



Harald Christoph Flügge (Autor)
**Untersuchung von schnellen Annealingverfahren
und deren Auswirkungen auf die Bulk Heterojunction
in organischen Solarzellen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/22>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

Einleitung

Nach einem schweren Erdbeben in Japan am 11. März 2011 wurde das Atomkraftwerk in Fukushima schwer beschädigt [1]. Diese Katastrophe veranlasste die Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland im Juni 2011, den Ausstieg aus der Atomenergie zu beschließen. Um nach dem Wegfall der Atomenergie die Versorgungssicherheit in Deutschland für die Zukunft sicherzustellen, verkündigte Bundeskanzlerin Angela Merkel in einer Regierungserklärung vom 9. Juni 2011 eine Stärkung der erneuerbaren Energien [2]:

„Zentrale Säule der zukünftigen Energieversorgung sollen die erneuerbaren Energien werden. Wir wollen das Zeitalter der erneuerbaren Energien erreichen. Mit dem Energiekonzept vom Herbst 2010 hat die Bundesregierung dazu die Richtung festgelegt und ehrgeizige Ziele formuliert. Der Anteil der erneuerbaren Energien am Energieverbrauch soll bis 2050 auf 60 Prozent, ihr Anteil am Stromverbrauch auf 80 Prozent anwachsen. 2020 sollen mindestens 35 Prozent unseres Stroms aus Wind, Sonne, Wasser und anderen regenerativen Energiequellen erzeugt werden. [..]

Leitlinie dabei sind Kosteneffizienz und zunehmende Marktorientierung.“

Laut dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) lag der Anteil der erneuerbaren Energien im Jahr 2010 bei 10,9 %, wovon der Anteil an der Stromerzeugung 17 % betrug [3]. Es müssen sehr große Investitionen geleistet werden, um die Kapazitäten der erneuerbaren Energien merklich zu erhöhen. Alleine 2010 wurden in Deutschland 26,6 Mrd. Euro in deren Ausbau investiert. Davon floss der größte Teil der Investitionen mit 19,5 Mrd. Euro (73,4 %) in die Photovoltaik [3]. Der Plan der Bundesregierung, den Anteil der erneuerbaren Energien bis 2050 auf einem Anteil 60 % zu erhöhen und die Energiekosten auf niedrigem Niveau zu halten, ist sehr ambitioniert und mit großen Investitionen verbunden. Dies sieht auch Bundeskanzlerin Merkel in ihrer Regierungserklärung so [2]:

„Es handelt sich um eine Herkulesaufgabe - ohne Wenn und Aber. Alle, die zweifeln, wie wir als großes Industrieland in zehn Jahren

1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

ohne Kernenergie auskommen wollen, [...] sind keine Ideologen, keine Ewiggestrigen, keine Spinner, denn sie stellen wichtige Fragen. Sie sind anzuhören, sie sind ernst zu nehmen, und wir haben Antworten darauf zu finden.“

Der Anspruch in der vorliegenden Arbeit liegt darin, einen kleinen Beitrag zu den notwendigen Antworten liefern zu können. Dabei geht es bei der Entwicklung der organischen Photovoltaik (OPV) um ein Teilgebiet der erneuerbaren Energien.

Die organische Photovoltaik unterscheidet sich von der anorganischen Photovoltaik durch den Einsatz von organischen Molekülen zur Lichtabsorption und Stromerzeugung. Unterteilt werden organische Solarzellen in die drei Klassen der *Farbstoff-solarzellen*, der Solarzellen auf der Basis *kleiner Moleküle* und der *Polymersolarzellen* [4, 5]. Diese drei Klassen unterscheiden sich durch die organischen Absorbermoleküle. Diese Arbeit beschäftigt sich mit Polymersolarzellen.

Die Verwendung der organischen Moleküle verschafft den Solarzellen Eigenschaften, die sie von den anorganischen Solarzellen unterscheiden. Organische Solarzellen sind hochabsorbierend. Die Absorptionskoeffizienten liegen im Bereich von 10^5 cm^{-1} [6, 7]. Dies ermöglicht die Herstellung von sehr leichten und mechanisch flexiblen Solarzellen mit Schichtdicken im Nanometerbereich, die auf Folien aufgebracht werden können [8]. Abhängig vom verwendeten organischen Absorbermolekül lässt sich die Transmission der Solarzellen einstellen. Dadurch können auch semitransparente Solarzellen gebaut werden [9]. Organische Solarzellen können sich aber nur etablieren und einen wichtigen Beitrag zur Energieversorgung der Zukunft leisten, wenn es gelingt, sie im Vergleich zu anorganischen Solarzellen zu niedrigeren Kosten herzustellen. Die hohe Absorption von organischen Solarzellen erfordert nur geringe Materialmengen. Durch geeignete Beschichtungsmethoden von der Rolle und durch das Erreichen hoher Moduleffizienzen könnte dieses Ziel realisierbar sein (vgl. [7]).

Die Entwicklungsgeschichte der organischen Solarzellen reicht knapp 25 Jahre zurück. Die erste organische Solarzelle wurde 1986 von Tang et al. [10] vorgestellt. Sie wurde auf der Basis von kleinen Molekülen hergestellt und erreichte Effizienzen von ca. 1 %. Nachdem effizientere Solarzellenstrukturen, die s.g. Bulk Heterojunction (BHJ), von Yu et al. [11] entwickelt worden waren, konnten Shaheen et al. [12] 2001 Effizienzen von 2,5 % mit Polymersolarzellen erzielen. Durch weitere Optimierung der Solarzellenmorphologien und durch die Entwicklung von breitspektral absorbierenden Polymeren konnten die Effizienzen von Polymersolarzellen bis 2011 von He et al. [13] auf 8,3 % gesteigert werden.

Damit die organische Photovoltaik 2050 einen Beitrag zur Energieversorgung leisten kann, müssen die Moduleffizienzen weiter gesteigert und die Herstellungskosten weiter gesenkt werden. Zur Etablierung als konkurrenzfähige Technologie wurde in einer Bekanntmachung des Bundesministeriums für Bildung und For-

schung (BMBF) am 3. August 2011 zum Themenfeld „Organische Elektronik, insbesondere Organische Leuchtdioden und Organische Photovoltaik“ eine weitere intensive Förderung der OPV angekündigt [14]. Die Schwerpunkte liegen hierbei in der Steigerung des Wirkungsgrads von flexiblen Solarzellen auf über 5 % und eine Reduzierung der Herstellungskosten auf 0,5 Euro pro Watt Peak.

Somit ist auch in den nächsten Jahren eine große Dynamik in der OPV-Forschung und eine deutliche Steigerung des Beitrags zur Energieversorgung zu erwarten.

Gliederung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll verstärkt auf die Prozesse der Morphologiekontrolle von Bulk Heterojunction-Solarzellen eingegangen werden. Ziel dieser Arbeit ist die Erlangung eines besseren Verständnisses des Einflusses der in der Solarzelle verwendeten Materialien P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) und PCBM (Phenyl-C61-Butylsäure Methylester) auf die Funktionsweise und Leistung der einzelnen Solarzelle. Dabei soll der Fokus auf den Einfluss der inneren Strukturen (Morphologie) aus P3HT- und PCBM-Molekülen gelegt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll verstärkt auf die Prozesse zur Leistungssteigerung durch Optimierung der Morphologie (s.g. Annealing) in Bulk Heterojunction-Solarzellen eingegangen werden. Durch die Untersuchung von zuvor definierten *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen werden verschiedene schnelle Annealingverfahren miteinander verglichen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Im Grundlagenkapitel (Kapitel 3) werden zunächst der Aufbau und die Charakterisierung der verwendeten organischen Solarzellen erläutert. Im Anschluss werden die physikalischen Prozesse in der Solarzelle von der Lichtabsorption bis zum Ladungsabtransport dargestellt. Dem folgt der Einfluss der Morphologie auf die Funktionsweise der Solarzelle.

Abschließend wird auf die Grundlagen der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie eingegangen. Diese neue Analysemethode ist für die Strukturuntersuchungen dieser Arbeit von großer Bedeutung.

In Kapitel 4 werden die Herstellung der Solarzellen und der verwendeten Proben sowie die Parameter der durchgeführten Untersuchungen dokumentiert.

Im ersten Ergebniskapitel (Kapitel 5) wird auf den Einfluss des thermischen Annealings auf die innere Struktur der P3HT- und PCBM-Verteilung eingegangen. Das Kapitel ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt wird der zeitliche Verlauf der Strukturbildung während des thermischen Annealings untersucht. Im zweiten Abschnitt wird die vertikale P3HT- und PCBM-Konzentrationsverteilung in unbehandelten und thermisch annealten Solarzellen analysiert.

In den folgenden Ergebniskapiteln werden Methoden zur schnellen P3HT- und PCBM-Strukturbildung in der Solarzelle gezeigt.



1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

Im zweiten Ergebniskapitel (Kapitel 6) werden die Solarzellen mithilfe von GHz-Strahlung im Mikrowellenbereich mit sehr schnellen Temperaturgradienten erwärmt. Diese Methode ermöglicht es, in kurzen Zeiten effiziente Solarzellenstrukturen zu bauen. Dieses Kapitel ist ebenfalls in zwei Teile untergliedert. Im ersten Abschnitt wird die Erwärmung auf die Absorption der GHz-Strahlung in der leitfähigen Anode zurückgeführt. Im zweiten Abschnitt wird auf den Verlauf der Leistung der Solarzelle während der GHz-Bestrahlung eingegangen.

Im dritten und letzten Ergebniskapitel (Kapitel 7) wird durch die Verwendung von Nitrobenzol als Lösemitteladditiv eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, nach der Beschichtung ohne weitere Nachbehandlung effiziente und temperaturstabile Solarzellenstrukturen zu erzielen.

Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und mit einem Ausblick auf die zukünftige Entwicklung der organischen Solarzellen abgeschlossen.

2. Kooperationen und Zusammenarbeit

Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Analytische Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) ist eines weniger analytischer Messverfahren, mit dem organische Materialien in einer Nanometerskala getrennt voneinander dargestellt werden können. TEM-Messungen waren für die Entstehung dieser Arbeit von großer Bedeutung. Aufgrund der Komplexität der Analytischen Transmissionselektronen-Mikroskopie konnten die Messungen der Solarzellenschichten nur in Kooperation entstehen.

Durchgeführt wurden die TEM-Messungen im Rahmen des *TEM-Projektes* des BMBF in Zusammenarbeit mit dem InnovationLab GmbH (iL) in Heidelberg:

- Prof. Rasmus R. Schröder (InnovationLab GmbH (iL), Universität Heidelberg, CellNetworks, BioQuant):

Unter Bereitstellung des Analytischen Transmissionselektronenmikroskops und durch seine fachliche Unterstützung konnten in seiner Arbeitsgruppe die Untersuchungen durchgeführt werden.

- Martin Pfannmöller (Universität Heidelberg, CellNetworks, BioQuant)

Durchführung aller zweidimensionalen und dreidimensionalen TEM-Messungen, Entwicklung der Auswertungssoftware und Auswertung der TEM-Rohdaten. Fachliche Unterstützung und intensiver wissenschaftlicher Austausch.

Die Messmethode und Ergebnisse der TEM-Untersuchungen der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden zwischen Martin Pfannmöller und dem Autoren dieser Arbeit hinsichtlich unterschiedlicher Fragestellungen untersucht. Martin Pfannmöller behandelte und veröffentlichte die Ergebnisse unter dem Aspekt der Visualisierung von organischen Halbleitern [15, 16]. In dieser Arbeit werden die TEM-Ergebnisse unter dem Aspekt der Auswirkungen für das Bauteil analysiert.

- Dr. Katrin Schultheiß (TU Braunschweig, Institut für Hochfrequenztechnik, InnovationLab GmbH (iL)):

Unterstützung bei der Probenpräparation, bei zwei- und dreidimensionalen TEM-Untersuchungen und deren Auswertung.

2. Kooperationen und Zusammenarbeit

- Dr. Irene Wacker-Schröder (KIT, Institut für Biologische Grenzflächen (IBG 1)):
Unterstützung bei der Probenpräparation sowie fachliche Beratung.
- Dr. Gerd Benner (Carl Zeiss NTS)
Unterstützung bei TEM-Untersuchungen bei Zeiss in Oberkochen
- Dr. Christoph Sommer, Dr. Michael Hanselmann und Prof. Fred A. Hamprecht (Universität Heidelberg, Multidimensional Image Processing, HCI)
Grundlagen für die Entwicklung der Auswertungssoftware.

Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

Zur Untersuchung zur Untersuchung der Mikrowellenabsorption in organischen Solarzellen und zum GHz-Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen wurde mit folgenden Personen zusammengearbeitet:

- Dr. Harald Spieker (TU Braunschweig, Institut für Elektromagnetische Verträglichkeit)
Unterstützung bei der theoretischen Herleitung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung an leitenden Oberflächen. Fachliche Unterstützung bei der Untersuchung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung an leitenden Oberflächen.
- M. Danilov (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik)
Bereitstellung eines Hohlleiters (WR 340) sowie Unterstützung bei den Messungen und der Auswertung der Rohdaten.
- Inna Geisler (Studentin TU Braunschweig)
Durchführung einer Studienarbeit zum Thema.

Nitrobenzol als Lösemitteladditiv

- Daniel Zaremba (Student TU Braunschweig)
Durchführung einer Bachelorarbeit zum Thema.

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

- Dr. Kirsten Schiffmann (Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST)

Durchführung der SIMS-Messungen und Auswertung der Rohdaten.

Die Kooperation mit den oben genannten Personen war sehr erfolgreich und der Autor möchte sich bei jedem einzelnen für die gute Zusammenarbeit bedanken.