

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).

