

Technische Universität Ilmenau
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Physik
Fachgebiet Experimentalphysik I

Reproduzierbar effiziente Prozessierung von flexiblen Polymersolarmodulen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium - Dr. rer. nat.)

Eingereicht von
Dipl.-Ing. Burhan Muhsin

Betreuer:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch
Dr. rer. nat. Harald Hoppe

Kurze Zusammenfassung:

Ziel der vorliegenden Doktorarbeit war die reproduzierbare Prozessierung und Aufskalierung von ITO-freien, flexiblen Polymersolarmodulen unter den Randbedingungen hoher Effizienz, niedriger Kosten und hoher Stabilität. Um das Ziel reproduzierbarer effizienter Polymersolarzellen erreichen zu können, wurden drei unterschiedliche Materialsysteme (P3HT:PCBM, P3HT:ICBA und PCDTBT:PC70BM) mittels zweier Beschichtungsmethoden (spin-coating und Rakeln) untersucht und optimiert, wobei relative hohe Effizienzen erreicht wurden.

Um die Defekte und die hohen Kosten von ITO zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit erfolgreich eine hochleitfähige PEDOT:PSS-Formulierung (PH1000) und eine Kombination aus mit Silbergitter beschichteten Folien (Hersteller PolyIC) und PH1000-Beschichtung als ITO-Ersatz verwendet. Hiermit konnten vergleichbare Effizienzen zu ITO-PET-Substraten erzielt und somit das Ziel der Realisierung eines ITO-Ersatzes erreicht werden.

Die Stabilität ITO-freier versiegelter Polymersolarzellen konnte in einem Beobachtungszeitraum von 400 h unter kontinuierlicher Beleuchtung von ca. 1 Sonne Intensität im Vergleich zu versiegelten Polymersolarzellen basierend auf ITO-PET-Substraten verbessert werden. Als optimaler Aufbau flexibler Solarzellen wurde ein Schichtsystem von Barriere/PET/PH1000/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Aluminium/UV-Kleber/Barriere/PET identifiziert; dieser Aufbau erreichte noch circa 60% der gemessenen Starteffizienz nach einer Lebensdaueremessung von 400 Stunden. Alle Schichten (PEDOT:PSS, PH1000, PCDTBT:PC₇₀BM, TiO_x) außer Aluminium wurden an Luft in Anlehnung an die produktionsnahe Rolle-zu-Rolle-Prozessierung prozessiert.

Schließlich konnten Solarmodule mithilfe mechanischer Strukturierung bis zu einer Modulfläche von 150 cm² realisiert werden. Mit P3HT:PCBM konnten 2,2% Effizienz, mit PCDTBT:PC₇₀BM, 3,2% auf ITO-PET und 2,2% auf PH1000-PET, jeweils auf einer Modulfläche von 25 cm² erreicht werden. Auf Basis von gerakelten Aktivschichten wurde die Modulstrukturierung mittels Laserablation in Zusammenarbeit mit dem Laser-Zentrum Hannover (LZH) durchgeführt. Hierbei konnten zuerst nur 1,5% Solarmoduleffizienz auf ITO-Glas erreicht werden. Auf flexibler ITO-Folie wurden schließlich in einem kombinierten Prozess aus Laserstrukturierung und Bedampfung der Metalrückelektrode über einer Schattenmaske circa 3% Solarmoduleffizienz erreicht.

Abstract:

The aim of this thesis was the reproducible processing and upscaling of ITO-free flexible polymer solar modules with respect to high efficiency, low cost and high stability. In order to achieve the aim of reproducible efficient polymer solar cells, three different material systems (P3HT:PCBM, P3HT:ICBA und PCDTBT:PC70BM) were analyzed, investigated and optimized by using two coating methods (spin-coating and doctor blade), resulting in relatively high efficiencies.

To avoid the defects and the high cost of ITO, we used in this work successfully a highly conductive PEDOT: PSS formulation (PH1000) and a combination of PH1000 coated on top of a silver grid (from PolyIC) on PET foil as ITO replacements. Thus we achieved comparable efficiencies on ITO-PET substrates and reached the aim of an ITO replacement.

The stability of sealed ITO-free polymer solar cells was improved in comparison to the sealed solar cells on ITO-foil, by life time measurements up to 400 hours under illumination of about 1 sun light intensity. The best sealed solar cell structure was:

barrier/PET/PH1000/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Aluminium/UV-glue/barrier/PET;

this structure yielded an efficiency of about 60% of the initially measured efficiency after a lifetime measurement of 400 hours. All layers (PEDOT: PSS, PH1000, PCDTBT: PC70BM, TiO_x) except aluminum were processed in air, based on production-related roll-to-roll processing.

Finally, solar modules were realized using mechanical structuring up to a module area of 150 cm². Based on P3HT: PCBM, the module efficiency yielded 2.2%, and, using PCDTBT: PC70BM 3.2% on ITO-PET and 2.2% on PH1000-PET, each on a module area of 25 cm². On the basis of doctor blade coated active layers, the modules were structured by laser ablation in cooperation with the laser centrum in Hannover (LZH). This yielded at the first only 1.5% solar module efficiency on ITO glass. On flexible ITO-foil a module efficiency of about 3% was achieved in a combined process of laser ablation and deposition of the metal back electrode with a shadow mask.

Inhaltverzeichnis:

1.	Einleitung und Motivation	1
2.	Grundlagen	6
2.1.	Konjugierte Polymere	6
2.2.	Elektronenakzeptor-Materialien	9
2.3.	Polymersolarzellen	11
2.3.1.	Aufbau von Polymersolarzellen	11
2.3.2.	Funktionsprinzip der Polymersolarzelle	12
3.	Materialien	15
3.1.	Semitransparente Elektroden	15
3.2.	PEDOT:PSS	15
3.3.	Photoaktive Materialien	16
3.3.1.	PCDTBT:PC ₇₀ BM	16
3.3.2.	P3HT:Fulleren	17
3.4.	Additive	18
3.5.	Metallrückelektroden	19
4.	Präparation	21
4.1.1.	Polymersolarzellen	21
4.1.1.1.	Polymersolarzellen auf ITO-Glas	22
4.1.1.2.	Flexible Polymersolarzellen mittels Rakeln	23
4.1.2.	Polymersolarmodule	26
4.1.2.1.	Manuelle Strukturierung	27
4.1.2.2.	Laserstrukturierung durch Ablation	30
5.	Charakterisierung	33
5.1.	Bestimmung von Flächen- und Kontaktwiderständen	33
5.1.1.	Vierpunktmethode zur Bestimmung des Flächenwiderstandes	33
5.1.2.	Vielspitzenmethode zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes R_C	34
5.1.2.1.	Spezifischer Kontaktwiderstand	34
5.1.2.2.	Lineares Übergangslinien-Modell (linear TLM)	35
5.2.	UV-Vis Spektroskopie	37
5.3.	Strom-Spannungs-Charakterisierung	38
5.4.	Externe Quanteneffizienz (EQE)	40
5.5.	Dark Lock-In-Thermografie (DLIT)	42
5.6.	Bildgebende Elektrolumineszenz (ELI)	43
5.7.	Lebensdauerermessung	45
5.8.	Kontaktwinkelmessung	45
6.	Reproduzierbare effiziente Prozessierung von Polymersolarzellen	47
6.1.	Materialsystem 1	47
6.1.1.	Solarzellenoptimierung auf ITO-Glas-Substraten	47
6.1.1.1.	Tempervariation	47
6.1.1.2.	PCBM-Verhältnisvariation	48
6.1.1.3.	Schichtdickenvariation	49
6.1.1.4.	Stabilität der Lösung	51
6.1.1.5.	Optimierung mit TSS-Additiven	52
6.1.1.6.	Polymersolarzellen mittels Rakelbeschichtung	54
6.1.2.	Solarzellenoptimierung auf flexiblen ITO-PET-Substraten	55
6.1.2.1.	PEDOT:PSS-Beschichtung auf flexiblen Substraten	56
6.1.2.2.	Schichtdicken- und Tempervariation	58
6.1.2.3.	PEDOT:PSS-Schichtdickenvariation	59
6.2.	Materialsystem 2	60

6.3.	Materialsystem 3	62
6.3.1.	Schichtdickenvariation	62
6.3.2.	Optimierung mit TiO _x -Zwischenschicht.....	63
6.3.3.	Homogenität der Beschichtung	65
6.3.4.	Lösemittelmischung und Stabilität der Lösung.....	66
6.4.	Diskussion zur reproduzierbaren Prozessierung	68
7.	Semitransparente Elektroden für flexible Polymersolarzellen.....	70
7.1.	Semitransparente Elektroden.....	70
7.2.	Einleitung zu ITO-freien Polymersolarzellen	72
7.3.	Reproduzierbare und homogene Herstellung von PH1000-Schichten und deren Charakterisierung	72
7.4.	Herstellung von ITO-freien Polymersolarzellen	75
7.4.1.	Aufbau und Kontaktierungsmöglichkeiten	75
7.4.2.	Polymersolarzellen auf drei unterschiedlichen semitransparenten Substraten.....	77
7.4.2.1.	Optische und elektrische Eigenschaften.....	78
7.4.2.2.	Polymersolarzellen ohne Zwischenschicht	80
7.4.2.3.	Polymersolarzellen mit TiO _x -Schicht	81
7.4.2.4.	Einfluss der Solarzellenfläche	83
7.5.	Diskussion zu semitransparenten Elektroden.....	84
8.	Stabilität von ITO-basierten und ITO-freien flexiblen Polymersolarzellen.....	85
8.1.	Stabilität unversiegelter Polymersolarzellen.....	85
8.1.1.	Optische und elektrische Charakterisierung.....	86
8.1.2.	Lebensdauerermessung unversiegelter flexibler Polymersolarzellen	87
8.2.	Stabilitätsuntersuchung versiegelter flexibler Solarzellen	89
8.2.1.	Lebensdauerermessung	89
8.2.2.	Bildgebende Charakterisierung	93
8.3.	Diskussion zur Stabilität der flexiblen Polymersolarzellen	97
9.	Aufskalierung von Polymersolarzellen	98
9.1.	Minimierung der Jouleschen- und Flächenverluste	98
9.1.1.	Bestimmung von Flächen- und Kontakt-Widerständen	100
9.1.2.	Berechnung der Jouleschen Verluste und der Flächenverluste	102
9.1.3.	Simulation der Solarzellenparameter und der Jouleschen Verluste	102
9.2.	Herstellung von Polymersolarmodulen	105
9.2.1.	Polymersolarmodule mit mechanischer Strukturierung.....	105
9.2.2.	Polymersolarmodule mit Laserablation	109
9.2.2.1.	Laserablation: Auswahl der Laserparameter.....	110
9.2.2.2.	Laserablation: Strukturierungs- und Transportprobleme	112
9.2.2.3.	Laserablation: Ergebnisse und Probleme der Kontaktwiderstände.....	114
9.2.2.4.	Beste Ergebnisse mit Laserablation	117
9.3.	Rolle-zu-Rolle-Beschichtung	120
9.4.	Diskussion zur Aufskalierung der Polymersolarzellen	122
10.	Zusammenfassung und Ausblick	124
11.	Literaturverzeichnis.....	128

Abkürzungsverzeichnis:

OLED: organische lichtemittierende Dioden (engl. organic light emitting diode)

ITO: Indiumzinnoxid (engl. Indium Tin Oxide)

LUMO: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)

HOMO: höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)

I: Strom

V: Spannung

V_{OC} : Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage)

I_{SC} : Kurzschlussstrom (engl. short circuit current)

J_{SC} : Kurzschlussstromdichte (engl. short circuit current density)

FF: Füllfaktor

η : Wirkungsgrad

P_{MPP} : photovoltaisch maximale erzeugte elektrische Leistung

P_{Licht} : einfallende Lichtleistung

n: Anzahl der Solarzellen in einem Polymersolarmodul

OFET: organischer Feldeffekttransistor

PET: Polyester Folie

AFM: Atomkraftmikroskopie

rpm: Umdrehungen pro Minute

PEDOT: Poly(3,4-ethylendioxythiophen)

PSS: Polystyrolsulfonsäure

PH1000: Hochleitfähige PEDOT:PSS Formulierung

P3HT: Poly(3-hexylthiophen)

PCDTBT: Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]

PCBM: Phenyl- C_{60} -Buttersäuremethylester (engl. phenyl- C_{60} -butyric acid methyl ester)

PC70BM: Phenyl- C_{70} -Buttersäuremethylester (engl. phenyl- C_{70} -butyric acid methyl ester)

ICBA: 1',1'',4',4''-Tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[1,2:2',3',5,6:2'',3'']-[5,6]fullerene- C_{60} (engl. indene- C_{60} -bisadduct)

TiO_x : Titanoxid Titanium Oxid

AM 1,5: (engl. air mass 1,5) Beleuchtung mit $100\text{mW}/\text{cm}^2$

Ca: Kalzium (engl. Calcium)

Al: Aluminium

Ag: Silber

Mg: Magnesium

Au: Gold

TSS: P-Toloul Sulfon Säure Monohydrate

DMSO: Dimethylsulfoxid

R_{\square} : Flächenwiderstand

R_{sheet} : Flächenwiderstand

R_C : Kontaktwiderstand

R_S : Serienwiderstand

R_P : Parallelwiderstand

η : Wirkungsgrad sowie Effizienz (engl. efficiency)

l : Solarzellenlänge

Δl : Abstand zwischen zwei benachbarten Solarzellen in einem Solarmodul

w : Solarzellenbreite

ρ_P : spezifischer Parallelwiderstand

ρ_C : spezifischer Kontaktwiderstand

A_C : Kontaktfläche

L_T : Transferlänge

ρ : spezifischer Widerstand

2K-Kleber: Kleber besteht aus zwei Komponenten

UV-Kleber: Kleber, der mittels Ultraviolett-Licht ausgehärtet wird

P1: erster Strukturierungsschritt mittels Laserablation

P2: zweiter Strukturierungsschritt mittels Laserablation

P3: dritter Strukturierungsschritt mittels Laserablation

λ : Wellenlänge

T: Transmission

EQE: Externe Quanteneffizienz (engl. external quantum efficiency)

ELI: Bildgebende Elektrolumineszenz (engl. electroluminescence imaging)

PLI: Bildgebende Photolumineszenz (engl. photo luminescence imaging)

DLIT: Dunkel Lock-In Thermography (engl. dark lock-in thermography)

CF: Chloroform

CB: Chlorbenzol

DCB: 1,2-Dichlorbenzol

PVD: Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition)

Wt.-%: Massenanteil in Prozent

EE1: Silberlack (DUPONT_PV410_TKP084// Batchnummer: D13553709)

EE2: Silberlack (Nanomas Nanosilver Ink 25% in Cylohexane// Batchnummer: NTS05CH25)

EE3: Silberlack (SunTronic_U5603// Batchnummer: 2MSNDA03E7)

EE4: Silberlack (SilverPolymer// Batchnummer: S030_124765)

ΔP_1 : Joulescher Verlust aufgrund des ITO-Flächenwiderstandes

ΔP_2 : Joulescher Verlust aufgrund der Länge der ITO-Brücke

ΔP_3 : Joulescher Verlust aufgrund des Aluminium-Flächenwiderstandes

ΔP_4 : Joulescher Verlust aufgrund des ITO-Aluminium-Kontaktwiderstandes

ΔP_5 : Joulescher Verlust aufgrund des Parallelwiderstandes

REM: Rasterelektronenmikroskopie

TUI: Technische Universität Ilmenau

LZH: Laser Zentrum Hannover

$(\Delta P/P)_{el}$: gesamte Joulesche Verluste in einem Polymersolarmodul

$(\Delta P/P)_{Fläche}$: Flächenverluste in einem Polymersolarmodul

ETL: Elektronen-Transportschicht (engl. electron transport layer)

HTL: Löcher-Transportschicht (engl. hole transport layer)

1. Einleitung und Motivation

Wind, Wasser und Sonne sowie die Bewegung der Seewellen und Gezeiten oder die Geothermie können als Quellen für erneuerbare Energien genutzt werden. Zur effizienten Nutzung der Geothermie sowie der Wellen und Gezeiten sind im Allgemeinen zu große Anfangsinvestitionen, bei vergleichsweise nur mäßigen Wirkungsgraden, nötig, als dass sie derzeit kaum konkurrenzfähig wären. Derzeit wird weltweit zunehmend Energie aus Wasserkraftwerken durch den Einsatz großer Staudämme gewonnen [1]. Weniger invasiv sind Methoden zur Umwandlung von Wind- und Solarenergie, die bereits vermehrt in Industrieländern und vereinzelt auch in einigen Entwicklungsländern zum Einsatz kommen. Weil Erdöl und Erdgas nur noch für einen begrenzten Zeitraum als primäre Energieträger verfügbar sind, steigen derzeit weltweit die Bestrebungen, erneuerbare Energiequellen zu nutzen.

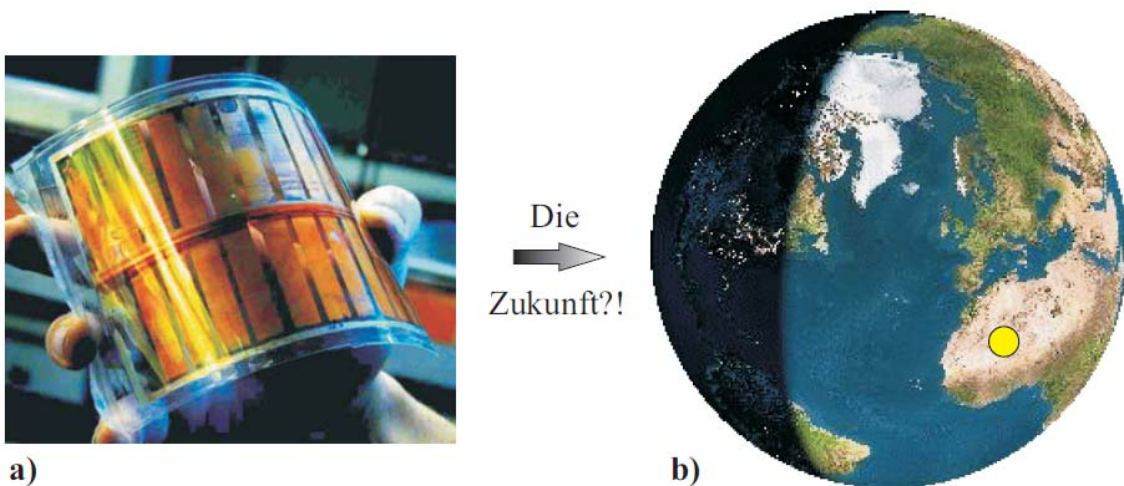


Abbildung 1-1: a) Flexible Polymersolarzelle. b) Eine Solarzellenfläche von 7% der "Sahara" (maßstabgetreuer, gelber Kreis) deckt den Energiebedarf der Menschheit im Jahr 2007 ($\eta = 5\%$, 1 kW/m², 12 h/Tag) [2-4]

Da das auf die Erde an einem Tag eingestrahlte Sonnenlicht mehr Energie zur Verfügung stellt als die Menschheit derzeitig verbraucht (siehe Abbildung 1-1) [3, 4], wurden in den letzten Jahren verstärkt Forschungen zur Weiterentwicklung von Solarzellen und Solarwärmekollektoren durchgeführt und von Seiten der Industrie sowie von staatlichen Institutionen unterstützt.

Der photovoltaische Effekt wurde von Alexandre Edmond Becquerel im Jahr 1839 entdeckt [5]. Die Herstellung von kommerziellen Solarzellen auf Silizium-Basis wurde im Jahr 1954 mit einem Wirkungsgrad von etwa 4% eingeläutet [5, 6]. Dieser Wirkungsgrad konnte in

wenigen Jahren auf 10% erhöht werden und diese Solarzellen wurden in der Folge erstmalig zur Energieversorgung von Satelliten erfolgreich verwendet [5].

Derzeit liegen die Wirkungsgrade von kristallinen Silizium-Solarzellen bei maximal 25% und die von GaInP/GaAs/GaInAs-basierten Tandem-Solarzellen mit mehreren Absorptionsschichten (engl. multijunction devices) bei etwa 44% unter ca. 400 Sonnen [7]. Damit stellen diese Solarzellen die derzeit effizientesten Vertreter zur Energieumwandlung von Sonnenlicht dar.

Um wirtschaftlich zu sein, müssen Solarzellen dem Anforderungsprofil von geringen Kosten, hoher Stabilität und hohem Wirkungsgrad möglichst gut entsprechen. Die anorganischen Solarzellen haben im Allgemeinen eine gute Stabilität (lange Lebensdauer) und relativ hohe Effizienzen, aber ihre Herstellung ist mit hohen Kosten verknüpft.

Um die Kosten von Solarzellen zu senken, wird seit Anfang der 90er Jahre an organischen Solarzellen geforscht [8]. Während die allerersten organischen Solarzellen nur Effizienzen zwischen 0.001% und 0.01% zeigten [9-12], liegen die Effizienzen der besten organischen Solarzellen auf ITO-Glas-Substraten derzeit bei ca. 10% und die von Polymersolarmodulen bei circa 5% [7, 13]. In den letzten Jahren wurde die Forschung vermehrt auf flexible Solarzellvarianten gerichtet, welche anstelle eines starren Glas-Substrates eine dünne und flexible PET-Folie verwenden. Angepasst an diese flexiblen Solarzellen wurden in den letzten Jahren verschiedene Rolle-zu-Rolle-Beschichtungstechniken weiterentwickelt und deren spezielle Prozessierungsschritte erforscht [14-20].

Um die Kosten weiter zu senken, konzentriert sich ein Teil der Forschungen auf ITO-freie Ansätze [21-40], da ITO (Indium-dotiertes Zinn-Oxid) einen relativ großen Kostenfaktor im Aufbau der organischen Solarzellen darstellt. Dabei wurden mit den ITO-freien Ansätzen mittlerweile vergleichbare Effizienzen realisiert. In der genannten Literatur werden bezüglich der Aufskalierung der ITO-freien Solarzellen mehrere Probleme hinsichtlich der Vergrößerung der Aktivfläche beschrieben, die die Effizienzen der Module negativ beeinflussen können.

Ziel dieser hier vorliegenden Arbeit war die reproduzierbare Prozessierung und Aufskalierung von ITO-freien, flexiblen Polymersolarmodulen unter den Randbedingungen hoher Effizienz, niedriger Kosten und hoher Stabilität, und diese Faktoren im Einzelnen zu untersuchen und deren negative Einflüsse zu minimieren. Ein Problem der bisher zum Einsatz kommenden Drucktechniken zur Herstellung von monolithisch in Serie geschalteten Solarzellen zu Polymersolarmodulen sind die relativ großen Strukturweiten der Verschaltungen. Bei fester Modulgröße reduziert sich die zur Energieumwandlung zur Verfügung stehende Fläche mit

wachsender Strukturbreite der Verschaltung, deren untere Grenze von der verwendeten Prozessierungsmethode abhängig ist. Diese Flächenverluste können mit Laserablation als Strukturierungsmethode deutlich reduziert werden, da diese geringere Strukturbreiten als herkömmliche mechanische Strukturierungen erlaubt [41]. Trotz erfolgreicher Verfahren und Vorrichtung um einzelne Polymersolarzellen mittels Laserstrukturierung zu separieren und danach miteinander seriell oder parallel zu verschalten [42], wurde jedoch bisher die Strukturierung mittels Laserablation nicht mit Rolle-zu-Rolle-Produktionsprozessen zur Herstellung von monolithischen flexiblen Polymersolarmodulen verknüpft. Diese Verknüpfung beider Techniken stellte daher eine zentrale Entwicklungsaufgabe im Rahmen dieser Doktorarbeit dar.

Somit war es die zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit eine Rolle-zu-Rolle-kompatible Prozessierung, Beschichtung und Strukturierung von Polymer-Solarmodulen unter der Nebenbedingung eines ITO-freien Materialsystems für die semitransparente Elektrode zu entwickeln.

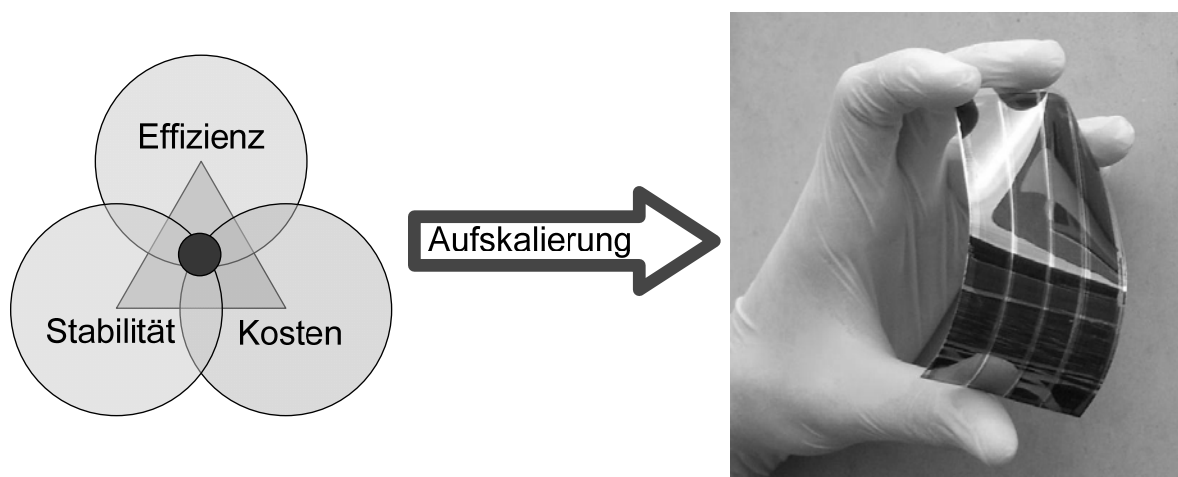


Abbildung 1-2: Links: Optimierungsdreieck bestehend aus Effizienz, Stabilität und Kosten der Polymersolarzelle, Rechts: Ein Polymersolarmodul

Um dieses Ziel erreichen zu können, wurde jeder der Parameter des Optimierungsdreiecks (Abbildung 1-2), Energiekonversionseffizienz [43], Herstellungskosten sowie Stabilität, einzeln untersucht. Hierzu wurde zuerst eine reproduzierbare effiziente Prozessierung von Polymersolarzellen mit zwei unterschiedlichen organischen Aktivschicht-Materialsystemen auf Glas und flexiblen Substraten entwickelt. Hierbei stand die homogene Beschichtung mit beiden Materialsystemen im Vordergrund, um die Aufskalierung und letztlich die Umsetzung auf eine Rolle-zu-Rolle-Beschichtung zu gewährleisten. In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal die Lagerbeständigkeit der Aktivmateriallösungen untersucht – ein entscheidender Parameter für eine reproduzierbare Prozessierung von Polymersolarzellen in

einer hochskalierten Produktion. Ein weiteres Teilziel bestand darin, einen adäquaten Ersatz für die semitransparente ITO-Elektrode zu finden, um die Kosten der Polymersolarzellen zu verringern. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit insbesondere hochleitfähige PEDOT:PSS-Formulierungen – teils in Kombination mit Silbergittern – auf flexiblen Substraten verwendet. Die Prozessierung dieser Schichten erfolgte mittels Rakelbeschichtung und wurde erfolgreich auf flexiblen Substraten realisiert. Darüber hinaus wurde die Stabilität der flexiblen Polymersolarzellen im Hinblick auf die Einflüsse von dem Substrat und der Versiegelung untersucht (Kapitel 8), um die Lebensdauer der flexiblen Polymersolarzellen effektiv verlängern zu können [18, 44-49].

Als Ausgangsbasis für die experimentelle Realisierung von seriell verschalteten Solarzellen wurde zunächst die Solarmodulgeometrie in einer Simulation optimiert (Kapitel 9), um sowohl die auftretenden Flächenverluste als auch die Jouleschen Verluste zu minimieren. Hierzu wurden zuerst verschiedene geometrieabhängige elektrische Widerstände experimentell bestimmt und dann in die Simulation eingesetzt [12, 41]. Diese Simulationen bestätigten, dass mit Hilfe der feinen Laserstrukturierung höhere Moduleffizienzen realisierbar sind.

Schließlich wurden Polymersolarzellen experimentell von 0,5 cm² Aktivfläche auf bis zu 150 cm² Modulfläche erfolgreich mittels mechanischer Strukturierung und auf bis zu 25 cm² mittels Laserstrukturierung aufskaliert [39, 50-55]. Einige Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden [39, 41, 50-52, 54-59].

Bevor jedoch die obigen Punkte diskutiert werden, soll Kapitel 2 zur Vermittlung der Grundlagen von Polymersolarzellen dienen, insbesondere im Zusammenhang mit deren elektrischen und optischen Eigenschaften. Die untersuchten Materialien werden im Kapitel 3 vorgestellt, chemisch und physikalisch beschrieben und eine Probenübersicht erstellt. Die unterschiedlichen Präparationstechniken von Polymersolarzellen und Polymersolarmodulen werden im 4. Kapitel erläutert. Im 5. Kapitel werden die verwendeten experimentellen Messmethoden vorgestellt, mit denen die Solarzellen und -module charakterisiert wurden. Die experimentellen Ergebnisse zur Optimierung der verschiedenen Materialsysteme sind im Kapitel 6 dargestellt und ein daraus resultierendes optimiertes Materialsystem wurde im Kapitel 7 für die Herstellung ITO-freier Polymersolarzellen weiterverwendet. Im 8. Kapitel wird die Stabilität von flexiblen ITO-freien Polymersolarzellen untersucht und mit der von flexiblen ITO-PET Polymersolarzellen verglichen. Zur Optimierung der Modulgeometrie

wird im 9. Kapitel die Minimierung Jouleschen Verluste anhand elektrischer Simulationen beschrieben. Weiterhin werden die Aufskalierung von Polymersolarmodulen und die monolithische Verschaltung mittels mechanischer Strukturierung und Laserablation diskutiert. Die Zusammenfassung der wesentlichsten Ergebnisse sowie ein Ausblick sind im Kapitel 10 zu finden.

Im Folgenden ist eine Auflistung von Arbeitsschritten gegeben, welche zur Lösung der zuvor dargestellten Probleme verfolgt wurden:

- Herstellung von effizienten reproduzierbaren Polymersolarzellen auf Basis von P3HT
- Herstellung von effizienten flexiblen Polymersolarzellen auf Basis von P3HT mittels Rakel-Beschichtung
- Herstellung von effizienten reproduzierbaren flexiblen Polymersolarzellen auf Basis von PCDTBT
- Untersuchung der Beschichtungshomogenität der hochleitfähigen PEDOT:PSS-Formulierung PH1000
- Herstellung von ITO-freien effizienten und flexiblen Polymersolarzellen
- Stabilitätsuntersuchung von ITO-freien flexiblen Polymersolarzellen
- Berechnung der Gesamtverluste (Joulesche und Flächenverluste) der generierten elektrischen Leistung in Abhängigkeit der Solarzellen- und Modulgeometrie
- Berechnung der Leistungsverluste auf Basis von unterschiedlichen semitransparenten Elektroden
- Aufskalierung von effizienten Polymersolarmodulen mittels mechanischer Strukturierung
- Aufskalierung von effizienten Polymersolarmodulen mittels Laserablation

2. Grundlagen

2.1. Konjugierte Polymere

Abhängig von ihrem chemischen Aufbau können Polymere elektrisch leitende, halbleitende oder isolierende Eigenschaften besitzen. Anfang der 1970er-Jahre wurden erstmals elektrisch leitfähige und halbleitende Polymere prozessiert und charakterisiert und im organischen Photovoltaikbereich verwendet. Für ihre Verdienste auf diesem Gebiet wurde im Jahr 2000 der Nobelpreis für Chemie an Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa verliehen (Abbildung 2-1). Diese drei Wissenschaftler haben die ersten Schritte hin zu Polymersolarzellen aufgezeigt und einen weiteren Weg zu kommerziellen Siliziumersatz-Solarzellen eröffnet. [8, 60]



Abbildung 2-1: Nobelpreis für Chemie im Jahr 2000 an Alan J. Heeger (links), Alan G. MacDiarmid (mitte) und Hideki Shirakawa (rechts) [60]

Durch den Einsatz dieser neuartigen Materialien (konjugierte Polymere) für elektronische Anwendungen wurde der Begriff „Polymerelektronik“ eingeführt. Das Grundgerüst der elektronischen Polymere sind konjugierte Polymere als Hauptketten [61], die aus einer streng alternierenden Abfolge von Einfach- und Doppel- bzw. Dreifachbindungen bestehen. Diese Polymere besitzen dadurch ein stark delokalisiertes π -Elektronensystem (Abbildung 2-2) und als Folge Halbleitereigenschaften und nach einer Dotierung eine gewisse Leitfähigkeit [62].

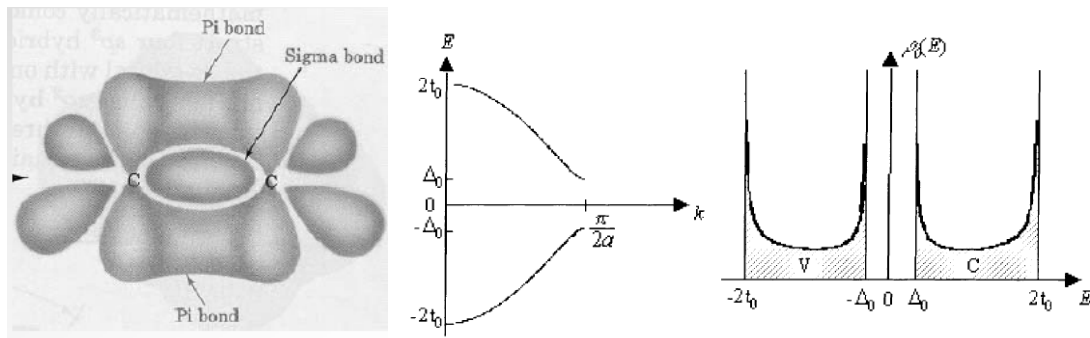


Abbildung 2-2: Von links nach rechts: π -Bindung in einem Ethylen-Molekül [63]; elektronische Struktur des halbleitenden Polyacetylen: Bandstruktur; Zustandsdichten bei $k = \pi/2a$ mit Bandgap als Ergebnis der Peierls-Verzerrung [8]

Abbildung 2-3 zeigt anschaulich eine schematische Darstellung einer Zusammenfassung der verschiedenen Dotierungsmethoden und einige der davon abhängigen chemischen und physikalischen Phänomene in den konjugierten Polymeren [8, 64].

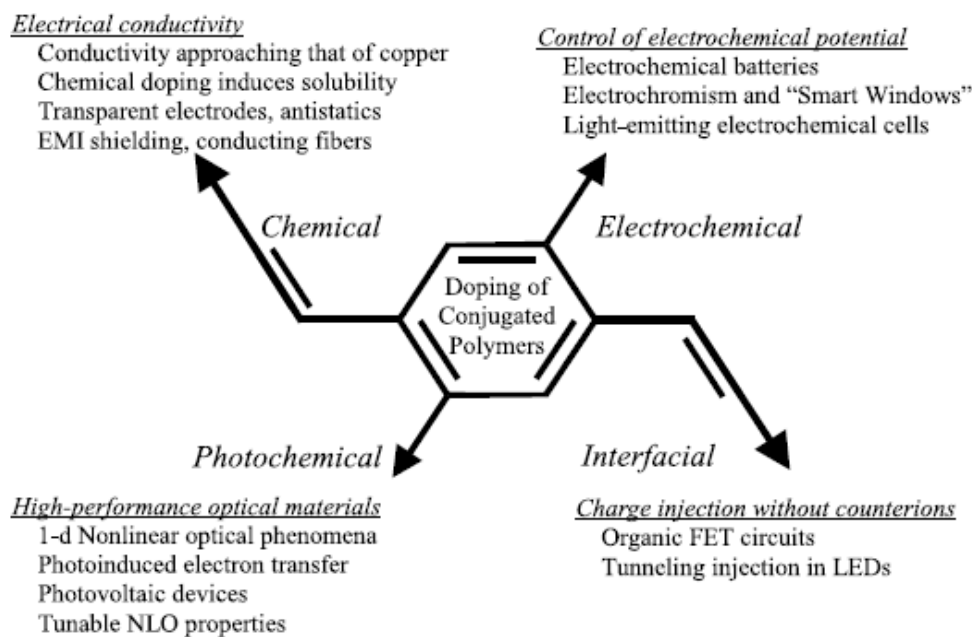


Abbildung 2-3: Schematische Zusammenfassung der verschiedenen Dotierungsmethoden und einige der davon abhängigen chemischen und physikalischen Phänomene in den konjugierten Polymeren [8, 64]

Durch die Kopplung vieler π -Elektronen bildet sich in einer Polymerkette aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO engl. highest occupied molecular orbital) ein breites Band von besetzten Zuständen (Valenzband) und aus dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO engl. lowest unoccupied molecular orbital) ein Band von unbesetzten Zuständen (Leitungsband) aus. Dadurch besitzen konjugierte Polymere Energiebänder wie andere Halbleiter auch [65].

Neben den reinen leitfähigen oder halbleitenden Eigenschaften können diese konjugierten Polymere auch unter gewissen Umständen (bei Anlegen von elektrischer Spannung) Licht emittieren (Elektrolumineszenz-Effekt). Dies ermöglicht den Einsatz in organischen Leuchtdioden (OLEDs engl. organic light emitting diodes) [66-70]. Der umgekehrte Effekt, Licht zu absorbieren und in elektrische Energie zu verwandeln, ermöglicht die Anwendung in organischen Solarzellen [71-78]. Zudem können diese Polymere als Sensoren [79, 80] oder auch als organische Speicher eingesetzt werden. Mit organischen Feldeffekttransistoren (OFETs engl. organic field effect transistors) können integrierte Schaltungen aufgebaut werden und zum Beispiel die Anwendung als elektronisches Papier [81-83] ermöglichen.

Die Hauptvorteile dieser Nutzung von konjugierten Polymeren sind die geringeren Herstellungskosten.

Es wurden bereits viele leitfähige Polymere synthetisiert. Die meisten sind in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol und Chloroform sowie Toluol löslich, einige davon sogar in Wasser (z. B.: PEDOT:PSS). Diese Löslichkeit ermöglicht die Herstellung von dünnen Schichten aus Polymeren oder aus Kompositen, bestehend aus Polymeren mit anderen Materialien, die im selben Lösungsmittel löslich sind.

In Abbildung 2-4 sind die chemischen Strukturen einiger geläufiger konjugierter Polymere der ersten und zweiten Generation [8, 11, 84] dargestellt, Abbildung 2-5 zeigt einige neue Polymere mit niedriger Bandlücke (was zu höherer Leerlaufspannung und höheren Effizienzen der Polymersolarzellen führen kann) der dritten Generation.

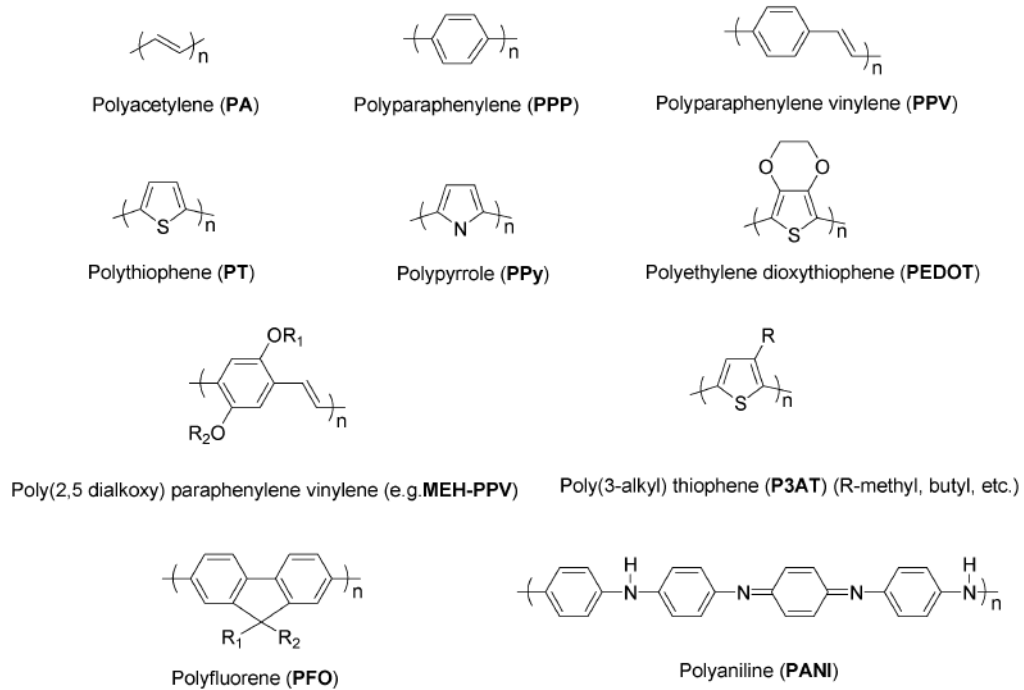


Abbildung 2-4: chemischen Strukturen einiger geläufiger konjugierter Polymere der ersten und zweiten Generation [8, 84]

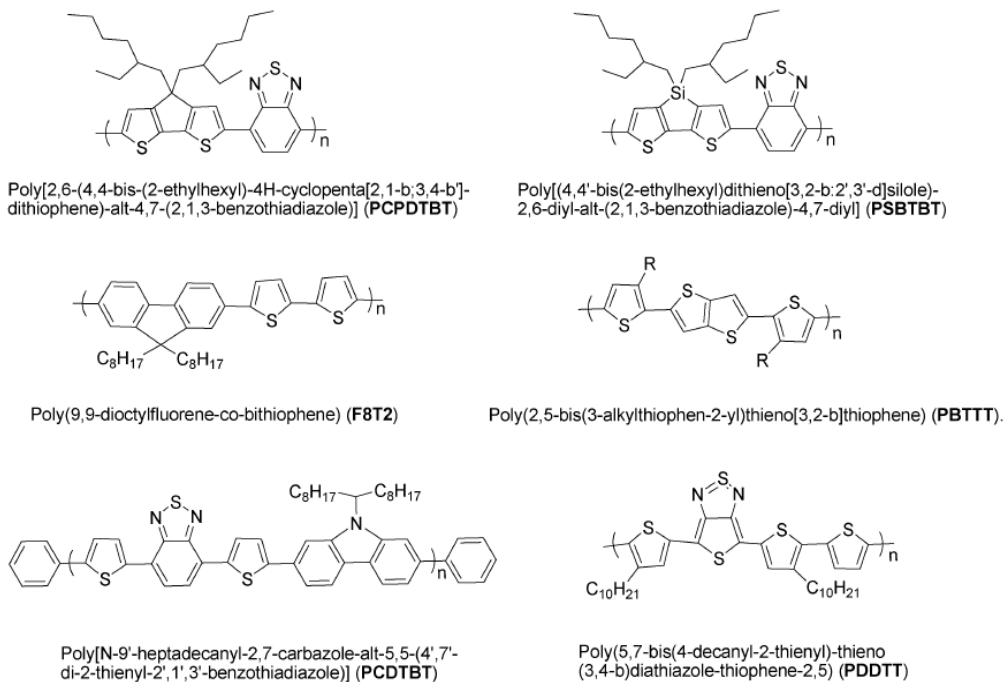


Abbildung 2-5: halbleitende konjugierte Polymere der dritten Generation [84]

Die Polymersolarzellen bestanden wie bei Siliziumsolarzellen aus Akzeptor und Donator

2.2. Elektronenakzeptor-Materialien

Da die konjugierten Polymere nicht fähig sind, die Exzitonen in Elektronen und Löcher zu trennen, ist es erforderlich, ein zweites Material beizumischen, welches die photogenerierten

Elektronen akzeptieren und zur Kathode leitet (Elektronenakzeptor). Damit ein Material als Elektronenakzeptor für einen Elektronendonator fungieren kann, muss das LUMO bzw. HOMO des Akzeptors energetisch tiefer als das LUMO bzw. HOMO des Donators liegen.

Als Elektronenakzeptor sind in der Literatur unterschiedliche Materialien zu finden, die mit konjugierten Polymeren als Elektronendonator verwendet wurden. Diese sind u. a.

- Perylenderivate: z. B. Perylenbenzimidazol [85] oder N,N'-dimethylperylen-3,4,9,10-dicarboximid [86],
- Derivate von Cyanophenylvinyl (CN-PPV): z.B. Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-(1-cyanovinylene)-phenylene) [86] oder Poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy-7,8'-dicyano-di-p-phenylenevinylene) [87], Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) [86] und
- Buckminster-Fulleren C60 und seine Derivate [62, 73, 88, 89] (Abbildung 2-6).

Für den Einsatz als Elektronenakzeptor in Polymersolarzellen haben sich die C60-Derivate als äußerst erfolgreich erwiesen [7, 13, 73, 88-90].

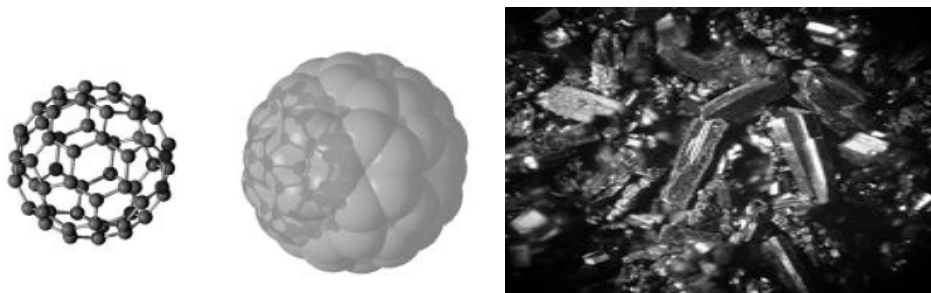


Abbildung 2-6: Fulleren C60 (links) und Fulleren in kristalliner Form (rechts) [91]

Grundlage für den Einsatz der Fullerene in Polymersolarzellen ist der „ultraschnelle Elektronentransfer“, bei dem von konjugierten Polymeren Elektronen auf das Fulleren übertragen werden. Den Fullerenen ist es möglich, Elektronen von den konjugierten Polymeren binnen einiger zehn Femtosekunden zu übernehmen [62]. Hierdurch wird die unerwünschte Rekombination von Elektronen und Löchern verhindert. Anschließend erfolgt der Weitertransport der negativen Ladung (Elektronen) über das Fulleren-Perkolationsnetzwerk zur Elektrode.

Das am besten untersuchte C60-Derivat ist (6,6)-Phenyl C61-Buttersäuremethylester, das auch mit PCBM abgekürzt wird [88, 92-94] (Abbildung 2-7). Ein großer Vorteil des Fullerenes ist seine sehr gute Löslichkeit.

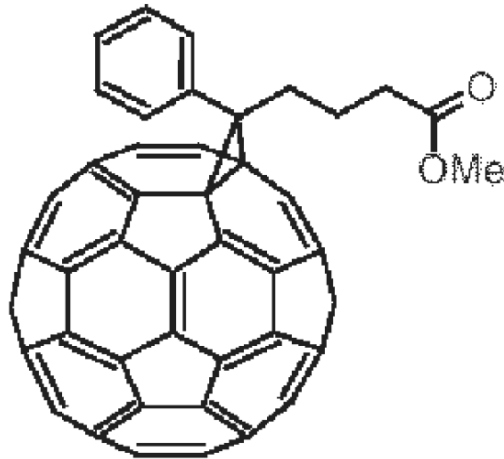


Abbildung 2-7: Fulleren-Derivat (6,6)-Phenyl C₆₁-Buttersäuremethylester (PCBM) [95]

2.3. Polymersolarzellen

2.3.1. Aufbau von Polymersolarzellen

Abbildung 2-8 zeigt den Aufbau einer typischen Polymersolarzelle:

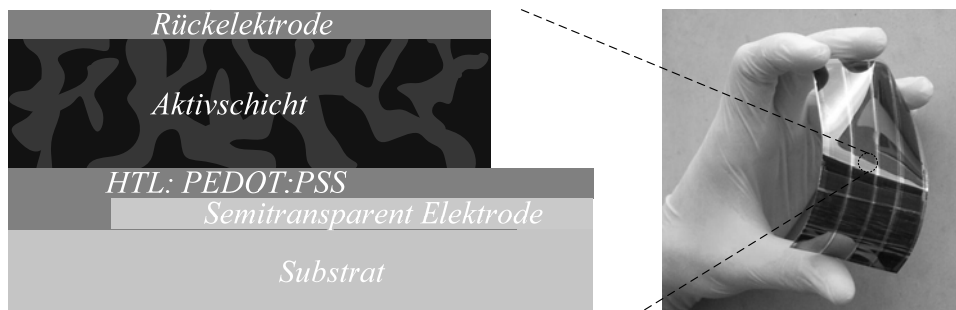


Abbildung 2-8: Aufbau einer Polymer-Solarzelle auf ITO-PET-Folie

1) Transparentes Substrat:

Glas Substrat 1,1 mm dick, oder flexibles Substrat: PET-Folie oder PET-Folie mit Silber-Gitter für die ITO-freien Ansätze

2) Semitransparente Elektrode:

In dieser Arbeit wurde ITO als semitransparente Elektrode auf Glas und auf PET-Folie verwendet, für ITO-freie Ansätze wurde ein hochleitfähiges PEDOT:PSS (PH1000) als semitransparente Elektrode verwendet.

3) HTL Löcher-Transportschicht (engl. Hole Transport Layer):

Hierfür wurde PEDOT:PSS auf die ITO-Schicht aufgebracht, um den Löcher Transport aus der Aktivschicht in die ITO-Schicht durch die bessere energetische Anpassung zu erleichtern.

4) Aktivschicht:

Die Photoaktivschicht sollte einen so möglichst großen Anteil des Sonnenspektrums absorbieren; dazu wurden in dieser Arbeit zwei Aktivmaterialien (PCDTBT:PC₇₀BM und P3HT:PCBM sowie P3HT:ICBA) untersucht.

5) Rückelektrode:

Häufig wurde Aluminium oder Silber als Rückelektrode verwendet, teilweise mit Zwischenschicht. Als Zwischenschicht wurde in dieser Arbeit TiO_x [49, 96] und Calcium sowie Magnesium verwendet und als Rückelektrode wurde dabei ein Gemisch aus Magnesium und Aluminium oder ein Gemisch aus Silber und Aluminium mittels Kobedampfung aufgedampft.

Die Metallisierung und Beschichtung von Zwischenschichten werden in dem Kapitel 3-3 separat erwähnt.

2.3.2. Funktionsprinzip der Polymersolarzelle

Licht, das durch das ITO-Glas und die PEDOT:PSS-Schicht hindurch tritt, kann von dem Polymer P3HT und dem Fulleren Derivat PCBM in der Aktivschicht absorbiert werden. In der Abbildung 2-9 ist das Absorptionsspektrum von P3HT und PCBM zusammen mit dem solaren Photonenfluss dargestellt [86].

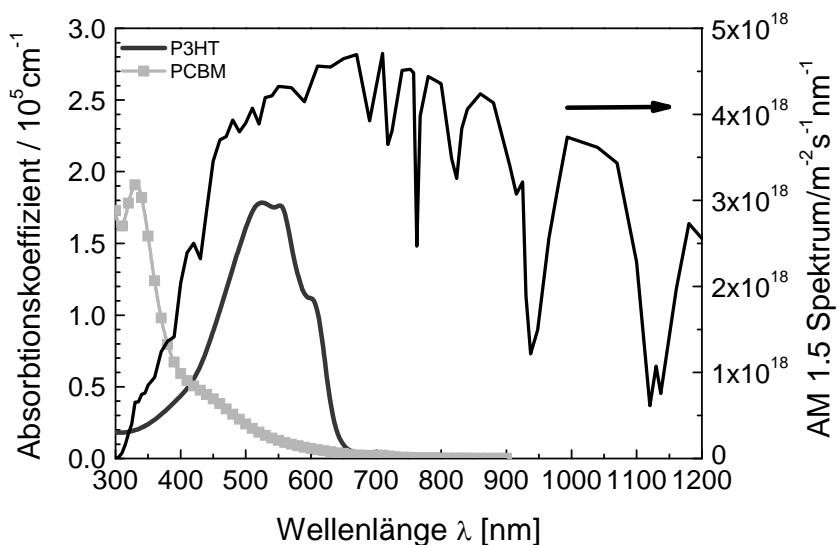


Abbildung 2-9: Sonnenspektrum unter AM 1.5 Bedingungen (eingezeichnet ist das Absorptionsspektrum von P3HT und PCBM) [86]

Bei der Lichtabsorption im Polymer werden Elektronen ins LUMO-Niveau des Donators P3HT angehoben und durch photoinduzierten Ladungstransfer in das LUMO-Niveau des Akzeptors PCBM übertragen (Abbildung 2-11) [63, 97].

Bei der Absorption eines Photons durch das Fulleren erfolgt hingegen ein ultraschneller Löchertransfer vom Fulleren zum Polymer (Abbildung 2-10) [8, 65]. In beiden Fällen ist der Endzustand durch ein Loch im HOMO des Polymers und ein Elektron im LUMO des Fulleren gegeben.

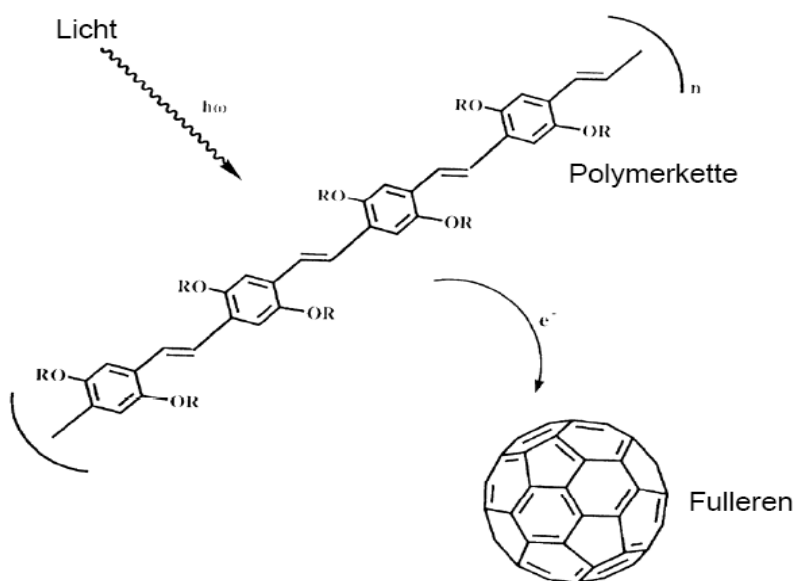


Abbildung 2-10: Photoinduzierter Elektronentransfer vom konjugierten Polymer zum Fulleren [8, 65]

Voraussetzung für den Elektronen- oder Lochtransfer ist, dass die jeweiligen Energieniveaus für den Ladungstransfer einen Energieunterschied aufweisen, welcher größer ist als die Exzitonenbindungsenergie des optisch angeregten Elektron-Loch-Paares [65]. Die nach dem Ladungstransfer im Donator verbleibenden Löcher (h^+) und im Akzeptor verbleibenden Elektronen können sich im inneren elektrischen Feld (Zwischen beiden Elektroden) der Zelle bis zu den Kontakten bewegen. Mit der Kontaktierung der beiden Elektroden kann schließlich ein äußerer Strom fließen (Abbildung 2-11 feldgetriebener Ladungstransport) [8, 65].

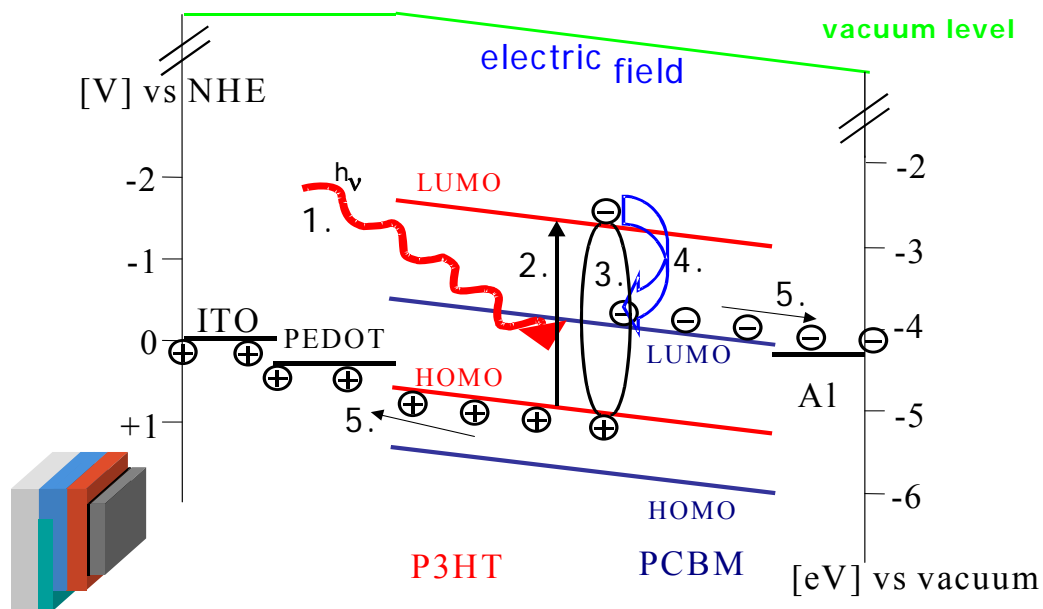


Abbildung 2-11: Energetische Verhältnisse und Funktionsprinzip der Polymersolarzelle [63] an einem Arbeitspunkt zwischen Kurzschluss und offener Klemmenspannung.

In der Abbildung 2-11 sind folgende aufeinanderfolgende Prozesse dargestellt:

1. Einfall des Photons
2. Absorption des Photons
3. Anregung des Exzitons
4. Photoinduzierter Ladungstransfer
5. Feldgetriebener Ladungstransport

Diese Prozesse beschreiben vereinfacht die Funktionsweise einer Polymersolarzelle.

3. Materialien

3.1. Semitransparente Elektroden

Die Anforderungen an eine semitransparente Elektrode sind hohe Transmission im Absorptionsbereich der Aktivschicht und eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit. In dieser Arbeit wurden folgende semitransparente Elektroden für die Polymersolarzellen auf Glas und flexiblen PET Substraten verwendet:

ITO: Indium-Zink-Oxid (engl. Indium Tin Oxide) mit einem Flächenwiderstand von 10 bis $12\Omega/\square$ auf Glas-Substraten und von 40 bis zu $60\Omega/\square$ auf flexiblen Substraten.

Hochleitfähige Formulierungen des HTL PEDOT:PSS [22] mit den Bezeichnungen PH500 [26, 98], PH510 [34] und **PH1000** [99]. Hierbei können Flächenwiderstände von 30 bis zu $200\Omega/\square$ erreicht werden.

Des Weiteren wurde eine Kombination aus einem hochleitfähigen Silbergitter und PH1000 untersucht. Der Flächenwiderstand für dieses System betrug $24\Omega/\square$.

In dieser Arbeit wurde die ITO-PET-Folie von CPP Film Southwall nach zahlreichen Untersuchungen (Transmission, Reflektion, Flächenwiderstand, Benetzungsmöglichkeit und Beständigkeit der ITO-Schicht gegen mechanische Belastung) aus unterschiedlichen kommerziellen ITO-Folien ausgewählt und verwendet.

3.2. PEDOT:PSS

Diese Schicht besteht aus dem Polymer Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT), das mit dem Polymer Polystyrolsulfonsäure (PSS) dotiert ist (Handelsname Clevios vom Hersteller H.C Starck jetzt Heraeus, Abbildung 3-1). Dieses Gemisch ist im Wasser löslich und wurde auf die ITO-Schicht aufgeschleudert.

Die PEDOT:PSS-Schicht dient der Anpassung der Energieniveaus von ITO und des HOMOs vom Donator und erleichtert damit den Löchertransport aus der aktiven Schicht zur ITO-Schicht.

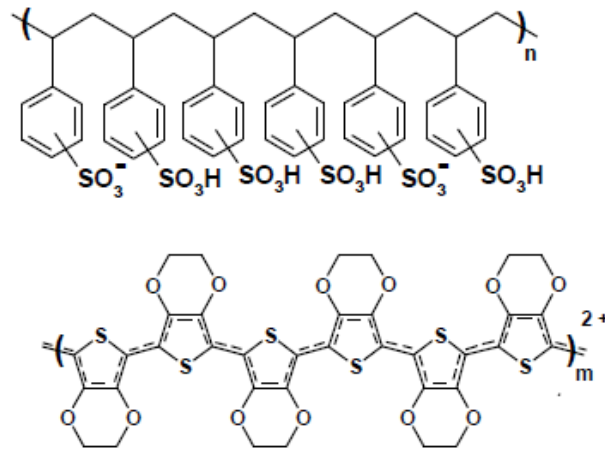


Abbildung 3-1: Strukturformel von PEDOT:PSS, Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT) und Polystyrolsulfonsäure (PSS) [100].

3.3. Photoaktive Materialien

3.3.1. PCDTBT:PC₇₀BM

Die bulk-heterojunction-Polymersolarzellen auf PCDTBT:PC₇₀BM-Basis (engl. Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] : phenyl-C₇₀-butyric acid methyl ester) (Abbildung 3-2) bieten sehr gute Möglichkeiten höhere Effizienzen zu erreichen. Mit diesem Materialsystem wurde etwa 6% Solarzelleneffizienz auf ITO-Glas erreicht [101]. Die Solarzellen wurden mit dem Aufbau Glas/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Aluminium hergestellt. Dieser Aufbau bietet, wie in Lebensdauertests gezeigt wurde, eine sehr gute Stabilität der Polymersolarzellen [102]. Insbesondere bei einer hermetischen Versiegelung hinter Glas könnten die Solarzellen bis zu 14 Jahre funktionieren.

Abbildung 3-3 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Mischverhältnisse zwischen PCDTBT und PC₇₀BM auf die optische Absorption der Aktivschicht und die Strom-Spannungskennlinie der Solarzellen. Es ist zu erkennen, dass sich die Solarzellenparameter bei einem 1:2 bis zu 1:4 Mischverhältnis PCDTBT:PC₇₀BM leicht erhöht haben, obwohl die Absorption mit zunehmendem PC₇₀BM-Anteil stark abnimmt. Dieses Materialsystem erreichte bei einem Mischungsverhältnis von 1:4 Massenanteilen PCDTBT:PC₇₀BM etwa 6,1% Solarzelleneffizienz [101, 103]. Bei diesem Materialsystem ändert sich die Effizienz gravierend bei Variation der Schichtdicke. Das Effizienz-Maximum wird in etwa bei einer Schichtdicke von 70 nm erreicht [103].

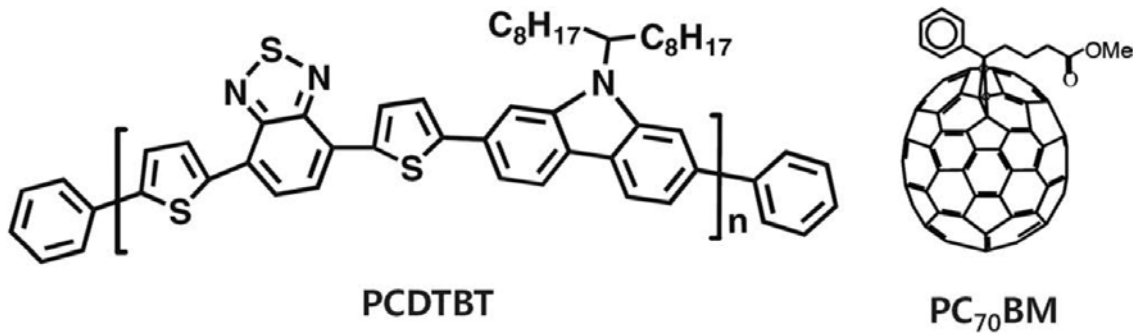


Abbildung 3-2: Polymerstruktur PCDTBT und PC₇₀BM-Struktur [101, 103]

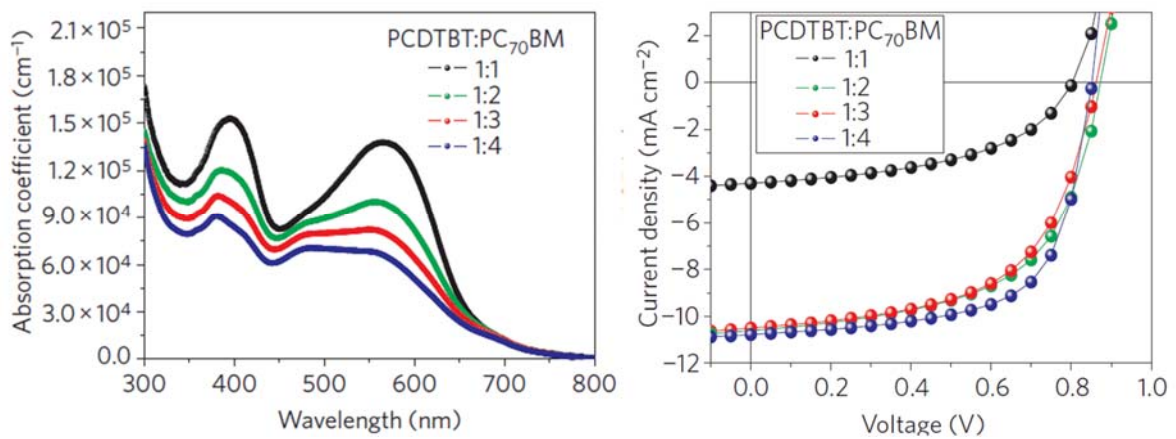


Abbildung 3-3: links: Absorptionskoeffizienten für die Aktivschicht PCDTBT:PC₇₀BM mit dem Mischverhältnis 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4. rechts: J(V)-Kennlinien für unterschiedliche Mischverhältnisse PCDTBT:PC₇₀BM der Aktivschicht [101]

3.3.2. P3HT:Fulleren

Das kommerzielle Polymer P3HT (engl. poly(3-hexylthiophene)) mit dem Fullerenderivat PCBM (engl. phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) erreichte für Polymersolarzellen eine maximale Effizienz von bis zu 3,7% [104-106] und mit dem Fullerenderivat ICBA (engl. indene-C₆₀-bisadduct) etwa 5,5% bis zu 6,5% Solarzelleneffizienz mit einer Ca/Al Rückelektrode, wie in der Literatur beschrieben ist [90, 107, 108]. (Abbildung 3-4)

In dieser Arbeit wurden P3HT Polymere von BASF (P200) und Merk SP001 untersucht.

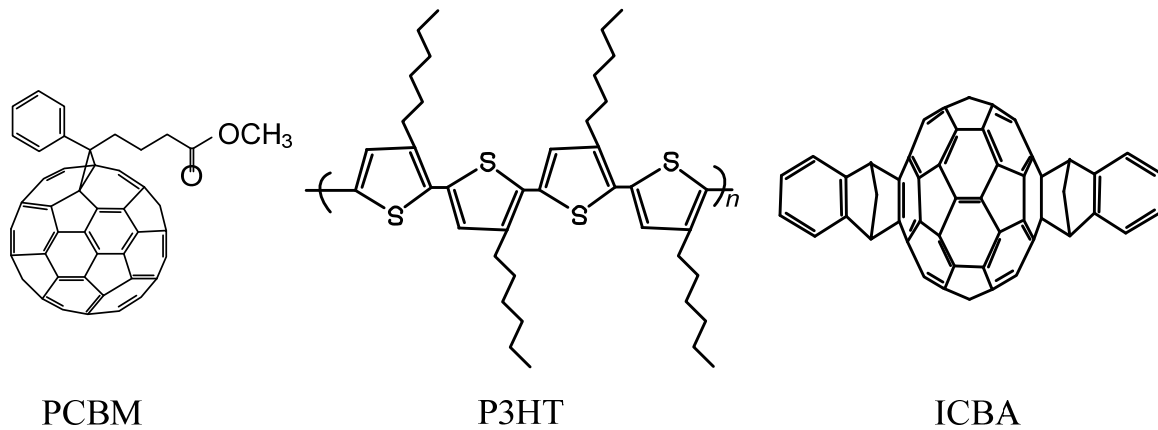


Abbildung 3-4: Polymerstruktur von P3HT (mitte), sowie der C₆₀ Derivate: PCBM (links) und ICBA (rechts) [90, 95]

Für die Aktivmaterialien P3HT:PCBM wurde durch Experimente und Simulationen gezeigt, dass die Maximalstromdichte bei einer Schichtdicke von 80 nm und bei 230nm erreicht wird [109].

3.4. Additive

Um die Polymersolarzellenparameter oder die Beschichtung zu verbessern, wurden in dieser Arbeit verschiedene Additive getestet bzw. verwendet. Abbildung 3-5 zeigt die chemische Struktur der im folgenden aufgelisteten Additive:

- 1) **TSS:** P-Toloul Sulfon Säure Monohydrate wurde in Ethanol gelöst und als Additivmaterial zu dem aktiven Material P3HT:PCBM hinzugefügt, um die Solarzellenparameter, insbesondere den Füllfaktor und die Solarzelleneffizienz zu verbessern.
- 2) **Triton X 100:** Dieses Material wurde in dieser Arbeit zu PEDOT:PSS und PH1000 hinzugefügt, um die Beschichtung der PET-Folie sowie ITO-Folie zu verbessern. Seine Hauptfunktion war, den Kontaktwinkel von PEDOT:PSS und PH1000 dem ungereinigten flexiblen Substrat anzupassen und zu verkleinern.
- 3) **Ethylenglykol und DMSO (Dimethylsulfoxid):** Die Zugabe dieser Materialien diente dazu, den Flächenwiderstand des hochleitfähigen PEDOT:PSS (PH1000) zu verringern und die Leitfähigkeit zu verbessern. Diese Materialien können auch die Beschichtung von PH1000 auf flexiblen Substraten insbesondere mittels Rakelbeschichtung verbessern.

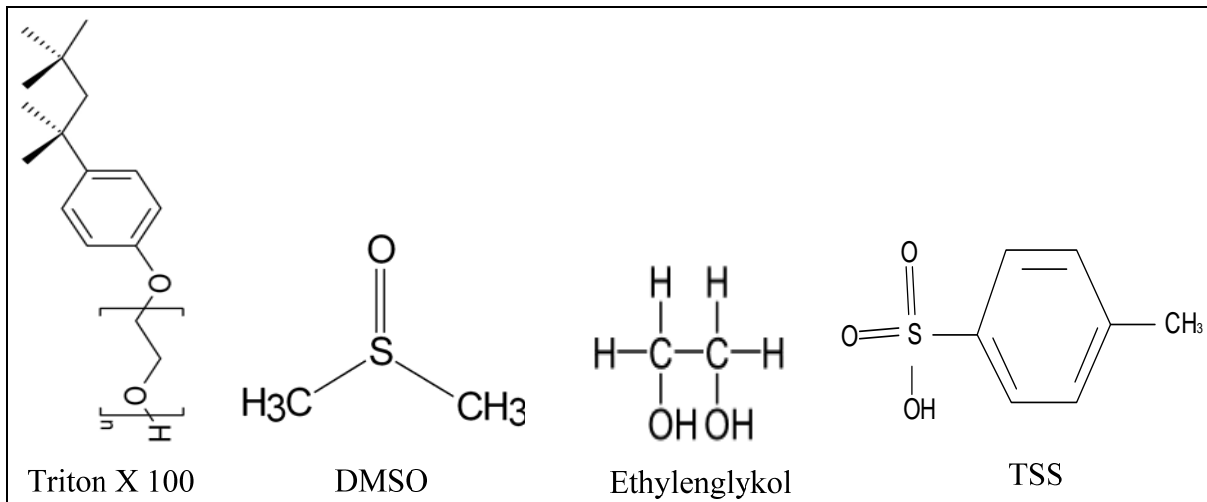


Abbildung 3-5: Strukturen der unterschiedlichen untersuchten Additive [110, 111].

3.5. Metallrückelektroden

1- Aluminium: Die Aluminium-Rückelektrode in dieser Arbeit wurde in zwei unterschiedliche Anlagen aufgedampft:

a- Edwards 306 Auto:

Zu erwähnen ist, dass die Proben durch Luft in die Anlage transportiert wurden.

Die Bedampfung von Aluminium aus Aufdampfwendeln erfolgte bei einem Druck kleiner als 1×10^{-6} mbar, welches einer anlagenspezifischen Abpumpzeit von mindestens vier Stunden entspricht. Für einfache Solarzellen betrug die aufgedampfte Aluminiumschichtdicke etwa 200nm, für Solarzellenmodule bis zu 400nm, bei einer maximalen Aufdampftrate von 5nm/s. Abbildung 3-6 zeigt die verwendeten Wolfram-Wendeln.

b- Lesker-Anlage:

Diese Anlage ist direkt an eine Glove-Box angeschlossen, sodass die zu bedampfenden Proben bis zu ihrer Fertigstellung unter Inertgas prozessiert werden konnten.

Die Bedampfung von Aluminium erfolgt bei einem Druck kleiner als 1×10^{-6} mbar, welcher einer anlagenspezifischen Abpumpzeit von etwa einer Stunde entspricht. Der Aufdampfprozess erfolgte in dieser Anlage aus Wolfram-Booten, wobei anlagenbedingt nur geringe Raten von 1-2 nm/s erreicht wurden.



Abbildung 3-6: Thermische Bedampfungs-Quellen A & D: Wolfram-Boot; B: Al_2O_3 Korb; C: Wolfram-Wendel [112]

2- Silber und Gold:

Zur Kontaktierung von PH1000 wurden dünne Schichten von Silber und Gold zwischen PH1000 und Aluminium aufgedampft, da Silber und Gold gegenüber Wasser und Sauerstoff stabiler sind als Aluminium. Die Aufdampftrate von Silber muss dabei über 2 nm/s betragen, um Kurzschlüsse durch das Silber zu vermeiden. Für Silber und Gold wurden die Quellen A und D benutzt (Abbildung 3-6).

4- Calcium und Magnesium:

Die Bedampfung von Calcium wurde mit einem Wolfram-Boot in der Lesker Anlage durchgeführt. Magnesium wurde hingegen mit einem Al_2O_3 -Korb (ca. 0,8 cm Durchmesser und 1,5 cm tief, siehe Abbildung 3-6) aufgedampft. Die Calcium-Schicht war als Zwischenelektrode für die P3HT:ICBA Solarzellen erforderlich und dient zur Anpassung des höheren LUMO (3,74 eV) von ICBA, wobei die Austrittsarbeit von Calcium 2,87 eV und Magnesium etwa 3,66 eV beträgt [90].

4. Präparation

4.1.1. Polymersolarzellen

Nachfolgend sind die Polymersolarzellen-Typen, die in dieser Arbeit Verwendung fanden, aufgeführt:

1) Standard („Fingerstruktur“): Auf Substrate der Größe 1 Zoll x 1 Zoll wurden vier Fingerstrukturen mit Hilfe einer entsprechenden Bedampfungsmaske (Schattenmaske) aufgedampft. Die Finger sind 4 mm breit und 18,93 mm lang mit einer Fläche von 74 mm², deswegen wurde das ITO auf den Substraten am Rand um 6 mm weggeätzt, um die Solarzellenfläche auf 0,5 cm² genau einzustellen und um den Aluminium-Kontakt problemlos auszuführen, ohne die Solarzelle bei der Charakterisierung zu beschädigen (Abbildung 4-1 A).

2) „Effizienzmaske“: Das ITO wurde in der Mitte des Substrats abgeklebt und weggeätzt, wie in Abbildung 4-1 B und B₁ dargestellt. Die Bedampfungsmaske ist 25,4 cm lang und 7 mm breit; da nur noch 15 mm ITO-Breite noch vorhanden ist, hat die Aktivfläche nach dem Aufdampfen nur noch eine Größe von 15 mm mal 7 mm (1,05 cm²).

3) „neue Geometrie-Maske“: Diese Solarzellen sind mit einer Fläche von 0,49 cm² quadratisch strukturiert, um den Füllfaktor der Solarzelle zu verbessern und höhere Effizienzen zu erreichen [57]. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde das ITO in der Mitte des Substrats abgeklebt und weggeätzt, wie in Abbildung 4-1 B und B₂ dargestellt.

Der Abstand zwischen zwei mit Aluminium bedampften Solarzellen betrug 1 mm, auf einem Substrat wurden vier Solarzellen hergestellt, wie in Abbildung 4-1 B₂ dargestellt.

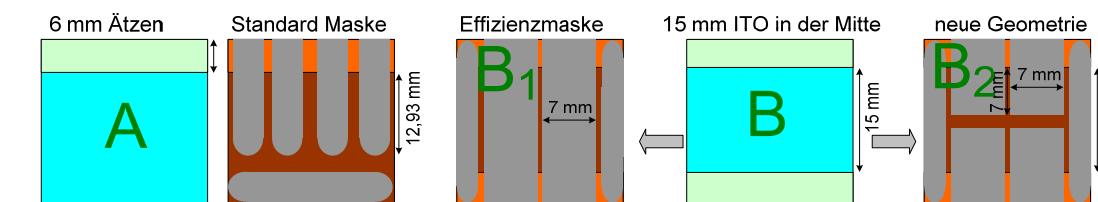


Abbildung 4-1: Solarzellen-Strukturen: A: Standard Finger-Maske, B₁: Effizienzmaske, B₂: neue Geometrie-Maske, B: ITO-Glas Substrat weggeätzt.

4.1.1.1. Polymersolarzellen auf ITO-Glas

1) Solarzellen auf Effizienzmaske

A) Die ITO-Glas-Scheiben wurden zu Substraten in der Größe von 1 Zoll mal 1 Zoll mittels einer Wafersäge geschnitten (Abbildung 4-2 A), und in der Mitte des Substrats wurden 15 mm mit einem Klebestreifen abgedeckt.

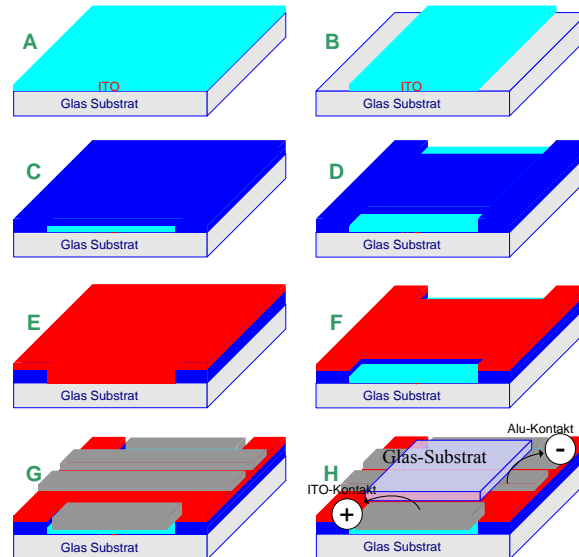


Abbildung 4-2: Herstellungsschritte einer Polymersolarzelle mit der Effizienzmaske-Struktur. Eine detaillierte Erläuterung der Teilschritte A-H ist dem Manuskript zu entnehmen.

B) Mit Hilfe von Salzsäure und Zinkpulver wurden die mit Klebestreifen nicht bedeckten Bereiche des ITO weggeätzt. Danach wurden die Klebestreifen entfernt und die Substrate mit destilliertem Wasser gereinigt, es folgte eine Reinigung im Ultraschallbad mit Toluol und Azeton und anschließend mit Isopropanol, wie in Abbildung 4-2 B dargestellt.

C) Die gereinigten Substrate wurden mit PEDOT:PSS mittels Schleudertechnik bei 3000 Umdrehungen pro Minute beschichtet.

D) Um eine Kontaktierung des ITO Kontaktes mit Aluminium zu ermöglichen wurde wie in Abbildung 4-2 D dargestellt die vollflächigen PEDOT:PSS-Schichten nachträglich strukturiert. Anschließend wurden die PEDOT:PSS-beschichteten Substrate auf einer Heizplatte bei 180 °C für 15 Minuten getrocknet, bevor sie auf 80°C abgekühlt und in eine Glove-Box zur weiteren Prozessierung eingebracht wurden.

E) Die Photoaktivschicht wurde mittels Schleudertechnik in einer Glove-Box unter Inertgas auf die PEDOT:PSS Schicht aufgebracht. Die Schleudergeschwindigkeiten waren zwischen 300 und 3000 Umdrehungen pro Minute eingestellt, um die Schichtdicke der Photoaktivschicht zu ändern (Abbildung 4-2 E).

F) Wie zuvor bei der PEDOT:PSS-Strukturierung wurde die Aktivschicht auch mittels Wattestäbchen und Azeton strukturiert, wie in Abbildung 4-2 F dargestellt.

G) Nach der Strukturierung der Aktivschicht wurden die Substrate auf einer entsprechenden Aufdampfmaske mit der aktiven Schicht nach unten aufgelegt und in eine Bedampfungsanlage eingebracht. Die Elektrode wurde nach Erreichen eines Druckes von weniger als 1×10^{-6} mbar aufgedampft.

H) Die hergestellten Polymersolarzellen wurden nach dem Aufdampfen sofort auf einer Heizplatte bei entsprechender Temperatur für bestimmte Zeit (jedes Aktivmaterial hat eine bestimmte optimale Einstellung von Ausheizen [105, 113]) ausgeheizt. Danach wurden die Solarzellen mittels Glas-Scheibe und UV-Kleber oder 2-Komponenten-Kleber versiegelt, wie in Abbildung 4-2 dargestellt.

2) Solarzellen auf der „neuen Geometrie-Maske“

Die gleiche Strukturierung und die gleichen Herstellungsschritte wie bei den Solarzellen auf der Effizienzmaske wurden durchgeführt, der einzige Unterschied war die Aufdampfmaske mit vier $0,5 \text{ cm}^2$ großen quadratischen Solarzellen.

3) Solarzellen auf der „Fingerstruktur“-Maske

Die gleiche Strukturierung und die gleichen Herstellungsschritte wie bei den Solarzellen auf der Effizienzmaske wurden durchgeführt, der einzige Unterschied war die Fingerstruktur der Aufdampfmaske mit vier $0,5 \text{ cm}^2$ großen Fingersolarzellen. Außerdem wurde das ITO nur am Rand um 6 mm weggeätzt. Das Abwischen von PEDOT:PSS und den Aktivschichten betrug gegenüber der geätzten ITO-Schicht circa 4 mm.

4.1.1.2. Flexible Polymersolarzellen mittels Rakeln

Mit Hilfe eines Filmaufziehgerätes (Rakel Firma Erichsen [114], siehe Abbildung 4-3) wurden die Solarzellen mit PEDOT:PSS und aktiven Materialien sowie mit den Elektroden (TiO_x) beschichtet.



Abbildung 4-3: Filmaufziehgerät (Rakel) mit unterschiedlichen Auftragsgeräten (rechts) der Firma Erichsen [114]

Die Schichtdicke beim Rakeln wird durch die Geschwindigkeit und Rakeltemperatur sowie die Schneidenhöhe oberhalb der zu beschichtenden Substrate bestimmt. Jedes Material und jede Lösung haben bestimmte optimale Rakelparameter für die optimale Beschichtung und Herstellung von Polymersolarzellen.

1) Solarzellen mit „Fingerstruktur“:

Abbildung 4-4 beschreibt die Herstellung und Strukturierung der Standard-Fingerstruktur Solarzellen auf 4Zoll mal 2Zoll ITO-PET Substraten sehr anschaulich:

A) ITO-PET-Substrate: die ITO-PET-Rolle (zwei Zoll breit) wurde mittels einer Schere auf 4Zoll mal 2Zoll große Substrate geschnitten (Abbildung 4-4 A).

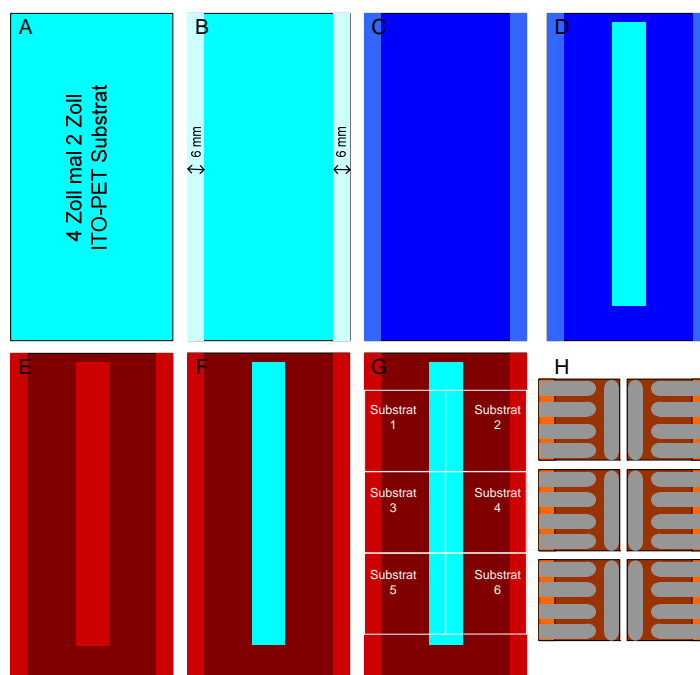


Abbildung 4-4: Herstellung von Polymersolarzellen mittels Rakeln auf ITO-PET 4“ x 2“-Substrat

B) ITO-Strukturierung: Für die Standard-Fingerstruktur wurde die ITO-Schicht in der Mitte des Substrats abgedeckt (Abbildung 4-4. B) und an den beiden freien Rändern wurde das ITO etwa 6 mm mit 32%er Salzsäure und Wattestäbchen abgewischt. Danach wurde die Klebefolie entfernt und die Substrate wurden mittels destilliertem Wasser und Isopropanol gereinigt.

C) PEDOT:PSS-Beschichtung: Die PEDOT:PSS-Schicht wurde durch Rakeln bei einer Rakeltemperatur von 65 bis zu 75 °C und einer Rakelgeschwindigkeit von 2,5 bis zu 15 mm/s aufgebracht (Abbildung 4-4 C). Beim Rakeln ist es sehr wichtig, dass der Trocknungsprozess nicht direkt an der Schneide stattfindet, sondern wenige Millimeter dahinter, um eine erfolgreiche homogene Beschichtung zu erreichen. Die Rakelgeschwindigkeit und die Schneidenhöhe definieren dann die Schichtdicke.

D) Strukturierung der PEDOT:PSS-Schichten: In der Mitte des Substrats wurde das PEDOT:PSS mit Wasser und Wattestäbchen etwa acht Millimeter entfernt, um das ITO mit Aluminium danach kontaktieren zu können (Abbildung 4-4 D). Dabei sollte das Abwischen nur bei minimaler mechanischer Belastung erfolgen, um eine unnötige Beschädigung der ITO-Schicht zu vermeiden.

E) Aktivschicht-Beschichtung: Die Aktivschicht wurde durch Rakeln bei einer Rakeltemperatur von 50 °C und einer Rakelgeschwindigkeit von 10 bis 70 mm/s aufgebracht (Abbildung 4-4 E).

F) Strukturierung der Aktivschicht: Wie zuvor bei der PEDOT:PSS-Strukturierung wurde auch die Aktivschicht in der Mitte des Substrats mittels Azeton und Wattestäbchen strukturiert. Um das ITO mit Aluminium kontaktieren zu können wurden acht Millimeter entfernt (Abbildung 4-4 F). Dabei sollte das Abwaschen nur mit minimaler mechanischer Belastung erfolgen, um eine unnötige Beschädigung der ITO-Schicht zu vermeiden, aber es sollte genug abgewischt werden, um den ITO-Aluminium-Kontaktwiderstand zu minimieren.

G) Nach der Strukturierung wurden vier bis sechs 1Zoll-Substrate geschnitten, wie in Abbildung 4-4 (G) dargestellt ist.

H) Aluminium Rückelektrode: Die geschnittenen 1Zoll-Substrate wurden mit der Aktivschicht nach unten auf einer entsprechenden Bedampfungsmaske angeordnet und in die Bedampfungsanlage eingeschleust. Der Bedampfungsprozess wurde bei einem Druck von weniger als 1×10^{-6} m bar gestartet und es wurde genügend (80 bis 200 nm) Aluminium aufgedampft.

Mit der Fingerstruktur können vier Solarzellen je 0,5 cm² Größe hergestellt werden, wie in Abbildung 4-4 H dargestellt ist.

Diese Solarzellenvarianten bieten eine sehr gute Möglichkeit, um die Homogenität der Beschichtung sowie den Verlauf in den Schichtdicken durch 24 bis 32 Solarzellen mit einer Fläche von 0,5 cm² zu prüfen.

2) Solarzellen mit Effizienzmaske:

Hierfür wurden die gleichen Herstellungsschritte wie bei den Solarzellen auf Fingerstruktur durchgeführt.

ITO-Strukturierung: Es wurde zwei 15mm breite Klebestreifen auf die ITO-Schicht (die Mitte des ITO-PET und beide Ränder bleiben frei) geklebt. Dann erfolgte der Ätzprozess.

PEDOT:PSS-Aktivschicht-Strukturierung: Wie in Abbildung 4-1 B₁ und Abbildung 4-2 gezeigt wurde, wurden das PEDOT:PSS und danach die Aktivschicht an beiden Rändern abgewischt.

4.1.2. Polymersolarmodule

Aufgrund der seriellen Verschaltung fließt nun derselbe Strom durch alle miteinander verschalteten Zellen, was eine gute Anpassung der generierten Photoströme erforderlich macht. Der serielle Widerstand $R_{S \text{ Modul}}$ des Moduls von n hintereinander geschalteten Solarzellen ist nun im Idealfall:

$$R_{S \text{ Modul}} = n \times R_{S \text{ Zelle}} \qquad R_{P \text{ Modul}} = n \times R_{P \text{ Zelle}}$$

$$\eta_{\text{Modul}} = \eta_{\text{Zelle}} \times \frac{\text{Zellenfläche}}{\text{Modulfläche}} = \eta_{\text{Zelle}} \times \frac{\ell \cdot w}{(\Delta\ell + \ell) \cdot w} = \eta_{\text{Zelle}} \times \frac{\ell}{\Delta\ell + \ell}$$

Wobei: η : Wirkungsgrad

$R_{P \text{ Zelle}}$: der parallele Widerstand einer einzelnen Solarzelle,

$R_{S \text{ Zelle}}$: der serielle Widerstand einer einzelnen Solarzelle,

n : die Anzahl der seriell verschalteten Solarzellen in dem Solarmodul,

ℓ : die Solarzellenlänge,

$\Delta\ell$: der Abstand zwischen zwei nacheinander verschalteten Solarzellen und

w : die Solarzellenbreite ist.

Die in dieser Arbeit hergestellten Solarzellenmodule sind mit beiden Materialsystemen 1 und 2 auf ITO und ITO-freien Substraten hergestellt worden.

Aufbau:

Substrat/ITO/PEDOT:PSS/Materialsystem 1/Aluminium

Substrat/ITO/PEDOT:PSS/Materialsystem 2/TiO_x/Aluminium

Substrat/PH1000/Materialsystem 1/Aluminium

Substrat/PH1000/Materialsystem 2/TiO_x/Aluminium

Die Module wurden entweder mechanisch im Labor der TU Ilmenau oder mit Laserablation im Laser-Zentrum Hannover strukturiert. Alle Schichten für die flexiblen Substrate und die gelaserten Glas-Substrate wurden mit Rakelbeschichtung hergestellt. Die Solarmodule auf Glas-Substraten der Größe 2Zoll mal 2Zoll wurden mit Schleudertechnik hergestellt.

4.1.2.1. Manuelle Strukturierung

Der Produktionsprozess dieser Module ist im Folgenden detailliert beschrieben:

a) ITO-Glas-Substrate wurden auf quadratische Zwei-Zoll-Substrate mit einer Wafersäge gesägt (Schritt (a) in Tabelle 4-1).

ITO-PET-Substrate sowie PET-Substrate wurden auf zwei Zoll mal vier Zoll große Substrate geschnitten.

b) Mit Klebestreifen wurden einige Bereiche abgeklebt. Dann wurde die ITO-Schicht zwischen den zukünftigen Solarzellen weggeätzt (Ultraschallbad, Salzsäure und Zinkpulver bilden den Ätzprozess). Nach dem Ätzprozess wurde das ITO-Glas-Substrat mit Toluol, Azeton und Isopropanol gereinigt (Schritt (b) in Tabelle 4-1).

Mit einem Klebestreifen wurden einige Bereiche der ITO-PET-Substrate abgedeckt, dann das ITO zwischen den zukünftigen Solarzellen weggeätzt (Abwischen mit Wattestäbchen und Salzsäure), nach dem Ätzprozess wurden die ITO-PET-Substrate mit Isopropanol gereinigt.

c) Nun folgte die Beschichtung mit PEDOT:PSS, dazu wurde der Spincoater außerhalb der Glove-Box verwendet. Die PEDOT:PSS-Schicht wurde mit einer Drehzahl von circa 3000 rpm beschichtet (Schritt (c) in Tabelle 4-1).

Die Beschichtung der ITO-PET Substrate mit PEDOT:PSS- auf erfolgte durch Rakeln bei 70 °C.

Die ITO-freien Substrate wurden mit PH1000 bei einer Rakel-Temperatur von 70 °C gerakelt, anschließend wurde PH1000 mit gleicher Struktur wie in Schritt a) strukturiert.

d) Anschließend wurde das PEDOT:PSS dort entfernt, wo die Solarzellen seriell verschaltet werden. Mit Rücksicht auf den Kontaktwiderstand (ITO-Aluminium-Kontakt) wurde ausreichend Platz für die Kontakte geschaffen, um die Verlustleistung aufgrund des Kontaktwiderstandes minimal zu halten (Schritt (d) in Tabelle 4-1). Die Strukturierung von PEDOT:PSS auf ITO-Glas und auf ITO-PET ist gleich, in diesem Schritt ist keine Strukturierung von PH1000 erforderlich.

e) Die mit PEDOT:PSS oder mit PH1000 beschichteten Substrate wurden danach ausgeheizt und in die Glove-Box eingeschleust. Nun folgte auf den Glas-Substraten die Schleuder-Beschichtung mit der aktiven Schicht, bestehend aus einer P3HT:PCBM-Mischung oder PCDTBT:PC₇₀BM (Schritt (e) in Tabelle 4-1).

Auf der PET-Folie wurden die Aktivschichten P3HT:PCBM und PCDTBT:PC₇₀BM durch Rakeln beschichtet, die Beschichtung erfolgte bei einer Rakeltemperatur von 50 °C und einer Geschwindigkeit von 20-30 mm/s.

Für das Materialsystem PCDTBT:PC₇₀BM war es nötig, noch eine TiO_x-Schicht auf die aktive Schicht aufzubringen. TiO_x dient als ladungsträgerselektive Schicht zwischen Aktivschicht und Kontakt und verringert die Rekombination von Elektronen und Löchern am Metallrückkontakt. Hierzu wurde ein Sol-Gel Prozess verwendet, bei dem eine lösliche metallorganische Verbindung (im folgenden Precursor genannt) mittels Rakelbeschichtung aufgebracht wurde. Die Umwandlung des Precursors zu TiO_x durch Hydrolyse des metallorganischen Komplexes und Kondensation der dabei entstehenden reaktiven Spezies erfolgte anschließend auf die Heizplatte unter Umgebungsbedingungen.

f) Anschließend wurden die Kontaktbereiche wieder von der Beschichtung befreit, um eine Kontaktierung der Solarzellen miteinander beim Aufdampfen zu ermöglichen. Mit Rücksicht auf den Kontaktwiderstand (ITO-Aluminium-Kontakt) wurde ausreichend Platz für die Kontakte geschaffen, um die Verlustleistung aufgrund des Kontaktwiderstandes minimal zu halten (Schritt (f) in Tabelle 4-1).

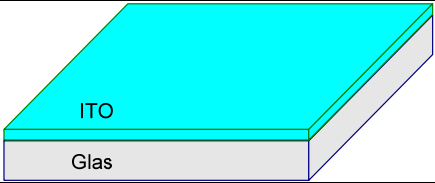
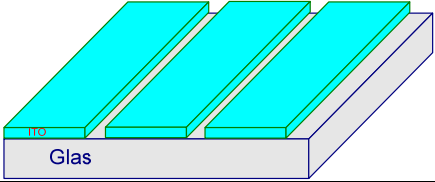

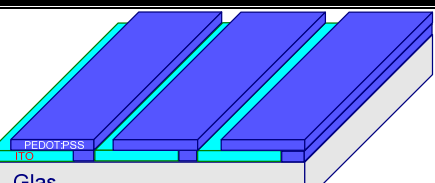

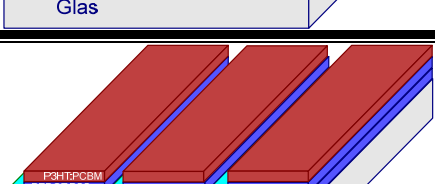
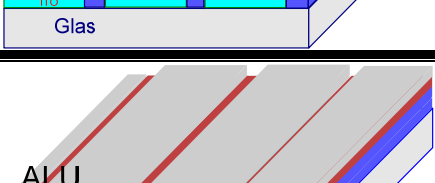
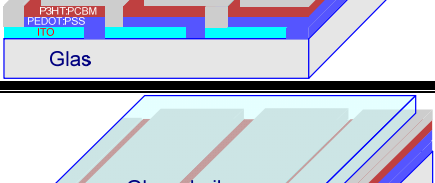
Für die PH1000-Module bei manuellem Aufbau wurden die Kontaktbereiche mit Leitsilber abgedeckt, um die Kontakte zwischen Aluminium und PH1000 zu verbessern und die Solarzellen gut miteinander zu kontaktieren.

g) Sodann werden die Module in der Aufdampfanlage bei einem Druck unterhalb von 10⁻⁶ mbar mit einer Aluminium-Rückelektrode von circa 250 nm Dicke beschichtet (Schritt (g) in Tabelle 4-1).

Die flexiblen Module wurden auf eine Größe von zwei Zoll mal zwei Zoll geschnitten, bevor sie auf die entsprechende Bedampfungsmaske aufgebracht wurden.

h) Zuletzt wurde das aufgebaute Modul mit 2Komponenten-Kleber unter einer Glasscheibe versiegelt, um die Aktivschicht von Sauerstoff und Wasser zu schützen. Weiter wurden die Kontakte an den Rändern mit Silberleitlack verstärkt (Schritt (h) in Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Herstellungsschritte eines Polymersolarzellenmoduls:

<p>a) ITO-Glas-Substrat auf zwei Zoll geschnitten.</p>	 <p>The diagram shows a cross-section of a substrate consisting of a grey layer labeled 'Glas' (Glass) and a thin cyan layer on top labeled 'ITO' (Indium Tin Oxide).</p>
<p>b) ITO-Schicht wird in verschiedenen Bereichen weggeätzt.</p>	 <p>The diagram shows the ITO layer from the previous step with several rectangular sections removed, leaving gaps in the cyan layer. The 'Glas' layer is still visible at the bottom.</p>
<p>c) Die Beschichtung der PEDOT:PSS-Schicht erfolgt mit Hilfe einer Schleuder im Graubereich des ZMN.</p>	 <p>The diagram shows a blue layer labeled 'PEDOT:PSS' being coated onto the entire surface of the ITO layer. The 'Glas' layer is at the bottom.</p>
<p>d) Entfernung der PEDOT:PSS-Schicht in den Bereichen, an denen die Solarzellen miteinander seriell verschaltet werden.</p>	 <p>The diagram shows the blue PEDOT:PSS layer with rectangular sections removed, matching the gaps in the ITO layer. The 'Glas' layer is at the bottom.</p>
<p>e) Aufbringen der aktiven Schicht P3HT:PCBM auf die PEDOT:PSS-Schicht. Erfolgt mit Hilfe einer Schleuder in einer Glove-Box.</p>	 <p>The diagram shows a red layer labeled 'P3HT:PCBM' being coated onto the PEDOT:PSS layer. The 'Glas' layer is at the bottom.</p>
<p>f) Entfernung der aktiven Schicht in den Bereichen, in denen die Solarzellen miteinander seriell verschaltet werden.</p>	 <p>The diagram shows the red P3HT:PCBM layer with rectangular sections removed, matching the gaps in the PEDOT:PSS layer. The 'Glas' layer is at the bottom.</p>
<p>g) Beschichtung (Aufdampfen) des Aluminiums erfolgt in der Aufdampfanlage „Edwards“.</p>	 <p>The diagram shows a grey layer labeled 'ALU' (Aluminum) being coated onto the P3HT:PCBM layer. The 'Glas' layer is at the bottom.</p>
<p>h) Versiegelung mit 2K-Kleber und einer Glasscheibe, um die Schichten vor Sauerstoff und Wasser zu schützen. Prozess erfolgt in der Glove-Box.</p>	 <p>The diagram shows the final assembly. A grey layer labeled 'ALU' is on top, followed by a clear layer labeled 'Glasscheibe' (Glass cover). The 'Glas' layer is at the bottom. The active layers are labeled 'P3HT:PCBM', 'PEDOT:PSS', and 'ITO'. A yellow circle with a plus sign (+) is on the left and a yellow circle with a minus sign (-) is on the right, indicating electrical contacts.</p>

4.1.2.2. Laserstrukturierung durch Ablation

Bei den mit Laserablation strukturierten Solarmodulen wurden drei Schritte durchgeführt, um die Module zu strukturieren:

Schritt 1 (P1): Entfernung von ITO und PEDOT:PSS oder Entfernung von PH1000 mittels Laser der Wellenlänge 535 nm mit Pulsdauern in ps-Bereich [52-54]. **Schritt 2 (P2):** Entfernung von Aktivmaterial und PEDOT:PSS mit 355 nm Laser und ns-Pulsdauer [52-54]. **Schritt 3 (P3):** Entfernung der Rückelektrode Aluminium mittels 1064nm bei ns-Pulsdauer [52-54]. Es bestand auch die Möglichkeit PEDOT:PSS bei P1 nicht zu strukturieren, da PEDOT:PSS einen sehr hohen Widerstand hat und keine Kurzschlüsse zwischen zwei nacheinander liegenden Zellen verursacht [55].

Abbildung 4-5 zeigt die Strukturierung und serielle Kontaktierung zweier Solarzellen durch die Laser-Strukturierungsschritte

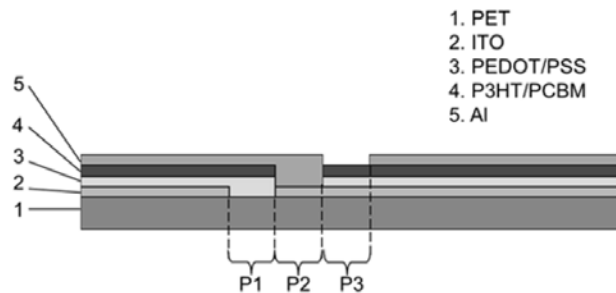


Abbildung 4-5: zwei seriell kontaktierte Solarzellen durch P1, P2, P3 mit Laser-Strukturierungsschritten [52-54]

Tabelle 4-2: Laserparameter bei Strukturierung der Polymersolarzellenmodule [55]:

Strukturierungsschritt	Strukturierte Schicht	Laserwellenlänge λ [nm]	Laserpulsdauer t_p	Benötigte Strukturierungsbreite
P1	ITO	535	< 15 ps	< 100
P2	PEDOT:PSS + P3HT:PCBM	355	< 20 ns	< 100
P3	Aluminium	1064	< 40 ns	< 100

Tabelle 4-2 zeigt die einzelnen Strukturierungsschritte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Der erste Schritt (P1) der Entfernung von ITO erfolgte mit dem Laser mit ps Pulsdauer, der zweite Schritt (P2) in dem PEDOT:PSS und die Aktivschicht entfernt wurde, sowie die Entfernung des Aluminiums (P3) erfolgten mit dem Laser mit ns Pulsdauer. [50, 51, 53-55]

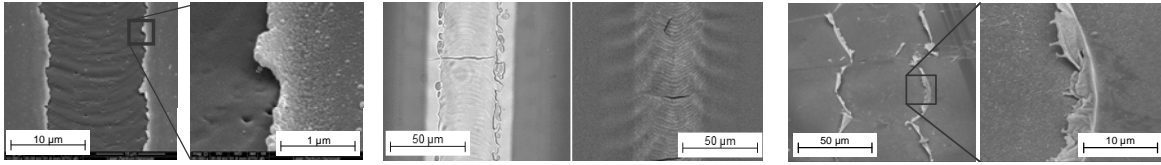


Abbildung 4-6: Rasterelektronenmikroskopie Aufnahme für alle drei Laserablations Schritte P1: links, P2: in der Mitte, P3: rechts [52-54]

Die Herstellung der Module mittels Laserablation erfolgte wie nachstehend beschrieben:

- a) unstrukturierte ITO und ITO-freie Substraten wurden zuerst mit Isopropanol gereinigt, dann wurden sie mit PEDOT:PSS beschichtet und die ITO-freien Substrate wurden mit PH1000 beschichtet.
- b) ITO mit PEDOT:PSS wurden gleichzeitig in P1 strukturiert, die PH1000 mit Strukturierung (P1) erfolgte auf den ITO-freien Substraten. Diese Laserablation erfolgte durch Nutzung eines 535 nm Lasers mit ps Pulsdauer (siehe Abbildung 4-6).
- c) Die Beschichtung der aktiven Materialien P3HT:PCBM sowie PCDTBT:PC₇₀BM auf die in P1 strukturierten Substrate erfolgte mittels Rakeln.
- d) P2-Strukturierung: Entfernung von aktiven Materialien und PEDOT:PSS bei ITO-Substraten, bei ITO-freien Substraten Entfernung nur von aktiven Materialien. Diese Laserablation erfolgte durch Nutzung eines 355 nm Lasers mit ns Pulsdauer (siehe Abbildung 4-6 Mitte).
- e) Aufdampfen von Aluminium auf der in P2 strukturierten aktiven Schicht bei ITO-Substraten, bei ITO-freien Substraten wurde Silber vor Aluminium aufgedampft. Für die ITO-freien Module wurde eine doppelte Beschichtung von Silber und Aluminium aufgedampft, um einen unnötig hohen Kontaktwiderstand zwischen Aluminium und PH1000 zu vermeiden.
- f) Schritt P3 ist die Strukturierung der Rückelektrode mit Laserablation. Diese Laserablation erfolgte durch Nutzung eines 1064 nm Lasers mit ns Pulsdauer (siehe Abbildung 4-6 rechts).

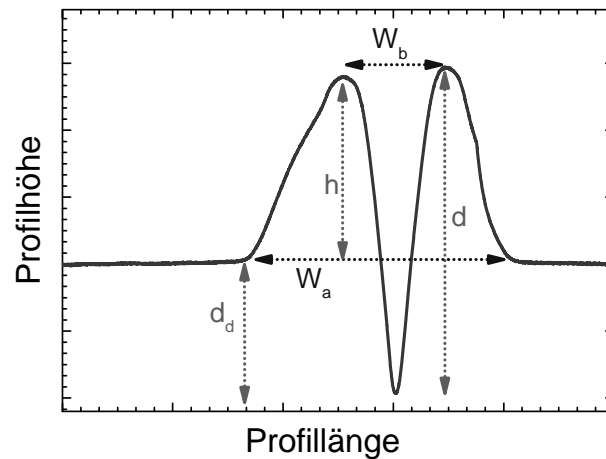


Abbildung 4-7: typisches Profil mittels Laserablation strukturierter ITO-Schicht auf PET-Folie, wobei W_b : Grabenbreite, W_a : Gesamtbreite, h : Gesamttiefe, d : Grabentiefe, d_d : Auswurfshöhe bedeuten.

Abbildung 4-7 zeigt ein typisches Profil einer mit Laserablation strukturierten ITO-Schicht auf flexibler PET Folie, bei optimaler Laserablation sollten die Grabentiefe d_d und die Gesamtbreite W_a annähernd gleich sein, bei der ITO-Laserablation breiter als $50 \mu\text{m}$ sowie etwa $100 \mu\text{m}$ bei der Aktivschicht-Laserablation, um die Kontaktwiderstände zu verringern. Die Auswurfhöhe sollte kleiner als 50 nm bei ITO-Laserablation sein und die Grabentiefe sollte bei allen Laserablationsschritten die untere Schicht nicht beschädigen oder mitstrukturieren.

5. Charakterisierung

5.1. Bestimmung von Flächen- und Kontaktwiderständen

5.1.1. Vierpunktmethode zur Bestimmung des Flächenwiderstandes

Die Vierpunktmethode oder sogenannte Vierspitzenmessung ist ein Verfahren zur Ermittlung des Flächenwiderstandes einer Oberfläche oder dünnen leitfähigen Schicht [115-119].

Funktionsprinzip: Vier Messspitzen werden in einer Reihe im gleichen Abstand (S) auf die Oberfläche der mit der Dicke (d) zu messenden Schicht aufgebracht, wobei über die beiden äußeren Spitzen (1 und 2) ein bekannter Strom eingepreßt und über die beiden inneren Spitzen eine elektrische Spannung gemessen wird. Da das Verfahren auf dem Prinzip der Vierleitermessung beruht, ist das Messergebnis weitgehend vom Übergangswiderstand zwischen den Messspitzen und der Oberfläche der Schicht unabhängig (Abbildung 5-1).

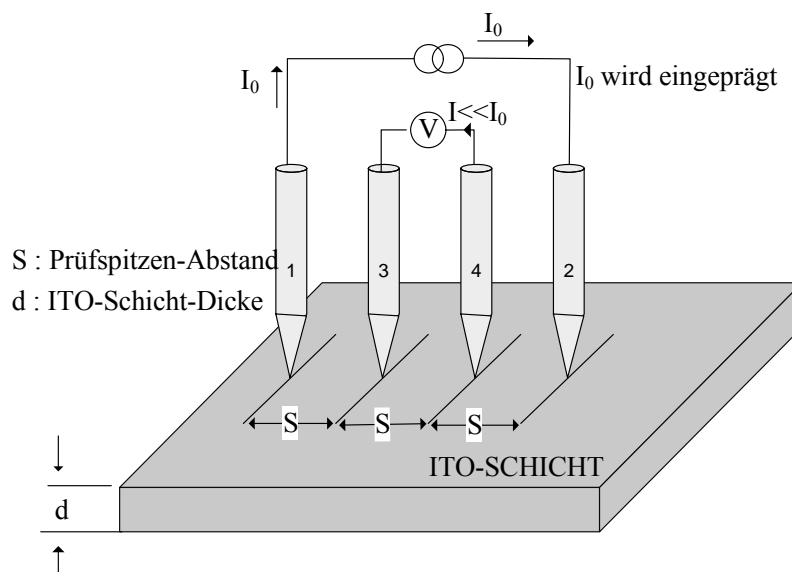


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Vierpunktmethode auf ITO-Schicht

Bei dieser Versuchsanordnung wird der Flächenwiderstand mittels der Gleichung (5-1) ermittelt [12].

$$\rho = \frac{V_{34}}{I_0} \cdot \frac{\pi d}{\ln(2)} \quad (5-1)$$

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes ist somit nicht vom Abstand der Messspitzen, sondern nur von der Schichtdicke abhängig. Zur Bestimmung des

Flächenwiderstands bei beliebiger Anordnung der Messspitzen wurde die **Van-der-Pauw-Messmethode** verwendet [120]. Die Messung nach Van-der-Pauw erfolgt ebenfalls mittels vier Kontaktspitzen. Durch zwei Kontakte wird der Probe ein Strom eingeprägt und durch die beiden anderen Kontakte wird die Spannung ermittelt. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Vierpunktmethode ist die Anordnung der Spitzen jedoch nicht linear.

5.1.2. **Vielspitzenmethode zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes R_C**

Eine sehr häufig verwendete Methode zur experimentellen Ermittlung des Kontaktwiderstandes R_C ist das 1964 von Shockley entwickelte Linear Transmission Line Model (TLM). Basierend auf dieser Methode gibt es heute mehrere abgewandelte und optimierte Verfahren (CTLM [121], QTD-TLM [122]), vor allem um den Fehler des quantitativ ermittelten spezifischen Kontaktwiderstandes ρ_C zu minimieren. Weitere Verfahren zur Kontaktwiderstandsbestimmung werden in [121, 123] aufgeführt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften beschrieben. Die Verwendung des linearen TLM begründet sich zum einen auf der Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Literaturwerten und zum anderen bietet es einen guten Kompromiss zwischen Einfachheit der Methode und Korrektheit der Messergebnisse.

5.1.2.1. **Spezifischer Kontaktwiderstand**

Als Kontaktwiderstand in einer Polymersolarzelle bezeichnet man den Übergangswiderstand von der semitransparenten Elektrode (zum Beispiel ITO) und einer angrenzenden Metallelektrode (zum Beispiel Aluminium). Dabei sollte der ITO-Aluminium-Kontakt ein ohmsches Verhalten aufweisen, um das elektrische Verhalten eines Leiterbauelementes nicht zu verfälschen. Zum allgemeinen Vergleich des Kontaktwiderstandes wird der spezifische Kontaktwiderstand ρ_C in Ωcm^2 angegeben (Gleichung (5-2)). Dieser ist unabhängig von der Kontaktgeometrie und ermöglicht so eine bessere Vergleichbarkeit der ermittelten Werte [124].

$$\rho_C = R_C \times A_C \quad (5-2)$$

Um die aktive Kontaktfläche A_C richtig zu bestimmen, muss der Stromflussmechanismus berücksichtigt werden [123]. Bei einem Aluminium-Kontakt (Abbildung 5-2) fließt der Strom parallel zur Kontaktlänge und der senkrechte Stromfluss durch den Kontakt ist nicht gleichmäßig über die Kontaktfläche verteilt. Es kommt zur Stromeinschnürung an den Kanten

des Kontaktes. Dabei beschreibt die Transferlänge L_T den effektiv vom Strom durchflossenen Teil des Kontaktes in parallel zum Stromfluss in der ITO-Schicht. Die restliche Kontaktfläche wird praktisch nicht vom Strom durchflossen. Für Kontakte mit rechteckiger Kontaktfläche gilt:

$$A_C = L_T \times l \text{ und } A = S \times l.$$

Wobei l die geometrische Kontaktbreite und S die geometrische Kontaktlänge sind.

Wenn die Transferlänge L_T größer als die Hälfte der Kontaktlänge S ist, hat die aktive Kontaktfläche den Wert der geometrischen Kontaktfläche, d. h. $A_C = A$ [125].

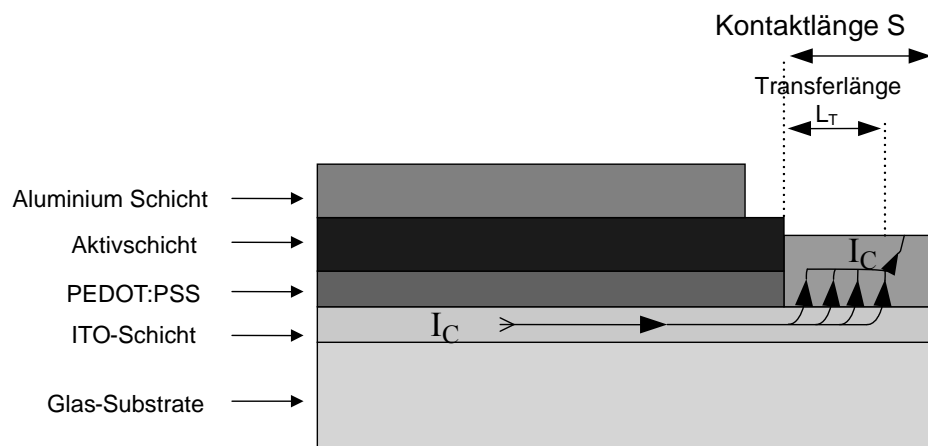


Abbildung 5-2: Stromfluss am ITO-Aluminium-Kontakt in einer organischen Solarzelle

5.1.2.2. Lineares Übergangslinien-Modell (linear TLM)

Bei diesem Verfahren werden rechteckige Kontaktfinger in verschiedenen Abständen auf den mit semitransparenten Elektroden beschichteten Substraten angeordnet (Abbildung 5-3).

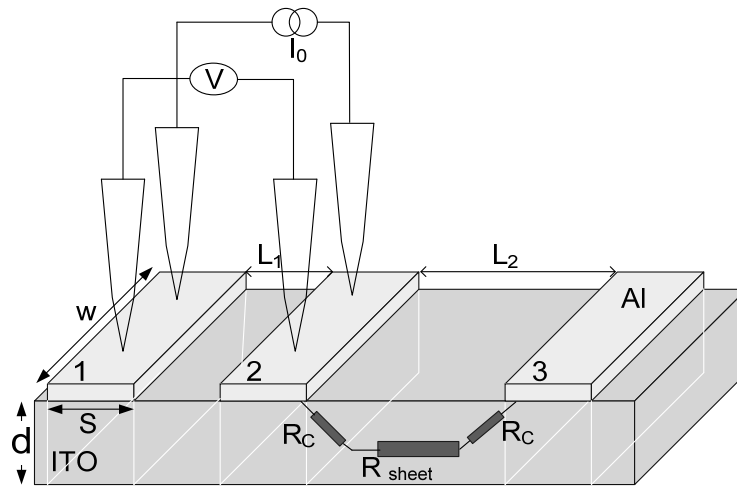


Abbildung 5-3: Messstruktur für lineare TLM, Kontaktwiderstandmessplatz

Dabei sind l und S wie zuvor die geometrische Kontaktbreite und -länge, d die Dicke der ITO-Schicht, L_n der jeweilige Abstand eines Kontaktpaares, R_{Sheet} (engl. sheet resistance) der ITO-Schichtwiderstand zwischen den Kontakten, R_{SL} und R_{SK} die jeweiligen Flächenwiderstände der ITO-Schicht zwischen und unterhalb der Kontakte. Der Flächenwiderstand R_{Sheet} ist dabei wie folgt in Gleichung (5-3) definiert:

$$R_{\text{Sheet}} = \frac{\rho}{d} \text{ [}\Omega/\text{cm}^2\text{]} \quad (5-3)$$

Widerstand der ITO-Zwischenschicht $R_{\text{ITO}} = R_{\text{Sheet}} \frac{L_n}{\ell}$

Der Widerstand R wird zwischen den Kontaktfingern gemessen. Wird R in Abhängigkeit vom Abstand L_n dargestellt, dann ergibt sich eine lineare Näherung (Abbildung 5-4), die durch die Gleichung (5-4) beschrieben werden kann:

$$R(L_n) = R_{\text{Sheet}} \frac{L_n}{\ell} + 2R_c \quad (5-4)$$

Abbildung 5-4 stellt die lineare Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes R vom Abstand L_n zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kontaktfingern dar.

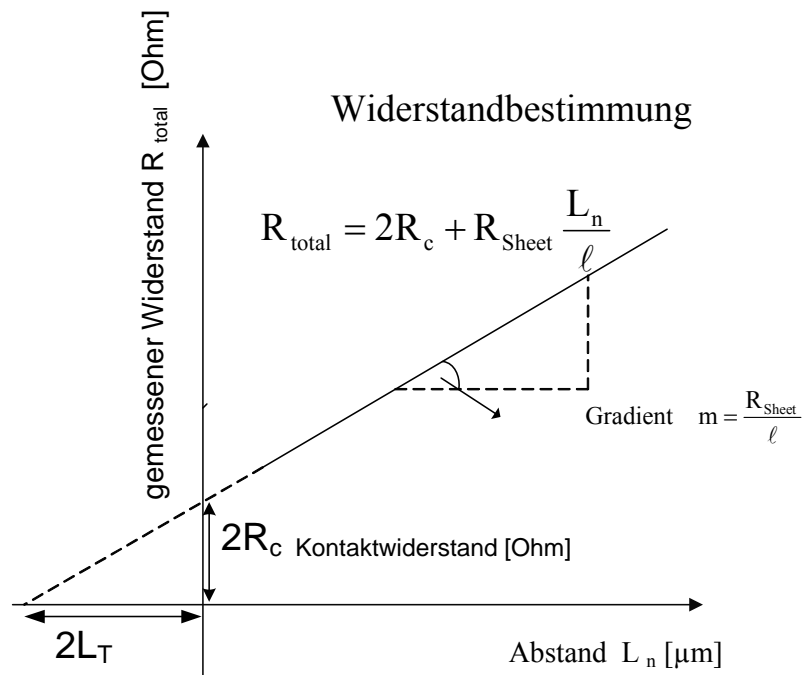


Abbildung 5-4: Linearer Zusammenhang für $R(L)$ des Abstandes zwischen zwei aufeinander folgenden Kontakt-Pads L_n aus den gemessenen TLM-Werten

Bei der Verlängerung der Geraden auf die Widerstandsachse ($L = 0$) erhält man den Kontaktwiderstand R_c . Eine Erweiterung bis zur Abstandsachse ($R = 0$) liefert $L_x = 2L_T$, woraus sich die Transferlänge L_T ergibt. Demzufolge lässt sich der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c aus Gleichung (5-5) ermitteln:

$$\rho_c = R_c \times L_T \times \ell \quad (5-5)$$

Die Ermittlung des spezifischen Kontaktwiderstandes mit dem linearen TLM lässt sich zusammenfassend in folgender Weise beschreiben:

1. $R(L)$ für verschiedene L_n messen
2. aus der linearen Näherung R_c und L_T bestimmen (Abbildung 5-4) und ρ_c über Gleichung (5-5) ermitteln.

5.2. UV-Vis Spektroskopie

Bei Lichteinfall auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien (z. B. Luft und Glas-Substrat) mit unterschiedlichen Brechungsindizes treten drei Effekte auf: Reflektion (R) an der Grenzfläche, Absorption (A) im Medium sowie Transmission (T) durch das Medium (siehe Abbildung 5-5).

In diesem Experiment wurden die Transmissions- und Reflexions-Spektren mittels VW-Setup in einem Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Varian) aufgenommen.

Zunächst wurde das Gerät ohne Probe kalibriert; bei der Kalibrierung wurde die 100%-Grundlinie (Transmission) mittels V-Setup aufgenommen und die 0%-Grundlinie (Reflexion) mittels W-Setup aufgezeichnet. Anschließend wurden die Proben gemessen und die Absorption bestimmt. Die Absorption in der Probe ist nicht direkt zugänglich, kann aber wie folgt aus den Transmissions- und Reflexionsspektren berechnet werden:

$$A(\%) = 100\% - T(\%) - R(\%).$$

Lichtstreuung an der Probenoberfläche wird dabei als vernachlässigbar gering angenommen und befindet somit keine Berücksichtigung [42, 126, 127].

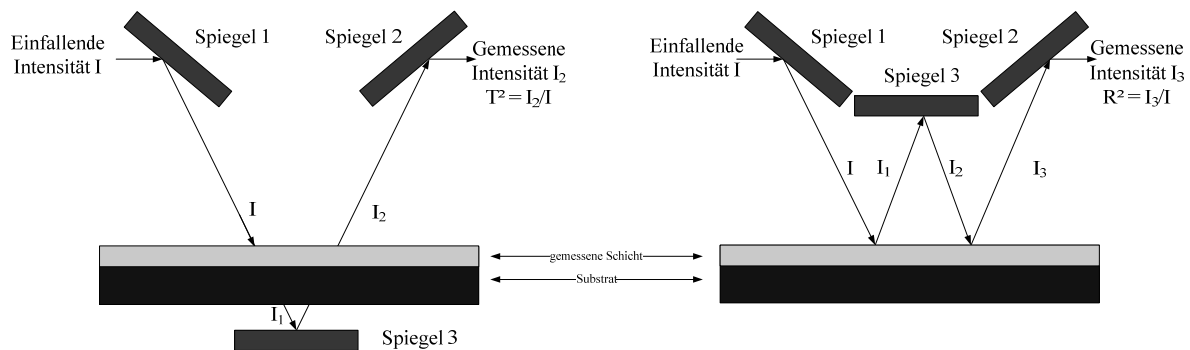


Abbildung 5-5: VW-Setup eines Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometers. links: V-Setup zur Transmissionsmessung, rechts: W-Setup zur Reflexionsmessung [126].

5.3. Strom-Spannungs-Charakterisierung

Die hergestellten Polymersolarzellen wurden unter Beleuchtung durch einen Solar-Simulator (Solar Test 1200 von Atlas Material Testing Technology GmbH) mittels einer Keithley 2400 Source-Measure-Unit Strom-Spannungs- (IV-) charakterisiert.

Zur Bestimmung der Parameter der Polymersolarzellen wird die Strom-Spannungs-Kennlinie mit und ohne Beleuchtung der Solarzelle aufgenommen. Aus dieser Kennlinie können die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom abgelesen werden. Mit Hilfe der Messdaten können die Maximalleistung der Zelle und daraus der Füllfaktor und der Wirkungsgrad der Zelle berechnet werden. Die Beleuchtung der Zellen erfolgt durch einen Solarsimulator zur Realisierung von AM1.5 Bedingungen (engl. „air mass“ 1.5) mit einer Lichtintensität P_{Licht} von 100 mW/cm^2 [86, 128, 129]. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 5-6 dargestellt.

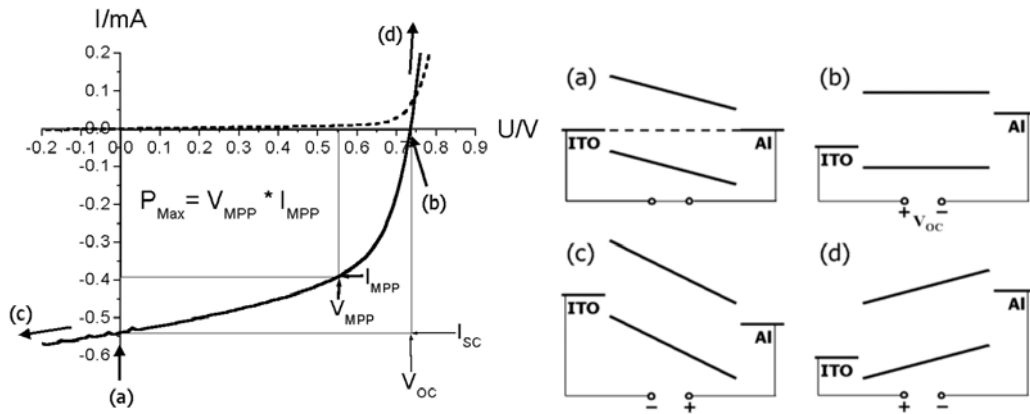


Abbildung 5-6: Hell- und Dunkelkurve einer Polymersolarzelle (links) und die dazugehörigen energetischen Verhältnisse an speziellen Arbeitspunkten (rechts) [63, 86].

Die **Leerlaufspannung V_{OC}** ergibt sich, wenn der Solarzelle kein Strom entnommen wird, also aus dem Schnittpunkt mit der Spannungsachse (siehe Abbildung 5-6 (b)).

Der **Kurzschlussstrom I_{SC}** fließt im Kurzschlussfall und es liegt somit keine äußere Spannung an, also ergibt sich der Kurzschlussstrom aus dem Schnittpunkt mit der Stromachse (siehe Abbildung 5-6 (a)).

Der **Füllfaktor FF** der Solarzelle ist das Verhältnis der maximal abgegebenen Leistung $P_{MPP} = V_{MPP} \times I_{MPP}$ zum Produkt $V_{OC} \times I_{SC}$:

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (5.6)$$

Der **Wirkungsgrad η** der Solarzelle entspricht dem Verhältnis aus entnommener elektrischer Leistung und eingestrahelter Lichtleistung:

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{I_{Licht}} \quad (5.7)$$

Abbildung 5-7 zeigt, dass die Verluste in einer Solarzelle sowohl vom Parallel- als auch vom Serienwiderstand abhängig sind. Für große Parallelwiderstände und kleine Serienwiderstände werden die Joule'schen Verluste in der Solarzelle minimal [41].

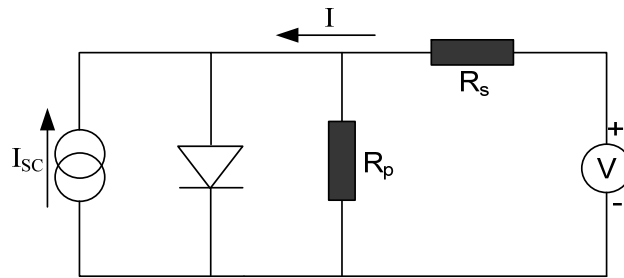


Abbildung 5-7: Das elektrische Ersatzschaltbild der Solarzelle ohne Last [41].

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer idealen Solarzelle kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$I(V) = I_{\text{sat}} \cdot \left[e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right] + I_{\text{PH}} \quad (5.8)$$

wobei I_{SC} der Kurzschlussstrom, I_{sat} der Sperrsättigungsstrom und I_{PH} der Photostrom sind.

Im Kurzschlussfall fließt der Kurzschlussstrom I_{SC} und die Spannung wird null. Wird kein Strom entnommen ($I = 0$), liegt der Leerlauf vor und die Leerlaufspannung V_{OC} kann an den Kontakten gemessen werden.

Um zu einer realen Beschreibung zu kommen, werden die ohmschen Verluste durch Reihen- und Parallelwiderstände berücksichtigt:

$$I(V) = I_{\text{sat}} \cdot \left[e^{\frac{e(V-V_s)}{kT}} - 1 \right] + I_{\text{PH}} + \frac{V - V_s}{R_p} \quad (5.9)$$

Der Spannungsabfall V_s resultiert aus dem Serienwiderstand $R_s = V_s/I(V)$. R_p ist der Parallelwiderstand.

5.4. Externe Quanteneffizienz (EQE)

Die $EQE(\lambda)$ entspricht dem spektral aufgelösten Photostrom bezogen auf die real eingestrahlte Photonenflussdichte (spektrale Empfindlichkeit). Sie gibt also das Verhältnis zwischen eingestrahlten Photonen zu abgegebenen Elektronen an. Die externe Quantenausbeute ist ein wichtiges Hilfsmittel, um die Empfindlichkeit einer Solarzelle in Bezug auf ein vorgegebenes Beleuchtungsspektrum (z.B. die Solarstrahlung) zu beurteilen. Die verwendete Kombination aus Hg-Hochdruck- und Halogenlampe (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 Licht der verwendeten Lampen über ein Beugungsgitter monochromatisch auf und erlaubt es, die $EQE(\lambda)$ für Wellenlängen λ von 300 nm bis 1100 nm in 5 nm Intervallen aufgelöst zu messen. Zwischen Monochromator und Solarzelle befindet sich ein Chopper („Lichtzerhacker“), 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 Photodiode auf, welche die Modulation des auf die Solarzelle gestrahlten Lichtes tragen. So lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis beträchtlich erhöhen.

Zunächst wird einer Photodiode bekannter spektraler Empfindlichkeit ($\propto EQE(\lambda)$) ein monochromatischer Photonenstrom für Wellenlängen von 300 nm bis 1100 nm zugeführt und dabei jeweils der resultierende Kurzschlussstrom $I_{SC}(\lambda)$ gemessen (Referenzmessung). So kann das Intensitätsspektrum 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 (also am Arbeitspunkt des Kurzschlussstroms).

Die Software berechnet außerdem automatisch den zu erwartenden Kurzschlussstrom

$I_{SC,gesamt}$ für ein beliebiges Spektrum $P(\lambda)$:

$$I_{SC,gesamt} = \frac{e}{h \cdot c} \int_{300}^{1100} \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot P(\lambda) d\lambda \quad (5-10)$$

e : Elementarladung, h : Planck'sches Wirkungsquantum, c : Lichtgeschwindigkeit

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

Die Messung der $EQE(\lambda)$ beschreibt unter diesen Verhältnissen jedoch nicht das Verhalten unter realen Bedingungen. Unter normaler Nutzung wird die Solarzelle jederzeit mit dem gesamten Sonnenspektrum und -intensität vollständig ausgeleuchtet. Das wird im Versuch ebenfalls umgesetzt, indem eine Hintergrundbeleuchtung der Intensität einer Sonne zugeschaltet wird. Die Trennung von Messsignal und Hintergrundbeleuchtung erfolgt wieder über das Lock-In-Prinzip. Die Unterschiede der $EQE(\lambda)$ mit und ohne

Hintergrundbeleuchtung gibt wiederum Rückschluss auf die Morphologie der photoaktiven Schicht. Sind ungenügend ausgebildete Perkolationspfade vorhanden, so ist der Ladungstransport erschwert. Wird die Solarzelle mit Ladungsträgern geflutet (Messung mit Hintergrundbeleuchtung), so kann dies zu einem behinderten Transport der durch das Messsignal erzeugten Ladungsträger kommen, die $EQE(\lambda)$ wird niedriger im Vergleich zur Messung ohne Hintergrundbeleuchtung. Umgekehrt kann es jedoch auch zu Photodotierung durch die Hintergrundbeleuchtung kommen. Dabei erhöht sich die Perkolationsfähigkeit und die $EQE(\lambda)$ nimmt im Vergleich zur Messung ohne Hintergrundbeleuchtung zu. Die Externen Quanteneffizienz (EQE) Spektren wurden mittels eines „Bentham PVE300 Photovoltaic Spectral Response Characterisation System“ aufgezeichnet. Der Messplatz ist in Abbildung 5-8 dargestellt.



Abbildung 5-8: EQE-Messplatz PVE300 „Bentham PVE300 Photovoltaic Spectral Response Characterisation System“ [130]

5.5. Dark Lock-In-Thermografie (DLIT)

Die Polymer-Solarzellen wurden des Weiteren mittels Dark Lock-in-Thermografie (engl. dark lock-in thermography, DLIT) charakterisiert. Dieses Verfahren dient der lateral aufgelösten Detektion lokaler Verlustströme über Kurzschlüsse sowie Strukturierungs- und Beschichtungsdefekten in der Aktivschicht. Die von den fließenden Verlustströmen erzeugte Wärme wird mittels Infrarotkamera (InSb-Detektor) aufgezeichnet. Die Ladungsträger werden durch Anlegen einer Spannung in die Aktivschicht der Polymersolarzelle injiziert

[Bachmann 94. 2010 642-647]. Ein lokaler Temperaturanstieg zeigt sich an den Stellen hoher Joulescher Verluste. Die Jouleschen Leistungsverluste P aufgrund des Stromflusses I durch einen lokalen Widerstand R lässt sich mit Gleichung (5-11) beschreiben:

$$P = R \cdot I^2. \quad (5-11)$$

Die DLIT-Messmethode ist daher insbesondere auf lokal verringerte Widerstände, sogenannte Shunts bzw. Kurzschlüsse, sensitiv, da der aufgrund des lokal verringerten Widerstandserhöhte Stromfluss nach Gleichung (5.11) zu einer hohen Wärmedissipation und damit zu einem lokalen Temperaturanstieg führt.

Dieser lokale Temperaturanstieg lässt sich unter Verwendung einer softwaregestützten Lock-In-Auswertung mit einer Auflösung von bis zu 60 μK messen.

Die DLIT Messungen werden bei Vorwärts- (positive Spannung) und Rückwärts-Stromfluss (negative Spannung) durchgeführt. Das Anlegen einer negativen Spannung lässt Ohmsche Kurzschlüsse in den Solarzellen deutlich ersichtlich werden. Die besten Messbedingungen ergaben sich durch das Anlegen einer Spannung etwas oberhalb der Leerlaufspannung (für Polymersolarzellen entspricht das einem Stromfluss von bis zu 10 mA/cm^2 , was etwa der Kurzschlussstromdichte entspricht) und einer Messzeit von bis zu 5 Minuten. [20, 58, 131-133] Ein Schema des DLIT- Messaufbau ist in Abbildung 5-9 gezeigt.

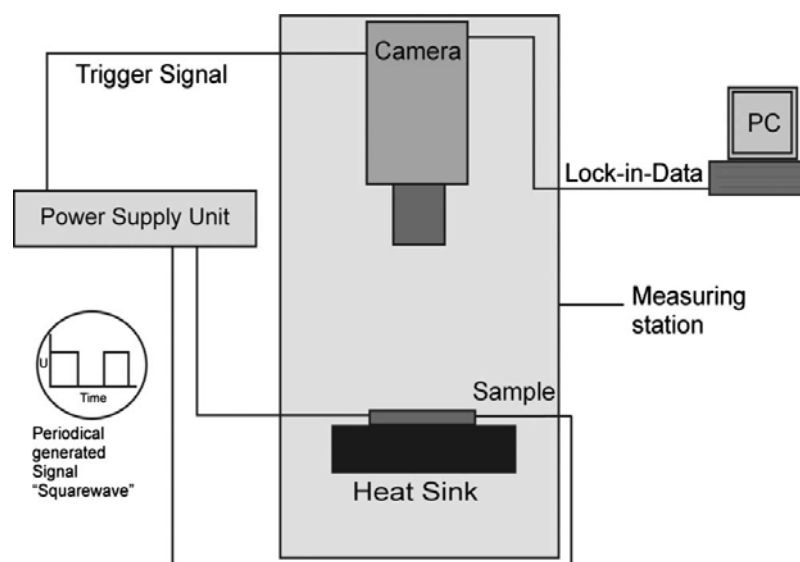


Abbildung 5-9: Thermografie Setup, das für die DLIT Messungen eingesetzt wurde [58].

5.6. Bildgebende Elektrolumineszenz (ELI)

Bei dieser Methode wird die lateral aufgelöste Elektrolumineszenz an Solarzellen mittels einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Die bildgebende Elektrolumineszenz (engl.

electroluminescence imaging, ELI) ist sehr gut zur orts aufgelösten Charakterisierung von Polymersolarzellen und –Modulen geeignet.

Die Lumineszenz-Spektroskopie hat für viele Materialien gezeigt, dass die Elektrolumineszenz, die von organischen Halbleitern emittiert wird, im sichtbaren bis in den nahen infraroten Spektralbereich liegt.

Die dazu angepasste Kamera muss daher über eine hohe Empfindlichkeit im Bereich von 600 bis zu 1100 nm verfügen und darf nur ein geringes thermisches Rauschen aufweisen.

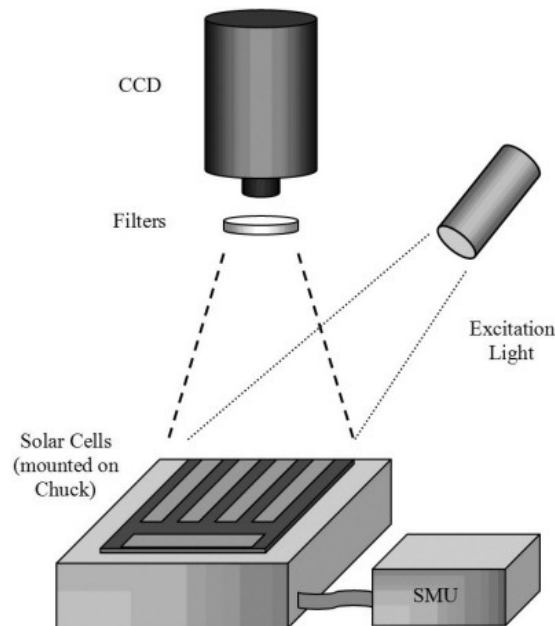


Abbildung 5-10: Schematische Darstellung des Lumineszenz-Imaging Setups. Für die Elektrolumineszenz (EL) werden mit Hilfe eines Halters mit elektrischen Kontakten Ladungsträger in den Halbleiter injiziert. Für Photolumineszenz (PL)-Messungen wird die Solarzelle optisch angeregt und das Anregungslicht mit Hilfe von optischen Filtern geblockt [59].

Die iKon DU934N-BR-DD Kamera von Andor verfügt über diese Eigenschaften und hat dabei eine Auflösung von 1024 x 1024 Pixel. In der Abbildung 5-10 ist eine schematische Darstellung des Lumineszenz-Imaging Setups gezeigt. Die Polymer-Solarzellen sind mit elektrischen Kontakten montiert und unterhalb der CCD-Kamera positioniert [59, 134, 135].

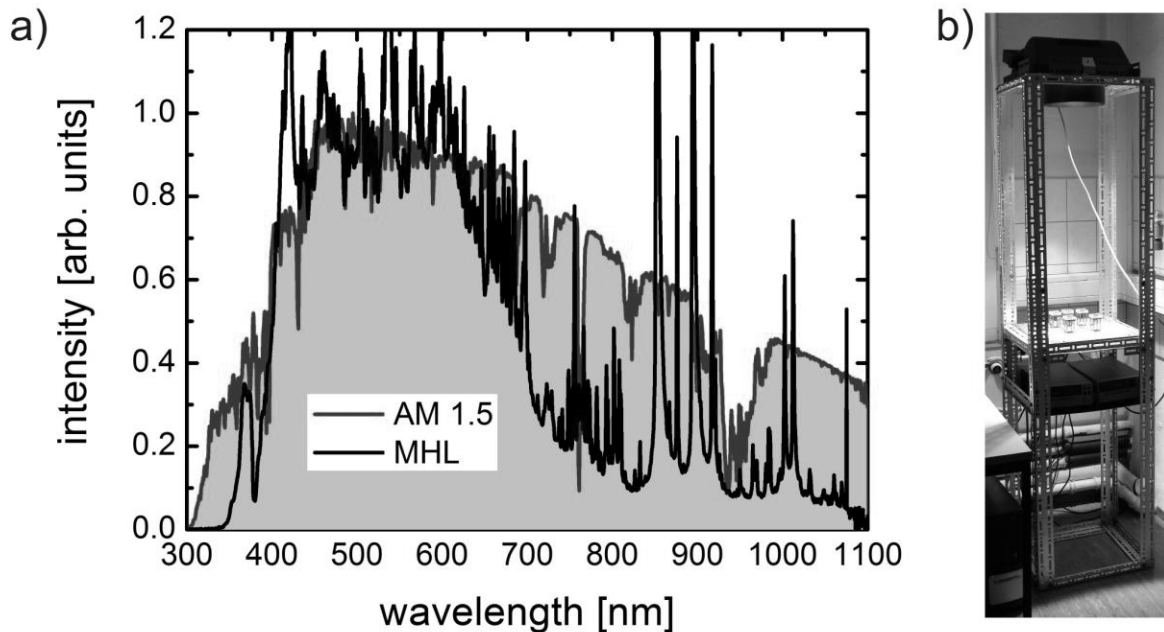
Für die bildgebende Elektrolumineszenz wird ein konstanter Strom bei positiver Spannung an die zu messende Solarzelle angelegt. Das führt zur strahlenden Rekombination innerhalb der photoaktiven Schicht (siehe Abbildung 5-10), welche von der Kamera als Lumineszenzstrahlung detektiert wird.

Die Messzeiten sind von den Solarzellenparametern und dem gewählten elektrischen Arbeitspunkt abhängig: wenn z.B. der Serienwiderstand der Polymersolarzelle größer wird, wird eine höhere Spannung für den gleichen Stromfluss benötigt; andernfalls, d.h. bei gleicher

Spannung und verringertem Strom wird eine höhere Messdauer benötigt. Die bildgebende Elektrolumineszenz gibt sehr gute Informationen über die Stabilität der Kontakte in den Polymersolarzellen.

5.7. Lebensdauermessung

Die Lebensdauer der Solarzellen wurde in dieser Arbeit mittels halbstündlicher IV-Messung und Charakterisierung unter dauerhafter Beleuchtung mit einer Metalldampf Lampe untersucht. Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 5-11 dargestellt. Die Intensität der Lampe ist mit AM1.5 Bedingungen vergleichbar. Die Zeitabhängigkeit der auf die Anfangswerte der Lebensdauermessung normalisierten Solarzellenparameter wird graphisch dargestellt und die Solarzellenparameter ausgewertet [102].



5.8. Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten mittels Krüss (DSA10) Kontaktwinkelmessungsgerät (siehe www.krüss.de Abbildung 5-12). In diesem Messverfahren wird ein Flüssigkeitstropfen (etwa 5 μ l) auf das zu untersuchende Substrat getropft und mittels einer Kamera seitlich

fotografiert. Der Kontaktwinkel ist dabei der Winkel zwischen der Tangenten in dem Punkt, in dem sich Tropfen und Substrat trennen, und dem Substrat.

Dieses Verfahren kann viele Informationen über die Substratoberflächenspannung liefern und die Benetzbarkeit erklären.

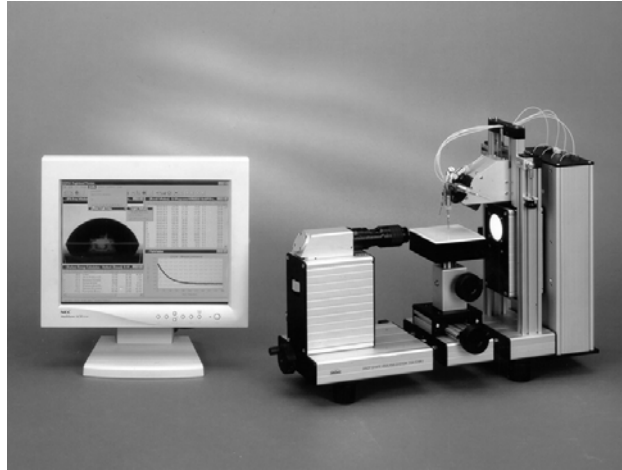


Abbildung 5-12: Kontaktwinkelmessplatz Krüss DSA10 (d) (siehe www.krüss.de)

Es können vier unterschiedliche Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einem Substrat auftreten (siehe Abbildung 5-13):

- 1- Kontaktwinkel $< 180^\circ$ und $> 120^\circ$: keine Benetzung
- 2- Kontaktwinkel $> 90^\circ$ und $< 120^\circ$: teilweise Benetzung
- 3- Kontaktwinkel $< 90^\circ$ und $> 30^\circ$: Benetzung
- 4- Kontaktwinkel > 0 und $< 30^\circ$: vollständige Benetzung

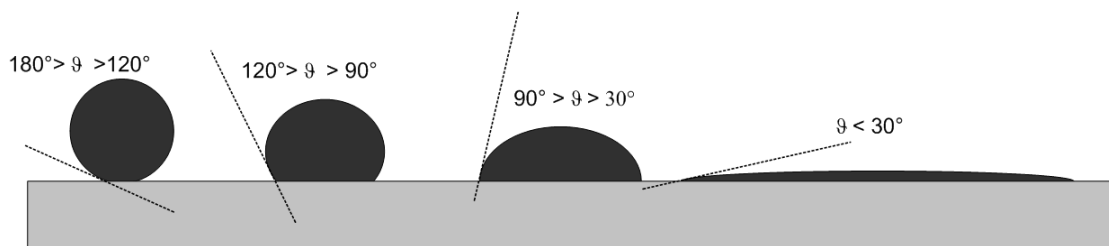


Abbildung 5-13: Darstellung möglicher Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Substrat.

Der Kontaktwinkel kann durch Addition von Benetzungsmitteln zu der Flüssigkeit oder durch Behandlung des Substrates minimiert werden (zum Beispiel: durch Behandlung mit einem Sauerstoffplasma oder durch Reinigung mit speziellen Lösemitteln).

6. Reproduzierbare effiziente Prozessierung von Polymersolarzellen

In dieser Arbeit wurden drei Materialsysteme (Materialsystem 1: P3HT:PC₆₀BM, Materialsystem 2: P3HT:ICBA, Materialsystem 3: PCDTBT:PC₇₀BM) untersucht, optimiert und für die Aufskalierung verwendet. Zuerst wurden diese Materialsysteme auf ITO-Glas-Substraten optimiert. Anschließend wurden die Beschichtungen mit dem Ziel der Prozessierung homogener und effizienter flexiblen Polymersolarzellen unter Ausnutzung der zuvor ermittelten optimalen Parameter auf flexiblen Substraten mittels Rakeltechnik weiter optimiert. Nach Optimierung aller Solarzellparameter wurde die Stabilität der Aktivmateriallösungen untersucht, und deren Einfluss auf die Solarzellenparameter bestimmt und optimiert.

6.1. Materialsystem 1

Bei der Optimierung des Materialsystems 1 (P3HT:Fulleren) wurden als Fullerene PCBM und ICBA verwendet. Das verwendete Polymer P3HT wurde von Merck (kommerzieller Name SP001) und BASF (kommerzieller Name P200) bezogen.

Bei der P3HT:PCBM-Optimierung wurden die Schichtdicke, die Tempertemperatur sowie die Temperzeit und die Mischverhältnisse P3HT:PCBM optimiert. Anschließend wurde, ausgehend von dem optimierten System P3HT:PCBM, der Einfluss der TSS-Additiven (es handelt sich um organische Säuren als Additiv) auf die P3HT:PCBM-Solarzellen untersucht. Das Materialsystem P3HT/ICBA [90, 107, 108] wurde bezüglich der verwendeten Rückelektrode mit niedriger Austrittsarbeit (engl. low work function) optimiert.

6.1.1. Solarzellenoptimierung auf ITO-Glas-Substraten

Die Optimierung der Solarzellen auf ITO-Glas-Substraten wurde mittels Standard-Struktur der Solarzellen durchgeführt, die Solarzellen mit ICBA wurden mit der Effizienzmaske und der neuen Geometrie-Maske hergestellt.

6.1.1.1. Tempervariation

Das optimale Tempere [89, 113, 136, 137] von Polymersolarzellen hängt stark von der Leistung der Heizplatte, der Temperzeit, und der Tempertemperatur ab. Für unterschiedliche Polymere von z.B. unterschiedlichen Lieferanten ergeben sich im Allgemeinen unterschiedliche optimale Tempertemperaturen, weil die Polymere unterschiedliche

Molmassenverteilungen und damit eine unterschiedliche Dynamik bei Tempervorgängen aufweisen. Für das System P3HT(P200):PCBM wurde die optimale Temperatur für unterschiedliche Heizplattengrößen (kleine und große Heizplatte) bestimmt. Es wurde herausgefunden, dass das Tempern dieser Solarzellen auf einer kleinen Heizplatte bei 195°C für 8 Minuten und auf größerer Heizplatte bei 180°C für 10 Minuten zu optimalen Solarzellenparametern und maximaler Solarzellenleistung führt (kleine Heizplatte: 10 cm Durchmesser und 1 cm dick; große Heizplatte: 40 cm lang, 28 cm breit und 3 cm dick). Die Abbildung 6-1 zeigt die Abhängigkeit des Solarzellenwirkungsgrads von der Temperzeit auf der kleinen Heizplatte. Es ist ersichtlich, dass die Solarzellenleistung für P3HT(P200):PCBM einen maximalen Wert für 8 Minuten Temperung erreicht.

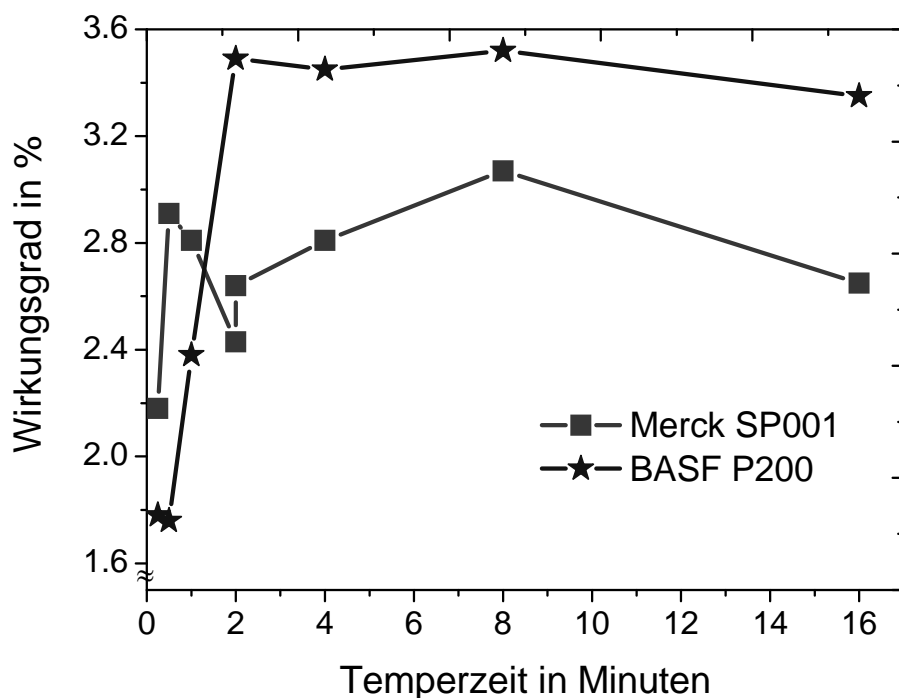


Abbildung 6-1: Wirkungsgrad bezogen auf Temperzeit bei 195 °C für P3HT(P200):PCBM und bei 150°C für P3HT(SP001):PCBM

6.1.1.2. PCBM-Verhältnisvariation

Für die Optimierung des P3HT:PCBM-Verhältnisses [105, 106] wurde der PCBM-Anteil in der Mischung in Schritten von 33,3%, 36,8%, 40% und 42,9% bezüglich des Gesamtgewichts variiert, und parallel der Einfluss der Temperzeit auf die unterschiedlichen PCBM-Anteile

untersucht. In Abbildung 6-2 ist deutlich erkennen, dass die optimale Temperzeit sehr stark vom PCBM-Anteil in der Lösung abhängt. Im Gegensatz sind die Effizienzen der P3HT:PCBM-Lösungen mit 36,8% PCBM und 42,9% PCBM kaum von der Temperzeit abhängig.

Als Wirkungsgradoptimum wurde ein P3HT:PCBM-Massenverhältnis von 24:14 (36,8% PCBM) gefunden. Die erreichte maximale Solarzelleneffizienz lag bei 4,3% für eine 10-minütige Temperung bei 180°C.

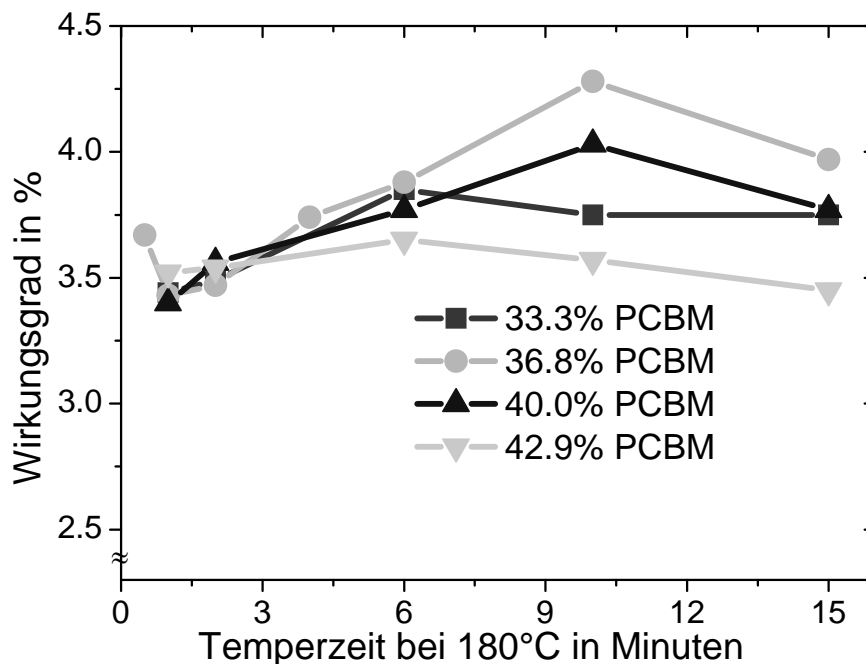


Abbildung 6-2: Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Temperzeit für unterschiedliche Lösungen mit variierten PCBM Anteilen

6.1.1.3. Schichtdickenvariation

Bei optimaler Tempertemperatur und optimaler Temperzeit sowie optimalem PCBM-Verhältnis wurde die Schichtdicke für beide P3HT-Materialien (Merk SP001 und BASF P200) durchgeführt, um maximale Effizienzen zu erreichen.

In der Abbildung 6-3 ist deutlich zu sehen, dass mit P200 4,5% und mit SP001 3,5% Solarzelleneffizienz erreicht werden konnte. Im Vergleich zu veröffentlichten Ergebnissen [90, 104, 105] mit einem Wirkungsgrad kleiner als 4% hat die Solarzelleneffizienz mit einem Wert von 4,5% einen neuen Rekord für die P3HT:PCBM Polymersolarzellen erreicht.

Für P200 können Solarzellen mit gleichbleibend hohem Wirkungsgrad um 4,5% in einem Aufschleuderbereich zwischen 800 und 1000 Umdrehung/Minute hergestellt werden. Für SP001 ist ein Plateau der Effizienz (3,3% bis zu 3,5%) ab 400 bis 1200 Umdrehung/Minute zu beobachten, d. h. dieses Polymer ist sehr gut geeignet für die Aufskalierung und Rolle-zu-Rolle-Beschichtung, da die Schichtdicke nur einen kleinen Einfluss auf die Solarzelleistung hat. In der optischen Modellierung von Hoppe et al. [109] ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Schichtdicke von etwa 80 nm und 220 nm (80 nm liegt für dieses Materialsystem bei 800 Umdrehungen pro Minute) ein maximaler Strom aus der P3HT:PCBM-Solarzelle fließen kann und sich zwischen 80 nm und 220 nm die Stromdichte nur leicht (um 1-2 mA/cm²) ändert. Angesichts der in dieser Arbeit erreichten Effizienzen mit P3HT:PCBM im Vergleich zu den maximal erreichten Solarzelleffizienzen (< 4%) für die Materialsystem P3HT:PCBM mit 2:1 Verhältnis und 1,2wt.-% in CB [105], kann festgestellt werden, dass P3HT (P200) neue Rekordsolarzelleffizienzen bis zu 4,5% bieten kann.

Der sehr geringere Unterschied in der Effizienzen bei 700 bis zu 1000 Umdrehungen pro Minute kann sehr hilfreich für die effiziente Aufskalierungsprozessierung mittels Schleuderbeschichtungstechnik sein, da bei Schleuderbeschichtung ein Schichtdickenverlauf von der Mitte des Substrats bis zum Rand auftreten kann.

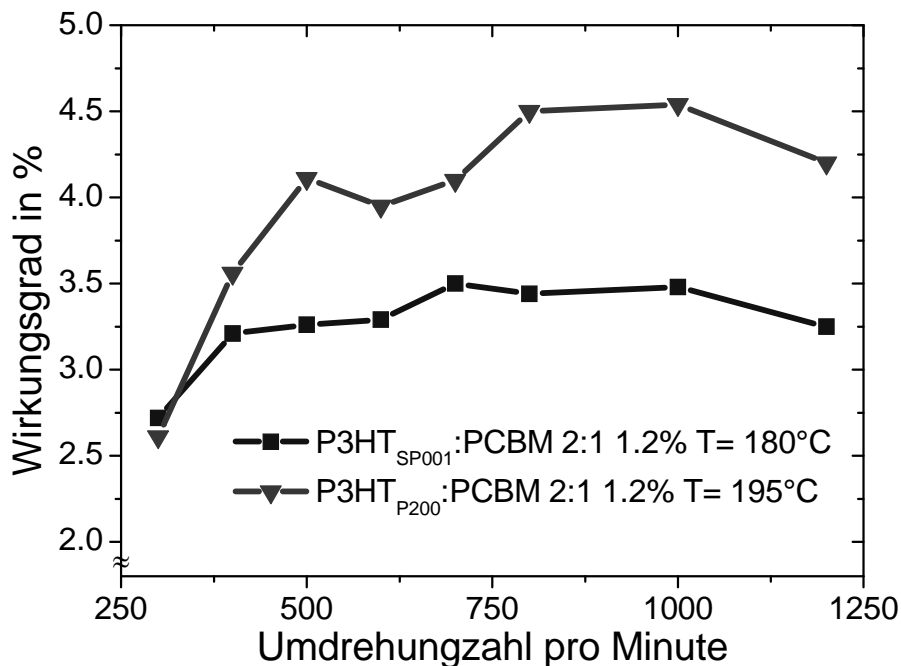


Abbildung 6-3: Wirkungsgrade bezogen auf die Umdrehungszahl pro Minute für zwei P3HT-Materialien

6.1.1.4. Stabilität der Lösung

Um den Einfluss der Lösungslagerung untersuchen zu können, wurde hierfür eine frische Lösung einer P3HT:PCBM-Mischung in Chlorbenzol hergestellt, gefiltert (0,2 µm PTFE-Filter) und bis 90°C getempert. Gleich nach der Behandlung wurden die ersten Solarzellen gebaut. Danach wurde die Lösung einen Tag in der Glove-Box auf einer Rührheizplatte (800 rpm und 50°C) gelagert, um anschließend ohne erneute Behandlung Solarzellen von dieser Lösung herzustellen und zu charakterisieren. Nach sechs Tagen wurde die Lösung erneut gefiltert, bis 90°C getempert und erneut Solarzellen hergestellt und charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-4 und Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Solarzellenparameter einer gelagerten Lösung

Lagern (tag)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	R_S (Ω)	R_P (Ω)
Frisch präpariert	10.03	617	65.06	4.02	4.4	1939
Ein Tag gelagert	8.91	603	57.3	3.08	4.8	1639
6 Tage & erneute Behandlung	10.815	623	65.06	4.38	3.3	1582

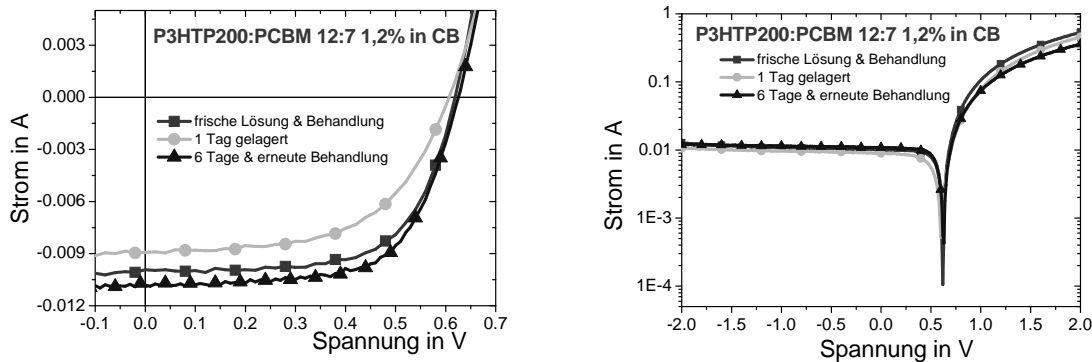


Abbildung 6-4: links: lineare, rechts: logarithmische Darstellung der IV-Kennlinien für die Solarzellen prozessiert aus verschieden behandelten Lösungen

Aus der Abbildung 6-4 und Tabelle 6-1 ist deutlich zu erkennen, dass die Lösung gelagert werden kann, aber um die beste Solarzelleffizienzen zu erreichen erneut getempert und gefiltert werden muss.

Die neue Behandlung der Lösung führte zu 10% höhere Werte für FF und I_{SC} sowie einer Effizienzsteigerung um 30%.

6.1.1.5. Optimierung mit TSS-Additiven

Da bei PEDOT:PSS eine Dotierwirkung an der Grenzfläche zur Aktivschicht aufgrund von PSS (Polystyrolsulfonsäure) vermutet wurde, wurde der direkte Einfluss des chemisch sehr ähnlichen Additivs TSS (P-Toluolsulfonsäuremonohydrat) in der P3HT:PCBM-Lösung bei zwei Schichtdicken (80 nm & 200 nm) untersucht. Abbildung 6-5 zeigt die Solarzellparameter bezogen auf die TSS/P3HT-Gewichts-Anteile in Prozent bei einer P3HT:PCBM-Schichtdicke von etwa 80 nm. Die maximalen Solarzellparameter sind 67,5% Füllfaktor bei 0,01% TSS und 4,22% Effizienz bei 0,05% TSS-Anteil.

Für dünne P3HT:PCBM-Schichten wurde beobachtet, dass nur ein sehr kleiner Additivanteil benötigt wird, um die beste Solarzelleffizienz zu erreichen. Im Vergleich zu den Solarzellen ohne Additiv konnte der Füllfaktor um mehr als 6% und die Solarzelleffizienz um etwa 0,7% absolut gesteigert werden.

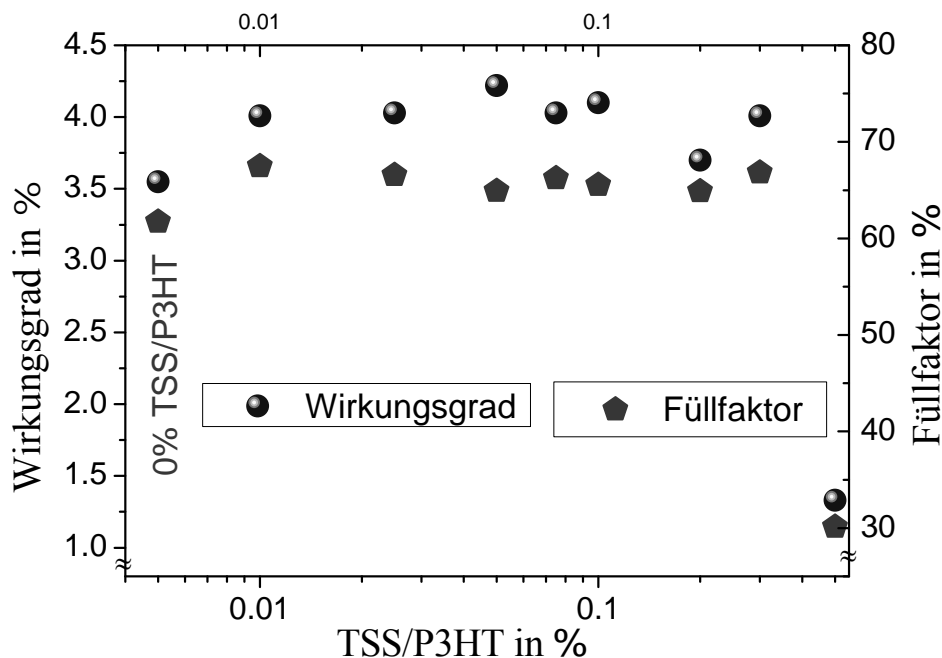


Abbildung 6-5: Solarzellenparameter bezogen auf den TSS-Additivanteil. Die Schichtdicke der P3HT:PCBM-Aktivschicht betrug 80 nm.

Abbildung 6-6 zeigt die Solarzellenparameter bezogen auf die TSS/P3HT-Gewichts-Anteile in % bei einer P3HT:PCBM-Schichtdicke von etwa 200 nm.

Zu erwähnen ist, dass bei dickeren P3HT:PCBM-Schichten die Solarzellen einen höheren Additivanteil benötigen, um die besten Solarzellparameter zu erreichen, wohingegen bei dünnen Schichten nur kleine Prozentmengen an TSS notwendig waren. In Abbildung 6-7 ist deutlich zu sehen, dass die EQE bei 1% TSS-Additiv für 200 nm P3HT:PCBM-Schichtdicke maximal ist, also zu einer höheren Stromdichte führte. Aus Abbildung 6-6 ist des Weiteren ersichtlich, dass der Einfluss von Ethanol nicht zu vernachlässigen ist, da die Solarzelleffizienzen und Füllfaktoren deutlich größer sind als ohne Ethanol. Darüber hinaus führte der gleichzeitige Einsatz beider Additiven, TSS und Ethanol, zu einer weiteren Verbesserung der Polymersolarzellparameter.

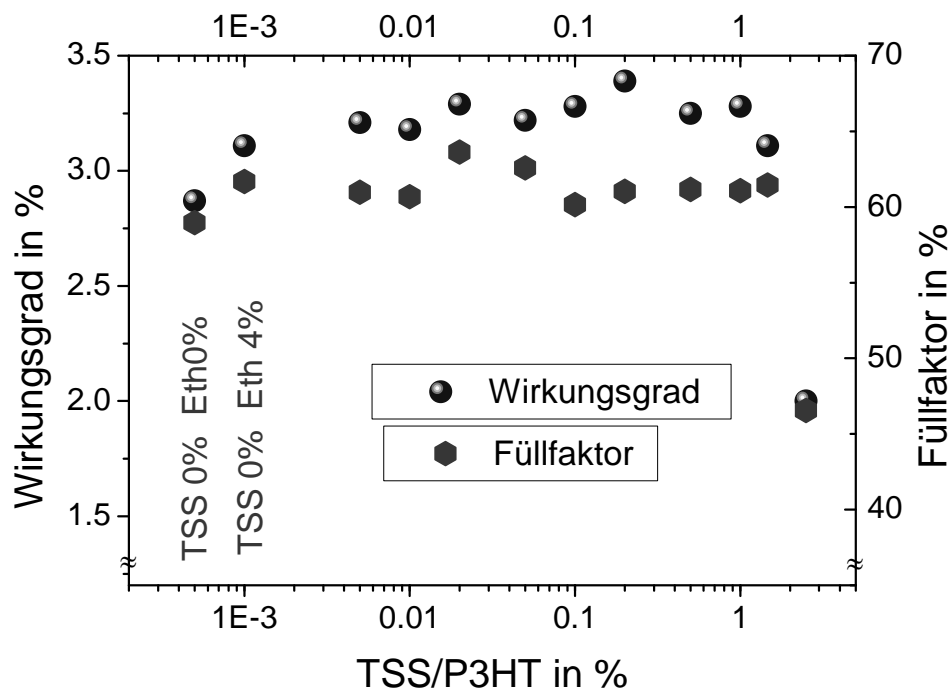


Abbildung 6-6: Solarzellenparameter bezogen auf das TSS-Verhältnis bei P3HT:PCBM 200 nm Schichtdicke

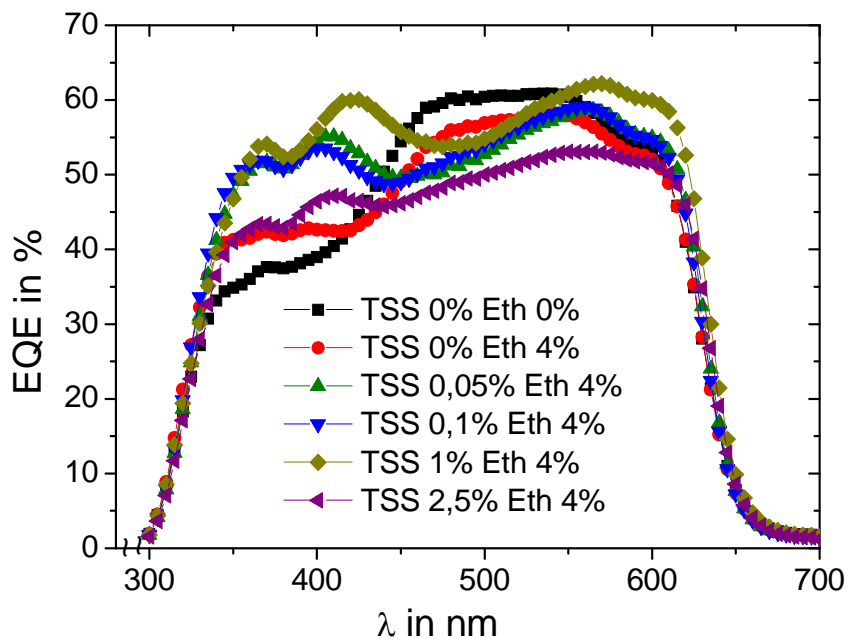


Abbildung 6-7: EQE-Spektren für unterschiedliche TSS:Ethanol-Mischungen bei 200 nm P3HT:PCBM-Schichtdicke.

6.1.1.6. Polymersolarzellen mittels Rakelbeschichtung

Mit Hilfe eines Filmaufziehgerätes (auch Rakel genannt, Abbildung 4-3) wurden die P3HT:PCBM auf ein Zoll mal drei Zoll ITO-Glas-Substraten hergestellt und optimiert. Der Aufbau lautet wie folgt: Glas/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. Die Solarzellgröße betrug 1,7 cm² (1cm breit x 1,7cm lang).

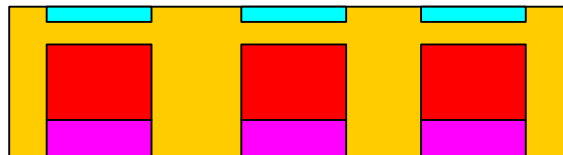


Abbildung 6-8: Schematische Darstellung der Solarzellen mittels Rakelbeschichtung. Rot: Aktivfläche; Blau: ITO-Unterelektrode; Lila: ITO weggeätzt für Al-Rückelektrode.

Die Solarzellstruktur ist in Abbildung 6-8 dargestellt. Nach der Strukturierung und Reinigung der 1“ x 3“-ITO-Glas-Substrate wurde PEDOT:PSS bei einer Rakeltemperatur von 65°C und einer Aufziehgeschwindigkeit von 2,5 mm/s aufgebracht. Die PEDOT:PSS-Schichten wurden anschließend bei 180°C für 15 Minuten getempert. Die anschließende Rakel-Beschichtung mit P3HT:PCBM 2:1 2,4% in CF wurde bei einer Rakeltemperatur von 50°C und einer

Aufziehgeschwindigkeit von 25 mm/s durchgeführt. Anschließend wurden 200 nm Aluminium als Rückelektrode in der PVD Edwards 306 Auto bei einem Druck von 10^{-7} mbar aufgedampft. Die Solarzellen wurden bei 180°C für 10 Minuten in der GB getempert und vor ihrer Charakterisierung hinter Glas versiegelt.

In Tabelle 6-2 ist deutlich zu sehen, dass die Prozessierung mit Rakeln sehr erfolgreich und reproduzierbar war. Die mittlere Solarzelleffizienz bezogen auf ein Substrat betrug 2,9%. Insgesamt wurde in dieser Arbeit mittels Rakelbeschichtung eine maximale Effizienz von 3,09% erreicht. Es ist deutlich zu sehen, dass der Füllfaktor bei Rakelbeschichtung um 15% kleiner als der Füllfaktor bei Schleuderbeschichtung war. Dies könnte auf eine veränderte Morphologie und Kristallinität innerhalb der PEDOT:PSS sowie P3HT:PCBM-Schichten aufgrund der geänderten Trocknungsgeschwindigkeit und Beschichtungstechnik sowie der aktiven Lösungskonzentrationen im Vergleich zur Schleudertechnik zurückzuführen sein. Auffällig ist hier auch der geringe Parallelwiderstand aller Solarzellen mittels Rakelbeschichtung. Dieser Effekt ist deutlich bei der Rolle-zu-Rolle-Beschichtung und Herstellung von Polymersolarzellen zu sehen [19, 138-141].

Tabelle 6-2: Solarzellenparameter für Solarzellen mittels Rakelbeschichtung auf ITO-Glas-Substraten.

Sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_p (Ω)
B2014_1	8.982	610	53.56	2.93	5.8	328
B2014_2	8.999	605	53.11	2.89	5.2	304
B2014_3	8.529	608	55.56	2.88	4.6	453
<i>Mittelwert</i>	<i>8.84</i>	<i>608</i>	<i>54.08</i>	<i>2.9</i>	<i>5.2</i>	<i>362</i>
Beste Zelle	9.299	606	54.84	3.09	4.3	392

6.1.2. Solarzellenoptimierung auf flexiblen ITO-PET-Substraten

Flexible Solarzellen auf ITO-PET Folie wurden durch Rakeln hergestellt. Zunächst wurden die 2“ x 4“-ITO-PET-Substrate strukturiert und danach mit Isopropanol gereinigt. Die PEDOT:PSS-Schicht wurde auf die strukturierten ITO-PET-Substrate mittels Rakeln bei 60-70°C Rakeltemperatur aufgebracht. Anschließend wurden die PEDOT:PSS-Schichten bei 150°C für 30 Minuten auf einer Heizplatte getempert. Nach dem Abkühlen der Substrate erfolgte die Rakelbeschichtung mit P3HT:PCBM bei 50°C. Anschließend wurde Aluminium

auf die Aktivschicht aufgedampft, und die hergestellten flexiblen Solarzellen unter Inertgas in einer Glove-Box bei 150°C getempert. Die Charakterisierung der Solarzellen erfolgte im Anschluss unter AM1.5-Bedingungen.

6.1.2.1. PEDOT:PSS-Beschichtung auf flexiblen Substraten

Die Beschichtung mittels Filmaufziehgeräts benötigt in jedem Falle ein gewisses Benetzungsvermögen der verwendeten Lösung. Speziell auf hydrophoben PET-Substraten ist die Benetzung wässriger Lösungen gering, so dass z.B. der Einsatz von Additiven bei der Beschichtung von PET mit PEDOT:PSS, eine Plasma- oder Lösemittelbehandlung der Oberfläche sinnvoll sein kann. In dieser Arbeit wurden speziell das Benetzungs-Additiv (Tensid) Triton X 100, die Sauerstoff-Plasma-Behandlung der Substratoberfläche und der Einfluss verschiedener organischer Reinigungsmittel auf die Benetzung untersucht.

In Abbildung 6-9 sind die Benetzungsmöglichkeiten unterschiedlicher PEDOT:PSS Lösungen und Wasser auf unterschiedlich nachbehandelten Substraten dargestellt. Die Tropfenbilder wurden mittels Krüss (DSA10) Kontaktwinkelmessgerät erstellt. Um die Substrate, insbesondere die flexible Substrate, mit PEDOT:PSS zu beschichten, wurden die Substrate mit Sauerstoffplasma bei 60 -70 Watt Leistung für 10 Sekunden nachbehandelt oder die PEDOT:PSS-Lösung mit 1% Triton X 100 gemischt und so die Kontaktwinkel für eine erfolgreiche Beschichtung angepasst.

Im Fall von Triton X 100 ist das Benetzungsverhalten sehr gut, so dass die Substrate nicht mehr weiter behandelt werden müssen und so Zeit und Aufwand bei der Rolle-zu-Rolle-Beschichtung eingespart werden können.

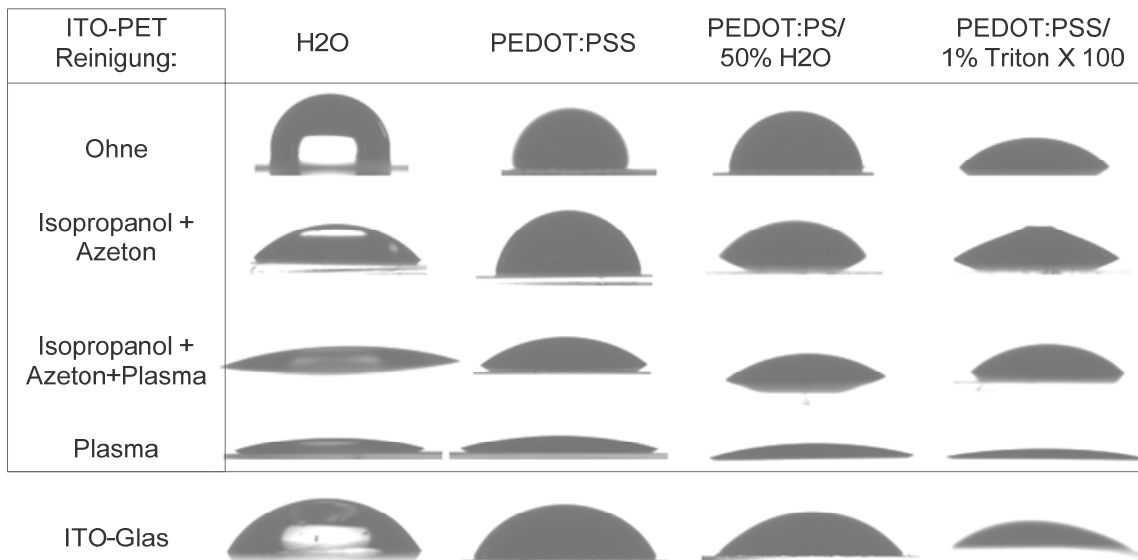


Abbildung 6-9: Grafische Darstellung der Benetzung von unterschiedlichen PEDOT:PSS-Lösungen auf unterschiedlich behandelten Substraten.

Tabelle 6-3: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung bezogen auf die unterschiedlichen PEDOT:PSS-Lösungen sowie die unterschiedlich behandelten Substrate.

Substrat	Kontaktwinkel Mittelwert [Grad] $\pm 0,1$ Grad			
	H2O	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS/ 50%H2O	PEDOT:PSS/ 1%TritonX100
ITO-PET	97.5	102.2	87	40.4
ITO-PET (A & I)	41.9	82.8	48.3	33.4
ITO-PET (A & I & P)	19.5	27.7	24.4	37.7
ITO-PET (P)	23.9	30.7	24.8	19.8
ITO-Glas	62.6	71.7	55.7	15.7

Wobei:

P: Substrat wurde mit Sauerstoffplasma behandelt

A: Substrat wurde mit Azeton gereinigt

I: Substrat wurde mit Isopropanol gereinigt

Abbildung 6-9 und Tabelle 6-3 zeigen anschaulich die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung und der daraus berechneten Oberflächenspannung. Aus beiden Tabellen ist ersichtlich, dass die Zugabe von 1% Triton X 100 oder die Behandlung der Substrate mit einem Sauerstoff-Plasma zu einer höheren Oberflächenspannung und besserer Benetzung durch verkleinerte Kontaktwinkel führen.

Tabelle 6-4: Oberflächenspannung bezogen auf die unterschiedlichen PEDOT:PSS-Lösungen sowie die unterschiedlich behandelten Substrate.

	Oberflächenspannung IFT [mN/m]			
	H2O	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS/ 50%H2O	PEDOT:PSS/ 1%TrtonX100
ITO-PET	143.8	21.89	118.5	67.9
ITO-PET (A & I)	202	148	144.9	80.1
ITO-PET (A & I & P)	1837	155.7	176.4	42.9
ITO-PET (P)	135.5	421.4	515.9	2247
ITO-Glas	180.9	188.1	175.3	847.1

Diese Untersuchungen zeigten sehr gute Ergebnisse für die Beschichtung auf flexiblen Substraten, ohne die Substraten vorher reinigen zu müssen. Dadurch kann eine Aufskalierung problemlos auf eine Rolle-zu-Rolle-Produktion übertragen werden.

6.1.2.2. Schichtdicken- und Tempervariation

Die Variation der P3HT:PCBM-Schichtdicke beim Rakeln kann durch die Rakeltemperatur und Rakelgeschwindigkeit erfolgen, als auch durch Veränderung der Lösungsmittelkonzentration. Bei der Variation der Rakeltemperatur ist allerdings zu beachten, dass die aktive Schicht bei höheren Temperaturen degradiert, da der Rakelprozess in Luft und unter schwacher, aber dennoch vorhandener Hintergrundbeleuchtung durchgeführt wird. Deswegen wurde in dieser Arbeit die Schichtdicke nur durch die P3HT:PCBM-Konzentration im Lösemittel Chloroform variiert. Die untersuchten Konzentrationen waren: 2%, 2,5%, 3% und 4% P3HT in CF.

Die angefertigten flexiblen Solarzellen wurden bei 150°C auf einer Heizplatte in der Glove-Box für unterschiedliche Zeiten getempert. Die untersuchten Zeiten waren: 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40 Minuten. In Abbildung 6-10 ist deutlich zu sehen, dass die maximale Effizienz von 2,36% mit einer 2,5%igen Lösung des P3HT:PCBM in CF und anschließendem 5-minütigen Tempern erreicht wurde. Die so prozessierten Solarzellen weisen eine optimale Schichtdicke und Morphologie auf. Die optimalen Solarzellparameter (Homogenität und Schichtdicke) wurden mittels IV-Charakterisierung geprüft.

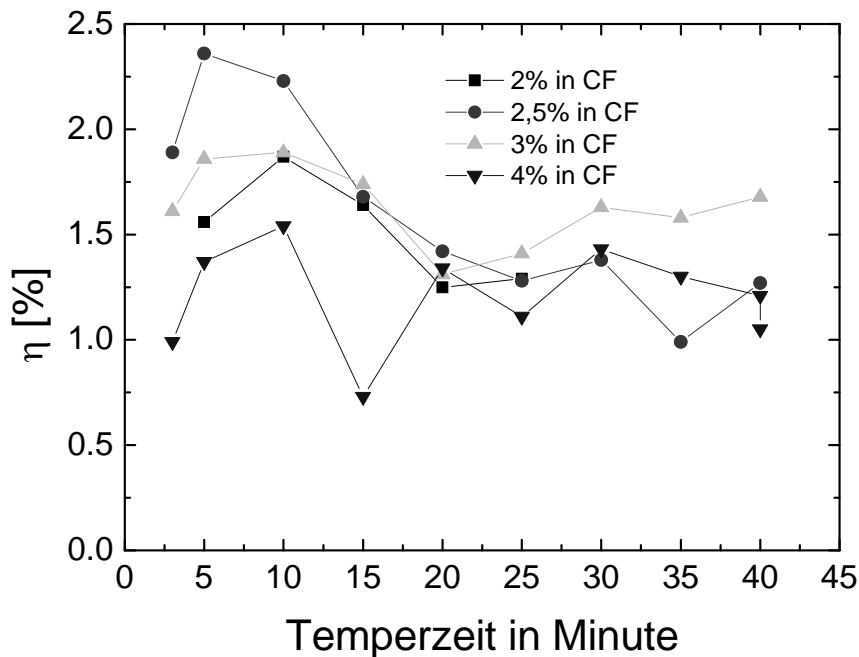


Abbildung 6-10: Solarzelleffizienzen auf flexiblen Substraten in Abhängigkeit der Temperzeit.

In Abbildung 6-10 ist klar zu erkennen, dass sich bei den dickeren Schichten für 4% in CF-Lösung die Effizienzen kaum mit der Temperzeit ändern. Andererseits zeigten die dünneren Schichten mit 2%iger und 2,5%iger Lösung eine starke Abhängigkeit von der Temperzeit. Die Effizienzen erreichen maximale Werte bei 5 Minuten Tempern.

6.1.2.3. PEDOT:PSS-Schichtdickenvariation

Die PEDOT:PSS-Schichtdicke wurde durch die Rakelgeschwindigkeit und Rakeltemperatur sowie die applizierte Flüssigkeitsmenge zwischen 50 nm bis 120 nm variiert. Es konnte gezeigt werden, dass die dickeren PEDOT:PSS-Schichten zu besseren Solarzellparametern für die flexiblen Solarzellen auf ITO-PET führen. Speziell Defekte durch im ITO vorhandene Spitzen können gut abgedeckt werden, um so Kurzschlüsse (engl.: Shunts) zu minimieren. Dies führt zu einer Erhöhung des Füllfaktors sowie des Wirkungsgrads im Vergleich zu dünneren PEDOT:PSS-Schichten (siehe Abbildung 6-11).

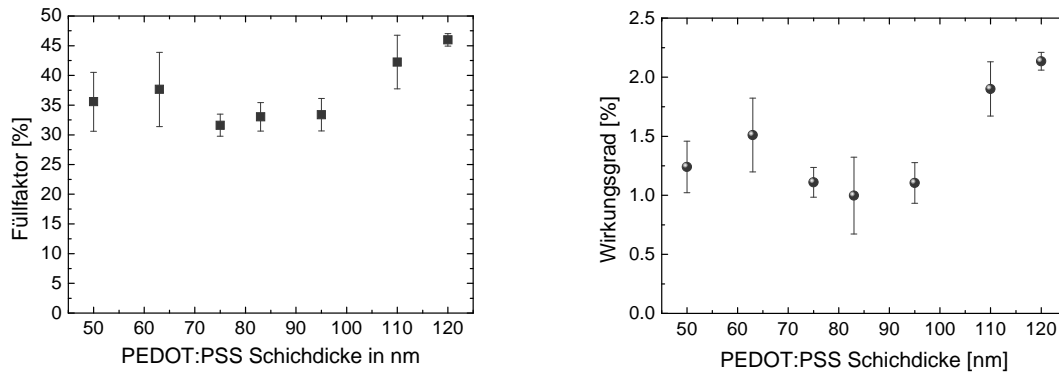


Abbildung 6-11: Füllfaktor und Effizienz bezogen auf PEDOT:PSS-Schichtdicke.

Mit Rakelbeschichtung wurden auf ITO-Glas etwa 3% Solarzelleffizienz und auf ITO-PET etwa 2,36% erreicht, dieser Unterschied in den Effizienzen auf Glas- und PET-Substraten ist verursacht durch Defekte in der ITO-Schicht auf dem PET-Substrat und aufgrund des höheren ITO-Flächenwiderstands von $60\Omega/\square$ bei ITO-PET im Vergleich zu $12\Omega/\square$ bei ITO-Glas.

6.2. Materialsystem 2

Als Materialsystem 2 wurde eine P3HT:ICBA-Lösung (P3HT: BASF Material P200; ICBA Solenne) im Mischungsverhältnis 12:7 und einer Konzentration von 1,2 wt.-% in CB gewählt. Als Solarzellstruktur wurde die Effizienzmaske ($1,05\text{ cm}^2$ Zellfläche) und die neue Geometriemaske ($0,49\text{ cm}^2$ Zellfläche $7\text{ mm} \times 7\text{ mm}$) verwendet. Die Solarzellstruktur hat großen Einfluss auf die Solarzellenparameter [41, 57], daher wurde in diesem Teil der Arbeit die beste Struktur (Effizienzmaske) für die Solarzellen verwendet, um die maximale Effizienz zu erreichen.

Die mit PEDOT:PSS beschichteten ITO-Glas-Substrate wurden mit P3HT_{P200}:ICBA-Lösung mittels Schleuderbeschichtung bei 800 Umdrehung/Minute für 40 Sekunde beschichtet. Bei der Herstellung der P3HT:ICBA-Polymersolarzellen wurden drei unterschiedliche Rückelektroden (Ca/Al, Mg/Al und (Mg+Ag)/Al) aufgedampft. Das Elektrodenmaterialsystem (Mg+Ag) wurde mittels Ko-Bedampfung aufgebracht, um eine höhere intrinsische Stabilität der Elektrode, aufgrund der Resistenz von Silber gegenüber Oxidation, zu gewährleisten.

Nach erfolgreicher Bedampfung der Rückelektroden wurden die Solarzellen in der Glove-Box bei 170°C für vier Minuten getempert. Anschließend wurden die Solarzellen versiegelt und charakterisiert.

Tabelle 6-5 zeigt deutlich, dass der maximale Füllfaktor von 62% mit kleinerer Kurzschlussstromdichte von etwa $8\text{ mA}/\text{cm}^2$ bei Verwendung einer Calcium-Aluminium-

Rückelektrode erreicht wurde. Die maximale Kurzschlussstromdichte von etwa 10 mA/cm² wurde für Magnesium als Kathodenmaterial erreicht. Dieses Elektrodenmaterial führte zum Erreichen der höchsten Effizienz (4,86%) in diesem Test. In Abbildung 6-12 ist die EQE bei Beleuchtung und im Dunkeln für die beste P3HT:ICBA-Solarzelle dargestellt.

Aufgrund der höheren Leerlaufspannung unter Verwendung von Ca/Al oder Mg/Al als Rückelektrode ist das neue Aktivmaterialsystem P3HT:ICBA eine interessante Alternative zu P3HT:PCBM, da es somit deutlich höhere Effizienzen liefern kann.

Tabelle 6-5: P3HT:ICBA-Solarzellenparameter bei unterschiedlicher Rückelektrode.

Rückelektrode	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	R _S (Ω)	R _P (Ω)
Ca/Al	8.217	851	62.01	4.34	8	4080
Mg/Al	9.986	840	57.98	4.86	8.5	2441
(Ag+Mg)/Al	9.544	678	46.67	3.02	5.4	878

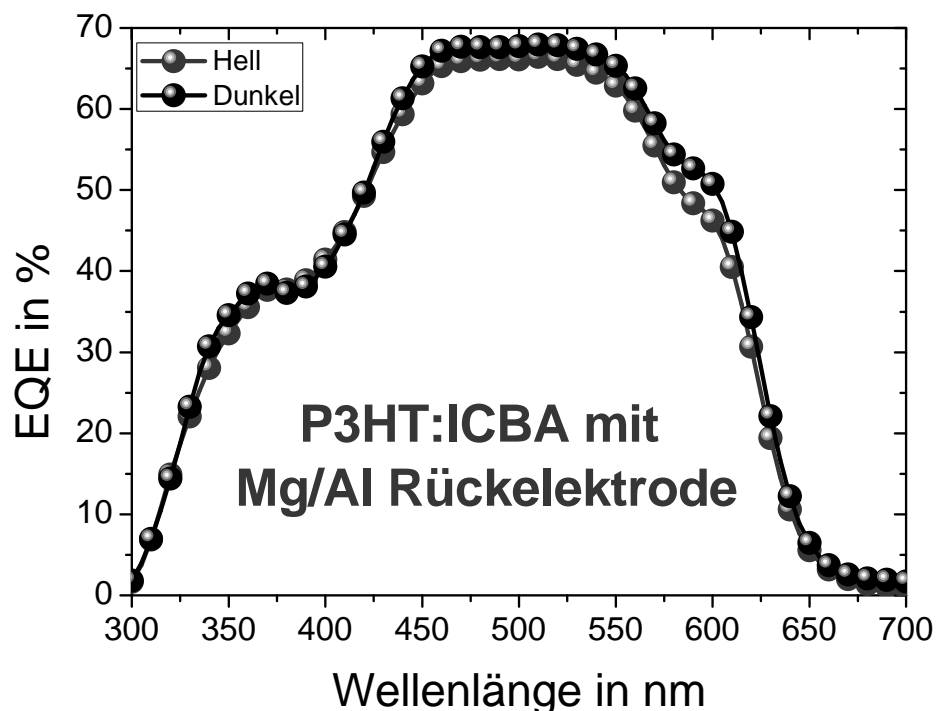


Abbildung 6-12: EQE-Messung der besten P3HT:ICBA-Solarzelle. Verwendetes Kathodenmaterial war Mg/Al.

Die in der Literatur gefundenen Austrittsarbeiten von Calcium (2,87 eV) und Magnesium (etwa 3,66 eV) könnten eine Ursache für die geringere Stromdichte der entsprechenden Solarzellen aufzeigen. Allgemein ist ein Metall umso reaktiver je kleiner seine Austrittsarbeit

ist, das heißt Calcium ist anfälliger für die Bildung einer Ladungsextraktionsbarriere. In der Literatur wurde bislang nur Calcium mit Aluminium für P3HT:ICBA-Solarzellen verwendet und damit bis 6,5% Effizienz erreicht [90, 107, 108]. In dieser Arbeit erfolgte zum ersten Mal die erfolgreiche Herstellung von P3HT:ICBA-Solarzellen mit Magnesium anstatt Calcium mit circa 0,5% mehr Effizienz und circa 2mA/cm² höherer Stromdichte. Die 4,26 eV Austrittsarbeit von Silber führte in der Verbindung mit Magnesium zu einer Verringerung der Leerlaufspannung der Solarzelle von 840 mV bis auf 678 mV.

6.3. Materialsystem 3

Das dritte untersuchte Materialsystem PCDTBT:PC₇₀BM (1:2 0,6% in CF) wurde nur auf flexiblen Substraten mittels Rakelbeschichtung optimiert, die Solarzellen wurden in zwei Aufbau-Varianten hergestellt:

- 1) PET/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/Aluminium
- 2) PET/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Aluminium

Für dieses Materialsystem wurde die PCDTBT:PC₇₀BM-Schichtdicke und die TiO_x-Schichtdicke optimiert und die Homogenität der effizienten Beschichtung auf 2“ x 2“-Substraten untersucht. Danach wurden Lösemittelmischungen (CF, CF:CB 2:1, CF:DCB 2:1) untersucht, um lagerstabile effiziente Lösungen zu finden.

6.3.1. Schichtdickenvariation

Die Variation der PCDTBT:PC₇₀BM-Schichtdicke beim Rakeln wurde lediglich durch eine Variation der Lösungskonzentration umgesetzt. Da das PCDTBT-Polymer sehr temperaturempfindlich ist, konnte die Schichtdickenvariation nur bei geringeren Temperaturen bis zu 45°C beim Rakeln durchgeführt werden. Die untersuchten Konzentrationen waren: 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 0,8%, 0,9% und 1% PCDTBT-Konzentration in CF. Diese flexiblen Solarzellen wurden ohne Verwendung von TiO_x mit dem Aufbau: PET/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/Aluminium hergestellt.

In Abbildung 6-13 ist zu erkennen, dass mit den Lösungskonzentrationen von 0,6% sowie 0,9% in CF die maximale Effizienz von etwa 3,5% erreicht wurde.

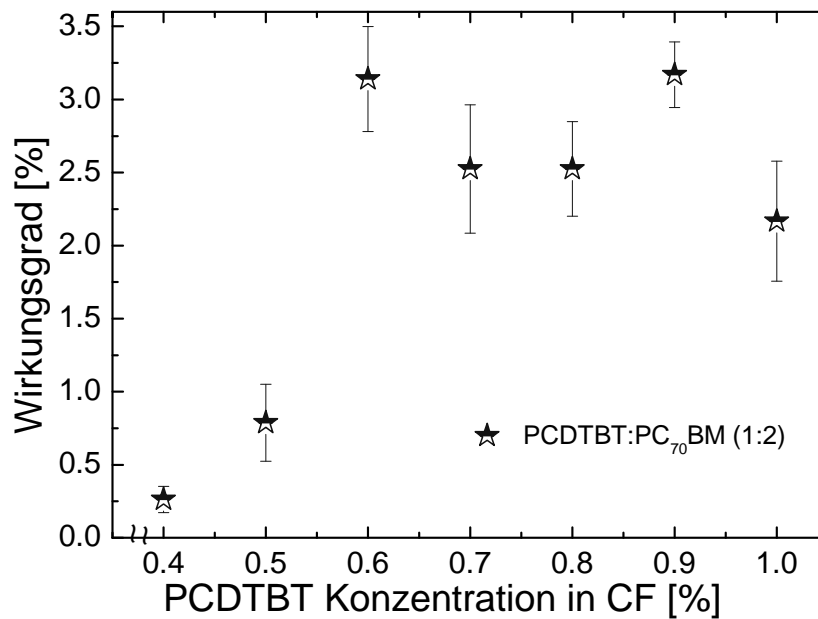


Abbildung 6-13: Wirkungsgrad bezogen auf die PCDTBT-Konzentration.

Aus der Literatur [103] wird ersichtlich, dass die PCDTBT:PC₇₀BM-Solarzelleneffizienzen sich sehr stark mit der Schichtdickenvariation ändern, und es wurde eine maximale Solarzelleneffizienz von 6,9% auf ITO-Glas-Substraten für eine Schichtdicke von 70 nm erreicht.

6.3.2. Optimierung mit TiO_x-Zwischenschicht

Die TiO_x-Schicht [49] dient der Verbesserung der Elektronenextraktion und führt zu einer höheren Leerlaufspannung, sowie höherer Kurzschlussstromdichte und verbessert zudem die Langzeitstabilität der flexiblen Solarzellen. Deswegen ist eine homogene geschlossene Beschichtung mit TiO_x äußerst wichtig, um von diesen Vorteilen profitieren zu können. Aus diesem Grund wurde die doppelte Beschichtung mit TiO_x mittels Rakeln untersucht, um verbliebene Beschichtungsdefekte der ersten TiO_x-Beschichtung zu korrigieren. Hierbei wurde die Schichtdicke der beiden TiO_x-Schichten zueinander optimiert.

Die Stabilität von mittels Rakelbeschichtung hergestellten flexiblen Solarzellen wurde unter Tageslichtlagerung der Solarzellen und mehrmaligen Messungen untersucht. Die variierten Beschichtungsparameter waren die Rakelgeschwindigkeit und die TiO_x-Lösungsmenge; die Geschwindigkeit wurde ab 2,5 mm/s bis 20 mm/s variiert. Die mit PCDTBT:PC₇₀BM beschichteten Substrate wurden zweimal mit TiO_x beschichtet, die zweite Schicht beim

Rakeln wurde in Rückwärtsrichtung gerakelt, um den Schichtdickenunterschiede zu minimieren.

Tabelle 6-6 zeigt die Solarzellparameter beim Start der Langzeitmessung direkt nach der Herstellung. Es ist deutlich zu sehen, dass alle TiO_x-Schichten sehr gut funktionieren und die maximalen Effizienzen bei 4,5% liegen.

Tabelle 6-6: Solarzellenparameter bezogen auf die Rakelgeschwindigkeit der TiO_x-Beschichtung. Es wurde jeweils zweimal in entgegengesetzter Richtung gerakelt um Schichtdickeninhomogenitäten zu verringern.

TiO_x Rakeln Geschwindigkeit	Jsc (mA/cm²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_p (Ω)
2.5	11.341	857	46.53	4.52	11.8	398
5	11.562	833	46.16	4.44	13.3	304
7.5	11.239	837	47.87	4.5	10.9	430
10	11.474	835	46.91	4.5	11.1	357
15	11.026	844	48.51	4.52	11.7	407
20	10.894	799	42.29	3.68	19.8	291

Um den Einfluss der TiO_x-Beschichtung besser zu verstehen, wurden die gemessenen Solarzellen im Tageslicht bis zu einem Tag gelagert und anschließend ein weiteres Mal IV-charakterisiert. Dabei zeigte sich eine höhere Stabilität der Zellen, deren TiO_x-Schicht mit einer Geschwindigkeit von 15 mm/s gerakelt wurden. Eine Zusammenstellung der ermittelten Parameter ist in Tabelle 6-7 gezeigt. Die im Vergleich schnellere Degradation der anderen Solarzellen kann auf unvollständig geschlossene TiO_x-Schichten zurückgeführt werden, was zu einer schnellen Degradation der Aluminiumelektrode führte.

Für die PCDTBT:PC₇₀BM-Solarzellen auf ITO-PET konnte nur eine maximale Effizienz von 4,5% erreicht werden. Dies lässt sich anhand der Schichtdicke begründen, die mit etwa 200 nm zu dick war und selbst auf ITO-Glas lediglich 5% Solarzelleneffizienz für diese Schichtdicke erreicht wurden [103].

Tabelle 6-7: Solarzellenparameter der mit TiO_x hergestellten Solarzellen nach einem Tag Lagerung.

TiO _x Rakeln Geschwindigkeit	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _p (Ω)
2.5	9.766	755	35.15	2.59	28.3	243
5	9.353	760	38.89	2.76	21.3	308
7.5	9.527	754	38.13	2.74	22.6	258
10	10.055	757	36.97	2.81	20.4	286
15	10.456	754	41.62	3.28	19	262
20	8.772	703	32.02	1.98	47	146

6.3.3. Homogenität der Beschichtung

Die Aufskalierung der Polymersolarzellen erfordert eine homogene effiziente Beschichtung auf großen Substraten. Rolle-zu-Rolle-Anlagen arbeiten nach dem Prinzip einer kontinuierlichen konstanten Nachfuhr der Lösung, während die Anlage die Rolle beschichtet. Im unserem Labor wurde diese Technik erfolgreich auf die Rakelbeschichtung übertragen, um homogene Schichten auf großen Substraten zu erhalten. Die homogene Beschichtung wurde erfolgreich durch Pipettierung der Lösung während der laufenden Rakel umgesetzt.

Tabelle 6-8 zeigt die Solarzellparameter von acht Solarzellen auf einem 2“ x 4“ Substrat. Es ist deutlich zu sehen, dass die Solarzellparameter sehr vergleichbare Werte liefern. Der auf alle Zellen bezogene Mittelwert der Kurzschlussstromdichten betrug $(11 \pm 0,5)$ mA/cm². Dies entspricht lediglich einer relativen Abweichung von 5%. Die Solarzelleffizienz betrug für die entsprechenden Substrate $(4.25 \pm 0,25)$ %, entsprechend einer relativen Abweichung von nur 6%. Unter Einbeziehung gewisser handwerklicher Strukturierungsprobleme der ITO-Elektrode auf PET und die hierdurch verursachten Unterschiede in der aktiven Zellfläche, lässt sich schließen, dass die Homogenität der Schichtdicke über der gesamten Substratlänge sehr gut ist.

Tabelle 6-8: Solarzellparameter von acht Solarzellen auf einem 2“ x 4“ Substrat.

Zelle	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	R_S (Ω)	R_P (Ω)
1	11.21	832	45.89	4.28	13.5	367
2	11.24	837	47.87	4.5	10.9	430
3	10.83	841	46.72	4.26	12.9	341
4	10.62	842	46.83	4.18	12.4	340
5	10.78	839	46.68	4.22	11.3	447
6	10.65	821	44.34	3.88	12.2	381
7	11.32	832	46.24	4.35	12.2	407
8	11.47	835	44.79	4.29	14.3	349
Mittelwert	$11 \pm 0,5$	835 ± 15	$46.17 \pm 1,7$	$4.25 \pm 0,25$	$12.5 \pm 1,8$	383 ± 64

Abbildung 6-14 zeigt deutlich die Lage der oben gemessenen acht Solarzellen, die aus dem beschichteten 2“ x 4“ Substrat geschnitten sind. Die erreichten 4,5% Solarzelleffizienz mit diesem Aktivmaterial ist ein sehr gutes Ergebnis im Vergleich zu den publizierten Resultaten; insbesondere bei einer Schichtdicke von über 200 nm auf ITO-Glas wurde nur knapp 5% Solarzelleneffizienz erreicht [103].

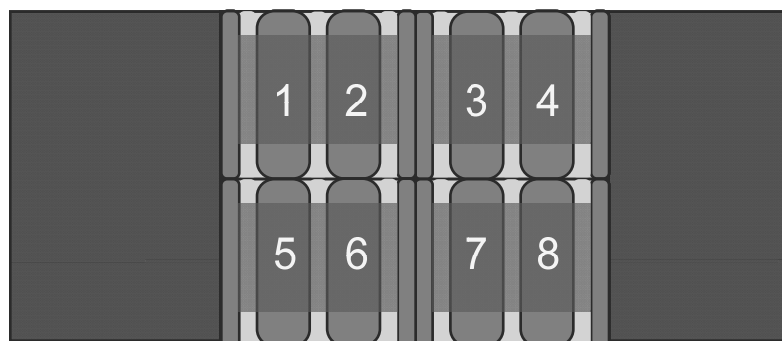


Abbildung 6-14: Verteilung der acht Solarzellen auf einem 2“ x 4“ Zoll-Substrat.

6.3.4. Lösemittelmischung und Stabilität der Lösung

Da für das Aktivmaterial PCDTBT:PC₇₀BM die Lösungen bereits nach zwei Wochen teilweise degradieren und nicht mehr reproduzierbare hohe Solarzelleffizienzen liefern, sollte eine Lösung gefunden werden, die eine verbesserte Lagerstabilität erlaubt. Da die Beschichtung im Labor mittels Rakeln eine schnelle Trocknung des applizierten Films erfordert und PCDTBT:PCBM Aktivschichten bei hohen Temperaturen degradieren, wurde bisher auf das Lösemittel Chloroform zurückgegriffen. Mit einer Siedetemperatur von nur

61°C erlaubt es eine schnelle Trocknung der Aktivschicht bereits bei geringen Substrattemperaturen, ohne zu einer Degradation selbiger zu führen.

Da, wie bereits geschildert, die Aktivschicht bei einer Erhöhung der Substrattemperatur negativ beeinflusst werden kann, wurde auf eine Optimierung des Lösemittels hingearbeitet. Hierzu wurden Mischungen zwischen Chloroform und 33,3% Chlorbenzol sowie Chloroform und 33,3% Dichlorbenzol untersucht und optimiert. Anschließend wurde ein Vergleich der Lagerstabilität der Lösungen durchgeführt. Hierzu wurden die Lösungen für bis zu 45 Tage nach ihrer Herstellung gelagert und in regelmäßigen Zeitabständen Solarzellen hergestellt und charakterisiert. Solarzellen mittels frisch hergestellter Lösung waren nicht möglich, da die Materialien noch nicht komplett in gelöst waren. Eine PCDTBT:PC70BM 1:2 0,6% benötigt knapp eine Woche auf der Rührheizplatte um vollständig in Lösung zu gehen.

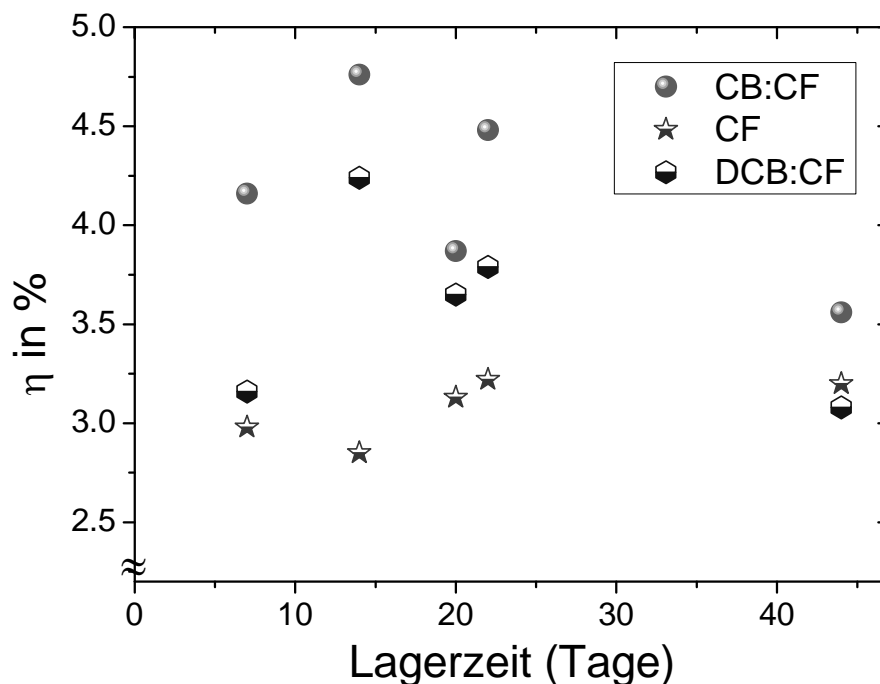


Abbildung 6-15: Solarzelleneffizienz bezogen auf die Lagerzeit unterschiedlicher Lösungen (CF: Chloroform, CB: Chlorbenzol, DCB: Dichlorbenzol) CB und DCB Anteil 33,3%.

In Abbildung 6-15 sind die Solarzelleffizienzen in Abhängigkeit der Lagerzeit unterschiedlicher Lösungen graphisch dargestellt. Abbildung 6-15 und Abbildung 6-16 zeigen deutlich, dass die Mischung aus CB:CF die effizienteste Lagerstabilität bietet, wohingegen eine CF Lösung eine reproduzierbarere Herstellung von Polymersolarzellen, jedoch mit geringeren Effizienzen, liefert.

Die EQE-Messungen für die Solarzellen mit der Mischung CF:CB zeigten, dass die Lagerung zu Vergrößerung in der EQE insbesondere im Bereich 600-700 nm erfolgt.

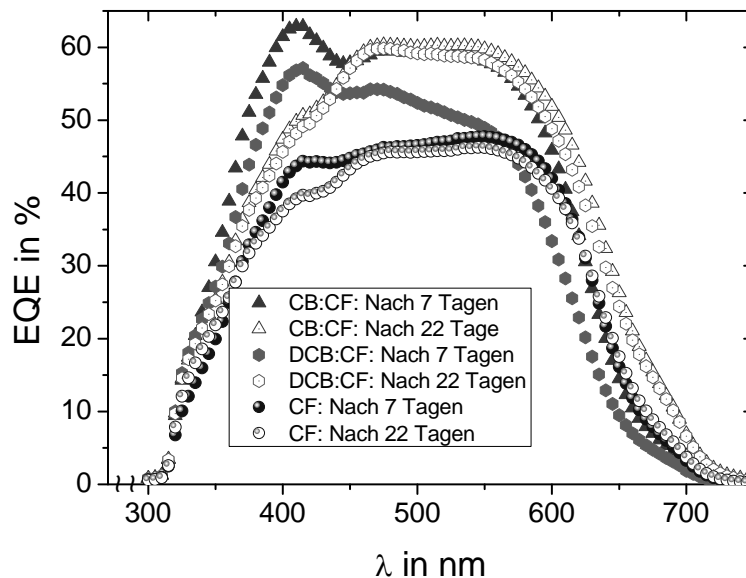


Abbildung 6-16: EQE-Spektren für unterschiedliche Lösungen und Lagerzeiten (CF: Chloroform, CB: Chlorbenzol, DCB: Dichlorbenzol) CB und DCB Anteil 33,3%.

Die Messung der EQE (Abbildung 6-16) zeigt die kleinere Elektronen-Ausbeute für die Schichten, die aus Chloroform-Lösungen hergestellt wurden. Für die Mischung aus Dichlorbenzol und Chloroform ist eine Verbesserung der EQE zu erkennen, insbesondere im Bereich 400 nm bis zu 700 nm. Die höhere Kurzschlussstromdichte erklärt somit auch die höhere Effizienz der Solarzellen, die aus CB:CF Lösung hergestellt wurden.

6.4. Diskussion zur reproduzierbaren Prozessierung

In diesem Kapitel wurden die optimalen Beschichtungs- und Herstellungsparameter sowie die Homogenität der Beschichtung für die PEDOT:PSS HTL-Schicht (engl.: hole transport layer) und die beiden Aktivmaterialien P3HT:PCBM und PCDTBT:PC₇₀BM auf ITO-Konzepten ermittelt, um diese optimalen Parameter in der ITO-freien Polymer-Solarzell-Prozessierung und Aufskalierung zu verwenden und anschließend auf die Rolle-zu-Rolle umzusetzen.

Zuerst wurde die Beschichtung von PEDOT:PSS und PH1000 optimiert und weiterentwickelt, sodass sie für die Rolle-zu-Rolle leicht verwendet werden kann. Dies erfolgte durch Beschichtung der Substrate und Verbesserung der Benetzung durch Nutzung von Additiven, ohne die Substrate zuvor behandeln zu müssen. Bei dieser Optimierung wurde eine maximale

Effizienz der Polymersolarzellen auf ITO-Glas mit dem aktiven Material P3HT:PCBM bis 4,5% und knapp 70% Füllfaktor mit homogener Beschichtung und auf ITO-PET flexiblen Substraten bis etwa 2,4% mit homogener Beschichtung erreicht.

Mit dem neuen aktiven Material PCDTBT:PC₇₀BM wurden die Effizienzen bis etwa 4,5% gesteigert. Dabei wurde eine homogene effiziente Beschichtung bei einer Schichtdicke bis circa 200 nm erfolgreich umgesetzt.

Die Homogenität der Beschichtung wurde für beide Materialsysteme mittels Rakeltechnik erfolgreich appliziert. Somit ist die Rakeltechnik sehr gut für die Aufskalierung und Herstellung von Polymersolarmodulen geeignet und auf die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung übertragbar.

7. Semitransparente Elektroden für flexible Polymersolarzellen

In diesem Kapitel werden die Probleme Kosten und Stabilität der Solarzellen untersucht und optimiert. Zu erst wird versucht die Kosten durch Ersetzen der teuren ITO Elektrode durch eine hochleitfähige Formulierung eines PEDOT:PSS (PH1000) zu verringern. Anschließend wird die Stabilität der flexiblen Polymersolarzellen untersucht und die Lebensdauer flexibler Polymersolarzellen durch Nutzung von Barriere Folien und Versiegelung deutlich verlängert.

7.1. Semitransparente Elektroden

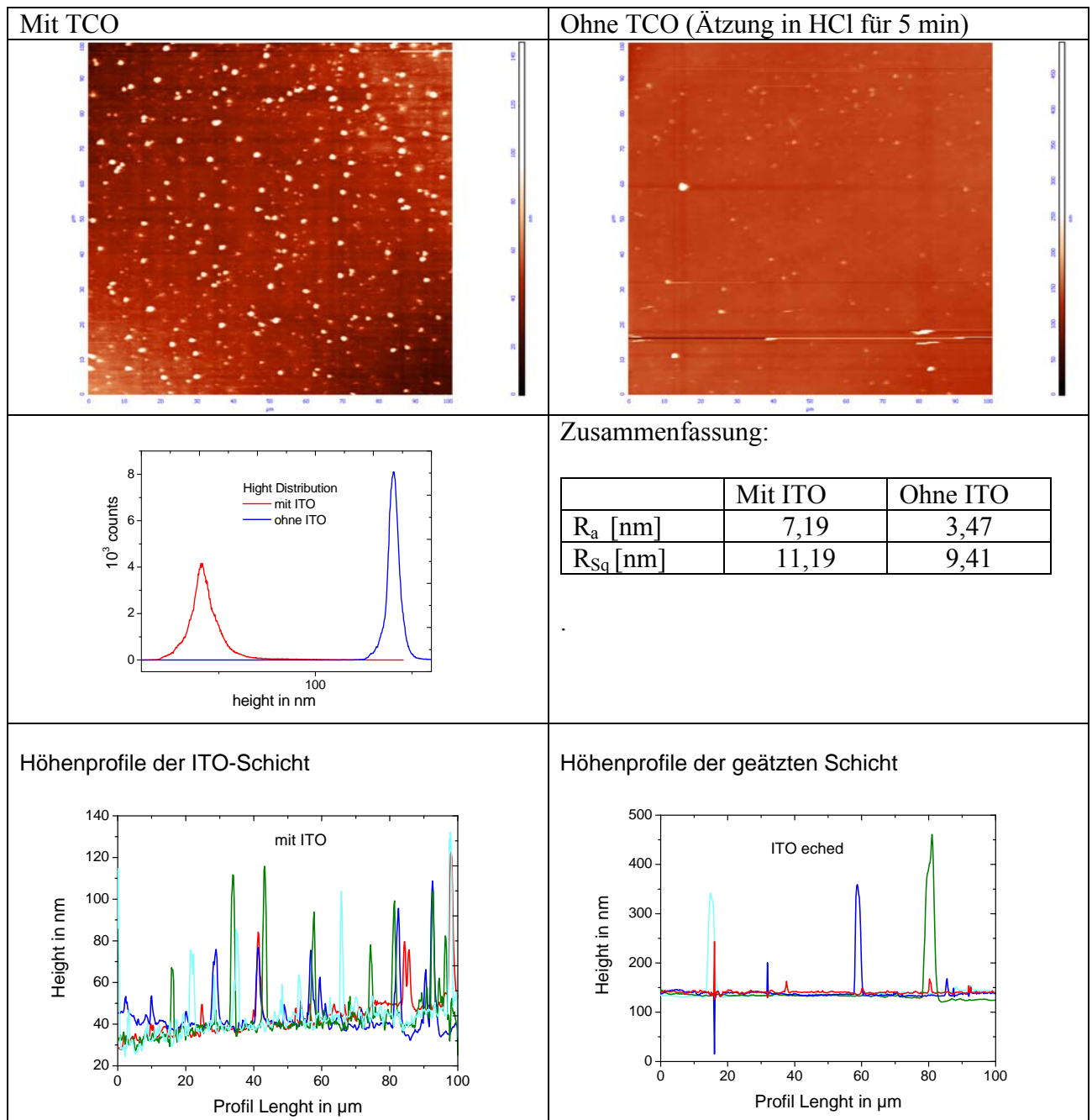
In dieser Arbeit wurden folgende semitransparente Substrat-Elektroden-Kombinationen untersucht: ITO-Glas, ITO-PET, PH1000-Glas, PH1000-PET und PH1000-Ag Gitter-PET (PolyTC)

ITO:

Indiumzinnoxid (engl. Indium tin oxide (ITO)); dieses Metalloxid ist als semitransparente Elektrode für die organischen Solarzellen aufgrund seines guten Kompromisses aus Transmission und Leitfähigkeit sehr gut geeignet. Jedoch sind seine Herstellungskosten (Vakuum Prozessierung) und Materialkosten zu hoch [17]. Die ITO-Schichten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurden auf Glas-Substraten (mit einem Flächenwiderstand von 10-12 Ohm/Quadrat) oder auf flexiblen Substraten (mit einem Flächenwiderstand von 50-60 Ohm/Quadrat) gesputtert und wurden kommerziell bezogen [17].

In der Tabelle 7-1 werden die Defekte der ITO-Schichten auf dem flexiblen Substrat PET deutlich gezeigt und es konnten Spitzen auf dem ITO von etwa 120 nm Höhe nachgewiesen werden. Deswegen sollte ITO ersetzt werden, da die hohen Kosten und die schlechte Schichtqualität (viele Defekte) von ITO auf flexiblen Substraten viele Nachteile birgt.

Tabelle 7-1: AFM-Aufnahmen und Spitzenverteilung sowie die Rauigkeit und Höhenprofile von ITO-PET im Vergleich zu PET-Folien ohne ITO (ITO wurde wegätzt)



PH1000:

PH1000 ist ein hoch leitfähiges PEDOT:PSS, welches mit Ethylen-Glykol formuliert wurde, um die Leitfähigkeit zu verbessern [22]. Seine Flächenleitfähigkeit hängt proportional von der Schichtdicke ab. Im Gegensatz dazu ist seine Transmission umgekehrt proportional zu der Schichtdicke abhängig. Diese semitransparente Elektrode wurde in dieser Arbeit im Labor mittels Schleuder- und Rakeltechnik reproduzierbar prozessiert. Die am besten für Solarzellen geeignete PH1000-Schicht war etwa 200 nm dick und besaß einen Flächenwiderstand $60 \Omega/\square$.

PH1000-Schichten wurden auf PET und auf PolyTC sowie auf PET-Folie mit Barriere-Schicht untersucht. Die Stabilitätsuntersuchungen von Polymersolarzellen auf PH1000-Basis wurden mit Versiegelung und Beschichtung von TiO_x als ETL (engl. electron transport layer) durchgeführt.

PH1000 mit Silbergitter:

Die Silbergitter [29, 38] dienten dazu, dass die Flächenleitfähigkeit von PH1000 (Flächenwiderstand bis 24 Ohm/Quadrat) verbessert wurde und seine Transmission aufgrund dünnerer PH1000-Schichten besser werden kann. In dieser Arbeit wurden aufgedruckte Silber-Gitter (PolyTC) auf flexiblen Substraten, etwa 40 μm PET-Folie, untersucht.

Die dünnere flexible Folie hat die Herstellung und Strukturierung von Polymersolarzellen auf PolyTC insbesondere beim Rakeln sowie bei der Strukturierung des Silbergitters erschwert.

7.2. Einleitung zu ITO-freien Polymersolarzellen

Nach einer reproduzierbaren Prozessierung des hochleitfähigen, mit Ethylen-Glykol formulierten PEDOT:PSS (PH1000), wurde in dieser Arbeit der Einfluss der PH1000-Schichtdicke auf den Flächenwiderstand sowie die Transmission untersucht. Der Substrateinfluss (mit und ohne Silbergitter) auf die Solarzellenparameter der beschichteten flexiblen Substrate wurde ebenfalls untersucht. Um höhere Effizienzen zu erreichen, wurde die aktive Schicht PCDTBT:PC₇₀BM verwendet. Der Einfluss der Solarzellenfläche auf die Solarzellenparameter wurde am System P3HT:PCBM untersucht und ermittelt.

Mit Verwendung eines Silbergitters auf flexiblen Substraten konnte der Flächenwiderstand verringert und die Leitfähigkeit erhöht werden. Dies führt zu einer Minimierung der Joule'schen Verluste und in diesem Fall erhöhten Solarzellenleistungen. Die einfache Beschichtungsmöglichkeit und Strukturierung von PH1000 macht die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung [142] und Strukturierung sehr einfach. Die Prozessierung von Polymersolarzellen auf ITO-freien Substraten, insbesondere auf Barriere-Folien, könnte zu längerer Lebensdauer der Solarzellen führen.

7.3. Reproduzierbare und homogene Herstellung von PH1000-Schichten und deren Charakterisierung

Die PH1000-Schichten wurden mit Hilfe eines Filmaufziehgerätes (Rakel) optimiert. Die PH1000-Lösung wurde mit 5% Ethylen-Glykol und 0,05% TritonX100 formuliert, um zum einen die Lösung an die Oberflächenspannung der Substrate anzupassen und zum anderen die

Leitfähigkeit des PH1000 durch Formulierung mit Ethylen-Glykol zu erhöhen [31].

Die optische Untersuchung der PH1000-Schichten (Transmission und Reflexion) wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt. Die Flächenwiderstände wurden mittels Vier-Spitzen-Methode bestimmt.

Die hergestellten Polymersolarzellen wurden mittels Strom-Spannungs-Messung (Keithley 2400 Source-Measure-Unit) unter AM1,5-Beleuchtung (Solar Simulator Solartest von Atlas Material Testing Technology GMBH) charakterisiert. Die Polymersolarzellen wurden weiter durch dunkle Lock-in-Thermografie (DLIT) charakterisiert.

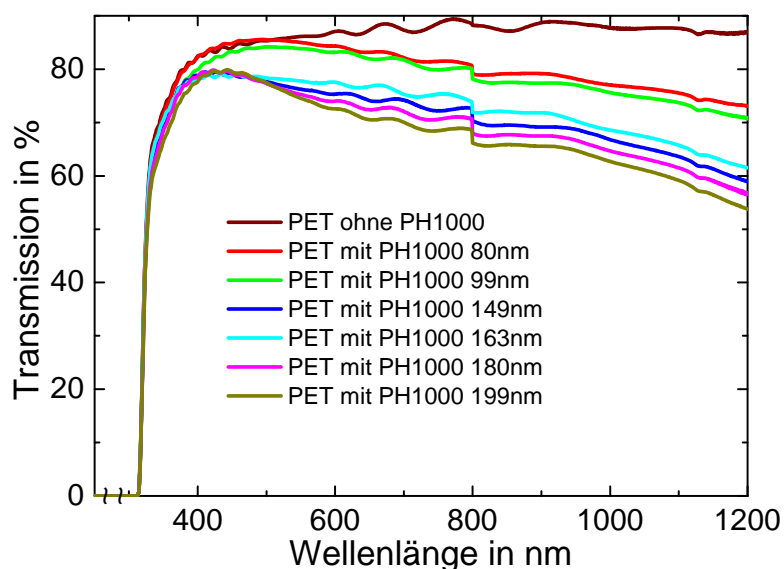


Abbildung 7-1: Transmission-Spektren unterschiedlicher PH1000-Schichtdicken auf PET-Folie vom Typ Melinex 504

Die PH1000-Schichtdicke wurde durch Variation der Rakel-Geschwindigkeit und Applikatorhöhe sowie der Substrattemperatur zwischen 80 nm und 250 nm Schichtdicke variiert.

In Abbildung 7-1 ist deutlich die starke Abhängigkeit zwischen der Transmission und der PH000 Schichtdicke zu sehen. Anschließend wurde für jede Schichtdicke der Flächenwiderstand ermittelt, (siehe Abbildung 7-2). Durch den Fit wurde gezeigt, dass der spezifische Flächenwiderstand von PH1000 rund $14,95 \Omega \cdot \mu\text{m}$ beträgt. Ein Flächenwiderstand kleiner $50 \Omega/\square$, vergleichbar zu ITO auf PET, konnte bei einer PH1000-Schichtdicke von 250 nm erzielt werden.

Die beste PH1000-Schichthomogenität konnte mittels doppelter Rakel-Beschichtung von PH1000 erzielt werden oder durch Strömung der PH1000-Lösung auf dem Substrat während die Rakelbeschichtung stattfand (um die Flüssigkeitsmenge unter die Beschichtungskante konstant zu halten, und Schichtdickenvariation zu verhindern). Mit dieser Technik konnten im Labormaßstab 30 cm x 20 cm große Substrate homogen beschichtet werden.

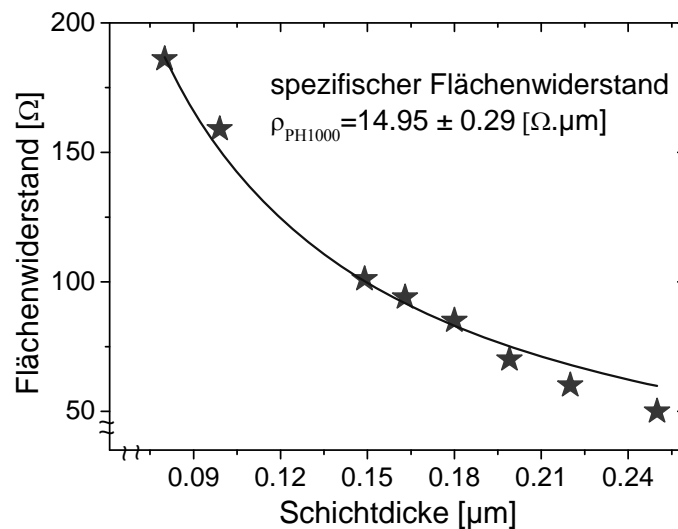


Abbildung 7-2: Zusammenhang zwischen dem PH1000-Flächenwiderstand und der PH1000-Schichtdicke.

Die elektrische Kontaktierung der PH1000-Schicht mittels Aluminium zeigt hohe spezifische Kontaktwiderstände $>10^5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und ist daher schlecht geeignet für die Ankontaktierung in organischen Solarzellen. Abhilfe konnte mittels Zwischenkontakten wie Silber oder Gold geschaffen werden.

Tabelle 7-2 zeigt die spezifische Kontaktwiderstandsmessung von Aluminium-PH1000 auf flexiblen und Glas-Substraten mit und ohne Zwischenkontakt, die Verbesserung in der elektrischen Kontaktierung lag bei dem etwa 10^5 -Fachen.

Tabelle 7-2: Spezifische Kontaktwiderstandsmessung

Substrat	Spezifischer Kontaktwiderstand [$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$]
Glas mit Zwischenkontakt Ag	62 ± 8
PET-Folie	$(44.2 \pm 5) \times 10^5$
PET-Folie mit Zwischenkontakt Ag	114 ± 5
ITO-PET	17 ± 1

7.4. Herstellung von ITO-freien Polymersolarzellen

7.4.1. Aufbau und Kontaktierungsmöglichkeiten

Die ITO-Substrate wurden zuerst mit PEDOT:PSS (circa 100 nm Schichtdicke) und die ITO-freien Substrate mit PH1000 (200 nm Schichtdicke) mittels Filmaufziehgerät (Rakel) bei einer Rakeltemperatur von 70 °C beschichtet. Danach wurden die PEDOT:PSS und die PH1000-Schichten auf einer Heizplatte bei 150°C für 30 Minuten ausgeheizt. Anschließend wurden die PEDOT:PSS- und PH1000-Schichten mit den aktiven Schichten (PCDTBT:PC₇₀BM oder P3HT:PCBM) bei einer Substrattemperatur von 50°C und einer Rakelgeschwindigkeit von 2,5-10 mm/Sekunde beschichtet. Die PCDTBT:PC₇₀BM Aktiv-Schichten wurden zudem mit einer TiO_x-Schicht [96] (15 nm Schichtdicke) als Exzitonen und Löcher-Barriere bei einer Rakeltemperatur von 50°C bis zu 60°C beschichtet. Es handelt sich hierbei um eine Sol-Gel-Prozessierung, bei der ein metallorganischer Precursor durch Wasserkontakt in TiO_x umgewandelt wird. Die gerakelten TiO_x-Precursorschichten wurden daher nach dem Aufbringen in normaler Umgebungsluft für etwa halbe Stunde umgewandelt. Die Aluminium-Rückelektrode (circa 200 nm) wurde in der Bedampfungsanlage PVD-Edwards306 Auto aufgedampft. Die P3HT:PCBM-Solarzellen wurden nach der Aluminium-Bedampfung direkt in die Golve-Box gebracht und bei 150°C für 5 Minuten getempert [105].

Die hergestellten Polymersolarzellen haben ohne Nutzung von Zwischenkontakt aufgrund höherer Kontaktwiderstände sehr schlecht funktioniert; da PH1000 in Wasser dispergiert war, degradierte die Aluminium-Schicht an der Kontaktgrenzfläche PH1000-Aluminium und es bildete sich so eine isolierende Schicht von Al₂O₃ [143]. Diese Schicht verhindert den Ladungstransport aus der Solarzelle und führt so zu einer erheblichen Reduktion des Wirkungsgrades. Die hergestellte Polymersolarzellen mit Zwischenkontakten wie Gold oder Silber-Lack (siehe Tabelle 7-3) haben hingegen sehr gut funktioniert, da Silber oder Gold die Oxidation der Aluminium-Schicht verhindert haben.

Bei dieser Untersuchung wurde als Aktivschicht P3HT:PCBM (P3HT: Merk Material SP001) 2:1 1,8 wt.-% in CB-Lösung verwendet, die Solarzellen wurden nach Aluminium-Bedampfung bei 150 °C für 5 Minuten getempert. Für dieses Materialsystem wurde eine Solarzelleneffizienz von 2,2% auf ITO-freien Glassubstraten und 3% auf ITO-Glas-Substrat erreicht (siehe Tabelle 7-4)

Tabelle 7-3: P3HT:PCBM-Polymersolarzellenparameter für die Verwendung von unterschiedlichen Zwischenkontakten zwischen Aluminium und PH1000

Zwischenkontakt	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	R_S (Ω)	R_P (Ω)
Au	5.383	643	42.53	1.47	58.8	1003
Al	0.008	67	32.1	0.00017	3751.8	17057
Ag	4.204	630	41.17	1.09	66.6	1163
Ag EE1	4.131	543	34.36	0.77	118.1	677
Ag EE2	4.029	642	44.16	1.14	57.6	1455
Ag EE3	0.2	540	14.67	0.02	1647	2645
Ag EE4	3.064	506	27.61	0.43	152.8	471

Wobei:

EE1: DUPONT_PV410_TKP084// Batchnummer: D13553709

EE2: Nanomas Nanosilver Ink 25% in Cylohexane// Batchnummer: NTS05CH25

EE3: SunTronic_U5603// Batchnummer: 2MSNDA03E7

EE4: SilverPolymer// Batchnummer: S030_124765

Bei EE2 kann die Aktivschicht nicht strukturiert werden, weil dieses Leitsilber EE2 durch die Aktivschicht sehr gut diffundiert und zu einer sehr guten Kontaktierung des Aluminium mit der PH1000-Schicht führt.

Tabelle 7-4: beste Solarzellenparameter auf ITO und ITO-freien Glassubstraten

Substrat	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	R_S (Ω)	R_P (Ω)	Zwischenkontakt
ITO-Glas	8,91	620	54	2.98	9.8	210.01	kein
PH1000-Glas	7,702	602	47,39	2,20	36,7	746	Ag

7.4.2. **Polymersolarzellen auf drei unterschiedlichen semitransparenten Substraten**

Hierfür wurden drei unterschiedliche Substrate untersucht:

- 1 - ITO-PET Southwall
- 2 - PET Melinex 504
- 3 - PET mit Silber Gitter PolyTC

Zuerst wurden die optischen und elektrischen Eigenschaften der verwendeten Substrate untersucht. Anschließend wurden Solarzellen auf den drei unterschiedlichen semitransparenten Substraten hergestellt und charakterisiert. Danach wurde der Vergleich zwischen den drei untersuchten Substraten mit Beschichtung von TiO_x zwischen der Aktiv-Schicht und der Aluminiumelektrode wiederholt, um die Stabilität der unterschiedlichen Solarzellen auf unterschiedlichen Substraten experimentell zu prüfen, da TiO_x eine sehr gute Stabilität der Rückelektroden bietet [144]. Anschließend wurde der Einfluss der Aktivfläche auf die Solarzellenparameter am System P3HT:PCBM untersucht.

Nur die ITO-PET-Substrate waren mit PEDOT:PSS beschichtet, für die ITO-freien Ansätze wurden die Substrate mit dem mit 5% Ethylenglykol formuliertem PH1000 beschichtet. Für die drei unterschiedlichen Substrate wurden zwei unterschiedliche Aufbauten der Solarzellen mit und ohne TiO_x getestet.

Aufbau 1: Substrat mit PEDOT:PSS oder PH1000/PCDTBT:PC₇₀BM/Aluminium

Aufbau 2: Substrat mit PEDOT:PSS oder PH1000/PCDTBT:PC₇₀BM/ TiO_x /Aluminium

7.4.2.1. Optische und elektrische Eigenschaften

Die Tabelle 7-5 stellt die Vorteile und die Nachteile der einzelnen verwendeten semitransparenten Substrat-Elektroden-Kombinationen zusammen. Die Abbildung 7-3 zeigt die zwei Varianten der verwendeten gedruckten Silbergitter auf die PET Folie.

Tabelle 7-5: Zusammenstellung der Vorteile und Nachteile der drei verwendeten semitransparenten Substrat-Elektroden-Kombinationen.

	Vorteile	Nachteile
PolyTC-PH1000	<ol style="list-style-type: none"> 1. hoch Transparent 2. hoch Leitfähig 3. hohe OPV Stabilität (keine Degradation wie bei ITO) 4. potentiell geringe Kosten / billig 	<ol style="list-style-type: none"> 1. kratzempfindlich 2. Gitter-Strukturierung
PET-PH1000	<ol style="list-style-type: none"> 1. sehr hohe Transmission 2. leichte Bearbeitung 3. hohe OPV-Stabilität 4. sehr geringe Kosten 	<ol style="list-style-type: none"> 1. bei vergleichbarer Leitfähigkeit schlechtere Transmission als anderen Elektroden 2. Kontaktierung der Rückelektrode nicht mit Aluminium möglich
PET-ITO- PEDOT:PSS	<ol style="list-style-type: none"> 1. leichte Bearbeitung 2. hoch Leitfähig 3. teuer 	<ol style="list-style-type: none"> 1. geringe OPV-Stabilität (ITO-Degradation) 2. ITO-Strukturierung 3. schlechte Transmission

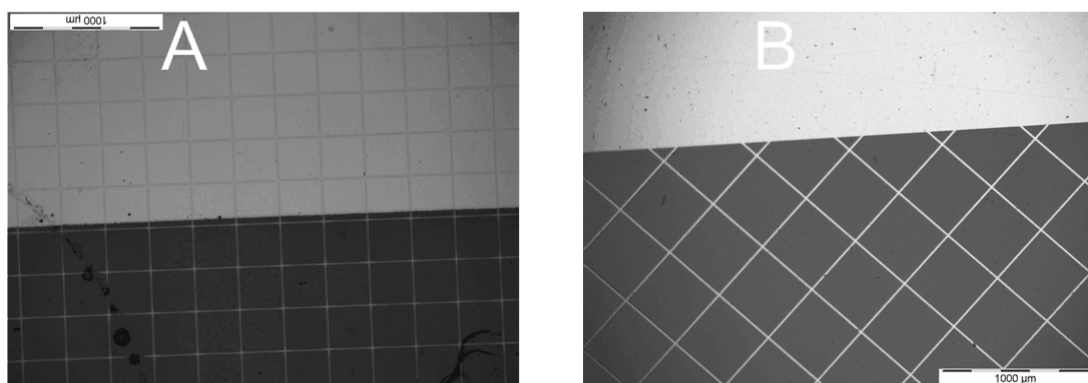


Abbildung 7-3: Mikroskopaufnahmen der beiden verwendeten semitransparente Substrate mit aufgedrucktem Silbergitter (PolyTC)

Die Probe A war sehr schlecht geeignet für die Prozessierung von Polymersolarzellen aufgrund vieler Höhendefekte (ungleichmäßige Profilhöhe der Gitter mit Höheren Spitzen mehr als 150 nm) im Silbergitter, welche zu Kurzschlüssen führten. Das Gitter verhinderte zudem zum Teil die Beschichtung mit PH1000.

Die Abbildung 7-4 zeigt deutlich die schlechte Transmission für die getesteten ITO-PET-Substrate, im Vergleich zu der höheren Transmission für die ITO-freien Substrate PET-PH1000; im Fall des PolyTC-Substrates ist von etwa 10% Transmissionsverlust aufgrund der Abdeckung durch das Silbergitter und 10% Verlust aufgrund PET-Transmission auszugehen. Im direkten Vergleich zwischen PolyTC-PH1000- und PET-PH1000-Substrat ist im OPV-relevanten Bereich zwischen 500 nm bis zu 900 nm Wellenlänge (Absorptionsmaxima vieler Polymere) die bessere Transparenz des PolyTC-Substrates zu erkennen.

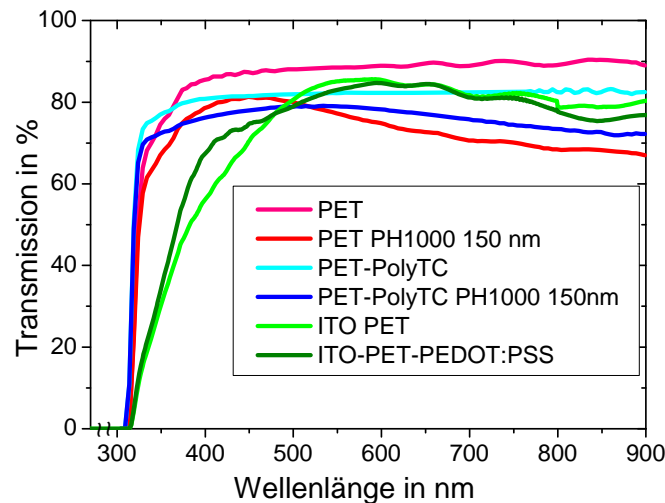


Abbildung 7-4: Transmission unterschiedlicher semitransparenter Elektroden auf flexiblen Substraten

In Tabelle 7-6 ist deutlich zu sehen, dass der Flächenwiderstand bei PolyTC-PH1000 mit $40\Omega/\square$ viel kleiner als bei PET-PH1000 mit derselben PH1000-Schichtdicke ist. Dies zeigt klar die Vorteile der Verwendung eines Metallgitters zur Erhöhung der Flächenleitfähigkeit.

Tabelle 7-6: Flächenwiderstand für drei unterschiedliche semitransparente Substrate mit unterschiedlichen PH1000-Schichtdicken:

PH1000 Schichtdicke.....→	120 nm	150 nm	250 nm
PolyTC	50 Ω/\square	40 Ω/\square	24 Ω/\square
PET	120 Ω/\square	100 Ω/\square	50 Ω/\square
ITO-PET (150 nm ITO)	60 Ω/\square		

7.4.2.2. Polymersolarzellen ohne Zwischenschicht

Die ausgewerteten PCDTBT:PC₇₀BM-Polymersolarzellenparameter sind in Tabelle 7-7 Tabelle 6 aufgelistet und zeigen deutlich, dass die Solarzellen auf PolyTC-Substrat bessere Solarzellenparameter als die Solarzellen auf PET-PH1000-Substrat liefern. Die Vorteile in Transmission und Leitfähigkeit spiegeln sich hierbei deutlich in den Solarzellenparametern wider. Die auf PolyTC-Substrat erzielte Effizienz war in etwa gleich der von Solarzellen auf ITO-PET-Substrat. Da das verwendete PolyTC-Substrat mit 40 µm Schichtdicke sehr dünn war, war die Beschichtung mit der aktiven Schicht sehr schwierig und nicht optimal, da die Folie stark wellig war, was zu unterschiedliche Aktivschichtdicken beim Rakeln führte.

Die bessere Leitfähigkeit bei PolyTC führt zu einem kleinen seriellen Widerstand von nur 3,7 Ohm, einem relativ hohem Füllfaktor von 46,5% und sehr guter Effizienz von 3,36% (siehe Tabelle 7-7).

Tabelle 7-7: Polymersolarzellenparameter für die drei unterschiedlichen semitransparenten Substrate mit dem Aufbau Substrat/PCDTBT:PC₇₀BM/Aluminium:

Substrat	J _{SC} (mAcm ⁻²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	R _S (Ω)	R _P (Ω)
ITO PET	9,476	862	42,5	3,47	16,1	307
PET/PH1000	7,316	875	40,2	2,57	17,3	297
PolyIC	8.858	816	46.49	3.36	3.7	256

Abbildung 7-5 zeigt anschaulich, dass die Vorteile von Silbergitter insbesondere bei den seriellen Widerständen und der Stromdichte aufgrund besserer Transmission im Vergleich zu ITO-freien Solarzellen ohne Silbergitter liegen, weil bei Verwendung von Silbergitter der Flächenwiderstand sehr klein für dünne PH1000 Schichten ist. Bei PH1000 ohne Silbergitter müssen die Schichten erheblich dicker sein, um den Flächenwiderstand gering zu halten.

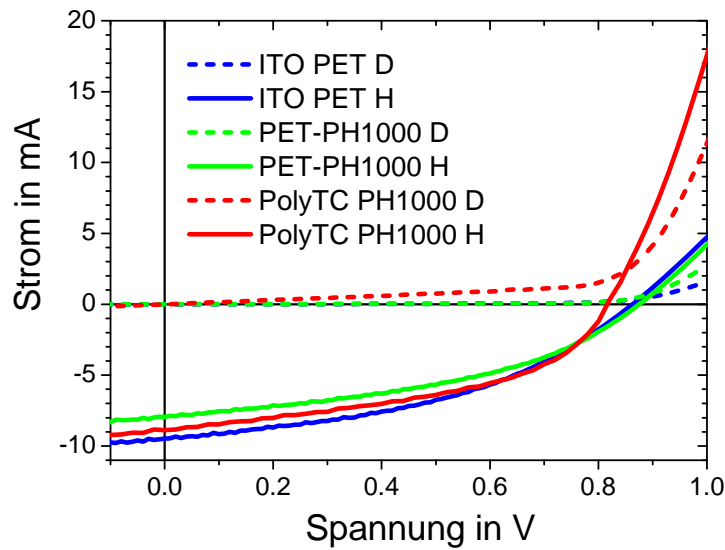


Abbildung 7-5: IV-Kennlinien auf unterschiedlichen semitransparenten Substraten mit dem Aufbau Substrat/PCDTBT:PC₇₀BM/Aluminium:ohne TiO_x unter Beleuchtung mit AM1.5 (H) und ohne Beleuchtung (D)

7.4.2.3. Polymersolarzellen mit TiO_x-Schicht

Die TiO_x-Schichten sollten die Degradation der flexiblen Solarzellen mit dem PCDTBT:PC₇₀BM-Aktivmaterial verhindern oder zumindest minimieren, und den Ladungstransport sowie die Leerlaufspannung (Austrittsarbeit TiO_x: 3,9 eV, Aluminium: 4,28 eV) verbessern [101, 103, 145, 146].

Es wurde ein Maximum von etwa 4,5% Solarzelleneffizienz auf ITO-PET und 3,75% Solarzelleneffizienz auf PolyTC erreicht. Die Solarzellen auf PolyTC erreichten aufgrund des geringeren Flächenwiderstandes etwa 0,75% mehr Effizienz im Vergleich zu den Solarzellen auf PET-PH1000 (Abbildung 7-6).

Tabelle 7-8: Polymersolarzellenparameter für die drei unterschiedlichen semitransparenten Substrate mit dem Materialsystem PCDTBT:PC₇₀BM und mit TiO_x als ETL:

Substrat	J _{sc} (mAcm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _p (Ω)
ITO-PET	10,8	852	48,66	4,5	8,9	363
PET/PH1000	7,923	874	42,33	2,93	17,3	297
PolyTC/PH1000	9,2	836	48,74	3,75	11,7	474

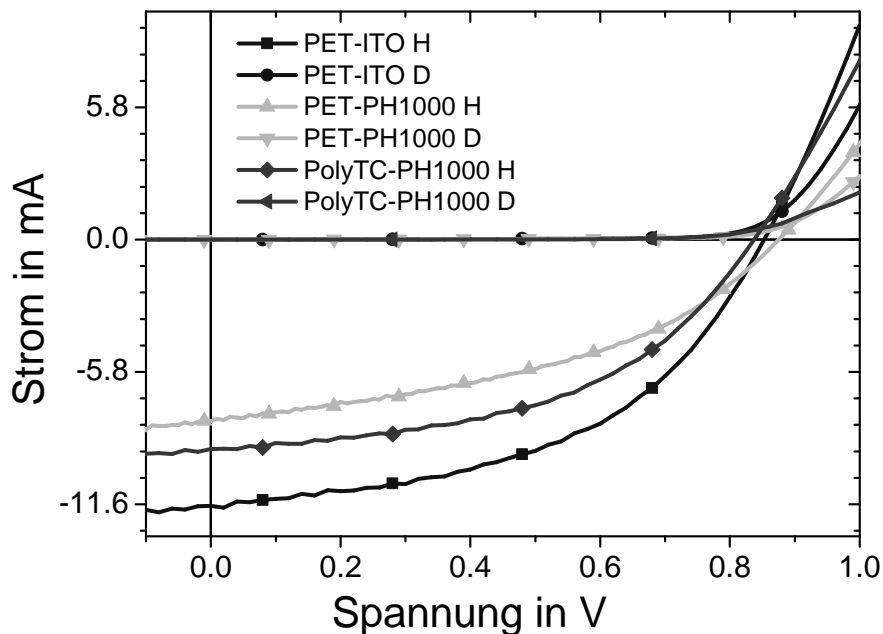


Abbildung 7-6: IV-Kennlinien auf unterschiedlichen semitransparenten Substraten mit TiO_x als ETL auf der Aktivschicht

Die beste Stromdichte hatten die Solarzellen auf ITO-PET, weil die Schichtdicke für ITO-PET auf etwa 200 nm optimiert wurde. Die Schichtdicke ändert sich beim Rakeln bei der Beschichtung auf unterschiedlich dicken Substraten. Da die PolyTC-Substrate sich vom Rand nach oben wellen, konnte die Beschichtung von PCDTBT:PC₇₀BM nicht optimal durchgeführt werden.

Die maximale Effizienz für ITO-PET lag bei 4,5%, da die Schichtdicke der Aktivschicht auf dieses Materialsystem auf etwa 200 nm optimiert wurde, was in der Literatur eine Solarzelleffizienz von etwa 5% auf ITO-Glas ergeben hat [103].

Um der Unterschied in der Effizienzen und Defekte in der Beschichtung besser verstehen zu können, wurden hierfür DLIT-Messungen für die drei unterschiedlichen Solarzellen durchgeführt.

Es ist sehr deutlich in der DLIT-Messung zu sehen (Abbildung 7-7), dass die gute Leitfähigkeit im PolyTC-Substrat zu einer homogenen Verteilung der Stromdichte (sichtbar in Form von abgestrahlter Wärme) führte, und es ist außerdem die inhomogene Funktion der Solarzelle auf PET-PH1000 aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der PH1000-Schicht auf PET-Folie bei 1 cm² Solarzellenfläche zu erkennen.

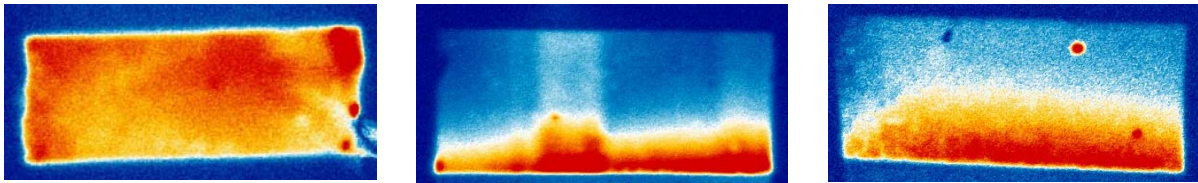


Abbildung 7-7: DLIT-Messung für flexible Polymersolarzellen: links: auf PolyTC, Mitte: auf ITO-PET, rechts: auf PH1000-PET

7.4.2.4. Einfluss der Solarzellenfläche

In dieser Untersuchung wurde die Aktivschicht P3HT:PCBM (P3HT Typ P200 von BASF) 2:1 2,4 wt.-% in CF-Lösung verwendet und die Schichten mittels Rakelbeschichtung aufgebracht.

Der Flächenwiderstand des hochleitfähigen PH1000 spielt eine große Rolle in den Solarzellenparametern [23]. Wird die Solarzellenfläche variiert, ändert sich auch der serielle Widerstand sowie der Parallelwiderstand der Solarzellen, was zu einer Änderung der Solarzellenleistung führt [41, 57].

In Abbildung 7-8 und Tabelle 7-9 ist deutlich zu erkennen, dass die Solarzellen mit der kleinsten Fläche von 9 mm² die besten Solarzellenparameter aufweist: Es wurden der maximale Füllfaktor von 58,4%, die höchste Stromdichte von 11,4 mA/cm² sowie die maximale Solarzelleneffizienz mit 3,77% für die kleinste Solarzelle mit der Fläche von 9 mm² erreicht. Etwa die gleiche Effizienz wurde auf ITO-Glas-Substraten mit denselben aktiven Materialien erreicht (siehe Tabelle 7-9 und Abbildung 7-8). In der Tabelle ist deutlich zu sehen, dass der Füllfaktor und die Effizienz sehr stark von der Fläche der Solarzellen abhängig sind, wenn die Solarzellenfläche größer wird, werden die Parameter schlechter.

In der Literatur wurde gezeigt, dass von den Solarzellenparametern insbesondere der Parallelwiderstand sowie der Füllfaktor eine sehr starke Abhängigkeit von der Solarzellenfläche aufweisen [41, 57]. Der Parallelwiderstand verkleinert sich bei Vergrößerung der Solarzellenfläche, dadurch verschiebt sich der Punkt der maximalen Leistung, was zu geringeren Effizienzen führen kann. Es wurde bereits publiziert [41, 57], dass der Parallelwiderstand sich mit der Solarzellenfläche stark ändert: Für P3HT:PCBM-Aktivmaterial betrug der spezifische Parallelwiderstand etwa 1000 Ohm/cm². Diese Abhängigkeit führt zu einer Änderung des Füllfaktors und der Solarzelleneffizienzen bei einer Änderung der Solarzellenfläche.

Tabelle 7-9: Solarzellenparameter der P3HT:PCBM-Solarzellen auf mit PH1000 beschichtete PET-Folie in Abhängigkeit von der Solarzellenfläche

Solarzellenfläche in cm ²	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	R _S (Ω)	R _P (Ω)
0.09	11.4	567	58.37	3.77	32.8	6153
1	8.55	560	53.04	2.54	4.6	658
4.25	10,1	532	28,37	1,5	11,5	46,5

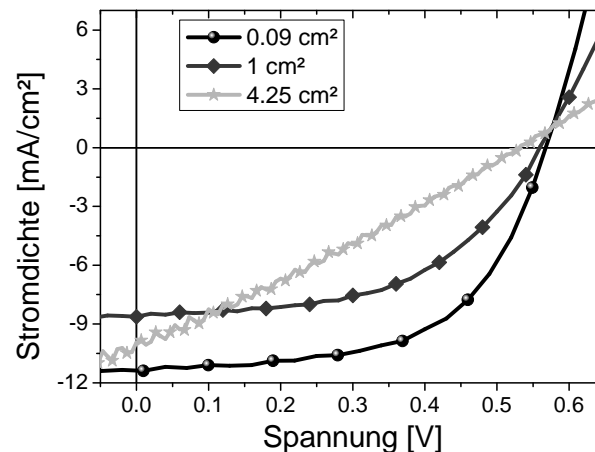


Abbildung 7-8: IV-Kennlinien für Polymersolarzellen mit unterschiedlichen Flächen auf PH1000-PET Substraten

7.5. Diskussion zu semitransparenten Elektroden

In diesem Teil der Arbeit wurde deutlich gezeigt, dass PH1000 ein sehr guter Ersatz für das teure ITO in flexiblen Polymersolarzellen, insbesondere auf PolyTC-Substraten, darstellt. Der Flächenwiderstand hängt stark von der PH1000-Schichtdicke ab und kann durch Verwendung eines Silbergitters stark verringert werden, ohne die Transmission negativ zu beeinflussen. Bei einer PH1000-Schichtdicke von 200 nm wurden etwa $24\Omega/\square$ Flächenwiderstand auf PolyTC-Substraten ermittelt.

Die homogene Beschichtung im Labor von PH1000 wurde erfolgreich durch Strömung von PH1000-Lösung auf den Rakel erreicht, während die PH1000-Rakelbeschichtung stattfand, um eine vermeidbare Minimierung der getragenen Lösemittelmenge auf dem Substrat zu verhindern.

Die IV-Charakterisierung zeigt, dass es möglich ist hohe Effizienzen von bis zu 3,77% auf ITO-freien Substraten zu erreichen.

8. Stabilität von ITO-basierten und ITO-freien flexiblen Polymersolarzellen

In dieser Untersuchung wurde die Langzeitstabilität der Solarzelleneffizienz für versiegelte flexible Polymersolarzellen [44, 147-149] auf ITO-basierten und ITO-freien (PET-Folie und PET-Barriere-Folie (FEP-POLO-Folie)) Substraten untersucht. Die ITO-freien Substrate wurden mit hoch leitfähigem PEDOT:PSS (PH1000 formuliert mit 5% Ethylenglykol und 1% TritonX 100) beschichtet. Die ITO-PET-Substrate wurden mit PEDOT:PSS mit einer Schichtdicke von etwa 100 nm mittels Rakeln beschichtet. Als Aktiv-Schicht wurde PCDTBT:PC₇₀BM 1:2 aus einer 0,9 wt.-% CB:CF Lösung aufgebracht. Zuerst wurde der Einfluss einer zusätzlichen TiO_x-Beschichtung auf die Aktivschicht mittels IV-, DLIT- und ELI-Charakterisierung und Lebensdauermessungen untersucht. Anschließend wurde der Einfluss der Versiegelungsart durch Versiegelung mit Glas- oder PET-Substraten in Verbindung mit UV-Kleber untersucht.

8.1. Stabilität unversiegelter Polymersolarzellen

Hierbei wurde der Aufbau der Solarzellen wie folgend verwendet: Substrat/PCDTBT:PC₇₀BM (1:2 0,6wt.-% in CB:CF)/TiO_x/Aluminium

Die Substrate sind mit der semitransparenten Elektrode und und einer Löchertransportschicht versehen: (1-PET/PH1000; 2-PET/Barriere/PH1000; 3-Barriere/PET/PH1000; 4-PET/ITO/PEDOT:PSS; 5-Glas/ ITO /PEDOT:PSS)

Die ITO-basierten semitransparenten Substrate wurden mit PEDOT:PSS und die ITO-freien Substrate mit PH1000 mit Hilfe eines Filmaufziehgerätes beschichtet. Nach Ausheizen der PEDOT:PSS- und PH1000-Schichten bei 150 °C erfolgte die Beschichtung mit der aktiven Schicht PCDTBT:PC₇₀BM. Nach Trocknung der aktiven Schichten folgte die Beschichtung mit TiO_x (circa 10 – 15 nm), die TiO_x-Schichten wurden in der Luft auf einer Heizplatte bei 80°C für eine halbe Stunde getrocknet. Alle drei genannten Schichten wurden mit dem Filmaufziehgerät in Luft prozessiert. Anschließend wurde die Aluminium-Rückelektrode mittels Bedampfungsanlage (PVD) unter einem Druck kleiner als 1x10⁻⁶ mbar und einer Bedampfungsrate von 5 nm/s thermisch aufgedampft.

8.1.1. Optische und elektrische Charakterisierung

In der Abbildung 8-1 rechts ist deutlich zu sehen, dass die ITO-Schicht große Teile des UV-Spektrums absorbiert oder reflektiert, deswegen sind in der EQE-Messung im Bereich 300 nm – 400 nm kleinere Werte für die Solarzellen auf ITO-PET-Folie im Vergleich zu PET-PH1000-Solarzellen zu sehen. Dies trifft auch auf die Solarzellen auf PET-Barriere-Folie zu.

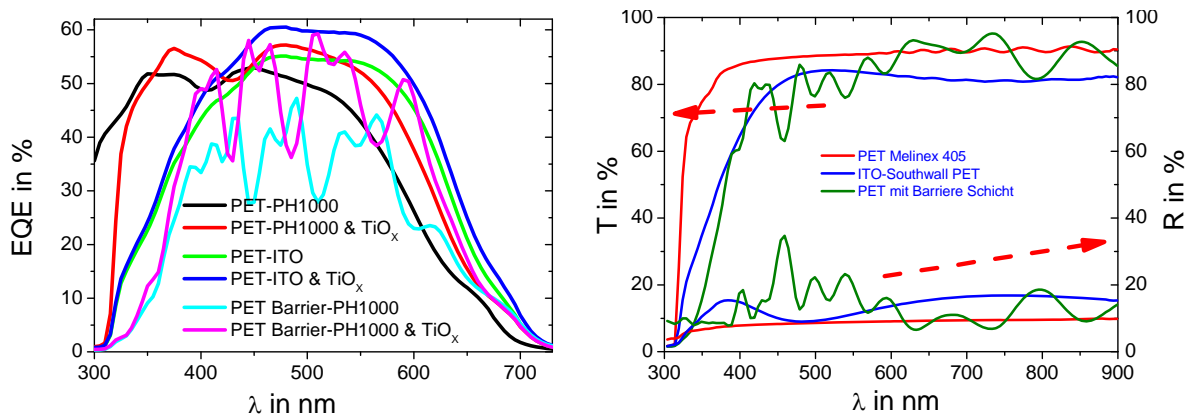


Abbildung 8-1: links: EQE Spektren der Solarzellen mit unterschiedlichen semitransparenten Elektroden, rechts: optische Messungen für die semitransparenten Elektroden

Die Zickzack-Kurve im EQE-Spektrum für die Solarzellen auf Barriere-Folien ist aufgrund von Vielfachinterferenz der Barriere-Schicht auch in der Reflektions- und Transmissionsmessung deutlich zu sehen. Interferenzeffekte entstehen durch den Barrierefilm, weil es sich bei der Barriere-Schicht um mehrere Schichten handelt.

Die Solarzellen mit TiO_x-Schichten haben bessere Solarzellenparameter als die Solarzellen ohne TiO_x-Schichten; insbesondere die Leerlaufspannung betrug ohne TiO_x um 600mV und mit TiO_x um 850-900mV.

Der Füllfaktor sowie der Kurzschlussstrom sind bei den Solarzellen mit TiO_x-Schichten besser, da bei Solarzellen ohne TiO_x-Schichten Ladungsträger blockiert und rekombiniert werden. Mit TiO_x-Schicht wird die Ladungsträgerrekombination an der Metallelektrode verringert.

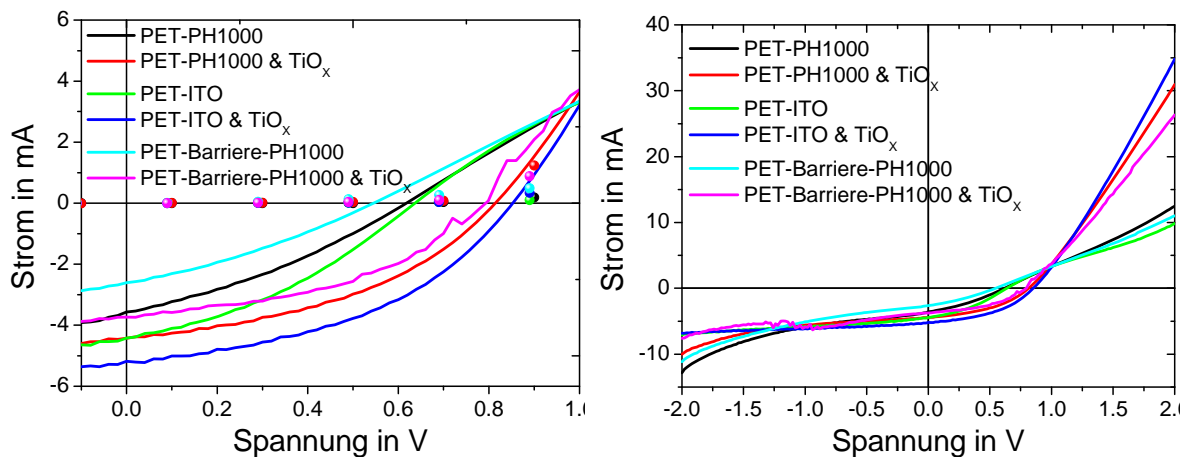


Abbildung 8-2: IV-Kennlinien der Solarzellen mit unterschiedlichen semitransparenten Elektroden

In den IV-Kennlinien ist deutlich zu sehen, dass die Solarzellen ohne TiO_x einen Blockkontakt hatten, was zu einem höheren seriellen Widerstand und kleineren Effizienzen führte.

Ohne TiO_x besteht die Möglichkeit einer Ladungsträgerextraktionsbarriere (Blocking-Schicht) in Form von Aluminiumoxid. Dies gilt insbesondere bei den Solarzellen auf der PET-Folie, weil Wasser und Sauerstoff durch und aus der PET-Folie sowie aus der nicht getrockneten PH1000-Schicht hin zur Aluminium-Schicht diffundieren können.

Bei den Solarzellen mit TiO_x -Zwischenschicht wurde die geschlossene TiO_x -Schicht wie eine Barriere-Schicht angesetzt, um die Aluminium-Schicht vor Degradation zu schützen.

8.1.2. Lebensdauerermessung unversiegelter flexibler Polymersolarzellen

Aus der Lebensdauerermessung der unversiegelten Polymersolarzellen ist zu entnehmen, dass die PET-Folie ohne Barriere-Schicht eine sehr niedrige Stabilität der Polymersolarzellen bietet und dass die Barriere-Schicht zu einer höheren Lebensdauer der Polymersolarzellen führt.

Die Zellen ohne TiO_x -Schichten hatten nur eine kurze Lebensdauer, da sich eine Oxidschicht zwischen dem Aluminium und der aktiven Schicht durch Diffusion von Sauerstoff und Wasser in der Polymersolarzelle bildet. Diese Diffusion fand hindurch sowie aus der PET-Folie sehr stark statt, daher sind die auf Barriere-Folie und auf ITO-PET hergestellten Solarzellen stabiler als die auf PET-Folie hergestellten.

Die auf ITO-PET hergestellten Solarzellen sind weniger stabil als die auf Barriere-PET hergestellten Solarzellen, da die ITO-Schicht der Diffusion von Sauerstoff und Wasser nicht

halten kann, was zu Degradation der Aluminiumelektrode durchführte. Zudem werden durch die vielen Spitzen-Defekte in der ITO-Schicht Beschichtungsdefekte in der TiO_x -Zwischenschicht begünstigt. Des Weiteren kann es so zu einer schnelleren Degradation aufgrund leichter Wege durch die Defekte in den Solarzellen kommen.

Aus Abbildung 8-3 ist deutlich zu erkennen, dass die Kurzschlussstromdichte bei Solarzellen ohne TiO_x -Schichten sehr stark und bei Solarzellen mit TiO_x langsam absinkt; die Kurzschlussstromdichte erreichte 30% des Start-Wertes nach 160 Stunden. Im Fall der Solarzellen auf Barriere-Folie ist die Kurzschlussstromdichte etwas höher als bei den Solarzellen auf ITO-Folie.

Die Leerlaufspannung erreicht für die mit TiO_x auf Barriere-PET und auf ITO-PET hergestellten Solarzellen einen konstanten Wert von 75% der Startmessung nach 160 Stunden Messung.

Nach 160 Stunden Messung betrug der Füllfaktor 57% der Startmessung für die Solarzellen auf Barriere-PET und 42% der Startmessung für die Solarzellen auf ITO-PET.

Der Solarzellenleistung sinkt bis auf 20% der Startmessung nach 160 Stunden Messung, mit einem kleinen Vorteil für die Polymersolarzellen mit TiO_x auf Barriere-PET.

Um diese kurze Lebensdauer für diese flexiblen Solarzellen besser zu verstehen und zu detektieren, und die eingetretenen Degradation und Blockierung der Ladungsträger zu analysieren, wurden weitere Solarzellen hergestellt und versiegelt, und mit den bildgebenen Methoden DLIT und ELI analysiert, und die Lebensdauer unter Beleuchtung von AM1,5 sowie bei Lagerung im Dunkeln bestimmt.

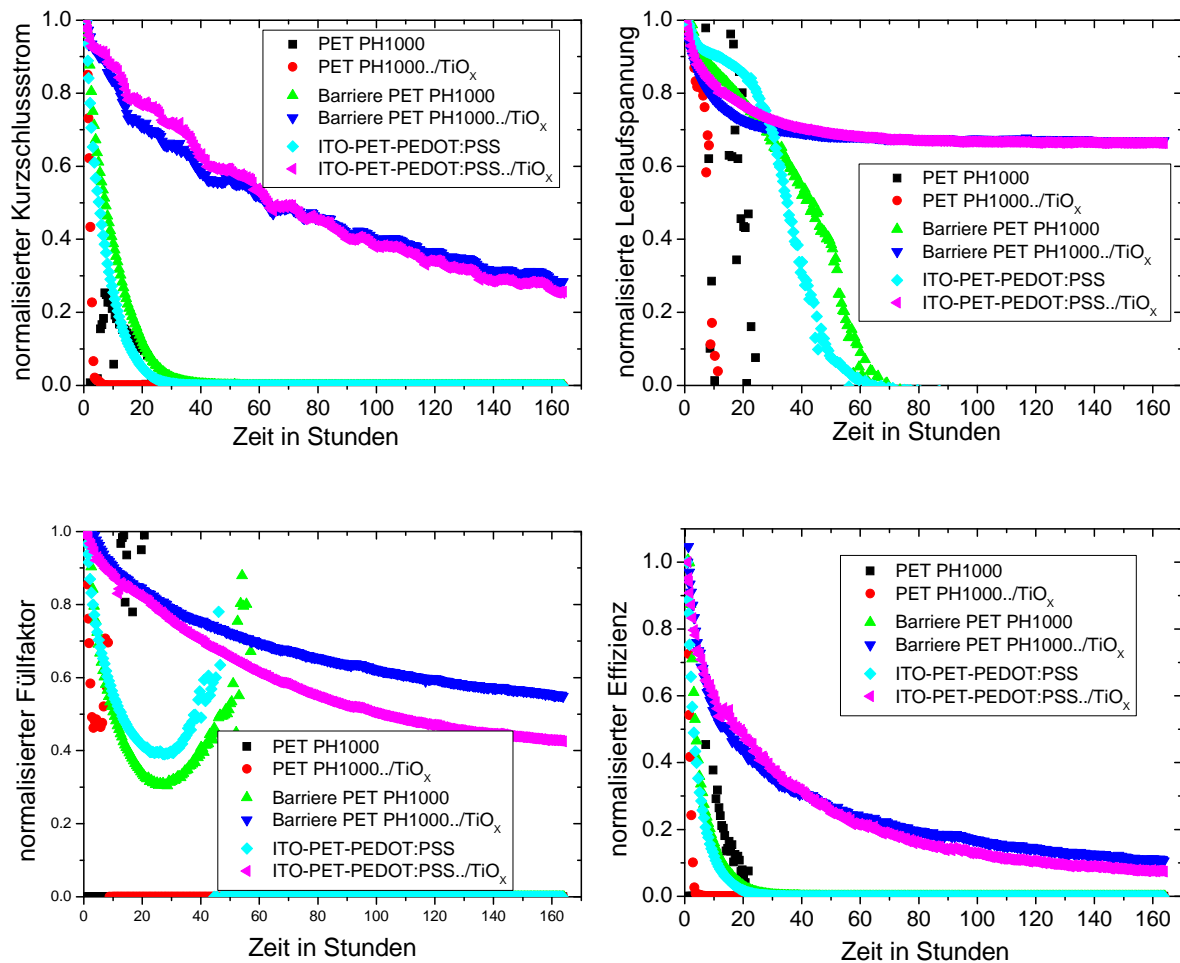


Abbildung 8-3: Normalisierte Solarzellenparameter für unversiegelte Solarzellen mit/ohne TiO_x bezogen auf die Beleuchtungszeit

8.2. Stabilitätsuntersuchung versiegelter flexibler Solarzellen

8.2.1. Lebensdauerermessung

Die flexiblen Polymersolarzellen wurden mit drei unterschiedlichen Versiegelungsarten versiegelt. Die Substrate mit semitransparenter Elektrode und Löchertransportschicht waren (**Sub.1**- PET/PH1000; **Sub.2**- PET/Barriere/PH1000; **Sub.3**- Barriere/PET/PH1000; **Sub.4**- PET/ITO/PEDOT:PSS; **Sub.5**- Glas/ ITO /PEDOT:PSS) (Abbildung 8-4). Für Sub.1 und Sub.2 war der Solarzellenaufbau gleich.

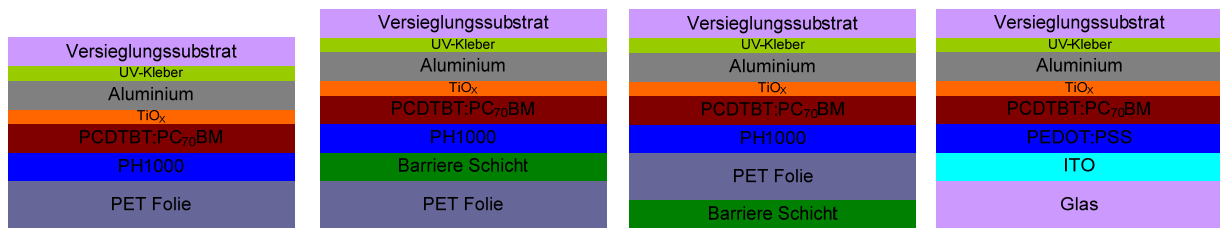


Abbildung 8-4: Darstellung unterschiedlicher flexibler Polymersolarzellstrukturen.

Die Versiegelungsvarianten waren: (1-(Substrate 1-2-4) UV-Kleber und PET/Barriere; 2-(Substrate 1-2-3-4-5) UV-Kleber und Glas; 3-(Substrat 3) UV-Kleber und Barriere/PET)

Der Aufbau PET/Barriere.....Barriere/PET war unmöglich, da die Folie sehr dünn war, und sich zu der Barriere-Schicht hin sehr stark krümmte. Siehe Abbildung 8-5

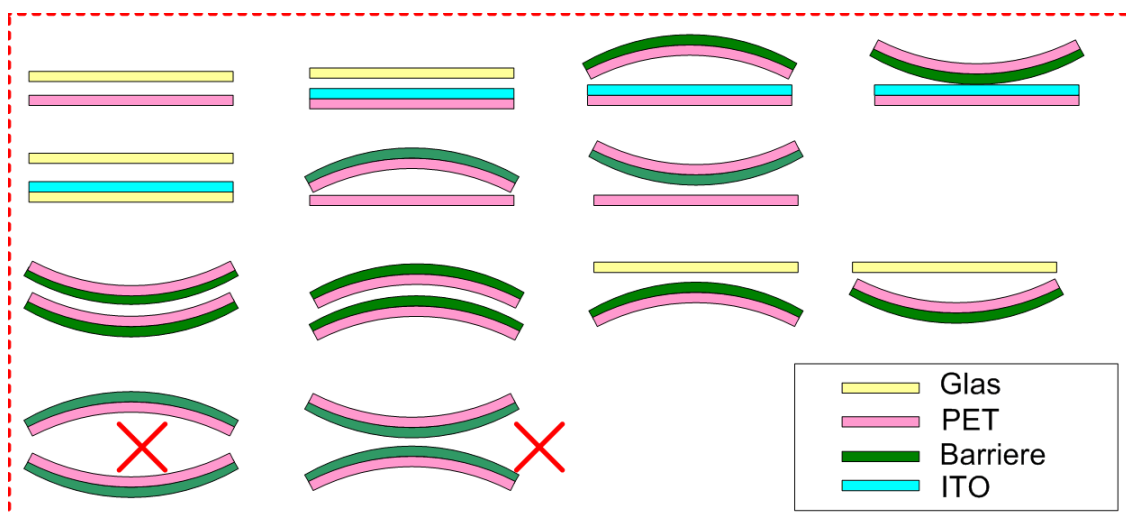


Abbildung 8-5: schematische Darstellung der Versiegelungsarten aller untersuchten flexiblen Substrate (letzte zwei Varianten waren nicht zu realisieren)

In der Literatur [46, 150-156] wurde über Lebensdauermessungen und die Lebensdauer von flexiblen Polymersolarzellen von 100 – 150 h berichtet. Im Vergleich dazu können hinter Glas versiegelte PCDTBT:PCBM Solarzellen auf ITO-Glas-Substraten [102] eine Lebensdauer von mehr als 5000 h beschleunigten Tests, entsprechend etwa 14 Jahren unter normalen Arbeitsbedingungen, überstehen.

Nach ca. 400 h Messung der mit AM1,5 beleuchteten Solarzellen konnten wir feststellen, dass die auf Barriere-PET versiegelten Solarzellen eine längere Stabilität als die auf PET versiegelten Solarzellen zeigten.

Die Leerlaufspannung erreichte nach 400 h Messung 60% der Start-Messung für die Solarzellen auf ITO-PET und 95% der Start-Messung für die auf Barriere-PET und mit Barriere-PET versiegelten Solarzellen.

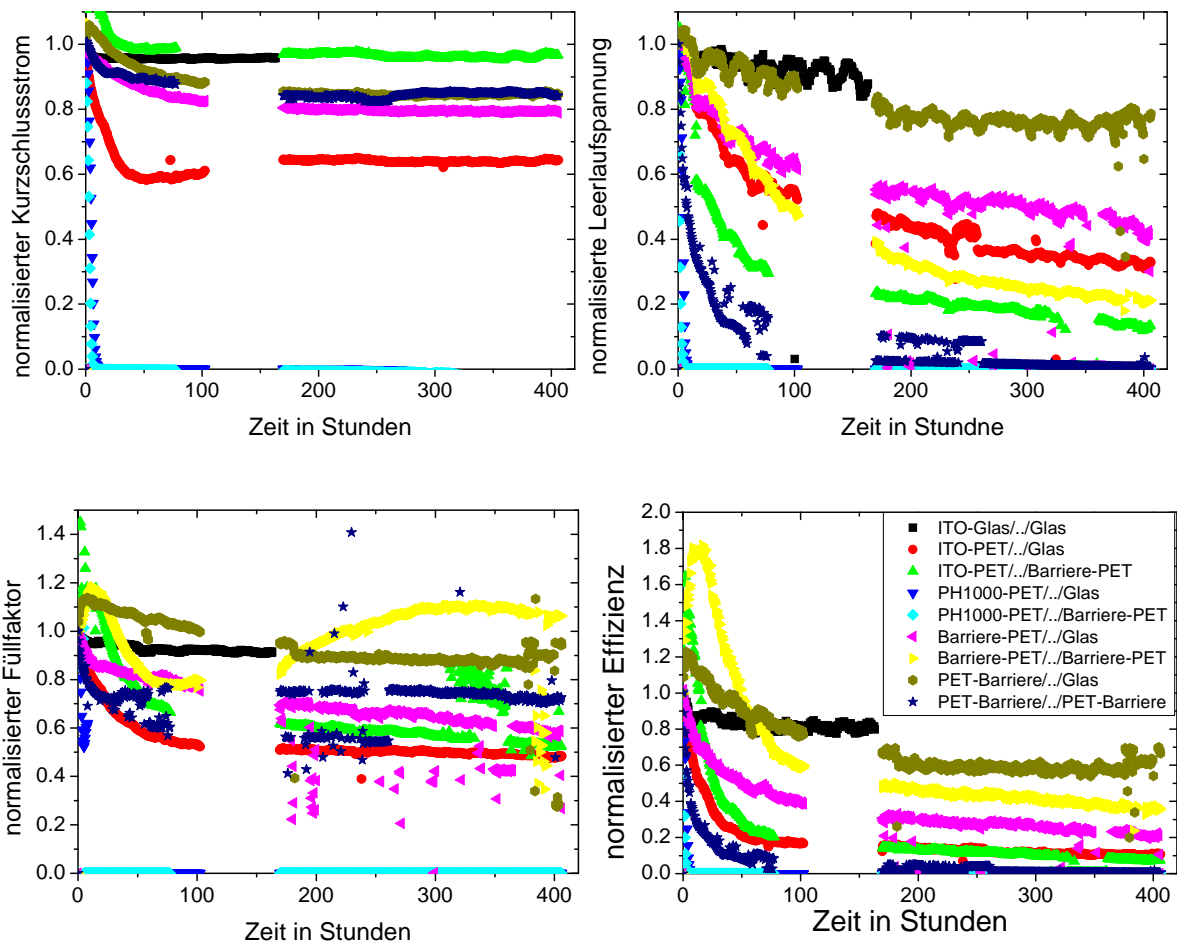


Abbildung 8-6: Normalisierte Solarzellenparameter für versiegelte Solarzellen bezogen auf die Beleuchtungszeit. Die fehlenden Datenpunkte können durch einen Ausfall der Messelektronik für ca. 72 h begründet werden.

In Abbildung 8-6 ist deutlich zu erkennen, dass die Kurzschlussstromdichte bei den mit Barriere-PET versiegelten Solarzellen einen konstanten Wert von 80% der Startmessung erreicht hat und mit den Glas-Glas versiegelten Solarzellen vergleichbar ist.

Bei Solarzellen auf ITO-Folie sinkt die Kurzschlussstromdichte gravierend, auf 15% der Startmessung, ab.

Der Füllfaktor lag bei 90% der Startmessung für die mit Barriere-PET//Barriere-PET versiegelten Solarzellen, ebenso wie die mit Glas/Glas versiegelten Solarzellen.

Die Parameter der versiegelten Solarzellen mit dem Aufbau PET/PH1000.../Al/ (Barriere-PET oder Glas) erreichten 0% der Startmessung nach ca. 15 h. Die Wasser- und Sauerstoff-Diffusion in der Aktivschicht bis zu den Aluminiumkontakten verursachte eine schnelle

Degradation der Aktivschicht; dies war deutlich in den bildgebenden Messungen in nächsten Abschnitt zu erkennen [47, 157-160].

Die Solarzellenleistung erreichte 60% der Startmessung nach 400 h Messung für die mit Barriere-PET/Barriere-PET versiegelten Solarzellen und 82% für die mit Glas/Glas versiegelten Solarzellen; die auf ITO-PET versiegelten Solarzellen erreichten nur 10% der Startmessung (Abbildung 8-6).

Wenn die Beschichtung der Solarzellen auf Barriere-PET direkt auf die Barriere-Schicht erfolgte, wurden die Solarzellen stabiler; die Gründe dafür sind das Ausgasen von Sauerstoff und Wasser in die Solarzellen, wenn die Beschichtung auf der PET-Seite ist, was zu einer schnellen Degradation und kurzer Lebensdauer der Solarzellen führt.

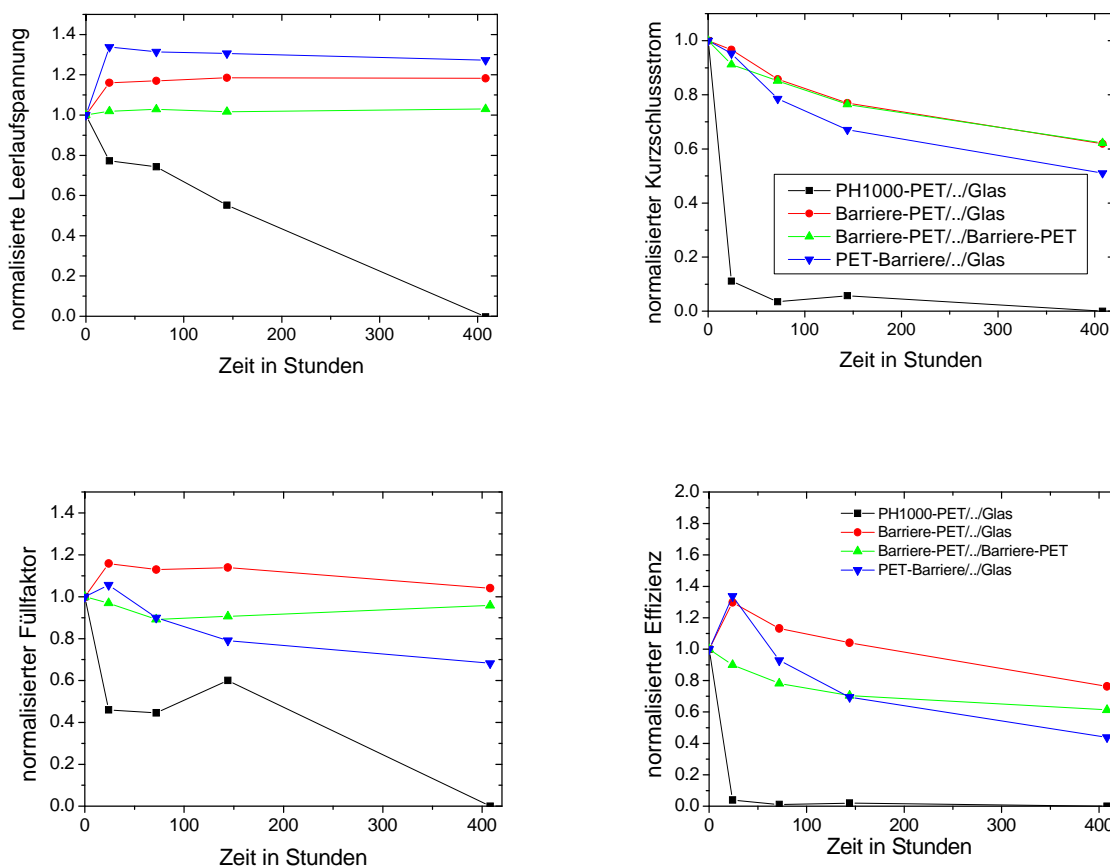


Abbildung 8-7: normalisierte Solarzellenparameter für versiegelte Solarzellen bezogen auf die Lagerungszeit

Aus Abbildung 8-7 wird deutlich, dass der Füllfaktor und die Leerlaufspannung für die Solarzellen auf Barriere-Folien sehr stabil bei Dunkellagerung der Solarzellen waren,

lediglich die Kurzschlussstromdichte wurde im Lauf der Lagerungszeit kleiner. Im nächsten Abschnitt wird mittels Imaging-Messungen geklärt, dass diese Reduzierungen in der Stromdichte meist nur aufgrund der Delaminierung der Versiegelung (kleinere Solarzellenfläche als angegeben bei der Auswertung der Stromdichte und der Effizienz), insbesondere bei dunklerer Lagerung der Solarzellen, erfolgten.

8.2.2. Bildgebende Charakterisierung

1- PET/PH1000/.../Glas

Das DLIT Imaging (Abbildung 8-8) zeigt deutlich eine sehr schnelle Degradation der Kontaktierung mit der Aktivschicht bei Dunkellagerung (bei Blockingkontakt muss eine höhere Spannung angelegt, um DLIT die Messung durchführen zu können). Es ist die gleiche Verteilung der Wärme nach einem Tag Lagerung zu erkennen. Die Beleuchtung der Zellen führt zu schnellerer Degradation dieser Art von Solarzellen.

Die ELI-Messung in Abbildung 8-8 zeigt, dass die Aluminium-Elektrode bei Dunkel-Lagerung nur leicht degradiert, hingegen sehr stark bei Beleuchtung.

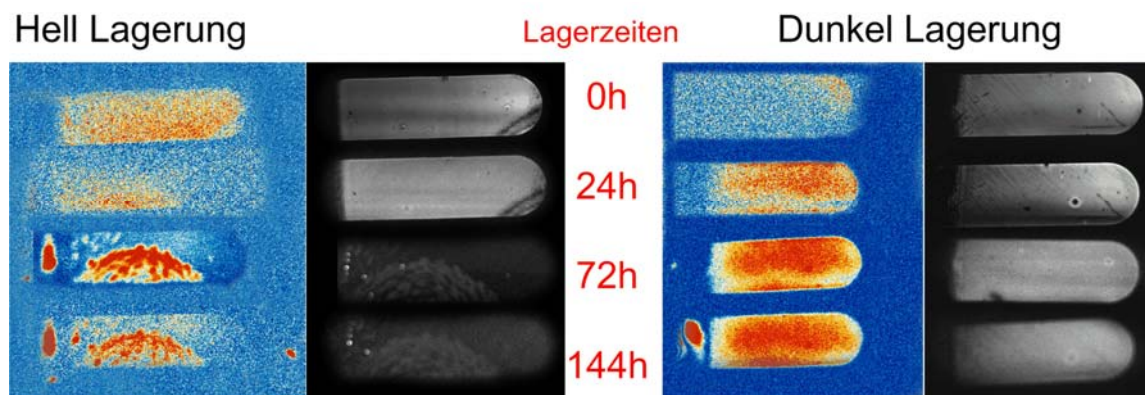


Abbildung 8-8: DLIT- und ELI-Messungen bezogen auf die Lagerzeit für die Solarzellen mit dem Aufbau PET/PH1000/.../Glas erste Messung bei +1,1V letzte Messung bei +4V

2- PET/ITO/.../Glas

Für diese Solarzellen-Typen war die Messung bei Lagerung im Dunkeln nicht erfolgreich, da die Versiegelung delaminierte. Das DLIT-Imaging in Abbildung 8-9 zeigt deutlich die Degradation der Aktivschicht sowie die Schwäche in der Beleuchtung und die Gleichverteilung der Wärme nach 408 Stunden Lagerung. Die Beleuchtung der Zellen führt zu schnellerer Degradation dieser Art von Solarzellen.

Die ELI-Messungen in Abbildung 8-9 zeigen, dass die Aluminium-Elektrode sehr stark bei Beleuchtung für mehr als einen Tag degradiert, hier ist insbesondere die Degradation

aufgrund Diffusion von Sauerstoff und Wasser bis die Aluminiumelektrode sehr stark eingetreten.

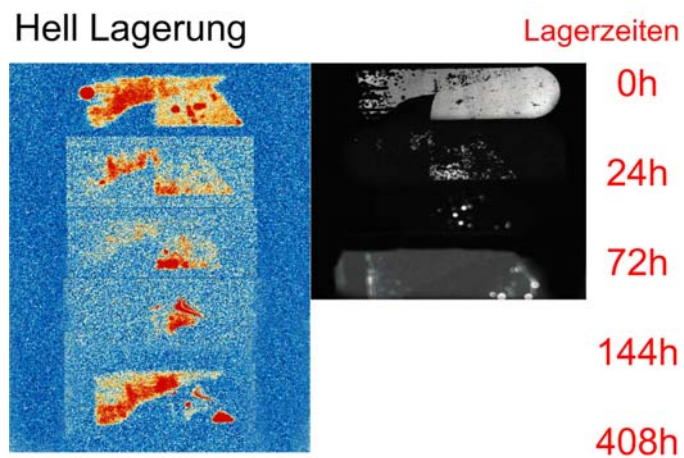


Abbildung 8-9: DLIT- und ELI-Messungen bezogen auf die Lagerungszeit für die Solarzellen mit dem Aufbau PET/ITO/.../Glas, erste Messungen +1,1V letzte Messung bei +4V

3- PET-ITO/.../Barriere/PET

Für diese Solarzellen-Typen war die Messung bei Lagerung im Dunkeln nicht erfolgreich, da die Versiegelung delaminierte. Das DLIT-Imaging in Abbildung 8-10 zeigt deutlich eine stärkere Degradation der Aktivschicht in den Solarzellen mit PET-Barriere-Versiegelung als in den Solarzellen mit Glas-Versiegelung sowie die ausgeprägte Schwäche in der Wärmeverteilung in der Aktivschicht nach 144 Stunden Lagerung.

Die Versiegelung der Zellen mit UV-Kleber und PET-Barriere-Folie führt zu schnellerer Degradation dieser Art von Solarzellen. Aufgrund der schlechten Transmission der Barriere-PET im UV-Bereich konnte der UV-Kleber nicht genügend aushärten. Dies führte zu schnellerer Diffusion von Sauerstoff und Wasser in die Kontakte und die Aktivschicht.

Die ELI Messungen in Abbildung 8-10 zeigten, dass die Aluminium-Elektrode sehr stark am nächsten Tag nach dem Messungsstart degradiert; hier ist insbesondere die Degradation Aluminium durch Diffusion von Wasser und Sauerstoff aus die PET Folie durch ITO Schicht und die Aluminium-Degradation aufgrund schlechter Versiegelung sehr stark eingetreten.

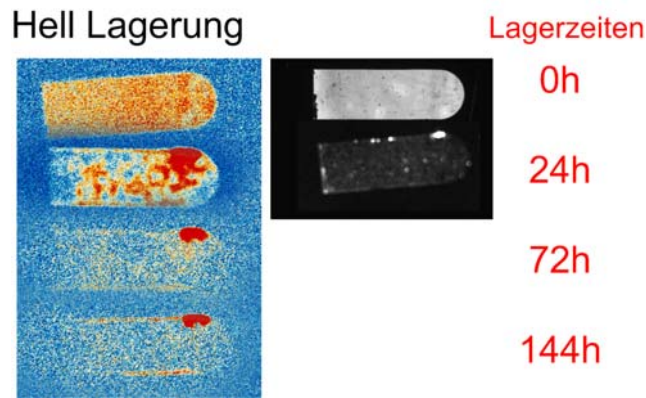


Abbildung 8-10: DLIT- und ELI-Messungen bezogen auf die Lagerungszeit für die Solarzellen mit dem Aufbau PET/ITO/./Barriere/PET (Messungen bei +1,1V)

4- Barriere/PET/.../Glas

Diese Solarzellen- und Versiegelungs-Typen bieten sehr stabile Solarzellen. Das DLIT-Imaging der Solarzellen zeigte eine sehr gute Stabilität der Solarzellen bei Dunkel-Lagerung (die kleinere Aktivfläche bei der DLIT-Messung liegt nur aufgrund der delaminierten Versiegelung vor) (Abbildung 8-11). Das DLIT-Imaging der beleuchteten Solarzellen zeigte eine niedrige Degradation der Aktivschicht. Die Messung nach 6 Tagen war nicht erfolgreich, da das Leitsilber, das zur Kontaktierung der Zellen benutzt wurde, durch die Aktivschicht über mehrere mm diffundiert.

Die ELI-Messung zeigte, dass die Aluminium-Elektrode bei Beleuchtung der Solarzellen leicht degradiert wurde, hier trat insbesondere die Degradation aufgrund der Diffusion von der PET-Seite ein, da die PET ein sehr guter Platz ist, um Sauerstoff und Wasser zu speichern. Daher war diese Art von degradierten Kontakten bei Dunkellagerung der Solarzellen bei der ELI-Messung nicht zu sehen.

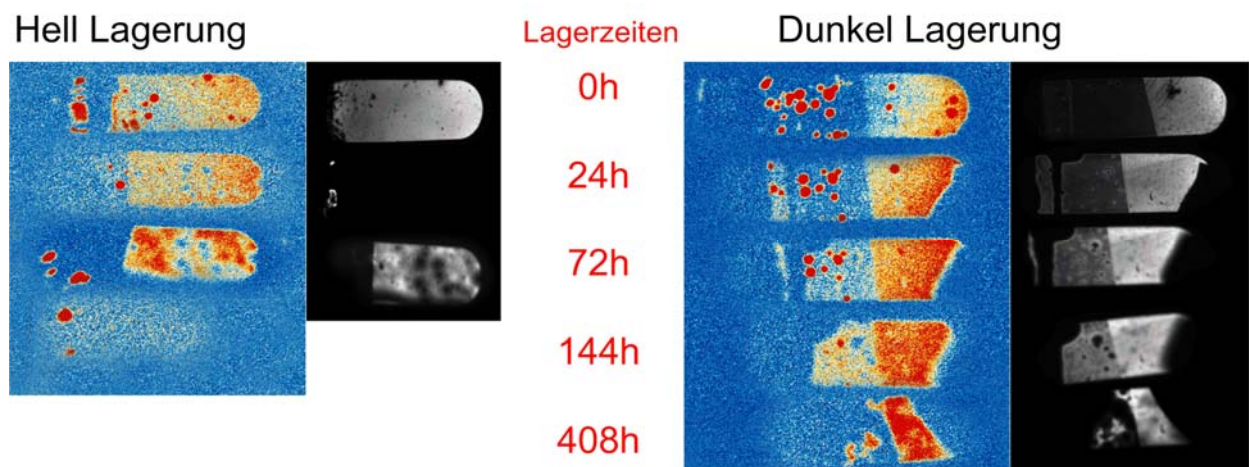


Abbildung 8-11: DLIT- und ELI-Messungen bezogen auf die Lagerungszeit für die Solarzellen mit dem Aufbau Barriere/PET/.../Glas (Messungen bei +1,1V)

Die schwarzen Löcher bei den ELI-Messungen zeigen zunehmend degradierte Flächen in der Aluminiumschicht, die durch Ausgasen (aus PET Folie) von Wasser entstehen können. Die zunehmende Temperatur bei DLIT bei Dunkellagerung war aufgrund konstanten Stromflusses durch verkleinerte (durch Degradation oder Delaminierung der Versiegelung) Solarzellenfläche.

5- Barriere/PET/.../Barriere/PET

Aus der DLIT-Messung ist deutlich zu erkennen, dass die Solarzellen die Versiegelung nicht verloren hatten, d. h. diese Typen von Solarzellen und Versiegelung sehr erfolgreich waren.

Dieser DLIT-Messung ist zu entnehmen, dass die Solarzellen durch die Lagerungszeit nur leicht degradiert waren. Die zunehmenden Löcher in der Aktivschicht sind Degradationseffekte aufgrund von Defekten in dem PET-Barriere-Substrat, was zu einer Diffusion von Sauerstoff und Wasser durch die Aktivschicht in den Aluminiumkontakt geführt hat (sehr deutlich zu sehen bei der ELI-Imaging-Messung; Abbildung 8-12).

Aufgrund der Reduktion der effektiven Elektrodenfläche kommt es zu einer Umverteilung des Stromflusses, was sich in einer Umverteilung der entwickelten Temperatur sichtbar macht.

(Abbildung 8-12).

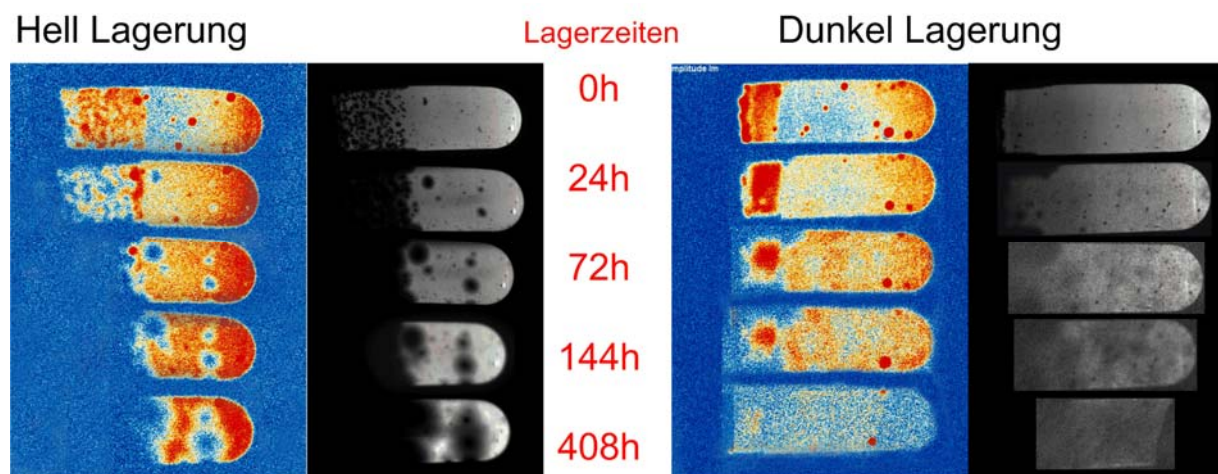


Abbildung 8-12: DLIT- und ELI-Messungen bezogen auf die Lagerungszeit für die Solarzellen mit dem Aufbau Barriere/PET/.../Barriere/PET (Messungen bei +1,1V)

6- PET/Barriere/.../Glas

Da die Barriere-Folie sich zur Barriere-Seite krümmt, war diese Versiegelung nicht erfolgreich. Zudem wurden die Solarzellen mit der Zeit degradiert, und nur durch den Schutz durch die TiO_x Schicht wurde die Degradation minimiert.

Die degradierte Aktivschicht ist am zweiten Tag bei DLIT-Messung deutlich zu sehen und die Degradierung des Aluminiumkontakts ist mit der Verlängerung der Lagerungszeit immer stärker eingetreten (zuwachsende schwarze Löcher bei ELI Messung).

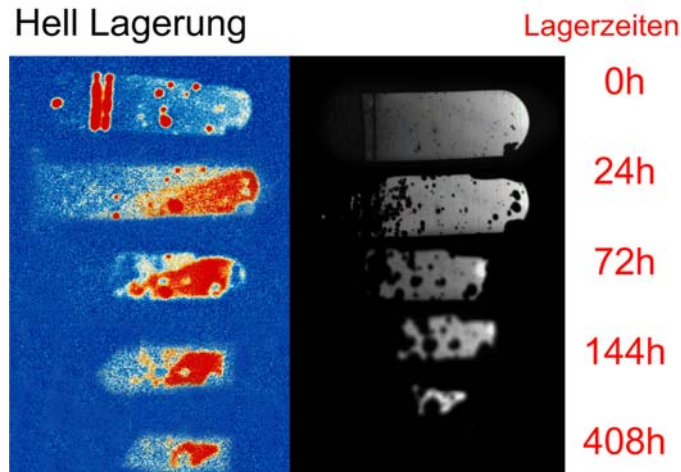


Abbildung 8-13: DLIT- und ELI-Messungen bezogen auf die Lagerungszeit für die Solarzellen mit dem Aufbau PET/Barriere/.../Glas (Messungen bei +1,1V)

8.3. Diskussion zur Stabilität der flexiblen Polymersolarzellen

Als Schlussfolgerung der Untersuchungen in diesem Kapitel kann man herausnehmen, dass die ITO-freien flexiblen Polymersolarzellen eine bessere Stabilität als die flexiblen ITO-basierten Polymersolarzellen bieten. Der beste Aufbau der flexiblen Solarzellen war:

Barriere/PET/PH1000/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Aluminium/UV-kleber/Barriere/PET. Dieser Aufbau bietet nach einer Lebensdaueremessung von 400 Stunden ca. 60% der gemessenen Startleistung, obwohl alle Schichten (PEDOT:PSS, PH1000, PCDTBT:PC₇₀BM, TiO_x) außer Aluminium in der Luft prozessiert wurden. Diese Ergebnisse waren besser als bis jetzt für den normalen Aufbau der flexiblen Polymersolarzellen publiziert wurde [46, 150-153, 155, 156].

Es wurde mit den bildgebenden Messungen bewiesen, dass das Substrat und die Versiegelungsart eine sehr große Rolle in der Stabilität der flexiblen Polymersolarzellen spielte, und dass die die Aluminiumelektrode aufgrund Diffusion von Wasser aus und durch die PET Folie degradieren kann, . Die Lebensdaueremessung der Solarzellen mit dem Aufbau:

Glas/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Aluminium/UV-kleber /Glas hat deutlich gezeigt, dass die in der Luft prozessierten Schichten nach einer 150 Stunden dauernden Lebensdauer-Messung sehr stabil waren.

9. Aufskalierung von Polymersolarzellen

Nach Erreichen der Teilziele:

- a) maximale Polymersolarzelleneffizienz (Kapitel 6.1.1.3 und 6.2 sowie 6.3.1)
- b) Lagerstabilität der Lösung (Kapitel 6.1.1.4 und 6.3.4)
- c) Homogenität der Beschichtung auf größeren Flächen (Kapitel 6.3.3)

wurde die Aufskalierung der Solarzellen zu Solarmodulen untersucht. Da die maximale Solarmoduleffizienz kritisch von der Geometrie der Verschaltung abhängt, wurden in einem ersten Schritt elektrische Simulationen durchgeführt. Anschließend wurden die gewonnenen Erkenntnisse in reale Solarmodule umgesetzt.

9.1. Minimierung der Jouleschen- und Flächenverluste

Bereits in der im Jahr 2006 angefertigten Diplomarbeit [12] wurden Berechnungen von Jouleschen und Flächen-Verlusten auf ITO-Glas-Substraten durchgeführt und abhängig von der Probengeometrie minimiert. In dieser Arbeit wurden diese Berechnungen auf ITO-PET- und auf PH1000-PET-Substrate ausgeweitet. Hierzu wurden zunächst alle für die Berechnung notwendigen Flächen- und Kontakt-Widerstände ermittelt.

Die Jouleschen Verluste ergeben sich aufgrund der Widerstände in der Aluminiumrückelektrode, der semitransparenten ITO-Elektrode, des ITO-Aluminium-Kontakts und der Brücke zwischen der Solarzelle und der Außenelektrode [12, 57] (siehe Abbildung 9-1):

- 1) ΔP_1 aufgrund des ITO-Flächenwiderstandes (l) (siehe Abbildung 9-1)
- 2) ΔP_2 aufgrund der Länge der ITO-Brücke (l_2) (siehe Abbildung 9-1)
- 3) ΔP_3 aufgrund des Aluminium-Flächenwiderstandes (l_1) (siehe Abbildung 9-1)
- 4) ΔP_4 aufgrund des ITO-Aluminium-Kontaktwiderstandes. (s : *Kontaktlänge*) (siehe Abbildung 9-1)
- 5) ΔP_5 aufgrund des Parallelwiderstandes R_p . (siehe Gleichung (9-1))

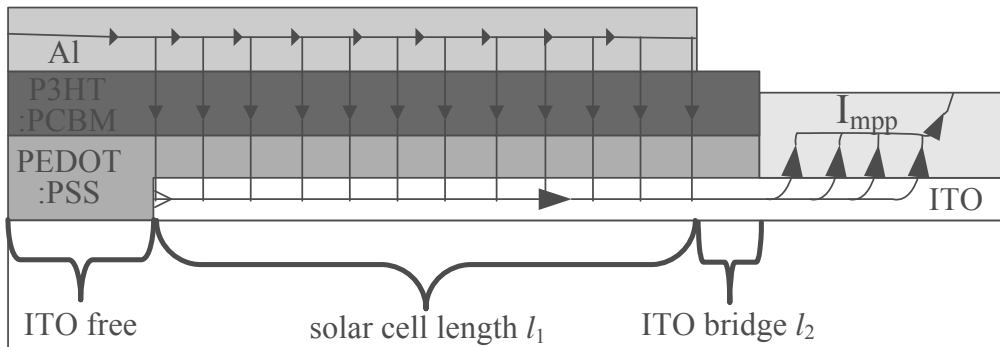


Abbildung 9-1: Stromfluss im Querschnitt der betrachteten Polymersolarzelle, repräsentiert anhand der Pfeile, zeigtwo die Jouleschen Verluste eintreten.

Der Parallelwiderstand ändert sich stark mit der Solarzellenflächenvariation [12] und ergibt für das Materialsystem P3HT:PCBM einen spezifischen Parallelwiderstand von $1079 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Der relative Leistungsverlust aufgrund des Parallelwiderstandes ergibt sich zu:

$$\left(\frac{\Delta P}{P} \right)_{\text{durch Parallelwiderstand}} = \frac{V_{\text{MPP}}}{J_{\text{MPP}} \cdot \rho_P} \quad (9-1)$$

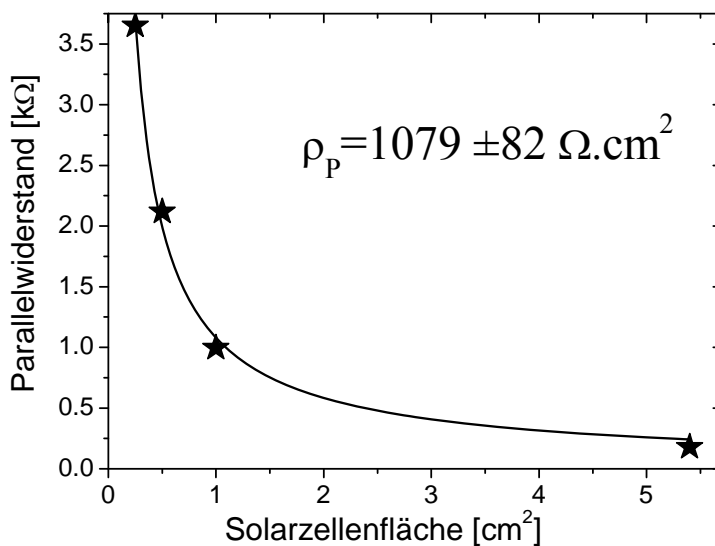


Abbildung 9-2: Die Abhängigkeit zwischen dem Parallelwiderstand und der Solarzellenfläche erlaubt die Bestimmung des spezifischen Parallelwiderstands.

Die Berechnung der Jouleschen Verluste erfolgt mittels Gleichung (9-2), welche in der Diplomarbeit [12] auf Basis des ITO Flächenwiderstandes und des spezifischen Kontaktwiderstandes abgeleitet wurde. Der Flächenwiderstand der Aluminiumelektrode beträgt einen im Vergleich zu ITO um mehr als zwei Größenordnungen geringeren Wert und hat daher nur einen sehr kleinen Einfluss.

$$\left(\frac{\Delta P}{P}\right)_{el} = \frac{J_{MPP} \times \ell}{V_{MPP}} \times \left[R_{\square} \times \left(\frac{\ell}{3} + \frac{\Delta \ell}{4} \right) + \frac{2 \times \rho_C}{\Delta \ell} \right] + \frac{V_{MPP}}{\rho_P \times J_{MPP}} \quad (9-2)$$

Da die Modulleistung auf die Modulfläche bezogen wird, die Leistung jedoch nur auf einer Fläche A proportional zur Solarzellenlänge l generiert wird, ergibt sich für das Modul in Relation zur Solarzelle eine relative Leistungsminderung von:

$$\left(\frac{\Delta P}{P}\right)_{Fläche} = \frac{\Delta \ell}{\ell + \Delta \ell} \quad (9-3)$$

Um die Flächenverluste möglichst gering zu halten, sollte daher die Solarzellenlänge l möglichst groß im Vergleich zum Zwischenraum Δl sein, um eine maximale Modulleistung zu erhalten.

Der Teil der Jouleschen Verluste, welche aufgrund des Parallelwiderstandes hervorgerufen werden, ist nicht direkt abhängig von dem Abstand zwischen den Solarzellen Δl .

9.1.1. Bestimmung von Flächen- und Kontakt-Widerständen

Mittels Vier-Punkt-Messung wurde der Flächenwiderstand unterschiedlicher semitransparenter Schichten und Rückelektroden ermittelt. Die untersuchten Schichten umfassen: Aluminium, ITO auf Glas, ITO auf PET, sowie PH1000 auf PET und auf Glas-Substraten.

Der Flächenwiderstand von Aluminium ist über zwei Größenordnungen kleiner als der der semitransparenten Elektroden (siehe Tabelle 9-1).

Der Flächenwiderstand der PH1000-Schichten hängt sehr stark von den Schichtdicken ab.

Die Photostromdichte ist von der Transmission der jeweiligen semitransparenten Schicht abhängig. Zur Erhöhung der von der Solarzelle generierten Photostromdichte sind dünnere Schichten aufgrund der dadurch größeren Transmission vorteilhaft. Gleichzeitig verringert sich mit der Schichtdicke aber auch die elektrische Leitfähigkeit der semitransparenten Schichten, d.h. es muss ein Kompromiss zwischen Transmission und Leitfähigkeit der Schicht gefunden werden.

Tabelle 9-1: Experimentell ermittelte Flächenwiderstände unterschiedlicher Elektroden.

Material	Schichtdicke [nm]	$R_{\text{Flächen}} [\cdot \Omega/\square]$
Aluminium	135	$0,16 \pm 0,01$
ITO auf Glas	120	$12,5 \pm 0,6$
ITO auf PET	150	50 ± 3
PEDOT:PSS PH1000	150	100 ± 20
PEDOT:PSS PH1000	200	50 ± 10

Tabelle 9-2: Experimentelle Ermittlung der spezifischen Kontaktwiderstände zwischen unterschiedlichen semitransparenten Elektroden und Aluminium.

Material	Spezifischer Kontaktwiderstand [$\text{m}\Omega \square \text{cm}^2$]
ITO auf Glas	11 ± 1
ITO auf PET	17 ± 1
PEDOT:PSS PH1000	$2 \times 10^{+5} \pm 500$
PEDOT:PSS PH1000 <i>mit Modifikationsschicht</i>	100 ± 50

Tabelle 9-2 zeigt die gemessenen spezifischen Kontaktwiderstände zwischen Aluminium und den untersuchten semitransparenten Elektroden. Aus diesen Ergebnissen und aus den Flächenwiderstandsmessungen ist zu entnehmen, dass die berechneten optimalen Solarmodulparameter für ITO-Glas am wenigsten verlustbehaftet sein werden und dass die Solarzelllänge für möglichst effiziente Solarmodule für PH1000 am kürzesten sein wird.

Unter Berücksichtigung all dieser experimentellen Ergebnisse wurden selbst-konsistente Simulationen durchgeführt. In diesen Simulationen wurde die Geometrie der Solarmodule anhand der Solarzellenlänge und den Solarzellenabständen variiert. Die Solarzellenlängen nahmen dabei Werte zwischen 0,1 und 2 cm ein, während die Solarzellenabstände von 0,001 bis 0,4 cm variiert wurden. Innerhalb der Berechnungen wird angenommen, dass die Breite jedes Strukturierungsschrittes (P1, P2 und P3) jeweils ein Drittel des Solarzellenabstandes beträgt. Die Breite der Solarzellen wurde in allen Berechnungen auf 5 cm festgelegt [41], generell ist der flächenbezogene Leistungsverlust unabhängig von der Solarzellenbreite [41]. Für die Simulationen mit den Elektroden ITO-Glas und ITO-PET wurde eine maximale Photostromdichte von 9 mA/cm^2 verwendet [105]. Für ITO-freie Solarzellen basierend auf PH1000 wurde der Photostrom mit nur 8 mA/cm^2 angenommen, um dem Transmissionsverlust aufgrund der höheren Schichtdicke der PEDOT:PSS-Schicht zu entsprechen [41].

9.1.2. Berechnung der Jouleschen Verluste und der Flächenverluste

Mit Hilfe der gemessenen Kontakt- und Flächenwiderstände, sowie des ausgewerteten spezifischen Parallelwiderstandes, können unter Verwendung der Gleichungen (9-2) und (9-3) die maximalen relativen Verluste bei unterschiedlichen Solarzellenabständen berechnet werden (siehe Tabelle 9-3).

Tabelle 9-3: Beispiel für die optimalen Solarzellenlängen bei unterschiedlichen Solarzellenabständen.

ITO-Glas		
Δl [mm]	$l_{optimal}$ [mm]	min. $\Delta P/P$ [%] mit R_P
4	10,8	43,798
3	10,2	37,892
2	9,4	30,942
1	8	22,234
0,75	7,2	19,574
0,5	6,4	16,584
0,3	5,4	13,842
0,2	4,6	12,31
0,1	3,2	10,683
0,05	2	9,93

9.1.3. Simulation der Solarzellenparameter und der Jouleschen Verluste

Da der Flächenwiderstand des verwendeten ITO-Glases kleiner als 12 Ohm/cm² ist, spielt die ITO-Brücke bis zu einem Abstand von bis zu 4 mm nur eine kleine Rolle bezüglich der Jouleschen Verluste (siehe Abbildung 9-3). Die Berechnung des Wirkungsgrades und des Füllfaktors erfolgte mittels Variation der Solarzellenlänge und des Solarzellenabstands (ITO-Brücke + Aluminium-ITO-Kontakt + ITO-Trennungsabstand) und experimentell berechneten Widerständen für das Materialsystem P3HT:PCBM sowie bei einer Solarzellenbreite von 5 cm [41].

In der Abbildung 9-3 ist deutlich zu erkennen, dass die maximalen Solarzelleneffizienzen für das Materialsystem P3HT:PCBM bis zu einer Solarzellenlänge von 5 mm um 4% liegen, und der Füllfaktor rechnerisch bis zu 69% gesteigert werden könnte [41].

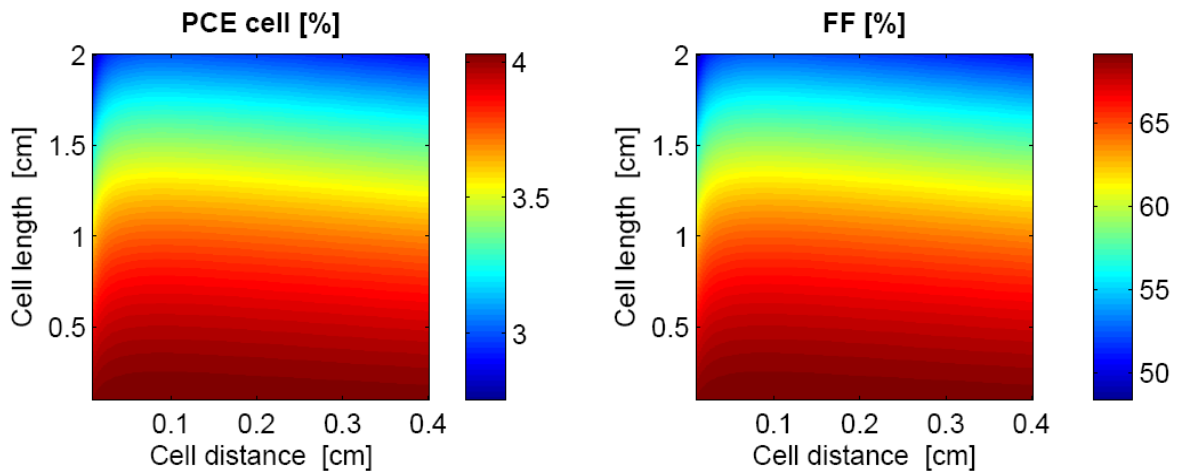


Abbildung 9-3: Berechnete Effizienzen (links) und Füllfaktor (rechts) von Solarzellen mit unterschiedlichen Zell-Längen und -Abständen. Da die Leistung allein auf die aktive Fläche der Solarzelle bezogen wird, werden keine Flächenverluste berücksichtigt.

In der Abbildung 9-4 ist deutlich zu sehen, dass der Parallelwiderstand sich bei einer Variation der ITO-Brücke nicht ändert, sondern sich bei Variation der Solarzellenlänge verändert, da der Parallelwiderstand nur von dem aktiven Material und der Solarzellenfläche abhängig ist.

Der Serienwiderstand steigt bei kleineren ITO-Brücken und längeren Solarzellen, wie in Abbildung 9-4 auf der rechten Seite dargestellt [41].

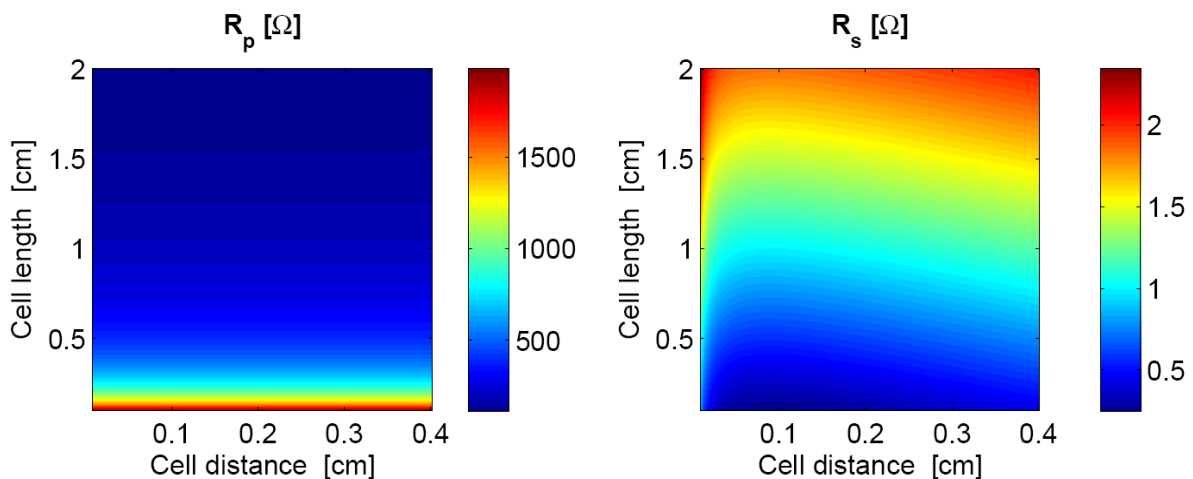


Abbildung 9-4: Berechneter Parallel- (links) und Serienwiderstand (rechts) zur periodisch verschalteten Solarzellenstruktur. Der Parallelwiderstand R_p ist nur eine hyperbolische Funktion der Zellenlänge, R_s weist hingegen Abhängigkeiten zu beiden geometrischen Parametern auf.

Aus Abbildung 9-5 ist ersichtlich, dass sich die Jouleschen Verluste aufgrund des Serienwiderstands und des Parallelwiderstands sehr stark mit der Solarzellenlänge ändern.

Der Joulesche Verlust ändert sich aufgrund des Serienwiderstands stärker als aufgrund des Parallelwiderstands. Der Joulesche Verlust ändert sich sehr stark mit dem erzeugten Photostrom innerhalb der aktiven Solarzellenfläche [41].

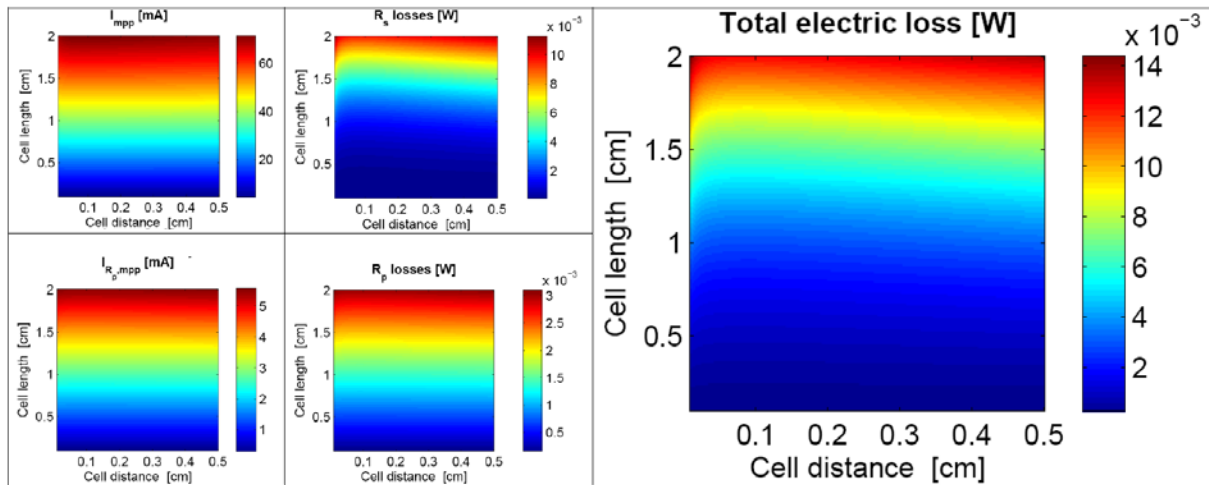


Abbildung 9-5: Dissipative Leistungsverluste durch R_p und R_s werden vom Photostrom, der innerhalb des aktiven Bereichs erzeugt wird, gesteuert [41].

Die maximal erreichbaren Moduleffizienzen für die gemessenen Widerstände auf ITO-Glas und ITO-PET, sowie PH1000 auf PET wurden mittels obigen Formalismus berechnet und sind in Abbildung 9-6 dargestellt [41].

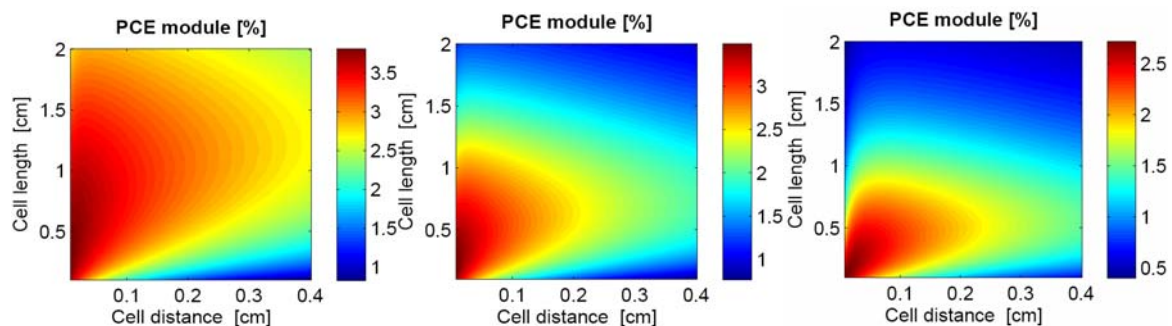


Abbildung 9-6: Vergleich zwischen berechneten Moduleffizienzen für ITO-Glas (links), für ITO-PET (Mitte), für PH1000-PET (rechts) [41].

In der Abbildung 9-6 ist deutlich zu erkennen, dass die Moduleffizienz bei PH1000-PET drastisch reduziert wird, wenn die Solarzellenlänge 0,7 cm und der Solarzellenabstand 0,2 cm übersteigen.

Da die Module mit manueller Strukturierung einen minimalen Abstand von 3 mm benötigten, beträgt die maximal erreichbare Effizienz für PH1000-PET <1,5%, für ITO-PET kleiner 2% und für ITO-Glas kleiner 2,5%.

Die maximalen berechneten Effizienzen von 3,5% auf ITO-Glas, 3% auf ITO-PET und 2,5% auf PH1000-PET können mit Laserablation erreicht werden, da der Abstand zwischen den

Solarzellen nahezu beliebig minimiert werden könnte. Zum Beispiel können bei einer Länge und einem Abstand der Solarzellen von 0,5 cm und 0,05 cm bei ITO-Glas 3,5% und ITO-PET 3,1% sowie bei PH1000-PET circa 2,4% Solarmoduleffizienzen erreicht werden.

Während die Flächenverluste in den Solarzellen aufgrund kürzerer Solarzellenlänge maximal und die Jouleschen Verluste minimal geworden sind, erhöhen sich die Jouleschen Verluste in der längeren Solarzellen stark; diese Verluste müssen von der Solarmoduleleistung abgezogen werden.

Da PH1000-Schichten sehr viel höhere Kontakt- und Flächen-Widerstände als ITO-Schichten haben, müssen der Solarzellenabstand und die Solarzellenlänge sehr klein eingestellt werden, um höhere Effizienzen zu erreichen; umgekehrt dürfte die Solarzellenlänge bei ITO eine große Abweichung für den selben Abstand zwischen den Solarzellen haben.

9.2. Herstellung von Polymersolarmodulen

Der Schritt der Verschaltung einzelner Solarzellen zu einem Modul lässt sich auf zweierlei Arten begründen: Zum einen ist eine Hochskalierung der Solarzellenfläche zur Vergrößerung des Photostroms erwünscht, zum anderen erfordert eine praktische Verwendung der Solarzellen eine deutlich größere Spannung als die einer einzelnen Zelle. Letztlich stellen beide Motive technologische Anforderungen dar.

9.2.1. Polymersolarmodule mit mechanischer Strukturierung

Mit mechanischer Strukturierung wurden in dieser Arbeit Labor-Module ab einer Größe von zwei Zoll mal zwei Zoll bis vier Zoll mal sechs Zoll auf ITO-Glas Substraten und zwei Zoll mal zwei Zoll auf ITO-PET hergestellt. ITO-freie Solarmodule wurden auf Glas- und PET-Substraten hergestellt, auf PH1000-PET hergestellte Solarmodule wurden bis 150 cm² (vier Zoll mal sechs Zoll) erfolgreich aufskaliert. Abbildung 9-7 zeigt deutlich, dass unterschiedliche serielle Widerstände aufgrund unterschiedlicher Flächenwiderstände der semitransparenten Elektroden zu großen Unterschieden in den Solarzellenparametern bei der Aufskalierung geführt haben. Die maximale gemessene Leerlaufspannung von 3,2 V wurde für das PH1000-PET-Modul gemessen, d. h. die Spitzen-Defekte in der ITO-Schicht bei dem ITO-PET-Substrat wurden deutlich bei der Aufskalierung der Solarzellen erhöht, was zu einem kleineren Füllfaktor und kleinerer Leerlaufspannung von 3 V führte.

Der kleinere Füllfaktor bei dem PH1000-PET-Modul ergibt sich aufgrund des höheren Flächenwiderstands.

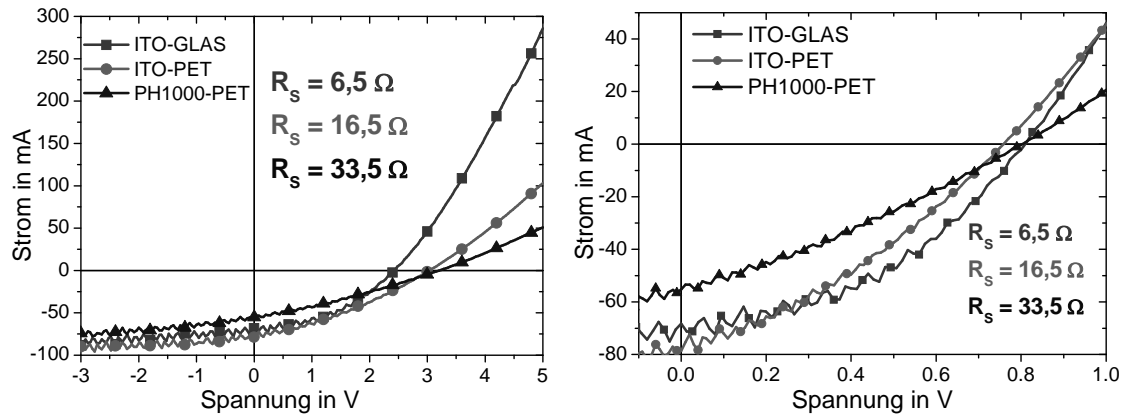


Abbildung 9-7: Vergleich zwischen Solarmodulen auf ITO-Glas, auf ITO-PET und auf PH1000-PET 2“ x 2“ Substraten (links: IV-Kennlinien für Module, rechts: IV-Kennlinien für eine Zelle).

Tabelle 9-4: Übersicht über beste Parameter für mechanisch strukturierte Solarmodule bezogen auf Substrat, Material und Modulgröße.

Substrat	Fläche [cm ²]	Polymer	J _{SC} [mA/cm ²]	V _{OC} [V]	FF [%]	η [%] Modul
ITO-Glas	25	PCDTBT _{Rakeln}	11,4	2,428	42,27	2,93
ITO-PET	25	PCDTBT _{Rakeln}	12,2	3,034	34,18	3,17
PH1000-PET	25	PCDTBT _{Rakeln}	8,78	3,211	30,4	2,15

Tabelle 9-4 zeigt die besten Solarzellenmodulparameter für die Module mittels mechanischer Strukturierung; alle Solarmodule wurden mittels Rakelbeschichtung mit der aktiven Schicht PCDTBT:PC₇₀BM hergestellt.

Beim ITO-Glas-Modul war eine Zelle kurzgeschlossen, deswegen hatte es eine kleinere Effizienz als das ITO-PET-Modul (siehe DLIT Messung in Abbildung 9-8 und ELI Messung in Abbildung 9-9); auf dem ITO-Glas-Modul mit nur drei funktionierenden Solarzellen wurde etwa 3% Moduleffizienz gemessen, d. h. die Moduleffizienz auf der Effektivfläche betrug etwa 4%.

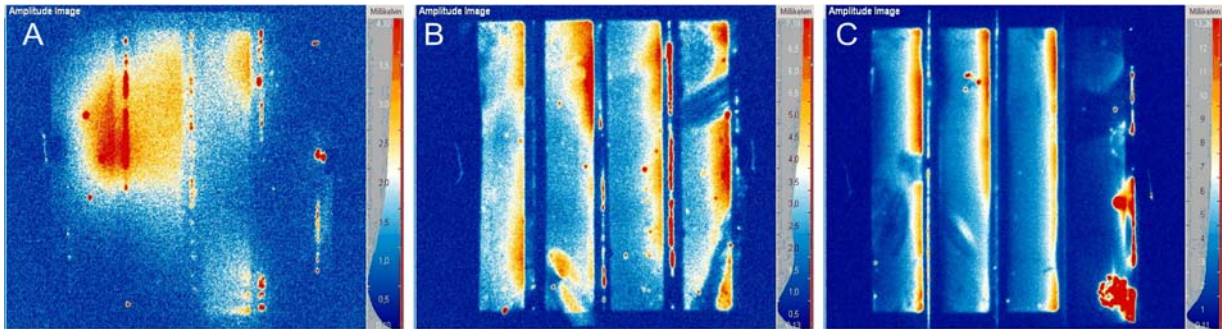


Abbildung 9-8: DLIT-Aufnahmen unterschiedlicher Solarmodule bei 4 Volt Vorwärtsspannung: A: Solarmodul auf ITO-Glas, B: Solarmodule auf ITO-PET, C: Solarmodul auf PH1000-PET.



Abbildung 9-9: ELI-Aufnahmen unterschiedlicher Solarmodule bei 4 Volt Vorwärtsspannung A: Solarmodul auf ITO-Glas, B: Solarmodule auf ITO-PET, C: Solarmodul auf PH1000-PET.

Die DLIT- und ELI-Aufnahmen zeigten deutlich die Aufskalierungsdefekte, insbesondere der PH1000-Schichtverlauf führte zu einem inhomogen erzeugten Photostrom und unterschiedlichen Flächenwiderständen bei jeder Zelle. Ein Strukturierungsfehler kann manche Zellen kurzschließen; so wurde bei dem Solarmodul auf dem ITO-Glas-Substrat die rechte Zelle kurzgeschlossen.

Um den Einfluss des Rakelns auf die Effizienzen beobachten zu können, wurde ein Vergleich zwischen zwei Modulen (3 Zoll x 3 Zoll) mit unterschiedlichen Beschichtungstechniken, i.e. Rakeln und Schleudern, durchgeführt.

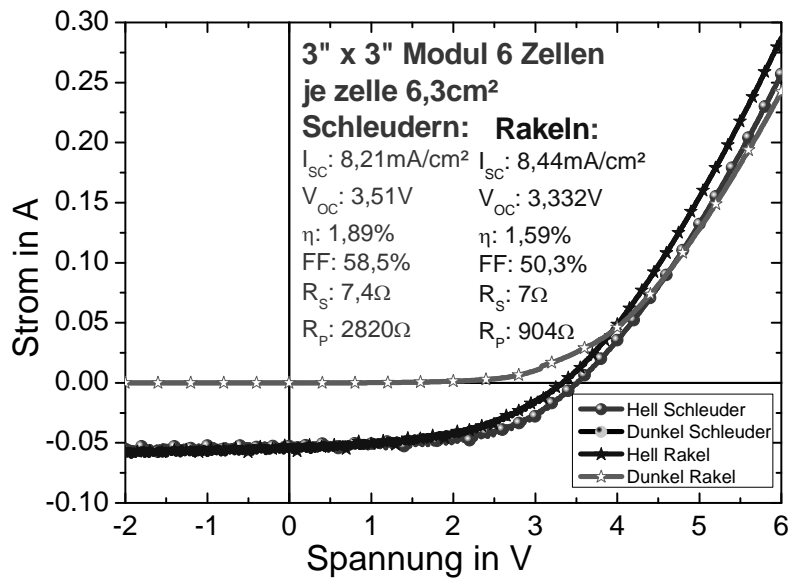


Abbildung 9-10: Vergleich zwischen Solarmodulen auf 3“ x 3“ ITO-Glas-Substraten hergestellt mittels Rakel- und Schleuder-Beschichtungen.

Abbildung 9-10 zeigt eine erfolgreiche Aufskalierung für ITO-Glas-Substrate insbesondere für das mittels Rakelbeschichtung hergestellte Solarmodul mit 1,59% Moduleffizienz und 50% Füllfaktor; der Füllfaktor und die Effizienz der Solarzellen, welche mittels Rakelbeschichtung mit dem gleichen Aktivmaterial hergestellt wurden, lagen um 50% und 3% für eine 1,7 cm² Solarzelle. Das mittels Schleudertechnik hergestellte Solarmodul hatte 1,9% Moduleffizienz. Dies ist ein sehr gutes Ergebnis für ein drei Zoll mal drei Zoll Laborsolarmodul mit einem Füllfaktor von 58,5%.

Die Aufskalierung bis 150 cm² Solarmodulfläche war erfolgreich, eine maximale Moduleffizienz von 2,12% wurde erreicht. Dieses Modul hat 24 Solarzellen mit einer einzelnen Solarzellenfläche von 4,05 cm² und erzeugte 11,9 Volt Leerlaufspannung unter Beleuchtung mittels AM 1,5 Klasse A justiertem Solarsimulator, siehe Abbildung 9-10

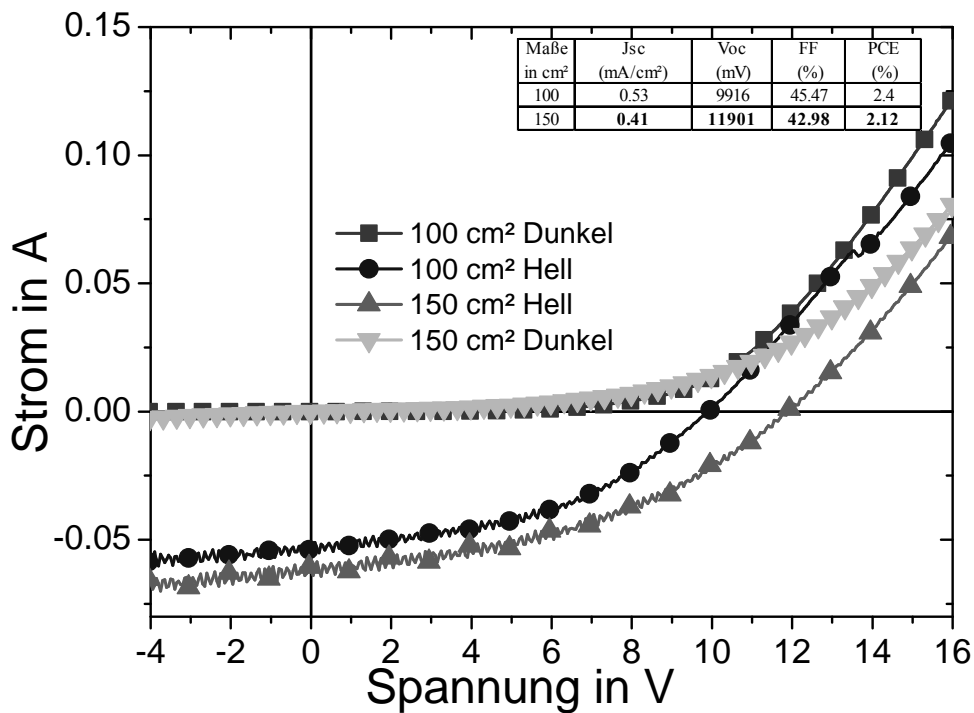


Abbildung 9-11: IV Charakterisierung der Polymersolarmodule mit den Modulflächen 100 cm² und 150cm².

9.2.2. Polymersolarmodule mit Laserablation

Die in Abbildung 9-6 gezeigten, aus Simulationen gewonnenen, Effizienzen auf unterschiedlichen Substraten zeigen deutlich, dass die Effizienzen durch geringere Flächenverluste bei kürzerem Abstand zwischen den Solarzellen deutlich höher werden können. Da der Abstand zwischen den Solarzellen bei mechanischer Strukturierung mindestens etwa 2 bis 3 mm beträgt, kann eine Verringerung des Abstands nur mittels Laserablation erfolgen.

Insbesondere auf ITO-PET und auf mit PH1000 beschichteter PET-Folie ist die mechanische Strukturierung sehr schwierig, da die PH1000-Schicht sehr empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen ist, und die ITO-Schicht durch mechanische Belastung leicht oder gar stark zerkratzt werden kann (siehe Abbildung 9-12).

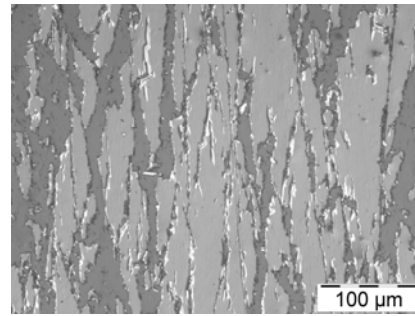
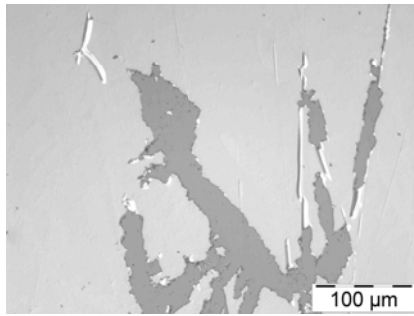


Abbildung 9-12: Mikroskopische Untersuchungen zeigen die leichte Empfindlichkeit einer ITO-PET Folie (links) und hohe Empfindlichkeit einer anderen ITO-Folie (rechts) gegenüber mechanischen Belastungen.

9.2.2.1. Laserablation: Auswahl der Laserparameter

Die ersten Laserablations-Schritte wurden in Ilmenau mit Dr. Drüe im Zentrum für Mikro- und Nano-Technologie durchgeführt; der verwendete UV-Laser hatte eine Pulsdauer von einigen ms und eine einstellbare Leistung zwischen 0,1 Watt und 5 Watt.

Durch umfangreiche Experimente konnte die ITO-Schicht mit ms Laserpulsdauern getrennt werden (siehe Abbildung 9-13 und Abbildung 9-14).

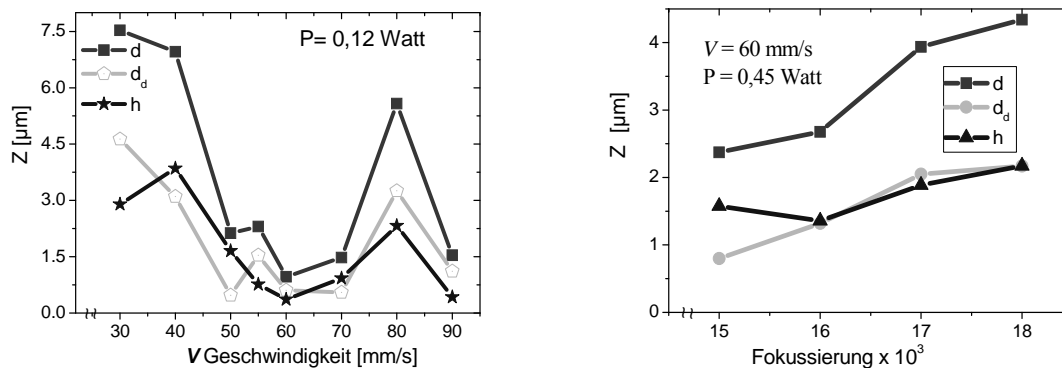


Abbildung 9-13: Laserablation Strukturierungsparameter auf ITO-PET-Folie (h: Gesamttiefe, d: Grabtiefe, d_d: Auswurfhöhe) links: Geschwindigkeitsvariation, rechts: Fokussierungsvariation.

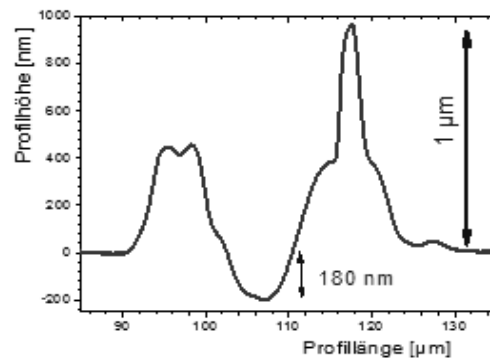
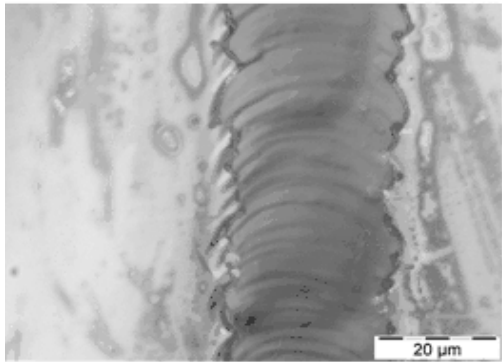


Abbildung 9-14: Links: mikroskopische Untersuchung einer strukturierten ITO-Schicht auf PET-Folie. Rechts: Profil einer Laserstrukturierung mit einer Auswurfshöhe von etwa 1 μm und einer Grabtiefe von circa 180 nm.

Abbildung 9-14 zeigt deutlich, dass die ITO-Schicht getrennt wurde, aber die ITO-Rückstände sowie die PET-Folien-Rückstände sich am Rand der strukturierten ITO-Streifen sammelten. Da die Schichtdicken der organischen Schichten nur im Bereich von 300 nm lagen, konnte am Rand der Strukturierung ein Kurzschluss zwischen Aluminium und ITO entstehen.

Durch mehrere umfangreiche Experimente wurde festgestellt, dass die Laserpulsdauer noch kürzer als im ms-Bereich sein muss, empfohlen wurden ns (Nanosekunden)-Laser und ps (Pikosekunden)-Laser. Da diese Möglichkeit nur im LZH (Laser Zentrum in Hannover) gegeben war, sollte eine Kooperationsarbeit zwischen LZH und TU Ilmenau stattfinden.

Die ITO-Schicht wurde mittels eines Lasers mit einer Wellenlänge von 535 nm und mit ps-Pulsdauer entfernt, die organischen Schichten wurden mittels eines Lasers der Wellenlänge 355 nm und ns-Pulsdauer abgetragen. Die Aluminiumschicht wurde mit der Laserwellenlänge 1064 nm und mit ns-Laserpulsdauer strukturiert [54].

Um die Laser-Strukturierungen zu optimieren und zu prüfen, sollten die einzelnen Strukturierungsschritte zwischen mechanischer und Laser-Strukturierung wechselnd durchgeführt werden. So wurde zum Beispiel ITO per Laser strukturiert, anschließend die aktive Schicht und das Aluminium mechanisch strukturiert.

9.2.2.2. Laserablation: Strukturierungs- und Transportprobleme

Aluminiumstrukturierung

Als Beispiel für einen Fehler in der Laserablation sind die nicht gut getrennten Solarzellen bei der P3-Aluminiumstrukturierung zu nennen (siehe Abbildung 9-15). In diesem Fall bleiben die Zellen kurzgeschlossen und treten bezogen auf die anderen Solarzellen innerhalb des Moduls nur als externe Widerstände in Erscheinung.

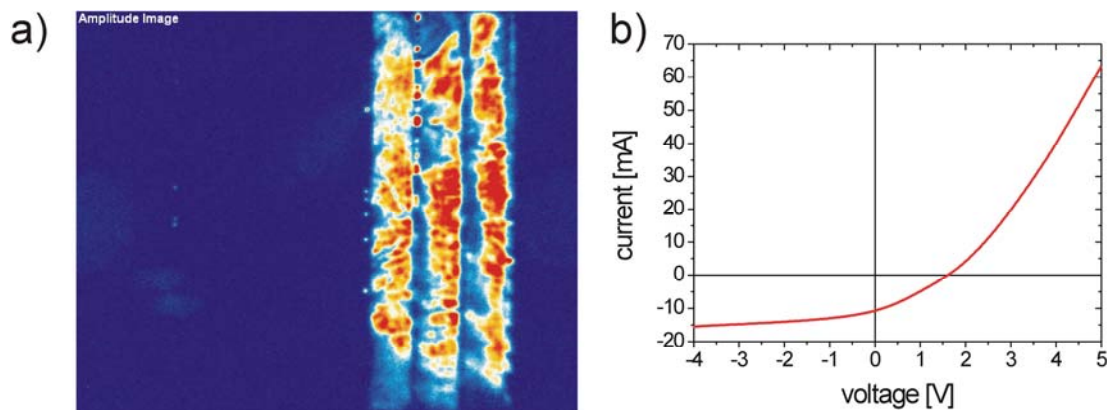


Abbildung 9-15: DLIT Aufnahme eines vollständig laserstrukturierten P3HT:PCBM-Moduls auf ITO-PET-Folie (a), zugehörige IV Kennlinie mit 0,2% Solarmoduleffizienz (b) [55].

In Abbildung 9-15 (a) wird anschaulich gezeigt, dass nur drei von acht Solarzellen funktioniert haben, die anderen fünf Solarzellen sind aufgrund einer unvollständigen P3 Laserablation nicht komplett getrennt und bleiben kurzgeschlossen. Die drei funktionierenden Solarzellen zeigen eine inhomogene lokale Wärmeverteilung, die zum Teil auf die Degradation der P3HT:PCBM-Aktivschicht und sowie die Degradation der empfindlichen Aluminium-Rückelektrode zurück zu führen ist.

PH1000 Strukturierungsdefekte

In der Abbildung 9-16 ist es zu sehen, dass die PH1000-Schicht nicht sauber abgetragen wurde. Am Rand der Strukturierung sind PH1000-Rückstände mit einer Höhe von bis 130 nm zu sehen, in der Mitte der Strukturierung sind noch Rückstände von PH1000 aufgrund nicht erfolgreicher Überlappung der Laserlinien nebeneinander erkennbar; diese Defekte verhindern eine erfolgreiche Beschichtung des Aktivmaterials in dem optimalen Schichtdickenbereich von etwa 120 nm. Um den Effekt der Rückstände auszugleichen, können Aktivschichten mit Schichtdicken bis etwa 400 nm prozessiert werden, um die Defekte abzudecken.

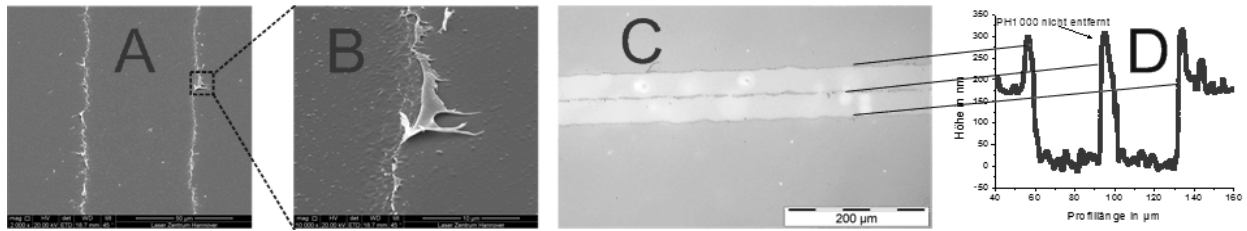


Abbildung 9-16: REM-Aufnahmen einer PH1000-Strukturierung (A, B), mikroskopische Aufnahme (C), Profilometer-Messung (D).

Folge davon ist ein verschlechterter Ladungsträgertransport bis in die Außenkontakte, weswegen nur Effizienzen von unter 0,5% auf einer Modulfläche von 25 cm² erreicht wurden.

Transportprobleme Aluminiumdegradation

In der Abbildung 9-17 ist deutlich zu erkennen, dass die Solarzellen sehr gut bei +24 Volt Vorwärtsspannung leuchten, jedoch nicht bei +12 Volt, da der elektrische Kontakt zwischen Aktivschicht und Aluminium durch die degradierte Aluminiumschicht bei +12 Volt Vorwärtsspannung noch geblockt ist und sich erst bei +24 Volt (einer hohen Vorwärtsspannung) öffnete und eine Ladungsträgerinjektion ermöglichte. Diese Degradation der Aktivschicht/Aluminium-Grenzfläche erfolgte aufgrund des Transport der Aluminium-Schichten bis sie per Laserablation in Hannover strukturiert wurden und anschließend zur Charakterisierung zurück an die TU Ilmenau gesendet wurden.

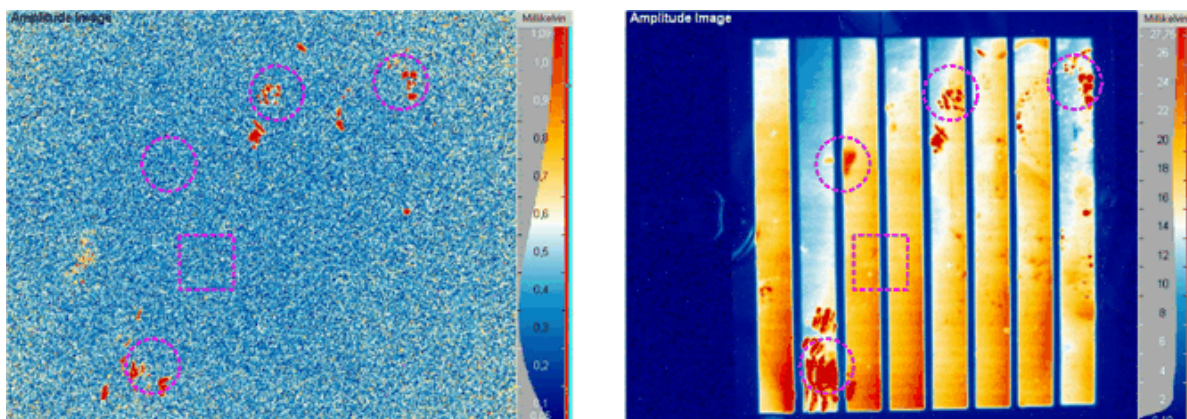


Abbildung 9-17: DLIT Messungen, links: bei +12 Volt vorwärts, rechts: bei +24 Volt vorwärts (Kreis: Kurzschlüsse, Beschichtungsdefekte, Quadrat: zeigt erfolgreiche Kontaktierung zwei benachbarter Solarzellen ohne Wärmeverluste aufgrund erhöhten Kontaktwiderstandes).

In Abbildung 9-17 ist deutlich zu sehen, dass die Kontaktierung der Zellen sehr gut war, da im Bild kein Wärmeverlust zu erkennen ist. Die Kreise zeigten Kurzschlüsse aufgrund von Beschichtungsdefekten bevor Aluminium aufgedampft wurde, das Quadrat in der Abbildung

9-17 zeigt die erfolgreiche Kontaktierung von zwei benachbarten Solarzellen ohne Wärmeverluste.

Rückstände bei Laserablation auf der Aktivschicht

Eine Beschädigung der Schichten durch unsaubere Absaugung während oder nach dem Abtragen der organischen Schichten kann zu toten Stellen in dem Solarzellenmodul führen, und eine schlechte Kontaktierung zwischen der Aktivschicht und der Aluminiumschicht verursachen.

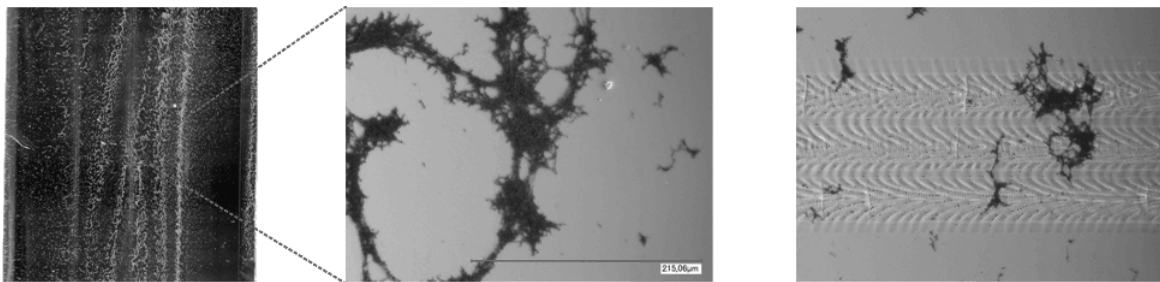


Abbildung 9-18: Mikroskopische Untersuchungen zeigten Rückstände auf der Aktivschicht nach der Laserablation.

9.2.2.3. Laserablation: Ergebnisse und Probleme der Kontaktwiderstände

Bei der mechanischen wie auch der Laser-Strukturierung traten manchmal zusätzliche Probleme durch die Strukturierung auf, eines davon war die Erhöhung des Kontaktwiderstands aufgrund unsauberer Entfernung der Aktivschicht. Dieses Problem konnte allerdings durch eine elektrische Nachbehandlung der Solarmodule, konkret durch Anlegen einer hohen Spannung etwa 24 Volt für etwa 2-4 s an die Module, gelöst (siehe Abbildung 9-19) [55].

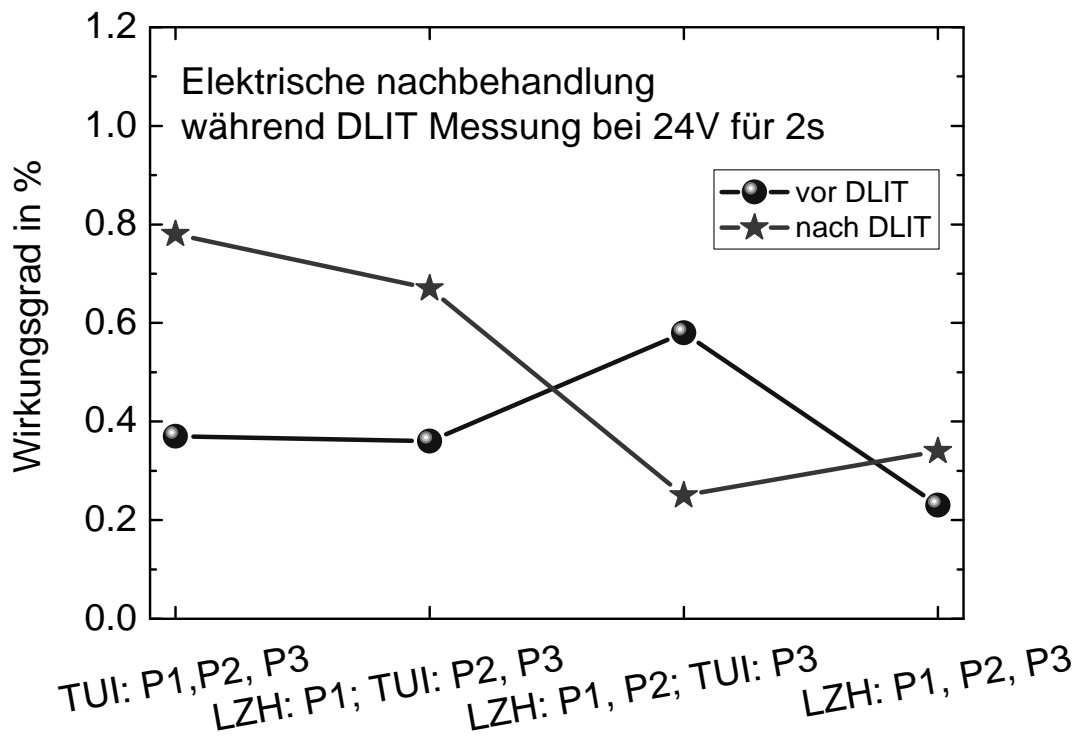


Abbildung 9-19: Moduleffizienzen bezogen auf die räumliche Strukturierungsabfolge vor und nach Behandlung mit DLIT bei 24V für 2 Sekunden [55].

Abbildung 9-19 zeigt die Moduleffizienzen bezogen auf den Ort und die Art der Strukturierung (LZH: Strukturierung im LZH mittels Laserablation, TUI: mechanische Strukturierung in der TU Ilmenau).

Bei der DLIT-Nachbehandlung mit 24 Volt verbrannten organische Reste in dem Kontaktierungsbereich, dies ließ die Effizienzen steigen. Bei der Laserablation waren die Defekte zu stark, die Defekte bei P3 (Aluminiumstrukturierung) konnten durch diese Behandlung nicht gelöst werden, da die Aluminiumschicht nicht vollständig getrennt wurde.

In Abbildung 9-20 ist deutlich zu sehen, dass nach der elektrische Nachbehandlung bei +24 Volt noch drei weitere Solarzellen funktioniert haben und dass die erhöhten Kontaktwiderstände durch unsaubere Entfernung der Aktivschicht nach der elektrischen Behandlung geringer sind.

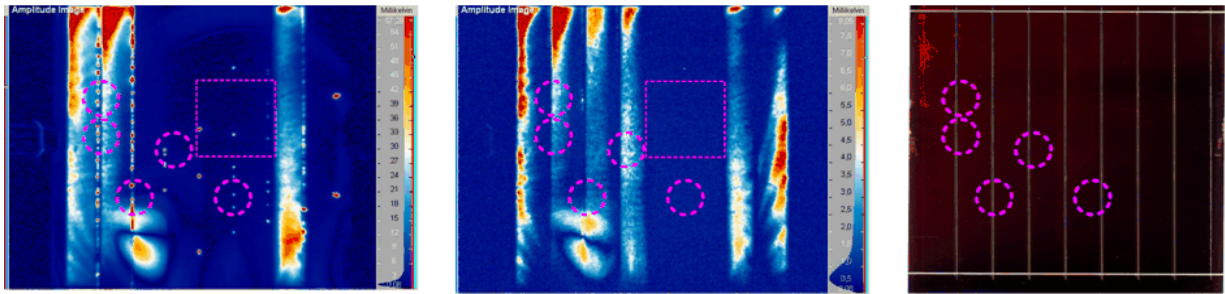


Abbildung 9-20: Mittels Laserablation strukturiertes Solarmodul, links: DLIT-Messung bei +8 V, mitte: DLIT-Messung bei +8 V nach elektrischer Behandlung bei +24 V, rechts: Scanner-Aufnahme des Moduls. Die Kreise heben hohe Kontaktwiderstände hervor, die meisten sind nach der elektrischen Behandlung verbrannt. Die Quadrate zeigen kurzgeschlossene Zellen durch nicht erfolgreiche Laser-Strukturierung bei der P3 Aluminiumstrukturierung.

In der Abbildung 9-21 ist zu erkennen, dass bedingt durch ein Verschieben des Moduls auf der Schatten-Maske die Solarzellen am unteren Rand kurzgeschlossen waren. Die elektrische Nachbehandlung war daher nicht erfolgreich und führte zur Zerstörung durch elektrischen Durchbruch der Solarzellen im Modul, weswegen die Effizienz dieses Moduls nach der Behandlung mit +24 Volt für 4 Sekunden gesunken ist (siehe Abbildung 9-19).

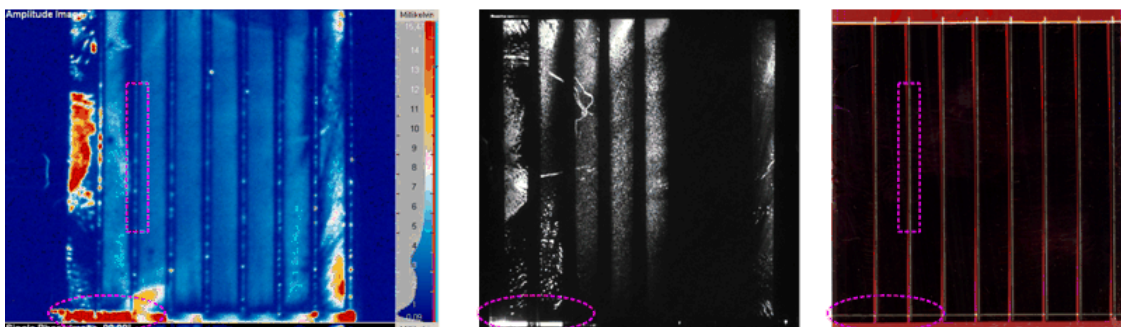


Abbildung 9-21: Mittels Laserablation und mechanischer Strukturierung prozessiertes Solarmodul (P1 und P2 im LZH, P3 in der TUI), links: DLIT bei +8 Volt, mitte: ELI-Messung bei +8 Volt, rechts: Scanner-Aufnahme des Moduls. Rechteck: leicht erhöhte Kontaktwiderstände, Ellipse: Randkurzschlüsse durch Aluminium-ITO-Kontakt am Rand des Moduls. Am unteren Rand, wo die Aktivschicht entfernt wurde, sollte auch die ITO-Schicht bei P1 Laserablation entfernt werden, um diese Kurzschlüsse zu vermeiden.

Abbildung 9-22 zeigt deutlich, warum die Effizienz für das Modul nach elektrischer Behandlung gestiegen ist (Abbildung 9-19), es ist deutlich zu sehen, dass nach der Behandlung mit +24 Volt für 4 Sekunden fast alle Kontaktwiderstände verbrannt sind.

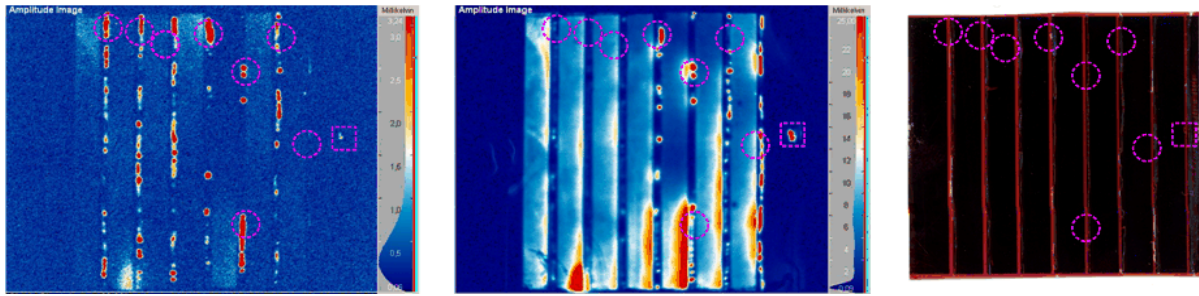


Abbildung 9-22: Mittels Laserablation und mechanischer Strukturierung prozessiertes Solarmodul (P1 im LZH, P2 und P3 in der TUI), links: DLIT bei +8Volt, mitte: DLIT bei +8Volt nach elektrischer Behandlung, rechts: Scanner-Aufnahme des Moduls. Kreise: hohe Kontaktwiderstände, die nach elektrischer Behandlung verbrannt sind. Quadrat: Kurzschluss aufgrund eines mechanischen Strukturierungsfehlers.

In der Abbildung 9-23 ist dargestellt, dass die elektrische Behandlung sehr erfolgreich war, da dieses Modul nur mit mechanischer Strukturierung in der TU Ilmenau hergestellt wurde und die P3-Strukturierung mittels Schattenmaske erfolgte. Es sind keine kurzgeschlossenen Zellen zu sehen, einzig die erhöhten Kontaktwiderstände limitierten die Effizienz des Moduls. Durch die elektrische Behandlung konnten die Kontaktwiderstände wiederum verringert werden, womit dieses Modul eine höhere Effizienz geliefert hat (Abbildung 9-19).

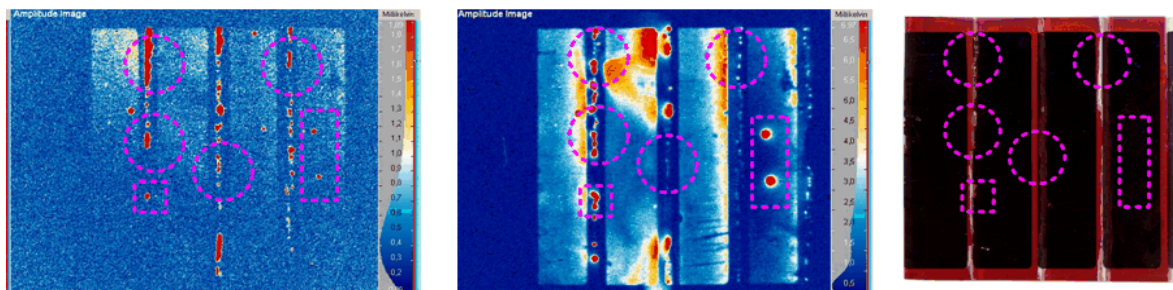


Abbildung 9-23: Vollständig mechanisch strukturiertes Solarmodul (P1, P2 und P3 in der TUI), links: DLIT bei +4Volt, mitte: DLIT bei +4Volt nach elektrischer Behandlung, rechts: Scanner-Aufnahme des Moduls. Kreise: hohe Kontaktwiderstände, die durch die elektrische Behandlung verringert wurden, Rechteck: Kurzschlüsse aufgrund von Beschichtungsfehlern, Quadrat: Kurzschlüsse aufgrund eines Strukturierungsfehlers.

9.2.2.4. Beste Ergebnisse mit Laserablation

Da die Beschichtung in der TU Ilmenau (TUI) erfolgte und die Laserstrukturierung im Laser-Zentrum Hannover (LZH), wurden die Proben bis zum Abschluss des Experiments im Wechsel zwischen Ilmenau und Hannover transportiert. Es ist naheliegend, dass die lange Transportdauer zu einer bereits fortgeschrittenen Degradation der Schichten führt, bevor die hergestellten Module per Kennlinien und bildgebenden Messungen charakterisiert wurden.

Insbesondere war die Rückelektrode Aluminium empfindlicher als die anderen Schichten, da das Aluminium schnell durch aus der PET-Folie austretendes Wasser und Sauerstoff degradiert. Beweis dafür ist, dass obwohl das unversiegelte ITO-Glas-Modul zusammen mit anderen flexiblen Modulen versendet wurde, es dennoch gut funktionierte und eine Moduleffizienz von 1.51% erzielte, obwohl im Modul zwei Zellen durch eine fehlerhafte P1- oder P3-Strukturierung kurzgeschlossen waren, d.h. die Moduleffizienz auf der Effektivfläche betrug sogar ca. 2%.

Die maximal erreichten Effizienzen lagen für die flexiblen Module mit dem Materialsystem PCDTBT:PC₇₀BM höher als mit P3HT:PCBM, speziell da PCDTBT:PC₇₀BM mit einer TiO_x-Schicht abgedeckt werden konnte, was die Aluminium-Degradation zeitlich verlangsamte oder gar verhinderte.

Tabelle 9-5: Übersicht über Solar modul-Parameter der besten mittels Laserablation und mechanischer Strukturierung hergestellten Solar module [LZH: Laserablation im Laser Zentrum Hannover; TUI: mechanische Strukturierung in der TU Ilmenau].

P1	P2	P3	Substrat	Aktivmaterial	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF [%]	η [%] <i>Modul</i>
LZH	LZH	TUI	ITO-Glas	P3HT:PCBM	11,78	1,636	31,51	0,69
LZH	LZH	TUI	ITO-PET	P3HT:PCBM	7,98	3,0	41,56	1,67
LZH	LZH	TUI	ITO-PET	PCDTBT:PC ₇₀ BM	9,6	5,79	44,01	3,05
LZH	LZH	LZH	ITO-Glas	P3HT:PCBM	5,76	3,3	47,64	1,51
LZH	TUI	TUI	ITO-PET	P3HT:PCBM	4,85	3,472	35,12	0,67
LZH	LZH	TUI	ITO-PET	P3HT:PCBM	4,39	3,535	32,69	0,58
LZH	LZH	LZH	ITO-PET	P3HT:PCBM	3,32	3,739	24,22	0,34

In Tabelle 9-5 sind die Werte der besten erzielten Ergebnisse aufgelistet. Sie zeigt, dass das laserstrukturierte ITO-Glas-Modul im Test die maximale Effizienz von 1,51% erreichte.

Weiterhin wurden circa 3% Moduleffizienz auf ITO-PET für das Modul mit P1 und P2 Laserstrukturierung und P3-Strukturierung mittels Schattenmaske in Ilmenau erreicht.

Die Laserstrukturierung von ITO und PEDOT:PSS sowie der Aktivschichten war ebenso erfolgreich. Probleme traten bei der Aluminium-Strukturierung aufgrund der Degradation der Elektrode auf; dieses Problem kann durch TiO_x als Zwischenschicht und langfristig durch neue, stabilere Aktivmaterialien gelöst werden [102].

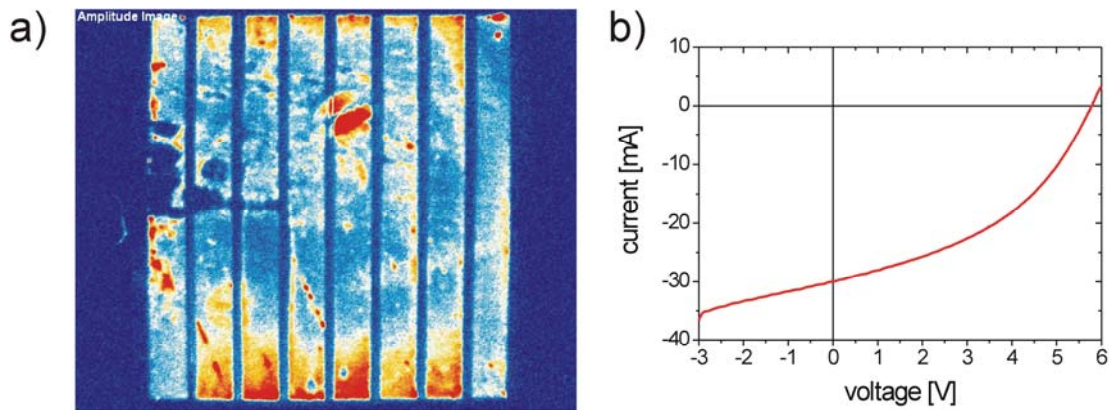


Abbildung 9-24: DLIT-Aufnahme für PCDTBT:PC₇₀BM-Modul auf ITO-Glas (P1, P2 mittels Laserablation) (a), IV-Kennlinie mit 3% Solarmoduleffizienz (b).

Abbildung 9-24 zeigt deutlich die erfolgreiche P1 und P2 Laserablation; außerdem ist zu erkennen, dass alle acht Solarzellen zum Teil gut zusammenarbeiten und 3% Solarmoduleffizienz mit dem Aktivmaterial PCDTBT:PC₇₀BM auf flexiblem ITO-PET-Substrat lieferten. Die DLIT-Aufnahme zeigt anschaulich, dass die sehr hohe Wärme am Rand der Solarzellen nur aufgrund der Kurzschlüsse durch P3 auftritt. Andererseits sind deutliche Beschichtungsdefekte zu sehen, durch eine Verringerung dieser Defekte erscheint die Erwartung einer 4%igen Solarmoduleffizienz realistisch.

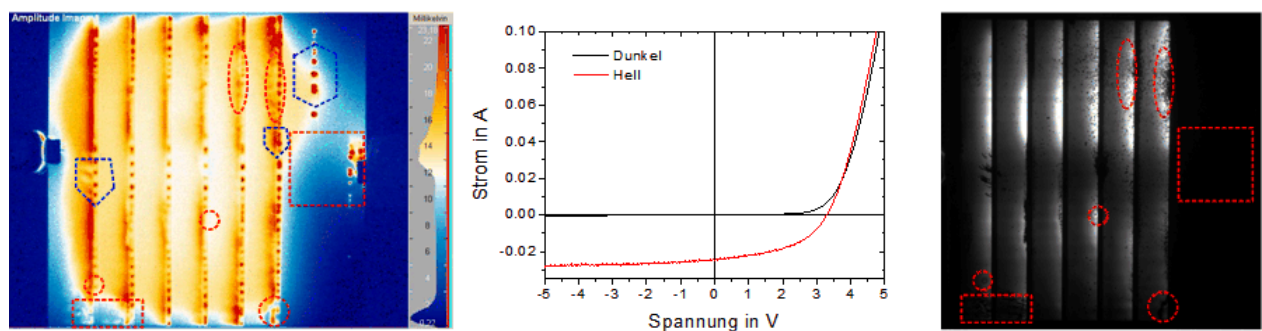


Abbildung 9-25: DLIT-Aufnahme bei +8 Volt für ein komplett laserstrukturiertes P3HT:PCBM-Modul auf ITO-Glas (links), IV-Kennlinie mit 1,51% Solarmoduleffizienz (Mitte), ELI Messung bei +8 Volt (rechts). (Hexagon: Kurzschlüsse, Quadrat: tote Zellen, Fünfeck: hoher Kontaktwiderstand), Beschichtungsdefekte (Kreis: Beschichtungsfehler, Rechteck: Beschädigung der Schichten, Ellipse: Beschädigung der Aluminium-Schicht)

Abbildung 9-25 zeigt deutlich die erfolgreiche P1; P2 und P3 Laserablation. Es ist jedoch zu bemerken, dass nur sechs Solarzellen gut funktionieren und 1,51% Solarmoduleffizienz mit dem Materialsystem P3HT:PCBM und einer Modulfläche von 25 cm² lieferten. Die erwartete Solarmoduleffizienz liegt bei mehr als 2% und wurde in diesem Fall nicht erreicht, da zwei Solarzellen bei der P3 Laserablation kurzgeschlossen wurden. Die Kontaktierung zwischen

den Solarzellen war in diesem Fall aufgrund der P2 Laserablation nicht sauber, was zum Jouleschen Verlust geführt hat, die Folge davon ist eine geringere Effizienz.

9.3. Rolle-zu-Rolle-Beschichtung

In der Literatur wurde über die Rolle-zu-Rolle Prozessierung unter Vakuum und Luftdiskutiert und die große Aufskalierung zu Solarmodulen mit kleineren Moduleffizienzen demonstriert. Als Rückelektrode wurde am häufigsten flüssiges Silber auf die Solarzelle beschichtet [14, 15, 17, 52, 141, 161-164].

Abbildung 9-26 zeigt rechts eine Zeichnung der Rolle-zu-Rolle-Laser-Strukturierungs-Pilotanlage, die nach der in dieser Arbeit erfolgten Optimierungen der Laserablation der Laborsolarmodule sowie der Optimierung der Beschichtungen aufgebaut wurde, um die Prozessierung der Polymersolarmodule automatisch durchführen zu können. In der ersten Box erfolgt die Reinigung und Beschichtung, in der zweiten Box befindet sich eine automatische Laser-Strukturierungs-Einheit. In der dritten Box werden die Module mit der nächsten Schicht beschichtet und weiter auf die nächste Rolle abgewickelt. Bei dieser Anlage werden die Rückelektroden unter Vakuumbedingungen aufgedampft.

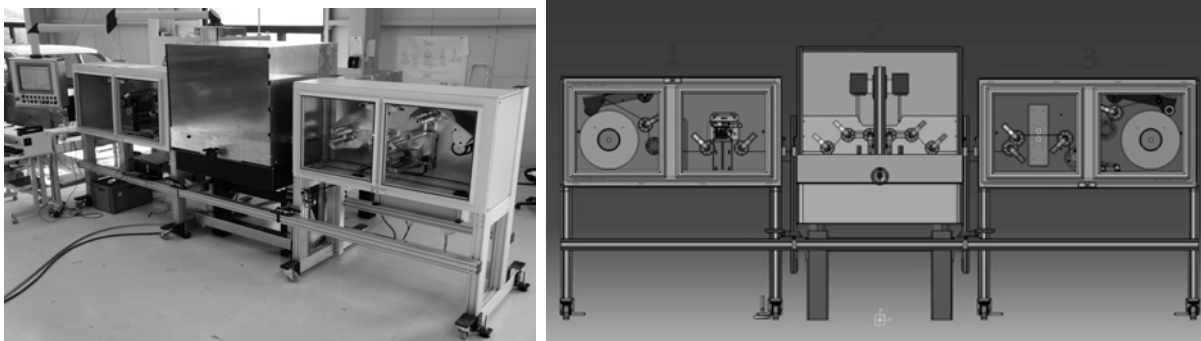


Abbildung 9-26: Links: fotografierte Ansicht der Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage, rechts: Zeichnung der Rolle-zu-Rolle-Laser-Strukturierungs-Pilotanlage [39].

Die ITO-freien Rolle-zu-Rolle-Solarmodule können in der vakuumfreien Prozessierung hergestellt werden; diese ITO-freie Prozessierung ermöglicht bessere Chancen bezüglich Stabilität und Kosten im Vergleich zur Prozessierung auf ITO.

In dieser Arbeit wurde die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung auf ITO- und ITO-freien Substraten getestet. Die Beschichtung in einer Bandbreite von 5 cm erfolgte in Zusammenarbeit mit der SK-Kassetten GmbH & Co. Kg auf deren Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage. Die Beschichtung mit

dem Materialsystem 1 (P3HT:PCBM) auf ITO-Substraten war erfolgreich und erreichte circa 1,7% Solarzelleneffizienz nachdem die Solarzellen durch Aufdampfen von Aluminium an der TU Ilmenau komplettiert wurden. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit der Laborsolarzelleneffizienz von 2% für dasselbe Materialsystem und demonstriert die erfolgreiche Rolle-zu-Rolle-Beschichtung und Aufskalierung (siehe Abbildung 9-27).

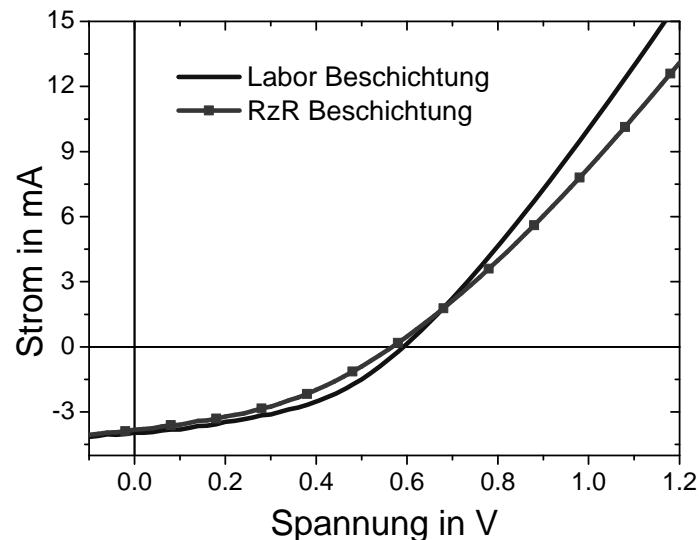


Abbildung 9-27: Polymersolarzellen auf ITO-PET mittels Rolle-zu-Rolle Beschichtung im Vergleich zu einer Laborsolarzelle.

Die Herstellung von PH1000-basierten ITO-freien Substraten mittels Rolle-zu-Rolle Beschichtung wurde erfolgreich demonstriert, die PH1000 Schichten wurden danach im Labor mit Aktivschichtmaterial sowie Aluminiumkontakt beschichtet und erreichten maximale Wirkungsgrade von bis 2,5% mit dem Aufbau: PET/PH1000/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Al, siehe Abbildung 9-28.

Die im Labor konventionell hergestellte PH1000-basierte Zelle erreichte eine Effizienz von 3,23%. Wie aus Abbildung 9-28 hervorgeht, zeigte die im Labor hergestellte Zelle leichte Vorteile im FF sowie in den Widerständen.

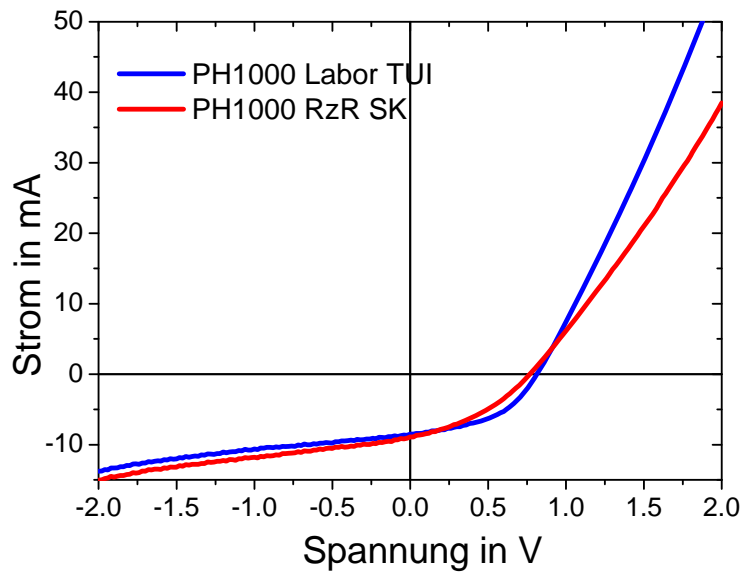


Abbildung 9-28: Polymersolarzellen auf PH1000 mittels Labor und Rolle-zu-Rolle Beschichtung.

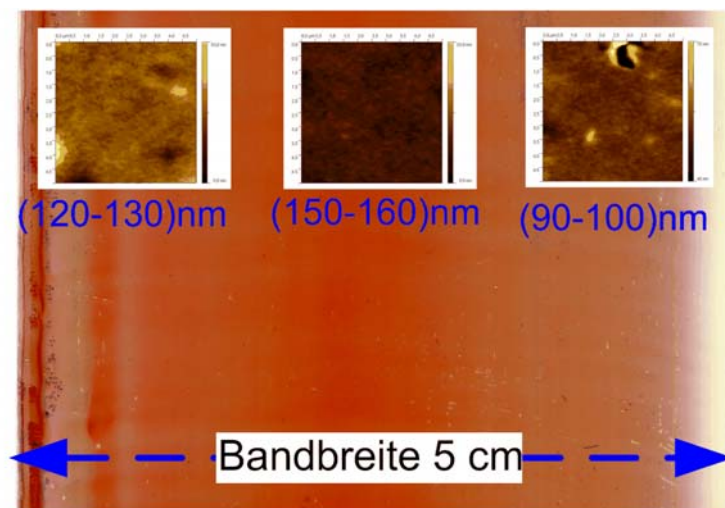


Abbildung 9-29: Scanneraufnahme einer Rolle-zu-Rolle Beschichtung mit einer Bandbreite von 5 cm.

Die eingefügten Bilder zeigen AFM Aufnahmen an verschiedenen Stellen sowie die dazugehörigen Schichtdicken des Films.

9.4. Diskussion zur Aufskalierung der Polymersolarzellen

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die unterschiedlichen Substrate und unterschiedlichen semitransparenten Schichten unterschiedliche Herstellungsparameter benötigen. Mithilfe der ermittelten spezifischen Kontakt- und Flächenwiderstände konnte in den Simulation von Marco Seeland [41] deutlich gezeigt werden, dass bei kleinerem Flächenwiderstand (ITO-Glas $12 \Omega/\square$) der Solarzellenabstand minimal werden kann und dass der Solarzellenabstand

und die Solarzellenlänge einen größeren Einfluss auf die Moduleffizienz zeigen, wenn der Flächenwiderstand groß (ITO-PET 60 Ohm/□) wird.

Die Solarzellenfläche spielt eine negative Rolle, da der spezifische Parallelwiderstand umgekehrt proportional von der Fläche abhängt.

Die Aufskalierung mittels mechanischer Strukturierung war erfolgreich, und höhere Effizienzen wurden im Vergleich zu den Effizienzen mittels Laserablation erzielt. Auf ITO-Glas wurden Module mit 3% Modul- und 4% Zelleffizienz hergestellt, auf ITO-PET wurden Module mit 3,17% Moduleffizienz und auf PH1000 mit über 2% Moduleffizienz auf einer Modulfläche von 25 cm² hergestellt.

Die Aufskalierung unter Nutzung mechanischer Strukturierung wurde erfolgreich für die Module mit einer Fläche von 150 cm² mit einer Moduleffizienz von bis zu 2% durchgeführt.

Die Aufskalierung mittels Laserablation zur Verringerung des Solarzellenabstands wurde durch eine Strukturierung mittels ns-Laserpulsen für die organischen Schichten sowie Aluminium und ps-Pulsen für die ITO-Schicht erfolgreich durchgeführt. Nach der Aufskalierung wurden 3% Moduleffizienz auf ITO-PET mittels Laserstrukturierung, und auf ITO-Glas etwa 1,5% Moduleffizienz (entspricht etwa 2% auf der Zellfläche) auf 25 cm² Modulfläche erreicht.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Doktorarbeit war die reproduzierbare Prozessierung und Aufskalierung von ITO-freien, flexiblen Polymersolarmodulen unter den Randbedingungen hoher Effizienz, niedriger Kosten und hoher Stabilität.

Nach der Optimierung konnten P3HT:PCBM Solarzellen mit etwa 4,5% Wirkungsgrad auf einer Fläche von 0,5 cm² realisiert werden. Darüber hinaus konnte durch Einsatz von P-Toloul-Sulfon-Säure-Monohydrate (TSS) als Prozessadditiv die Lagerstabilität der Aktivlösung beachtlich verbessert werden. Auf flexibler ITO-Folie konnten mit Rakelbeschichtung 2,4% Solarzelleneffizienz erreicht werden. Um die Effizienzen weiter zu verbessern, wurde das neue Aktivschichtmaterialsystem PCDTBT:PC₇₀BM mit Hilfe der optimalen Rakelbedingungen für die Beschichtung auf flexiblen Substraten optimiert. Hierbei wurden etwa 4,5% Wirkungsgrad auf größerer Fläche von 25 cm² reproduzierbar erreicht. Diese Effizienzsteigerung konnte zum Teil auf das Aufbringen einer dünnen TiO_x-Zwischenschicht zurückgeführt werden, welche ebenso erstmalig durch Rakeln realisiert wurde. Bedingt hierdurch konnte nicht nur eine Verbesserung sämtlicher Solarzellparameter im Vergleich zum System ohne TiO_x erreicht werden, sondern auch eine verbesserte Stabilität. Die im Vergleich zu Glas erhöhte Oberflächenrauigkeit von flexiblen ITO-PET-Substraten, vornehmlich sichtbar in Form spitzenartiger Ausscheidungen im ITO, erforderte das Aufbringen dickerer PEDOT:PSS- und Aktiv-Schichten zur Vermeidung von Kurzschlüssen. Deswegen waren die Effizienzen auf flexiblen ITO-Substraten letztendlich kleiner als bei ITO-Glas-Substraten, weil das PCDTBT-basierte Aktivschichtsystem eine für dickere Schichten unzureichende Ladungsträgermobilität aufweist.

Um diese Defekte und die hohen Kosten von ITO zu vermeiden, wurde in dieser Arbeit erfolgreich eine hochleitfähige PEDOT:PSS-Formulierung (PH1000) als ITO-Ersatz verwendet. Hiermit konnten vergleichbare Effizienzen zu ITO-PET-Substraten erzielt und somit das Ziel der Realisierung eines ITO-Ersatzes erreicht werden. Aufgrund des hydrophoben Charakters der verwendeten PET-Folie war eine Rakelbeschichtung der Substrate mit wässriger PH1000-Lösung jedoch nicht ohne weiteres möglich. Dieses Problem konnte erfolgreich mit einer Oberflächenbehandlung der Substrate mittels Sauerstoffplasma gelöst werden. Zur Optimierung der Homogenität der Beschichtung und zur Optimierung für eine großflächige Rolle-zu-Rolle-Prozessierung wurden die Additive Ethylen-Glykol und Triton X 100, die die Oberflächenspannung der PEDOT:PSS-Formulierung verringern und so die Substratbenetzung verbessern, verwendet. Als zweite Alternative zu flexiblen ITO-

Substraten wurde in dieser Arbeit eine Kombination aus mit Silbergitter beschichteten Folien (Hersteller PolyIC) und PH1000-Beschichtung untersucht. Durch die hohe Leitfähigkeit des Silbergitters wurde der effektive Flächenwiderstand der Silbergitter/PH1000-Kombination unter Inkaufnahme von Abschattungseffekten der Solarzelle durch das Gitter um den Faktor 2-3 verringert.

Die Stabilität ITO-freier versiegelter Polymersolarzellen konnte in einem Beobachtungszeitraum von 400 h unter kontinuierlicher Beleuchtung von ca. 1 Sonne Intensität im Vergleich zu versiegelten Polymersolarzellen basierend auf ITO-PET-Substraten verbessert werden. Als optimaler Aufbau flexibler Solarzellen wurde ein Schichtsystem von Barriere/PET/PH1000/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Aluminium/UV-Kleber/Barriere/PET identifiziert; dieser Aufbau erzielte nach einer Lebensdaueremessung von 400 Stunden noch circa 60% der gemessenen Starteffizienz. In vergleichbaren Studien wurden für andere Solarzellen bereits nach 150 h weniger als 10% der Starteffizienz gemessen [46, 152, 155], obwohl im hiesigen Fall alle Schichten (PEDOT:PSS, PH1000, PCDTBT:PC₇₀BM, TiO_x) außer Aluminium an Luft prozessiert wurden in Anlehnung zur produktionsnahen Rolle-zu-Rolle-Prozessierung.

Schließlich konnten Solarmodule mithilfe mechanischer Strukturierung bis zu einer Modulfläche von 150 cm² realisiert werden. Auf Basis von P3HT:PCBM konnten 2,2% auf einer Modulfläche von 25 cm², mit PCDTBT:PC₇₀BM, 3,2% auf ITO-PET und 2,2% auf PH1000-PET auf einer Modulfläche von 25 cm² erreicht werden.

Auf Basis von gerakelten Funktionsschichten wurde in Zusammenarbeit mit dem Laser-Zentrum Hannover (LZH) mittels Laserablation die Modulstrukturierung durchgeführt. Hierbei konnten zuerst nur 1,5% Solarmoduleffizienz auf ITO-Glas erreicht werden. Auf flexibler ITO-Folie wurden schließlich in einem kombinierten Prozess aus Laserstrukturierung und Abscheidung der Metallelektrode über einer Schattenmaske circa 3% Solarmoduleffizienz erreicht. Interessanterweise konnte eine sehr kurze elektrische Nachbehandlung bei +24 V eine Verbesserung der Modulparameter bewirken, da damit der Serienwiderstand über die Verschaltung verkleinert werden konnte.

Aufbauend auf dieser Arbeit sind zukünftig noch weitere Optimierungsschritte notwendig. Zum einen gibt es noch großes Verbesserungspotential beim Laserablationprozess als auch bei der Versiegelung von ITO-freien flexiblen Polymersolarzellen unter Barriere-Folien. Im Hinblick auf eine Rolle-zu-Rolle Prozessierung sind weitere Verbesserungen sinnvoll: Zum einen sollten halogenierte organische Lösemittel vermieden werden. Zum anderen ist ein

Verzicht auf Vakuumprozesse kompatibler mit einer Hochdurchsatz-Produktion und könnte durch die Verwendung von flüssig-prozessierten Metallelektroden umgesetzt werden.

Eigene Veröffentlichungen:

- [1] B. Muhsin, J. Renz, K. H. Druue, G. Gobsch and H. Hoppe, *Efficient polymer solar cell modules*. Synthetic Metals, 2009. **159**(21-22): p. 2358-2361.
- [2] B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Druue, G. Gobsch and H. Hoppe, *Influence of polymer solar cell geometry on series resistance and device efficiency*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2009. **206**(12): p. 2771-2774.
- [3] R. Rösch, B. Muhsin, M. Bärenklau, A. Schoonderbeek, G. Gobsch, L. Richter, R. Kling, D. Teckhaus and H. Hoppe, *Towards roll-to-roll processing of flexible polymer solar cell modules*. Progr. Photovolt. Res. Appl., 2009. **16**: p. 195-203.
- [4] A. Schoonderbeek, A. Richter, R. Kling, B. Muhsin, G. Gobsch and H. Hoppe, *Laser structuring of thin-films in organic electronics*. EU_PVSEC, 2009.
- [5] H. Hoppe, J. Bachmann, B. Muhsin, K. H. Druumle, I. Riedel, G. Gobsch, C. Buerhop-Lutz, C. J. Brabec and V. Dyakonov, *Quality control of polymer solar modules by lock-in thermography*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(1).
- [6] A. Schoonderbeek, M. Baränklau, R. Rösch, D. Teckhaus, B. Muhsin, O. Haupt, H. Hoppe and U. Stute, *Laser structuring for monolithic series connection of organic thin-film solar cells*. Proceedings EUPVSEC, 319-324, 2010.
- [7] A. Schoonderbeek, M. Bärenklau, R. Rösch, B. Muhsin, O. Haupt, H. Hoppe, D. Teckhaus and U. Stute, *Laser structuring of thin films for organic solar cells*. EU_PVSEC, 2010: p. 1226-1234.
- [8] M. Bärenklau, B. Muhsin, J. M. González, R. Rösch, A. Horn, G. Gobsch, U. Stute and H. Hoppe, *Polymer Solar Modules: Laser Structuring and Quality Control by Lock-In Thermography*. MRS Fall Meeting, Proceedings, 2011(ID: MRSF11-1390-H04-02).
- [9] J. M. González, M. Bärenklau, A. Schoonderbeek, B. Muhsin, O. Haupt, R. Rösch, G. Gobsch, D. Teckhaus, H. Hoppe and U. Stute, *Thin-film organic solar modules - processing and laser ablation*. Proceedings of the 26th European International Conference on Photovoltaic Solar Energy, 2011: p. 538-542.
- [10] J. M. González, B. Muhsin, R. Rösch, H. Hoppe, A. Horn, U. Stute and D. Teckhaus, *Laser structuring of ITO-free organic thin-film solar modules for roll-to-roll mass production*. Proceedings 27th EU_PVSEC, 2012: p. 2914-2918.
- [11] H. Hoppe, M. Seeland and B. Muhsin, *Optimal geometric design of monolithic thin-film solar modules: Architecture of polymer solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **97**: p. 119-126.
- [12] M. Seeland, R. Rösch, B. Muhsin, G. Gobsch and H. Hoppe, *Electroluminescence as Characterization Tool for Polymer Solar Cells and Modules*. Energy Procedia, 2012. **31**(0): p. 167-172.

11. Literaturverzeichnis

- [1] K. Christoph, Th. Schlegl, J. Thomsen, S. Nold und J. Mayer, *Studie: Stromgestehungskosten erneuerbare Energien*. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, 30 Mai 2012.
- [2] T. Erb, *Polymere Solarzellen-Morphologie-Eigenschafts-Korrelation*. TU Ilmenau, Dissertation, 2008.
- [3] J. Sheffield, *World population growth and the role of annual energy use per capita*. Technological Forecasting and Social Change, 1998. **59**(1): p. 55-87.
- [4] W. Raith und Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Band 2 - Elektromagnetismus, 8. Auflage, Walter de Gruyter, 1999.
- [5] A. Goetzberger, B. Voss und J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik (Physik und Technologie der Solarzelle)*. 1994, Teubner Stuttgart: ISBN: 3-519-03214-7.
- [6] D. R. Lillington und G. F. J. Garlick, *A novel method for the determination of recombination velocity at silicon surfaces*. Conference Record of the Eighteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1985 (Cat. No.86CH2208-7), 1985: p. 1677-1682.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (version 40)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2012. **20**(5): p. 606-614.
- [8] A. J. Heeger, *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*. Current Applied Physics, 2001. **1**(4-5): p. 247-267.
- [9] G. Gustafsson, O. Inganäs und M. Sundberg, U.S. Pat. No. 5,213,983, 1990.
- [10] N.C. Greenham, X. Peng und A.P. Alivisatos, Phys. Rev. B Condens. Matter, 1996. **24**.
- [11] M. Al-Ibrahim, *Technologieorientierte Forschung zur Herstellung und Optimierung von Polymersolarzellen auf flexiblen Kunststoffsubstraten*. Dissertation Mai Ilmenau, Germany ISBN: 3-938843-17-9, 2006.
- [12] B. Muhsin, *Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von Polymer-Solarzellen und Modulen bezüglich ihrer Geometrie*. Diplomarbeit, Germany, Ilmenau, 2007.
- [13] M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger und C. L. Brabec, *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency*. Advanced Materials, 2006. **18**(6): p. 789-794.
- [14] F. C. Krebs, *Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(9): p. 1636-1641.
- [15] F. C. Krebs, *Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(4): p. 465-475.
- [16] F. C. Krebs, *All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps*. Organic Electronics, 2009. **10**(5): p. 761-768.
- [17] F. C. Krebs, T. Tromholt und M. Jorgensen, *Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing*. Nanoscale, 2010. **2**(6): p. 873-886.
- [18] S. A. Gevorgyan, A. J. Medford, E. Bundgaard, S. B. Sapkota, H.-F. Schleiermacher, B. Zimmermann, U. Wuerfel, A. Chafiq, M. Lira-Cantu, T. Swonke, M. Wagner, C. J. Brabec, O. O. Haillant, E. Voroshazi, T. Aernouts, R. Steim, J. A. Hauch, A. Elschner, M. Pannone, M. Xiao, A. Langzettel, D. Laird, M. T. Lloyd, T. Rath, E. Maier, G. Trimmel, M. Hermenau, T. Menke, K. Leo, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, T. J. Nagle, K. B. Burke, C. J. Fell, D. Vak, T. B. Singh, S. E. Watkins, Y. Galagan, A. Manor, E. A. Katz, T. Kim, K. Kim, P. M. Sommeling, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. Riede, M. G. Christoforo, T. Currier, V. Shrotriya, G. Schwartz und F. C.

- Krebs, *An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(5): p. 1398-1416.
- [19] R. Sondergaard, M. Hosel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen and F. C. Krebs, *Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells*. Materials Today, 2012. **15**(1-2): p. 36-49.
- [20] D. M. Tanenbaum, H. F. Dam, R. Roesch, M. Jorgensen, H. Hoppe und F. C. Krebs, *Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **97**(0): p. 157-163.
- [21] B. Zimmermann, M. Glatthaar, M. Niggemann, M. K. Riede, A. Hinsch und A. Gombert, *ITO-free wrap through organic solar cells - A module concept for cost-efficient reel-to-reel production*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(5): p. 374-378.
- [22] Y.-S. Hsiao, W.-T. Whang, C.-P. Chen und Y.-C. Chen, *High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film for use in ITO-free polymer solar cells*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(48): p. 5948-5955.
- [23] S. Choi, W. J. Potscavage, Jr. und B. Kippelen, *ITO-free large-area organic solar cells*. Optics Express, 2010. **18**(19): p. A458-A466.
- [24] S. Han, S. Lim, H. Kim, H. Cho und S. Yoo, *Versatile Multilayer Transparent Electrodes for ITO-Free and Flexible Organic Solar Cells*. Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2010. **16**(6): p. 1656-1664.
- [25] Y. S. Kim, S. B. Oh, J. H. Park, M. S. Cho und Y. Lee, *Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(3): p. 471-477.
- [26] S.-I. Na, B.-K. Yu, S.-S. Kim, D. Vak, T.-S. Kim, J.-S. Yeo und D.-Y. Kim, *Fully spray-coated ITO-free organic solar cells for low-cost power generation*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(8): p. 1333-1337.
- [27] C. Seungkeun, W. J. Potscavage, Jr. und B. Kippelen, *ITO-free large-area organic solar cells*. Optics Express, 2010. **18**(19): p. A458-A466.
- [28] J. Ajuria, I. Etxebarria, W. Cambarau, U. Munecas, R. Tena-Zaera, J. Carlos Jimeno und R. Pacios, *Inverted ITO-free organic solar cells based on p and n semiconducting oxides. New designs for integration in tandem cells, top or bottom detecting devices, and photovoltaic windows*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(2): p. 453-458.
- [29] Y. Galagan, J.-E. Rubingh, R. Andriessen, C.-C. Fan, P.W. M. Blom, S. C. Veenstra und J. M. Kroon, *ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(5): p. 1339-1343.
- [30] S.-G. Ihn, K.-S. Shin, M.-J. Jin, X. Bulliard, S. Yun, Y. S. Choi, Y. Kim, J.-H. Park, M. Sim, M. Kim, K. Cho, T. S. Kim, D. Choi, J.-Y. Choi, W. Choi und S.-W. Kim, *ITO-free inverted polymer solar cells using a GZO cathode modified by ZnO*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(7): p. 1610-1614.
- [31] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Mueller-Meskamp und K. Leo, *Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(6): p. 1076-1081.
- [32] M. Manceau, D. Angmo, M. Jorgensen und F. C. Krebs, *ITO-free flexible polymer solar cells: From small model devices to roll-to-roll processed large modules*. Organic Electronics, 2011. **12**(4): p. 566-574.
- [33] S. Choi, S.-J. Kim, C. Fuentes-Hernandez und B. Kippelen, *ITO-free large-area organic light-emitting diodes with an integrated metal grid*. Optics Express, 2011. **19**(14): p. A793-A803.

- [34] J. S. Yeo, J. M. Yun, S. S. Kim, D. Y. Kim, J. Kim und S. I. Na, *Variations of cell performance in ITO-free organic solar cells with increasing cell areas*. *Semiconductor Science and Technology*, 2011. **26**(3): p. 1-6.
- [35] B. Zimmermann, H. F. Schleiermacher, M. Niggemann und U. Wuerfel, *ITO-free flexible inverted organic solar cell modules with high fill factor prepared by slot die coating*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. **95**(7): p. 1587-1589.
- [36] J. Ajuria, I. Ugarte, W. Cambarau, I. Etxebarria, R. Tena-Zaera und R. Pacios, *Insights on the working principles of flexible and efficient ITO-free organic solar cells based on solution processed Ag nanowire electrodes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012. **102**: p. 148-152.
- [37] C. J. M. Emmott, A. Urbina und J. Nelson, *Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012. **97**: p. 14-21.
- [38] Y. Galagan, B. Zimmermann, E. W. C. Coenen, M. Jorgensen, D. M. Tanenbaum, F. C. Krebs, H. Gorter, S. Sabik, L. H. Slooff, S. C. Veenstra, J. M. Kroon und R. Andriessen, *Current Collecting Grids for ITO-Free Solar Cells*. *Advanced Energy Materials*, 2012. **2**(1): p. 103-110.
- [39] J. M. González, B. Muhsin, R. Rösch, H. Hoppe, A. Horn, U. Stute und D. Teckhaus, *Laser structuring of ITO-free organic thin-film solar modules for roll-to-roll mass production*. *Proceedings 27th EU_PVSEC*, 2012: p. 2914-2918.
- [40] S. Wilken, T. Hoffmann, E. von Hauff, H. Borchert und J. Parisi, *ITO-free inverted polymer/fullerene solar cells: Interface effects and comparison of different semi-transparent front contacts*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012. **96**(1): p. 141-147.
- [41] H. Hoppe, M. Seeland und B. Muhsin, *Optimal geometric design of monolithic thin-film solar modules: Architecture of polymer solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012. **97**: p. 119-126.
- [42] Patent: TITK Thüringische Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung, *Verfahren und Vorrichtung zur Laserstrukturierung von Solarzellen*. (DE102007034644A1 eingetragen am 23.07.2007 veröffentlicht am 29.01.2009).
- [43] X. N. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels und R. A. J. Janssen, *Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells*. *Nano Letters*, 2005. **5**(4): p. 579-583.
- [44] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer und A. Meyer, *Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007. **91**(5): p. 379-384.
- [45] F. C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjaer, M. Biancardo und J. Alstrup, *Large area plastic solar cell modules*. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2007. **138**(2): p. 106-111.
- [46] F. C. Krebs, *Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. **92**(7): p. 715-726.
- [47] Jin-Seong Park, Heeyeop Chae, Ho Kyoon Chung und Sang In Lee, *Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review*. *Semiconductor Science and Technology*, 2011. **26**(3): p. 1-9.
- [48] J. A. Rauch, P. Schilinsky, S.A. Choulis, R. Childers, M. Biele und C. J. Brabec, *Flexible organic P3HT : PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. **92**(7): p. 727-731.
- [49] S. Cho, K. Lee und A. J. Heeger, *Extended Lifetime of Organic Field-Effect Transistors Encapsulated with Titanium Sub-Oxide as an 'Active' Passivation/Barrier Layer*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(19): p. 1941-1944.

- [50] A. Schoonderbeek, M. Bärenklau, R. Rösch, B. Muhsin, O. Haupt, H. Hoppe, D. Teckhaus und U. Stute, *Laser structuring of thin films for organic solar cells*. EU_PVSEC, 2010: p. 1226-1234.
- [51] A. Schoonderbeek, A. Richter, R. Kling, B. Muhsin, G. Gobsch und H. Hoppe, *Laser structuring of thin-films in organic electronics*. EU_PVSEC ISBN 978-3-00-028063-4, 2009: p. 09·1 - 09.5.
- [52] R. Rösch, B. Muhsin, M. Bärenklau, A. Schoonderbeek, G. Gobsch, L. Richter, R. Kling, D. Teckhaus und H. Hoppe, *Towards roll-to-roll processing of flexible polymer solar cell modules*. Progr. Photovolt. Res. Appl., 2009. **16**: p. 195-203.
- [53] A. Schoonderbeek, M. Baränklau, R. Rösch, D. Teckhaus, B. Muhsin, O. Haupt, H. Hoppe und U. Stute, *Laser structuring for monolithic series connection of organic thin-film solar cells*. Proceedings EUPVSEC, 319-324, 2010.
- [54] J. M. González, M. Bärenklau, A. Schoonderbeek, B. Muhsin, O. Haupt, R. Rösch, G. Gobsch, D. Teckhaus, H. Hoppe und U. Stute, *Thin-film organic solar modules - processing and laser ablation*. Proceedings of the 26th European International Conference on Photovoltaic Solar Energy, 2011: p. 538-542.
- [55] M. Bärenklau, B. Muhsin, J. M. González, R. Rösch, A. Horn, G. Gobsch, U. Stute und H. Hoppe, *Polymer Solar Modules: Laser Structuring and Quality Control by Lock-In Thermography*. MRS Fall Meeting, Proceedings, 2011(ID: MRSF11-1390-H04-02).
- [56] B. Muhsin, J. Renz, K. H. Druée, G. Gobsch und H. Hoppe, *Efficient polymer solar cell modules*. Synthetic Metals, 2009. **159**(21-22): p. 2358-2361.
- [57] B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Druée, G. Gobsch und H. Hoppe, *Influence of polymer solar cell geometry on series resistance and device efficiency*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2009. **206**(12): p. 2771-2774.
- [58] H. Hoppe, J. Bachmann, B. Muhsin, K. H. Druée, I. Riedel, G. Gobsch, C. Buerhop-Lutz, C. J. Brabec und V. Dyakonov, *Quality control of polymer solar modules by lock-in thermography*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(1): p. 014505-1-014505-4.
- [59] M. Seeland, R. Rösch, B. Muhsin, G. Gobsch und H. Hoppe, *Electroluminescence as Characterization Tool for Polymer Solar Cells and Modules*. Energy Procedia, 2012. **31**(0): p. 167-172.
- [60] Nobelpreis für Chemie im Jahr 2000:., <http://www.kern-gmbh.de/index.html?kunststoff/service/glossar/geschichte.htm>.
- [61] J.M.G. Cowie, *Chem. u. Phys. der synthetischen Polymeren*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1997.
- [62] N. S. Sariciftci und A.J. Heeger, in *Handbook of organic conductive molecules and polymers, vol. 1* (Ed: H. S. Nalwa), John Wiley and Sons Ltd, England 1997.
- [63] Harald Hoppe, *Private Mitteilung (Vorlesung) Technische Universität Ilmenau*. 2005.
- [64] A. J. Heeger, in *Conjugated Polymers and Related Materials* (Ed: W.R. Salaneck et al.), Oxford University Press. 1993.
- [65] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger und F. Wudl, *PHOTOINDUCED ELECTRON-TRANSFER FROM A CONDUCTING POLYMER TO BUCKMINSTERFULLERENE*. Science, 1992. **258**(5087): p. 1474-1476.
- [66] G. G. Malliaras und J. C. Scott, *The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(10): p. 5399-5403.
- [67] F. Li, J. Feng, G. Cheng und S. Y. Liu, *Electron injection and electroluminescence investigation of organic light-emitting devices based on a Sn/Al cathode*. Synthetic Metals, 2002. **126**(2-3): p. 347-350.

- [68] J. Lee, B. J. Jung, J. I. Lee, H. Y. Chu, L. M. Do und H. K. Shim, *Modification of an ITO anode with a hole-transporting SAM for improved OLED device characteristics*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(12): p. 3494-3498.
- [69] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern und M. Stossel, *Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(1): p. 420-424.
- [70] Y. Cao, G. Yu, I. D. Parker und A. J. Heeger, *Ultrathin layer alkaline earth metals as stable electron-injecting electrodes for polymer light emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(6): p. 3618-3623.
- [71] D. Wöhrle und D. Meissner, *ORGANIC SOLAR-CELLS*. Advanced Materials, 1991. **3**(3): p. 129-138.
- [72] G. A. Chamberlain, *ORGANIC SOLAR-CELLS - A REVIEW*. Solar Cells, 1983. **8**(1): p. 47-83.
- [73] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci und J. C. Hummelen, *Plastic solar cells*. Advanced Functional Materials, 2001. **11**(1): p. 15-26.
- [74] J.J.M. Halls und R.H. Friend, in *Clean Electricity from Photovoltaics*, edited by M.D. Archer and R. Hill (Imperial College Press, London, U.K.). 2001.
- [75] J. Nelson, *Organic photovoltaic films*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002. **6**(1): p. 87-95.
- [76] J. M. Nunzi, *Organic photovoltaic materials and devices*. Comptes Rendus Physique, 2002. **3**(4): p. 523-542.
- [77] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi und N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization; Vol. 60*, edited by C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, and N.S. Sariciftci (Springer, Berlin, Germany).
- [78] P. Peumans, A. Yakimov und S. R. Forrest, *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(7): p. 3693-3723.
- [79] B. K. Crone, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar, A. Gelperin, H. E. Katz und Z. Bao, *Organic oscillator and adaptive amplifier circuits for chemical vapor sensing*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(12): p. 10140-10146.
- [80] Z. T. Zhu, J. T. Mason, R. Dieckmann und G. G. Malliaras, *Humidity sensors based on pentacene thin-film transistors*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(24): p. 4643-4645.
- [81] G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. Van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. Van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B. H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. Van Rens und D. M. De Leeuw, *Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors*. Nature Materials, 2004. **3**(2): p. 106-110.
- [82] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing und P. Drzaic, *Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2001. **98**(9): p. 4835-4840.
- [83] C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, B. K. Greening, J. Francl und J. West, *Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(6): p. 1088-1090.
- [84] A. J. Heeger, *Semiconducting polymers: the Third Generation*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(7): p. 2354-2371.
- [85] A. Breeze, D. Ginley und B. Gregg, *NCPV and Solar Program Review Meeting 2003*, CD-520-33586, 690. 2003.

- [86] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(7): p. 1924-1945.
- [87] L. S. Roman, A. C. Arias, M. Theander, M. R. Andersson und O. Inganas, *Photovoltaic devices based on photo induced charge transfer in polythiophene : CN-PPV blends*. Brazilian Journal of Physics, 2003. **33**(2): p. 376-381.
- [88] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth und S. Sensfuss, *Efficient large-area polymer solar cells on flexible substrates*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(9): p. 1481-1483.
- [89] F. Padinger, R. S. Rittberger und N. S. Sariciftci, *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(1): p. 85-88.
- [90] G. Zhao, Y. He und Y. Li, *6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C-60 Bisadduct by Device Optimization*. Advanced Materials, 2010. **22**(39): p. 4355-4358.
- [91] Patent: Frank Bentzinger, *Photovoltaikmodul mit wenigstens einer Solarzelle*. (DE202009011260U1 eingetragen 15.08.2009 veröffentlicht am 22.10.2009).
- [92] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, D. Badt, H. Schindler und N. S. Sariciftci, *The interplay of efficiency and morphology in photovoltaic devices based on interpenetrating networks of conjugated polymers with fullerenes*. Synthetic Metals, 2001. **118**(1-3): p. 1-9.
- [93] A. Hirsch, *Principles of Fullerene Reactivity Fullerenes and Related Structures*, A. Hirsch, Editor. 1999, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-65.
- [94] S. Sensfuss und M. Al-Ibrahim, *Abschnitt in "Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices" ed. by S.-S. Sun and N. S. Sariciftci, CRC Press, Boca Raton. 2005: p. 529-557.*
- [95] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(1): p. 45-61.
- [96] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. L. Ma, X. Gong und A. J. Heeger, *New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer*. Advanced Materials, 2006. **18**(5): p. 572-576.
- [97] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch und C. J. Brabec, *Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(5): p. 2816-2819.
- [98] E. Ahlswede, W. Muehleisen, M. W. b. M. Wahi, J. Hanisch und M. Powalla, *Highly efficient organic solar cells with printable low-cost transparent contacts*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(14).
- [99] Y. Zhou, H. Cheun, S. Choi, W. J. Potscavage, Jr., C. Fuentes-Hernandez und B. Kippelen, *Indium tin oxide-free and metal-free semitransparent organic solar cells*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(15): p. 153304-1 - 153304-3.
- [100] Strukturformel von PEDOT:PSS: www.Heraeus.com Materialstrukturen und Eigenschaften, (abgerufen am 20. April 2012).
- [101] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee und A. J. Heeger, *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*. Nat Photon, 2009. **3**(5): p. 297-302.
- [102] R. Rösch, K.-R. Eberhardt, S. Engmann, G. Gobsch und H. Hoppe, *Polymer solar cells with enhanced lifetime by improved electrode stability and sealing*. SEMSC, 2013(submitted).
- [103] J. S. Moon, J. Jo und A. J. Heeger, *Nanomorphology of PCDTBT:PC70BM Bulk Heterojunction Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 2012. **2**(3): p. 304-308.
- [104] A. J. Moule, J. B. Bonekamp und K. Meerholz, *The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(9): p. 094503-1 - 094503-7.

- [105] J. A. Renz, T. Keller, M. Schneider, S. Shokhovets, K. D. Jandt, G. Gobsch und H. Hoppe, *Multiparametric optimization of polymer solar cells: A route to reproducible high efficiency*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(4): p. 508-513.
- [106] J. A. Renz, P. A. Troshin, G. Gobsch, V. F. Razumov und H. Hoppe, *Fullerene solubility-current density relationship in polymer solar cells*. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2008. **2**(6): p. 263-265.
- [107] Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, Y. He, C.hain-S. Hsu und Y. Li, *Combination of Indene-C-60 Bis-Adduct and Cross-Linked Fullerene Interlayer Leading to Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(49): p. 17381-17383.
- [108] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou und Y. Li, *Indene-C-60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(4): p. 1377-1382.
- [109] H. Hoppe, S. Shokhovets und G. Gobsch, *Inverse relation between photocurrent and absorption layer thickness in polymer solar cells*. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2007. **1**(1): p. R40-R42.
- [110] Ethylenglykol: <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethylenglykol>, (abgerufen am 02 Februar 2013).
- [111] Triton X-100: http://de.wikipedia.org/wiki/Nichtionische_Tenside, (abgerufen am 02 Februar 2013).
- [112] Aufdampfanlage: Kurt J. Lesker Company LTD Munich, http://www.lesker.com/newweb/menu_EvapSources.cfm?section=thermfilament&init=skip.
- [113] M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss und G. Gobsch, *Effects of solvent and annealing on the improved performance of solar cells based on poly(3-hexylthiophene): Fullerene*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(20).
- [114] ERICHSEN GmbH und Co. KG, *Am Iserbach 14, Postfach 1264, 58652 Hemer, Germany*. <http://www.erichsen.de/oberflaechenpruefung/filmapplikation/filmzieh-und-trocknungspruefgeraet-coatmaster-509-mc-iii/?searchterm=Rakel>.
- [115] F. Kohlrausch, *Praktische Physik, B.G. Teubener Verlag Stuttgart*. (z.B. *Physikalische Bibliothek*).
- [116] Ch. Weißmantel und C. Haman, *Grundlagen der Festkörperphysik, Springer-Verlag Berlin*.
- [117] W. Bergmann, *Werkstofftechnik Teil 1, Hanser Studien Bücher*.
- [118] P Grosse, *Freie Elektronen in Festkörpern, Hochschultexte, Springerverlag Berlin*.
- [119] W. Buckel, *Supraleitung, Grundlagen und Anwendung, VCH. (LBS Schloss)*.
- [120] L. J. van der Pauw, *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape, Philips Technical Review 20*(8). 1958.
- [121] S.S. Cohen und G.S. Gildeenblat, *"Metal – Semiconductor Contacts and Devices", Academic Press Inc., Orlando. VLSI Electronics, Microstructure Science, 1986. 13*.
- [122] E. F. Chor und J. Lerdworatawee, *Quasi-two-dimensional transmission line model (QTD-TLM) for planar ohmic contact studies*. Ieee Transactions on Electron Devices, 2002. **49**(1): p. 105-111.
- [123] H. Romanus, *"Siliziumkarbidelektronik – Technologische und Werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen zur Metallisierung / Kontaktierung", Dissertation, TU Ilmenau. 2004*.
- [124] X-a. Cao, *"Advanced processing of GaN for novel electronic devices", Dissertation, University of Florida. 2000*.
- [125] A. Goetzberger, J. Knobloch und B. Voß, *Crystalline Silicon Solar Cells, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Germany*.

- [126] VW-Spektroskopie, VW-Setup Carry400
http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Manuals/Cary_100/Cary_100_Accessories/source/accessories/400_500i_absolute_specular_reflectance_accessory/850.htm.
- [127] O. Stenzel, S. Wilbrandt und N. Kaiser, *Absolutmessungen von gerichteter Transmission und Reflexion an Festkörperproben in der GPOB unter Nutzung von VN-Einsätzen und Anwendung auf die optische Charakterisierung dünner Festkörperschichten*. 2011(COSP 21.-22.März, Berlin): p. 1-18.
- [128] P. Wuerfel, *Physik der Solarzellen. (Physics of solar cells)*. Physik der Solarzellen. 1995. 146 pp-146 pp.
- [129] I. D. Parker, *CARRIER TUNNELING AND DEVICE CHARACTERISTICS IN POLYMER LIGHT-EMITTING-DIODES*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(3): p. 1656-1666.
- [130] EQE Messplatz:, *PVE300 Bentham PVE300 Photovoltaic Spectral Response Characterisation System*. <http://www.photoemission.com/spectralresponse.html>.
- [131] R. Rösch, F. C. Krebs, D. M. Tanenbaum und H. Hoppe, *Quality control of roll-to-roll processed polymer solar modules by complementary imaging methods*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **97**: p. 176-180.
- [132] S. Rißland und O. Breitenstein, *High resolution saturation current density imaging at grain boundaries by lock-in thermography*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **104**(0): p. 121-124.
- [133] J. Bachmann, C. Buerhop-Lutz, R. Steim, P. Schilinsky, J. A. Hauch, E. Zeira und B. Christoh J, *Highly sensitive non-contact shunt detection of organic photovoltaic modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **101**(0): p. 176-179.
- [134] M. Seeland, R. Roesch und H. Hoppe, *Quantitative analysis of electroluminescence images from polymer solar cells*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(2): p. 024505-1 - 024505-5.
- [135] M. Seeland, R. Roesch und H. Hoppe, *Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(6): p. 064513-1 - 064513-5.
- [136] L. Li, G. Lu und X. Yang, *Improving performance of polymer photovoltaic devices using an annealing-free approach via construction of ordered aggregates in solution*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(17): p. 1984-1990.
- [137] C.-S. Ho, E. L. Huang, W.-C. Hsu, C.-S. Lee, Y.-N. Lai, E.-P. Yao und C.-W. Wang, *Thermal effect on polymer solar cells with active layer concentrations of 3-5 wt%*. Synthetic Metals, 2012. **162**(13-14): p. 1164-1168.
- [138] A. Sandstrom, H. F. Dam, F. C. Krebs und L. Edman, *Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating*. Nature communications, 2012. **3**: p. 1002-1002.
- [139] J. Jensen, H. F. Dam, J. R. Reynolds, A. L. Dyer und F. C. Krebs, *Manufacture and demonstration of organic photovoltaic-powered electrochromic displays using roll coating methods and printable electrolytes*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012. **50**(8): p. 536-545.
- [140] C. Seungkeun, W. J. Potscavage und B. Kippelen, *Area-scaling of organic solar cells*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(5): p. 054507-1 - 054507-10.
- [141] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan und J. Alstrup, *A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(30): p. 5442-5451.
- [142] Y. Zhou, F. Zhang, K. Tvingstedt, S. Barrau, F. Li, W. Tian und O. Inganas, *Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(23): p. 233308-1 - 233308-3.

- [143] Kion Norrman, Suren A. Gevorgyan und Frederik C. Krebs, *Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H218O Labeling*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2008. **1**(1): p. 102-112.
- [144] Craig H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, John P. Kastrop, Serge Beaupré, Mario Leclerc und Michael D. McGehee, *High Efficiency Polymer Solar Cells with Long Operating Lifetimes*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(4): p. 491-494.
- [145] J. K. Lee, N. E. Coates, S. Cho, N. S. Cho, D. Moses, G. C. Bazan, K. Lee und A. J. Heeger, *Efficacy of TiO(x) optical spacer in bulk-heterojunction solar cells processed with 1,8-octanedithiol*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(24): p. 243308-1 - 243308-3.
- [146] H. Oh, J. Krantz, I. Litzov, T. Stubhan, L. Pinna und C. J. Brabec, *Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(8): p. 2194-2199.
- [147] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci und A. Labouret, *Flexible, conjugated polymer-fullerene-based bulk-heterojunction solar cells: Basics, encapsulation, and integration*. Journal of Materials Research, 2005. **20**(12): p. 3224-3233.
- [148] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M. Latreche, G. Czeremuszkin und M. R. Wertheimer, *A new encapsulation solution for flexible organic solar cells*. Thin Solid Films, 2006. **511**: p. 349-353.
- [149] C. Lungenschmied, G. Dennler, G. Czeremuszkin, M. Latreche, H. Neugebauer und N. S. Sariciftci, *Flexible encapsulation for organic solar cells*. Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2006. **6197**: p. 619712 (8 pp.)-619712 (8 pp.).
- [150] T. Tromholt, A. Manor, E. A. Katz und F. C. Krebs, *Reversible degradation of inverted organic solar cells by concentrated sunlight*. Nanotechnology, 2011. **22**(22): p. 1-6.
- [151] M. O. Reese, A. J. Morfa, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, G. Rumbles und D. S. Ginley, *Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT : PCBM based devices*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(7): p. 746-752.
- [152] R. Rashmi, A. Kapoor, U. Kumar, V. Balakrishnan und P. Basu, *Degradation process in organic thin film devices fabricated using P3HT*. Pramana, 2007. **68**(3): p. 489-498.
- [153] A. Moujoud, S. H. Oh, J. J. Hye und H. J. Kim, *Improvement in stability of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)/ 6,6 -phenyl-C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cell by using UV light irradiation*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(4): p. 1037-1041.
- [154] B. J. Leever, M. F. Durstock, M. D. Irwin, A. W. Hains, T. J. Marks, L. S. C. Pingree und M. C. Hersam, *Spatially resolved photocurrent mapping of operating organic photovoltaic devices using atomic force photovoltaic microscopy*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(1): p. 013302-1 - 013302-3.
- [155] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees und J. C. Hummelen, *Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells*. Thin Solid Films, 2002. **403**: p. 223-228.
- [156] S. A. Gevorgyan, M. Jorgensen, F. C. Krebs und K. O. Sylvester-Hvid, *A compact multi-chamber setup for degradation and lifetime studies of organic solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(5): p. 1389-1397.
- [157] Myeon-Cheon Choi, Youngkyoo Kim und Chang-Sik Ha, *Polymers for flexible displays: From material selection to device applications*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(6): p. 581-630.
- [158] J. Meyer, H. Schmidt, W. Kowalsky, T. Riedl und A. Kahn, *The origin of low water vapor transmission rates through Al2O3/ZrO2 nanolaminate gas-diffusion barriers*

- grown by atomic layer deposition*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(24): p. 243308-1 - 243308-3.
- [159] Yun Cheol Han, Cheol Jang, Kuk Joo Kim, Kyung Cheol Choi, KyungHo Jung und Byeong-Soo Bae, *The encapsulation of an organic light-emitting diode using organic-inorganic hybrid materials and MgO*. Organic Electronics, 2011. **12**(4): p. 609-613.
- [160] KyungHo Jung, Jun-Young Bae, Soo Jin Park, Seunghyup Yoo und Byeong-Soo Bae, *High performance organic-inorganic hybrid barrier coating for encapsulation of OLEDs*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(6): p. 1977-1983.
- [161] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, B. Gholamkhash, S. Holdcroft, C. Schlenker, M. E. Thompson, B. C. Thompson, D. C. Olson, D. S. Ginley, S. E. Shaheen, H. N. Alshareef, J. W. Murphy, W. J. Youngblood, N. C. Heston, J. R. Reynolds, S. Jia, D. Laird, S. M. Tuladhar, J. G. A. Dane, P. Atienzar, J. Nelson, J. M. Kroon, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, K. Tvingstedt, F. Zhang, M. Andersson, O. Inganäs, M. Lira-Cantu, R. de Bettignies, S. Guillerez, T. Aernouts, D. Cheyns, L. Lutsen, B. Zimmermann, U. Wuerfel, M. Niggemann, H.-F. Schleiermacher, P. Liska, M. Graetzel, P. Lianos, E. A. Katz, W. Lohwasser und B. Jannon, *A round robin study of flexible large-area roll-to-roll processed polymer solar cell modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(11): p. 1968-1977.
- [162] F. C. Krebs, J. Fyenbo und M. Jorgensen, *Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(41): p. 8994-9001.
- [163] N. Espinosa, R. Garcia-Valverde, A. Urbina und F. C. Krebs, *A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(5): p. 1293-1302.
- [164] E. Bundgaard und F. C. Krebs, *Large area modules based on low band gap polymers*. 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010. **10.1109/pvsc.2010.5614677**.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen, die mir in vielfältiger Art und Weise geholfen haben, für deren Unterstützung und Hilfestellung bedanken.

An erster Stelle gilt mein herzlicher Dank meinem betreuenden Hochschullehrer Herrn Prof. Dr. Gerhard Gobsch, der mir als Fachgebietsleiter die Möglichkeit gab, auf diesem Gebiet zu forschen und mir auch immer mit seinem Rat und seiner wissenschaftlichen Erfahrung zur Seite stand.

Herrn Dr. Harald Hoppe danke ich sehr für die sehr gute Unterstützung bei Auswahl und Durchführung eines interessanten Themas, für die gerne geführten und förderlichen Diskussionen und nicht zuletzt für die kompetente Unterstützung.

Für die Präparation von Stahlfolienmasken und die erste Zusammenarbeit mit der Laserablation bedanke ich mich sehr bei Herrn Dr.-Ing. Karl-Heinz Drüe, ein herzlicher Dank an die Mitarbeiter am LZH Laser-Zentrum Hannover, „Herr J. Gonzalez und Herr A. Horn“ für die erfolgreiche Laserablation-Zusammenarbeit mit kürzerer Laserpulsdauer.

Ein besonderer Dank gilt an Herrn Dieter Teckhaus sowie Herrn Hans Melissant an der Firma SK-Kassette Neunrade für die ersten Schritte in der Rolle-zu-Rolle-Beschichtungszusammenarbeit.

Ein herzlicher Dank an alle Mitarbeiter der Experimental Physik I, insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Marco Seeland und Herrn Roland Rösch sowie Herrn Maik Bärnklaus und Herrn Sebastian Engmann für die gute Zusammenarbeit und hilfreiche Unterstützung.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung aus dem Thüringer Ministerium für Kultur und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der Projekt FIPV II und PPP (13N9843), und bei der internen Initiative Exzellenzprojekt der Technischen Universität Ilmenau bedanke ich mich ganz herzlich.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner Tischreen-Universität in Syrien, die mir die Möglichkeit gab, im Ausland zu studieren.

Ich widme diese Arbeit meiner Frau Rana Hasan und meinen Kindern sowie meiner Mutter und meinem Vater, die mich in allen Situationen unterstützt haben.

Eigenständigkeitserklärung:

(gemäß Anlage 1 der Promotionsordnung der TU Ilmenau)

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:
Kein

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, den

Dipl.-Ing. Burhan Muhsin