

**Herstellung und Charakterisierung
organischer Solarzellen auf Basis halbleitender
Polymer-Fulleren-Heterogemische**

**Ausarbeitung zum Praktikum zur Vorlesung
*Angewandte Physik: Labor- und Messtechnik***

von

JAN-PHILIP GEHRCKE und MALTE LICHTNER

Betreuer: Dr. Ingo Riedel (EP VI / ZAE Bayern)

Prüfer: Prof. Dr. Karl Brunner (EP III)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Aufbau und Funktionsweise organischer Solarzellen	2
2.1 Erzeugung von Ladungsträgern durch Lichtabsorption.....	2
2.2 Trennung von Ladungsträgern.....	3
2.3 Ladungsträgertransport.....	4
2.4 Verwendete Materialien.....	5
3 Herstellung	6
3.1 Präparation der Glasplättchen.....	7
3.2 Lithographie (Entfernung eines ITO-Streifens).....	7
3.3 Auftragen von PEDOT:PSS und Halbleitergemisch.....	10
3.4 Aufdampfen der Aluminiumelektroden.....	12
3.5 Einkapseln der Zellen.....	13
3.6 Auswahl der Substrate für die Messungen.....	14
3.7 Tempern.....	15
4 Messungen und Auswertung	16
4.1 Schichtdickenbestimmung durch Rasterkraftmikroskopie.....	16
4.1.1 Messung I: ITO + PEDOT:PSS + Halbleiter.....	16
4.1.2 Messung II: ITO + PEDOT:PSS.....	18
4.1.3 Messung III: ITO auf Glas.....	20
4.1.4 Ergebnis.....	21
4.2 Charakterisierung organischer Solarzellen.....	22
4.2.1 Messgrößen und Methode.....	22
4.2.1.1 Air Mass (AM).....	22
4.2.1.2 Externe Quantenausbeute (EQE).....	23
4.2.1.3 Strom-Spannungs-Kennlinien.....	24
4.2.2 Messergebnisse und Diskussion.....	28
4.2.2.1 Externe Quantenausbeute.....	28
4.2.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinie.....	30
5 Zusammenfassung und Ausblick	33
6 Danksagung	35
7 Literaturverzeichnis	37
8 Anhang	39

1 Einleitung

Im Kontext des globalen, bereits spürbaren Klimawandels ist die Diskussion über nachhaltige, umweltschonende Energiekonzepte von zentraler Bedeutung. Regenerative Energien werden im Energiemix der Zukunft eine immer wichtigere Rolle einnehmen. Auch wenn viele Probleme in Bezug auf die Konstanz der Stromeinspeisung in die Versorgungsnetze, bzw. der Speicherung noch nicht zufriedenstellend gelöst wurden, ist die Orientierung in Richtung regenerativer Energiequellen unumgänglich. Photovoltaik nimmt hier aufgrund des quasi unerschöpflichen Energieangebotes der solaren Einstrahlung eine Sonderrolle ein. Bis heute sind kommerzielle Photovoltaikanlagen jedoch durch ihre hohen Herstellungskosten und die geringen Wirkungsgrade im Bereich 10-15% weniger wirtschaftlich als herkömmliche Energiegewinnungsverfahren. Für bekannte, auf Silizium bzw. anorganischen Halbleitern basierende Technologien wird auch langfristig keine wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit prognostiziert [1]. Organische Solarzellen hingegen haben mit der kostengünstigen Herstellungsmöglichkeit durch Druckverfahren das Potential, die Wirtschaftlichkeit von Photovoltaik grundlegend zu verbessern.

Im Rahmen unseres Laborpraktikums in der Arbeitsgruppe von Dr. Ingo Riedel befassten wir uns mit Bulk-Heterojunction (BHJ)-Zellen. Dabei stellten wir mehrere funktionsfähige organische Solarzellen her. Ausgehend von Indium-Zinn-Oxid-beschichteten Glasscheiben wurden Litographie und Spincoating zur gezielten Beschichtung verwendet, Metallkontakte aufgedampft und schließlich die Testscheiben verkapselt. Anschließend charakterisierten wir die Zellen durch Messung von Quantenausbeuten und Hell-/Dunkelkennlinien. Bei einigen bei der Herstellung im halbfertigen Zustand belassenen Testscheiben wurden die Schichtdicken per Rasterkraftmikroskopie bestimmt.

2 Aufbau und Funktionsweise organischer Solarzellen

Es gibt verschiedene Konzepte an Stelle von herkömmlichen anorganischen Halbleitern photovoltaische Systeme aus organischen Halbleitern aufzubauen. Die Funktionsweise organischer Solarzellen ist in Bezug auf die intern ablaufenden Elementarprozesse aufgrund der komplexen Struktur organischer Halbleiter noch nicht vollständig verstanden. Eine Übersicht zum gegenwärtigen Stand der Forschung im Bereich organische Photovoltaik (PV) ist in [2] gegeben. Im Folgenden werden kurz grundlegende Konzepte organischer PV sowie die elementaren Prozesse in der von uns untersuchten Bulk-Heterojunction-Zelle erläutert.

2.1 Erzeugung von Ladungsträgern durch Lichtabsorption

Anders als anorganische Halbleiter sind organische Halbleiter im Allgemeinen durch energetische und räumliche Unordnung ausgezeichnet. Die daraus folgenden Potentialfluktuationen im "Festkörper" sowie die schwache Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen führt zur Ausbildung schmaler Energiebänder (im Bereich 0,2 - 0,3 eV) und zu lokalisierten Zuständen innerhalb der Bandlücke. Die Anregung von Elektronen erfolgt zwischen molekularen Energiezuständen, dem HOMO (im Grundzustand energetisch höchstes besetztes Molekülorbital) und dem LUMO (im Grundzustand energetisch niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Die Zustandsdichten (DOS) in diesen Orbitalen sind gaußverteilt. Damit Absorption stattfinden kann, muss für die Energie der einstrahlten Photonen weiterhin $h\nu > E_{gap}$ gelten. Als Bandlücke E_{gap} im organischen Halbleiter wird der Abstand der Zustandsdichtenmaxima von HOMO und LUMO angenommen. Aufgrund der geringen Breite der DOS-Verteilungen, ist die Bandbreite für mögliche Photonenabsorption bei organischen Halbleitern in der Regel geringer als bei anorganischen. Für die Verwendung in Solarzellen ist es wichtig, dass das Absorptionsspektrum des Halbleiters einen möglichst breiten

Bereich des Sonnenspektrums ausnutzt.

In der organischen Solarzelle werden zwei verschiedene Halbleiter benötigt, ein Donator und ein Akzeptor. So können positive und negative Ladungsträger getrennt werden (siehe 2.2). Der Donator zeichnet sich hier durch eine geringe Elektronenaffinität, der Akzeptor durch eine hohe Elektronenaffinität aus. In organischen Solarzellen werden üblicherweise Gemische aus Donator- und Akzeptor verwendet.

In der von uns verwendeten Bulk-Heterojunction-Solarzelle bildet ein Polymer den Donator und ein Fullerenderivat den Akzeptor. Durch die konjugierten π -Bindungen (d.h. abwechselnd auftretende Einfach- und Doppelbindungen zwischen benachbarten C-Atomen) entsteht in konjugierten Polymeren ein delokalisiertes Elektronensystem, dessen Absorptionsspektrum im Fall des verwendeten Polymers P3HT (siehe 2.4) den sichtbaren Spektralbereich < 620 nm abdeckt. Das Fulleren erlaubt aufgrund seiner Symmetrie nur wenige Übergänge im blauen und im UV-Bereich. Mit der Wahl des Mischungsverhältnisses zwischen Polymer und Fulleren kann man Einfluss auf das gesamte Absorptionsspektrum nehmen, wobei eine Erhöhung des Fulleren-Anteils hauptsächlich zu einer Ausdünnung der wichtigeren Polymerabsorption führt. Da das Mischungsverhältnis aber auch Einfluss auf Ladungsträgertransport und -generation hat, ist hier eine vorsichtige Abwägung und Optimierung nötig, was in dieser Arbeit nicht weiter thematisiert werden soll, da dies ein langwieriges, empirisches Vorgehen erfordert.

2.2 Trennung von Ladungsträgern

Hauptsächlich im Polymer, in geringerem Maße auch im Fulleren, können durch einfallende Photonen stark gebundene Frenkel-Exzitonen erzeugt werden. Dies sind im Falle organischer Halbleiter Elektron-Loch-Paare mit einer Bindungsenergie von mehr als 0,5 eV, welche so lange per Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden sind, bis sie nach ihrer Lebensdauer rekombinieren, bzw.

auf eine Grenzfläche zu einem Elektronenakzeptor treffen. Dort werden die Ladungsträger durch die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten von Polymer und Fulleren auf einer sub-Pikosekundenskala getrennt. Aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer (~ 10 ns) und schlechten Mobilität rekombinieren die Exzitonen schon nach etwa 10 nm. Um dies zu verhindern, müssen sie innerhalb dieser Längenskala auf die Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren treffen. Organische Halbleiterschichten von ~ 20 nm Dicke hätten aufgrund ihres geringen Absorptionskoeffizienten den großen Nachteil, nur einen Bruchteil der einfallenden Photonen zu absorbieren. Um dies zu vermeiden, besteht die aktive Schicht der Bulk-Heterojunction-Zelle aus einer Donator-Akzeptor-Mischung, welche sich während des Beschichtungsprozesses aus einer Lösung selbstständig auf einer Nanometerskala in die beiden Phasen trennt (siehe Abb. 2.1).

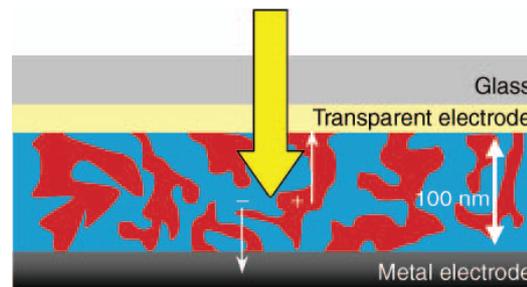


Abb. 2.1: Schematisch dargestellte Schichtung einer Bulk-Heterojunction-Zelle. Die Donator-Akzeptor-Mischung (rot-blau) zwischen den Elektroden bildet die aktive Schicht der Solarzelle. Die transparente Elektrode ermöglicht den Lichteinfall.

Diese Struktur begünstigt die Ladungstrennung und minimiert die Exzitonenrekombination, jedoch führt die hohe Anzahl an Phasengrenzen zu Rekombinationszentren, welche den Ladungstransport minimieren können.

2.3 Ladungsträgertransport

Die positiven Ladungsträger (Löcher) werden nach der Trennung des Exzitons über Polymer-Pfade innerhalb der ungeordneten Polymermatrix (entlang und zwischen einzelnen Polymerketten) zur Anode geleitet, die Elektronen über perkolierende Fulleren-Pfade zur Kathode der Zelle. Der Übergang der Ladungsträger zwischen lokalisierten Elektronenzuständen sowie von einem Molekül auf das nächste wird als Hopping-Transport bezeichnet. Beschleunigt werden beide Ladungsträgerarten im Kurzschlussfall oder bei Anschluß eines Verbrauchers durch das elektrische Feld, welches durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der verwendeten Elektroden entsteht. Die Austrittsarbeiten bestimmen also gemeinsam mit der Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen und Löcher die Transporteigenschaften der Solarzelle.

Damit die Ladungsträger an den Elektroden nicht rekombinieren können, werden zusätzliche, ladungsträgerspezifische, selektive Schichten zwischen der optisch aktiven Schicht und den Elektroden eingesetzt, welche jeweils nur eine Ladungsträgerart leiten. Die von uns verwendete durchsichtige Anode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) wird mit einer p-dotierten Schicht PEDOT:PSS des Polymers Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) (PSS: Poly(styrensulfonat)) versehen, welche verhindert, dass Elektronen die Anode erreichen. Bei der Aluminium-Kathode wurde in unserem Fall auf eine selektive Schicht verzichtet, da die Prozessierung derartiger Barrierschichten auf die organische Halbleiterschicht derzeit noch Probleme bereitet.

2.4 Verwendete Materialien

Während momentan zur Herstellung optisch aktiver Schichten verschiedene Halbleiter auf die oben beschriebene Weise vermischt und getestet werden, überzeugt die Polymer-Fulleren-Mischung durch eine hohe Lebensdauer der an den Grenzflächen getrennten Ladungsträger, die bis in den ms-Bereich hineinreicht. Zudem erweisen sich Fullerene durch ihre hohe Elektronenaffinität, der Symmetrie sowie der Fähigkeit 6 Elektronen/Molekül aufnehmen zu können als guter Akzeptor und geeignet für den Ladungsträgertransport. Die von uns verwendete aktive Schicht besteht aus einer Mischung von [6,6]-Phenyl-C61-Butylsäuremethylester (PCBM) als Akzeptor und Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) als Donator. Im PCBM trägt das Fulleren einen Substituenten, der die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht, eine Kristallisierung bei der Mischung der Materialien stark reduziert und damit die Durchmischung von Donator und Akzeptor optimiert. Mit einer Kombination dieser Materialien wurden Wirkungsgrade von bis zu 5 % bei simulierter AM 1.5-Belichtung (siehe 4.2.1.1) erreicht [3].

3 Herstellung

3.1 *Präparation der Glasplättchen*

Aus poliertem Floatglas mit ITO-Beschichtung wurden mit dem Glasschneider acht 1“ x 1“ große Substratplättchen geschnitten. Jeder von uns erhielt somit Substrate für vier Testscheiben, von denen jedes wiederum später einmal vier Zellen tragen sollte. Jede Testscheibe wurde mit einem Diamantschreibstift auf der Rückseite eindeutig gekennzeichnet.

Die ITO-Gläser wurden im Chemielabor nach mechanischer Reinigung in Seifenwasser durch ein Ultraschallbad in verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Zuerst wurde destilliertes Wasser, dann Aceton, dann Isopropanol verwendet, welche jeweils zur Entfernung verschiedener Verschmutzungen (z.B. Mineralablagerungen, Fette) geeignet sind. Dazu kamen die Gläser in den dafür vorgesehenen Glasträger, welcher mit dem entsprechenden Lösungsmittel aufgefüllt und in das Ultraschallbad gestellt wurde. Die Proben wurden in jedem Lösungsmittelbad für 10 min behandelt. Bei den folgenden Vorgängen wurden die Gläser ausschließlich mit der Waferzange gehalten, um eine erneute Verschmutzung zu vermeiden.

Nachdem die Proben unter einem Stickstoffstrom getrocknet wurden, legten wir die nun reinen und für die nächsten Schritte vorbereiteten Substrate - mit der ITO-Seite nach oben - in die speziellen Substratträger. In diesen konnten wir die Gläser nun problemlos zum Gelbraun transportieren.

3.2 Lithographie (Entfernung eines ITO-Streifens)

Hier sollte per UV-Fotolithographie nach dem Positivverfahren ein Streifen der ITO-Beschichtung entfernt werden, um später bei der Kontaktierung der Zelle durch Durchstoßen der organischen Schicht bis zum ITO keinen Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden zu erzeugen.

Bei der Fotolithographie wird ein lichtempfindlicher Stoff, der Fotolack, auf das Substrat aufgetragen. Im Falle des Positivlacks werden die belichteten Bereiche des Fotolacks wegentwickelt, die nicht belichteten Bereiche verbleiben nach dem Entwickeln auf dem Substrat. Dies wird erreicht, indem der im Fotolack enthaltene Fotoinitiator beim Belichten die chemische Struktur alkalisch löslich macht. Da der von uns zu verwendende Fotolack empfindlich für UV-Licht war, musste das gesamte Lithographieverfahren im Gelraum durchgeführt werden, um eine vorzeitige Reaktion des Lacks zu verhindern.

Um das restliche enthaltene Wasser aus der ITO-Oberfläche auszudampfen, wurden die Gläschen bei 140 °C 10 min lang auf einer Heizplatte ausgeheizt (wie bei der gesamten Prozessierung mit Glasseite nach unten).

Bevor der Fotolack aufgetragen wird, muss eine Haftgrundierung durch einen sogenannten Primer geschaffen werden. Der Primer lag, wie auch der Lack, in Lösung vor. Einen gelöst vorliegenden Stoff trägt man üblicherweise per Spin-Coating auf das Substrat auf.

Beim Spin-Coating-Verfahren wird das Substrat durch ein Ansaugvakuum auf einem Drehteller festgehalten. Der gelöste Stoff wird auf die Mitte des Substrats gegeben und die Parameter des Spin-Coaters festgelegt. Nach dem Start beschleunigt der Drehteller innerhalb der definierten Beschleunigungszeit t_b auf die Enddrehzahl ω und stoppt den Drehvorgang nach der Gesamtdrehzeit t_g . Hierbei verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf dem Substrat, überschüssige Mengen werden heruntergeschleudert, das Lösungsmittel verfliegt größtenteils und eine gleichmäßige Schicht des gewünschten Stoffes bildet sich aus. Die Dicke d

dieser entstandenen Schicht hängt in erster Linie von ω und der Viskosität des verwendeten Stoffes ab:

$$d \propto \frac{1}{\sqrt{(\omega)}}$$

Hier stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Kohäsionskräften der Stoffmoleküle untereinander und der Zentrifugalkraft ein. Der Parameter t_b hat einen Einfluss auf die Reinheit der Oberfläche. Schwere Schmutzpartikel können bei großer Beschleunigung abgeworfen werden. Je länger die Drehzeit t_g ist, umso mehr Lösungsmittel verfliegt während des Spin-Coatings und umso fester ist die Schicht nach Beendigung.

Auf diese Weise ($t_g = 20\text{s}$; $t_b = 2\text{s}$; $\omega = 3000\text{rpm}$) wurde also zunächst der Primer auf die ITO-Schicht aufgetragen. Um das restliche Lösungsmittel zu verdampfen, folgte ein zweiminütiger Ausheizvorgang der Substrate bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ auf der Hotplate. Mit den Einstellungen $t_g = 60\text{ s}$; $t_b = 2\text{ s}$; $\omega = 4000\text{ rpm}$ trugen wir nun den Fotolack (AZ1518) auf den Primer auf. 50 s Ausheizen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ folgten. Beim Agieren mit Waferzange und den acht Substraten fiel hier eines hinunter. Dieses wurde aussortiert, da wir auf eine erneute vollständige Präparation dieses Substrats verzichteten.

Wir legten die Gläschen nun also mit der Lackschicht nach unten auf die Belichtungsmasken (Kontaktbelichtung). Diese bestanden aus UV-beständiger transparenter Folie, welche rechteckige UV-undurchlässige (schwarz bedruckte) Bereiche hatte. Diese Bereiche deckten die Substrate bis auf einen etwa 5 mm breiten Streifen am Rand ab.

Im Belichter wurde die Folie mit aufgelegten Gläschen nun exakt 59 s lang mit Licht im ultravioletten Bereich bestrahlt. Die Substrate konnten nun in alkalischer Lösung entwickelt werden. Dazu stellten wir drei große Bechergläser bereit. In die ersten beiden füllten wir destilliertes Wasser und Natriumhydroxid (aq) im Verhältnis $4:1$ als Entwicklösung, in das dritte destilliertes Wasser. Die Substrate mit der belichteten Lackschicht wurden nun in besonderen Trägern jeweils möglichst genau jeweils 30 s in Bad 1 und Bad 2 gehalten. Das Auflösen der

pinkfarbenen Lackschicht im belichteten Bereich unter Einfluss der Natronlauge war deutlich zu beobachten. Im unbelichteten Bereich war ein Ablösen des Lacks nicht sichtbar. Bad 1 diente zum groben Entfernen der Lackschicht; die Flüssigkeit im Glas färbte sich hier nach und nach immer mehr. Bad 2 löste den verbliebenen Rest und in Bad 3 wurden nahezu alle Rückstände des Lackes im belichteten Bereich, sowie die Entwicklösung, weggespült.

Nach dem letzten Schritt, der Entwicklung, wurden die Gläschen noch einmal 50 s bei 115 °C ausgeheizt. Es sollte erreicht werden, dass eventuelle Defekte in der verbliebenen Lackschicht unter Einwirkung der Hitze ausheilen, da der Lack dabei noch einmal weich wird. Das Ausheizen hat außerdem auch eine Lackhärtung nach der Abkühlung zur Folge, da die Bindungen verfestigt werden. Damit schützt die Lackschicht im nächsten Prozessschritt die unterliegende ITO-Schicht besser vor dem Einfluss des für den Strukturierungsprozess verwendeten Königswassers.

Wir verließen den Gelbraun und mischten im Chemielabor Königswasser an. Dieses besteht zu 12 Teilen aus destilliertem Wasser, zu 12 Teilen aus 37 vol.-% Salzsäure und zu einem Teil aus 65 vol.-% Salpetersäure. Die entwickelten Substrate wurden nun 18 min im Königswasserbad belassen, um die ITO-Schicht im unbelackten Bereich wegzuzätzen. Nach diesem Bad sollten die Gläschen durch den bereits zu Herstellungsbeginn beschriebenen Reinigungsprozess grundlegend gereinigt werden, um die verbliebene Lackschicht zu entfernen und um die Oberflächen für die Folgeschichten rein zu machen. Es folgte also eine Ultraschallbehandlung mit Aceton und Isopropanol, sowie die Trocknung unter einem Stickstoffstrom.

Als Resultat hatten wir nach dem ersten Praktikumstag gereinigte Glasplättchen, die einseitig - bis auf den Randstreifen - die ITO-Schicht trugen (Abb. 3.1).

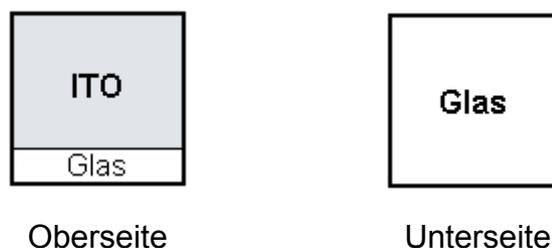


Abb. 3.1: Ober- und Unterseite des Substratplättchens schematisch dargestellt.

3.3 Auftragen von PEDOT:PSS und Halbleitergemisch

Um die Oberflächenrekombination am ITO-Kontakt zu minimieren, wird das Substrat zunächst mit PEDOT:PSS beschichtet. Es sollte jedoch vor dem Auftragen noch eine O₂-Plasma-Behandlung durchgeführt werden, um Verunreinigungen (z.B. Kohlenwasserstoffe) der Oberfläche zu oxidieren. Daher legten wir unsere Substrate für 10 min bei 100 W Leistung in den O₂-Plasmareaktor. Danach trugen wir per spincoating ($t_g = 90$ s; $t_b = 1$ s; $\omega = 2000$ rpm) eine dünne Schicht (genauer siehe 4.1) PEDOT:PSS auf. Es folgten 10 min Ausheizen bei 180 °C, um Wasser aus der neu aufgetragenen Schicht auszudampfen.

Nun wurden die Substrate durch eine Schleuse in eine mit Stickstoff gefüllte Glovebox überführt. In dieser sollte das P3HT:PCBM-Gemisch aufgetragen werden, dessen Halbleitereigenschaften sich durch Oxidation an Raumluft verschlechtern. Wir verwendeten ein Halbleitergemisch mit dem Verhältnis 1,0 : 0,9 von P3HT zu PCBM, welches im Februar 2007 angemischt wurde und in einer 1,0 Gewichtsprozent-Lösung (in Chlorbenzol) vorlag. Diese Lösung wurde nun mit den Parametern $t_g = 90$ s, $t_b \approx 5$ s, $\omega = 800$ rpm auf die PEDOT:PSS-Schicht in der Stickstoffbox aufgetragen.

Mit einem Skalpell wurden dann auf der Substratseite, die der im Litographieverfahren geätzten Seite gegenüberliegt, auf einer Breite von etwa 5 mm PEDOT:PSS und Halbleitergemisch abgekratzt, sodass hier die ITO-Elektrode für eine spätere Kontaktierung wieder offen lag (siehe Abb. 3.2).



Abb. 3.2: schematischer Querschnitt zur Darstellung der Materialschichtung.

Ein Substrat (im Folgenden: Testscheibe I) fiel uns bei der Prozessierung in der Glovebox mit der Halbleiterseite nach unten auf den Boden. Wir verarbeiteten es weiter, um die Auswirkung in den Messdaten festzustellen. Die so für die Aluminiumbedampfung vorbereiteten Substrate wurden in einen luftdichten Zylinder verpackt und dann aus der Glovebox ausgeschleust.

3.4 *Aufdampfen der Aluminiumelektroden*

In einem Gebäude des Instituts für Organische Chemie wurden die Substrate in eine vorgefertigte Aufdampfmaske gelegt, welche dann schnell in den Rezipienten einer Aufdampfanlage zur thermischen Deposition dünner Metallfilme gespannt wurde (die Zeit, an der die Substrate an Raumlufte waren, wurde so klein wie möglich gehalten). Die Maske gibt durch die eingefrästen Aussparungen die Größe und Form der aufzudampfenden Aluminiumkontakte vor. In ein Wolframschiffchen (Verdampferquelle) wurde Aluminiumdraht gegeben. Dieses wird im Betrieb durch Ströme hoher Stärke durchflossen und somit stark erhitzt. Innerhalb der Aufdampfkammer muss ein Druck von höchstens 10^{-6} mbar (Hochvakuum) erzeugt werden, sodass die Metallatome und -cluster sich geradlinig durch den Rezipienten bewegen (mittlere freie Weglänge > Rezipientenabmessungen) und am Zielobjekt eine reine Aluminiumschicht aufbauen können. Zusammen mit der Probe wird immer auch eine Normfläche auf einem Quarzkristall bedampft. Über die massenabhängige Schwingungsfrequenz dieses Kristalls und die Kenntnis der Dichte des verdampften Materials ist die Schichtdicke auf der Probe berechenbar und wird während des Prozesses angezeigt. Wir verdampften die ersten theoretischen 20 nm des Aluminiums gegen einen sogenannten Shutter (bewegliche Blende zwischen Quelle und Probe), um die oberflächlichen Verunreinigungen des Aluminiumdrahtes abzufangen. Ohne den Shutter dampften wir mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,8 nm/s die nächsten 10 nm auf. Bis etwa 130 nm folgten dann Raten im Bereich von 1,0 - 1,2 nm/s. So wurden etwa 110 nm dicke Aluminiumelektroden auf unsere Substrate aufgedampft (siehe Abb. 3.3).

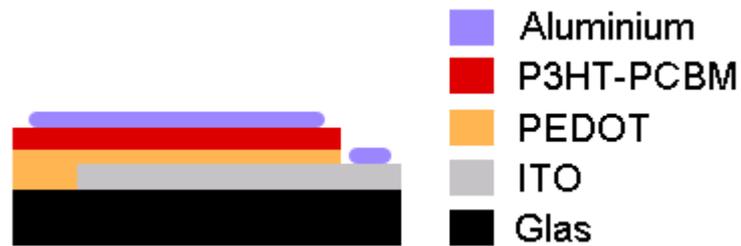


Abb. 3.3: schematischer Querschnitt zur Darstellung der Materialschichtung in einer BHJ-Solarzelle nach Aufdampfen der Aluminiumelektroden.

Die Aluminiumschicht auf der ITO-Elektrode dient nur zur späteren metallischen Kontaktierung und soll eine bessere Querleitfähigkeit der Anode bewirken. Verpackt im Zylinder schleusten wir die fertig prozessierten Solarzellen wieder in die Glovebox ein.

3.5 Einkapseln der Zellen

Unter Stickstoff wurden die vom Aufbau her fertigen Zellen nun noch verkapselt, um sie für den Verlauf der Charakterisierung vor Sauerstoff und mechanischem Einfluss zu schützen. Mit handelsüblichem, schnell aushärtendem Zweikomponentenkleber auf Epoxidharzbasis klebten wir kleine Glasplättchen von oben auf die Substrate, sodass zwei Randstreifen zur Kontaktierung der Elektroden frei blieben (siehe Abb. 3.4).

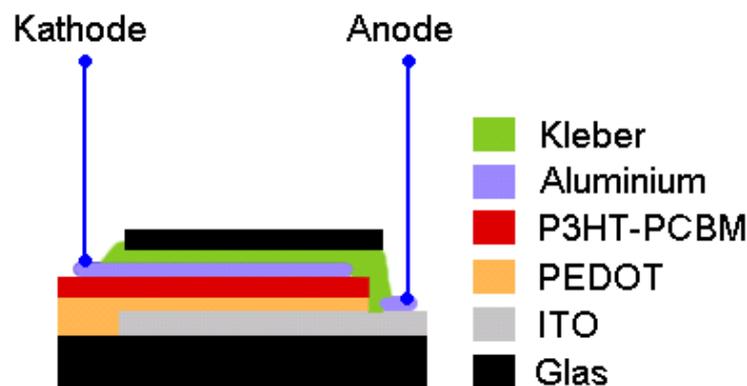


Abb. 3.4: schematischer Querschnitt zur Darstellung der Materialschichtung einer eingekapselten Solarzelle.

Bei diesem Schritt floss teilweise Kleber über die Kontaktflächen der Elektroden, sodass einzelne der vier Zellen pro Testscheibe nicht mehr kontaktierbar waren. Um bei der späteren Kontaktierung der Elektroden mit Krokodilklemmen die Aluminiumschicht zu schützen und einen kleinen Kontaktwiderstand zu gewährleisten, strichen wir Silberleitpaste auf. In der Abbildung 3.5 ist ein fertiggestelltes, eingekapseltes Substrat (Testscheibe mit vier einzelnen Solarzellen), auf welchem zwei Zellen weiterverwendet werden konnten, zu betrachten.

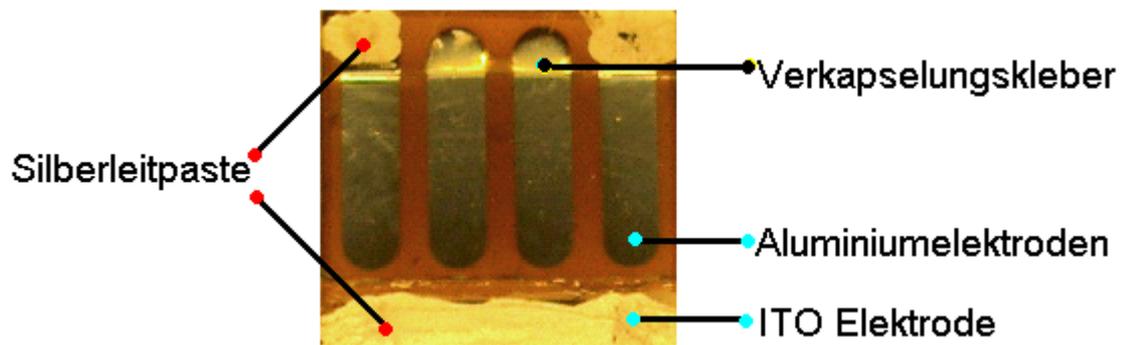


Abb. 3.5: BJJ-Solarzelle mit Verkapselung in Draufsicht.

3.6 Auswahl der Substrate für die Messungen

Von den acht ursprünglichen Substraten verloren wir, wie erwähnt, eines bei der Lithographie. Für die spätere Schichtdickenbestimmung per AFM beließen wir während der Prozessierung drei Substrate in folgendem Zustand:

- eines mit geätztem ITO Streifen direkt nach dem Litographieverfahren
- eines mit aufgetragener PEDOT:PSS Schicht
- eines mit aufgetragener P3HT:PCBM Schicht

Von den vier verbliebenen Substraten wählten wir sechs äußerlich vielversprechende Zellen für die Hell-/Dunkelkennlinien- und EQE-Messung aus. Diese werden im Folgenden Testscheibe I – III mit den Zellen 1 – 4 genannt.

3.7 *Tempern*

Das Substrat II wurde nach erfolgter Charakterisierung (siehe 4.2) noch einmal für 5 Minuten bei 140°C auf die Heizplatte gelegt. Dieses sogenannte Tempern kann im P3HT zur Ausbildung semi-kristalliner Strukturen auf nm- μ m-Skala führen, was sowohl Absorption als auch Ladungsträgertransport begünstigt. Zudem kommt es zu einer Kristallisierung des PCBM sowie zu einer verbesserten Verbindung zwischen Aluminium-Kathode und n-Halbleiter. Die Zellen des auf diese Weise nachbehandelten Substrats wurden zum direkten Vergleich noch einmal charakterisiert.

4 Messungen und Auswertung

4.1 Schichtdickenbestimmung durch Rasterkraftmikroskopie

Zur Bestimmung der Schichtdicken von PEDOT:PSS und der photoaktiven P3HT:PCBM-Schicht wurden die im halbfertigen Zustand belassenen Substrate (siehe 3.6) mit einer Nadel angekratzt. Der Kratzer reicht bis auf die harte ITO-Schicht hinunter. Mithilfe des AFM (Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop) bestimmten wir die Tiefe des Kratzers und damit die Gesamtdicke aller bis dahin aufgetragenen Schichten. Die Ätzkante vom Glas zum ITO wurde am nur lithographisch behandelten Plättchen ebenfalls vermessen. Abgerastert wurde eine jeweils $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ große Fläche. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen dargelegt.

4.1.1 Messung I: ITO + PEDOT:PSS + Halbleiter

Abbildung 4.1 zeigt die abgerasterte Fläche des Systems Glas/ITO/PEDOT:PSS/Halbleiter, welche eine Seite des Kratzers beinhaltet (rechter Teil). Die Höhe der Messpunkte (Pixel) ist farbkodiert dargestellt. Die schwarze Kodierung für geringe Höhen wurde jedoch von der Messsoftware im Messbild mit einem Grünstich versehen. Nach Aufnahme der Daten sorgte ein manuell ausgewählter Softwarefilter für eine Glättung offensichtlicher Ebenen (smoothing). Wenn die Probe nicht exakt parallel zu den Bewegungen des Cantilevers liegt, entsteht eine Verkippung der Messebene relativ zur Software-Zeichenebene. Ein weiterer Filter korrigiert diesen Fehler durch manuelles Festlegen dreier Punkte im Messbild, welche sicher in einer Ebene liegen müssen.

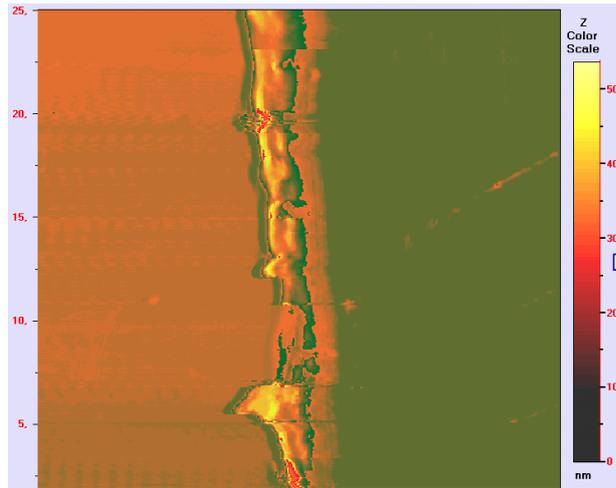


Abb. 4.1: Abgerasterte Fläche (25 μm x 25 μm). Kratzer im rechten Bereich reicht bis auf die ITO-Schicht herunter, die Dicke im linken Bereich ergibt sich aus PEDOT:PSS + Halbleiter. Achsen: Y-Pos [μm] über X-Pos [μm]

Betrachtet man eine Achse der Ebene im Profil, lässt sich der gewünschte Höhenunterschied zwischen der Oberfläche der Halbleiterschicht und der Oberfläche des ITO-Kontaktes bestimmen. Aufgrund der farblichen Homogenität der Flächen im linken und rechten Teil des Messbildes wählten wir hier bedenkenlos eine beliebige Achse (uns ging es in den Messungen um eine Genauigkeit von nur etwa ± 10 nm). Das aus dem Schnitt ermittelte Höhenprofil ist in Abbildung 4.2 dargestellt:

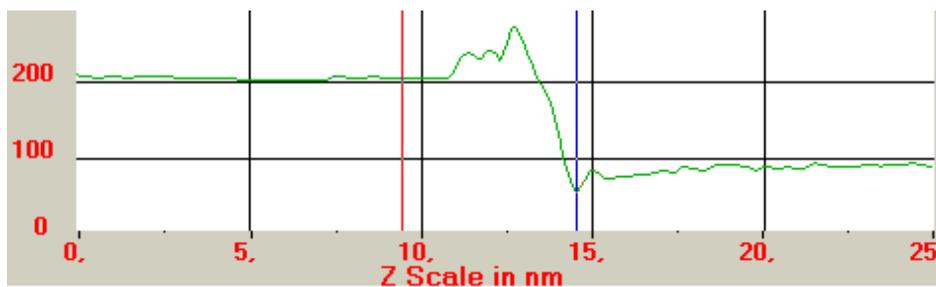


Abb. 4.2: Höhenprofil des Substrats entlang einer Schnittachse, bezogen auf den tiefsten gemessenen Punkt des gesamten Scans. Linker Bereich: ITO + PEDOT:PSS + Halbleiter. Rechter Bereich: ITO. Achsen: Höhe [nm] über Profilposition [μm].

Aus diesem Profil und der testweise durchgeführten Variation der Schnittachse ergibt sich die Schichtdicke von PEDOT:PSS und Halbleitergemisch zusammen zu $d_{\text{PH}} = (115 \pm 10)$ nm. Die Software bietet dazu genauere Ablesemethoden, als in der Abbildung sichtbar ist. Wir wiederholten den Versuch für andere Rasterflächen

entlang des ersten Kratzers und auch für einen anderen Kratzer. Diese Messungen bestätigten das Ergebnis.

4.1.2 Messung II: ITO + PEDOT:PSS

Hier wurde ebenfalls zuerst ein einigermaßen homogenes Messbild erzeugt (Abb. 4.3). Die Oberfläche des PEDOT:PSS schien nicht sehr glatt. Der Smoothingfilter der Software erzeugte ein wenig vertrauenswürdiges Bild, weshalb wir an dieser Stelle auf ihn verzichteten.

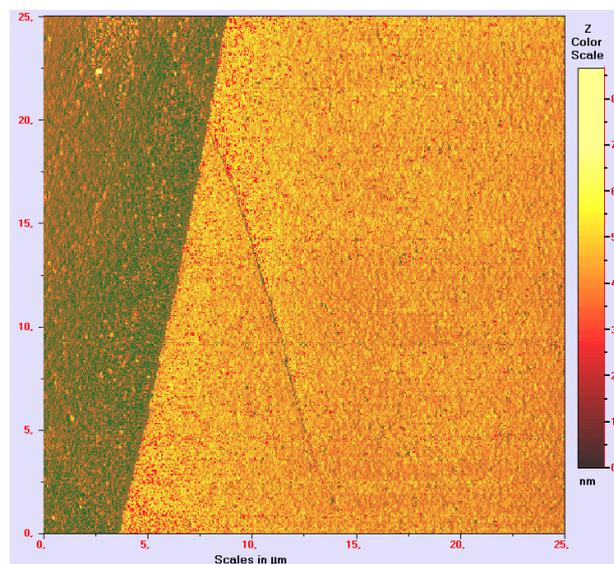


Abb. 4.3: Abgerasterte Fläche (25 μm x 25 μm). Kratzer im linken Bereich reicht bis auf die ITO-Schicht herunter, die Dicke im rechten Bereich ergibt sich aus der PEDOT:PSS -Schichtdicke. Achsen: Y-Pos [μm] über X-Pos [μm]

In diesem Graph ist schon sichtbar, dass die Schichtdicke des PEDOT:PSS im Vergleich mit anderen Schichten, wie gewünscht, gering ausfällt. Aus verschiedenen Profilen (z.B. Abb. 4.4) lesen wir eine Schichtdicke von (23 ± 7) nm ab:



Abb. 4.4: Höhenprofil entlang einer Schnittachse, bezogen auf den tiefsten gemessenen Punkt des gesamten Scans. Linker Bereich: ITO. Rechter Bereich: ITO +PEDOT:PSS. Achsen: Höhe [nm] über Profilposition [μm].

Wegen der offenbar hohen Ungenauigkeit (Ableseungenauigkeit, keine konstanten Höhen über den gesamten Ausschnitt) wollten wir das Ergebnis bestätigt wissen und nutzten eine weitere Funktion der Software: die Statistikmethode. In einem Histogramm wird hier die Häufigkeit vorkommender Pixelhöhen veranschaulicht (Abb. 4.5):

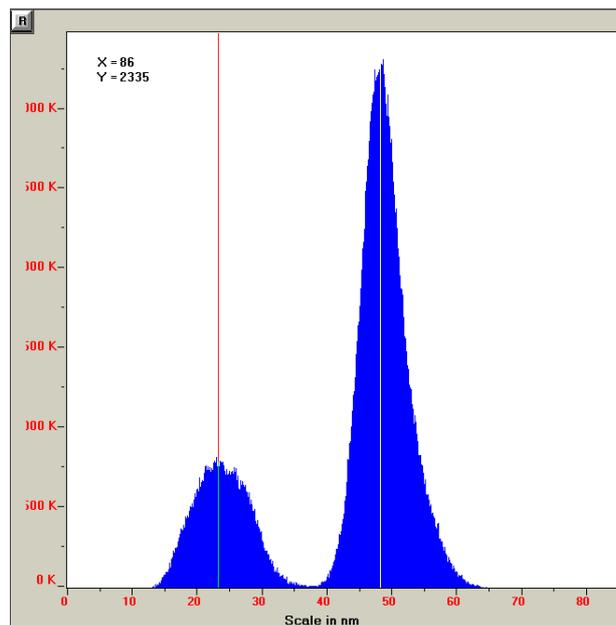


Abb. 4.5: Häufigkeit der Pixelhöhen aller aufgenommenen Messpunkte der Fläche, bezogen auf den tiefsten Punkt der topographischen Messung. Darstellung als Histogramm: Anzahl über Höhe [nm]. Linkes Maximum: ITO-Niveau. Rechtes Maximum: PEDOT:PSS-Niveau.

Das Maximum der kleinen Pixelhöhen (23 nm) ordnen wir der tieferen Schicht (ITO) zu, das Maximum der größeren Werte (48 nm) der höheren Schicht (ITO +

PEDOT:PSS). Die Differenz $d_{\text{PEDOT}} = 25 \text{ nm}$ ist ein zuverlässiger Wert für die Schichtdicke des PEDOT:PSS im Bereich der Rasterfläche und bestätigt die erste Methode.

4.1.3 Messung III: ITO auf Glas

Wir rasteren den Übergang von abgeätztem ITO zur unbeschädigten ITO-Schicht auf dem Substratgläschen ab. Um den Verlauf dieser Ätzkante zu veranschaulichen, visualisiert wird diesen dreidimensional (Abb. 4.6):

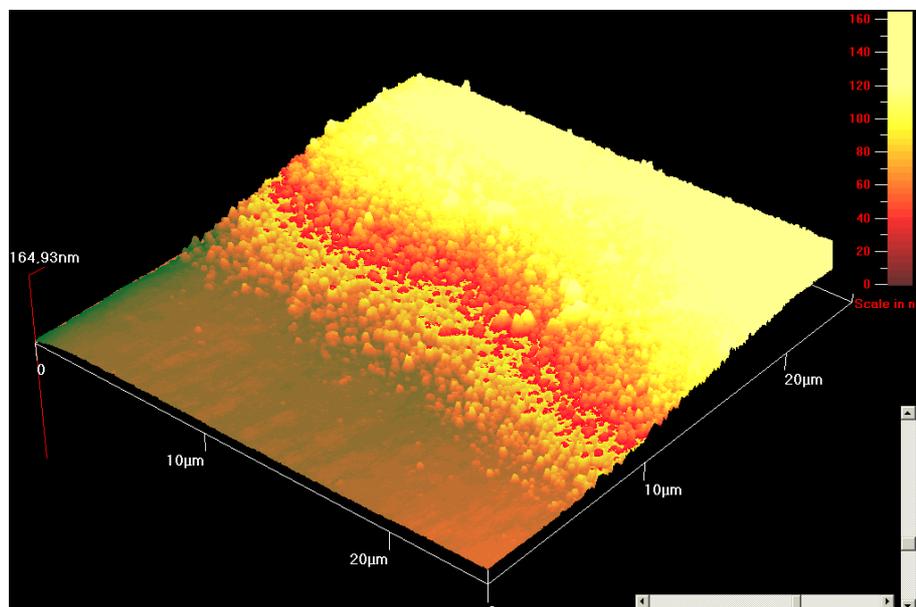


Abb. 4.6: Dreidimensionale Visualisierung der abgerasterten Fläche an der ITO-Ätzkante.

Man sieht deutlich, wie sauber das ITO vom Glas weggeätzt wurde und wie der Fotolack - nach einer Übergangsdistanz von etwa $10 \mu\text{m}$ - das ITO während des Ätzprozesses "geschützt" hat. Zur Schichtdickenbestimmung verglichen wir die äußersten Punkte der Rasterfläche (Abb. 4.7):

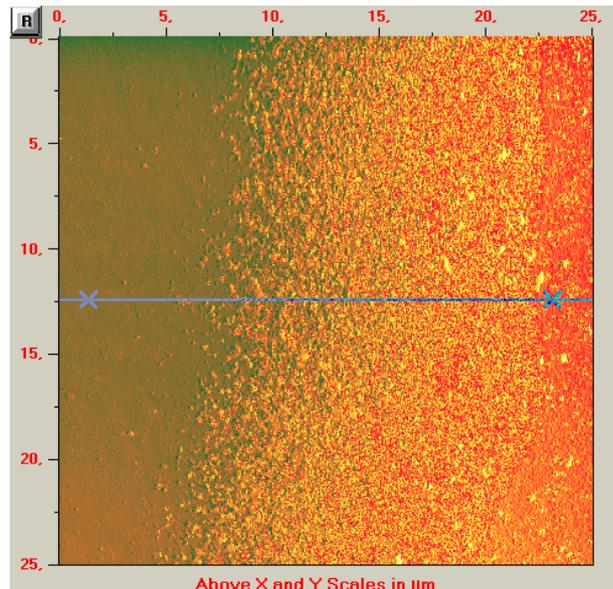


Abb. 4.7: Abgerasterte Fläche ($25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$). Ganz links: Oberfläche des Glassubstrates ohne ITO, dann Ätzkante: Heranwachsen der ITO-Schicht ($x = 8 - 22 \mu\text{m}$) bis auf ihre Maximaldicke (ganz rechts). Zur Bestimmung der ITO-Schichtdicke wurden mehrere Punktepaare aufgenommen (hier: zwei blaue Kreuze).

Der Höhenunterschied zwischen diesen und anderen ähnlich gewählten Punkten, also die Schichtdicke des ITO, beträgt $d_{\text{ITO}} = (90 \pm 10) \text{ nm}$.

4.1.4 Ergebnis

Zieht man von dem für PEDOT:PSS und Halbleiter gemessenen Wert d_{PH} die Schichtdicke von PEDOT:PSS d_{PEDOT} ab, erhält man die Schichtdicke des Halbleitertergemischs zu $d_{\text{H}} = (90 \pm 10) \text{ nm}$. Die im Theorieteil diskutierte Dicke von etwa 100 nm wurde also durch die gewählten Parameter (gerade beim Spincoating) erreicht. Zusammenfassend:

- Halbleiter: ca. 90 nm
- PEDOT:PSS: ca. 25 nm
- ITO: ca. 90 nm
- Aluminium: ca. 110 nm (siehe 3.4)

4.2 Charakterisierung organischer Solarzellen

4.2.1 Messgrößen und Methode

Zur Charakterisierung einer Solarzelle sind besonders die Strom-Spannungs- bzw. die IV-Kennlinie (dunkel und unter Beleuchtung) zur Bestimmung des Wirkungsgrades sowie die externe Quantenausbeute (EQE) von Interesse. Zunächst werden wichtige Begriffe erläutert und die Messverfahren vorgestellt.

4.2.1.1 Air Mass (AM)

Zur Charakterisierung einer Solarzelle ist es sinnvoll, das Sonnenspektrum künstlich zu imitieren, um den erzeugten Photostrom auf ein den realen Bedingungen entsprechendes Spektrum zu beziehen und um die in verschiedenen Laboren gemessenen Wirkungsgrade untereinander vergleichen zu können. Die Größe AM (Air Mass) ist ein Maß für die Abschwächung des Sonnenlichts durch seinen Weg durch die Atmosphäre, sowie für die resultierende spektrale Intensitätsverteilung. Sie hängt insbesondere vom Höhenwinkel h der Sonne ab.

$$AM = \frac{1}{\sin(h)}$$

Zum Testen von Solarzellen wird für terrestrische Anwendungen der Wert AM 1.5 als Standard (bei einer Temperatur von 25°C) verwendet, u.a. da hier die aus Freifeldmessungen bestimmte Strahlungsleistung genau 1000 W/m² beträgt.

4.2.1.2 Externe Quantenausbeute (EQE)

Die $EQE(\lambda)$ entspricht im Wesentlichen dem spektral aufgelösten Photostrom bezogen auf die real eingestrahlte Photonenflussdichte (spektrale Empfindlichkeit). Die externe Quantenausbeute ein wichtiges Hilfsmittel, um die Empfindlichkeit einer Solarzelle in Bezug auf ein vorgegebenes Beleuchtungsspektrum (z.B. die Solarstrahlung) zu beurteilen.

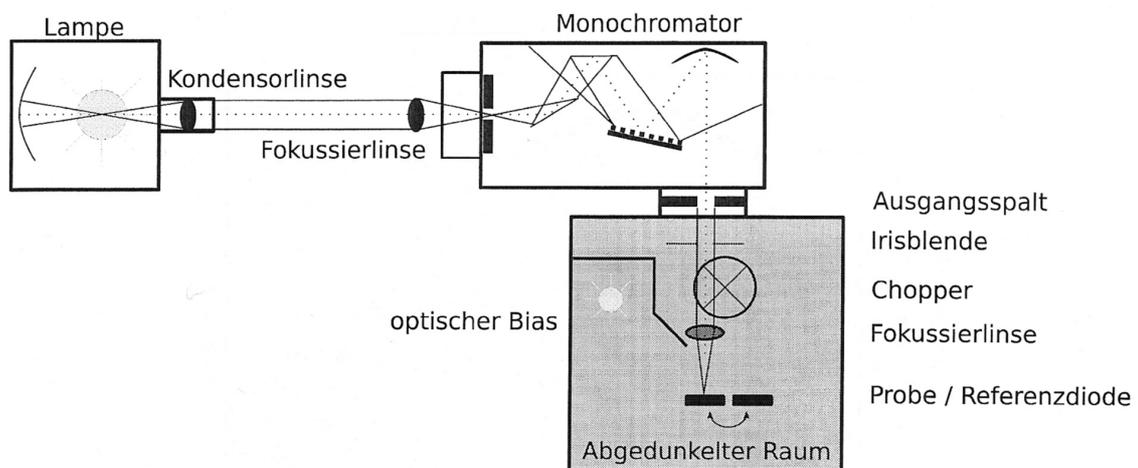


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der externen Quantenausbeute EQE

Das Messverfahren ist in Abb. 4.8 skizziert. Die verwendete Xeon-Hochdrucklampe (Farbtemperatur 5800 K) erzeugt ein kontinuierliches Spektrum, das dem der Sonne ähnlich ist (bei AM 1.5). Es bleibt hier anzumerken, dass die Messung der $EQE(\lambda)$ unabhängig vom Beleuchtungsspektrum ist, da der monochromatisch gemessene Photostrom auf die Photonenzahl pro Wellenlänge bezogen wird und somit unabhängig von der spektralen Verteilung des Lichtes ist.

Ein Monochromator löst das Weißlicht der Xe-Lampe über ein Beugungsgitter monochromatisch auf und erlaubt es, die $EQE(\lambda)$ für Wellenlängen λ von 300 nm bis 700 nm einzeln (bzw. für kleine Intervalle) zu messen. Zwischen Monochromator und Solarzelle befindet sich ein Chopper, der die Lichtintensität zu einer Rechtecksfunktion über der Zeit moduliert. Ein Lock-In-Verstärker zur phasengekoppelten Messung zeitlich modulierter Signale nimmt dabei nur die

Signale der Fotodiode auf, welche die Modulation des auf die Solarzelle gestrahlten Lichtes tragen. So lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis beträchtlich erhöhen.

Zunächst wird einer Fotodiode bekannter spektraler Empfindlichkeit ($\propto EQE(\lambda)$) ein monochromatischer Photonenstrom für Wellenlängen von 300 nm bis 700 nm zugeführt und dabei jeweils der resultierende Kurzschlussstrom $I_{sc}(\lambda)$ gemessen (Referenzmessung). So kann das Spektrum der Lampe exakt bestimmt und die folgenden Messungen quantitativ auf den Photostrom des Referenzdetektors beim verwendeten Spektrum bezogen werden. Das eigentliche $EQE(\lambda)$ -Spektrum der Solarzellen bestimmt eine Software nun automatisch aus der $I_{sc}(\lambda)$ -Kennlinie der Solarzellen.

Die Software berechnet automatisch eine Abschätzung für den *gesamten* Kurzschlussstrom $I_{sc,gesamt}$ bei eingestrahlem Leistungsspektrum $P(\lambda)$:

$$I_{sc,gesamt} = \frac{e}{hc} \int_{300\text{ nm}}^{700\text{ nm}} \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot P(\lambda) d\lambda$$

e : Elementarladung

h : Planck'sches Wirkungsquantum

c : Lichtgeschwindigkeit

Dabei kann $P(\lambda)$ ein beliebiges Spektrum sein (hier z.B. AM 1.5). $EQE(\lambda)$ erlaubt somit eine Abschätzung des von der Solarzelle gelieferten Photostroms unter beliebigen Lichtverhältnissen.

4.2.1.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

Aufgrund der asymmetrischen Struktur organischer BHJ-Solarzellen (asymmetrische Elektroden) zeigen die organischen Solarzellen ein Diodenverhalten. Die IV-Kennlinie soll im Bereich von -2 V bis +2 V aufgenommen werden, da in diesem Spannungsfenster die für die Solarzelle relevanten Eigenschaften abgeleitet

werden können. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4.9 gezeigt.

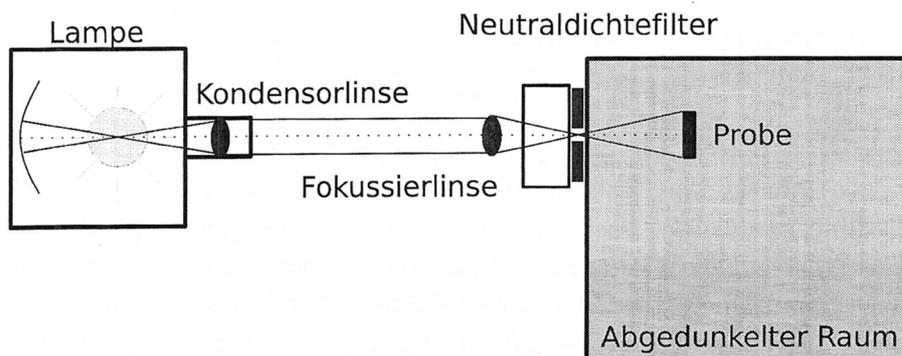


Abb. 4.9: Schematischer Aufbau zur Aufnahme der Hell- und Dunkelkennlinien

Die Lampe hat, wie die Lampe für die Messung der *EQE*, ein ebenfalls sonnenähnliches Spektrum (gleiches Leuchtmittel). Die Lichtintensität ist auf 1000 W/m^2 eingestellt und wird über Neutralsichtfilter unterschiedlicher Transmission reguliert. Ein auf die Lichtintensität geeichter Fotodetektor stand zur Bestimmung der realen Lichtintensität nicht zur Verfügung. Die korrekte Lichtintensität wird so eingeregelt, dass die Solarzelle unter voller Einstrahlung den aus der *EQE* abgeschätzten Fotostrom $I_{sc, \text{gesamt}}$ liefert. Dieses Vorgehen ist nicht exakt, gewährleistet aber realistische Betriebsbedingungen. Die Messung wird einmal mit und einmal ohne Belichtung durchgeführt.

Die folgende Abbildung (Abb. 4.10) zeigt die IV-Kennlinie (mit und ohne Beleuchtung) einer idealen Solarzelle, sowie deren Leistungsverlauf.

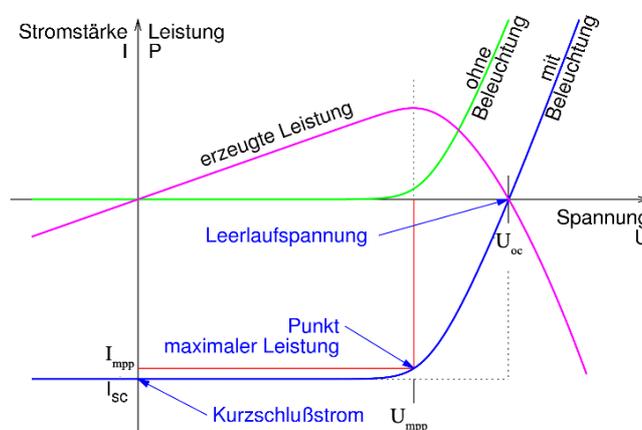


Abb. 4.10: IV-Kennlinie (mit/ohne Beleuchtung) für eine ideale Solarzelle. Eingezeichnet ist ebenfalls der Verlauf der nach außen wirkenden Leistung. Quelle: de.wikipedia.org/wiki/Solarzelle

Die IV-Kennlinie unter Beleuchtung ist im Idealfall gegenüber der Dunkelcharakteristik um den maximalen Photostrom nach unten parallelverschoben. Auf der Hell-Kennlinie lassen sich im 3. Quadranten die technischen Solarzellenparameter ablesen und zum Wirkungsgrad verrechnen. Die Parameter werden im Folgenden erläutert.

Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung

Im Kurzschlussfall, d.h. im Gleichgewicht, gleichen sich die Ferminiveaus der Elektroden einander an ($U = 0 \text{ V}$). Bei Belichtung fließt der Kurzschlussstrom I_{sh} (sh = short circuit), welcher den maximal erzeugbaren Strom der Solarzelle widerspiegelt. Im Kurzschlusspunkt kann die Zelle jedoch natürlich keine Leistung abgeben.

Im Leerlauf werden keine Ladungsträger aus der Zelle extrahiert, der Strom ist null. Bei Belichtung liegt die durch Ladungsträgergeneration erzeugte Leerlaufspannung U_{oc} (oc = open circuit) an. Diese entspricht theoretisch der Differenz zwischen dem Polymer-HOMO-Niveau und dem Fulleren-LUMO-Niveau, ist aber in der Praxis aufgrund von Rekombinationen an den Elektroden meist geringer. Wie beim Kurzschluss gibt die Solarzelle im Leerlauf keine Leistung ab.

Maximum Power Point (MPP)

Durch Berechnung des Produkts $P(U) = U * I(U)$ lässt sich die elektrische Leistung der Zelle für eine beliebige Last berechnen. Gesucht wird nun der *MPP*, also der Punkt auf der IV-Kennlinie für maximale Leistung P_{mpp} . Dieser liegt bei den untersuchten organischen Zellen in der Regel zwischen 0 V und 0,5 V und entspricht dem optimalen Arbeitspunkt der Zelle.

$$P_{mpp} = U_{mpp} * I_{mpp}$$

Füllfaktor

Der Füllfaktor ist eine weitere Größe, die eine Aussage über die Qualität einer Zelle liefert. Bei organischen Solarzellen werden für diesen Füllfaktor Werte von bis zu 70% erreicht [4]. Er ist definiert durch

$$FF = \frac{P_{mpp}}{U_{oc} I_{sh}} .$$

Wirkungsgrad

Das entscheidende Maß für die Gesamteffizienz einer Zelle ist ihr Wirkungsgrad, welcher sich aus den zuvor beschriebenen Größen berechnen lässt.

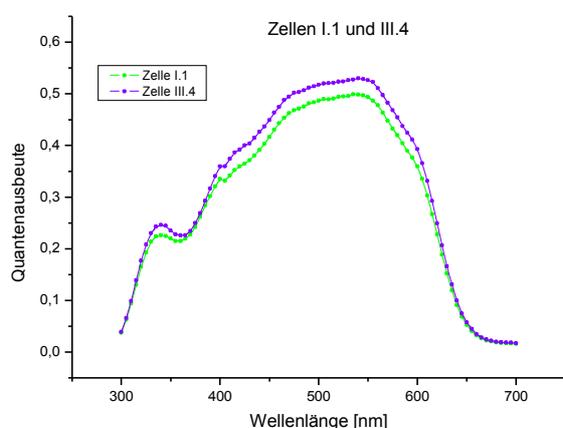
$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{Licht}}$$

Dabei ist bei AM 1.5 Beleuchtung $P_{Licht} = 1000 \text{ W/m}^2$.

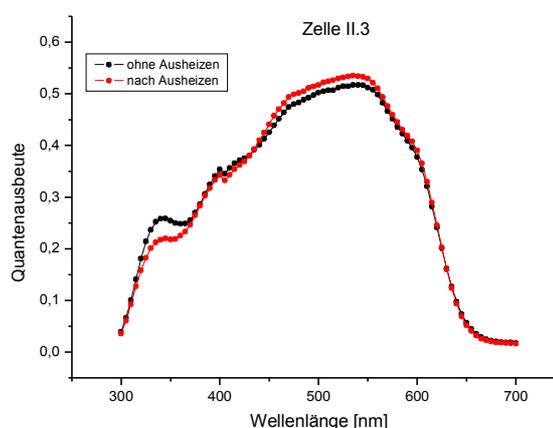
4.2.2 Messergebnisse und Diskussion

4.2.2.1 Externe Quantenausbeute

Die Graphen 4.1 und 4.2 zeigen beispielhaft die an den Zellen I.1, III.4 sowie an der Zelle II.3 (mit und ohne thermischer Nachbehandlung; siehe 3.7) bestimmten EQE-Spektren. Die EQE bei 450 nm und 500 nm ist für alle Zellen in Tabelle 1 aufgelistet.



Graph 4.1: EQE-Spektren für die Zellen I.1 (grün) und III.4 (blau)



Graph 4.2: EQE-Spektren für die Zelle II.3 mit (rot) und ohne (schwarz) thermischer Nachbehandlung

Die Graphen aller Messungen zeigen einige typische Charakteristika für den verwendeten Solarzellentyp. Das Maximum der Quantenausbeute liegt im Bereich um 500 nm, wo das Absorptionsmaximum des konjugierten Polymers P3HT liegt. Die Stufe bzw. das lokale Maximum bei etwa 320 nm ist auf Anregung des Fullerenes zurückzuführen. Der Abfall um 625 nm (2 eV) deckt sich mit der Bandlücke des P3HT. Bei etwa 400 nm zeigen die Graphen einen leichten Knick. Dieser entsteht durch einen Wechsel des Beugungsgitters im Monochromator. Es ist zu beachten, dass das Schichtsystem der Solarzelle in Bezug auf seine Dicke im Bereich der Kohärenzlänge des Sonnenlichtes (800 nm) liegt und im spektralen Verlauf der EQE somit auch Dünnschichtinterferenzen betrachtet werden müssen. Für nähere Informationen sei der Leser auf eine an der Universität Würzburg, EP VI durchgeführte Diplomarbeit verwiesen [5].

Die EQE-Spektren der oben untersuchten Zellen liegen für 450 nm zwischen 41,6% und 44,9%, für 500 nm zwischen 48,7% und 51,7%. Die Werte liegen relativ niedrig (typische Literaturwerte sind im Bereich von 60 - 70%). Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Präparationsbedingungen aufgrund des Neuaufbaus der Labore des Lehrstuhls EP VI nicht ideal waren: Diese Bedingungen können durch atmosphärische Einflüsse zur Schädigung der Halbleiterschichten, sowie der Metallkontakte führen. Entsprechend sind in Bezug auf Ergebnisse anderer Gruppen erhöhte Transportverluste (durch Halbleiterdegradation) sowie Extraktionsverluste (durch Korrosion des Metalls am Metall-Halbleiterkontakt) zu berücksichtigen, welche implizit in der Bestimmung der EQE enthalten sind. Die schlechtesten Ergebnisse erzielte dementsprechend die Zelle I.1, welche bei der Fertigung heruntergefallen war (siehe 3.3).

Der Effekt der thermischen Nachbehandlung der Zelle II.3 ist in schwacher Ausprägung zu sehen. Im Bereich der Polymerabsorption ($\lambda > 430$ nm) nimmt die EQE auf Grund der Aggregatbildung des Polymers zu. Die EQE erhöhte sich hier von 42,5% auf 44,1% für 450 nm bzw. von 50,2% auf 51,7% für 500 nm. Im Bereich $\lambda < 400$ nm ist eine leichte Abnahme der EQE-Intensität zu beobachten. Das lokale Maximum bei 320 nm sank hier von 18,1% auf 15,8%. Diese Abnahme kann durch die thermisch induzierte Fullerenaggregation erklärt werden, welche sich in einem kleineren Absorptionskoeffizienten in diesem Spektralbereich äußert. Erfreulich gewesen wäre eine deutliche Erhöhung der EQE im Bereich um 590 nm, welche von BÖSNER als Folge der thermischen Nachbehandlungen beobachtet wurde [6]. Er führte diese auf zusätzliche vibronische Übergänge in kristallinen Strukturen des P3HT zurück. Der Graph 4.2 zeigt immerhin eine geringe Erhöhung der EQE in diesem Wellenlängenbereich. Es bleibt zu diskutieren in welcher Weise sich die thermische Nachbehandlung auf den Wirkungsgrad auswirkt (siehe 4.2.2.2).

Zelle	II.2	I.4	II.3	III.1	III.4	I.1	II.2 n.A.	II.3 n.A.	
EQE(λ)	EQE(450 nm)	0,43584	0,44697	0,42515	0,44244	0,44887	0,41606	0,44172	0,44077
	EQE(500 nm)	0,51982	0,51875	0,50212	0,51003	0,51729	0,48653	0,52150	0,51695
MPP	U_{MPP} / V	0,29000	0,24000	0,31000	0,30000	0,29000	0,26000	0,38000	0,38000
	I_{MPP} / A	0,00464	0,00382	0,00417	0,00411	0,00444	0,00352	0,00435	0,00437
	P_{MPP} / W	0,00135	0,00092	0,00129	0,00123	0,00129	0,00092	0,00165	0,00166
char. Gr.	I_{SC} / A	0,00702	0,00667	0,00672	0,00684	0,00695	0,00642	0,00654	0,00656
	U_{OC} / V	0,50000	0,48000	0,50000	0,50000	0,50000	0,48000	0,62000	0,62000
	FF	0,38336	0,28636	0,38473	0,36053	0,37053	0,29699	0,40766	0,40829
	$\eta / \%$	1,34560	0,91680	1,29270	1,23300	1,28760	0,91520	1,65300	1,66060

Tabelle 1: Übersicht einiger Messwerte (Strom, Spannung und Leistung am MPP, zwei exemplarische Werte der EQE, sowie Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad) für alle untersuchten Zellen (n.A.: nach Ausheizen).

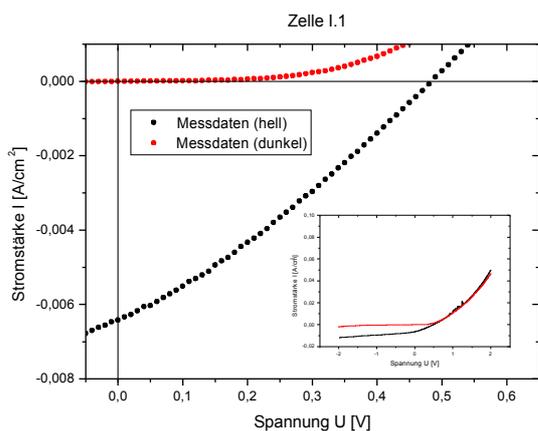
4.2.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinie

Es werden weiterhin die Ergebnisse der Zellen I.1, III.4 und II.3 (vor und nach dem Tempern) diskutiert. Die Graphen 4.3 - 4.6 zeigen die Strom-Spannungs-Charakteristika. Tabelle 1 enthält für alle Zellen:

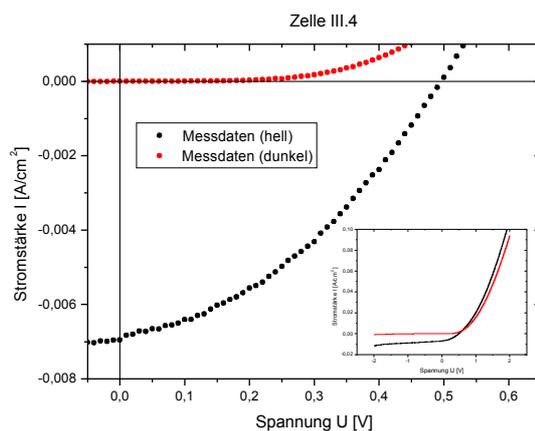
- Strom I_{MPP} , Spannung U_{MPP} und Leistung P_{MPP} am Maximum Power Point
- die charakteristischen Größen Leerlaufspannung U_{OC} , Kurzschlussstrom I_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η

Die Beschädigung der Testscheibe I zeigt sich deutlich im geringen Füllfaktor von 30% und im entsprechend kleinen Wirkungsgrad von 0,9%. Die gleichwertig hergestellten Zellen III.4 sowie II.3 (vor dem Tempern) haben mit 37% bzw. 38% bessere Füllfaktoren und mit 1,3% auch entsprechend bessere Wirkungsgrade. Als Ursache sind hier sehr wahrscheinlich durch Beschädigung erzeugte Kurzschlüsse zu sehen, welche den Parallelwiderstand der Solarzelle reduzieren und somit einen geringen Füllfaktor verursachen. Der Parallelwiderstand der Solarzelle lässt sich über die inverse Steigung der Kennlinie bei $U = 0V$ abschätzen. Bei den IV-Kennlinien der Testscheibe I ist die inverse Steigung im genannten Punkt - also der Parallelwiderstand - kleiner als bei allen anderen Kennlinien, was die Annahme bestätigt.

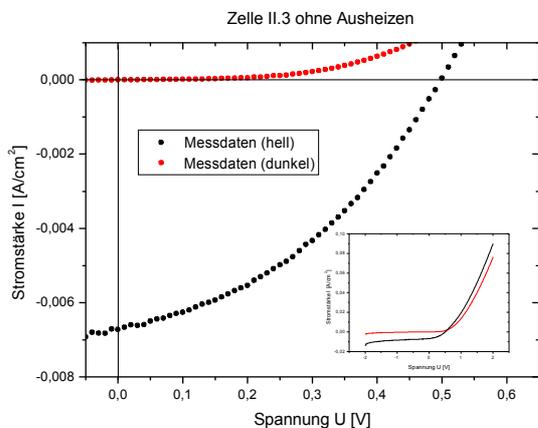
Die besten Ergebnisse zeigen die thermisch nachbehandelten Zellen mit Füllfaktoren von 41% und entsprechend höheren Wirkungsgraden von 1,7%. Die thermische Nachbehandlung führt zu einer Kristallisierung des Polymers, d.h. die elektronische Kopplung benachbarter Ketten nimmt durch Überlapp der π -Molekülorbitale zu (π - π -Stacking) und lässt somit einen verbesserten Ladungstransport auch zwischen den Polymerketten zu. Dieser Effekt ist jedoch im Photostrom nicht zu sehen, was sich mit der geringen Erhöhung der EQE nach der thermischen Probenbehandlung deckt. Insbesondere zeigt die Zelle I.3 aufgrund der thermischen Nachbehandlung eine höhere Leerlaufspannung, welche maßgeblich für den Wirkungsgradanstieg verantwortlich gemacht werden kann. Eine Erhöhung der Leerlaufspannung kann durch eine geringfügige Veränderung der elektrochemischen Potentiale (HOMO-LUMO) der beteiligten Halbleiter auf Grund von Aggregation erklärt werden.



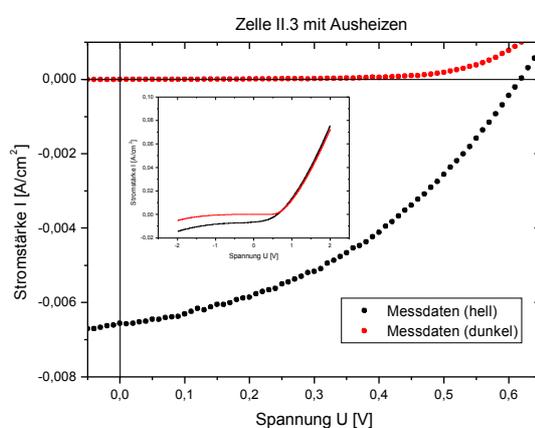
Graph 4.3



Graph 4.4



Graph 4.5



Graph 4.6

5 Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben organische Bulk-Heterojunction-Solarzellen mit einer aktiven P3HT:PCBM-Schicht hergestellt und charakterisiert. Mit einem Rasterkraftmikroskop überprüften wir die Schichtdicken der hergestellten Zellen und stellten fest, dass sie in den gewünschten Bereichen liegen.

Bei der Charakterisierung zeigten Zellen, deren Oberfläche während der Herstellung beschmutzt oder beschädigt worden war, die schlechtesten Werte für externe Quantenausbeute, Füllfaktor und Wirkungsgrad. Unsere Ergebnisse zeigen hier, dass die Herstellungsbedingungen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Solarzelle haben. Aufgrund der äußerst dünnen Schichten sollte besonders eine Adsorption von Staub und Fremdstoffen jeglicher Art vermieden werden, um die Entstehung von Schichtdefekten zu unterbinden.

Die besten Eigenschaften zeigten die Zellen, welche nach der Fertigstellung zusätzlich "getempert" wurden. Diese thermische Nachbehandlung, welche nur wenige Minuten beansprucht, scheint sowohl EQE als auch die Strom-Spannungskennlinie maßgeblich zu beeinflussen. Der Wirkungsgrad der Zellen erhöhte sich hier von 1,3% auf 1,7%.

Insgesamt blieben die Leistungen der Zellen trotzdem hinter unseren Erwartungen zurück, da am Lehrstuhl schon Zellen gleichen Typs mit Wirkungsgraden über 2,5% hergestellt wurden. Gründe sind vermutlich die noch nicht idealen Präparationsrandbedingungen in den noch im Aufbau befindlichen Laboren sowie unsere fehlende Erfahrung bei der Herstellung, aber auch bei der Parameterwahl (Schichtdicken, sowie die Parameter beim Spin-Coating und Ausheizen). Wir waren trotz dieser Umstände zufrieden, dass die Zellen größtenteils funktionsfähig waren. Schließlich war dieses Praktikum unser erster Kontakt mit den verwendeten Techniken. Die Arbeitsbedingungen ohne geschlossene Produktionsstrecke verhindern generell in der Arbeitsgruppe noch Spitzenergebnisse in der Zellenqualität. Wenn allerdings der gesamte Herstellungsprozess zukünftig geschlossen

unter einer Stickstoffatmosphäre stattfinden kann, wird eine störende Oxidierung der organischen Halbleiter sowie eine atmosphärenbedingte Schädigung der Metall-Halbleiter-Kontakte zuverlässig unterbunden, wodurch höhere Wirkungsgrade und insbesondere eine verbesserte Reproduzierbarkeit zu erwarten sind.

6 Danksagung

Unser Dank gilt Prof. DYAKONOV, der es uns ermöglichte, dieses Praktikum an seinem Lehrstuhl Experimentelle Physik VI sowie am ZAE Bayern in Würzburg durchzuführen.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung während des dreitägigen Praktikums danken wir der gesamten Arbeitsgruppe "organische Photovoltaik und Elektronik" des Lehrstuhls EP VI sowie der AG OPE am ZAE Bayern.

Wir wurden durch die mühevollen Arbeit von Dr. INGO RIEDEL mit Erfahrungen und Wissen bereichert, indem wir einen ausführlichen Einblick in die experimentelle Herstellung von organischen Solarzellen, sowie deren Funktionsweise und Charakterisierung bekamen. Daher danken wir insbesondere Dr. INGO RIEDEL für sein großes Engagement, seine Hilfsbereitschaft und die intensive Betreuung.

7 Literaturverzeichnis

- [1] SHAHEEN, GINLEY, JABBOUR: *Organic-based photovoltaics: Toward low-cost power generation*. MRS bulletin, vol. 30, pp. 10-19, (2005).

- [2] *Special issue on organic photovoltaics*. Edited by F. C. Krebs, MRS bulletin, vol. 30, 10 (2005).

- [3] KIM, COOK, TULADHAR, CHOULIS, NELSON, DURRANT, BRADLEY, GILES, MCCULLOCH, HA, REE: *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells*. Nat. Mat. 5, 167 (2005).

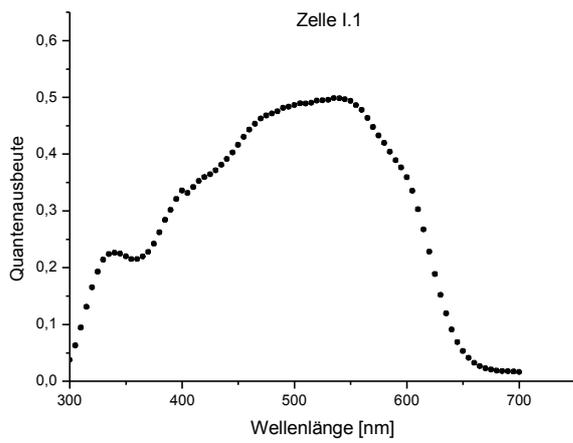
- [4] MOZER, DENK, SCHARBER, NEUGEBAUER, SARICIFTCI: *Novel Regiospecific MDMO-PPV Copolymer with Improved Charge Transport for Bulk Heterojunction Solar Cells*. J. Phys. Chem. B 108 p. 5235 (2004).

- [5] LORRMANN: *Neuartige Funktionsschichten für organische Solarzellen - Entwicklung und Simulation*. Diplomarbeit, Uni Würzburg (2007).

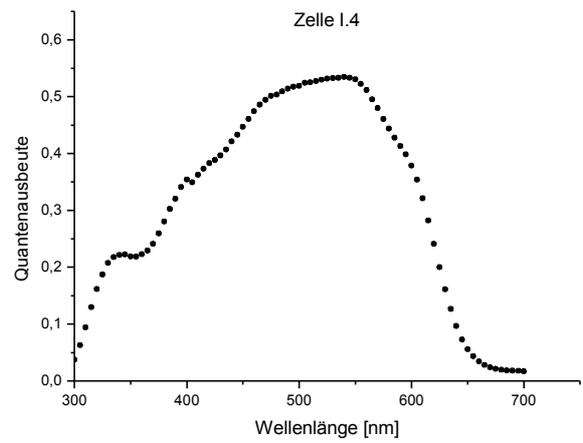
- [6] BÖSNER: *Elektrooptische Charakterisierung organischer Solarzellen auf Basis von Polymer-Fulleren Mischabsorbern*. Diplomarbeit, Uni Würzburg (2006).

8 Anhang

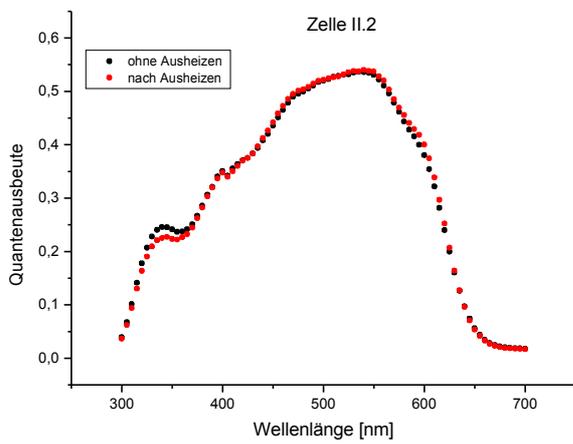
Externe Quantenausbeuten (EQE)



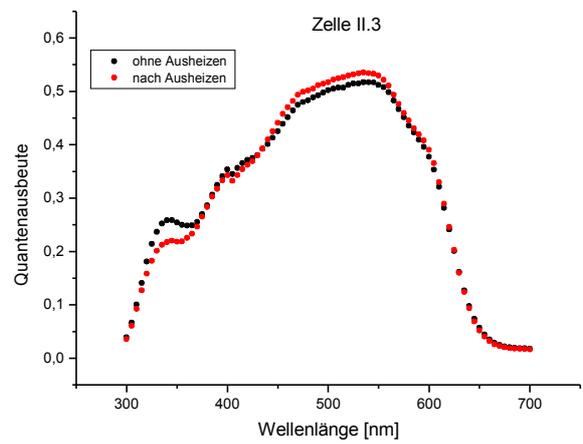
Graph 8.1



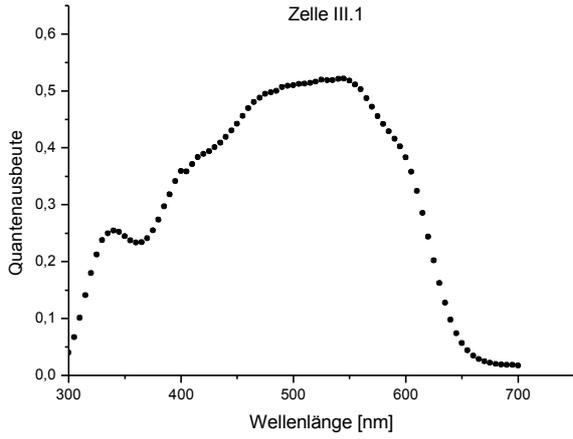
Graph 8.2



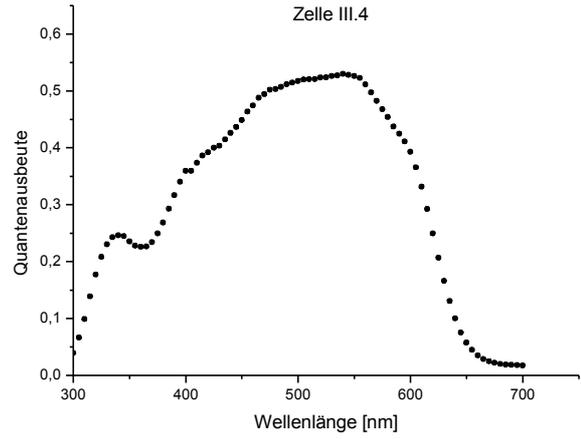
Graph 8.3



Graph 8.4

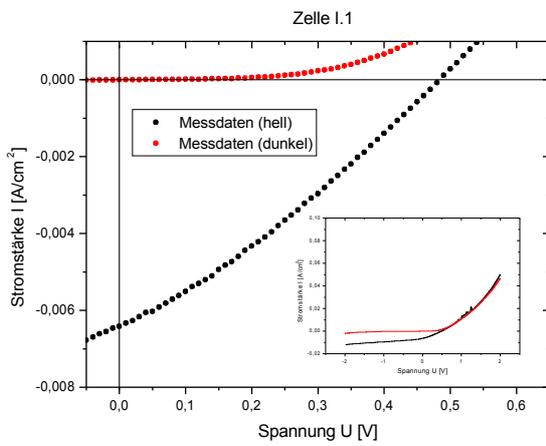


Graph 8.5

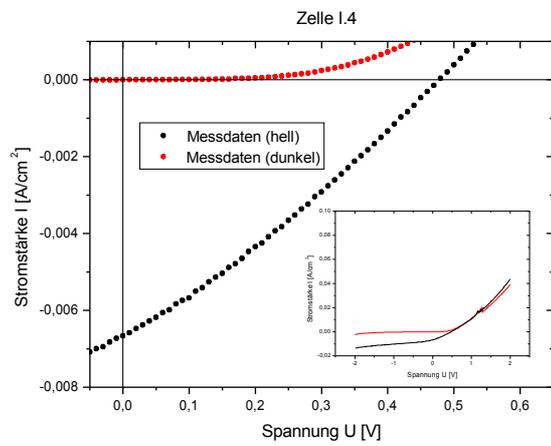


Graph 8.6

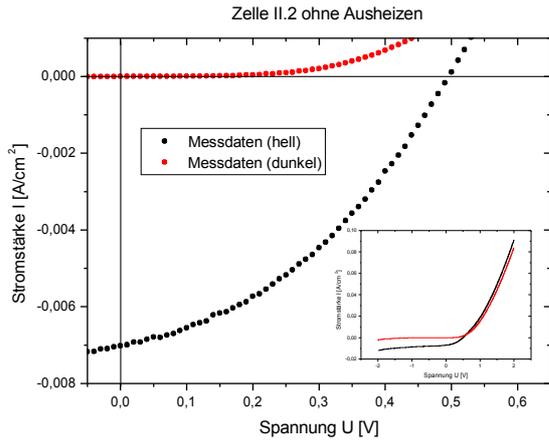
Strom-Spannungs-Kennlinien



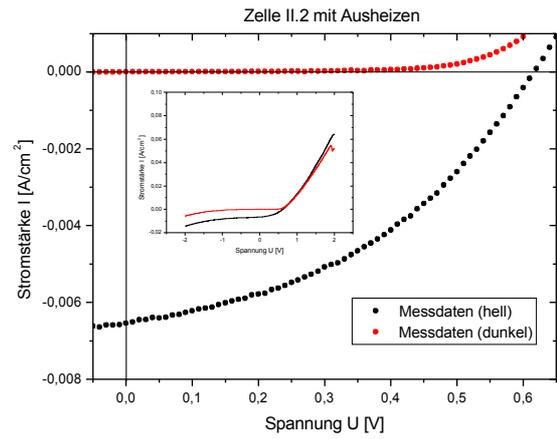
Graph 8.7



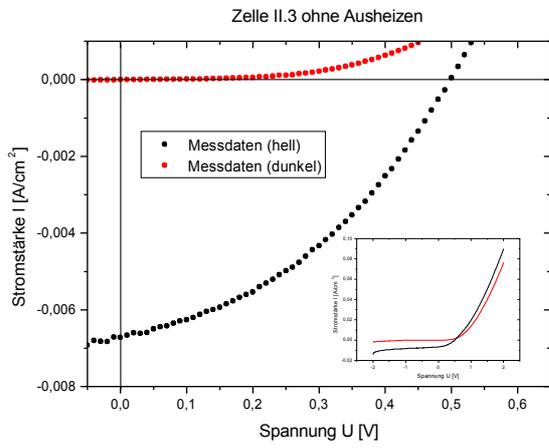
Graph 8.8



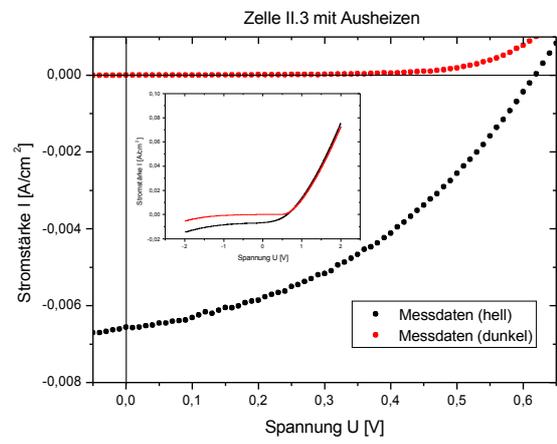
Graph 8.9



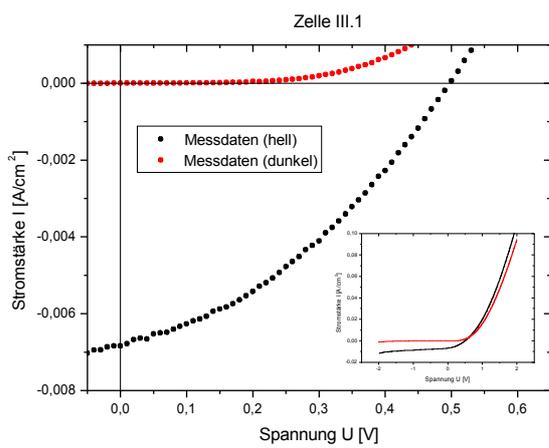
Graph 8.10



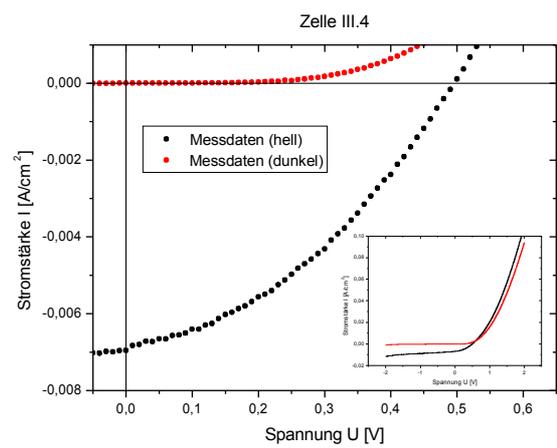
Graph 8.11



Graph 8.12



Graph 8.13



Graph 8.14