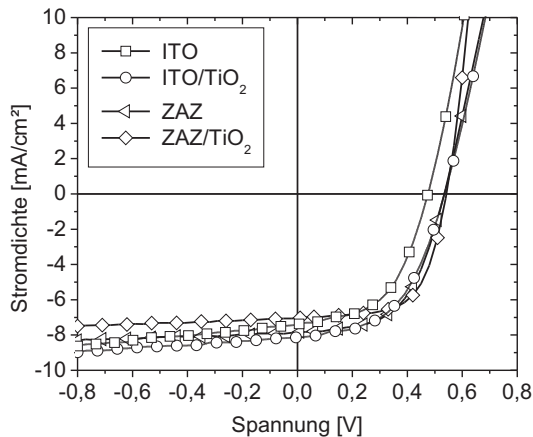


Abbildung 6.13.: Stromdichte-Spannung-Kennlinien der invertierten Solarzellen mit unterschiedlicher Grundelektrodenstruktur bei Beleuchtung mit AM 1,5 G (100 mW/cm^2).

6.2.3. Diskussion

Die Integration der ZAZ-Elektrode in invertierten Zellen löst einige Herausforderungen, die bei Verwendung von ITO bestehen. Aufgrund der niedrigen Temperaturen bei der Herstellung (Raumtemperatur), der Amorphizität und dessen geringer Rauheit, ist die ZAZ-Elektrode prädestiniert für eine großflächige Abscheidung auf Foliensubstraten für die organische Optoelektronik. Im Gegensatz zu ITO hat ZAZ darüber hinaus passende elektronische Eigenschaften, die es ermöglichen, invertierte Zellen ohne zusätzliche Elektronentransportschicht zwischen P3HT:PCBM und Elektrode zu realisieren. Damit kann das transiente Verhalten, das bei invertierten Solarzellen mit Titanoxid- oder Zinkoxid-Zwischenschicht auftritt (vgl. Kapitel 4), ausgeschlossen werden [171]. Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen könnte ein kosteneffizienterer Produktionsprozess durch Vereinfachung des Zellaufbaus ohne Elektron-Extraktionsschicht umgesetzt werden.

Tabelle 6.6.: Typische Kennwerte invertierter Solarzellen bei Verwendung verschiedener Grundelektroden

Grund Elektrodenaufbau	V_{oc} [V]	FF [%]	I_{sc} [mA/cm ²]	η [%]
ITO	0,46	52	7,4	1,8
ITO/TiO ₂	0,54	52	8,1	2,3
ZAZ	0,53	55	7,8	2,3
ZAZ/TiO ₂	0,54	63	7,0	2,4



6.3. ZAZ als Deckkontakt in semitransparenten Solarzellen

Neben den optischen und elektrischen Eigenschaften von ZAZ (vgl. Kapitel 6.1) ist besonders die Möglichkeit, diese Eigenschaften durch Prozesse bei Raumtemperatur ohne thermische Nachbehandlung zu erzielen, der Grund, weshalb sich die ZAZ-Elektrode als Applikation auf organischen Bauteilen anbietet. In Abbildung 6.14 ist der verwendete Zellaufbau mit invertierter Schichtstruktur und ZAZ als Deckkontakt dargestellt. Aufgrund des ZTO-Sputterprozesses wird, wie in Kapitel 5 diskutiert, eine Schutzschicht zwischen P3HT:PCBM und oberem Kontakt benötigt und hier wieder mittels MoO_3 umgesetzt.

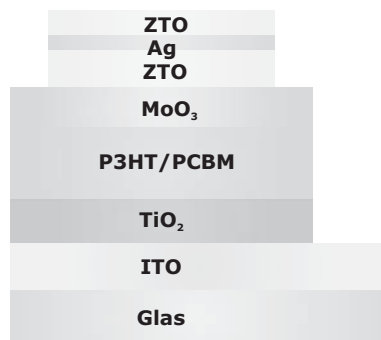


Abbildung 6.14.: Aufbau der semitransparenten Solarzellen mit ZAZ als Deck-Elektrode.

6.3.1. Deposition von ZAZ als Deckelektrode

Abbildung 6.15 zeigt Stromdichte-Spannungs-Kennlinien semitransparenter Zellen mit ZAZ als oberem Kontakt. Die MoO_3 -Schichtdicke in den beiden Zellen ist 20 nm bzw. 40 nm. Für Zellen mit 20 nm MoO_3 ergeben sich analog zu Kapitel 5.2 Kennlinien mit geringerem Füllfaktor, geringerer Kurzschlussstromdichte und höherem Serienwiderstand. Zellen mit 40 nm MoO_3 -Schicht erreichen hingegen Werte für den Füllfaktor und Serienwiderstand, die vergleichbar sind mit invertierten Zellen mit Metallkontakt. Offensichtlich ist auch beim ZTO-Prozess eine Schichtdicke von 40 nm für die Schutzschicht MoO_3 notwendig, um semitransparente Solarzellen mit ZAZ-Kontakt zu realisieren.

Der Grund dafür wird in Abbildung 6.16 ersichtlich. Gezeigt wird eine TEM-Querschnittsaufnahme einer ZTO-Schicht auf MoO_3 , abgeschieden auf einem Siliziumsubstrat. Die dazugehörigen Beugungsbilder von ZTO, MoO_3 und Si, bestimmt durch Schnelle-Fourier-Transformation, liefern eine Aussage über den amorphen Charakter der Zink-Zinn-Oxid- und Molybdänoxidschicht, während Si kristallin vorliegt. Abgeschieden auf MoO_3 ist die ZTO-Schicht demnach ebenso amorph wie auf Glas (vgl. Abbildung 6.4), was auf die Homogenität

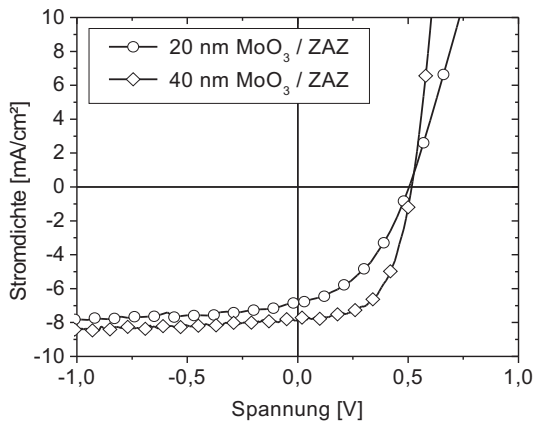


Abbildung 6.15.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien semitransparenter Solarzellen mit unterschiedlicher MoO₃-Schichtdicke bei Beleuchtung mit AM 1,5 G (100 mW/cm²).

einer ZAZ-Elektrode einen positiven Einfluss hat. Die amorphe Struktur des thermisch verdampften MoO₃ ist vergleichbar zu gesputterten MoO₃-Schichten [289].

In der Vergrößerung der TEM-Aufnahme ist erkennbar, dass die Grenzfläche zwischen MoO₃ und ZTO nicht abrupt ist, sondern ein Übergangsbereich existiert. Der Bereich ist eine Mischung aus ZTO und MoO₃, die auf die hochenergetischen ZTO-Partikel während der Kathodenzerstäubung zurückzuführen ist. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer Schutzschicht auf den organischen Funktionsschichten vor Sputterschäden, wie in Kapitel 5.2 durch Verwendung einer MoO₃-Schicht mit einer Mindestdicke von 40 nm gezeigt [249].

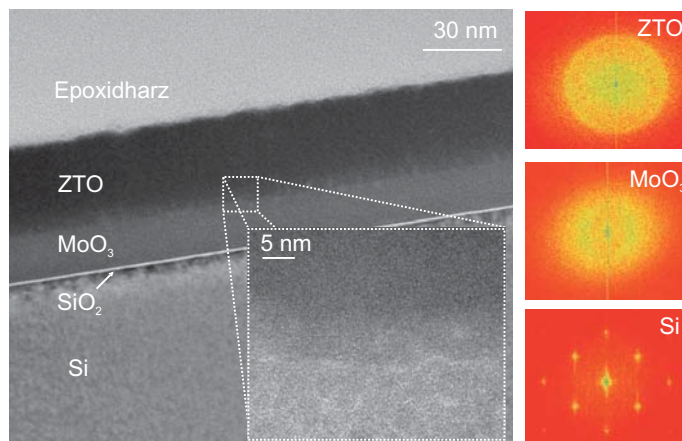


Abbildung 6.16.: TEM-Querschnitts-Aufnahme von ZTO, abgeschieden auf MoO₃ (Si-Substrat) sowie Beugungsbilder von ZTO, MoO₃ und SiO₂ (durch Schnelle-Fourier-Transformation). Vergrößerung: Übergangsbereich zwischen ZTO und MoO₃.

6.3.2. Vergleich von ITO und ZAZ als Deckkontakt in semitransparenten Zellen

Semitransparente Zellen mit ITO (90 nm) und ZAZ als obere Elektrode werden im Folgenden vergleichend untersucht. Hierfür wurden insbesondere Zellen mit unterschiedlicher

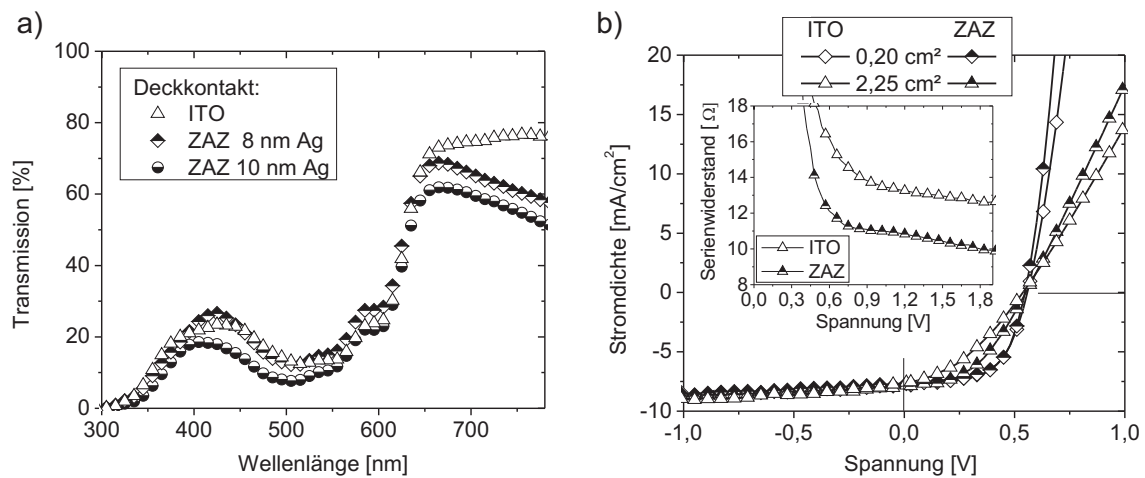


Abbildung 6.17.: a) Transmission von invertierten semitransparenten Solarzellen mit unterschiedlichem Deckkontakt. b) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von semitransparenten Zellen zum Vergleich von ITO und ZAZ-Kontakt. Kleines Bild: Serienwiderstand der beiden Solarzellen, bestimmt aus dem J-V-Anstieg in Durchlassrichtung

Zellfläche gegenübergestellt. Oft werden Solarzellenproben mit sehr kleinen aktiven Flächen untersucht. Dies ist aufgrund der Materialeinsparung sinnvoll und häufig ausreichend, um grundlegende Fragestellungen zu beleuchten. Mit steigender Zellfläche vergrößert sich jedoch der Einfluss der geringer leitfähigen Elektrode auf die Zelleigenschaften [252]. Deshalb werden für diese Studie auch Zellen mit einer quadratischen Zellfläche von $2,25 \text{ cm}^2$ untersucht. In Abbildung 6.17 a) sind die Transmissionswerte für semitransparente Solarzellen mit ITO und ZAZ-Elektrode dargestellt. Eindeutig zu sehen ist hier die Absorptionscharakteristik der P3HT:PCBM-Schicht, die im grünen und blauen Bereich des VIS-Spektrums einen sehr hohen Absorptionskoeffizient aufweist. Bei Wellenlängen $\lambda > 600 \text{ nm}$ hingegen ist die Transmission signifikant größer. Zellen mit ITO als oberem Kontakt besitzen eine etwas höhere Transmission bei 650 nm mit 69% als Zellen mit ZAZ ($20/8/39 \text{ nm} - T_{650} = 67 \%$) und ZAZ ($20/10/39 \text{ nm} - T_{650} = 60 \%$). Die durchschnittliche Gesamttransmission im VIS-Bereich T_{VIS} ist hingegen für ITO und ZAZ (8 nm Ag) nahezu gleich mit 39% und 38% . Die Kennlinien semitransparenter Zellen für unterschiedliche Zellgrößen werden in Abbildung 6.17 b) vorgestellt. Bei kleinen Zellflächen ($0,2 \text{ cm}^2$) ist der Unterschied zwischen Zellen mit ITO oder ZAZ($20/8/39 \text{ nm}$) gering. Die Austrittsarbeit der oberen Elektrode scheint trotz des Unterschieds von ZTO ($4,3 \text{ eV}$) zu ITO ($4,7 \text{ eV}$) keine Rolle zu spielen, vermutlich aufgrund der darunterliegenden Molybdänoxidschicht. Schulze *et al.* zeigten anhand von

AZO und ITO-Elektroden in organischen Solarzellen, dass die Austrittsarbeit der Elektrode keinen Einfluss hat, wenn dotierte (organische) Transportschichten zwischen Elektrode und der aktiven Schicht integriert werden [290].

Die vorteilhaften Eigenschaften der ZAZ-Elektrode in semitransparenten Solarzellen werden bei größeren aktiven Flächen ($2,25 \text{ cm}^2$) sichtbar. Gegenüber Zellen mit ITO-Elektrode ist die Stromdichte im Durchlassbereich aufgrund des geringeren Serienwiderstands deutlich höher. Der Serienwiderstand, bestimmt aus dem Anstieg der Kennlinie in Durchlassrichtung von Zellen ($2,25 \text{ cm}^2$) mit ITO-Elektrode und ZAZ-Elektrode, ist im kleinen Bild von Abbildung 6.17 b) dargestellt. Der Widerstand für Zellen mit ZAZ ist geringer, was auf den geringeren Wert für den Schichtwiderstand zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 6.4). Durch den Serienwiderstand wird der Füllfaktor maßgeblich beeinflusst [291].

Durch die Verwendung der ZAZ-Elektrode wird der drastische Abfall des Füllfaktors bzw. der Effizienz, der bei Verwendung von ITO als obere Elektrode auftritt (vgl. Kapitel 5.3), unterbunden. Mit der Integration der ZAZ-Elektrode in das Zelldesign semitransparenter, organischer Solarzellen können größere aktive Zellflächen bei gleichbleibend hoher Effizienz realisiert werden.

In Abbildung 6.18 ist ein Foto einer semitransparenten Solarzelle mit $2,25 \text{ cm}^2$ aktiver Fläche gezeigt. Für diese Zelle wurde ZAZ (8 nm Ag) als obere Elektrode verwendet. Der rote Farbeindruck ergibt sich aus der Absorptionscharakteristik der verwendeten P3HT:PCBM-Schicht.

Tabelle 6.7.: Typische Kennwerte semitransparenter Solarzellen bei Verwendung verschiedener Deckkontakte.

obere Elektrode	Zellfläche [cm^2]	V_{oc}	FF	J_{sc}	η	V_{oc}	FF	J_{sc}	η
		[V]	[%]	[mA/cm^2]	[%]	[V]	[%]	[mA/cm^2]	[%]
		Glasseite				Deckkontakt-Seite			
ITO	0,2	0,56	58	7,8	2,5	0,55	61	6,2	2,1
	0,8	0,56	54	7,8	2,3	0,55	57	6,2	2,0
	2,25	0,54	37	7,6	1,5	0,54	42	5,8	1,3
ZAZ	0,2	0,55	60	7,7	2,5	0,54	63	6,2	2,1
	0,8	0,55	61	7,9	2,6	0,55	62	6,4	2,2
	2,25	0,55	46	7,9	2,0	0,55	49	6,3	1,7
Al	0,2	0,55	56	8,5	2,5	–	–	–	–
	2,25	0,54	45	9,1	2,2	–	–	–	–

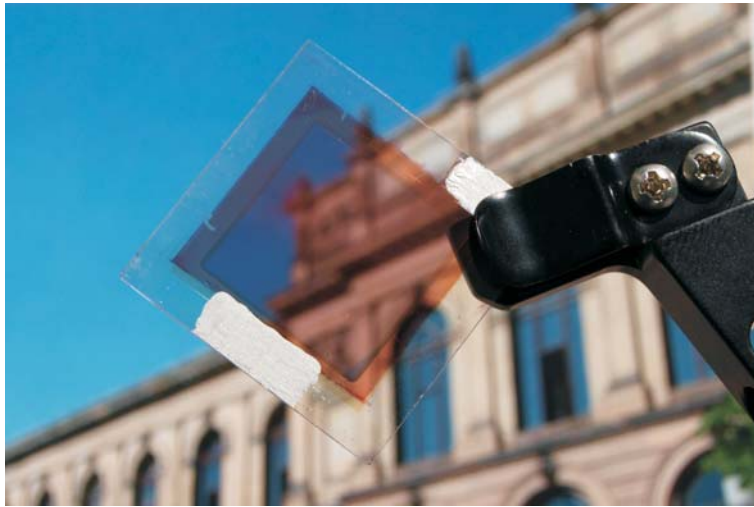


Abbildung 6.18.: Foto einer semitransparenten organischen Solarzelle mit ITO-Grund- und ZAZ-Deckkontakt.

Tabelle 6.7 fasst die Kennwerte für semitransparente Zellen mit unterschiedlicher Zellfläche zusammen. Generell ist die Effizienz bei Bestrahlung von der Substratseite höher. Dies liegt an der geringeren Absorption des ITO auf der Glasseite im Gegensatz zu den oberen Elektroden, die damit optische Verluste bedingen. Die untere ITO-Elektrode ist aufgrund der thermischen Nachbehandlung durch den Hersteller signifikant transparenter als die Elektroden auf den organischen Schichten.

Für kleine aktive Flächen sind die Kennwerte der semitransparenten Zellen mit ZAZ- und ITO-Kontakt ähnlich. Mit steigender Zellfläche sinkt die Effizienz. Besonders Zellen mit ITO als Deck-Elektrode haben eine 60 % geringere Effizienz im Vergleich der Zellen mit 2,25 cm² Fläche zu denen mit der kleinsten Fläche (0,2 cm²). Dagegen ist der Unterschied in der Effizienz bei den Zellen mit ZAZ-Deckkontakt mit 30 % deutlich geringer. Damit konnten semitransparente Zellen mit 2 % Effizienz und einer Fläche von über 2 cm² realisiert werden. Invertierte Zellen, die mit hochleitfähigem Silber (100 nm) als Deckkontakt beschichtet wurden, zeigten ebenfalls für große Flächen eine geringere Effizienz als für kleine Flächen. Dies ist auf den Füllfaktor zurückzuführen. Folglich erhöht die untere ITO-Elektrode bei größeren aktiven Flächen den Serienwiderstand der Zelle und besitzt einen negativen Einfluss auf die Kennwerte. Somit könnte sich der Austausch der ITO-Grundelektrode durch ZAZ positiv auswirken.

Semitransparente Zellen mit ZAZ als Grund- und Deck-Elektrode

Semitransparente Zellen mit ZAZ (20/10/40 nm) als Grund- und Deck-Elektrode wurden für Zellen mit 0,5 cm² und 2,25 cm² aktiver Fläche untersucht. In Tabelle 6.8 sind die Kennwerte dieser Zellen dargestellt. Generell sind die Kennwerte für Zellen mit kleiner und großer

Fläche ähnlich. Auch die Einstrahlrichtung spielt offensichtlich nur eine geringe Rolle, weil bei diesem Zellaufbau die optischen Verluste durch die Absorption der Elektroden nahezu gleich sind. Der Kurzschlussstrom dieser Zellen ist im Vergleich zu semitransparenten Zellen mit ITO-Grundelektrode jedoch geringer (vgl. Tabelle 6.7), was auf geringere Absorption der ITO-Elektrode zurückzuführen ist. Die Effizienz fällt auch bei einer Vergrößerung der Zellfläche um 400 % nicht ab, wahrscheinlich aufgrund des geringen Schichtwiderstands der ZAZ-Elektroden. Der Füllfaktor ist mit 50 % für Zellen mit einer Fläche von 2,25 cm² größer als bei opaken Zellen mit ITO-Grundkontakt (vgl. Tabelle 6.7). Folglich könnte eine Limitierung durch den ITO-Kontakt durch Verwendung von ZAZ umgangen werden.

In Abbildung 6.19 wird die Transmission verschiedener semitransparenter Solarzellen mit ZAZ als Deck-Elektrode verglichen. Gegenüber den Zellen mit ITO-Grundelektrode ist die Transmission für Zellen mit ZAZ als Grund- und Deck-Elektrode geringer. Der Aufbau der semitransparenten Solarzelle bzw. die Dicke der einzelnen Schichten und insbesondere die Elektrodenstruktur sind für diese Studien nicht optisch simuliert und optimiert worden, weil zu diesem Zeitpunkt der Untersuchung noch keine Simulationsdaten für sehr dünne Silberschichten zur Verfügung standen.

Es ist jedoch zu erwarten, dass durch eine flexible Anpassung der ZTO-Schichtdicken eine Erhöhung der T_{VIS} der Zelle erzielt werden kann.

6.3.3. Diskussion

Die Verwendung von ZAZ als Deckkontakt für semitransparente organische Solarzellen mit P3HT:PCBM als aktiver Funktionsschicht auf kleinen (0,2 cm²) und größeren (2,25 cm²) Zellflächen wurde untersucht und mit ITO als Elektrode verglichen. Für die Transmission ergaben sich für beide Zelltypen ähnliche Werte im Bereich von 40 % für T_{VIS} , ohne optische Simulation und Anpassung der Schichtdicken im Schichtstapel der Zelle. Zellen mit

Tabelle 6.8.: Typische Kennwerte semitransparenter Solarzellen bei Verwendung von ZAZ als Grund- und Deckkontakt.

Zellfläche [cm ²]	V_{oc}	FF	J_{sc}	η	V_{oc}	FF	J_{sc}	η
	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]	[V]	[%]	[mA/cm ²]	[%]
	Glasseite				Deckkontakt-Seite			
0,5	0,54	46	7,3	1,8	0,54	51	7,3	1,9
2,25	0,53	48	7,2	1,9	0,54	50	7,4	2,0

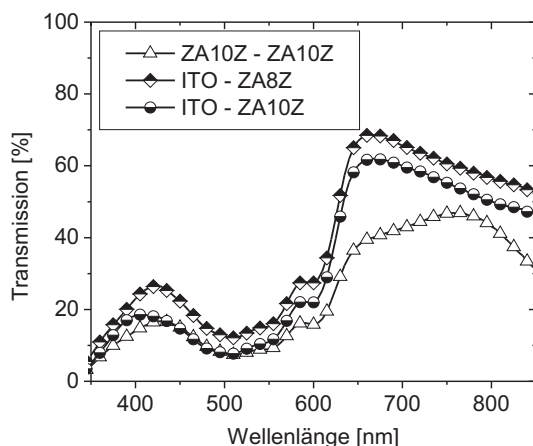


Abbildung 6.19.: Transmission von invertierten semitransparenten Solarzellen mit ZAZ als Grund- und Deck-Elektrode sowie von Zellen mit ITO-Grundelektrode und ZAZ-Deckkontakt.

kleinen ($0,2 \text{ cm}^2$) Zellflächen erzielten ähnliche Kennwerte, während die Zellen mit ZAZ-Deck-Elektrode für größere aktive Flächen eine 30 % höhere Effizienz aufwiesen. Damit ist die Nutzung von ZAZ in (semi-)transparenten organischen Bauteilen insbesondere für die Herstellung auf größerer Fläche geeignet.

Durch den Vergleich von Zellen mit ZAZ als Grund- und Deckkontakt und Zellen mit ITO-Grundkontakt konnte gezeigt werden, dass auch der ITO-Grundkontakt bei größeren Zellflächen den FF der Zellen verringert und die Verwendung von ZAZ mit geringerem Schichtwiderstand als ITO zur Verbesserung des FF beiträgt. Die Transmission der Zellen mit zwei ZAZ-Elektroden ist bislang noch geringer als für Zellen mit ITO-Elektrode. Für eine Erhöhung der Gesamttransmission könnte das optische Zusammenspiel der ZTO-Schichten der beiden ZAZ-Elektroden dahingehend angepasst werden, dass die Transmission im VIS-Bereich größer wird.

Die Eigenschaften der semitransparenten P3HT:PCBM-Zellen mit einer Transmission im roten Bereich des VIS-Spektrums sind für die Anwendung als funktionale, getönte Fensterscheibe weniger geeignet. Die vorgestellten Ergebnisse können aber aufgrund des Schutzschichtkonzepts und der Abscheidung der ZTO-Schichten auch auf organische Solarzellen mit verschiedenen Absorbermaterialien übertragen werden. So könnten großflächigere VIS-transparente Zellen realisiert werden, deren Absorption im nahen Infrarotbereich (NIR) liegt. Lunt und Bulović zeigten diese VIS-transparenten Zellen mit kleinen aktiven Flächen und ITO-ITO-Elektrodenkonfiguration [226]. Durch den Austausch von P3HT:PCBM durch eine aktive Schicht, deren Absorption gleichmäßig auf den VIS-Bereich (und NIR-Bereich) verteilt ist, könnten effizientere, semitransparente Zellen mit einem grauen Farbeindruck hergestellt werden, wie kürzlich von Colsmann *et al.* mit der Elektrodenkonfiguration ITO - $\text{LiCoO}_2/\text{Al}/\text{ZnO}:\text{Al}(1/3/400 \text{ nm})$ und einem breitbandig absorbierenden OHL demonstriert [292].

Die nur partielle Umwandlung der eingestrahnten Photonen in elektrische Energie, bedingt durch den Absorptionsverlauf der aktiven Schicht aus P3HT:PCBM, und die damit einhergehende limitierte Ausnutzung des Sonnenspektrums, könnte verbessert werden durch Herstellung von Tandemzellen mit einer zweiten Subzelle, welche eine aktive Schicht aufweist, deren Absorptionsverlauf im roten und NIR-Bereich des Spektrums maximal ist.

6.4. ZAZ als Mittenelektrode in Tandemsolarzellen

Tandemsolarzellen verbinden zwei Subzellen mit idealerweise unterschiedlichen Absorptionsspektren, um mehr (Sonnen-)Licht zu absorbieren und damit die Gesamteffizienz zu steigern. Es gibt verschiedene Methoden, die beiden Subzellen zu verbinden [293]. Die technologisch einfachste Variante ist die Herstellung der Subzellen auf zwei voneinander unabhängigen Substraten, wobei eine Zelle semitransparent gestaltet wird und die Zellen extern verschaltet werden [227]. Allerdings werden für diese Zellen vier und davon drei transparente Elektroden benötigt, die jeweils Absorptions- und Reflexionsverluste verursachen können und dadurch die Absorption in den aktiven organischen Schichten verringern. Eine ähnliche Variante ist die Herstellung der Tandemzellen auf einem Substrat, wobei die Subzellen durch eine isolierende Schicht, die zudem die Funktion einer optischen Anpassung erfüllt, elektrisch voneinander getrennt sind und die Zellen wieder von außen verschaltet werden [294]. Auch hier bleibt der Nachteil der vier Elektroden.

Die direkte Verschaltung der beiden Subzellen zu einer Tandemzelle auf einem Substrat ist die in den letzten Jahren meist untersuchte Methode, um Tandemzellen herzustellen [122,177, 293,295–298]. Welche Verschaltung sich dabei am besten eignet, hängt von den Eigenschaften der Subzellen ab [299]. Eine serielle Verschaltung eignet sich eher, wenn die Stromdichten der beiden Subzellen ähnlich sind. Eine parallele Verschaltung eignet sich eher, wenn die Leerlaufspannung ähnlich ist.

Bei der seriellen Verschaltung wird eine Zwischenschicht benötigt, die als Rekombinationszentrum für Elektronen der ersten und Defektelektronen der zweiten Subzelle dient [300]. Diese Zwischenschicht muss neben einer möglichst hohen Transmission T_{VIS} beide Ladungsträgerarten effizient „generieren“. Diese „Generation“ beruht auf der Umwandlung von Elektronen in Löcher bzw. umgekehrt [100,301]. Eine ineffiziente Ladungsgeneration führt in der Kennliniencharakteristik der Tandemzelle zu einem S-förmigen Verlauf [181,184,302–305]: Dieser Verlauf ist auf eine Akkumulation von Ladungsträgern an einer der oder an beiden Seiten der Zwischenschicht zurückzuführen [54,306]. In Tandemzellen mit serieller Verschaltung summieren sich die Leerlaufspannungen der beiden Subzellen, während der Gesamtstrom durch

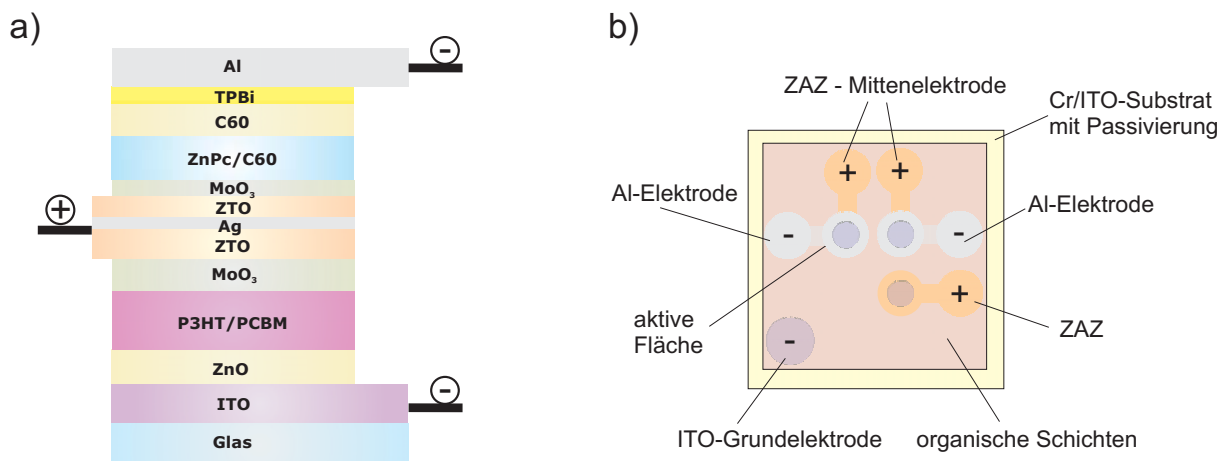


Abbildung 6.20.: a) Schematische Darstellung des Tandemzellenaufbaus mit Subzellen aus einer Polymer-Absorber- und einer Kleine-Moleküle-Absorber-Schicht sowie drei Kontakten mit ZAZ als Mittenelektrode. b) Schematische Darstellung des verwendeten Substrats und Anordnung der Elektroden: Die vollflächige ITO/Chrom-Elektrode ist an den aktiven Flächen durch einen Ätzprozess von Chrom befreit und anschließend mit Passivierungslack versehen worden. Die organischen Schichten werden jeweils vollflächig aufgetragen, während die Deposition der ZAZ- und Al-Elektrode orthogonal zueinander geschieht.

den Kurzschlussstrom der Subzelle limitiert wird, die den geringeren Kurzschlussstrom aufweist. Für effiziente Tandemzellen müssen die Subzellen entsprechend angepasst werden, um neben der summierten Leerlaufspannung auch hohe Kurzschlussstromdichten zu gewährleisten. Das ist aufwändig und gilt außerdem nur für bestimmte Lichtverhältnisse. Durch diese Anpassung werden nicht die optimalen Einzelzellen als Subzelle in eine Tandemzelle integriert, sondern vielmehr suboptimale, angepasste Zellen.

Eine Möglichkeit, diese Nachteile zu umgehen, ist die Verwendung von Tandemzellen mit drei Elektroden [307–309] und die parallele Verschaltung der Subzellen. Dies hat den Vorteil, dass die Subzellen als optimierte Einzelzellen verwendet werden können. Außerdem wird die Problematik der effizienten Ladungsträgergeneration durch eine transparente Mittenelektrode umgangen.

In Abbildung 6.20 a) ist der Aufbau der verwendeten Tandemzelle mit drei Kontakten dargestellt. Die untere Subzelle (1) ist invertiert aufgebaut, während die obere Subzelle (2) eine konventionelle Struktur besitzt. Die transparente ZAZ-Mittenelektrode dient als gemeinsame Anode und ist aus der Struktur herausgeführt, wodurch die Subzellen auch einzeln betrieben werden können. Die Schemadarstellung des Substrats und der verwendeten Elektroden (Abbildung 6.20 b) verdeutlicht die Anordnung der Elektroden der Tandemzelle. Die

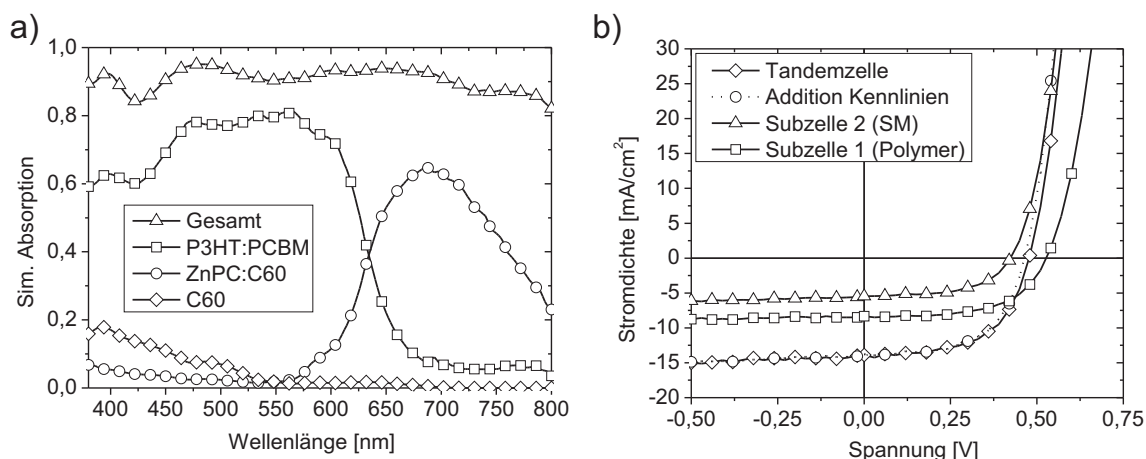


Abbildung 6.21.: a) Simulierter Absorptionsverlauf der Tandemzelle und der enthaltenen organischen Schichten. b) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der Tandemzelle sowie der einzelnen Subzellen.

ALD-, die MoO_3 - sowie die organischen Schichten wurden ganzflächig auf die ITO/Chrom-Glassubstrate aufgetragen und dienen damit zusätzlich als Isolationsschicht zwischen den Elektroden. Neben der Passivierungsschicht wird bei den ITO/Chrom-Substraten das Chrom selektiv an den aktiven Flächen weggeätzt, so dass das Licht ausschließlich dort einstrahlen kann und die Zellfläche sehr genau definiert ist. Die ZAZ- und Al-Elektroden sind orthogonal zueinander angeordnet, so dass die Subzellen einzeln oder als Tandemzelle – durch Verschaltung der gemeinsamen Kathode außerhalb des Substrats – betrieben werden können.

Die Tandemzelle besteht aus einer Zelle basierend auf Polymeren als Absorbermaterial und einer Zelle auf Basis kleiner Moleküle. Diese Kombination wurde bereits bei Tandemzellen mit seriell verschalteten Subzellen gezeigt [310,311].

In Abbildung 6.21 a) ist der simulierte Absorptionsverlauf der Tandemzelle und der enthaltenen organischen Schichten gezeigt, die durch das optische Simulationsprogramm SETFOS™ bestimmt wurde. Der komplementäre Absorptionsverlauf von P3HT:PCBM im blauen und grünen Bereich des Spektrums und von ZnPc:C60 im roten und NIR-Bereich des Spektrums verdeutlicht den Vorteil des Tandemzellenkonzepts mit einer breiten Gesamtaborption der Tandemzelle.

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der beiden Subzellen sowie der Tandemzelle werden in Abbildung 6.21 b) dargestellt. Die Kennwerte der entsprechenden Zellen enthält Tabelle 6.9. Aufgrund der Parallelschaltung der Subzellen ergibt sich die gemessene Kurzschlussstromdichte der Tandemzelle aus der Summe der gemessenen Kurzschlussstromdichten der

Subzellen. Die J - V -Charakteristik der Tandemzelle kann somit auch durch die Addition der Kennlinien der Subzellen wiedergegeben werden. Damit liegt die Leerlaufspannung der Tandemzelle zwischen den Leerlaufspannungen der Subzellen.

In Tabelle 6.9 sind auch die Werte der entsprechenden Einzelzellen aufgeführt: Die Polymerzelle besitzt den gleichen Schichtstapel wie die Polymer-Subzelle der Tandemzelle, ist demnach eine semitransparente Zelle mit ITO-Grund- und ZAZ-Deckkontakt. Für die Referenzzelle der Kleine-Molekül-Zelle hingegen wurde ITO als Grundkontakt verwendet. Die Polymerzelle weist integriert in die Tandemzelle kaum eine Änderung der Effizienz auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Absorption der P3HT:PCBM-Schicht in den beiden Schichtstapeln kaum unterscheidet (Simulationsergebnis SETFOSTM - hier nicht dargestellt). Die Effizienz der Kleine-Molekül-Subzelle ist integriert in die Tandemzelle jedoch signifikant geringer im Vergleich zur Effizienz der Einzelzelle mit ITO-Grundkontakt.

Der geringere Kurzschlussstrom der Subzelle kann auf die verminderte Lichtintensität im Zellstapel zurückgeführt werden, wobei die Absorption der Mittenelektrode nur einen sehr geringen Einfluss hat, wie Abbildung 6.22 a) zeigt. Die Absorption der ZTO-Schichten ist mit unter 1 % unwesentlich, und die Absorption der dünnen Silberschicht wirkt sich nur in unerheblichem Maße im roten Bereich des VIS-Spektrums aus.

Der Vergleich des simulierten Absorptionsverlaufs einer Kleine-Molekül-Zelle als Subzelle in der Tandemzelle und als Einzelzelle mit ITO-Grundkontakt in Abbildung 6.22 b) erklärt den signifikant höheren Kurzschlussstrom der Einzelzelle. Die Absorption der ZnPC:C60-Schicht ist im Gegensatz zur Subzelle im blauen und grünen Bereich des VIS-Spektrums deutlich größer. Demnach können mehr Photonen in freie Ladungsträger umgewandelt werden, was zu einem höheren Photostrom führt. Auch die Absorption der C60-Schicht im blauen Bereich des Spektrums ist deutlich höher für die Einzelzelle. Da die Diffusionslänge L_D von C60 in

Tabelle 6.9.: Kennwerte der Tandemzelle sowie der beiden Subzellen.

Zelle	V_{oc} [V]	FF [%]	J_{sc} [mA/cm ²]	η [%]
Tandemzelle	0,48	58	13,8	3,8
Subzelle 1 (Polymer)	0,54	58	8,3	2,6
Subzelle 2 (Kleine-Moleküle)	0,42	55	5,5	1,3
Einzelzelle (Polymer)	0,51	56	9,5	2,7
Einzelzelle (Kleine-Moleküle)	0,55	63	9,0	3,1

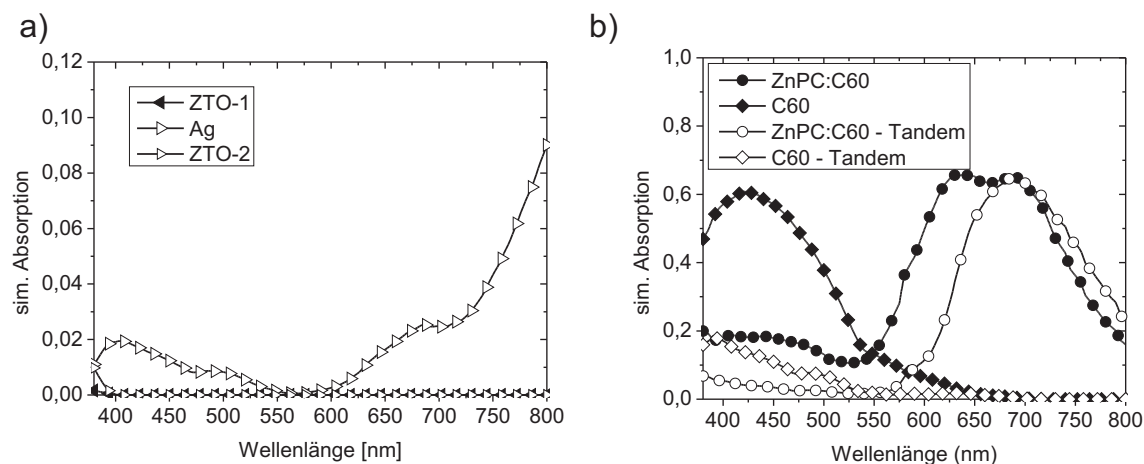


Abbildung 6.22.: a) Simulierter Absorptionsverlauf der ZAZ Mittenelektrode integriert in die Tandemzelle. b) Vergleich der simulierten Absorption der Kleine-Molekül-Zelle als Subzelle in der Tandemzelle und als Einzelzelle mit ITO-Grundkontakt.

der Größenordnung 40 nm liegt, ist ein signifikanter Beitrag zum Photostrom zu erwarten und wurde auch in Messungen der externen Quanteneffizienz nachgewiesen [31].

Der etwas geringere Füllfaktor der Subzelle im Gegensatz zur Einzelzelle kann durch den energetischen Unterschied von ZAZ und ITO auf der Anodenseite erklärt werden, denn ITO hat die geeigneteren elektronischen Eigenschaften für die Lochextraktion.

Der starke Abfall der Leerlaufspannung ist hingegen bemerkenswert. Eine Abnahme der V_{oc} in der Größenordnung von 20 - 60 mV ist aufgrund der geringeren Absorption in der Tandemzelle zu erwarten. Die Erklärung dafür ist, dass die V_{oc} mit der Ladungsträgerdichte in der aktiven Schicht korreliert, die sich proportional zur Anzahl der eingestrahnten Photonen verhält [312]. Dies konnte durch Messung von Einzelzellen mit einer Abschwächung der Intensität durch Neutralschichtfilter im Strahlengang des Solarsimulators belegt werden.

Der Grund für den höheren Beitrag zur V_{oc} -Differenz zwischen Subzelle und Einzelzelle konnte bislang nicht eindeutig bestimmt werden. Eventuell spielt es eine Rolle, dass im Tandemzellenaufbau nur sehr wenige blaue Photonen die Kleine-Molekül-Subzelle erreichen und damit die Absorption von C60 sowohl in der ZnPC:C60-Schicht als auch in der reinen C60-Schicht stark limitiert ist. Demnach könnte die geringe Ladungsträgerdichte auf dem C60 die V_{oc} stärker beeinflussen als eine breite Abschwächung der Einzelzelle mit einem Neutralschichtfilter. Zur Untersuchung des Phänomens könnten Einzelzellen mit Langpassfiltern mit einer Grenzwellenlänge von beispielsweise 600 nm verwendet werden.

Diskussion

Die transparente ZAZ-Elektrode wird in dieser Untersuchung als gemeinsame Anode in einem Tandemzellendesign mit parallel verschalteten Subzellen mit komplementären Absorberschichten P3HT:PCBM und ZnPc:C60 genutzt. Diese Schaltung mit drei Elektroden hat mehrere Vorteile: Die Ströme addieren sich, und die Leerlaufspannung liegt zwischen den Leerlaufspannungen der Subzellen; die Subzellen können als optimierte Einzelzellen in die Tandemzelle integriert werden; die Subzellen können unabhängig voneinander gemessen bzw. betrieben werden, wodurch die Untersuchung möglicher Defizite vereinfacht wird. Mit diesem Zellaufbau konnte eine Effizienz von 3,8 % erzielt werden.

Die Effizienz der Polymer-Subzelle ist in dem Tandemzellenaufbau vergleichbar mit einer semitransparenten Einzelzelle. Indessen zeigt sich für die Kleine-Molekül-Subzelle eine signifikante Abnahme der Effizienz, die partiell auf die geringere Absorption der Subzelle im Tandemzellendesign zurückzuführen ist. Für die Ursache des niedrigen Werts der V_{oc} in der Kleine-Molekül-Subzelle hingegen können nur Erklärungsansätze geliefert werden, die einer experimentellen Überprüfung bedürfen.

Die Mehrschichtelektrode zeichnet sich in dem Schichtstapel durch eine unwesentliche Absorption aus, was nur minimale Verluste für die Absorberschichten bedeutet. Ein weiterer Vorteil der Mehrschichtelektrode ist die Möglichkeit, die beiden ZTO-Schichten der Mittelelektrode optisch anzupassen, um die Absorption in den beiden Subzellen zu maximieren. Erste Ergebnisse der optischen Simulation mit SETFOSTM zeigten, dass noch eine (geringe) Steigerung der Absorption in den Subzellen möglich ist.

Bei Betrachtung der Zellarchitektur in Abbildung 6.20 a) ist jedoch auch denkbar, $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ als Mittelelektrode zu nutzen. Diese Elektrode wurde bereits für semitransparente Solarzellen und OLED verwendet [253, 275, 313, 314]. Die Dicke der Silberschicht zwischen den MoO_3 -Schichten sollte für einen geringen Schichtwiderstand mindestens $d_{\text{Ag}} \geq 10$ nm betragen (vgl. Tabelle 6.3). Ein Vorteil wäre der niedrigere technologische Aufwand durch den Wegfall des Sputterprozesses (ZTO), wodurch zudem die Sputterschutzschicht obsolet würde.

6.5. Fazit

Die in diesem Kapitel vorgestellte transparente Elektrode auf Basis von ZTO/Ag/ZTO eignet sich sowohl als Grund- und Deckkontakt in invertierten und semitransparenten organischen Solarzellen als auch als Mittelelektrode in Tandemsolarzellen. Auch eine Verwendung von

ZAZ als transparenter Kontakt in transparenten OLED konnte kürzlich gezeigt werden [315]. ZTO zeichnet sich dadurch aus, dass bei der Deposition von Silber dieses schon bei sehr dünnen Schichtdicken kontinuierliche und leitfähige Filme ausbildet und daher Vorteile gegenüber anderen Oxidmaterialien wie MoO_3 besitzt. Die zweite ZTO-Schicht in der ZAZ-Elektrode wird auch dafür verwendet, eine Oberflächendiffusion des Silbers effizient zu unterdrücken. Durch die Schichtdickenvariation der beiden ZTO-Schichten kann das Transmissionsmaximum der Elektrode verschoben werden, wodurch eine Anpassung an das jeweilige Bauteil möglich ist. Der Schichtwiderstand der Elektroden liegt bei 5 - 20 Ω/sq , während gleichzeitig eine T_{VIS} von 65 - 83 % erzielt werden konnte. Erste Stabilitätsuntersuchungen der Elektrode gegenüber Feuchtigkeit und Wärme lassen vermuten, dass an dieser Stelle noch Entwicklungsbedarf besteht.

In invertierten Zellen konnte gezeigt werden, dass die Zellen mit ZAZ-Grundelektrode auch ohne Elektron-Extraktionsschicht und damit ohne transientes Verhalten hergestellt werden können. Der Vorteil des geringen Schichtwiderstands von ZAZ wurde im Vergleich zu ITO als Deckkontakt in semitransparenten Zellen deutlich. Die Effizienz bei Zellen mit einer aktiven Fläche von 2,25 cm^2 war 30 % höher für Zellen mit ZAZ. In Tandemzellen wurde ZAZ als Mittenelektrode in einem Konzept mit zwei parallel geschalteten Subzellen verwendet, die als Tandemzelle eine Effizienz von 3,8 % erreichten.

Die ZAZ-Elektrode ist damit eine vielseitig verwendbare transparente Elektrode für die organische Optoelektronik, die insbesondere als Alternative für ITO in Frage kommt.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Organische Solarzellen ermöglichen leichte, flexible Zellmodule, denen zukünftig zudem eine sehr kostengünstige Herstellungsweise durch eine Massenproduktion in Rolle-zu-Rolle Prozessen zugesprochen wird. Eine weitere Stärke der organischen Photovoltaik ist die Möglichkeit, durch geschicktes Zelldesign die Solarzellen semitransparent zu gestalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden semitransparente Solarzellen basierend auf einem invertierten Zelldesign entwickelt. Invertierte Zellen wurden auch deshalb verwendet, weil in den letzten Jahren zunehmend ein positiver Einfluss der Invertierung auf die Lebensdauer der Solarzellen diskutiert wird.

Die Schwerpunkte im ersten Teil der vorliegenden Arbeit lagen daher in der Untersuchung von geeigneten Transportschichten für das invertierte Zelldesign. Im Anschluss wird der Fokus auf die Umsetzung semitransparenter Zellen gelegt, wobei die Herausforderung hier die Realisierung eines zweiten, transparenten Kontakts als Deck-Elektrode auf den organischen Funktionsschichten war. Hierfür wurde ein Schutzschichtkonzept durch Verwendung von Molybdänoxid eingeführt, welches eine Kathodenzerstäubung eines transparenten, leitfähigen Oxidhalbleiters als oberem Kontakt ermöglichte. Das begrenzte Prozessfenster für den Oxidhalbleiter auf den organischen Schichten, und der daraus resultierende geringe Schichtwiderstand, erforderten neue Konzepte für den oberen Kontakt bei Vergrößerung der Zellfläche.

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich daher mit einer Mehrschichtelektrode, bei der eine dünne hochleitfähige Silberschicht zwischen zwei Zink-Zinn-Oxid-Schichten eingebettet wurde. Diese Elektrode wurde in verschiedenen Strukturen hinsichtlich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Des Weiteren wurde die Eignung der ZTO/Ag/ZTO-Elektrode als Grundelektrode in invertierten Zellen, als Deck-Elektrode in semitransparenten Zellen und als Mittenelektrode in Tandemsolarzellen bewiesen.

Für das invertierte Zelldesign wurde auf der Anodenseite Molybdänoxid gewählt. Auf der Kathodenseite wurden verschiedene Elektron-Extraktionsschichten untersucht. Zunächst wurden Schichten aus Cäsiumcarbonat und Titanoxid verwendet, die aus Lösung hergestellt wurden und somit auch für Druckprozesse in einer Massenfertigung nutzbar wären. Mit beiden konnten effiziente invertierte Solarzellen hergestellt werden. Durch beschleunigte Degradationstests bei erhöhter Feuchtigkeit und Temperatur (70 °C, 70% RH) wurde festgestellt, dass Zellen mit Cs_2CO_3 durch Feuchtigkeit altern, was auf die hygroskopischen Eigenschaften von Cs_2CO_3 zurückgeführt wird. Für die Zellen mit TiO_x -Zwischenschicht zeigte sich, dass im Herstellungsprozess offenbar keine vollständige Hydrolyse des Ausgangsmaterials Titan(IV)-Isopropoxid zu Titanoxid geschah. Für eine reproduzierbare Herstellung der Solarzellen mit TiO_x müssen demnach die Umgebungsbedingungen, insbesondere der Feuchtegrad bei der Hydrolyse, konstant gehalten werden, um eine vollständige Hydrolyse zu gewährleisten.

Als Extraktionsschicht wurden außerdem Zinkoxid und Titanoxid, hergestellt durch Atomlagenabscheidung, sowie Zink-Zinn-Oxid und Indium-Zinn-Oxid, hergestellt durch Kathodenzerstäubung, charakterisiert. Die Messung der Austrittsarbeit und der Vergleich mit Literaturwerten für das Leitungsband- und Valenzband-Niveau der Oxidhalbleiter ergab für alle Schichten eine n-Dotierung bzw. somit auch n-leitende Eigenschaften. Die Austrittsarbeit Φ von ITO ist mit -4,7 eV höher als die der anderen Schichten, deren Φ mit -4,5 eV (TiO_2), -4,4 eV (ZnO) und -4,3 eV (ZTO) ähnliche Werte besitzt. Durch die Integration der Extraktionsschichten konnten effiziente invertierte Zellen realisiert werden, wobei die Zellen mit ITO als Kontakt und Extraktionsschicht weniger effizient waren, vermutlich aufgrund von Verlustströmen.

Invertierte Zellen mit Titanoxid zeigten ein transientes Verhalten bei Beleuchtung. Durch unterschiedliche Experimente konnte dezidiert nachgewiesen werden, dass das Einschwingen der Zellen durch UV-Bestrahlung und der Abfall der Zellcharakteristik durch Sauerstoffzufuhr hervorgerufen wird. Außerdem konnte dargelegt werden, dass der Prozess reversibel ist und demnach keine chemische Reaktion im Bauteil stattfindet. Die Experimente mit verkapselten und unverkapselten Proben in unterschiedlichem Ambiente belegten des Weiteren, dass der auftretende reversible Effekt nicht allein durch die Photoleitfähigkeit des Titanoxids erklärt werden kann, sondern die Grenzfläche Titanoxid/P3HT:PCBM bzw. die Titanoxid-Oberfläche den entscheidenden Einfluss besitzt. Als Mechanismus des reversiblen Verhaltens wird eine Adsorption und Desorption von Sauerstoffspezies an der Titanoxidoberfläche vermutet, die sowohl die Änderung der Austrittsarbeit des Titanoxids bei UV-Bestrahlung als auch die das Einschwingen der invertierten Zellen bei Beleuchtung erklärt.

Im Gegensatz zu Zellen mit Extraktionsschichten wie ZnO oder Cs_2CO_3 zeigten Zellen mit TiO_2 unabhängig von der TiO_2 -Schichtdicke beim Verkapseln eine irreversible Verringerung

der Leerlaufspannung. Deshalb wurde der Einfluss eines Temperprozesses auf verschiedene Zellarchitekturen mit TiO_2 untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Oberfläche des Titanoxids einen entscheidenden Einfluss auf dieses Phänomen hat, denn durch eine Modifikation der Oberfläche mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht konnte dieser Einbruch effizient unterdrückt werden. Da die Vorgänge an der TiO_2 -Oberfläche in Wechselwirkung mit den angrenzenden organischen Schichten sehr komplex sind, konnten in der vorliegenden Arbeit nur Erklärungsansätze geliefert werden. Vermutlich ist die Wechselwirkung von TiO_2 mit P3HT entscheidend, denn bei der Untersuchung von P3HT/ TiO_2 -Zellen zeigte sich im Gegensatz zu PCBM/ TiO_2 -Zellen ebenfalls eine irreversible Änderung der V_{oc} . Demnach könnte P3HT mit einer der adsorbierten Spezies von der Titanoxid-Oberfläche reagieren und sich dadurch das HOMO-Niveau anheben. Damit wäre der Abstand zwischen dem Leitungsband (TiO_2) und HOMO (P3HT) bzw. LUMO (PCBM) und HOMO (P3HT) geringer und somit auch die V_{oc} kleiner.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist, dass sich zwischen P3HT und TiO_2 -Oberfläche ein CT-Komplex ausbildet, der zur Rekombination von Ladungsträgern an der Grenzfläche TiO_2 /P3HT:PCBM führt, damit Verlustströme hervorruft und die Leerlaufspannung verringert.

Das fünfte Kapitel beschäftigt sich mit semitransparenten invertierten Solarzellen, die zwei transparente leitfähige Kontakte aus ITO aufweisen. Der invertierte Zellaufbau ermöglichte die Nutzung von MoO_3 sowohl als Extraktionsschicht als auch als Schutzschicht der P3HT:PCBM-Schicht vor der Schädigung durch ITO-Partikel während des Sputterprozesses. Es konnte nachgewiesen werden, dass die untersuchten semitransparenten Zellen mit einer MoO_3 -Schichtdicke, die geringer war als 40 nm, eine gestörte Ladungsextraktion aufweisen, was auf eine Schädigung durch den Sputterprozess hinweist. Bei einer MoO_3 -Schichtdicke von $d_{\text{MoO}_3} \geq 40 \text{ nm}$ hingegen zeigten die semitransparenten Solarzellen ein ausgeprägtes Solarzellenverhalten und wiesen eine Effizienz von ca. 2 % bei einer Transmission im roten Bereich des VIS-Spektrums von mehr als 70 % auf.

Ogleich sehr effiziente semitransparente Zellen mit ITO als Deckkontakt hergestellt werden konnten, erwies sich der geringe Schichtwiderstand des nicht thermisch nachbehandelten ITO als Hindernis für die Herstellung effizienter großflächiger Zellen. Demnach sind für größere Zellflächen alternative Kontaktmaterialien notwendig, die neben einer hohen Transmission auch eine hohe Leitfähigkeit aufweisen.

In Kapitel 6 wurde ein Elektrodenkonzept als Alternative zur ITO-Elektrode entwickelt. Dafür wurde eine Mehrschichtelektrode basierend auf einer dünnen Silberschicht umgeben von zwei Zink-Zinn-Oxid-Schichten in verschiedenen Strukturen untersucht. Die elektrischen Eigenschaften der Elektrode werden in erster Linie durch die Silberschicht geprägt, wobei die

Oberfläche auf der die Ag-Schicht abgeschieden wird deren Wachstum beeinflusst. Es wurde nachgewiesen, dass Ag auf ZTO im Vergleich zu Ag auf MoO_3 bei dünneren Ag-Schichten einen kontinuierlichen, leitfähigen Film bildet. Außerdem dient die zweite ZTO-Schicht auf Ag dazu, eine Diffusion von Ag effizient zu unterdrücken. Durch Verwendung der hochbrechenden ZTO-Schichten ($n \approx 2$) um die Ag-Schicht mit einem Brechungsindex von $n \approx 0,1$ wird die Reflexion der Ag-Schicht wirksam unterdrückt. Eine hohe Transmission der Elektrode wird hervorgerufen durch Interferenzeffekte.

Die Stabilität der Elektrode gegenüber erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit muss jedoch noch weiter untersucht und verbessert werden. Erste Ergebnisse beschleunigter Degradationstests (70 °C, 70% RH) zeigten eine Erhöhung des Schichtwiderstands einer ZAZ Elektrode um nahezu zwei Größenordnungen nach 500 h. Die Ursache dieser Verschlechterung ist vermutlich auf eine Reaktion des Silbers zu Silberoxid zurückzuführen.

Die Integration der ZAZ-Elektrode in invertierten Zellen löste einige Herausforderungen, die bei Verwendung von ITO als Grundkontakt bestehen. Aufgrund der niedrigen Temperaturen bei der Herstellung, der Amorphizität und der daraus resultierenden geringen Rauheit der Oberfläche, ist die ZAZ-Elektrode prädestiniert für eine großflächige Abscheidung auf flexiblen Substraten für die organische Optoelektronik. Im Gegensatz zu ITO hat ZAZ zudem geeignete elektronische Eigenschaften, die es ermöglichen, invertierte Zellen ohne zusätzliche Elektronentransportschicht zu realisieren. Damit kann das transiente Verhalten, das häufig bei invertierten Solarzellen auftritt (vgl. Kapitel 4), umgangen werden. Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen könnte ein kosteneffizienterer Produktionsprozess durch Vereinfachung des Zellaufbaus ohne die Elektron-Extraktionsschicht umgesetzt werden.

In Kapitel 6 wird außerdem die Verwendung von ZAZ als Deckkontakt für semitransparente organische Solarzellen mit P3HT:PCBM als aktiver Funktionsschicht auf kleinen ($0,2 \text{ cm}^2$) und größeren ($2,25 \text{ cm}^2$) Zellflächen untersucht. Beim Vergleich von semitransparenten Zellen mit ITO- und ZAZ-Deckkontakt ergaben sich für die Transmission bei beiden Zelltypen ähnliche Werte im Bereich von 40 % für T_{VIS} , ohne optische Simulation und Anpassung der Schichtdicken im Schichtstapel der Zelle. Zellen mit kleinen ($0,2 \text{ cm}^2$) Zellflächen erzielten ähnliche Kennwerte, während die Zellen mit ZAZ-Deck-Elektrode für größere aktive Flächen eine 30 % höhere Effizienz aufwiesen als Zellen mit ITO-Elektrode. Damit ist die Nutzung von ZAZ in (semi-)transparenten organischen Bauteilen insbesondere für die Herstellung auf größerer Fläche geeignet.

Durch den Vergleich von Zellen mit ZAZ als Grund- und Deckkontakt und Zellen mit ITO-Grundkontakt konnte gezeigt werden, dass auch der ITO-Grundkontakt bei größeren Zellflächen den Füllfaktor der Zellen verringert und die Verwendung von ZAZ mit geringerem Schichtwiderstand als ITO zur Verbesserung des FF beiträgt. Die Transmission der Zellen

mit zwei ZAZ-Elektroden ist bislang noch geringer als für Zellen mit ITO-Elektrode. Für eine Erhöhung der Gesamttransmission könnte das optische Zusammenspiel der ZTO-Schichten der beiden ZAZ-Elektroden dahingehend angepasst werden, dass die Transmission im VIS-Bereich größer wird.

Abschließend wurde die transparente ZAZ-Elektrode als gemeinsame Anode in einem Tandemzellendesign mit parallel verschalteten Subzellen mit komplementären Absorberschichten P3HT:PCBM und ZnPc:C60 genutzt. Diese Schaltung mit drei Elektroden hat mehrere Vorteile: Die Ströme addieren sich; die Subzellen können als Einzelzellen optimiert und anschließend in die Tandemzelle integriert werden; die Subzellen können unabhängig voneinander gemessen bzw. betrieben werden, wodurch die Untersuchung möglicher Defizite vereinfacht wird. Mit diesem Zellaufbau konnte eine Effizienz von 3,8 % erzielt werden.

Die Effizienz der Polymer-Subzelle war in dem Tandemzellenaufbau vergleichbar mit einer semitransparenten Einzelzelle. Indessen zeigt sich für die Kleine-Molekül-Subzelle eine signifikante Abnahme der Effizienz, die partiell auf die geringere Extinktion der Subzelle im Tandemzellendesign zurückzuführen war. Für die Ursache des niedrigen Werts der V_{oc} in der Kleine-Molekül-Subzelle hingegen konnten nur Erklärungsansätze geliefert werden, die einer experimentellen Überprüfung bedürfen.

Die Mehrschichtelektrode zeichnete sich in dem Schichtstapel durch eine unwesentliche Extinktion aus, was nur minimale Verluste für die Absorberschichten bedeutete. Ein weiterer Vorteil der Mehrschichtelektrode war die Möglichkeit, die beiden ZTO-Schichten der Mittelelektrode optisch anzupassen, um die Absorption in den beiden Subzellen zu maximieren. Erste Ergebnisse der optischen Simulation mit SETFOSTM zeigten, dass noch eine (geringe) Steigerung der Extinktion in den Subzellen möglich ist.

Zukünftig könnte die ZAZ-Mehrschichtelektrode auch durch eine MoO₃/Ag/MoO₃-Elektrode ersetzt werden. Die Dicke der Silberschicht zwischen den MoO₃-Schichten sollte für einen geringen Schichtwiderstand mindestens $d_{Ag} \geq 10$ nm betragen. Ein Vorteil wäre der niedrigere technologische Aufwand durch den Wegfall des Sputterprozesses, wie er für ZTO erforderlich war. Zudem wird das Zelldesign vereinfacht, weil für eine MoO₃/Ag/MoO₃-Elektrode keine Sputterschutzschicht mehr notwendig wäre.

Die bislang noch begrenzte Effizienz der Zellen dieser Arbeit ist auf die Verwendung des Materialsystems P3HT:PCBM zurückzuführen. Erste Ergebnisse mit neuen Materialsystemen lassen jedoch, wie zu Beginn der Arbeit bereits angeklungen, eine signifikante Erhöhung der Effizienz erkennen.

Die Untersuchung der invertierten Zellstruktur zeigte, dass neben den lösemittelbasierten Prozessen für die Elektron-Extraktionsschicht, die derzeit für Druckverfahren in Rolle-zu-Rolle Prozessen favorisiert werden, auch mit Oxidhalbleitern, die durch Atomlagenabschei-

dung hergestellt wurden, effiziente invertierte Solarzellen hergestellt wurden. Die aktuelle Forschung an Rolle-zu-Rolle ALD-Anlagen¹ könnte künftig zu einer Integration der ALD-Technologie in die OPV-Fertigung führen. Damit ließen sich zudem auch Mehrschichtelektroden und Verkapselungsschichten herstellen.

Die vorliegende Arbeit zeigt darüber hinaus Konzepte auf, wie semitransparente Photovoltaik auf Basis organischer Solarzellen zukünftig aussehen könnte. Obwohl noch einige Untersuchungen hinsichtlich der Langzeitstabilität der transparenten Mehrschichtelektrode notwendig sind, ermöglicht deren Entwicklung eine kostengünstige Herstellung durch Prozesse bei niedrigen Temperaturen unter 100 °C, die Verwendung günstiger Materialien als Alternative zum Indium bzw. ITO und die Realisierung flexibler Photovoltaik.

Um bei den semitransparenten Zellen einen Sputterprozess nach dem Aufbringen der organischen Schichten zu vermeiden, könnte die obere Elektrode mitsamt einem zweiten flexiblen Substrat auf die halbfertige Zelle auflaminiert werden, wie es die Gruppe von Professor Yang im Jahr 2008 zeigte [316]. Damit würde der Prozess der Elektrode unabhängig von der Zellfertigung durchgeführt. Andererseits wäre auch eine Umsetzung der Mehrschichtelektrode aus lösemittelbasierten Prozessen für eine Nutzung als Deckkontakt denkbar. Für ZTO gibt es bereits zahlreiche Belege für lösemittelbasierte Prozesse, die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie das hier verwendete ZTO [285, 286]. Die Entwicklung dünner Silberschichten aus Lösung hat in den letzten Jahren durch die Verbesserung von Ag-Nanopartikeln und Ag-Nanowires ebenfalls Fortschritte gemacht [317–319]. Allerdings zeigen inzwischen auch Kohlenstoffnanoröhrchen (engl.: **carbon nanotubes**, CNT), die ebenfalls durch einen lösemittelbasierten Prozess hergestellt werden können, eine mögliche Eignung als transparente Elektrode [319].

Organische Solarzellen sind bis heute Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Nicht zuletzt wegen der intensiven Forschung am Zelldesign und an neuen Materialien hat sich die Effizienz der organischen Solarzellen von dem Jahr 2000 bis heute nahezu vervierfacht [12]. Inzwischen dringt die OPV in immer mehr Anwendungsfelder vor². Erste ökonomische Berechnungen für die Kosten von organischen Solarzellmodulen bzw. die Erzeugung von Strom mit OPV sind inzwischen für industriennahe Fertigungsprozesse verfügbar [320]. Darin werden beim aktuellen Entwicklungsstand Kosten von 1,26 – 3,84 €/Wp bei einer Moduleffizienz 5 % berechnet. Durch eine Steigerung der Effizienz auf 7 % (und Erhöhung der Lebensdauer auf fünf Jahre) wird zudem eine signifikante Kostenreduzierung erwartet.

¹ z.B. www.beneq.com/wcs-500.html

² www.solartension.com : Solarsegel mit OPV-Modulen; www.thyssenkrupp.com : Organische Photovoltaik für Bauelemente aus Stahl für Fassaden in Zusammenarbeit mit Konarka Technologies; www.smartforvision.basf.com : Integration von semitransparenter OPV in Automobiltdächer



Die stets genannten Alleinstellungsmerkmale der organischen Photovoltaik sind Flexibilität, kostengünstige Herstellung, geringes Gewicht und Teiltransparenz. Diese Vorteile wurden jedoch durch die Entwicklungsschritte der anorganischen Dünnschichtphotovoltaik zumindest eingeschränkt, denn Flexibilität und eine kostengünstige Herstellung zeichnen inzwischen auch diese Technologie aus [321].

Die Herausforderung für eine breite Anwendung der OPV, wie beispielsweise in der Architektur, wird in Zukunft in der Entwicklung langzeitstabiler, kostengünstiger Module und neuer Materialien oder Zellkonzepten mit höheren Effizienzwerten liegen.



Literaturverzeichnis

- [1] Weltenergieerat - Deutschland e.V.: *Energie für Deutschland 2011 - Fakten, Perspektiven und Positionen im globalen Kontext*. April 2011.
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson: *A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*. Appl. Phys. Lett **25** (1954) 5, 676–677.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop: *Solar cell efficiency tables (version 38)*. Prog. Photovolt: Res. Appl. **19** (2011) 5, 565–572.
- [4] W. Shockley, H. J. Queisser: *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. J. Appl. Phys. **32** (1961) 3, 510–519.
- [5] A. Heeger: *Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials*. Rev. Mod. Phys. **73** (2001), 681.
- [6] A. MacDiarmid: *Nobel lecture: “synthetic metals”: A novel role for organic polymers*. Rev. Mod. Phys. **73** (2001), 701.
- [7] H. Shirakawa: *Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film - the dawning of an era of conducting polymers*. Rev. Mod. Phys. **73** (2001), 713.
- [8] C. W. Tang: *Two-layer organic photovoltaic cell*. Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 2, 183–185.
- [9] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl: *Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells*. Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 6, 585–587.
- [10] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger: *Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*. Science **270** (1995) 5243, 1789–1791.

- [11] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao: *Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells*. Adv. Mater. **23** (2011) 40, 4636–4643.
- [12] R. F. Service: *Outlook brightens for plastic solar cells*. Science **332** (2011) 6027, 293.
- [13] F. C. Krebs: *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **93** (2009) 4, 394 – 412.
- [14] F. C. Krebs: *Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **93** (2009) 9, 1636 – 1641.
- [15] R. Koeppe, D. Hoeglinger, P. Troshin, R. Lyubovskaya, V. Razumov, N. Sariciftci: *Organic solar cells with semitransparent metal back contacts for power window applications*. ChemSusChem **2** (2009) 4, 309–313.
- [16] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu: *For the bright future: Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%*. Adv. Mater. **22** (2010) 20, E135–E138.
- [17] P. P. Ruden, D. L. Smith: *Theory of spin injection into conjugated organic semiconductors*. J. Appl. Phys. **95** (2004) 9, 4898–4904.
- [18] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 2. Aufl., 1996.
- [19] C. Gerthsen: *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 20. Aufl., 1999.
- [20] M. T. Lloyd, J. E. Anthony, G. G. Malliaras: *Photovoltaics from soluble small molecules*. Materials Today **10** (2007) 11, 34 – 41.
- [21] M. T. Lloyd, A. C. Mayer, S. Subramanian, D. A. Mourey, D. J. Herman, A. V. Bapat, J. E. Anthony, G. G. Malliaras: *Efficient solution-processed photovoltaic cells based on an anthradithiophene/fullerene blend*. J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 29, 9144–9149.
- [22] Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, G. Long, J. Tian, J. You, Y. Yang, Y. Chen: *Spin-coated small molecules for high performance solar cells*. Adv. Energy Mater. **1** (2011) 5, 771–775.
- [23] B. O'Regan, M. Grätzel: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature **353** (1991) 6346, 737–740.
- [24] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl: *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. Science **258** (1992) 5087, 1474–1476.

- [25] G. Dennler, N. Sariciftci: *Flexible conjugated polymer-based plastic solar cells: From basics to applications*. Proceedings of the IEEE **93** (2005) 8, 1429–1439.
- [26] J. C. Bernède: *Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques*. J. Chil. Chem. Soc. **53** (09 2008), 1549 – 1564.
- [27] B. A. Gregg: *Excitonic solar cells*. J. Phys. Chem. B **107** (2003) 20, 4688–4698.
- [28] S. Cook, R. Katoh, A. Furube: *Ultrafast studies of charge generation in PCBM:P3HT blend films following excitation of the fullerene PCBM*. J. Phys. Chem. C **113** (2009) 6, 2547–2552.
- [29] C. Deibel, V. Dyakonov: *Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells*. Reports on Progress in Physics **73** (2010) 9, 096401.
- [30] L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, G. Cerullo, G. Lanzani, B.-H. Huisman, D. de Leeuw: *Oxygen-induced quenching of photoexcited states in polythiophene films*. Org. Electron. **5** (2004) 1-3, 83 – 89.
- [31] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest: *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*. J. Appl. Phys. **93** (2003) 7, 3693–3723.
- [32] E. Silinsh, V. Čapek: *Organic Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena*. AIP Press, New York 1994.
- [33] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten: *Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry*. J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 3, 1050–1051.
- [34] H. Imahori: *Creation of fullerene-based artificial photosynthetic systems*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **80** (2007) 4, 621–636.
- [35] I.-W. Hwang, D. Moses, A. J. Heeger: *Photoinduced carrier generation in P3HT/PCBM bulk heterojunction materials*. J. Phys. Chem. C **112** (2008) 11, 4350–4354.
- [36] B. Thompson, J. Fréchet: *Polymer-Fulleren-Solarzellen*. Angew. Chem. **120** (2008) 1, 62–82.
- [37] G. L. Gaines, M. P. O’Neil, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski: *Photoinduced electron transfer in the solid state: rate vs. free energy dependence in fixed-distance porphyrin-acceptor molecules*. J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 2, 719–721.
- [38] S. Barth, H. Bässler: *Intrinsic photoconduction in PPV-type conjugated polymers*. Phys. Rev. Lett. **79** (Dec 1997), 4445–4448.

- [39] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom: *Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 9, 093511.
- [40] M. T. Lloyd, Y.-F. Lim, G. G. Malliaras: *Two-step exciton dissociation in poly(3-hexylthiophene)/fullerene heterojunctions*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 14, 143308.
- [41] A. C. Morteani, R. H. Friend, C. Silva: *Exciton trapping at heterojunctions in polymer blends*. J. Chem. Phys. **122** (2005) 24, 244906.
- [42] A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend, C. Silva: *Exciton regeneration at polymeric semiconductor heterojunctions*. Phys. Rev. Lett. **92** (2004), 247402.
- [43] C. Yin, T. Kietzke, D. Neher, H.-H. Hörhold: *Photovoltaic properties and exciplex emission of polyphenylenevinylene-based blend solar cells*. Appl. Phys. Lett **90** (2007) 9, 092117.
- [44] J.-J. Benson-Smith, L. Goris, K. Vandewal, K. Haenen, J.-V. Manca, D. Vanderzande, D.-D.-C. Bradley, J. Nelson: *Formation of a ground-state charge-transfer complex in Polyfluorene//[6,6]-Phenyl-C61 butyric acid methyl ester (PCBM) blend films and its role in the function of polymer/PCBM solar cells*. Adv. Funct. Mater. **17** (2007) 3, 451–457.
- [45] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov: *Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells*. Adv. Mater. **22** (2010) 37, 4097–4111.
- [46] L. Onsager: *Initial recombination of ions*. Phys. Rev. **54** (1938), 554–557.
- [47] C. L. Braun: *Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production*. J. Chem. Phys. **80** (1984) 9, 4157–4161.
- [48] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov: *Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends*. Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 3, 036402.
- [49] R. A. Marcus: *On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I*. J. Chem. Phys. **24** (1956) 5, 966–978.
- [50] R. A. Marcus: *Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment*. Rev. Mod. Phys. **65** (1993), 599–610.
- [51] A. Miller, E. Abrahams: *Impurity conduction at low concentrations*. Phys. Rev. **120** (1960), 745–755.
- [52] H. Bässler: *Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study*. Phys. Status Solidi B **175** (1993) 1, 15–56.

- [53] V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, P. W. M. Blom: *Space-charge limited photocurrent*. Phys. Rev. Lett. **94** (2005), 126602.
- [54] A. Kumar, S. Sista, Y. Yang: *Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells*. J. Appl. Phys. **105** (2009) 9, 094512.
- [55] J. Nelson, J. Kirkpatrick, P. Ravirajan: *Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices*. Phys. Rev. B **69** (2004), 035337.
- [56] A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov: *Organic solar cell efficiencies under the aspect of reduced surface recombination velocities*. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of **16** (2010) 6, 1759–1763.
- [57] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, V. Dyakonov: *S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices*. Phys. Rev. B **82** (2010) 11, 115306.
- [58] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispen: *Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells*. J. Appl. Phys. **94** (2003) 10, 6849–6854.
- [59] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispen, L. Sanchez, J. C. Hummelen: *Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells*. Adv. Funct. Mater. **11** (2001) 5, 374–380.
- [60] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs: *Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative*. Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 9, 1609–1611.
- [61] J. Liu, Y. Shi, Y. Yang: *Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices*. Adv. Funct. Mater. **11** (2001) 6, 420–424.
- [62] S. Verlaak, D. Beljonne, D. Cheyns, C. Rolin, M. Linares, F. Castet, J. Cornil, P. Heremans: *Electronic structure and geminate pair energetics at organic-organic interfaces: The case of pentacene/C60 heterojunctions*. Adv. Funct. Mater. **19** (2009) 23, 3809–3814.
- [63] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec: *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells towards 10 % energy-conversion efficiency*. Adv. Mater. **18** (2006) 6, 789–794.
- [64] J. W. J. Potscavage, S. Yoo, B. Kippelen: *Origin of the open-circuit voltage in multi-layer heterojunction organic solar cells*. Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 19, 193308.
- [65] T. Drori, C.-X. Sheng, A. Ndobe, S. Singh, J. Holt, Z. V. Vardeny: *Below-gap excitation*

- of π - conjugated polymer-fullerene blends: Implications for bulk organic heterojunction solar cells. *Phys. Rev. Lett.* **101** (Jul 2008), 037401.
- [66] M. Hallermann, S. Haneder, E. D. Como: *Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics.* *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 5, 053307.
- [67] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. Van Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, J. V. Manca: *The relation between open-circuit voltage and the onset of photocurrent generation by charge-transfer absorption in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells.* *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 14, 2064–2070.
- [68] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca: *On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells.* *Nat. Mater.* **8** (2009) 11, 904–909.
- [69] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen: *Plastic solar cells.* *Adv. Funct. Mater.* **11** (2001) 1, 15–26.
- [70] D. Meissner, J. Rostalski: *Photovoltaics of interconnected networks.* *Synth. Met.* **121** (2001) 1-3, 1551 – 1552.
- [71] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi: *Organic p-i-n solar cells.* *Appl. Phys. A-Mater.* **79** (2004), 1–14.
- [72] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, J. M. Warman: *Contactless determination of the photoconductivity action spectrum, exciton diffusion length, and charge separation efficiency in polythiophene-sensitized TiO_2 bilayers.* *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 31, 7696–7705.
- [73] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs: *Photoluminescence quenching at a polythiophene/ C_{60} heterojunction.* *Phys. Rev. B* **61** (2000) 19, 12957–12963.
- [74] D. Kurrle, J. Pflaum: *Exciton diffusion length in the organic semiconductor diindenoperylene.* *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 13, 133306.
- [75] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend: *Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes.* *Nature* **395** (1998) 6699, 257–260.

- [76] D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer: *Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **79** (2003) 1, 81 – 92.
- [77] H. Hoppe, N. S. Sariciftci: *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. J. Mater. Chem. **16** (2006), 45–61.
- [78] L.-M. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang: *Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer:fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells*. Adv. Mater. **21** (2009) 14-15, 1434–1449.
- [79] T. Savenije, J. Kroeze, X. Yang, J. Loos: *The effect of thermal treatment on the morphology and charge carrier dynamics in a polythiophene-fullerene bulk heterojunction*. Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 8, 1260–1266.
- [80] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger: *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*. Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 10, 1617–1622.
- [81] X. Yang, J. Loos: *Toward high-performance polymer solar cells: The importance of morphology control*. Macromolecules **40** (2007) 5, 1353–1362.
- [82] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D’Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. Manca: *P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **90** (2006) 14, 2150 – 2158.
- [83] A. J. Moulé, K. Meerholz: *Controlling morphology in polymer-fullerene mixtures*. Adv. Mater. **20** (2008), 240–245.
- [84] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li, Y. Yang: *Effect of self-organization in polymer/fullerene bulk heterojunctions on solar cell performance*. Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 6, 063505.
- [85] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D’Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande: *Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **92** (2008) 7, 753 – 760.
- [86] M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, E. Cloutet, A. de Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L. Hirsch, J.-P. Parneix: *Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices*. Polym. Int. **57** (2008) 5, 764–769.
- [87] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, Y. Yang: *Effects of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells*. Adv. Funct. Mater. **18** (2008) 12, 1783–1789.

- [88] X. He, F. Gao, G. Tu, D. G. Hasko, S. Hüttner, N. C. Greenham, U. Steiner, R. H. Friend, W. T. S. Huck: *Formation of well-ordered heterojunctions in polymer:PCBM photovoltaic devices*. *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 1, 139–146.
- [89] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang: *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. *Nat. Mater.* **4** (2005) 11, 864–868.
- [90] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, V. Dyakonov: *Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites*. *Nanotechnology* **15** (2004) 9, 1317.
- [91] N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, M. L. Chabynyc: *Interdiffusion of PCBM and P3HT reveals miscibility in a photovoltaically active blend*. *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 1, 82–89.
- [92] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson: *Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends*. *Nat. Mater.* **7** (2008) 2, 158–164.
- [93] S. S. v. Bavel, E. Sourty, G. d. With, J. Loos: *Three-dimensional nanoscale organization of bulk heterojunction polymer solar cells*. *Nano Lett.* **9** (2009) 2, 507–513.
- [94] S. S. van Bavel, M. Bärenklau, G. de With, H. Hoppe, J. Loos: *P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Impact of blend composition and 3D morphology on device performance*. *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 9, 1458–1463.
- [95] J. Jo, S.-S. Kim, S.-I. Na, B.-K. Yu, D.-Y. Kim: *Time-dependent morphology evolution by annealing processes on polymer:fullerene blend solar cells*. *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 6, 866–874.
- [96] M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky, R. R. Schröder: *Visualizing a homogeneous blend in bulk heterojunction polymer solar cells by analytical electron microscopy*. *Nano Lett.* **11** (2011) 8, 3099–3107.
- [97] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang: *Accurate measurement and characterization of organic solar cells*. *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 15, 2016–2023.
- [98] M.-S. Kim, M.-G. Kang, L. J. Guo, J. Kim: *Choice of electrode geometry for accurate measurement of organic photovoltaic cell performance*. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 13, 133301.

- [99] T. Rabe: Materialien und Bauelementstrukturen für organische Laserdioden. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2010.
- [100] S. Hamwi: Transition Metal Oxides in Organic Light Emitting Diodes. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2010.
- [101] J. Meyer: Transparent Organic Light Emitting Diodes for Active-Matrix Displays. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2008.
- [102] L. Niinistö, M. Ritala, M. Leskelä: *Synthesis of oxide thin films and overlayers by atomic layer epitaxy for advanced applications*. Mat. Sci. Eng. B **41** (1996) 1, 23 – 29.
- [103] M. Ritala: *Advanced ALE processes of amorphous and polycrystalline films*. Appl. Surf. Sci. **112** (1997), 223 – 230.
- [104] O. Sneh, R. B. Clark-Phelps, A. R. Londergan, J. Winkler, T. E. Seidel: *Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing*. Thin Solid Films **402** (2002) 1-2, 248 – 261.
- [105] S. M. George, A. W. Ott, J. W. Klaus: *Surface chemistry for atomic layer growth*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 31, 13121–13131.
- [106] P. Görrn: Transparente Elektronik für Aktiv-Matrix-Displays. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2008.
- [107] D. Wöhrle, O. R. Hild: *Organische Solarzellen*. Chem. unserer Zeit **44** (2010) 3, 174 – 189.
- [108] Lord Kelvin: *Contact electricity of metals*. Phil. Mag. **46** (1898), 82–120.
- [109] W. A. Zisman: *A new method of measuring contact potential differences in metals*. Rev. Sci. Instrum. **3** (1932) 7, 367–370.
- [110] K. Besocke, S. Berger: *Piezoelectric driven Kelvin probe for contact potential difference studies*. Rev. Sci. Instrum. **47** (1976) 7, 840–842.
- [111] L. J. van der Pauw: *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Research Reports **13** (1958), 1.
- [112] C. Jonda, A. B. R. Mayer, U. Stolz, A. Elschner, A. Karbach: *Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices*. J. Mater. Sci. **35** (2000), 5645–5651.
- [113] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. Bradley, J. R. Durrant: *Degradation of organic solar cells due to air exposure*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **90** (2006) 20, 3520 – 3530.

- [114] M. O. Reese, A. J. Morfa, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, G. Rumbles, D. S. Ginley: *Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **92** (2008) 7, 746 – 752.
- [115] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs: *Stability/degradation of polymer solar cells*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **92** (2008) 7, 686 – 714.
- [116] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, T. Riedl: *Solution processed vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells*. Adv. Energy Mater. **1** (2011), 377–381.
- [117] Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy, A. J. Heeger: *Efficient, air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using MoO_x as the anode interfacial layer*. Adv. Mater. **23** (2011) 19, 2226–2230.
- [118] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks: *p-type semi-conducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells*. Proc. Natl. Acad. Sci. **105** (2008) 8, 2783–2787.
- [119] S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, A. K.-Y. Jen: *Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 25, 253301.
- [120] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ito and organic layer*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **92** (2008) 11, 1476 – 1482.
- [121] C. S. Kim, S. S. Lee, E. D. Gomez, J. B. Kim, Y.-L. Loo: *Transient photovoltaic behavior of air-stable, inverted organic solar cells with solution-processed electron transport layer*. Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 11, 113302.
- [122] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger: *Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing*. Science **317** (2007) 5835, 222–225.
- [123] Y.-I. Lee, J.-H. Youn, M.-S. Ryu, J. Kim, H.-T. Moon, J. Jang: *Highly efficient inverted poly(3-hexylthiophene): Methano-fullerene [6,6]-phenyl C71-butyrac acid methyl ester bulk heterojunction solar cell with Cs₂CO₃ and MoO₃*. Org. Electron. **12** (2011) 2, 353 – 357.
- [124] C.-Y. Li, T.-C. Wen, T.-H. Lee, T.-F. Guo, J.-C.-A. Huang, Y.-C. Lin, Y.-J. Hsu: *An inverted polymer photovoltaic cell with increased air stability obtained by employing novel hole/electron collecting layers*. J. Mater. Chem. **19** (2009) 11, 1643–1647.

- [125] J.-S. Huang, C.-Y. Chou, C.-F. Lin: *Efficient and air-stable polymer photovoltaic devices with V_2O_5 - WO_3 mixed oxides as anodic modification*. *Electr. Device L., IEEE* **31** (2010) 4, 332–334.
- [126] A. Kumar, G. Li, Z. Hong, Y. Yang: *High efficiency polymer solar cells with vertically modulated nanoscale morphology*. *Nanotechnology* **20** (2009) 16, 165202.
- [127] L.-M. Xu, Z. and Chen, G. Yang, C.-H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C.-S. Hsu, Y. Yang: *Vertical phase separation in poly(3-hexylthiophene): Fullerene derivative blends and its advantage for inverted structure solar cells*. *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 8, 1227–1234.
- [128] Y. Zhou, H. Cheun, W. J. Potscavage, Jr, C. Fuentes-Hernandez, S.-J. Kim, B. Kippelen: *Inverted organic solar cells with ITO electrodes modified with an ultrathin Al_2O_3 buffer layer deposited by atomic layer deposition*. *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 29, 6189–6194.
- [129] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, C. J. Brabec: *Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact*. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 23, 233517.
- [130] S. J. Yoon, J. H. Park, H. K. Lee, O. O. Park: *Low vacuum process for polymer solar cells: Effect of TiO_x interlayer*. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 14, 143504.
- [131] J. H. Lee, S. Cho, A. Roy, H.-T. Jung, A. J. Heeger: *Enhanced diode characteristics of organic solar cells using titanium suboxide electron transport layer*. *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 16, 163303.
- [132] T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer*. *Org. Electron.* **11** (2010) 6, 1136 – 1140.
- [133] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley: *Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer*. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 14, 143517.
- [134] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, D. L. Kwong: *An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO_3 hole selective layer*. *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 22, 221107.
- [135] T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *Characterization of inverted-type organic solar cells with a ZnO layer as the electron collection electrode by ac impedance spectroscopy*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** (2009) 10, 2107–2110.

- [136] X. Ju, W. Feng, V. Kittichungchit, T. Hori, H. Moritou, A. Fujii, M. Ozaki: *Study on the bulk junction type organic solar cells with double zinc oxide layer*. Thin Solid Films **518** (2009) 2, 786 – 790.
- [137] H.-H. Liao, L.-M. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang: *Highly efficient inverted polymer solar cell by low temperature annealing of Cs₂CO₃ interlayer*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 17, 173303.
- [138] C. Tao, S. Ruan, X. Zhang, G. Xie, L. Shen, X. Kong, W. Dong, C. Liu, W. Chen: *Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO₃ buffer layer*. Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 19, 193307.
- [139] I. Hancox, K. V. Chauhan, P. Sullivan, R. A. Hatton, A. Moshar, C. P. A. Mulcahy, T. S. Jones: *Increased efficiency of small molecule photovoltaic cells by insertion of a MoO₃ hole-extracting layer*. Energy Environ. Sci. **3** (2010) 1, 107–110.
- [140] D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, Y. Gao: *The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells*. Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 9, 093304.
- [141] T. Hori, T. Shibata, V. Kittichungchit, H. Moritou, J. Sakai, H. Kubo, A. Fujii, M. Ozaki: *MoO₃ buffer layer effect on photovoltaic properties of interpenetrating heterojunction type organic solar cells*. Thin Solid Films **518** (2009) 2, 522 – 525.
- [142] Y. Kinoshita, R. Takenaka, H. Murata: *Independent control of open-circuit voltage of organic solar cells by changing film thickness of MoO₃ buffer layer*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 24, 243309.
- [143] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang: *Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 7, 073508.
- [144] T. Oyamada, Y. Sugawara, Y. Terao, H. Sasabe, C. Adachi: *Top light-harvesting organic solar cell using ultrathin Ag/MgAg layer as anode*. Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 4A, 1734–1735.
- [145] C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, W. Chen: *Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells*. Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 4, 043311.
- [146] S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, S. Yoo: *Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes*. Org. Electron. **10** (2009) 5, 791 – 797.

- [147] I. Hancox, L. A. Rochford, D. Clare, P. Sullivan, T. S. Jones: *Utilizing n-vanadium oxide films as hole-extracting layers for small molecule organic photovoltaics*. Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 1, 013304.
- [148] K. Takanezawa, K. Tajima, K. Hashimoto: *Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer*. Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 6, 063308.
- [149] G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang: *Efficient inverted polymer solar cells*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 25, 253503.
- [150] J.-S. Huang, C.-Y. Chou, M.-Y. Liu, K.-H. Tsai, W.-H. Lin, C.-F. Lin: *Solution-processed vanadium oxide as an anode interlayer for inverted polymer solar cells hybridized with ZnO nanorods*. Org. Electron. **10** (2009) 6, 1060 – 1065.
- [151] C.-P. Chen, Y.-D. Chen, S.-C. Chuang: *High-performance and highly durable inverted organic photovoltaics embedding solution-processable vanadium oxides as an interfacial hole-transporting layer*. Adv. Mater. **23** (2011) 33, 3859–3863.
- [152] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn: *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on molybdenum trioxide*. Org. Electron. **10** (2009) 5, 932 – 938.
- [153] F.-C. Chen, J.-L. Wu, S. S. Yang, K.-H. Hsieh, W.-C. Chen: *Cesium carbonate as a functional interlayer for polymer photovoltaic devices*. J. Appl. Phys. **103** (2008) 10, 103721.
- [154] J. Huang, Z. Xu, Y. Yang: *Low-work-function surface formed by solution-processed and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate*. Adv. Funct. Mater. **17** (2007) 12, 1966–1973.
- [155] L. H. Slooff, J. M. Kroon, J. Loos, M. M. Koetse, J. Sweelssen: *Influence of the relative humidity on the performance of polymer/TiO₂ photovoltaic cells*. Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 4, 689–694.
- [156] R. L. Puurunen: *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*. J. Appl. Phys. **97** (2005) 12, 121301.
- [157] E. Langereis, M. Creatore, S. B. S. Heil, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels: *Plasma-assisted atomic layer deposition of Al₂O₃ moisture permeation barriers on polymers*. Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 8, 081915.
- [158] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George: *Low-temperature Al₂O₃ atomic layer deposition*. Chem. Mater. **16** (2004) 4, 639–645.

- [159] S. J. Yun, Y.-W. Ko, J. W. Lim: *Passivation of organic light-emitting diodes with aluminum oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 21, 4896–4898.
- [160] A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, J. E. Fornalik: *Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 22, 223503.
- [161] W. J. Potscavage, S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen: *Encapsulation of pentacene/C60 organic solar cells with Al₂O₃ deposited by atomic layer deposition*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 25, 253511.
- [162] C.-Y. Chang, C.-T. Chou, Y.-J. Lee, M.-J. Chen, F.-Y. Tsai: *Thin-film encapsulation of polymer-based bulk-heterojunction photovoltaic cells by atomic layer deposition*. Org. Electron. **10** (2009) 7, 1300 – 1306.
- [163] C.-Y. Chang, F.-Y. Tsai: *Efficient and air-stable plastics-based polymer solar cells enabled by atomic layer deposition*. J. Mater. Chem. **21** (2011) 15, 5710–5715.
- [164] S. Sarkar, J. H. Culp, J. T. Whyland, M. Garvan, V. Misra: *Encapsulation of organic solar cells with ultrathin barrier layers deposited by ozone-based atomic layer deposition*. Org. Electron. **11** (2010) 12, 1896 – 1900.
- [165] J. Meyer, P. Görrn, F. Bertram, S. Hamwi, T. Winkler, H.-H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, T. Riedl, W. Kowalsky: *Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminates as ultrahigh gas-diffusion barriers: A strategy for reliable encapsulation of organic electronics*. Adv. Mater. **21** (2009) 18, 1845–1849.
- [166] J. Meyer, D. Schneidenbach, T. Winkler, S. Hamwi, T. Weimann, P. Hinze, S. Ammermann, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky: *Reliable thin film encapsulation for organic light emitting diodes grown by low-temperature atomic layer deposition*. Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 23, 233305.
- [167] J. Meyer, H. Schmidt, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn: *The origin of low water vapor transmission rates through Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminate gas-diffusion barriers grown by atomic layer deposition*. Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 24, 243308.
- [168] H. P. Manfred Bick: Cesium and Cesium Compounds, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [169] T. Bak, J. Nowotny, M. K. Nowotny: *Defect disorder of titanium dioxide*. J. Phys. Chem. B **110** (2006) 43, 21560–21567.
- [170] J.-C. Wang, W.-T. Weng, M.-Y. Tsai, M.-K. Lee, S.-F. Horng, T.-P. Perng, C.-C. Kei, C.-C. Yu, H.-F. Meng: *Highly efficient flexible inverted organic solar cells using atomic layer deposited ZnO as electron selective layer*. J. Mater. Chem. **20** (2010) 5, 862–866.

- [171] H. Cheun, C. Fuentes-Hernandez, Y. Zhou, W. J. Potscavage, S.-J. Kim, J. Shim, A. Dindar, B. Kippelen: *Electrical and optical properties of ZnO processed by atomic layer deposition in inverted polymer solar cells*. J. Phys. Chem. C **114** (2010) 48, 20713–20718.
- [172] Y.-J. Kang, C. S. Kim, D. S. You, S. H. Jung, K. Lim, D.-G. Kim, J.-K. Kim, S. H. Kim, Y.-R. Shin, S.-H. Kwon, J.-W. Kang: *Effect of electron transport layer crystallinity on the transient characteristics of inverted organic solar cells*. Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 7, 073308.
- [173] C. Klingshirn: *ZnO: Material, physics and applications*. ChemPhysChem **8** (2007) 6, 782–803.
- [174] R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, C. J. Brabec: *Interface modification for highly efficient organic photovoltaics*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 9, 093303.
- [175] T. Kuwabara, H. Sugiyama, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *Inverted type bulk-heterojunction organic solar cell using electrodeposited titanium oxide thin films as electron collector electrode*. Thin Solid Films **517** (2009) 13, 3766 – 3769.
- [176] T. Umeda, Y. Hashimoto, H. Mizukami, T. Shirakawa, A. Fujii, K. Yoshino: *Ultraviolet light responses in photovoltaic properties of TiO₂/conducting polymer heterostructure devices*. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 15, 3139–3141.
- [177] J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen: *Double and triple junction polymer solar cells processed from solution*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 14, 143512.
- [178] A. M. Eppler, I. M. Ballard, J. Nelson: *Charge transport in porous nanocrystalline titanium dioxide*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **14** (2002) 1-2, 197 – 202.
- [179] N. Golego, S. A. Studenikin, M. Cocivera: *Effect of oxygen on transient photoconductivity in thin-film Nb_xTi_{1-x}O₂*. Phys. Rev. B **61** (2000) 12, 8262–8269.
- [180] Z. Xie, V. M. Burlakov, B. M. Henry, K. R. Kirov, H. E. Smith, C. R. M. Grovenor, H. E. Assender, G. A. D. Briggs, M. Kano, Y. Tsukahara: *Intensity-dependent relaxation of photoconductivity in nanocrystalline titania thin films*. Phys. Rev. B **73** (2006) 11, 113317.
- [181] D. Cheyns, H. Gommans, M. Odijk, J. Poortmans, P. Heremans: *Stacked organic solar cells based on pentacene and C60*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **91** (2007) 5, 399 – 404.
- [182] E. Ahlswede, J. Hanisch, M. Powalla: *Influence of cathode sputter deposition on organic solar cells*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 6, 063513.

- [183] D. Gupta, M. Bag, K. S. Narayan: *Correlating reduced fill factor in polymer solar cells to contact effects*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 9, 093301.
- [184] J. Wang, X. Ren, S. Shi, C. Leung, P. K. Chan: *Charge accumulation induced S-shape J-V curves in bilayer heterojunction organic solar cells*. Org. Electron. **12** (2011) 6, 880 – 885.
- [185] D.-H. Ko, J. R. Tumbleston, M.-R. Ok, H. Chun, R. Lopez, E. Samulski: *Suppression of bimolecular recombination by UV-sensitive electron transport layers in organic solar cells*. J. Appl. Phys. **108** (2010) 8, 083101.
- [186] A. Watanabe, A. Kasuya: *Effect of atmospheres on the open-circuit photovoltage of nanoporous TiO₂/poly(3-hexylthiophene) heterojunction solar cell*. Thin Solid Films **483** (2005) 1-2, 358 – 366.
- [187] K. Pomoni, A. Vomvas, C. Trapalis: *Transient photoconductivity of nanocrystalline TiO₂ sol-gel thin films*. Thin Solid Films **479** (2005) 1-2, 160 – 165.
- [188] T. Kuwabara, C. Iwata, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *Mechanistic insights into UV-induced electron transfer from PCBM to titanium oxide in inverted-type organic thin film solar cells using AC impedance spectroscopy*. ACS Appl. Mater. Interfaces **2** (2010) 8, 2254–2260.
- [189] S. K. Hau, H.-L. Yip, O. Acton, N. S. Baek, H. Ma, A. K.-Y. Jen: *Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells*. J. Mater. Chem. **18** (2008) 42, 5113–5119.
- [190] W. M. Hetherington, E. W. Koeing, W. M. K. P. Wijekoon: *Cars spectrum of O₂⁻ formed by the trapping of photo-generated electrons on a ZnO surface*. Chem. Phys. Lett. **134** (1987) 3, 203 – 208.
- [191] G. T. Brown, J. R. Darwent: *Photoreduction of methyl orange sensitized by colloidal titanium dioxide*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **80** (1984) 6, 1631–1643.
- [192] J. Moser, S. PUNCHIHEWA, P. P. Infelta, M. Graetzel: *Surface complexation of colloidal semiconductors strongly enhances interfacial electron-transfer rates*. Langmuir **7** (1991) 12, 3012–3018.
- [193] T. Bak, J. Nowotny, M. Nowotny, L. Sheppard: *Reactivity at the oxygen/titania interface and the related charge transfer*. Ionics **12** (2006), 247–251.
- [194] M. S. J. Nowotny: Work function of oxide ceramic materials, in: Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials. Elsevier, Amsterdam 1988.
- [195] M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak, J. Nowotny: *Defect chemistry of titanium*

- dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts.* J. Phys. Chem. C **112** (2008) 14, 5275–5300.
- [196] R. F. Howe, M. Grätzel: *EPR observation of trapped electrons in colloidal titanium dioxide.* J. Phys. Chem. **89** (1985) 21, 4495–4499.
- [197] R. F. Howe, M. Grätzel: *EPR study of hydrated anatase under UV irradiation.* J. Phys. Chem. **91** (1987) 14, 3906–3909.
- [198] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey: *Sensing behavior of TiO₂ thin films exposed to air at low temperatures.* Sensor Actuat. B-Chem. **67** (2000) 3, 282 – 289.
- [199] J. Weidmann, T. Dittrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlendorf, F. Koch: *Influence of oxygen and water related surface defects on the dye sensitized TiO₂ solar cell.* Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **56** (1998) 2, 153 – 165.
- [200] W. Göpel, G. Rocker, R. Feierabend: *Intrinsic defects of TiO₂(110): Interaction with chemisorbed O₂, H₂, CO, and CO₂.* Phys. Rev. B **28** (1983) 6, 3427–3438.
- [201] M. Lira-Cantu, K. Norrman, J. W. Andreasen, F. C. Krebs: *Oxygen release and exchange in niobium oxide MEHPPV hybrid solar cells.* Chem. Mater. **18** (2006) 24, 5684–5690.
- [202] M. Lira-Cantu, K. Norrman, J. W. Andreasen, N. Casan-Pastor, F. C. Krebs: *Detrimental effect of inert atmospheres on hybrid solar cells based on semiconductor oxides.* J. Electrochem. Soc. **154** (2007) 6, B508–B513.
- [203] H.-H. Liao, C.-M. Yang, C.-C. Liu, S.-F. Horng, H.-F. Meng, J.-T. Shy: *Dynamics and reversibility of oxygen doping and de-doping for conjugated polymer.* J. Appl. Phys. **103** (2008) 10, 104506.
- [204] E. J. Meijer, C. Detcheverry, P. J. Baesjou, E. van Veenendaal, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk: *Dopant density determination in disordered organic field-effect transistors.* J. Appl. Phys. **93** (2003) 8, 4831–4835.
- [205] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft: *Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with poly(3-alkylthiophenes).* J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 19, 4518–4524.
- [206] S. Gutmann, M. A. Wolak, M. Conrad, M. M. Beerbom, R. Schlaf: *Electronic structure of indium tin oxide/nanocrystalline TiO₂ interfaces as used in dye-sensitized solar cell devices.* J. Appl. Phys. **109** (2011) 11, 113719.

- [207] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll: *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)c[₆₁] blends*. Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 8, 083506.
- [208] J. B. Kim, Z.-L. Guan, A. L. Shu, A. Kahn, Y.-L. Loo: *Annealing sequence dependent open-circuit voltage of inverted polymer solar cells attributable to interfacial chemical reaction between top electrodes and photoactive layers*. Langmuir **27** (2011) 17, 11265–11271.
- [209] H. Al-Dmour, D. M. Taylor: *Revisiting the origin of open circuit voltage in nanocrystalline-TiO₂/polymer heterojunction solar cells*. Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 22, 223309.
- [210] T. Ishwara, D. D. C. Bradley, J. Nelson, P. Ravirajan, I. Vanseveren, T. Cleij, D. Vanderzande, L. Lutsen, S. Tierney, M. Heeney, I. McCulloch: *Influence of polymer ionization potential on the open-circuit voltage of hybrid polymer/TiO₂ solar cells*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 5, 053308.
- [211] C. Goh, S. R. Scully, M. D. McGehee: *Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells*. J. Appl. Phys. **101** (2007) 11, 114503.
- [212] H. Yang, S. W. LeFevre, C. Y. Ryu, Z. Bao: *Solubility-driven thin film structures of regioregular poly(3-hexyl thiophene) using volatile solvents*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 17, 172116.
- [213] R. Joseph Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney: *Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors*. Nat. Mater. **5** (2006) 3, 222–228.
- [214] W. H. Lee, J. H. Cho, K. Cho: *Control of mesoscale and nanoscale ordering of organic semiconductors at the gate dielectric/semiconductor interface for organic transistors*. J. Mater. Chem. **20** (2010) 13, 2549–2561.
- [215] G. Heimel, I. Salzmann, S. Duhm, J. P. Rabe, N. Koch: *Intrinsic surface dipoles control the energy levels of conjugated polymers*. Adv. Funct. Mater. **19** (2009) 24, 3874–3879.
- [216] M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks: *Fluorocarbon-modified organic semiconductors: Molecular architecture, electronic, and crystal structure tuning of arene-versus fluoroarene-thiophene oligomer thin-film properties*. J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 17, 5792–5801.
- [217] H. Hintz, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf, T. Chassé: *Reversible and irreversible light-induced p-doping of P3HT by oxygen studied by photoelectron spectroscopy (XPS/UPS)*. J. Phys. Chem. C **115** (2011) 27, 13373–13376.

- [218] C. Väterlein, B. Ziegler, W. Gebauer, H. Neureiter, M. Stoldt, M. Weaver, P. Bäuerle, M. Sokolowski, D. Bradley, E. Umbach: *Electrical conductivity and oxygen doping of vapour-deposited oligothiophene films*. Synth. Met. **76** (1996) 1-3, 133 – 136.
- [219] S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, K. Yase: *Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors*. J. Appl. Phys. **95** (2004) 9, 5088–5093.
- [220] J.-M. Zhuo, L.-H. Zhao, R.-Q. Png, L.-Y. Wong, P.-J. Chia, J.-C. Tang, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, E. C.-W. Ou, S.-J. Chua, W.-S. Sim, L.-L. Chua, P. K.-H. Ho: *Direct spectroscopic evidence for a photodoping mechanism in polythiophene and poly(bithiophene-alt-thienothiophene) organic semiconductor thin films involving oxygen and sorbed moisture*. Adv. Mater. **21** (2009) 46, 4747–4752.
- [221] Y. Liu, S. R. Scully, M. D. McGehee, J. Liu, C. K. Luscombe, J. M. J. Fréchet, S. E. Shaheen, D. S. Ginley: *Dependence of band offset and open-circuit voltage on the interfacial interaction between TiO_2 and carboxylated polythiophenes*. J. Phys. Chem. B **110** (2006) 7, 3257–3261.
- [222] W. Osikowicz, M. P. de Jong, W. R. Salaneck: *Formation of the interfacial dipole at organic-organic interfaces: C60/polymer interfaces*. Adv. Mater. **19** (2007) 23, 4213–4217.
- [223] B. Reeja-Jayan, A. Manthiram: *Understanding the improved stability of hybrid polymer solar cells fabricated with copper electrodes*. ACS Appl. Mater. Interfaces **3** (2011) 5, 1492–1501.
- [224] I. Haeldermans, K. Vandewal, W. D. Oosterbaan, A. Gadisa, J. D’Haen, M. K. V. Bael, J. V. Manca, J. Mullens: *Ground-state charge-transfer complex formation in hybrid poly(3-hexyl thiophene):titanium dioxide solar cells*. Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 22, 223302.
- [225] M. Lira-Cantu, A. Chafiq, J. Faissat, I. Gonzalez-Valls, Y. Yu: *Oxide/polymer interfaces for hybrid and organic solar cells: Anatase vs. rutile TiO_2* . Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **95** (2011) 5, 1362 – 1374.
- [226] R. R. Lunt, V. Bulović: *Transparent, near-infrared organic photovoltaic solar cells for window and energy-scavenging applications*. Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 11, 113305.
- [227] V. Shrotriya, E. H.-E. Wu, G. Li, Y. Yao, Y. Yang: *Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells*. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 6, 064104.
- [228] J. Meiss, K. Leo, M. K. Riede, C. Uhrich, W.-M. Gnehr, S. Sonntag, M. Pfeiffer: *Effi-*

- cient semitransparent small-molecule organic solar cells.* Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 21, 213306.
- [229] K. Seal, M. A. Nelson, Z. C. Ying, D. A. Genov, A. K. Sarychev, V. M. Shalaev: *Growth, morphology, and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films.* Phys. Rev. B **67** (2003) 3, 035318.
- [230] S. K. Hau, H.-L. Yip, J. Zou, A. K.-Y. Jen: *Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes.* Org. Electron. **10** (2009) 7, 1401 – 1407.
- [231] F. Nickel, A. Puetz, M. Reinhard, H. Do, C. Kayser, A. Colsmann, U. Lemmer: *Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells.* Org. Electron. **11** (2010) 4, 535 – 538.
- [232] Y. Zhou, F. Li, S. Barrau, W. Tian, O. Inganäs, F. Zhang: *Inverted and transparent polymer solar cells prepared with vacuum-free processing.* Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **93** (2009) 4, 497 – 500.
- [233] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, J. Hauch, M. Scharber, K. Hingerl, C. J. Brabec: *Fabrication, optical modeling, and color characterization of semitransparent bulk-heterojunction organic solar cells in an inverted structure.* Adv. Funct. Mater. **20** (2010) 10, 1592–1598.
- [234] Q. Dong, Y. Zhou, J. Pei, Z. Liu, Y. Li, S. Yao, J. Zhang, W. Tian: *All-spin-coating vacuum-free processed semi-transparent inverted polymer solar cells with PEDOT:PSS anode and PAH-D interfacial layer.* Org. Electron. **11** (2010) 7, 1327 – 1331.
- [235] R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand, S. R. Forrest: *Semitransparent organic photovoltaic cells.* Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 23, 233502.
- [236] J. Hanisch, E. Ahlswede, M. Powalla: *Contacts for semitransparent organic solar cells.* Eur. Phys. J. Appl. Phys. **37** (2007) 3, 261–264.
- [237] T. H. Gil, C. May, S. Scholz, S. Franke, M. Toerker, H. Lakner, K. Leo, S. Keller: *Origin of damages in OLED from Al top electrode deposition by DC magnetron sputtering.* Org. Electron. **11** (2010) 2, 322 – 331.
- [238] H.-K. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M.-S. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, H. Kim, D. W. Han, J. H. Kwon: *Plasma damage-free deposition of Al cathode on organic light-emitting devices by using mirror shape target sputtering.* Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 19, 4295–4297.

- [239] H.-K. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M.-S. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, T.-Y. Seong: *Plasma damage-free sputtering of indium tin oxide cathode layers for top-emitting organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 18, 183503.
- [240] G. Gu, V. Bulović, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson: *Transparent organic light emitting devices*. Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 19, 2606–2608.
- [241] D. M. Mattox: *Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review*. J. Vac. Sci. Technol., A **7** (1989) 3, 1105–1114.
- [242] T. Dobbertin: *Invertierte organische Leuchtdioden für Aktiv-Matrix OLED-Anzeigen*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2005.
- [243] T. Bülow: *Untersuchung (semi-)transparenter Elektroden zur individuellen Ansteuerung gestapelter OLEDs*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2009.
- [244] L.-S. Hung, J. Madathil: *Radiation damage and transmission enhancement in surface-emitting organic light-emitting diodes*. Thin Solid Films **410** (2002) 1-2, 101 – 106.
- [245] P. E. Burrows, G. Gu, S. R. Forrest, E. P. Vicenzi, T. X. Zhou: *Semitransparent cathodes for organic light emitting devices*. J. Appl. Phys. **87** (2000) 6, 3080–3085.
- [246] F.-C. Chen, J.-L. Wu, K.-H. Hsieh, W.-C. Chen, S.-W. Lee: *Polymer photovoltaic devices with highly transparent cathodes*. Org. Electron. **9** (2008) 6, 1132 – 1135.
- [247] G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, S. R. Forrest: *A metal-free cathode for organic semiconductor devices*. Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 17, 2138–2140.
- [248] T. Dobbertin, M. Kroeger, D. Heithecker, D. Schneider, D. Metzdorf, H. Neuner, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Inverted top-emitting organic light-emitting diodes using sputter-deposited anodes*. Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2, 284–286.
- [249] J. Meyer, T. Winkler, S. Hamwi, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, W. Kowalsky, T. Riedl: *Transparent inverted organic light-emitting diodes with a tungsten oxide buffer layer*. Adv. Mater. **20** (2008) 20, 3839–3843.
- [250] C. Reyes-Betanzo, J. L. Herrera-Pérez, G. H. Cocoltzi, O. Zelaya-Angel: *Refractive index of colored films of molybdenum trioxide*. J. Appl. Phys. **88** (2000) 1, 223–226.
- [251] R. Joshi, V. Singh, J. McClure: *Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering*. Thin Solid Films **257** (1995) 1, 32 – 35.
- [252] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer: *Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **91** (2007) 5, 379 – 384.

- [253] L. Cattin, M. Morsli, F. Dahou, S. Y. Abe, A. Khelil, J. Bernède: *Investigation of low resistance transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer and application as anode in organic solar cells*. Thin Solid Films **518** (2010) 16, 4560 – 4563.
- [254] B. Karlsson, E. Valkonen, T. Karlsson, C.-G. Ribbing: *Materials for solar-transmitting heat-reflecting coatings*. Thin Solid Films **86** (1981) 1, 91 – 98.
- [255] D. Kim: *The structural and optoelectrical properties of TiON/Au/TiON multilayer films*. Mater. Lett. **64** (2010) 6, 668 – 670.
- [256] A. Indluru, T. L. Alford: *Effect of Ag thickness on electrical transport and optical properties of indium tin oxide/Ag/indium tin oxide multilayers*. J. Appl. Phys. **105** (2009) 12, 123528.
- [257] K.-H. Choi, H.-J. Nam, J.-A. Jeong, S.-W. Cho, H.-K. Kim, J.-W. Kang, D.-G. Kim, W.-J. Cho: *Highly flexible and transparent InZnSnO_x/Ag/InZnSnO_x multilayer electrode for flexible organic light emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 22, 223302.
- [258] Y.-S. Park, H.-K. Kim: *Flexible indium zinc oxide/Ag/indium zinc oxide multilayer electrode grown on polyethersulfone substrate by cost-efficient roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics*. J. Vac. Sci. Technol., A **28** (2010) 1, 41–47.
- [259] H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, D. A. Keszler: *High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 1, 013503.
- [260] M. K. Jayaraj, K. J. Saji, K. Nomura, T. Kamiya, H. Hosono: *Optical and electrical properties of amorphous zinc tin oxide thin films examined for thin film transistor application*. J. Vac. Sci. Technol., B **26** (2008) 2, 495–501.
- [261] P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Riedl: *Towards see-through displays: Fully transparent thin-film transistors driving transparent organic light-emitting diodes*. Adv. Mater. **18** (2006) 6, 738–741.
- [262] Y.-L. Wang, F. Ren, W. Lim, D. P. Norton, S. J. Pearton, I. I. Kravchenko, J. M. Zavada: *Room temperature deposited indium zinc oxide thin film transistors*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 23, 232103.
- [263] D. L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, T. J. Coutts: *Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate, Zn₂SnO₄, thin films*. J. Appl. Phys. **92** (2002) 1, 310–319.
- [264] T. Moriga, Y. Hayashi, K. Kondo, Y. Nishimura, K. ichiro Murai, I. Nakabayashi, H. Fukumoto, K. Tominaga: *Transparent conducting amorphous Zn-Sn-O films deposited by simultaneous DC sputtering*. J. Vac. Sci. Technol., A **22** (2004) 4, 1705–1710.

- [265] P. Görrn, M. Lehnhardt, T. Riedl, W. Kowalsky: *The influence of visible light on transparent zinc tin oxide thin film transistors*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 19, 193504.
- [266] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, N. Schiller: *Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates*. Thin Solid Films **517** (2009) 10, 3075 – 3080.
- [267] J. Fahlteich, W. Schönberger, M. Fahland, N. Schiller: *Characterization of reactively sputtered permeation barrier materials on polymer substrates*. Surf. Coat. Technol. **205** (2011), S141.
- [268] M. Arbab: *The base layer effect on the d.c. conductivity and structure of direct current magnetron sputtered thin films of silver*. Thin Solid Films **381** (2001) 1, 15 – 21.
- [269] H. Han, N. D. Theodore, T. L. Alford: *Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer*. J. Appl. Phys. **103** (2008) 1, 013708.
- [270] M. Fahland, P. Karlsson, C. Charton: *Low resistivity transparent electrodes for displays on polymer substrates*. Thin Solid Films **392** (2001) 2, 334 – 337.
- [271] D. Sahu, J.-L. Huang: *High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature*. Thin Solid Films **515** (2006) 3, 876 – 879.
- [272] K. Wittmaack: *Beam-induced broadening effects in sputter depth profiling*. Vacuum **34** (1984) 1-2, 119 – 137.
- [273] K. Wittmaack: *Experimental and theoretical investigations into the origin of cross-contamination effects observed in a quadrupole-based SIMS instrument*. Appl. Phys. A-Mater. **38** (1985), 235–252.
- [274] D. Sahu, S.-Y. Lin, J.-L. Huang: *ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode*. Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 20, 7509 – 7514.
- [275] C. Tao, G. Xie, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, F. Meng, X. Kong, L. Shen, S. Ruan, W. Chen: *Semitransparent inverted polymer solar cells with MoO₃/Ag/MoO₃ as transparent electrode*. Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 5, 053303.
- [276] L. Shen, Y. Xu, F. Meng, F. Li, S. Ruan, W. Chen: *Semitransparent polymer solar cells using V₂O₅/Ag/V₂O₅ as transparent anodes*. Org. Electron. **12** (2011) 7, 1223 – 1226.
- [277] A. Georg: *Transparente Elektroden aus Silber*. Vakuum in Forschung und Praxis **22** (2010) 5, 24–27.
- [278] G. Haacke: *New figure of merit for transparent conductors*. J. Appl. Phys. **47** (1976) 9, 4086–4089.

- [279] B. J. Hopkins, J. C. Riviere: *Work function values from contact potential difference measurements*. Br. J. Appl. Phys. **15** (1964) 8, 941.
- [280] J. C. Rivière: *Contact potential difference measurements by the Kelvin method*. Proc. Phys. Soc. B **70** (1957) 7, 676.
- [281] A. W. Dweydari, C. H. B. Mee: *Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver*. Phys. Status Solidi A **27** (1975) 1, 223–230.
- [282] L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, R. L. Johnson: *Electronic structure of Ag₂O*. Phys. Rev. B **41** (Feb 1990) 5, 3190–3199.
- [283] M. Chelvayohan, C. H. B. Mee: *Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver*. J. Phys. C. **15** (1982) 10, 2305.
- [284] T. Minami: *Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering*. J. Vac. Sci. Technol., A **17** (1999) 4, 1765–1772.
- [285] K. Song, D. Kim, X.-S. Li, T. Jun, Y. Jeong, J. Moon: *Solution processed invisible all-oxide thin film transistors*. J. Mater. Chem. **19** (2009) 46, 8881–8886.
- [286] D. Kim, Y. Jeong, K. Song, S.-K. Park, G. Cao, J. Moon: *Inkjet-printed zinc tin oxide thin-film transistor*. Langmuir **25** (2009) 18, 11149–11154.
- [287] Y. Zhou, H. Cheun, S. Choi, J. W. J. Potscavage, C. Fuentes-Hernandez, B. Kippelen: *Indium tin oxide-free and metal-free semitransparent organic solar cells*. Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 15, 153304.
- [288] J.-C. Wang, C.-Y. Lu, J.-L. Hsu, M.-K. Lee, Y.-R. Hong, T.-P. Perng, S.-F. Horng, H.-F. Meng: *Efficient inverted organic solar cells without an electron selective layer*. J. Mater. Chem. **21** (2011) 15, 5723–5728.
- [289] X. Fan, G. Fang, P. Qin, N. Sun, N. Liu, Q. Zheng, F. Cheng, L. Yuan, X. Zhao: *Deposition temperature effect of RF magnetron sputtered molybdenum oxide films on the power conversion efficiency of bulk-heterojunction solar cells*. J. Phys. D: Appl. Phys. **44** (2011) 4, 045101.
- [290] K. Schulze, B. Maennig, K. Leo, Y. Tomita, C. May, J. Hüpkes, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle: *Organic solar cells on indium tin oxide and aluminum doped zinc oxide anodes*. Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 7, 073521.
- [291] M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim: *Effective variables to control the fill factor of organic photovoltaic cells*. ACS Appl. Mater. Interfaces **1** (2009) 6, 1264–1269.

- [292] A. Colsmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, U. Lemmer: *Efficient semi-transparent organic solar cells with good transparency color perception and rendering properties*. *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 4, 599–603.
- [293] A. Hadipour, B. de Boer, P. W. M. Blom: *Organic tandem and multi-junction solar cells*. *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 2, 169–181.
- [294] A. Hadipour, B. de Boer, P. W. M. Blom: *Solution-processed organic tandem solar cells with embedded optical spacers*. *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 7, 074506.
- [295] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec: *Organic tandem solar cells: A review*. *Energy Environ. Sci.* **2** (2009), 347–363.
- [296] A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. W. M. Blom: *Solution-processed organic tandem solar cells*. *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 14, 1897–1903.
- [297] X. Guo, F. Liu, B. Meng, Z. Xie, L. Wang: *Efficient tandem polymer photovoltaic cells using inorganic metal oxides as a transparent middle connection unit*. *Org. Electron.* **11** (2010) 7, 1230 – 1233.
- [298] S. Sista, M.-H. Park, Z. Hong, Y. Wu, J. Hou, W. L. Kwan, G. Li, Y. Yang: *Highly efficient tandem polymer photovoltaic cells*. *Adv. Mater.* **22** (2010) 3, 380–383.
- [299] A. Hadipour, B. de Boer, P. Blom: *Device operation of organic tandem solar cells*. *Org. Electron.* **9** (2008) 5, 617 – 624.
- [300] Y. Yuan, J. Huang, G. Li: *Intermediate layers in tandem organic solar cells*. *Green* **1** (2011) 1, 65–80.
- [301] S. Hamwi, J. Meyer, M. Kröger, T. Winkler, M. Witte, T. Riedl, A. Kahn, W. Kowalsky: *The role of transition metal oxides in charge-generation layers for stacked organic light-emitting diodes*. *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 11, 1762–1766.
- [302] X. W. Sun, D. W. Zhao, L. Ke, A. K. K. Kyaw, G. Q. Lo, D. L. Kwong: *Inverted tandem organic solar cells with a MoO₃/Ag/Al/Ca intermediate layer*. *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 5, 053303.
- [303] A. Puetz, T. Stubhan, M. Reinhard, O. Loesch, E. Hammarberg, S. Wolf, C. Feldmann, H. Kalt, A. Colsmann, U. Lemmer: *Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles*. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **95** (2011) 2, 579 – 585.
- [304] C.-H. Chou, W. L. Kwan, Z. Hong, L.-M. Chen, Y. Yang: *A metal-oxide interconnection*

- layer for polymer tandem solar cells with an inverted architecture. *Adv. Mater.* **23** (2011) 10, 1282–1286.
- [305] B. J. Lee, H. J. Kim, W. ik Jeong, J.-J. Kim: *A transparent conducting oxide as an efficient middle electrode for flexible organic tandem solar cells.* *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **94** (2010) 3, 542 – 546.
- [306] C. Uhrich, R. Schueppel, A. Petrich, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, P. Kilickiran, P. Baeuerle: *Organic thin-film photovoltaic cells based on oligothiophenes with reduced bandgap.* *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 15, 2991–2999.
- [307] X. Guo, F. Liu, W. Yue, Z. Xie, Y. Geng, L. Wang: *Efficient tandem polymer photovoltaic cells with two subcells in parallel connection.* *Org. Electron.* **10** (2009) 6, 1174 – 1177.
- [308] S. Tanaka, K. Mielczarek, R. Ovalle-Robles, B. Wang, D. Hsu, A. A. Zakhidov: *Monolithic parallel tandem organic photovoltaic cell with transparent carbon nanotube interlayer.* *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 11, 113506.
- [309] S. Sista, Z. Hong, M.-H. Park, Z. Xu, Y. Yang: *High-efficiency polymer tandem solar cells with three-terminal structure.* *Adv. Mater.* **22** (2010) 8, E77–E80.
- [310] A. Colsmann, J. Junge, C. Kayser, U. Lemmer: *Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule subcells.* *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 20, 203506.
- [311] A. G. F. Janssen, T. Riedl, S. Hamwi, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Highly efficient organic tandem solar cells using an improved connecting architecture.* *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 7, 073519.
- [312] D. Rauh, A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov: *Relation of open circuit voltage to charge carrier density in organic bulk heterojunction solar cells.* *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 13, 133301.
- [313] F. Li, S. Ruan, Y. Xu, F. Meng, J. Wang, W. Chen, L. Shen: *Semitransparent inverted polymer solar cells using MoO₃/Ag/WO₃ as highly transparent anodes.* *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **95** (2011) 3, 877 – 880.
- [314] K. Hong, K. Kim, S. Kim, I. Lee, H. Cho, S. Yoo, H. W. Choi, N.-Y. Lee, Y.-H. Tak, J.-L. Lee: *Optical properties of WO₃/Ag/WO₃ multilayer as transparent cathode in top-emitting organic light emitting diodes.* *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 8, 3453–3459.
- [315] T. Winkler, H. Schmidt, H. Flügge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl, W. Kowalsky: *Realization of ultrathin silver*

- layers in highly conductive and transparent zinc tin oxide/silver/zinc tin oxide multilayer electrodes deposited at room temperature for transparent organic devices.* Thin Solid Films (in Druck). DOI:10.1016/j.tsf.2011.10.122.
- [316] J. Huang, G. Li, Y. Yang: *A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process.* Adv. Mater. **20** (2008) 3, 415–419.
- [317] R. Sai Sathish, Y. Kostov, D. Smith, G. Rao: *Solution-deposited thin silver films on plastic surfaces for low-cost applications in plasmon-coupled emission sensors.* Plasmonics **4** (2009), 127–133. 10.1007/s11468-009-9083-5.
- [318] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, P. Peumans: *Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes.* Adv. Mater. **23** (2011) 26, 2905–2910.
- [319] D. S. Hecht, L. Hu, G. Irvin: *Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures.* Adv. Mater. **23** (2011) 13, 1482–1513.
- [320] B. Azzopardi, C. J. M. Emmott, A. Urbina, F. C. Krebs, J. Mutale, J. Nelson: *Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment.* Energy Environ. Sci. **4** (2011) 10, 3741–3753.
- [321] S. Hegedus: *Thin film solar modules: the low cost, high throughput and versatile alternative to Si wafers.* Progress in Photovoltaics: Research and Applications **14** (2006) 5, 393–411.



Anhang A

Häufig verwendete Abkürzungen

ALD	engl.: <i>atomic layer deposition</i>
AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid
BHJ	engl.: <i>bulk hetero junction</i>
CVD	engl.: <i>chemical vapor deposition</i>
FF	Füllfaktor
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>
ITO	engl.: <i>indium tin oxide</i>
I_{sc}	Kurzschlussstrom, engl.: <i>short circuit current</i>
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte, engl.: <i>short circuit current density</i>
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MO	engl.: <i>molecular orbital</i>
OHL	Organische(r) Halbleiter
OLED	engl.: <i>organic light-emitting diode</i>
OMBD	engl.: <i>organic molecular beam deposition</i>
PVD	engl.: <i>physical vapor deposition</i>
PPV	Poly(p-phenylen-vinylen)
PV	Photovoltaik
SIMS	engl.: <i>secondary ion mass spectrometry</i>
TEM	engl.: <i>transmission electron microscopy</i>
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett bzw. Ultraviolettes Licht
VIS	engl.: <i>visible spectral range</i> , sichtbarer Spektralbereich
V_{oc}	Leerlaufspannung, engl.: <i>open circuit voltage</i>
ZAZ	ZTO/Ag/ZTO
ZTO	Zink-Zinn-Oxid, engl.: <i>zinc tin oxide</i>



Anhang B

Liste der verwendeten Materialien

C60	(C60-Ih)[5,6]fullerene
Cs ₂ CO ₃	Cäsiumcarbonat
P3HT	Poly(3-Hexylthiophen)
PCBM	Phenyl-C61-Butansäuremethylester
DEZ	Diethylzink
ITO	Indium-Zinn-Oxid
MoO ₃	Molybdänoxid
TDTi	Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)
TDZr	Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)
TiO _x / TiO ₂	Titan(di)oxid
TMA	Trimethylaluminium
TPBi	1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)-benzene
ZnO	Zinkoxid
ZnPc	Zinkphthalocyanin
ZTO	Zink-Zinn-Oxid



Anhang C

Betreute Arbeiten Studierender

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Diplom-, Studien-, Master- und Bachelorarbeiten betreut. Die angegebenen Jahreszahlen beziehen sich auf das Abgabedatum der jeweiligen Arbeit.

1. Robin De Silva:

Evaluation einer lösungsmittelbasierten Elektronentransport-Schicht aus Titanoxid (TiO_x) für Polymersolarzellen.

Studienarbeit, Elektrotechnik (2009).

2. Kirill Zilberberg:

Untersuchungen zur Stabilität organischer Solarzellen mit funktionellen Metall-Oxidschichten.

Masterarbeit, Elektrotechnik (2010).

3. Hannes Hohmeyer:

Polymersolarzellen mit einer lösungsmittelbasierenden TiO_x -Extraktionsschicht.

Bachelorarbeit, Elektrotechnik (2010).

4. Fabian Nikolayzik:

Untersuchung leitfähiger ZTO/Ag/ZTO Sandwich Strukturen als transparente Elektroden für OLED und OPV.

Bachelorarbeit, Elektrotechnik (2010).

5. Ihno Baumann:

Invertierte und semitransparente organische Solarzellen mit transparenten Mehrschichtelektroden.

Diplomarbeit, Elektrotechnik (2011).



Anhang D

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen

Publikationen

1. H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bülow, T. Riedl and W. Kowalsky: *Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode*. Appl. Phys. Lett. **94**, 243302 (2009).
2. H. Schmidt, T. Winkler, M. Tilgner, H. Flügge, S. Schmale, T. Bülow, J. Meyer, T. Riedl, H.-H. Johannes and W. Kowalsky: *Semi-transparent inverted organic solar cells*. Proc. SPIE **7416**, 741611 (2009).
3. H. Flügge, H. Schmidt, T. Riedl, S. Schmale, T. Rabe, J. Fahlbusch, M. Danilov, H. Spieker, J. Schöbel and W. Kowalsky: *Microwave Annealing of Polymer Solar Cells with Various Transparent Anode Materials*. Appl. Phys. Lett. **97**, 123306 (2010).
4. J. Meyer, H. Schmidt, W. Kowalsky, T. Riedl and A. Kahn: *The Origin of Low Water Vapor Transmission Rates Through Al_2O_3/ZrO_2 Nanolaminate Gas-Diffusion Barriers Grown by Atomic Layer Deposition*. Appl. Phys. Lett. **96**, 243308 (2010).
5. H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl and W. Kowalsky: *Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers*. Appl. Phys. Lett. **96**, 243305 (2010).
6. T. Riedl, T. Winkler, H. Schmidt, J. Meyer, D. Schneidenbach, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann and P. Hinze: *Reliability aspects of organic light emitting diodes*. IEEE International Reliability Physics Symposium, Anaheim (USA), 327-333 (2010).

7. T. Riedl, J. Meyer, H. Schmidt, T. Winkler and W. Kowalsky: *Thin Film Encapsulation of Top-Emitting OLEDs Using Atomic Layer Deposition in Solid-State and Organic Lighting*. OSA Technical Digest, Optical Society of America, paper SOWB5 (2010).
8. T. Winkler, H. Schmidt, H. Flüge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, T. Weimann, P. Hinze, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl and W. Kowalsky: *Efficient large area semitransparent organic solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes*. Org. Electron. **12**, 1612 (2011).
9. K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt and T. Riedl: *Solution processed vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells*. Adv. Energy Mater. **1**, 377 (2011).
10. H. Schmidt, T. Winkler, I. Baumann, S. Schmale, H. Flüge, H.-H. Johannes, S. Hamwi, T. Rabe, T. Riedl and W. Kowalsky: *Indium-free bottom electrodes for inverted organic solar cells with simplified cell architectures*. Appl. Phys. Lett. **99**, 033304 (2011).
11. M. Pfannmöller, H. Flüge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky and R. Schroeder: *Visualizing a homogeneous blend in bulk heterojunction polymer solar cells by analytical electron microscopy*. Nano Lett. **11**, 3099-3107 (2011).
12. H. Flüge, M. Pfannmöller, G. Benner, H. Schmidt, T. Rabe, R. Schroeder and W. Kowalsky: *Heterogeneous nanoscale morphology in cross-sections of bulk heterojunction polymer solar cells visualized by analytical electron microscopy*. Energy Procedia (*in Druck*).
13. T. Winkler, H. Schmidt, H. Flüge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl and W. Kowalsky: *Realization of ultrathin silver layers in highly conductive and transparent ZTO/Ag/ZTO multilayer electrodes deposited at room temperature for organic devices*. Thin Solid Films, (*in Druck*), DOI:10.1016/j.tsf.2011.10.122.
14. H. Schmidt, T. Winkler, T. Riedl, I. Baumann, H. Flüge, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi and W. Kowalsky: *Highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes for large area organic solar cells*. Energy Procedia (*in Druck*).

Tagungsbeiträge

1. H. Schmidt, T. Winkler, M. Tilgner, H. Flügge, S. Schmale, T. Bülow, J. Meyer, T. Riedl, H.-H. Johannes and W. Kowalsky: *Semi-transparent inverted organic solar cells*. SPIE Optics + Photonics, 2.-6. August, San Diego, USA (2009).
2. H. Flügge, H. Schmidt, T. Riedl and W. Kowalsky: *Microwave annealing of polymer solar cells with various transparent anode materials*. SPIE Photonics Europe, 11.-15. April, Brüssel, Belgien (2010).
3. T. Riedl, H. Schmidt, T. Winkler, H. Flügge and W. Kowalsky: *Thin Film Encapsulation of Inverted and Semitransparent Organic Solar Cells Using Atomic Layer Deposition*. MRS spring meeting, 5.-10. April, San Francisco, USA (2010).
4. H. Schmidt, S. Schmale, R. De Silva, T. Winkler, H. Flügge, T. Riedl and W. Kowalsky: *Transient Photovoltaic Characteristics of Inverted Polymer Solar Cells Employing Titaniumoxide Interlayers*. MRS spring meeting, 5.-10. April, San Francisco, USA (2010).
5. T. Riedl, J. Meyer, H. Schmidt, T. Winkler and W. Kowalsky: *Thin Film Encapsulation of Top-Emitting OLEDs Using Atomic Layer Deposition*. Solid-State and Organic Lighting (SOLED) - LED Technology and Characterization II (SOWB), Karlsruhe (2010).
6. T. Riedl, T. Winkler, H. Schmidt, J. Meyer, D. Schneidenbach, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann and P. Hinze: *Reliability aspects of organic light emitting diodes*. IEEE International Reliability Physics Symposium, 2.-6. Mai, Anaheim, USA (2010).
7. N. Isomäki, S. Sneek, P. Soininen, R. Törnqvist, J. Meyer, T. Riedl, H. Schmidt and W. Kowalsky: *High Performance Low Cost ALD Moisture Barrier Films*. 8th ICCG - International Conference on Coatings on Glass and Plastics, 13.-17. Juni, Braunschweig (2010).
8. H. Schmidt, S. Schmale, K. Zilberberg, R. De Silva, H. Flügge, T. Riedl, T. Rabe and W. Kowalsky: *Transient photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cells employing titaniumoxide interlayers*. Workshop of the DFG Priority Program 1355 „Organic Photovoltaics“, 22. Oktober, Dresden (2010).
9. H. Flügge, H. Schmidt, T. Riedl, S. Schmale, T. Rabe, J. Fahlbusch, M. Danilov, H. Spieker, J. Schöbel and W. Kowalsky: *Microwave annealing of polymer solar cells with various transparent anode materials*. Workshop of the DFG Priority Program 1355 „Organic Photovoltaics“, 22. Oktober, Dresden (2010).

10. H. Schmidt, T. Winkler, F. Nikolayzik, I. Baumann, T. Riedl, H. Flügge, S. Schmale, T. Rabe, S. Hamwi and W. Kowalsky: *Novel multilayer electrodes for semitransparent solar cells*. Winter School of Organic Electronics, 9.-12. Dezember, Heidelberg (2010).
11. K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt and T. Riedl: *Solution processed V_2O_5 as high work function charge extraction layers in organic solar cells*. MRS spring meeting, 25.-29. April, San Francisco, USA (2011).
12. H. Schmidt, T. Winkler, T. Riedl, I. Baumann, H. Flügge, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi and W. Kowalsky: *Highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes for large area organic solar cells*. E-MRS spring meeting, 9.-13. Mai, Nizza, Frankreich (2011)
13. T. Winkler, H. Schmidt, T. Riedl, I. Baumann, F. Nikolayzik, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi and W. Kowalsky: *Realization of ultrathin silver layers in highly conductive and transparent ZTO/Ag/ZTO multilayer electrodes deposited at room temperature for organic devices*. E-MRS spring meeting, 9.-13. Mai, Nizza, Frankreich (2011)
14. H. Flügge, M. Pfannmöller, G. Benner, I. Wacker, H. Schmidt, T. Rabe, R. Schröder and W. Kowalsky: *Comparing the heterogeneous nanoscale morphology of bulk heterojunction polymer solar cells with a novel method technique of analytical electron microscopy*. E-MRS spring meeting, 9.-13. Mai, Nizza, Frankreich (2011)
15. T. Winkler, H. Schmidt, T. Riedl, I. Baumann, H. Flügge, S. Schmale, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi and W. Kowalsky: *Realization of Ultrathin Silver Layers in Highly Conductive and Transparent ZTO/Ag/ZTO Multilayer Top Electrodes for Large Area Organic Solar Cells*. International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2011), 27. Juni - 01. Juli, Singapur (2011).
16. H. Schmidt, S. Schmale, T. Winkler, H. Flügge, H.-H. Johannes, S. Hamwi, T. Rabe and W. Kowalsky: *Organic Tandem Solar Cells in Three-Terminal Structure with a Highly Transparent and Conductive ZTO/Ag/ZTO Middle Electrode*. MRS Fall meeting 2011, 28. November - 02. Dezember, Boston, USA.



Eidesstattliche Erklärung

Diese Dissertation wurde am Institut für Hochfrequenztechnik der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik an der Technischen Universität Braunschweig unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere weiterhin, dass bislang keine Promotionsverfahren stattgefunden haben.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik an der Technischen Universität Braunschweig vom 24.10.2005 an und bin damit einverstanden, dass die Dissertation auch zum Zwecke der Überprüfung der Einhaltung allgemeingeltender wissenschaftlicher Standards genutzt wird.

Braunschweig, den 24. Oktober 2011





HANS SCHMIDT



Persönliche Daten

Adresse Göttingstraße 29, 38106 Braunschweig
E-Mail hans_schmidt1@gmx.de
Geburtsdatum/-ort 22. August 1979 in Krefeld

Akademische Ausbildung

- 06/2008-12/2011** **Doktorand**, Technische Universität Braunschweig, Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik.
Promotion: Invertierte und semitransparente organische Photovoltaik (summa cum laude)
- 10/2000-02/2006** **Student der Materialwissenschaft**, Technische Universität Darmstadt.
Vertiefungsrichtung Halbleitertechnik, Oberflächenphysik, elektronische Materialeigenschaften. Diplom mit Gesamtnote 1,9.

Berufserfahrung

- 06/2008-heute** **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Technische Universität Braunschweig, Institut für Hochfrequenztechnik.
Bearbeitung BMBF-Projekt EPIO: *Evaluierung und Erforschung von Konzeptionen für die Produktion und Integration von organischer Photovoltaik in den Anwendungsbereichen Architektur, Life Science und Textilien.*
- 09/2006-05/2008** **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Abteilung Mikrofertigung.
Leitung und Bearbeitung von Projekten im Rahmen von Industriedienstleistungen sowie öffentlich geförderter F&E.





