

Technische Universität Ilmenau

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Institut für Physik

Fachgebiet Experimentalphysik I

Einfluss der Elektroden auf die Stabilität von Polymersolarzellen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Doctor rerum naturalium – Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Roland Rösch,

geboren am 23.02.1983 in Gotha

Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch

direkter Betreuer: Dr. rer. nat. Harald Hoppe

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Elisabeth von Hauff

Datum der Abgabe: 20.11.2012

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 10.04.2013

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2013000167

Kurzfassung

Die organische Photovoltaik ist im Begriff zu einer marktwirtschaftlichen Konkurrenz zur etablierten anorganischen Dünnschichtphotovoltaik zu werden. Die Vorteile liegen auf der Hand: das Zusammenspiel aus Flexibilität, geringem Gewicht, potentieller Semitransparenz und sehr hoher Produktionsgeschwindigkeit kann in seiner Gesamtheit im Moment keine andere Technologie vorweisen. Auch die geringe Energieeffizienz, welche lange Zeit der größte Schwachpunkt der organischen Photovoltaik war, ist im Begriff an die etablierte anorganische Dünnschichtphotovoltaik heran zu reichen. Dabei wurden im Labor bereits Energiewirkungsgrade von ca. 10% dargestellt. Im Moment ist die Lebensdauer der Bauelemente der limitierende Faktor, wenn man über groß dimensionierte Anwendungen nachdenkt, etwa an Gebäuden (BIPV). Bei den Ursachen der limitierten Bauelementlebensdauer sind Parallelen zu den organischen Leuchtdioden (OLEDs) zu erkennen. In beiden Fällen wurden die instabilen Elektroden als der Hauptgrund der Degradation der Bauelemente identifiziert. Während bei den OLEDs das Problem durch den Einsatz von teuren und aufwendigen Gettermaterialien und Versiegelungen gelöst wurde, sind die Degradationsmechanismen der Elektroden organischer Solarzellen zum Teil noch gar nicht bekannt oder verstanden bzw. ein Einsatz von teuren Lösungen wie bei den OLEDs kommt aufgrund der marktwirtschaftlich notwendigen Kostenstruktur nicht in Frage.

Der experimentelle Ansatz dieser Arbeit zur eingehenden Untersuchung von Degradationsmechanismen von organischen Solarzellen und –Modulen ist der Einsatz von verschiedenen bildgebenden Methoden in Kombination und mit zeitlicher Auflösung, welcher in dieser Arbeit so das erste mal demonstriert wurde. Im Zusammenspiel mit den dazugehörigen I-V-Kennlinien und dem Wissen über den Zellaufbau kann so nicht nur eine laterale Informationen über die Probe generiert werden, sondern auch eine gewisse Tiefeninformation. Zusammen mit den zeitlich aufgelösten Informationen sind so Aussagen über materialbezogene Degradationsprozesse innerhalb der Solarzellstruktur möglich. Die Vorteile dieser bildgebenden Methoden gegenüber direkten Methoden zur Materialuntersuchung sind die im Vergleich geringen Kosten, der geringe Zeitaufwand und die Zerstörungsfreiheit.

Die Alterung von organischen Solarzellen wurde in dieser Arbeit durch künstliche Beleuchtung simuliert und durch Bestimmung ihrer I-V-Kennlinien *in-situ* ihre Lebensdauer bestimmt.

Als Ergebnis konnten durch die oben genannten Methoden neue Erkenntnisse über die Oxidation von Elektroden verschiedenen Materials, den stabilisierenden Einfluss von Titanoxidzweischichten auf die Grenzfläche Aktivschicht – Kathode, die Wirkung von Substraten und Versiegelungen auf die Degradation von Polymersolarzellen, aber auch den Anteil der intrinsischen Degradation gewonnen werden. Eine normale Solarzellarchitektur mit potentiell mehreren Jahren Lebensdauer unter realen Bedingungen wurde vorgestellt.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	7
2	Grundlagen	11
2.1	Polymersolarzellen und Module	12
2.1.1	Funktionsprinzip	12
2.1.2	Aufbau von Polymersolarzellen und Modulen	16
2.1.3	Materialien	19
2.2	Degradationsmechanismen von Polymersolarzellen	21
2.2.1	Chemische Degradationsmechanismen	21
2.2.2	Physikalische Degradationsmechanismen	28
2.3	Lebensdauerbestimmung organischer Solarzellen	32
2.4	Elektrische und optische Untersuchungsmethoden	36
2.5	Degradationsstudien mittels bildgebender Methoden	39
3	Materialien und Methoden	45
3.1	Verwendete Materialien	45
3.2	Solarzellenpräparation	46
3.3	Charakterisierungsmethoden	49
3.3.1	Elektrische Charakterisierung	49
3.3.2	Automatisierte Lebensdauerbestimmung	51
3.3.3	Bildgebende Verfahren	53
4	Ergebnisse und Diskussion	65
4.1	Prozessierung des Rückkontakts	65
4.2	Einfluss des Substrates	70
4.3	Anodendegradation	77
4.4	Metalloxidzwischenschicht	86
4.5	Versiegelung gegen Einflüsse von Außen und Variation des Kontaktmetalls....	90
4.6	Intrinsische Degradation	96
5	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Literaturverzeichnis	104
	Eigene Veröffentlichungen	118
	Danksagung	120

1 Motivation

Nachdem die Bundesregierung im Jahr 2000 das Erneuerbare-Energien-Gesetz beschlossen hatte, ist der Anteil der erneuerbaren Energien in Deutschland stetig stark gestiegen. So hatten die Erneuerbaren Energien im Jahre 2011 in Deutschland einen Anteil von ~20% an der Stromerzeugung, bzw. ~12% an der Gesamtenergieerzeugung. Glaubt man dem wissenschaftlichen Beirat der Bundesregierung, so muss sich ein deutlich positiver Trend hin zu erneuerbaren Energien und weg von fossilen Brennstoffen und Kernenergie weltweit durchsetzen, damit die Energieversorgung der Menschheit, bei stetigem Anwachsen des Gesamtenergieverbrauchs, auch in 100 Jahren noch gesichert ist, wie in Abbildung 1.1 dargestellt.

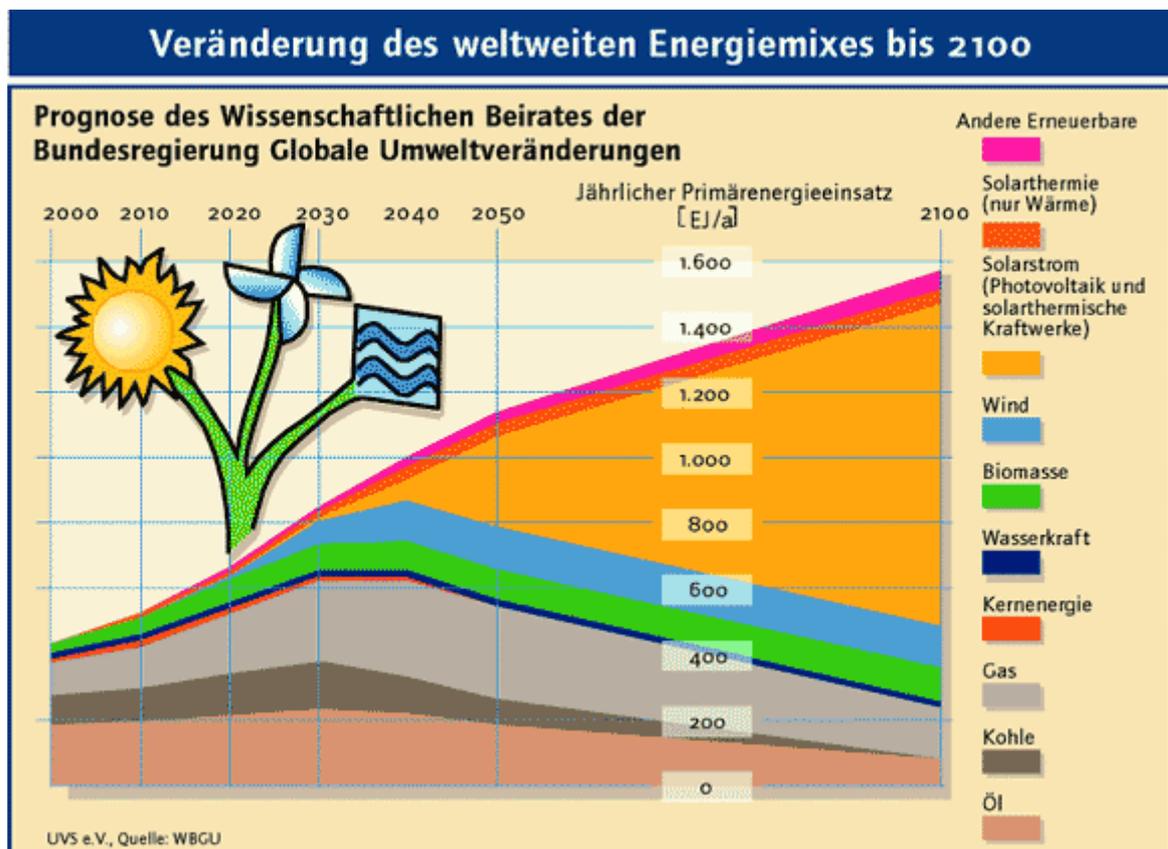


Abbildung 1.1: Prognose des wissenschaftlichen Beirates der Bundesregierung zum weltweiten jährlichen Primärenergiebedarf bis zum Jahr 2100 und dessen Deckung durch die verschiedenen Arten von konventionellen und erneuerbaren Energien. Gut zu erkennen ist, dass Solarstrom in ca. 100 Jahren die wichtigste Energiequelle der Menschheit sein wird. Quelle: Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, www.wbgu.de.

Das Erneuerbare-Energien-Gesetz fördert neben etablierten erneuerbaren Energien, wie Wasserkraft und Windkraft, besonders die Photovoltaik. So wurden in Deutschland im Jahr 2011 ~15 Milliarden Euro allein in den Neubau und Ausbau von Photovoltaikanlagen investiert. Der Gesamtanteil der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien durch Photovoltaik in Deutschland lag 2011 allerdings nur bei 15,6%, obwohl die anderen erneuerbaren Energien schon seit Jahren deutlich niedrigere Investitionssummen aufwiesen. Abbildung 1.2 verdeutlicht diese Zahlen.

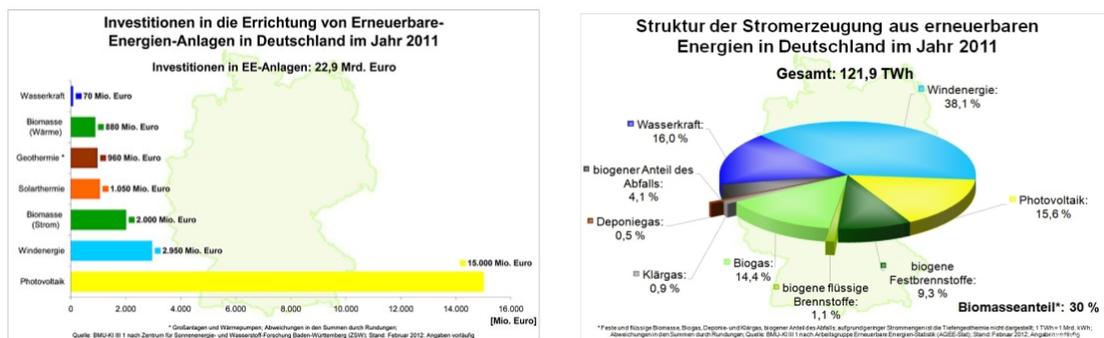


Abbildung 1.2: Investitionen in erneuerbare Energien in Deutschland im Jahre 2011 (links) und die Zusammensetzung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien im Jahre 2011 (rechts). Quelle: Bundesministerium für Umwelt, www.bmu.de.

Dies liegt vornehmlich an den hohen Stromgestehungskosten für Photovoltaikanlagen in Deutschland von 5 bis zu 20 Cent/kWh. Im Vergleich dazu haben Windkraftanlagen nur ~8 Cent/kWh Stromgestehungskosten, welche vergleichbar sind mit den Kosten für Strom aus konventionellen Kraftwerken [1]. Zwar sinken diese Kosten für Strom aus Photovoltaik in sonnigeren Ländern, wie z.B. Spanien, deutlich auf nur noch ~11 Cent/kWh, liegen somit aber noch immer spürbar über denen von Windkraftanlagen und konventionellen Kraftwerken.

Da bei Photovoltaikanlagen die Investitionskosten im Vergleich zu den Unterhaltskosten deutlich überwiegen [1], kann die Lösung des Problems der teuren Photovoltaik also nur über die Bereitstellung von Technologien zur kostengünstigen Produktion von Photovoltaikanlagen erfolgen. Gleichzeitig muss aber gewährleistet sein, dass diese Anlagen eine sehr hohe Lebensdauer haben, damit sich die Investitionskosten rentieren. Ein etablierter Ansatz ist die anorganische Dünnschichtphotovoltaik. Diese Technologie versucht die Kosten durch einen deutlich

geringeren Materialeinsatz niedrig zu halten und gleichzeitig (langzeit-)stabile, leichte Solarmodule bereitzustellen. Leider sind die Investitionskosten dieser Technologie nicht niedrig genug: die Großhandelspreise lagen Anfang 2012 bei 0,68 Euro/W_{peak} für CdTe-Dünnschichtmodule und bei 1,07 Euro/W_{peak} für klassische Siliziumsolarmodule [1].

Eine weitere deutliche Produktions- und damit Investitionskostenreduzierung für Photovoltaik erscheint zum jetzigen Zeitpunkt möglich, indem statt klassischer anorganischer Halbleiter organische Halbleiter [2] verwendet werden. Da deren photoaktive Materialien löslich sind, können sie aus der flüssigen Phase mit bewährten Beschichtungstechniken, wie z.B. Schlitzgießen, schnell und auf großer Fläche abgeschieden werden, was die Produktionskosten drastisch senkt [3, 4].

Zwar galten so genannte organische Solarzellen lange als nicht wettbewerbsfähig, konnten aber in den letzten Jahren deutlich aufholen, was ihre Energieeffizienz angeht und knüpfen im Moment mit gezeigten ca. 10% Energieeffizienz an die Effizienzen der anorganischen Dünnschichttechnologien wie amorphes Silizium, CIGS und CdTe an [5, 6].

Die Frage, warum organische Solarzellen und Module dann nicht schon längst die Vormachtstellung im Bereich der Dünnschichtphotovoltaik eingenommen haben, lässt sich leicht beantworten. Organische Solarzellen und Module können derzeit nicht die Bauelementlebensdauer aufweisen, die nötig wäre, um diese Technologie erfolgreich zu vermarkten und schon gar nicht die 20 Jahre Lebensdauer gewährleisten, welche als Förderdauer im Erneuerbare-Energien-Gesetz vorgesehen ist. Aktuelle Lebensdauern von kommerziell erhältlichen Polymersolarmodulen, eine Spezialform der organischen Solarmodule, liegen im Bereich von einem Jahr [7]. Im Labor konnten zwar schon Lebensdauern von organischen Solarzellen von mehreren Jahren gezeigt werden [8, 9], allerdings nur unter extremen Versiegelungsbedingungen. Damit wäre der Investitionskostenvorteil dieser Technologie ad absurdum geführt. Des Weiteren muss bedacht werden, dass das jahrelange Ziel, Photovoltaik zu einem US-\$ pro W_{peak} anzubieten, im Moment von der klassischen Siliziumphotovoltaik nahezu erreicht ist [1]. Zusätzlich wird die Einspeisevergütung sukzessive zurückgefahren. Somit ist ein Markterfolg für die organische Photovoltaik nur möglich, wenn alle Faktoren – Effizienz, Haltbarkeit und Preis – zusammen spielen.

Diese Arbeit wurde durch die Motivation getrieben, die Degradationsmechanismen von organischen Solarzellen und Modulen, im Speziellen die mit Polymeren als

Elektronendonator, zu untersuchen und einzuordnen. Mit dem so gewonnenen Wissen sollte die Lebensdauer von Polymersolarzellen deutlich gesteigert werden. Der Fokus lag dabei eindeutig auf den Degradationsmechanismen, welche in direktem Zusammenhang mit den stromabführenden Elektroden stehen, da eine Unterbindung dieser Alterungspfade bereits auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden den Durchbruch zu kommerziell verwertbaren Lebensdauern bedeutet hatte [10, 11]. Die Verwendung einer Kombination von verschiedenen elektrooptischen bildgebenden Methoden hat dabei in dieser Arbeit einen entscheidenden Beitrag geleistet und neue Erkenntnisse über die Degradationsmechanismen der stromabführenden Elektroden und an ihren Grenzflächen in Polymersolarzellen überhaupt erst ermöglicht.

2 Grundlagen

Der photoelektrische Effekt, welcher nötig ist, um überhaupt Ladungsträger durch Licht in Materie anzuregen, wurde bereits 1839 durch Alexandre Edmond Becquerel beschrieben, indem er Metallelektroden in einen Elektrolyten tauchte und durch Bestrahlung nur einer Elektrode mit Licht eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden erzeugen konnte. Dennoch dauerte es 65 Jahre bis Albert Einstein diesen so genannten äußeren photoelektrischen Effekt im Jahr 1905 in seiner Doktorarbeit erklären konnte. Erst im Jahre 1954 konnte an den Bell Laboratorien unter Ausnutzung des inneren photoelektrischen Effektes, wie er in Halbleitern auftritt, die erste Siliziumsolarzelle mit damals 4% Wirkungsgrad dargestellt werden [12, 13]. Jedoch blieb die kommerzielle Nutzung der Photovoltaik lange Zeit auf Nischen beschränkt, bei denen die hohen Kosten dieser neuen Technologie nur eine untergeordnete Rolle spielten, wie z.B. die Raumfahrt. Erst die Energiekrisen der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts führten zu einem Umweltbewusstsein, welches die treibende Kraft in der technologischen wie kommerziellen Weiterentwicklung der Photovoltaik sein sollte. Ab den frühen 1990er Jahren legten große Industrienationen wie Japan, die USA und vor allem Deutschland Förderprogramme auf („100.000-Dächer-Programm“), welche die Investitionen in die Photovoltaik stark subventionierten und so die gesamte Branche seitdem stetig stark wachsen lies. Nicht nur in Deutschland ist die Photovoltaik heute, neben der Windenergie, die am stärksten wachsende Technologie unter den erneuerbaren Energien.

Neben klassischen anorganischen Halbleitern, wie Silizium, Germanium, Galliumarsenid, Kupferindiumgalliumselenid und Cadmiumtellurid, traten nach der Entdeckung der leitfähigen Polymere [2] durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa Mitte der 70er Jahre auch organische Halbleiter als photoaktive Materialien auf und erlebten einen rasanten Aufstieg vom Labor bis hin zum Produkt. Heute, im Jahr 2012, gibt es ca. 20 Firmen weltweit, welche organische Solarzellen und Module kommerziell vermarkten bzw. in Zukunft vermarkten wollen. Obwohl organische Solarmodule einige potentielle Vorteile gegenüber klassischen anorganischen Technologien haben, genannt seinen hier vor allem Flexibilität, geringes Gewicht, Semitransparenz und geringe Kosten [14-16], stellt sich der durchschlagende Markterfolg dieser Technologie aufgrund des Fehlens von wirtschaftlichen Produkten bisher leider nicht ein. Die zwei

Hauptgründe hierfür sind zum einen die immer noch geringe Energieeffizienz, welche aber in den letzten Jahren stetig gestiegen ist und im Moment an die der anorganischen Dünnschichtmodule heranreicht [6], und zum anderen die relativ geringe Lebensdauer organischer Solarmodule. Konarka Inc. beispielsweise bietet seinen Kunden an, jährlich ihre Produkte kostengünstig zu ersetzen.

In den letzten 10 Jahren wurden die Degradationsmechanismen von organischen Solarzellen intensiv untersucht [8, 17-21]. Dabei stellte sich heraus, dass moderne Polymere als photoaktive Materialien relativ stabil gegenüber Umwelteinflüssen sind [21]. Die einzig wirkliche Gefahr stellt Sauerstoff in Verbindung mit Licht dar, welcher eine reversible und irreversible Dotierung des Polymers bewirken kann [22-24]. Sie bedürfen daher nur einer relativ schwachen Versiegelung und vor allem einen UV-Blocker [25, 26]. Die große Schwachstelle in den heutigen Polymersolarzellen und Modulen sind ihre stromabführenden Kontakte.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss der Metallkontakte auf die Stabilität von Polymersolarzellen. Dazu wird im ersten Kapitel eine allgemeine Einleitung über die Funktionsweise und die Degradationsmechanismen von Polymersolarzellen sowie über deren Charakterisierung gegeben. Danach folgt ein Kapitel, in welchem die verwendeten Materialien und Methoden im Detail vorgestellt werden. Daran schließt sich die Vorstellung der gewonnenen Ergebnisse sowie deren Diskussion an. Am Ende folgen eine Zusammenfassung und ein Ausblick für zukünftige Arbeiten.

2.1 Polymersolarzellen und Module

Organische Solarzellen werden nunmehr seit ihrer ersten erwähnenswerten Darstellung vor fast 40 Jahren ausführlich untersucht [27]. Zunächst wurden nur relativ kleine organische Moleküle, wie zum Beispiel Phtalocyanine, verwendet [28-30], bevor so genannte halbleitende, konjugierte Polymere entwickelt wurden [31]. Die Verwendung dieser in organischen Solarzellen führt zur so genannten Untergruppe der Polymersolarzellen. Diese haben während ihrer Entwicklungszeit eine enorme Verbesserung hinsichtlich des Wirkungsgrades erfahren [6, 32-36].

2.1.1 Funktionsprinzip

Die halbleitenden Eigenschaften von organischen Materialien, sprich Licht unter Erzeugung von Ladungsträgern zu absorbieren und Strom zu transportieren, können auf

die sp^2 -Hybridisierung von Kohlenstoffbindungen zurückgeführt werden. Dabei bilden ein $2s$ -Orbital und zwei $2p$ -Orbitale drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale, welche in einer Ebene liegen und um jeweils 120° versetzt sind. Zwei benachbarte Kohlenstoffatome sind dabei zunächst über eine σ -Bindung innerhalb der zwei überlappenden Hybridorbitale gebunden. Die freien $2p$ -Orbitale der beiden Kohlenstoffatome gehen zusätzlich eine π -Bindung ein, sodass am Ende eine Doppelbindung vorliegt. Bei einer längeren Verkettung von Kohlenstoffatomen in Reihe oder in Ringen kann nur jede zweite Bindung eine Doppelbindung sein, da jedes freie $2p$ -Orbital nur mit dem rechten oder linken Nachbarn eine Bindung eingehen kann. Die so entstehende übergeordnete Symmetrie nennt man Peierls-Instabilität, welche zu einer Verkleinerung der Brillouinzone und damit zur Entstehung einer energetischen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband führt [37, 38]. Die intramolekulare Leitfähigkeit erhält ein solches Molekül dadurch, dass es verschiedene Repräsentationen dieser Doppel- und Einfachbindungsabfolge, eine so genannte „konjugierte“ Struktur, gibt, welche energetisch alle gleichwertig sind und somit auch alle gleichzeitig vorliegen. Die π -Bindungen sind nicht mehr lokalisierbar, man spricht von einem so genannten delokalisierten π -Elektronensystem. In diesem können sich die Elektronen mehr oder weniger frei bewegen; das Molekül ist leitfähig.

Aufgrund der fehlenden, unendlichen Symmetrie des Materials und damit verbundenen „Lückenhaftigkeit“ der Zustandsdichte, sind keine Valenz- und Leitungsbänder vorhanden, sondern analog nur nicht leitende und leitende Molekülorbitale, welche als HOMO und LUMO bezeichnet werden, aus dem Englischen von „highest occupied molecular orbital“ und „lowest unoccupied molecular orbital“.

Organische Halbleiter unterscheiden sich in den folgenden Punkten von den anorganischen Pendanten:

1. Die Ladungsträgermobilität ist im Allgemeinen einige Größenordnungen kleiner, da keine Bandtransport stattfindet, sondern die Ladungsträger nur durch „Hopping“-prozesse von Molekül zu Molekül transportiert werden können [39].
2. Der Absorptionskoeffizient ist dafür deutlich größer als in den anorganischen Halbleitern mit indirekter Bandlücke und kann Werte bis über 10^5 cm^{-1} annehmen [40, 41].

3. Die Diffusionslänge der primären lichtangeregten Teilchen (Exziton, von engl. photoexcitation) ist sehr kurz, für halbleitende Polymere im Bereich von ~ 10 nm [42].
4. Die Exzitonenbindungsenergie ist sehr groß. Sie liegt im Bereich von $\sim 0,1$ eV bis ~ 3 eV [43].

Alle diese Unterschiede der organischen zu den anorganischen Halbleitern können zum einen auf die große Unordnung der organischen Materialien zurückgeführt werden [43]; diese begünstigt Ladungsträgerrekombination aufgrund der Vielzahl an Störstellen, ermöglicht aber auch eine Vielzahl an erlaubten Übergängen für die Lichtabsorption, da quasi keine Impulserhaltung mehr zu beachten ist; und zum anderen auf die geringere Dielektrizitätskonstante von Kohlenstoff im Vergleich zu z.B. Silizium.

Daraus resultieren einige Designregeln für die photoaktive Schicht von organischen und speziell polymeren Solarzellen:

1. Die geringe Ladungsträgermobilität kann nur dadurch ausgeglichen werden, indem die Pfade, auf welchen die (getrennten) Ladungsträger abgeführt werden müssen, möglichst kurz gehalten werden. Daher liegt die Schichtdicke der photoaktiven Schichten meist im Bereich von wenigen hundert Nanometern. Der große Absorptionskoeffizient erlaubt aber auch auf dieser Längenskala eine ausreichende große Absorption des Lichts. Optische Simulationen haben z.B. eine Aktivschichtdicke von $\sim 70-90$ nm bzw. von ~ 220 nm als Optimum für das Materialsystem „P3HT:PCBM“ ergeben [44, 45].
2. Die große Exzitonenbindungsenergie kann nur durch ein großes elektrisches Feld, oder durch Beimischung von so genannten Elektronenakzeptormaterialien zum halbleitenden Polymer (somit Elektronendonator) überwunden werden. Sariciftci et al. veröffentlichten 1992 den so genannten photoinduzierten Ladungsträgertransfer vom polymeren Halbleiter auf C_{60} -Moleküle, welcher in stark erhöhter Photoleitfähigkeit bei gleichzeitig drastisch verringerter Photolumineszenz der Mischphase aus Elektronendonator und Elektronenakzeptor mündet [46]. Dieser Transfer findet statt, wenn das angeregte Elektron vom halbleitenden Polymer eine Energieverringerung durch den Übergang auf das stark Elektron affine C_{60} -Molekül verzeichnen kann. In Abbildung 2.1 ist der photoinduzierte Ladungsträgertransfer schematisch dargestellt.

- Der geringen Exzitonendiffusionslänge wird durch eine so genannte „Typ-2 bulk heterojunction“ Rechnung getragen. Dies bedeutet, dass die Elektronendonatoren und –Akzeptoren in einer fein durchmischten Phase vorliegen. Die Durchmischung darf dabei allerdings nur so fein sein, dass der Ladungsträgertransport in den beiden Materialien zu den Elektroden auf geschlossenen Perkolationspfaden noch gewährleistet ist [47].

Die angegebenen Regeln für das Design der photoaktiven Schicht einer Polymersolarzelle lassen sich durch die geeignete Wahl des Lösemittels bzw. Lösemittelgemisches, die Abscheidetechnik und eventuelle Nachbehandlungen der Solarzelle realisieren [40, 41, 48-50].

In einer geeigneten photoaktiven Schicht erfolgen alle vier Schritte der Umwandlung von Licht in elektrischen Strom:

- Die Absorption von Licht und die daraus resultierende Entstehung von Elektronen-Loch-Paaren bzw. Exzitonen.
- Exzitonendiffusion zur Donator-Akzeptor-Grenzfläche, an der
- die Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt werden.
- Ladungsträgertransport der freien Elektronen und Löcher zu den selektiven stromabführenden Kontakten bzw. Elektronen- und Lochanpassungsschichten.

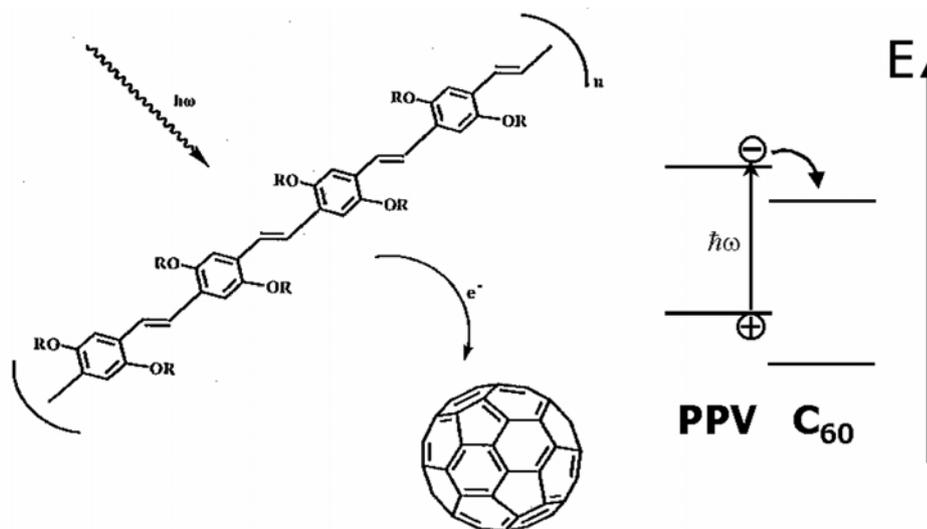


Abbildung 2.1: Links: Schematische Darstellung des photoinduzierten Ladungsträgertransfers von einem halbleitenden Polymer auf den Elektronenakzeptor C₆₀ nach Sariciftci et al. [46]. Rechts: Darstellung des Übergangs im Energiediagramm. Quelle: [51].

2.1.2 Aufbau von Polymersolarzellen und Modulen

Polymersolarzellen, die den in Abschnitt 2.1.1 dargelegten Designregeln entsprechen, können prinzipiell auf zwei Arten aufgebaut werden: „normal“ und „invers“.

Normale Architektur

Als „normal“ aufgebaute Polymersolarzellen werden jene bezeichnet, bei denen der transparent leitfähige Kontakt, welcher auf dem Trägersubstrat aufgebracht ist, die Löcher abtransportiert [28]. Dieser Kontakt muss im Gegensatz zu z.B. Siliziumsolarzellen flächig, und damit transparent, ausgeführt werden, da die Ladungsträgermobilitäten, wie oben bereits erwähnt, nicht ausreichen die Ladungen über weite Distanzen ohne große Verluste zu transportieren. Dieser Kontakt besteht heutzutage meistens aus einem Zinndotierten Indiumoxid (ITO von engl. Indiumtinoxide), da dieses Material zurzeit den besten Kompromiss aus Leitfähigkeit und Transparenz liefern kann [52]. Aus Kostengründen – Indium ist sehr teuer und ITO ist nur sehr langsam mittels Magnetronspütern applizierbar – werden aber auch andere Materialien, wie z. B. Aluminium dotiertes Zinkoxid, hochleitfähiges Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (HL-PEDOT:PSS), engmaschige, mit HL-PEDOT:PSS gefüllte Metallgitter oder auch Kohlenstoffnanoröhren und Graphen [53-56], als transparent leitfähiger Kontakt eingesetzt bzw. erprobt.

Auf diesen Lochkontakt folgt meistens eine Lochtransportschicht (HTL) aus Löcher leitendem PEDOT:PSS oder Metalloxiden mit großer Austrittsarbeit, wie z.B. NiO, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃ [57-61]. Dieser selektive Kontakt hat die Aufgabe, die Ladungsträgerrekombination an der Grenzfläche zur aktiven Schicht stark zu verringern.

Danach schließt sich die photoaktive Schicht, bestehend aus Elektronenakzeptor und Elektronendonator an. Sie hat die oben beschriebene Aufgabe, Licht in freie Ladungsträger umzuwandeln. Da diese Materialien in der Regel löslich sind, können sie aus der flüssigen Phase abgeschieden werden.

Auf diese photoaktive Schicht kann optional eine Elektronentransportschicht (ETL) aufgebracht werden. Beispiele dafür sind LiF [62] und Titanoxid [63]. Letzteres hat den Vorteil, dass es in einem Sol-Gel-Prozess aus der flüssigen Phase aufgebracht werden kann und zusätzlich zum elektrischen Nutzen auch als „optisches Abstandstück“ zur Erhöhung der Gesamtabsorption der Solarzelle dienen kann [63].

Den Abschluss der Solarzelle bildet der Metallrückkontakt, welcher die Elektronen abführt. Aus Gründen der Energieniveauanpassung muss meist ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit verwendet werden. Aluminium hat sich dabei bewährt. Wenn eine Elektronentransportschicht verwendet wird, kann in Prinzip ein beliebiges Metall Verwendung finden. Das Metall wird dabei in aller Regel durch thermische Verdampfung aufgebracht, kann aber auch mittels Magnetronspütern oder aus der flüssigen Phase mittels Metallkolloiddispersionen appliziert werden.

Auf diesen nun vollständigen Solarzellenaufbau kann noch eine flächige Versiegelung, z.B. aus Glas, welches mit Epoxidharzkleber flächig aufgeklebt wird, aufgebracht werden.

In Abbildung 2.2 ist ein Schnitt durch den Aufbau einer eben beschriebenen Polymersolarzelle in „normaler“ Architektur abgebildet. Details zu den Prozessierungsparametern sind in Abschnitt 3.2 näher erläutert.

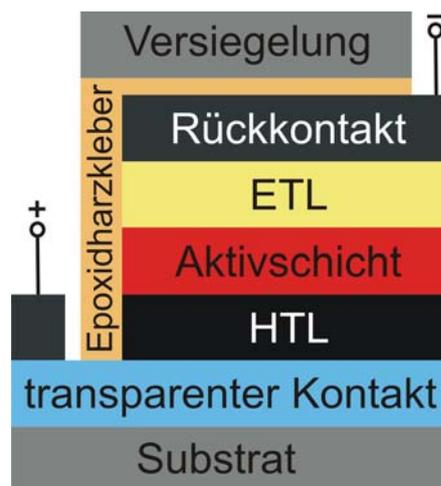


Abbildung 2.2: Nicht maßstabgetreuer Schnitt durch den Aufbau einer Polymersolarzelle mit „normaler“ Architektur.

Inverse Architektur

Polymersolarzellen mit inversem Aufbau [64] unterscheiden sich von den eben beschriebenen mit normalem Aufbau dadurch, dass die stromabführenden Elektroden den jeweils anderen Ladungsträger ableiten. Dies bedeutet, dass nunmehr die Elektronen durch den transparenten Kontakt und die Löcher durch den Metallrückkontakt fließen. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Materialwahl: auf den transparenten Kontakt muss eine Elektronentransportschicht aufgebracht

werden und zwischen photoaktiver Schicht und Metallrückkontakt befindet sich nunmehr eine Lochtransportschicht. Die Materialien dieser Schichten sind im Wesentlichen dieselben, wie eben: ein Metalloxid, meist Zinkoxid [65], dient als ETL und PEDOT:PSS oder Metalloxid (siehe Abschnitt Normaler Aufbau) als HTL. Der Vorteil dieses Aufbaus gegenüber der normalen Architektur ist, neben potentiellen Prozessierungsvereinfachungen [66], die Tatsache, dass bei Verwendung von PEDOT:PSS als HTL es als Gettermaterial für eindringendes Wasser und Sauerstoff dienen kann [67, 68]. In Abbildung 2.3 ist ein Schnitt durch den Aufbau einer inversen Polymersolarzelle gelegt.

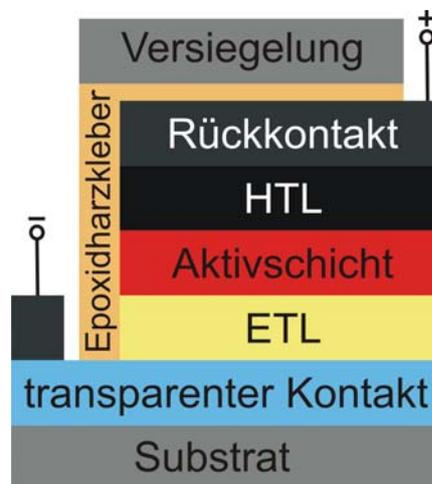


Abbildung 2.3: Nicht maßstabsgetreuer Schnitt durch den Aufbau einer Polymersolarzelle mit „inverser“ Architektur.

Solarmodule

Solarmodule, egal ob aus organischen oder anorganischen Halbleitern, haben den Sinn, das Sonnenlicht für kommerzielle Zwecke auf einer größeren Fläche als der der einzelnen Solarzelle einzusammeln. Dazu müssen mehrere einzelne Solarzellen elektrisch miteinander verschaltet werden. Dabei macht es üblicherweise mehr Sinn die einzelnen Zellen in Reihe zu schalten anstatt parallel, damit die Widerstandsverluste so klein wie möglich bleiben. In der Dünnschichtphotovoltaik hat sich die monolithische Serienschaltung als technische Lösung der Reihenschaltung durchgesetzt [69-71]. Dabei wird der Metallrückkontakt einer Zelle in einer Richtung auf den transparenten Frontkontakt der benachbarten Zelle gesetzt. Wenn die einzelnen funktionalen Schichten durch flächige Beschichtungstechnologien wie z.B. Schlitzgießen aufgebracht werden [3], müssen sie im Nachhinein überlappend in einzelne Solarzellen getrennt

werden, um so die Reihenschaltung zu realisieren. Dies kann chemisch, z.B. durch das Nassätzverfahren, mechanisch, z.B. durch Kratzen, und berührungsfrei durch Laserstrukturierung erfolgen [69, 72]. Die Laserstrukturierung hat den Vorteil, dass sehr schmale Strukturierungslinien gezogen werden können, die dazu beitragen, die Flächenverluste des Solarmoduls klein zu halten [69]. Des Weiteren ist beim Design von monolithisch verschalteten Dünnschichtsolarmodulen mit relativ schlecht leitendem transparentem Frontkontakt darauf zu achten, dass die einzelnen Zellen nicht zu lang werden, da sonst die Widerstandsverluste die Flächenverluste übersteigen [73].

Für Solarmodule wird im Gegensatz zu (Labor-)Solarzellen meist eine transparente Folie, z.B. PET, anstatt Glas als Substrat verwendet. Diese ist leicht, flexibel und einfach in kommerziellen Beschichtungsanlagen zu verwenden. In Abbildung 2.4 sind zwei Schnitte von prinzipiellen Aufbauten von Polymersolarmodulen gezeigt; sowohl ein normaler als auch ein inverser Aufbau.

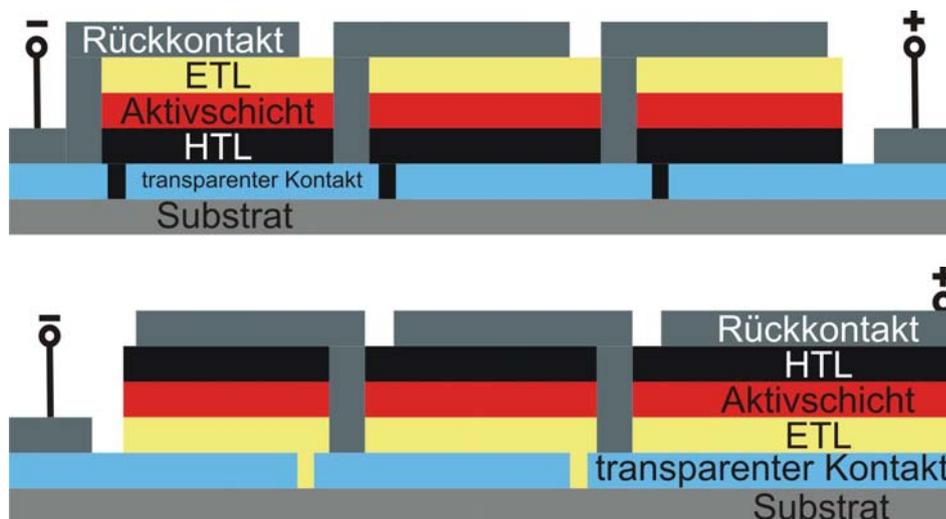


Abbildung 2.4: Zwei nicht maßstabgetreue Schnitte durch den Aufbau von zwei Polymersolarmodulen mit normalem Aufbau (oben) und inversem Aufbau (unten). Die Strukturierungsflächen zwischen den Zellen tragen nicht zum Gesamtkurzschlussstrom bei und verringern so den geometrischen Füllfaktor des Moduls.

2.1.3 Materialien

In diesem Abschnitt werden einige Beispiele für häufig verwendete konjugierte Polymere gegeben, welche als Elektronendonator in Polymersolarzellen Verwendung finden. Diese müssen zwei Bedingungen erfüllen: zum einen müssen sie in der Lage

sein Licht zu absorbieren und somit Exzitonen zu erzeugen und zum anderen müssen sie (getrennte) Ladungsträger (im Allgemeinen Löcher) leiten können. Ersteres wird, wie oben beschrieben durch die sp^2 -Hybridisierung erreicht und Zweiteres durch Dotierung. Diese kann entweder durch Zugabe von starken Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln [29, 30, 74] erfolgen oder durch die Photodotierung des oben beschriebenen photoinduzierten Ladungstransfers des angeregten Elektrons auf ein C_{60} -Molekül oder ein besser lösliches Derivat, z.B. (1-(3-Methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl- (6,6) C_{61}) (PCBM).

Frühe Vertreter von konjugierten Polymeren waren PPV (polyphenylenevinylene). Ein Derivat dieser Gattung, das MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinylene) wurde im Jahr 2001 zusammen mit PCBM dazu verwendet, eine Polymersolarzelle mit 2,5% Wirkungsgrad darzustellen, ein wichtiger Meilenstein auf diesem Gebiet [32].

Das PPV, welches auch in organischen Leuchtdioden Verwendung findet, wurde sukzessive durch P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) verdrängt, aufgrund der extremen Empfindlichkeit von PPV gegenüber Sauerstoff und Wasser [17]. P3HT ist seit spätestens 2004 das Standardmaterial der polymeren Photovoltaik, da es hinreichend verfügbar, stabil und effizient ist [8, 75]. Es zeichnet sich durch seinen semikristallinen Charakter aus, welcher großen Einfluss auf die Morphologie des Gesamtsystems P3HT:PCBM hat und durch Nachbehandlung, z.B. mit Temperatur oder Lösemitteldämpfen, stark beeinflusst werden kann [41, 48, 76, 77]. Leider ist P3HT durch seine relativ große Energielücke von ~ 2 eV auf eine Energieeffizienz von maximal $\sim 5\%$ limitiert [75], wenn es zusammen mit PCBM verwendet wird. Zusammen mit einem anderen Fullerenderivat, ICBA (Indene-C-60 bisadduct), dessen LUMO-Niveau um ca. 0.17 eV höher liegt, konnte bereits eine Effizienz von über 6,5% erreicht werden [78].

Seit spätestens 2005 werden deshalb intensive Bemühungen betrieben, so genannte „low-bandgap“-Materialien zu entwickeln, welche es ermöglichen sollen, durch eine kleinere Energielücke als P3HT eine bessere Lichtausbeute und damit einen größeren Wirkungsgrad zu erzielen. Dies wird zum Beispiel durch so genannte „Push-Pull“-Polymere erreicht. In Abbildung 2.5 sind einige Beispiele für solche Polymere gezeigt.

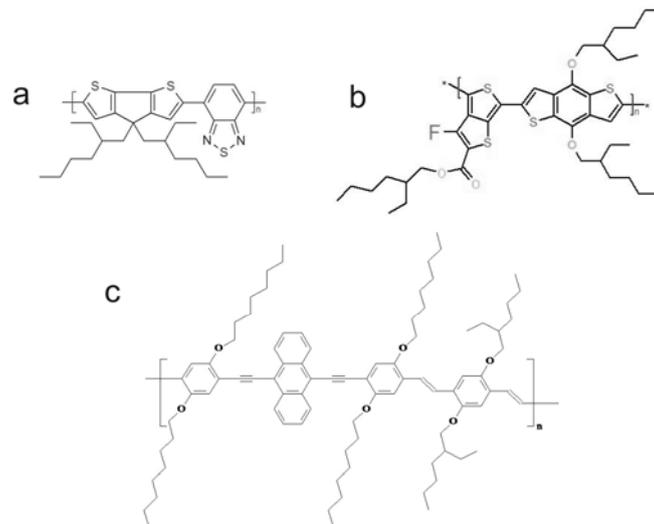


Abbildung 2.5: Beispiele für moderne „Push-Pull“-Polymere. a) PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]) [79], b) PTB7 (Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]) [80] und c) PPE-PPVcoAnE-PV (anthracene-containing poly(p-phenylene-ethynylene)-alt-poly(p-phenylene-vinylene)) [81].

2.2 Degradationsmechanismen von Polymersolarzellen

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Degradationsmechanismen, welche aus der Literatur bekannt sind, dargestellt. Sie lassen sich grob in chemische und physikalische Mechanismen unterteilen [19, 21].

2.2.1 Chemische Degradationsmechanismen

Photooxidation von Polymeren

Die photoinduzierte Oxidation von konjugierten Polymeren ist ein Degradationsmechanismus, der bereits sehr lange erforscht wird, da die zunächst verwendeten PPV-haltigen Polymere eine sehr geringe Lebensdauer an Luft zeigten [82].

Für PPV wurde der Prozess der Photooxidation damit erklärt, dass angeregte Exzitonen auf der Polymerkette durch Übergang in den Triplettzustand in der Nähe befindlichen Sauerstoff in den Singletzustand anheben können, wie es schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

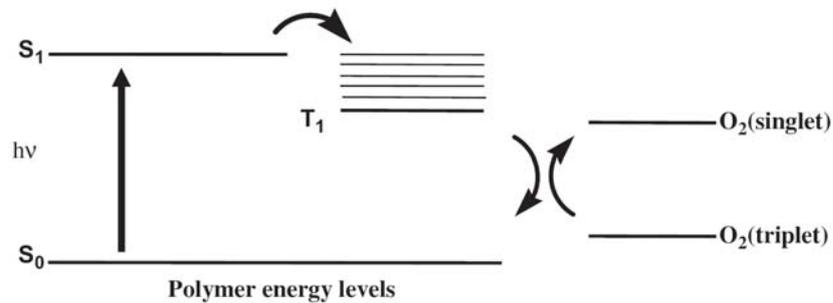


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Energiediagramms von einem Polymer und von Sauerstoff. Der erste angeregte Zustand des Polymers (S_1) kann unter Abgabe von Energie an adsorbierten Sauerstoff in den Triplettzustand (T_1) übergehen. Der Sauerstoff geht bei diesem Prozess vom Triplet- in den hochreaktiven Singletzustand über. Quelle: [19].

Dieser hochreaktive Singletsauerstoff wiederum greift die Vinylenbindungen des PPV an. Über Dioxetan, ein instabiler Vierring aus zwei Kohlenstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen, als Zwischenzustand wird die Polymerkette schließlich aufgespalten, verliert ihre Konjugation und ist nicht länger zur Lichtabsorption und zum Ladungstransport geeignet [83-85]. In Abbildung 2.7 ist dieser Prozess bildlich dargestellt.

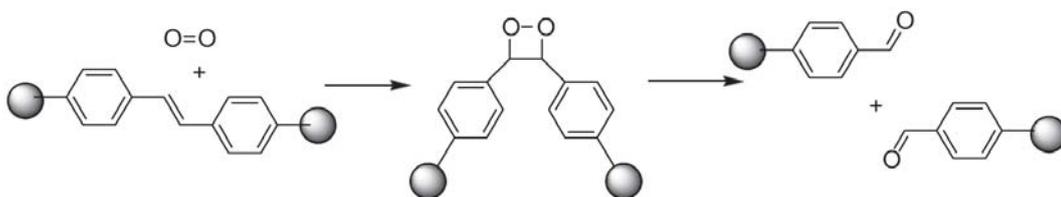


Abbildung 2.7: Prozess der Photooxidation von PPV-haltigen Polymeren. Zunächst wird in der Nähe befindlicher Sauerstoff durch das angeregte Polymer in den Singletzustand gebracht. Dieser reagiert unter Bildung von Dioxetan mit der Vinylenbindung. Schlussendlich wird das Polymer aufgrund der Instabilität des Dioxetan aufgespalten. Quelle: [19].

Da für den eben gezeigten Degradationspfad von PPV sichtbares Licht ausreicht, lässt sich dieser Prozess nur in völliger Dunkelheit und/oder unter Ausschluss von jeglichem Sauerstoff vermeiden [86].

P3HT zeigt im Gegensatz zu PPVs eine um mehrere Größenordnungen längere Lebensdauer unter Beleuchtung [87, 88]. Darüber hinaus steigt die Ladungsträgermobilität von P3HT unter Zugabe von Sauerstoff aufgrund der Ausbildung eines reversiblen Ladungsträgertransferkomplexes deutlich an [22, 89, 90]. Trotzdem zeigt P3HT eine komplette Ausbleichung unter Licht- und Sauerstoffeinfluss nach wenigen hundert Stunden, die durch Zugabe von PCBM allerdings deutlich verzögert werden kann [91]. Lange wurde vermutet, dass der Sauerstoff die Thiophenringe direkt angreift. Diese These konnte jedoch nicht belegt werden. Stattdessen wurde 2009 gezeigt, dass es sich bei der Photooxidation von P3HT um eine Oxidation der Alkylseitenketten handelt [92], wobei der Sauerstoff vorher durch UV-Licht in Ozon umgewandelt werden muss [93, 94]. In Abbildung 2.8 ist der Photooxidationsprozess von P3HT schematisch dargestellt.

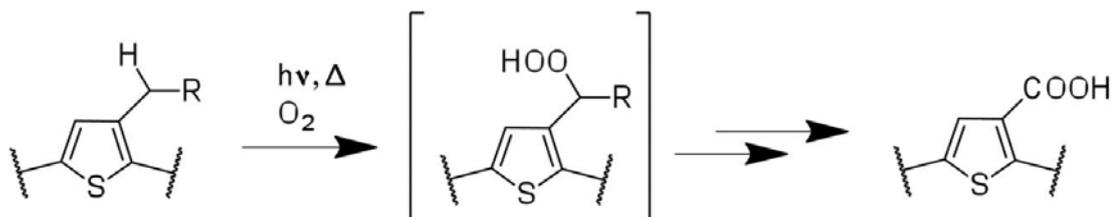


Abbildung 2.8: Schritte der Photooxidation von P3HT. Es handelt sich um eine Oxidation der Alkylseitenketten, für welche UV-Licht benötigt wird, damit aus dem Sauerstoff Ozon wird. Quelle: [87].

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von neuen konjugierten Polymeren für Polymersolarzellen entwickelt. Meist handelte es sich um „low-bandgap“-Polymere, wie z.B. PCDTBT und PTB7 (vgl. Abbildung 2.5), bei denen die Energieeffizienz im Mittelpunkt der Optimierung stand. Manceau et al. zeigten in einer systematischen Studie einer Auswahl solcher Polymere, dass die Bausteine dieser Materialien eine deutlich unterschiedliche Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff haben [95]. Als „Daumenregel“ gaben die Autoren an, dass Monomere mit Seitenketten weniger stabil sind als solche ohne. Allerdings kann die Stabilität der Monomere mit Seitenkette dadurch verbessert werden, indem das Kohlenstoffatom, an welchem die Seitenkette angeknüpft ist durch Silizium ersetzt wird. Abbildung 2.9 zeigt eine Reihe von

Monomeren, die in vielen neuen „low-bandgap“-Polymeren verwendet werden zusammen mit einer qualitativen Bewertung ihrer Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff.

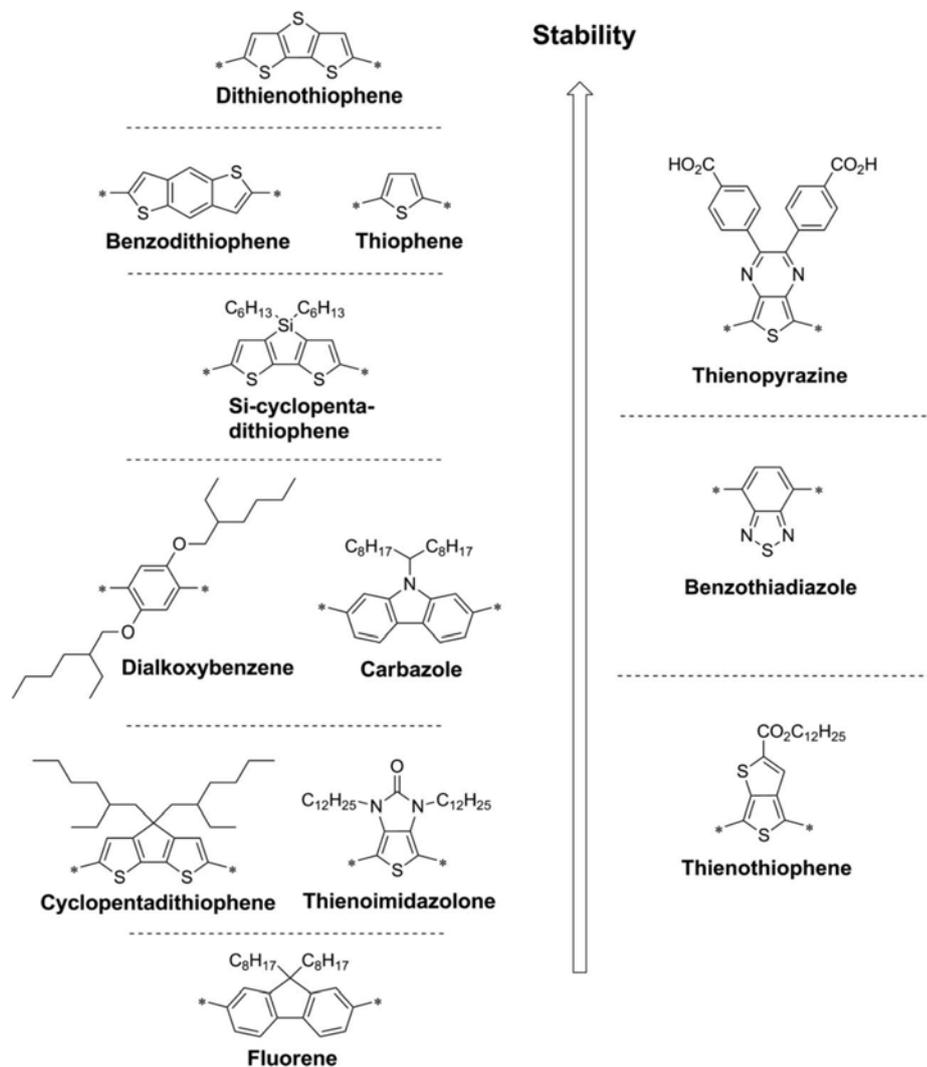


Abbildung 2.9: Qualitative Stabilitätsbewertung von Donatormonomeren (links) und Akzeptormonomeren (rechts), welche in modernen konjugierten Polymeren verbaut werden. Quelle: [21].

Systematische Einzelstudien neuartiger konjugierter Polymere liegen allerdings nicht vor, was allein aufgrund der Fülle der Materialien nicht leicht möglich ist. Allein bereits Sigma-Aldrich bietet derzeit 48 Elektronendonormaterialien an [96].

Degradation der Grenzfläche Aktivschicht - Metallrückkontakt

Die Grenzfläche zwischen der photoaktiven Schicht und dem Metallrückkontakt ist sehr empfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff. Drei Degradationsmechanismen sind aus der Literatur bekannt:

1. Oxidation des Metallrückkontaktes [97-99]. Dies tritt besonders bei Metallen mit kleiner Austrittsarbeit, wie Kalzium, Magnesium oder Aluminium auf. Das entstehende Metalloxid wirkt zum einen als Barriere für den Stromtransport und zum anderen bewirkt es die Delamination der Metallelektrode (siehe unten).
2. Photooxidation des photoaktiven Materials, welches zur Degradation der elektrischen Eigenschaften führt und wiederum eine Elektrodendelamination herbeiführen kann (siehe unten) [100].
3. Aluminium kann leicht mit Vinylverbindungen reagieren. Das entstandene Addukt aus Metall und Polymer reagiert dann sehr leicht mit Wasser und Sauerstoff, was zur völligen Degradation der Grenzfläche führt. Diese Form der Degradation findet freilich nur statt, wenn Vinylenthaltige Materialien, wie z.B. PPV, verwendet werden [101].

Hermenau und Norrman konnten 2011 mittels orts aufgelösten TOF-SIMS-Aufnahmen (engl.: time of flight – secondary ion mass spectroscopy, dt.: Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie) zeigen, dass Sauerstoff und Wasser bei den ersten beiden genannten Punkten der Grenzflächendegradation unterschiedliche Auswirkungen haben [100]. Dazu verwendeten die Autoren Wasser und Sauerstoff mit besonders hohem $^{18}\text{O}_2$ -Anteil und ließen jeweils entweder das eine oder das andere durch die Aluminiumelektrode in die organische Solarzelle eindringen. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Die Probe, welche nur mit Sauerstoff in Kontakt war zeigt deutliche Oxidation, in konzentrischen Kreisen von wenigen Stellen ausgehend, während die Probe unter Wasserdampf eine fast homogene Oxidation der Grenzfläche vorzuweisen hat. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass der Sauerstoff vornehmlich durch die vorhandenen mikroskopisch kleinen Löcher (engl.: pinholes) der Aluminiumelektrode diffundiert, während das kleinere Wassermolekül entlang der Korngrenzen auf der ganzen Fläche durch das Aluminium diffundieren kann. Eine Konsequenz daraus ist, dass die Aluminiumelektrode im Falle der Oxidation durch Sauerstoff an den betroffenen Stellen delaminieren kann und somit jeglicher elektrische Kontakt unterbrochen ist. Der Grund dafür ist die Ausdehnung der Oxidationsprodukte

auf einem sehr begrenzten Raum, was zum Ablösen oder sogar Aufplatzen der Aluminiumelektrode führen kann. Dieses Phänomen wurde auch schon bei organischen Leuchtdioden beobachtet [99, 102, 103]. In Abbildung 2.11 ist eine schematische Darstellung dieses Prozesses gezeigt.

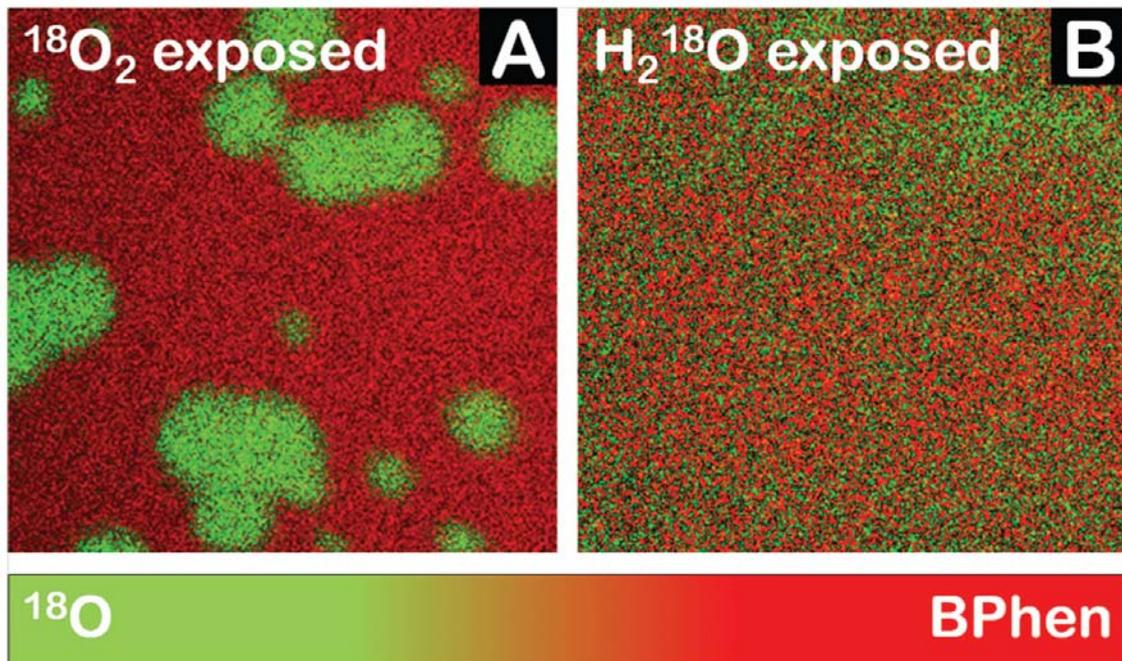


Abbildung 2.10: Gerasterte TOF-SIMS-Aufnahmen einer Grenzfläche zwischen organischer Schicht („BPhen“) und Aluminiumelektrode mit jeweils $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ Fläche. Auf der linken Seite wurde nur Sauerstoff angeboten und auf der rechten Seite ausschließlich Wasser. Der Sauerstoff diffundiert offensichtlich nur durch Pinholes, während das Wasser auf der ganzen Fläche an den Korngrenzen des Aluminiums entlang in das Bauteil gelangen kann. Quelle: [100].

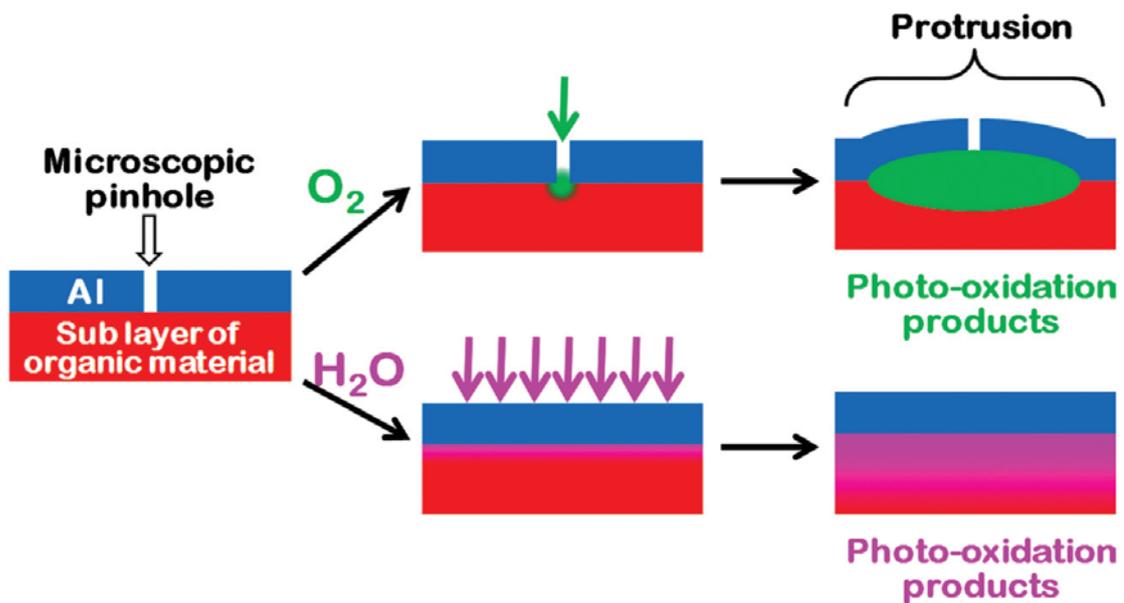


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Eindringens von Sauerstoff und Wasser durch eine Aluminiumelektrode in das Bauelement. Während Sauerstoff vornehmlich durch Pinholes eindringt, diffundiert Wasser flächig an den Korngrenzen des Aluminiums entlang. Die folgende Oxidation führt bei Sauerstoff zu einer Ablösung der Aluminiumelektrode. Quelle: [21].

Degradation der PEDOT:PSS-Lochtransportschicht

PEDOT:PSS wird meist als wässrige Dispersion geliefert. Aufgrund der Tatsache, dass es also auch nach der Beschichtung unter inerten Bedingungen sofort Wasser enthält und dem Fakt, dass PSS sehr hygroskopisch ist, steht PEDOT:PSS seit einiger Zeit im Fokus von Stabilitätsuntersuchungen bei Verwendung in Polymersolarzellen. Tatsächlich konnte in etlichen Arbeiten gezeigt werden, dass die Präsenz von PEDOT:PSS in der Solarzellstruktur, sowohl in normaler als auch inverser Geometrie, und gleichzeitigem Angebot von Wasserdampf, negative Auswirkungen auf die Solarzellebensdauer hat und der Ersatz desselben durch geeignete Alternativen, z.B. Metalloxide mit großer Austrittsarbeit, wie Molybdänoxid, Wolframoxid oder Nickeloxid, in einer deutlichen Verlängerung der Lebensdauer resultiert [20, 57, 68, 104-110]. Drei Erklärungen für die Degradation der untersuchten Solarzellen durch PEDOT:PSS wurden gefunden:

1. Das PEDOT:PSS quillt auf, wenn es Wasser aus der Umgebung aufnimmt. Dabei erhöht sich der spezifische Flächen- und Durchleitwiderstand erheblich und trägt so zu einer Verschlechterung der Solarzellparameter bei [105, 106].

2. Aufgrund des großen Überschusses von PSS in der Mischphase PEDOT:PSS kann das Polystyrenesulfonat Agglomerate bilden, die so groß werden können, dass man sie im Mikroskop beobachten kann. Diese Partikel können die Grenzfläche photoaktive Schicht – Lochtransportschicht elektrisch stören, was sich in den Solarzellparametern widerspiegelt [68, 111].
3. Das Wasser, welches sich nach der Beschichtung im PEDOT:PSS befindet bzw. durch seine hygroskopische Natur aus der Umgebungsluft noch angezogen wird, kann durch Redesorption dazu beitragen empfindliche Schichten des Solarzellaufbaus, wie z.B. Metallelektroden mit sehr kleiner Austrittsarbeit, zu oxidieren oder nasschemisch zu ätzen [20, 58, 109, 110, 112]. Dieses Phänomen ist also gar keine Degradation der PEDOT:PSS-Schicht selber, sondern nur eine durch sie hervorgerufene Degradation an anderer Stelle der Solarzelle.

Degradation der ITO-Elektrode

Die Degradation von ITO als transparenter leitfähiger Kontakt spielt nur eine untergeordnete Rolle. Nichtsdestotrotz gibt es Studien, die belegen, dass Indium aus dem ITO durch nasschemisches Ätzen herausgelöst werden kann, wenn sich auf der ITO-Elektrode eine PEDOT:PSS-Schicht befindet [104] oder das ITO Kontakt zur Umgebungsluft hat [113]. Das heraus gelöste Indium kann dann frei durch das gesamte Bauteil diffundieren, wobei allerdings der Einfluss auf die Stabilität des freien Indiums noch nicht geklärt ist. Dieses Problem tritt vor allem bei nicht kristallinem ITO auf, wie es bei Applikation durch Niedrigtemperaturverfahren auf Folien vorkommt.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass sich die Austrittsarbeit von ITO ändern kann, wenn es entweder an seiner Oberfläche zusammen mit organischen Halbleitern wie Pentacen zu Photooxidation kommt [114] oder mit Ozon behandelt wird [115]. In beiden Fällen verhindert ein UV-Filter aber effektiv die Reaktion. Auch eine dünne Schicht aus einem Metalloxid mit großer Austrittsarbeit, wie z.B. Molybdänoxid, kann solche Reaktionen gänzlich verhindern [116].

2.2.2 Physikalische Degradationsmechanismen

Dotierung der Aktivschicht

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, kann Sauerstoff unter Einwirkung von Licht konjugierte Polymere oxidieren, was zu einer irreversiblen Degradation derselben führt.

Hintz et al. zeigten allerdings, dass Sauerstoff, zumindest bei P3HT, auch zu einer reversiblen Degradation führen kann [24]. Dies äußert sich darin, dass freier Sauerstoff unter Einwirkung von sichtbarem Licht an das π -Elektronensystem koppelt und einen Ladungsträgertransferkomplex bildet. Dieser fängt ein Elektron ein und hinterlässt im π -Elektronensystem ein frei bewegliches Loch; das P3HT wird also p-dotiert. Dies führt zu einer Verlagerung des Fermilevels in Richtung HOMO des P3HT und somit zu einer Verschiebung der Energielagen von HOMO und LUMO des P3HT. Eine Degradation stellt diese Energielagenverschiebung insofern dar, als dass sie die optischen Eigenschaften der photoaktiven Schicht verändert sowie die Energieanpassung an die anderen Komponenten der Solarzelle (Akzeptormaterial, Elektroden) verschiebt. Als Folge wird oft ein geringerer Kurzschlussstrom gemessen.

Da dieser Sauerstoff allerdings nur leicht an das P3HT gebunden ist, kann er durch Ausheizen bei 170°C unter Vakuum wieder vom P3HT getrennt werden, wobei auch die elektronische Veränderung des P3HT wieder rückgängig gemacht wird. In Abbildung 2.12 ist der gesamte reversible Dotierungsprozess wie er von Hintz et al. identifiziert wurde, graphisch dargestellt.

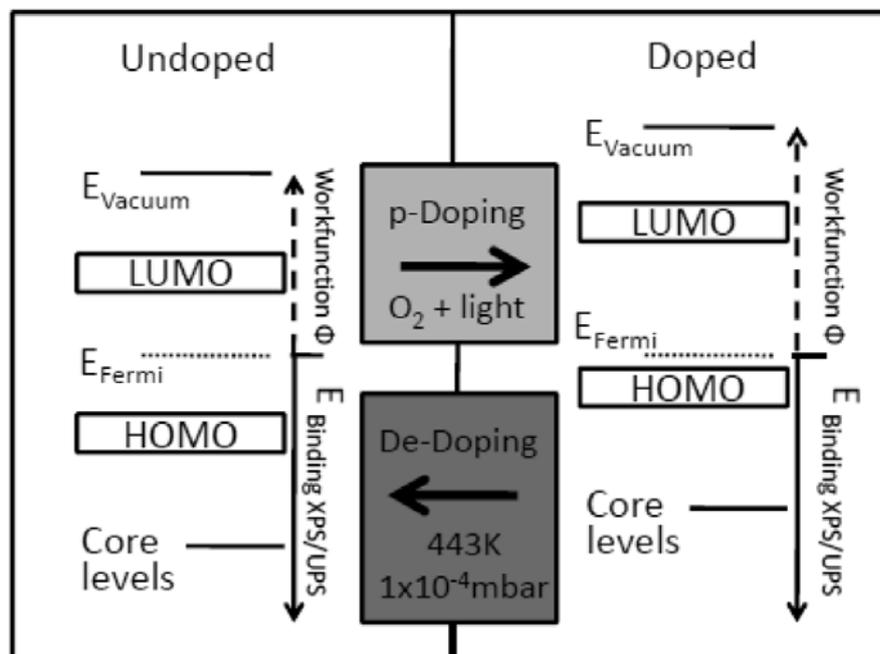


Abbildung 2.12: Energiediagramm der reversiblen p-Dotierung von P3HT. Für die Dotierung wird sichtbares Licht und Sauerstoff benötigt, für die Umkehrung des Prozesses eine Temperatur von 170°C und moderates Vakuum. Quelle: [24].

Morphologische Degradation der Aktivschicht

Als morphologisch stabil wird eine photoaktive Schicht bezeichnet, deren gewollte Nanomorphologie nach der Prozessierung konstant bleibt. Dies ist relativ einfach für Polymersolarzellen mit Einfach- oder Zweifachschicht zu erreichen. In bulk-heterojunction Polymersolarzellen, wie sie heute fast ausschließlich verwendet werden, stellt sich allerdings das Problem, dass die bewusst eingestellten Nanomorphologien meist metastabil sind und sich mit der Zeit verändern können [21]. Veränderung bedeutet in diesem Fall zumeist eine Phasenvergrößerung zwischen Donator- und Akzeptorphase, die sich negativ auf die Funktionsweise der Solarzelle auswirkt, da eine sehr grobphasige photoaktive Schicht nicht mehr die benötigten Dimensionen für Ladungsträgertrennung und –Transport zur Verfügung stellt.

Die Phasenvergrößerung in Polymersolarzellen findet statt, da das üblicherweise als Akzeptor verwendete PCBM zur Kristallitbildung neigt [117, 118]. Es gibt einige Einflussparameter, welche die Zeitskala, auf denen diese Phasentrennung stattfindet beeinflussen:

1. die Temperatur, aufgrund der Arrheniusgleichung [119, 120],
2. die Viskosität des Donator/Akzeptor-Gemisches; diese wird maßgeblich von der Glas temperatur des Polymers beeinflusst [119],
3. das Lösungsmittel bzw. Lösemittelgemisch, aus denen die Aktivschicht aufgebracht wurde [121],
4. die Temperatur, bei der der feuchte Aktivschichtfilm getrocknet wurde [122],
5. die Regioregularität des Donatorpolymers [123],
6. die Seitenkette des Akzeptorfullerenderivats [124],
7. die Seitenkette des Donatorpolymers [48],
8. das Mischungsverhältnis zwischen Donator und Akzeptor [125].

Obwohl die Verwendung von Polymeren mit relativ hoher Glas temperatur [126], und die Verwendung von geeigneten Lösemitteln bedeutende Fortschritte auf diesem Gebiet brachten [127], gibt es weiterhin Bestrebungen die photoaktive Schicht für die Langzeitverwendung morphologisch stabiler zu machen. Drei Ansätze dies zu realisieren seien hier genannt:

1. Blockcopolymere: bei diesen Materialien sind Donator und Akzeptor in einem Molekül chemisch gebunden und können so nicht separieren [128-130].
2. Chemische Vernetzung von Donator und/oder Akzeptor nach der Beschichtung (engl.: cross-linking): dabei werden an Donator und Akzeptor geeignete Seitengruppen angebracht, welche nach der Beschichtung in der Mischphase durch z.B. Temperatur miteinander reagieren und so den aktuellen Zustand „einfrieren“ [131-134].
3. Entfernen der Seitenketten des Donatorpolymers nach der Beschichtung: bei dieser Methode werden die speziellen Seitenketten des Donatorpolymers z.B. durch Temperatur (engl.: thermo-cleavage) entfernt. Dadurch erhöht sich die Glasübergangstemperatur des Polymers so sehr, dass eine weitere Bewegung des PCBM in der Mischphase stark unterdrückt wird [135].

Allen eben genannten Methoden ist allerdings zu eigen, dass sie neben der Erhöhung der morphologischen Stabilität auch die Funktionsweise der Polymersolarzelle einschränken. So sind z.B. bei Blockcopolymeren die Rekordwirkungsgrade gerade einmal im Bereich von 2% [136].

Dedotierung der Elektronentransportschicht

Zinkoxid (ZnO) hat eine sehr hohe Elektronenmobilität und ist deshalb sehr gut als Elektronentransportschicht geeignet und wird als solche auch oft in inversen Solarzellen und –Modulen eingesetzt [137]. Die Leitfähigkeit dieses Materials hängt allerdings von seiner Dotierung, also Sauerstoff- und Zinkfehlstellen ab [138, 139]. Zudem wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit durch Bestrahlung mit UV-Licht deutlich verbessert werden kann [140]. Dieser Effekt ist reversibel, sprich die Leitfähigkeit nimmt im Dunkeln mit der Zeit wieder ab. Lilliedal et al. untersuchten dieses Phänomen in invers aufgebauten Polymersolarmodulen mit dem Aufbau ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag [65]. Aus der zeitlichen Änderung der IV-Kennlinie unter fortwährender Bestrahlung mit UV-Licht von vollkommenem Gegendiodenverhalten, welches allgemein durch große Ladungsträgermobilitätsunterschiede entsteht, zu guter Diode (vgl. Abbildung 2.13) schlossen sie, dass die Dotierung des ZnO durch UV-Licht geschieht und im Dunkeln durch Sauerstoff wieder abgebaut wird. Die Zeit, welche benötigt wird, um die

aufgebaute Dotierung wieder abzubauen, liegt im Bereich von Wochen bis Monaten. Diese Art der Degradation betrifft also vor allem solche Solarzellen, die im Dunkeln gelagert werden, anstatt jenen die regelmäßig mit Sonnenlicht bestrahlt werden. In Abbildung 2.13 ist der reversible Vorgang der Dotierung und Dedotierung des ZnO vorgestellt sowie eine Schar von IV-Kennlinien, welche die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit des ZnO unter UV-Bestrahlung und damit der IV-Kennlinien darstellen.

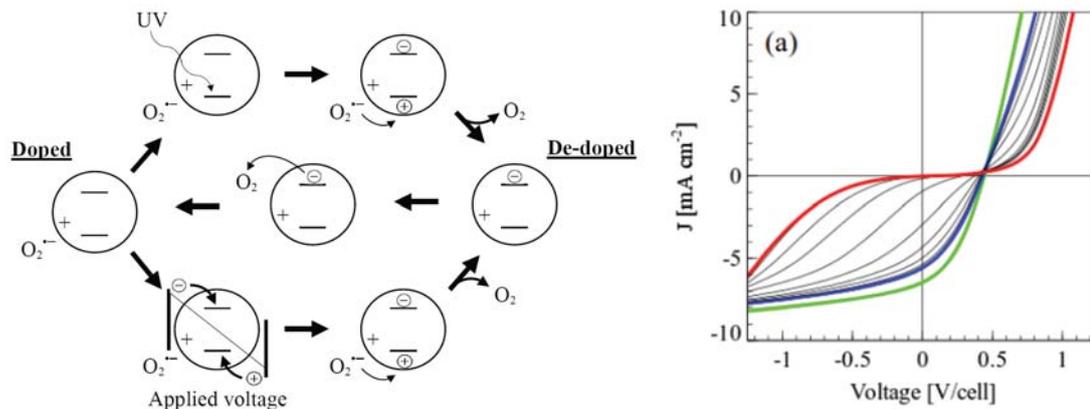


Abbildung 2.13: Von Lillidal et al. vorgeschlagener reversibler Prozess der Dotierung von ZnO durch UV-Licht bzw. Dedotierung durch Sauerstoff (links). Rechts: Schar von JV-Kennlinien einer inversen P3HT:PCBM Polymersolarzelle mit ZnO als ETL. Unter UV-Bestrahlung ändert sich die Kurvenform von Gegendiode zu Diode (von rot nach grün im Bild). Quelle: [21].

2.3 Lebensdauerbestimmung organischer Solarzellen

Die Frage, wie man die zu erwartende Lebensdauer von Solarzellen und –Modulen richtig bestimmt, kann bis heute nicht mit allerletzter Sicherheit beantwortet werden. Auf der einen Seite steht der Wunsch nach einem möglichst präzisen aber trotzdem einfachen Test und auf der anderen Seite die Erwartung von möglichst langen Lebensdauern. Alle Hersteller von kristallinen Siliziumsolarmodulen geben derzeit mindestens 20 Jahre Garantie auf ihre Produkte, obwohl eine solche Lebensdauer niemals in einem Modellexperiment explizit nachgewiesen werden konnte. Selbst die „strengsten“ internationalen Normen schreiben eine Überprüfung der Funktionstüchtigkeit unter Verwendungsbedingungen nur über einen Zeitraum von ~50 Stunden vor [141, 142]. Der Kunde vertraut einfach auf die bisherigen, positiven Erfahrungen, die mit Siliziumphotovoltaik seit mehr als 40 Jahren gemacht wurden. Für

die organische Photovoltaik fehlen solche langjährigen Erfahrungen und das Vertrauen in diese Technologie muss erst hergestellt werden. Daher ist die möglichst präzise Bestimmung der zu erwartenden Lebensdauer ein genauso schwieriges wie wichtiges Anliegen.

Der logischste Weg, um die Lebensdauer von Solarzellen zu bestimmen, ist, die Probe unter definierten Bedingungen altern zu lassen und die IV-Kennlinie der Probe nach festgelegten Zeitintervallen zu messen. Dies kann manuell oder auch *in-situ* geschehen. Die verwendete Alterungsbedingung kann dabei jedoch stark variieren, je nachdem welche Art der Beanspruchung simuliert werden soll bzw. welcher Degradationspfad aufgedeckt werden soll. Als Beispiele seien hier die Lagerung im Dunkeln unter normalen Umgebungsbedingungen (so genanntes shelf-life), die Lagerung unter künstlichem Licht bei einer bestimmten Temperatur und umgebenden Atmosphäre und die Lagerung im Außenbereich unter realistischen Verwendungsbedingungen genannt.

Diese Art der Bestimmung der Lebensdauer von organischen Solarzellen und –Modulen wird seit mehr als zehn Jahren erfolgreich praktiziert, siehe z.B. [7, 8, 17, 20, 25, 110, 113, 143-147]. Allerdings haben alle diese Untersuchungen eines gemeinsam: die Testbedingungen unterscheiden sich erheblich, z.B. die Probentemperatur, die Beleuchtungsstärke, das Beleuchtungsspektrum und die atmosphärischen Umgebungsbedingungen. Damit ist es fraglich, inwieweit die gewonnenen Ergebnisse überhaupt vergleichbar sind. Gleichzeitig stellt sich die Frage, wie definiert man eigentlich die Lebensdauer einer Solarzelle.

Um diesen unbefriedigenden Umstand zu beheben, wurde auf drei internationalen Arbeitstreffen der namhaftesten Vertreter der organischen Solarzellforschung und -Industrie in den Jahren 2008 bis 2010 ein Konsens erarbeitet und veröffentlicht, der die Testbedingungen für die Lebensdauerbestimmung von organischen Solarzellen und –Modulen vereinheitlichen soll [148]. Die Inhalte dieser Veröffentlichung stellen keine Norm im eigentlichen Sinne dar, sollen aber ein Regelwerk darstellen, unter dessen Verwendung die Ergebnisse von verschiedenen Experimenten an verschiedenen Institutionen miteinander vergleichbar werden. Folgend sind die wichtigsten Vorschläge dieser Veröffentlichung zusammen gefasst:

1. Katalog von einheitlichen Testbedingungen für fünf verschiedene Alterungsbedingungen: Lagerung im Dunkeln im Labor, Lagerung im Außenbereich unter natürlichen Bedingungen, Lagerung im Hellen bei

beschleunigten Alterungsbedingungen im Labor, thermischer Zyklustest, thermischer Zyklustest unter Beleuchtung. Als Beispiel für festgelegte Testbedingungen seien hier die Probentemperatur und die Bestrahlungsstärke genannt.

2. Die eben beschriebenen Protokolle für die fünf verschiedenen Alterungsbedingungen liegen in drei verschiedenen Ausführungsleveln vor (Basic, Intermediate und Advanced). Die Anforderungen des Protokolls steigen dabei deutlich an. So kommt es vor, dass im „Basiclevel“ die Umgebungsluftfeuchte nur gemessen werden soll und im „Advancedlevel“ eine bestimmte Luftfeuchte eingestellt sein soll. Diese starke Abstufung soll sicherstellen, dass auch Institutionen mit geringer Ausstattung vergleichbare Ergebnisse generieren können und trotzdem hochpräzise Experimente nach einem einheitlichen Protokoll definiert sind.
3. Die wichtigste Testbedingung für Experimente im Labor unter Beleuchtung ist die Bestrahlungsstärke und das Lichtspektrum. Für adäquate Messungen wurden allein Xenonbogenlampen und Metallhalogenidlampen als Lichtquellen identifiziert, da diese das Sonnenspektrum in ausreichendem Maße abbilden und auch genug UV-Licht liefern.
4. Weiterhin ist die Probentemperatur sehr wichtig, da Degradationsprozesse, die temperaturabhängig sind durch die Arrhenius-Gleichung stark beschleunigt werden können. Durch den exponentiellen Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit, kann eine hohe Temperatur zu einer großen Zeiteinsparung des Experiments beitragen, muss aber gut dokumentiert sein. Des Weiteren ist zu beachten, dass durch eine erhöhte Temperatur zusätzliche Degradationsmechanismen aktiviert werden können, die bei einer niedrigeren Temperatur überhaupt keine Rolle gespielt hätten.
5. Die Lebensdauer einer organischen Solarzelle wurde in Anlehnung an die kristalline Siliziumphotovoltaik als die Zeitspanne definiert, nach der die Solarzelle noch 80% ihrer Ausgangseffizienz besitzt.

Die in [148] aufgelisteten Protokolle zur Lebensdauerbestimmung unter den verschiedenen Bedingungen sind dabei sehr umfangreich und ausführlich. In dieser Arbeit wurde stets darauf geachtet, bei allen Langzeitexperimenten zur

Lebensdauerbestimmung, mindestens das „Basiclevel“ zu erfüllen. Einige Testbedingungen entsprachen höheren Anforderungsleveln.

Die Definition der Lebensdauer unter Punkt 5 oben lässt allerdings etwas Spielraum zu. In vielen Degradationsuntersuchungen von organischen Solarzellen wurde beobachtet, dass am Anfang des Experiments der Wirkungsgrad exponentiell abnimmt und erst nach einer gewissen, meist relativ kurzen, Zeitspanne einen flachen, abfallenden Verlauf annimmt, siehe z.B. [20, 22, 149]. Dieses Anfangsverhalten der Solarzelledegradation wird „Burn-in“ genannt und wurde auch bei Siliziumsolarzellen beobachtet. Dieses Phänomen kann für organische Solarzellen noch nicht vollständig erklärt werden, da auch davon auszugehen ist, dass die Fülle an verschiedenen möglichen Aufbauten von organischen Solarzellen auch verschiedene Gründe für den Burn-in bereithalten. Als Beispiel für eine Erklärung sei hier das Materialsystem PCDTBT:PCBM als photoaktive Schicht für eine Polymersolarzelle in normaler Architektur genannt, bei dem die intrinsische Formierung von Fallenzuständen im PCDTBT den Stromtransport und damit den Füllfaktor stark verringern [149]. Reese et al. greifen diese Tatsache des Burn-in in ihrer Definition der Lebensdauer auf und erlauben auch eine Festsetzung der Ausgangseffizienz der Solarzelle nachdem der Burn-in abgeschlossen ist [148]. Abbildung 2.14 verdeutlicht die beiden möglichen Definitionen der Anfangseffizienz und der daraus resultierenden Lebensdauer. In dieser Arbeit wurde die Anfangseffizienz nur auf den Wert nachdem der Burn-in abgeschlossen war festgelegt, wenn der Burn-in selber nicht allzu stark war. Bei sehr starkem Burn-in wurde darauf verzichtet und die Anfangseffizienz vor den Beginn des Burn-in festgelegt.

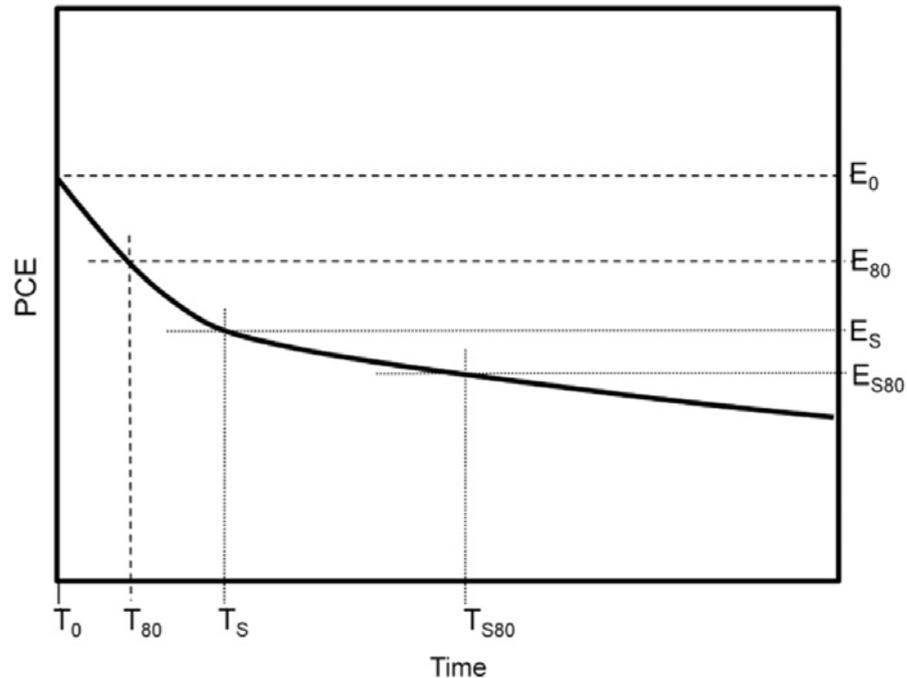


Abbildung 2.14: Zwei mögliche Definitionen der Lebensdauer von organischen Solarzellen. Die erste legt den Wirkungsgrad (E_0) zum Beginn des Experimentes (T_0) als Referenz fest. Damit ist zu einem gewissen Zeitpunkt (T_{80}) die Effizienz auf 80% der Referenz gefallen (E_{80}) und somit die Zeitspanne zwischen T_0 und T_{80} die Lebensdauer der Solarzelle. Die zweite Definition trägt der Tatsache des häufig auftretenden Burn-in bei organischen Solarzellen Rechnung. Dabei wird die Anfangseffizienz auf das Ende des exponentiellen Anfangsabfalls der Effizienz gelegt (E_S bei T_S). Die Lebensdauer ($T_{S80} - T_S$) steigt damit meist deutlich an. Dieselbe Definition wird allerdings auch in der Siliziumphotovoltaik verwendet. Quelle: [148].

2.4 Elektrische und optische Untersuchungsmethoden

IV-Kennlinie

Die grundlegendste und wichtigste elektrische Charakterisierung einer Solarzelle ist die Bestimmung ihrer IV-Kennlinie. Die Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung lässt sich im Allgemeinen mit der Gleichung

$$I = I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{e(U - I \cdot R_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{U - I \cdot R_s}{R_p} - I_{PH}$$

beschreiben. Dabei ist e die Elementarladung, k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, R_S der Serienwiderstand, R_P der Parallelwiderstand, I_{PH} der Photostrom, I_0 der Diodendunkelstrom, U die Spannung über der Diode und I der resultierende Strom. Das Ersatzschaltbild einer Solarzelle unter Beleuchtung, die sich mit dieser Formel beschreiben lässt, ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

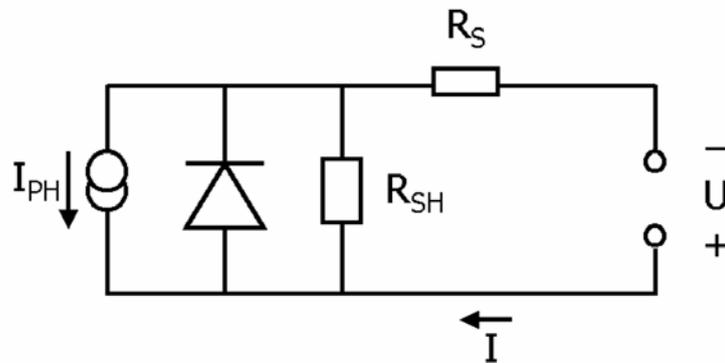


Abbildung 2.15: Ersatzschaltbild einer Solarzelle.

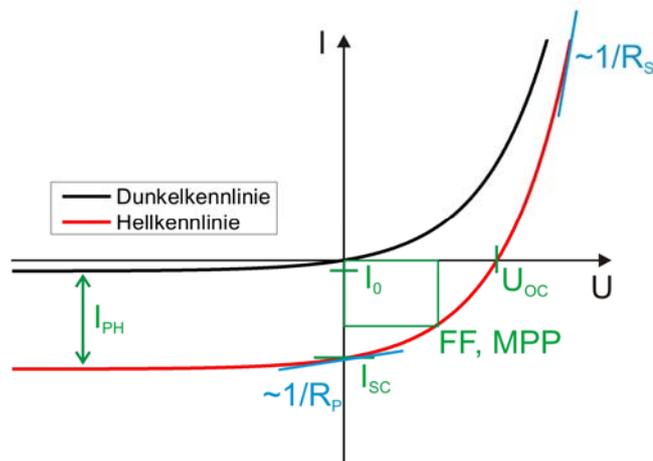


Abbildung 2.16: Qualitative Darstellung von Dunkel- und Hellkennlinie einer Solarzelle zusammen mit allen wichtigen elektrischen Parametern, welche die Solarzelle beschreiben.

Der Verlauf einer typischen Dunkel- und Hellkennlinie einer Solarzelle ist in Abbildung 2.16 gezeigt. Dabei ist der Kurzschlussstrom I_{SC} der Strom, welcher unter Beleuchtung durch die kurz geschlossenen äußeren Kontakte fließt, die offene Klemmspannung U_{OC} die Spannung, welche benötigt wird, um jeglichen Nettostromfluss zu unterbinden (Flachbandfall) und der Füllfaktor FF der Quotient aus $U_{MPP} \cdot I_{MPP}$ und $U_{OC} \cdot I_{SC}$, wobei der Index „MPP“ die entsprechenden Werte am Punkt der maximalen Leistung (engl.:

maximum power point) im vierten Quadranten bezeichnet. Die Energieeffizienz PCE (von engl. power conversion efficiency) einer Solarzelle berechnet sich somit wie folgt:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot U_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{in}}$$

Dabei entspricht P_{in} der eingestrahlten Lichtleistung und sollte für präzise Effizienzbestimmungen möglichst genau dem Sonnenspektrum entsprechen (näheres dazu in Abschnitt 3.3.1).

An den eben genannten elektrischen Größen, die die Solarzelle beschreiben, können bereits einige Defizite derselben erkannt werden:

- Der Kurzschlussstrom ist natürlich maßgeblich durch die Generation der Ladungsträger und deren Rekombination limitiert.
- Die offene Klemmspannung wird zum größten Teil durch die Lage der leitenden Energieniveaus von Donator, Akzeptor und Kontakten beeinflusst. Wenn diese nicht aufeinander abgestimmt sind bzw. sich verändern, hat das meist negative Auswirkungen auf die offene Klemmspannung.
- Der Füllfaktor ist durch den Parallelwiderstand und den Serienwiderstand der Solarzelle mitbestimmt. Der Parallelwiderstand ist ein Maß für die Durchbruchfestigkeit der Solarzelle. Der Serienwiderstand addiert einfach alle Widerstände die in Stromrichtung aneinander gereiht sind, also z.B. Transport in der photoaktiven Schicht, Ladungsträgerextraktion an den Kontakten und Durchleitwiderstände in den Kontakten. Des Weiteren können große Unterschiede in den Ladungsträgermobilitäten von Donator und Akzeptor den Füllfaktor stark negativ beeinflussen, da Raumladungszonen entstehen [150]. Es können sich dadurch sogar Gegendioden ausbilden und somit der Füllfaktor unter 25% sinken lassen.

Lumineszenzuntersuchung

Die Lumineszenz ist die optische Strahlung eines Systems, bei dem Elektronen von einem angeregten Zustand strahlend in einen niedrigeren Zustand übergehen. In Solarzellen unterscheidet man dabei zwei Arten: die Photolumineszenz und die Elektrolumineszenz, je nach Art der Anregung durch Licht bzw. durch elektrischen Strom.

Die Photolumineszenz findet bei Polymersolarzellen fast ausschließlich in der Donator- bzw. Akzeptorphase statt. Exzitonen, welche durch den photoinduzierten Ladungstransfer getrennt werden sind im Allgemeinen für die Photolumineszenz verloren. Dies bedeutet, dass das Photolumineszenzsignal vom Donator, z.B. P3HT, durch Zugabe von Akzeptor, z.B. PCBM, stark gedämpft wird [151]. Daher ist das Photolumineszenzsignal von bulk-heterojunction Solarzellen in der Regel sehr klein, d.h. die Messung der Photolumineszenz erfordert gute Rauschunterdrückung. Veränderungen im Photolumineszenzsignal (Spektrum und/oder Intensität) können auf Degradationseffekte, wie z.B. Photooxidation, hindeuten, solange die Randbedingungen konstant bleiben.

Bei der Elektrolumineszenz wird elektrischer Strom durch die Kontakte in die Solarzelle getrieben. Die Ladungsträger rekombinieren dabei vor allem an der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor über den so genannten Ladungstransferkomplex [152-154]. Dieser liegt niedriger in der Energie als die direkten strahlenden Übergänge von Donator und Akzeptor, was bei der Auswahl der Messinstrumente berücksichtigt werden muss. Da die Ladungsträger bei dieser Art der Lumineszenz zunächst über die Kontakte in die Solarzelle gelangen müssen, ist diese Methode auch besonders auf Veränderungen der Kontakte sensitiv und kann für Degradationsuntersuchungen genutzt werden.

2.5 Degradationsstudien mittels bildgebender Methoden

Bildgebende Methoden eignen sich sehr gut, um Degradationseffekte von elektrooptischen Bauelementen, welche eine laterale Struktur ausbilden, zu beobachten. Dies wird bereits seit einiger Zeit erfolgreich im Bereich der organischen Leuchtdioden praktiziert. So konnten z.B. McElvain et al. bereits 1996 mittels Elektrolumineszenzmikroskopie die Ausbildung von schwarzen Punkten nach kurzer Zeit in OLEDs nachweisen, wenn die Bauelemente an Luft gelagert wurden [99]. An diesen Stellen tritt keine Elektrolumineszenz auf, was bedeutet, dass an diesen Stellen keine Ladungsträger in das Bauelement injiziert werden können und somit die Elektrode(n) in irgendeiner Weise fehlerhaft sein müssen. Die Abgrenzung der schwarzen Punkte ist nur so scharf, weil die Querleitfähigkeit der verwendeten Aktivmaterialien sehr klein ist. In Abbildung 2.17 sind die damals gemachten Aufnahmen dargestellt. Die Autoren schlossen durch diese Aufnahmen auf eine

massive, lateral verteilte lokale Oxidation der Magnesiumelektrode, was einen wesentlichen Beitrag zum weiteren Verständnis der Degradation bzw. Stabilität von OLEDs hatte. Allerdings sind solche Aufnahmen von OLEDs natürlich relativ einfach, da diese Bauelemente ja dafür gebaut wurden, hell zu leuchten. Daher reichte eine relativ einfache Si-CCD Kamera aus.

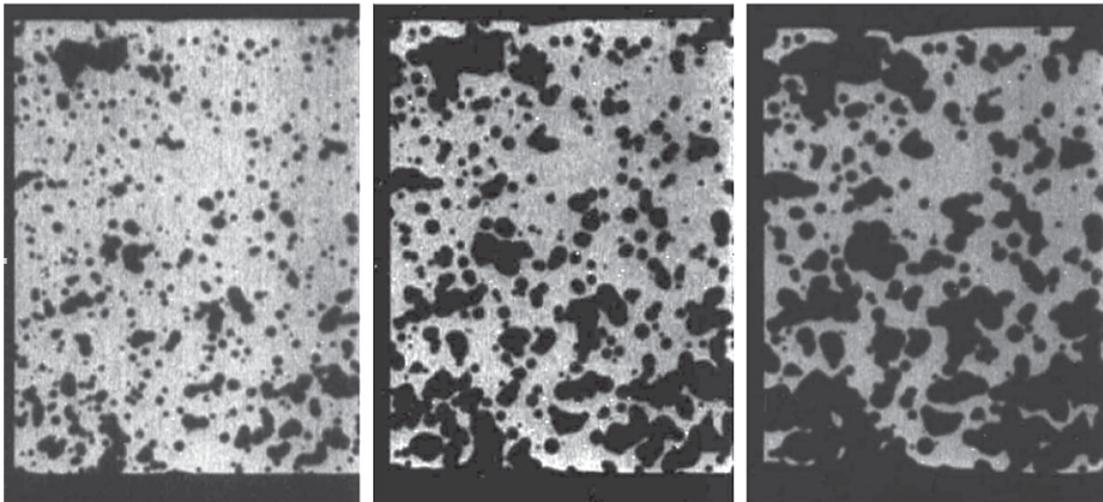


Abbildung 2.17: Elektrolumineszenzmikroskopieaufnahmen einer OLED nach 10 h, 20 h und 30 h (von links nach rechts). Die Ausbildung und das Wachsen der schwarzen Punkte, an denen kein Elektrolumineszenzsignal mehr gemessen werden kann, sind mit zunehmender Lagerdauer unter Luft zu beobachten. Die Autoren schlugen als Degradationsmechanismus die progressive Oxidation der Magnesiumelektrode vor. Quelle: [99].

Eine vergleichbare Untersuchung von organischen Solarzellen ist erst im Jahr 2011 veröffentlicht worden [97]. Das größte Problem stellte die sehr geringe Lumineszenz der verwendeten P3HT:PCBM Polymersolarzellen dar, was nur mit einer Si-CCD Kamera mit besonders guter Rauschunterdrückung gelöst werden konnte. Die Autoren haben unverkapselte Polymersolarzellen mit dem Aufbau Glas/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Aluminium an Luft für 160 h altern lassen und mit bildgebender Photolumineszenz und Elektrolumineszenz in regelmäßigen Abständen untersucht. Dazu wurden jeweils auch IV-Kennlinien aufgenommen. Ein Teil der Proben wurde dabei im Dunkeln gelagert, der andere Teil unter Beleuchtung von ~ 1 Sonne Intensität. In Abbildung 2.18 sind zunächst alle IV-Kennlinien für die beiden Probensätze gezeigt. Man erkennt deutlich, dass bei den Proben, welche unter Beleuchtung gelagert wurden, der Kurzschlussstrom und die offene Klemmspannung

mit der Alterungszeit kleiner werden. Dagegen wird bei den im Dunkeln gelagerten Referenzproben lediglich der Kurzschlussstrom mit der Zeit immer kleiner.

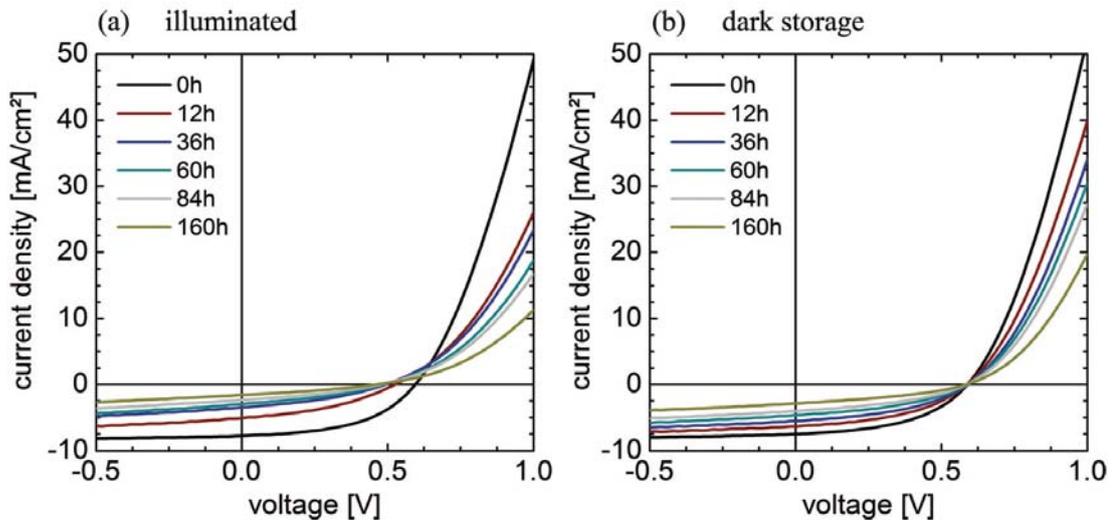


Abbildung 2.18: IV-Kennlinien nach verschiedenen Alterungszeiten für zwei verschiedene unverkapselte Polymersolarzellen mit dem Aufbau Glas/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Aluminium. Links wurden die Solarzelle unter Beleuchtung gealtert, rechts im Dunkeln. In beiden Fällen sinkt der Kurzschlussstrom, aber nur die beleuchtete Probe zeigt auch eine geringere offene Klemmspannung mit der Zeit. Quelle: [97].

Die IV-Kennlinien alleine können keine umfassende Erklärung der verschiedenen Degradationsmechanismen liefern, also wurden in dem Fall die gemachten Bilder der bildgebenden PL und EL zu Rate gezogen (vgl. Abbildung 2.19). Die bildgebende Elektrolumineszenz der beiden Probensätze unterscheidet sich kaum voneinander. In beiden Fällen kann die Ausbildung und das Wachsen von schwarzen Punkten mit voranschreitender Zeit beobachtet werden, was mit Oxidation und Delamination der Aluminiumelektrode erklärt wird. Daher ist an diesen Stellen keine Ladungsträgerinjektion mehr möglich und die Stellen bleiben dunkel. Die Ausbildung der schwarzen Punkte in konzentrischen Kreisen ist der Tatsache geschuldet, dass Sauerstoff durch von vornherein vorhandene Pinholes im Aluminium diffundiert [21] und so das Aluminium von unten angreift (vgl. Abschnitt 2.2.1). Für diese Art der Degradation ist also wie erwartet keine Beleuchtung notwendig. Betrachtet man allerdings die Photolumineszenzaufnahmen der beiden Probensätze, so ist ein deutlicher Unterschied zu sehen: Während die dunkel gelagerten Proben fast keine Änderung aufzeigen, ist für die Proben unter Beleuchtung ein ähnliches Verhalten wie in der

bildgebenden Elektrolumineszenz zu sehen: schwarze konzentrisch wachsende Punkte entstehen mit fortlaufender Alterung. Da die Photolumineszenz alleine auf die photoaktive Schicht sensitiv ist, argumentieren die Autoren hier, die Photooxidation der Aktivschicht zu beobachten, welche ebenfalls durch den Sauerstoff, welcher durch die Aluminiumelektrode in das Bauelement gelangt, und die Beleuchtung verursacht wird. Da die Photooxidation der Aktivschicht auch eine Dotierung dieser verursacht und so tiefe Traps entstehen [24], sinkt bei den Proben unter Beleuchtung die offene Klemmspannung mit der Zeit ab.

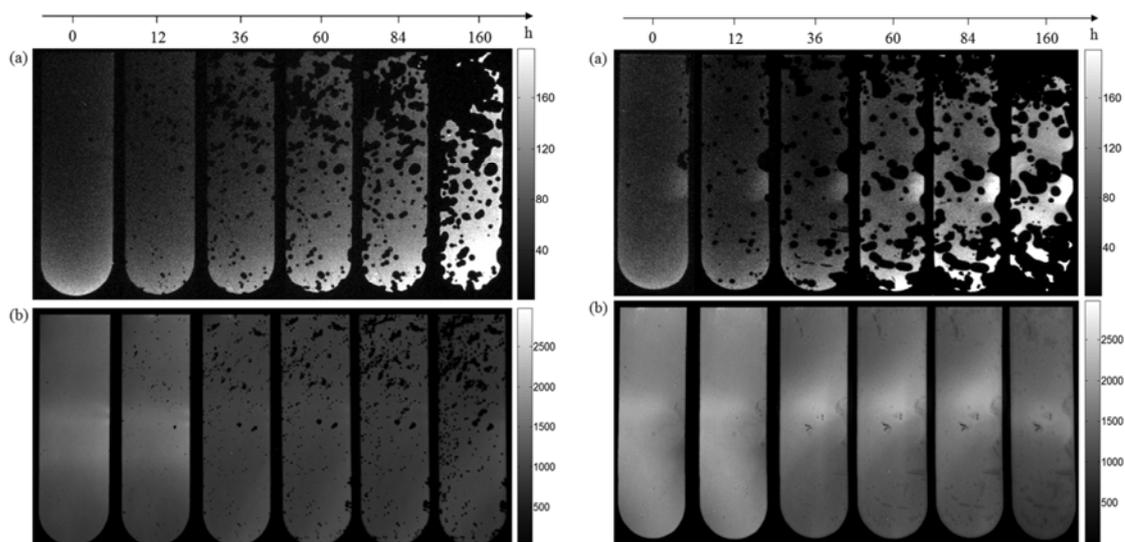


Abbildung 2.19: Bildgebende Elektrolumineszenz (jeweils oben) und Photolumineszenz (jeweils unten) nach bestimmten Alterungszeiten für die beleuchtete Probe (links) und die im Dunkeln gelagerte (rechts). Während die Elektrolumineszenz beider Proben qualitativ gleich ist, zeigt die Probe unter Beleuchtung zusätzliche Ausbildung von schwarzen Punkten auch in der Photolumineszenz. Quelle: [97].

Für eine genauere Analyse der Änderung des Kurzschlussstroms mit der Alterungszeit, haben die Autoren diesen zusammen mit der leuchtenden Fläche aus den Elektrolumineszenzbildern (also die elektrisch aktive Fläche) über der Zeit aufgetragen (vgl. Abbildung 2.20). Für die dunkel gelagerten Proben folgt die Abnahme der elektrisch aktiven Fläche der Abnahme des Kurzschlussstroms. Dies bedeutet, dass die Probe ausschließlich unter Elektrodendegradation leidet und sonst keinerlei nennenswerte Degradation erfolgt. Für die Probe unter Beleuchtung fällt der

Kurzschlussstrom mit der Zeit schneller ab als die elektrisch aktive Fläche, was durch die zusätzliche Photooxidation der Aktivschicht begründet wurde.

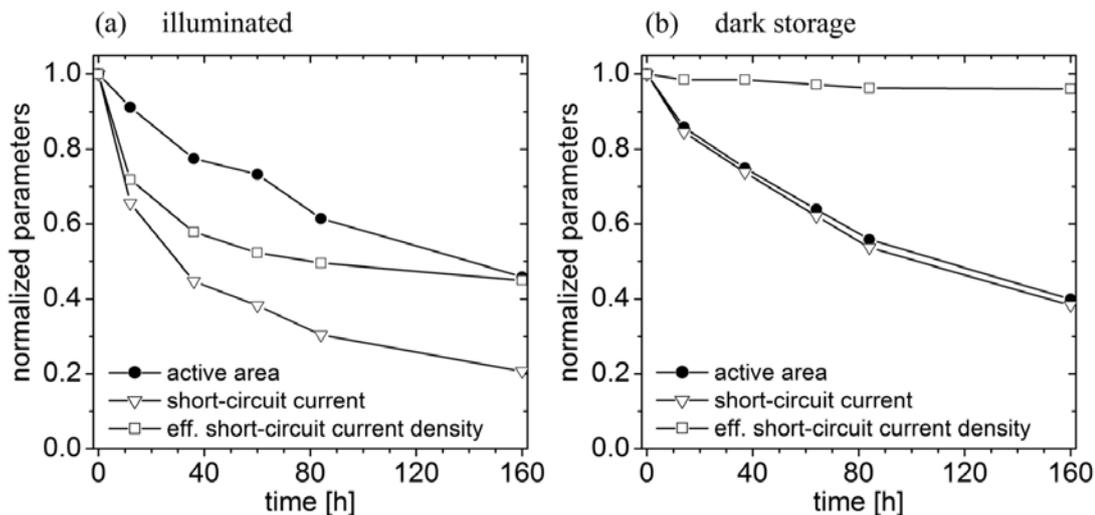


Abbildung 2.20: Normalisierte Kurzschlussströme und elektrisch aktive Flächen über der Alterungszeit der beleuchteten Probe (links) und der im Dunkeln gelagerten (rechts). Der Quotient aus Kurzschlussstrom und elektrisch aktiver Fläche, die effektive Kurzschlussstromdichte, ist konstant für die dunkel gelagerte Probe und fällt mit der Zeit für die Probe unter Beleuchtung, in Übereinstimmung mit der in Abbildung 2.19 zusätzlich interpretierten Photooxidation der Aktivschicht ab. Quelle: [97].

Als Ergebnis dieser Untersuchung bleibt festzuhalten, dass bildgebende Methoden, hier bildgebende Lumineszenz, in der Lage sind, Degradationsmechanismen mit lateraler Struktur aufzuzeigen und zu deren Erklärung maßgeblich beizutragen. Eine Kombination von verschiedenen Methoden ermöglicht dabei auch eine gewisse „Tiefeninformation“, da die Methoden auf verschiedene Schichten der Solarzelle sensitiv sind. Ein weiterer großer Vorteil von bildgebenden Methoden ist ihre Eigenschaft nicht invasiv zu sein, sprich der Probe keinen Schaden zuzufügen und diese somit mehrfach und evtl. in Kombination mit anderen Methoden untersuchen zu können.

Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit vor allem mit bildgebenden Methoden gearbeitet. Neben der schon genannten bildgebenden Lumineszenz sind die Lock-in Thermographie [155-157], die lichtstrahlinduzierte Kurzschlussstrommessung [110, 158] sowie natürlich die optische Mikroskopie [109] als Untersuchungsmethoden für

die Qualitätskontrolle und für Degradationsuntersuchungen von organischer Photovoltaik etabliert. Ihre Funktionsweisen werden in Abschnitt 3.3.3 im Detail erklärt.

Zum tieferen Verständnis der vorliegenden Bilder und ihrer Deutung bzgl. möglicher Degradationsmechanismen müssen dazu natürlich immer grundlegende Methoden, wie die IV-Charakterisierung und die externe Quanteneffizienz, sowie Begleitwissen, wie Probenaufbau und verwendete Materialien, hinzugezogen werden.

3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die hauptsächlich verwendeten photoaktiven Materialien zur Präparation von Polymersolarzellen vorgestellt. Danach wird auf die verwendeten Solarzell- und Solarmodulaufbauten eingegangen sowie die Präparation der im Hause hergestellten Solarzellen und –Module beschrieben. Des Weiteren werden die elektrischen und elektrooptischen Charakterisierungsmethoden, welche zur Untersuchung der Stabilität der photovoltaischen Bauelemente verwendet wurden, beschrieben und ausführlich erklärt.

3.1 Verwendete Materialien

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Solarzellen und Solarmodule untersucht, deren photoaktive Schicht entweder aus P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) und PCBM (1-(3-Methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl- (6,6)C61) oder PCDTBT (Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]) [159] und PCBM bestanden. Alle diese Materialien wurden kommerziell erworben; P3HT von verschiedenen Anbietern (Merck, BASF, 1-material), PCDTBT von 1-material und PCBM von Solenne. In Abbildung 3.1 sind die chemischen Strukturen dieser Materialien dargestellt. Als Lochtransportschicht wurde hauptsächlich kommerziell erhältliches PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) (Clevios PH) verwendet, dessen chemische Struktur in Abbildung 3.2 dargestellt ist.

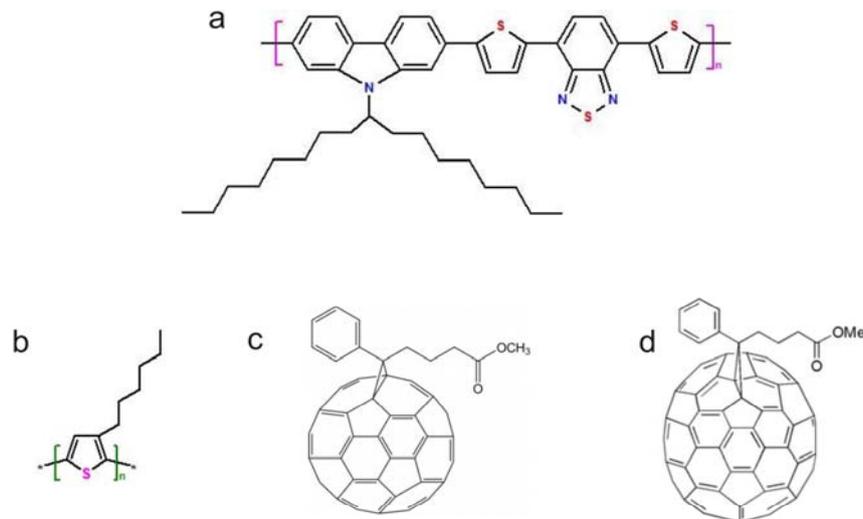


Abbildung 3.1: Chemische Strukturen der hauptsächlich verwendeten photoaktiven Materialien PCDTBT (a), P3HT (b), PC₆₀BM (c) und PC₇₀BM (d).

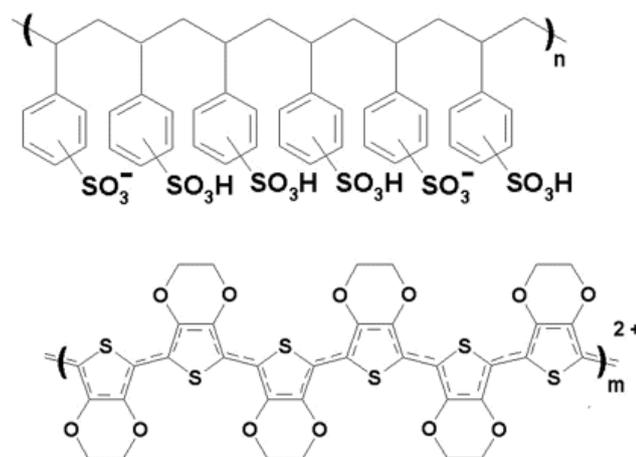


Abbildung 3.2: Chemische Struktur des Lochtransportmaterials PEDOT (unten): PSS (oben).

3.2 Solarzellenpräparation

Für diese Arbeit wurden Solarzellen und Module in „normaler“ Architektur, wie sie in Abschnitt 2.1 bereits eingeführt wurden, in Eigenarbeit präpariert.

Die Solarzellen werden in Allgemeinen auf folgende Weise hergestellt:

1. Das ca. 150 nm dicke ITO auf kommerziell erhältlichem ITO-Glas von Kintec wird an einer Seite des rechteckigen Substrates um einige Millimeter durch

Säurebehandlung entfernt, um später Kurzschlüsse durch die Kontaktierung zu vermeiden und die photoaktive Fläche zu definieren.

2. Daraufhin wird das ITO-Glassubstrat im Ultraschallbad mehreren Reinigungsschritten mit verschiedenen Alkoholen unterzogen.
3. Auf das getrocknete ITO-Glassubstrat wird danach eine ca. 150 nm dünne PEDOT:PSS-Schicht bei 3000 rpm aufgeschleudert und bei 180°C für 15 min getrocknet.
4. Danach wird auf das erkaltete Substrat die photoaktive Schicht aufgeschleudert. Die Drehzahl wird so gewählt, dass die Schichtdicke ca. 100 nm beträgt. Dieser Schritt findet meist unter Inertgasbedingungen statt, da die reinen photoaktiven Materialien sehr empfindlich auf Sauerstoff, Wasser und Licht reagieren.
5. Daraufhin wird optional die Elektronentransportschicht aus Titanoxid aufgebracht. Dies geschieht wiederum aus der Lösung mittels Schleuderbeschichtung bei hohen Drehzahlen (3000 rpm) und mit stark verdünnten Titanoxidprecursorlösungen (~1%-vol in Isopropanol). Das Halbzeug muss daraufhin an Luft für 10 min bei 80°C trocknen. Die Luftfeuchtigkeit sorgt dabei für die Hydrolyse des Titanoxidprecursors zu unterstöchiometrischem Titanoxid [18, 63, 160].
6. Als nächstes wird der Metallrückkontakt mittels thermischen Verdampfens unter Hochvakuum auf die Halbzeuge aufgebracht. Die Schichtdicke beträgt dabei meist ca. 200 nm. Eine Schattenmaske sorgt dabei für eine aktive Fläche der Solarzelle von 0,5 cm².
7. Im Falle von P3HT:PCBM Proben folgt darauf eine Ausheizschritt von 8 min bei 150 °C [77], der das P3HT teilweise kristallisieren lässt, die Morphologie einstellt und so die Gesamtperformance der Solarzelle deutlich verbessert [41, 48]. Dies erfolgt wiederum unter Inertgas. Im Falle von PCDTBT:PCBM als photoaktiver Schicht ist dieser Schritt nicht durchzuführen [35, 161].
8. Am Ende erfolgt optional noch ein Versiegelungsschritt. Dabei wird eine dünne Floatglasplatte unter Inertgas mit Epoxidharzkleber auf die Solarzelle geklebt, um diese flächig zu versiegeln. Dabei finden Temperatur härtende Zweikomponentenkleber sowie UV-Licht härtende Einkomponentenkleber Anwendung [77].

Die Struktur einer so prozessierten Solarzelle ist bereits in Abbildung 2.2 dargestellt und in Abbildung 3.3 ist ein Foto zu sehen.



Abbildung 3.3: Durch das ITO-Glas aufgenommenes Foto einer in Eigenarbeit prozessierten Polymersolarzelle mit vier Solarzellen mit je $0,5 \text{ cm}^2$ aktiver Fläche auf einem 1 Zoll x 1 Zoll großen Substrat.

Die Präparation von monolithisch verschalteten Polymersolarmodulen erfolgt im Prinzip genauso wie die von Polymersolarzellen, wie oben beschrieben. Der Unterschied liegt darin, dass die zunächst flächig vorliegenden Einzelschichten, vor der nächsten Beschichtung strukturiert werden müssen, um die entsprechenden Schichtüberlappungen zu erreichen [69, 162]. Im Falle von ITO geschieht dies durch Säurebehandlung; PEDOT:PSS und Aktivschicht werden entweder mittels geeigneten Lösemitteln manuell entfernt oder durch Laserablation getrennt [69, 72]; Der Metallrückkontakt wird entweder durch eine geeignete Schattenmaske bereits strukturiert aufgebracht oder wiederum mittels Laserablation getrennt. Diese Strukturierungsschritte müssen möglichst platzsparend parallel nebeneinander erfolgen, um die Flächenverluste zu minimieren und dennoch die monolithische Verschaltung zu gewährleisten.

Als Substrat für Polymersolarmodule dient neben ITO-Glas oft mit ITO beschichtete Polyethyleneterephthalate-Folie (PET). Die Prozessierung bleibt aber sonst identisch.

In Abbildung 3.4 ist ein Foto eines solchen monolithisch verschalteten Polymersolarmoduls gezeigt.

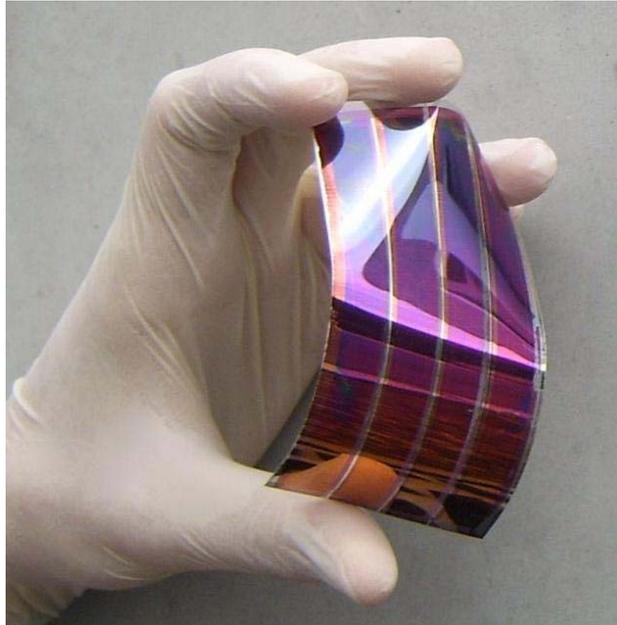


Abbildung 3.4: Foto eines Polymersolarmoduls mit vier monolithisch verschalteten Zellen. Da PET als Trägermaterial verwendet wurde, ist das gesamte Modul flexibel.

3.3 Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten elektrischen und elektrooptischen Charakterisierungsmethoden im Detail vorgestellt und ihre Funktionsweise erklärt. Besonderer Wert wird dabei auf die bildgebenden Methoden gelegt, welche es durch ihre laterale Information und, durch Kombination derselben mit weiterführenden Informationen, Tiefeninformation ermöglichen auch lokal stark begrenzte Degradationsmuster zu erkennen.

3.3.1 Elektrische Charakterisierung

Die statische elektrische Charakterisierung von Solarzellen erfolgt durch die Bestimmung der I-V-Kennlinie im Dunkeln und unter Beleuchtung und der externen Quanteneffizienz.

Das Messprinzip zur Bestimmung der I-V-Kennlinie im Dunkeln ist dabei denkbar einfach: Die Solarzelle wird an eine Strom-Spannungs Quell-und-Messeinheit (engl. source measurement unit, SMU) angeschlossen. Danach wird die Spannung im gewünschten Bereich durchgeföhren und der zugehörige Strom gemessen. Dies darf

nicht zu schnell erfolgen, um Aufladungseffekte zwischen den stromabführenden Kontakten zu vermeiden [163].

Zur Bestimmung der I-V-Kennlinie unter Beleuchtung werden so genannte Solarsimulatoren verwendet, welche möglichst gut das so genannte „air mass 1.5 spectrum“ (AM1.5) wiedergeben [164]. Dieses Spektrum spiegelt das Sonnenspektrum an der Erdoberfläche bei 48,2° nördlicher Breite wieder und hat in der Summe eine Intensität von genau 1000 W/m². Die Beleuchtung der Solarzelle bewirkt eine Verschiebung der gesamten I-V-Kennlinie in den vierten Quadranten. Durch Kenntnis der eingestrahnten Intensität lässt sich neben den photovoltaischen Parametern Kurzschlussstrom, offene Klemmspannung und Füllfaktor auch die elektrische Effizienz der Solarzelle bestimmen.

Obwohl die Bestimmung der I-V-Kennlinie eine relativ einfache Messung ist, gibt es trotzdem einige Fehlerquellen, die das Ergebnis stark beeinträchtigen können [17]:

- Zweipunktmessung
- falsche Positionierung der Probe
- falsche Bestimmung der photoaktiven Fläche
- Diskrepanz zwischen verwendeter Lichtquelle und AM1.5 Spektrum.

Die ersten drei Fehlerquellen sind leicht vom Anwender auf ein Maß zu beschränken, welches das Ergebnis nicht wesentlich beeinträchtigt, bzw. ist im Falle der Zweipunktmessung der Fehler oft so klein, dass eine Vierpunktmessung den erhöhten Aufwand nicht lohnt. Eine merkliche Diskrepanz der verwendeten Lichtquelle zum geforderten AM1,5 Lichtspektrum ist aber oft vom Anwender, auch bei größter Sorgfalt, nicht zu vermeiden. Zudem kann diese Diskrepanz auch zeitlich variabel sein, z.B. durch Alterung des verwendeten Leuchtmittels. Die Folge dieser Diskrepanz ist ein Fehler in der Bestimmung des Kurzschlussstroms, während offene Klemmspannung und Füllfaktor bei moderaten Abweichungen kaum fehlerbehaftet sind.

Die Bestimmung der externen Quanteneffizienz (EQE) leistet hier Abhilfe. Die EQE ist dabei das Verhältnis aus Anzahl der der Solarzelle entnommenen Ladungsträger zur Anzahl der eingestrahnten Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge. Die Bestimmung EQE erfolgt dabei, indem der Kurzschlussstrom für das gesamte Spektrum spektral aufgelöst bestimmt wird. Das Lock-in Prinzip wird hierbei zur Rauschunterdrückung angewendet. Mit Hilfe einer kommerziell erhältlichen,

kalibrierten Siliziumsolarzelle als Referenz, lässt sich die EQE der zu untersuchenden Probe berechnen. Bei bekannter beleuchteter Fläche kann zusammen mit dem AM1.5 Spektrum auch aus dieser Methode der (integrale) Kurzschlussstrom bestimmt werden und so der gemessene Kurzschlussstrom der I-V-Messung reskaliert werden. In Abbildung 3.5 ist der Messaufbau zur Bestimmung der EQE schematisch dargestellt.

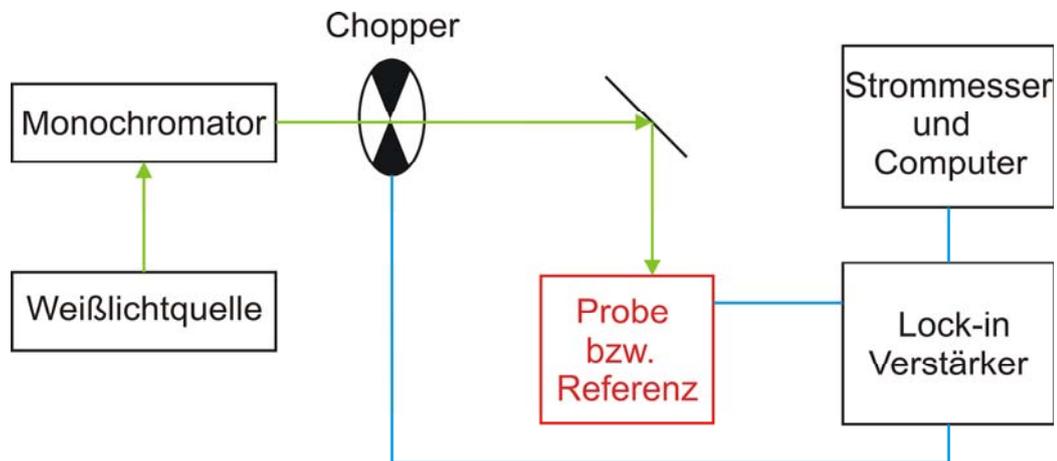


Abbildung 3.5: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der externen Quanteneffizienz. Als Referenz dient eine kommerziell erhältliche, kalibrierte Siliziumsolarzelle mit bekannter EQE. Mit dieser kann das Gerät absolut kalibriert werden und somit die EQE ermittelt werden.

3.3.2 Automatisierte Lebensdauerbestimmung

Die Zeitabhängigkeit der photovoltaischen Parameter der untersuchten Solarzellen unter möglichst realistischen Alterungsbedingungen wird mit einem automatischen Lebensdauerermessstand ermittelt [19]. Dabei werden die Proben konstant mit einer Metallhalogenidlampe bestrahlt. Das Spektrum der verwendeten Lampe ist in Abbildung 3.6a im Vergleich zum AM1.5 Spektrum dargestellt. Obwohl diese Lampe einige Abweichungen im Vergleich zu AM1.5 aufweist, erfüllt sie trotzdem die Anforderungen, die zur Lebensdauerbestimmung von organischen Solarzellen gestellt werden [148], da die Abweichungen vor allem das nahe Infrarot unterhalb der Bandkante der meisten organischen Halbleiter betreffen.

Die I-V-Kennlinie von mehreren Proben kann mit Hilfe der elektrischen Verschaltung durch einen Multiplexer (Keithley 2700 + Keithley 7700) computergesteuert durch eine SMU (Keithley 2400) *in-situ* aufgenommen werden. Das Intervall zwischen zwei Messungen liegt im Bereich von 30 min. Intensitätsschwankungen der Lampe, z.B.

durch Laständerungen des allgemeinen Stromnetzes werden durch eine relative Messung der Lichtintensität in den I-V-Parametern berücksichtigt.

Die Temperatur der Proben sowie die Umgebungsluftfeuchtigkeit werden mitgezeichnet aber nicht gesteuert. Die Werte liegen im Bereich von 40°C bis 50°C bzw. 5% bis 10% RH. Die Proben befinden sich zwischen den einzelnen Messungen im Leerlaufzustand.

In Abbildung 3.6b ist ein Foto des verwendeten Lebensdauerstands gezeigt. Der Abstand zwischen Lampe (oben) und Proben (Mitte) ist so gewählt, dass die Lichtintensität auf der Probenoberfläche $\sim 1000 \text{ W/m}^2$ beträgt. Durch das inhomogene Abstrahlprofil der Lampe kann dieser Wert auch bis zu 30% weniger betragen. Aus diesem Grund und zur besseren Vergleichbarkeit von verschiedenen Proben, werden die photovoltaischen Parameter oft normiert auf ihren Anfangswert über der Zeit abgetragen und durch manuelle Messungen unter einem kalibrierten Solarsimulator ergänzt.

In Abbildung 3.7 ist der oben beschriebene Messaufbau schematisch dargestellt.

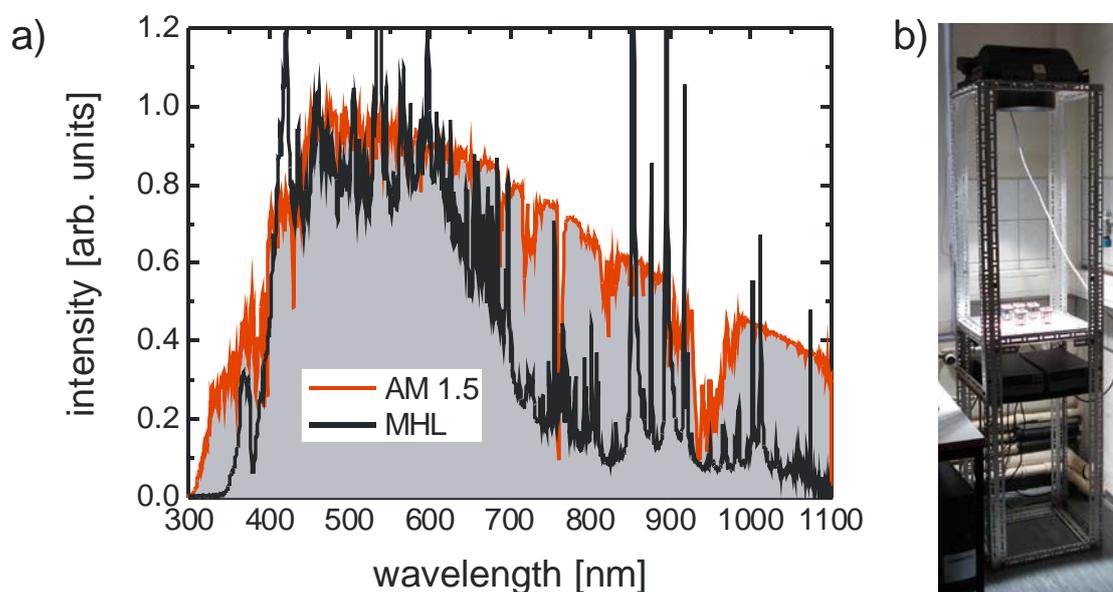


Abbildung 3.6: a) Spektrum der verwendeten Metallhalogenidlampe und AM1,5 Spektrum. Die Abweichungen betreffen vor allem den nahen infraroten Bereich. b) Foto des verwendeten Lebensdauerstands. Der Abstand zwischen Lampe (oben im Bild) und Proben (mittig im Bild) ist so gewählt, dass ca. 1000 W/m^2 Lichtintensität auf der Probenoberfläche vorherrscht.

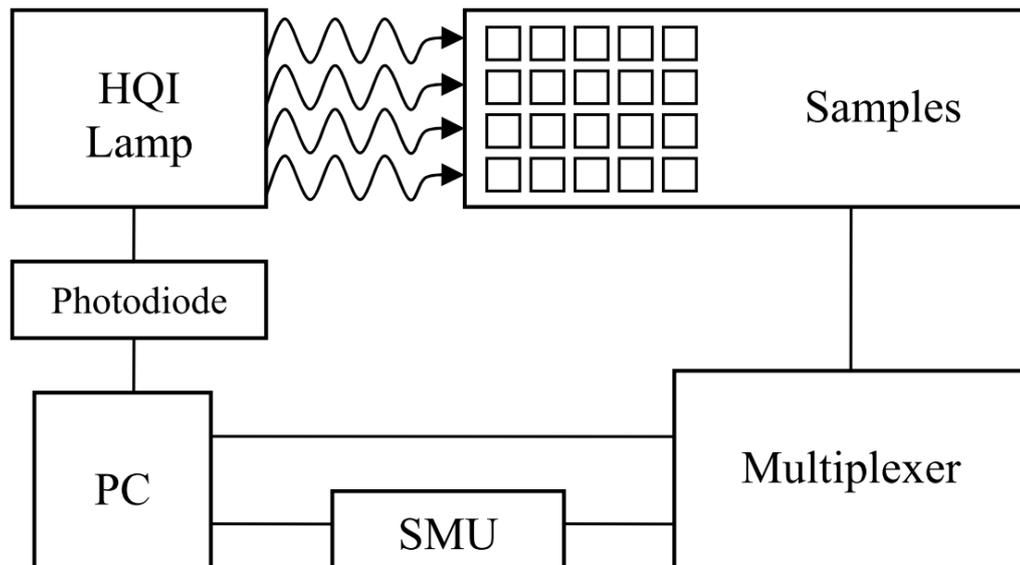


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur automatisierten *in-situ* Messung der I-V-Kennlinien von Solarzellen unter konstanter Beleuchtung.

3.3.3 Bildgebende Verfahren

Optische Mikroskopie

Optische Mikroskopie ist der älteste Weg, ein Objekt zu betrachten und gleichzeitig eine optische Vergrößerung zu erhalten. Die ersten Mikroskope wurden im frühen 17ten Jahrhundert von Hans Janssen, Galileo Galilei und Christiaan Huygens konstruiert. Das grundlegende Funktionsprinzip hat sich seit dem nicht geändert, wobei heutige optische Mikroskope das Abbe'sche Beugungslimit erreichen und somit Strukturen bis ~200 nm auflösen können. Zur Bildaufzeichnung werden heutzutage meist moderne Silizium „charge coupled device“ (Si-CCD) Kameras benutzt, die eine weiterführende Bildbearbeitung und –Auswertung erlauben.

Nichtsdestotrotz ist der größte Vorteil des modernen Mikroskops, sein sehr gutes optisches Auflösungsvermögen, auch sein größter Nachteil: diese erlaubt es lediglich einen sehr kleinen Teil – natürlich von den jeweiligen geometrischen Dimensionen des Mikroskops abhängig – der zu untersuchenden Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt zu untersuchen. Da in den letzten ca. 15 Jahren die organische Photovoltaik allerdings in ihrer Technologie stark gereift ist, haben sich die Modulflächen stetig vergrößert [14, 15, 69, 165-167], sodass eine optische Untersuchung der Proben mit Mikroskopie allein nicht mehr in annehmbarer Zeit zufrieden stellend durchzuführen ist.

In Laborstudien [109, 112, 168] haben sich moderne Flachbettscanner als guter Kompromiss zwischen optischer Vergrößerung bei gleichzeitig großer untersuchter Fläche herausgestellt. Probenflächen von 20 cm mal 30 cm können damit sehr leicht abgebildet werden. Die optische Vergrößerung eines modernen Flachbettscanners mit einer physikalischen Auflösung der Si-CCD Kamera von 6400 dots per inch (dpi) kann wie folgt abgeschätzt werden: 6400 dpi entsprechen eine Pixelgröße von 4 μm . Das optische Auflösungsvermögen eines gesunden menschlichen Auges beträgt ungefähr 1', was bedeutet, dass zwei Objekte in einem Abstand von $\sim 70 \mu\text{m}$ in der deutlichen Sehweite von 250 mm noch voneinander unterschieden werden können. Daher kann die optische Vergrößerung eines Flachbettscanners ungefähr 10fach bis 20fach erreichen. Diese Werte reichen aus, um viele Degradationsdefekte auf organischen Solarzellen, besonders die von Elektroden, zu untersuchen, da diese sich oft in der Größenordnung von bis zu 100 μm abspielen [97].

Nichtsdestotrotz hat auch diese großflächige und hoch auflösende Methode einen großen Nachteil. Ein Bild einer 6 Zoll mal 6 Zoll großen Probe mit einer Auflösung von 6400 dpi hat mindestens ein Datenvolumen von $\sim 1,5$ GB. Daher muss oft ein Kompromiss zwischen Auflösung, betrachteter Fläche und Datenvolumen gefunden werden.

Bildgebende Lumineszenz

Eine relativ neue Methode zur flächigen, optischen Charakterisierung von organischen Solarzellen ist die so genannte bildgebende Lumineszenz, oder Englisch luminescence imaging. Dabei wird eine CCD Kamera zur Detektion der Lumineszenzstrahlung, welche durch die photoaktive Schicht emittiert werden kann, benutzt. Dies wurde allerdings erst durch enorme technologische Fortschritte im Bereich der CCD Kameras möglich, welche heutzutage hohe Auflösung und sehr geringes Rauschen miteinander kombinieren können. Die bildgebende Lumineszenz wurde ursprünglich für Siliziumsolarzellen entwickelt, um lokale quasi externe Serienwiderstände [169-173] und die Minoritätsladungsträgerdiffusionslängen [174-177] in Solarzellen und Halbzeugen zu bestimmen.

Im Modus der bildgebenden Photolumineszenz (photoluminescence imaging, PLI) wird die photoaktive Schicht durch Licht angeregt. Die Photolumineszenz wird daraufhin durch leuchtende Rekombination der angeregten Zustände in den Grundzustand unter Emission von Photonen nahe der Bandkante des photoaktiven Materials erzeugt. Durch

den sehr effizienten lichtinduzierten Ladungsträgertransfer zwischen dem organischen Elektronendonatormaterial und dem Elektronakzeptormaterial, wie zum Beispiel Fullerene und dessen Derivate, und die somit sehr schnell stattfindende Ladungsträgertrennung, ist das Photolumineszenzsignal von organischen Solarzellen in aller Regel sehr klein [46]. Um diese sehr kleinen Signale überhaupt detektieren zu können, ist es nötig, alle Störquellen zu entfernen. Daher wird die Messkammer vom Umgebungslicht abgeschirmt und darüber hinaus das die Photolumineszenz anregende Licht durch einen Kantenfilter vor der CCD Kamera herausgefiltert. Abbildung 3.8 zeigt das Spektrum der anregenden Leuchtdiode, das Transmissionsspektrum von P3HT:PCBM, das Photolumineszenzspektrum von P3HT:PCBM und die Transmissionskurve des verwendeten Kantenfilters. Das Licht der anregenden Leuchtdiode (hier grün) und die Transmission des Kantenfilters sind so gewählt, dass zwar eine starke Anregung der Aktivschicht erfolgt, aber möglichst wenig Anregungslicht die CCD Kamera erreicht.

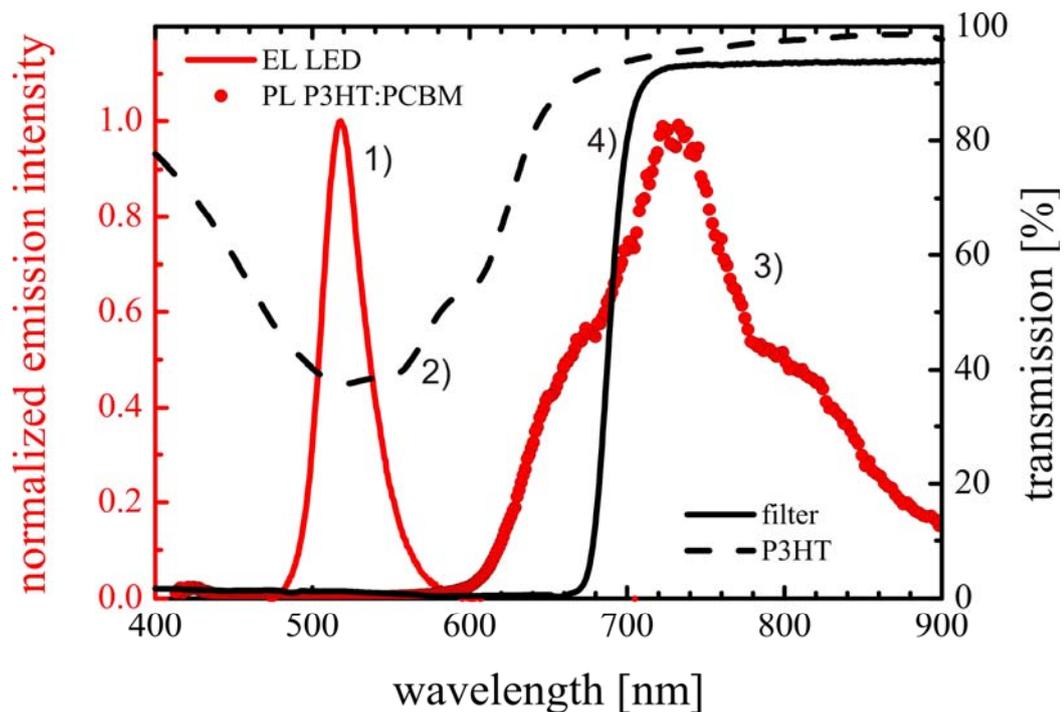


Abbildung 3.8: Eine grüne Leuchtdiode (1) regt die photoaktive Schicht aus P3HT:PCBM in deren maximaler Absorption (2) an. Das Photolumineszenzsignal von P3HT:PCBM (3) kann den Kantenfilter (4) passieren, während das grüne Anregungslicht (1) von der CCD Kamera fern gehalten wird. Abbildung mit Änderungen nach: [112].

Im Gegensatz zur bildgebenden Photolumineszenz wird bei der bildgebenden Elektrolumineszenz (electroluminescence imaging, ELI) die Probe mittels elektrischen Ladungsträgern angeregt. Dies geschieht indem die Funktionsweise der Solarzelle umgekehrt wird und somit als Leuchtdiode betrieben wird. Obwohl Solarzellen nicht für Lichtemission optimiert sind, rekombinieren einige Ladungsträger strahlend, welche wiederum durch die CCD Kamera detektiert werden können. Des Weiteren ist die Elektrolumineszenz der reziproke Prozess des photovoltaischen Effekts und ist daher durch dieselben physikalischen Prozesse beeinflusst [178]. Als Beispiel für die Verlustprozesse seien hier nichtstrahlende Rekombination, resistive und optische Verluste genannt. Durch die Verwendung von elektrischen Ladungen als Anregungsquelle, benötigt die bildgebende Elektrolumineszenz zwingend eine voll funktionsfähige Solarzelle als Probe, währenddessen die bildgebende Photolumineszenz auch an unvollständigen Proben, z.B. mit fehlenden elektrischen Kontakten, durchgeführt werden kann.

Der große Vorteil der bildgebenden Lumineszenz ist, neben ihrer lateralen Auflösung, die unterschiedliche Charakterisierung an ein und derselben Probe durch unterschiedliche Anregung. Die bildgebende Photolumineszenz spiegelt allein die Eigenschaften der photoaktiven Schicht wieder, da nur diese durch Absorption des Anregungslichts und Emission der Photolumineszenz beteiligt ist. Im Gegensatz dazu enthält das Elektrolumineszenzsignal sowohl Informationen über die Aktivschicht, da hier die Ladungsträgerrekombination stattfindet, als auch über die Elektroden bzw. die Grenzfläche zwischen beiden. Durch Auswertung der Informationen von beiden Bildern und Hinzuziehen von Wissen über den Schichtaufbau der Solarzelle, kann eine gewisse „Tiefeninformation“ realisiert werden, was bedeutet, dass Degradationserscheinungen oder Qualitätsmängel von Elektroden und Aktivschicht voneinander getrennt analysiert werden können [97, 168].

Ein Nachteil der bildgebenden Lumineszenz ist das Fehlen der spektralen Information des emittierten Lichts. Die CCD Kamera akkumuliert alle ankommenden Photonen, begrenzt durch ihre interne Quanteneffizienz der jeweiligen Wellenlänge. So können Erkenntnisse von spektralen Elektrolumineszenzmessungen, wie die Tatsache, dass ein Großteil der Emission dem so genannten „charge transfer complexes“ zugeschrieben wird [153, 154], nicht nachvollzogen werden, obwohl eine laterale Untersuchung dieses Grenzflächeneffektes durchaus interessant wäre. Um diesem Problem Abhilfe zu

schaffen und zur Untersuchung von Tandemsolarzellen und ihren verschiedenen photoaktiven Schichten können Farbfilter verwendet werden.

Abbildung 3.9 zeigt einen typischen experimentellen Aufbau für die bildgebende Lumineszenz. Da das Lumineszenzsignal von photovoltaischen Bauelementen natürlicherweise meist sehr klein ist, wird der gesamte Aufbau in einer Dunkelkammer platziert um möglichst viel Umgebungslicht auszuschließen. Die verwendete Si-CCD Kamera hat zur weiteren Rauschunterdrückung einen sehr kleinen Dunkelstrom sowie sehr kleines thermisches und Ausleserauschen. Dazu wird die Kamera mittels Peltierkühlern auf ~ 70 K unter Raumtemperatur abgekühlt. Eine weitere Absenkung der Betriebstemperatur hätte zwar eine weitere Verkleinerung des Rauschens zur Folge, allerdings sinkt auch die interne Quanteneffizienz des Detektors, was längere Integrationszeiten zur weiteren Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses zur Folge hat. Das verwendete Silizium in der Kamera begrenzt die Detektion im nahen infraroten Frequenzband auf ~ 1100 nm und ist somit geeignet um viele organische Halbleitermaterialien zu untersuchen, da deren Bandlücke meist im Bereich von ~ 2 eV liegt und die Emission nicht unter $1,1$ eV.

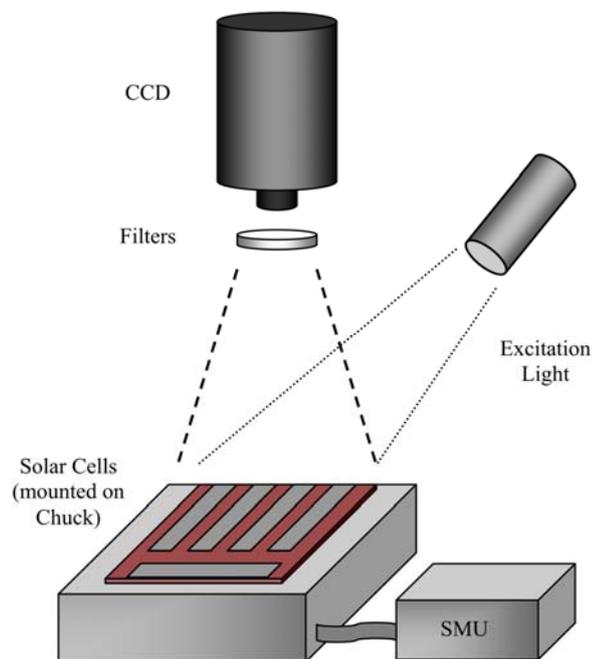


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der bildgebenden Lumineszenz. Für bildgebende Photolumineszenz wird die Solarzelle durch ihren transparenten Kontakt mit Licht angeregt. Für bildgebende Elektrolumineszenz wird die Solarzelle durch eine Stromquelle (Keithley 2400) mit Ladungsträgern angeregt. Quelle [97].

Lock-in Thermographie

Optische Mikroskopie und bildgebende Lumineszenz decken den sichtbaren und nahen Infrarot Bereich des elektromagnetischen Spektrums ab. Eine weitere Möglichkeit, laterale Informationen über ein photovoltaisches Bauelement zu erhalten ist, ein thermographisches Abbild aufzunehmen [179-181].

Ein elektrischer Strom I erzeugt Joule'sche Leistungsverluste (P), wenn er durch einen Widerstand R getrieben wird:

$$P = R \cdot I^2.$$

Das bedeutet, dass alle Teile eines photovoltaischen Bauelementes, durch welches ein Strom getrieben werden kann, sich über die Gleichgewichtstemperatur erhitzen, sobald eine elektrische Anregung stattfindet. Im Allgemeinen können die folgenden Teile einer Solarzelle oder eines Solarmoduls Strom transportieren:

- die photoaktive Schicht,
- die stromabführenden Kontakte,
- die Kontaktstellen zwischen einzelnen Zellen eines Moduls,
- elektrische Nebenwiderstände (shunts).

Die daraus folgende Wärmedissipation an die nun kühlere Umgebung kann mit infrarotsensitiven Kameras detektiert werden. Da die einzelnen Strompfade unterschiedliche Stromtransporteigenschaften haben, können sie, unter Zuhilfenahme des Solarzellaufbaus, allein im thermographischen Bild unterschieden werden.

Im Allgemeinen ist der Strom, welcher durch eine organische Solarzelle getrieben werden kann begrenzt durch den relativ großen Ohm'schen Widerstand der photoaktiven Schicht. Der daraus resultierende Stromfluss ist dementsprechend relativ gering, verglichen mit anorganischen Solarzellen. Die quadratische Abhängigkeit der Joule'schen Leistungsverluste vom Strom garantiert allerdings, dass alle Abweichungen von der perfekten Solarzelle, welche sich in der Änderung des lokalen Widerstandes äußern hinreichend gut detektierbar sind. Sogar sehr kleine Charakteristika, welche aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens der Kamera nicht einmal im sichtbaren Bereich erfassbar sind, können genug Wärme abgeben um detektiert zu werden, da sich die entstehenden Wärmewellen sehr gut in lateraler Richtung in Solarzellen ausbreiten können. Daher ist die Thermographie sehr gut geeignet, die Informationen, welche mit

optischer Mikroskopie und bildgebender Lumineszenz gewonnen wurden, zu komplettieren und zu erweitern.

Am besten geeignet für eine Thermografieaufnahme einer Solarzelle ist eine so genannte FPA Kamera aus infrarot sensitiven Materialien. FPA steht für „focal plane array“. Die Kamera besteht also im wesentlichen aus einem 2-dimensionalem Feld aus Infrarotdetektoren, welche alle in der Fokalebene der Infraroptik der Kamera platziert sind. Damit kann ein 2-dimensionales thermographisches Abbild des Objekts aufgenommen werden, ähnlich wie es CCD Kameras im sichtbarem Bereich können. Die meisten heute erhältlichen FPA Kameras für den spektralen Bereich von 3 μm bis 5 μm , einem atmosphärischem Fenster für Infrarotstrahlung, haben Detektoren aus InSb oder HgCdTe oder sind so genannte „quantum well infrared detectors“ (QWIP). QWIPs haben die beste Temperatursensitivität von weniger als 10 mK. Da sie aber lange Integrationszeiten benötigen, ist ihre Bildfrequenz auf ~ 50 Hz begrenzt. InSb und HgCdTe basierte FPA Kameras erreichen eine Temperatursensitivität von ca. 20 mK bei einer Bildwiederholungsrate von 500 Hz bis 5 kHz.

Nichtsdestotrotz reichen 10 mK bis 20 mK Temperatursensitivität bei weitem nicht aus, um photovoltaische Bauelemente zu untersuchen, da Temperaturschwankungen von weniger als 1 mK zu erwarten sind [156]. Daher wurde das Lock-in Prinzip auch für die Thermographie verwendet [181]. Damit kann das Signal zu Rausch Verhältnis deutlich verbessert werden und Temperatursensitivitäten von ~ 50 μK mit denselben Kameras erreicht werden. In Abbildung 3.10 ist die Lock-in Korrelation, welche für jeden Kamerapixel separat ausgeführt werden muss, schematisch dargestellt. Aufgrund der Vielzahl der Bildpunkte moderner FPA Kameras (typischerweise ~ 300.000) kann die Lock-in Korrelation nicht mehr hardwaretechnisch mit einem Lock-in Verstärker gelöst werden, sondern muss unter hohem Aufwand *in-situ* für jeden Bildpunkt vom Computer berechnet werden. Aus diesem Grund wird die Methode erst seit ca. 10 Jahren kommerziell angeboten, obwohl entsprechende Kameras schon länger existieren.

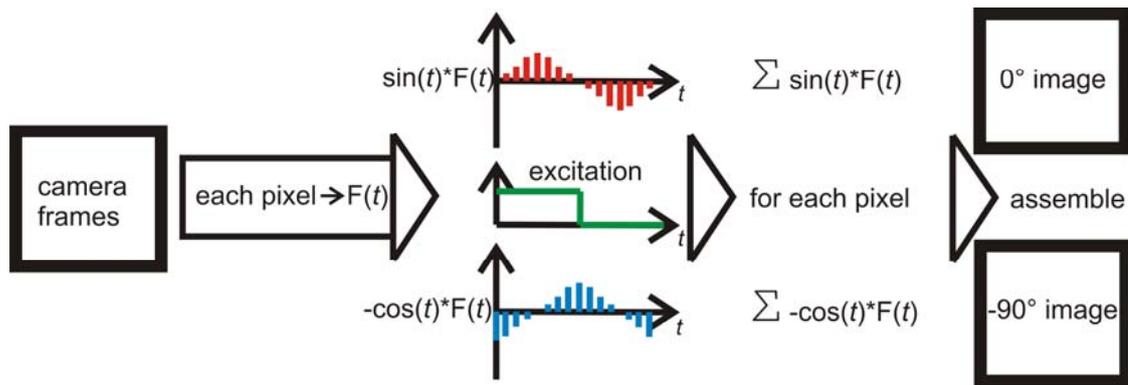


Abbildung 3.10: Lock-in Korrelationsprozedur, in diesem Beispiel für 16 Bilder pro Lock-in Periode. Diese Prozedur zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses muss vom Computer für jeden Bildpunkt einzeln *in-situ* durchgeführt werden. Am Ende entstehen daraus sofort das 0° Bild und das -90° Bild, welche zu weiteren Darstellungen weiterverarbeitet werden können. Quelle: [182].

Wie in Abbildung 3.10 gezeigt wird zunächst das zeitlich veränderliche Signal $F(t)$ von jedem Pixel der FPA Kamera mit $\sin(t)$ und $-\cos(t)$ gefaltet und danach aufsummiert. Damit erreicht man eine Filterung der zeitabhängigen von den zeitunabhängigen Anteilen des Pixelsignals $F(t)$ und damit eine enorme Steigerung des Signal zu Rausch Verhältnisses. Die nunmehr aufbereiteten Einzelsignale jedes Kamerapixels werden wieder zu einen vollständigen Bild zusammengesetzt. Daraus ergeben sich sofort zwei so genannte „Einzelphasenbilder“, das 0° Bild (von $\sin(t)$) und das -90° Bild (von $-\cos(t)$). Daraus können das so genannte „Amplitudenbild“, welches die Summe aller Einzelphasenbilder ist, und das „Phasenbild“, welches ein Abbild der amplitudenstärksten Phasenlage eines jeden Pixels ist. Während im Amplitudenbild alle Strom führenden Pfade gut, wenn auch etwas unscharf, zu erkennen sind, werden im 0° Bild Ohm'sche Widerstände besonders scharf abgebildet und im -90° Bild die photoaktiven Bereiche besonders gut erkennbar, da die jeweiligen Phasenlagen der Bilder zu den Phasenlagen der Ersatzschaltbilder passen (0° für resistiven Widerstand und -90° für kapazitiven Widerstand).

Um die Lock-in Prozedur wie oben beschrieben durchführen zu können, bedarf es mindestens vier Bilder pro Lock-in Periode [181]. Dieser Fakt limitiert die Lock-in Frequenz $f_{lock-in}$ auf:

$$f_{lock-in} \leq \frac{f_s}{4},$$

wobei f_s die maximale Abtastrate der verwendeten FPA Kamera ist. Da, wie bereits erwähnt, Wärmewellen von einer Wärmequelle ausgehen und sich in der Probe ausbreiten, ist eine möglichst hohe Lock-in Frequenz nötig, um eine möglichst gute örtliche Auflösung zu erhalten. Sowohl FPA Kameras mit InSb als auch mit HgCdTe genügen diesen Anforderungen und werden beide in Forschung und Industrie für Lock-in Thermographie-Systeme eingesetzt.

Die periodische Anregung, welche für die Umsetzung des Lock-in Prinzips benötigt wird, kann bei Solarzellen auf zwei Arten erfolgen. Zum einen kann mit Licht, welches vom photoaktiven Material absorbiert wird und somit Ladungsträger direkt in der Solarzelle erzeugt, angeregt werden und zum anderen kann mit einer elektrischen Spannung, die einen Strom durch die Solarzelle treibt, gearbeitet werden. Die entsprechenden Abkürzungen, welche sich in der Literatur durchgesetzt haben sind: ILIT (illuminated lock-in thermography) und LIMO-LIT (light-modulated lock-in thermography) für die Anregung mit Licht und DLIT (dark lock-in thermography) und VOMO-LIT (voltage-modulated lock-in thermography) für die Anregung mit elektrischer Spannung [181].

ILIT kann sinnvollerweise nur unter offener Klemmspannung betrieben werden, damit die Ladungsträger nicht einfach über die Kontakte abfließen. Somit ist nur ein Arbeitspunkt vorhanden, was die Unterscheidung der verschiedenen Strom führenden Pfade stark erschwert. Weiterhin ergibt sich durch großflächige Absorption des Lichts eine erhöhte Temperatur der gesamten Probe, was insbesondere dazu führt, dass schwache Charakteristika nur sehr schwer oder gar nicht zu erkennen sind. Allerdings ist diese Methode komplett berührungsfrei und daher potentiell für eine schnelle Charakterisierung in der laufenden Produktion geeignet [183].

DLIT hingegen kann bei verschiedenen Spannungen, sowohl vorwärts als auch rückwärts, und bei hohen Strömen betrieben werden. Dies ermöglicht eine Unterscheidung der verschiedenen Strom führenden Pfade aufgrund ihrer verschiedenen Eigenschaften als Widerstand. Auch schwache Charakteristika können durch einen geeigneten Arbeitspunkt und entsprechende Integrationszeiten herausgearbeitet werden. Des Weiteren wird typischerweise eine Rechteckspannung als Anregung verwendet, um stabile Arbeitspunkte bei nichtlinearem Strom-Spannungsverhalten zu definieren. DLIT

benötigt im Gegensatz zu ILIT allerdings jederzeit einen elektrischen und damit mechanischen Kontakt zwischen Probe und Messaufbau.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich DLIT verwendet, da die Vorteile bei der Detektion von schwachen Charakteristika und ihrer Unterscheidung hier deutlich überwiegen und eine berührungsfreie Messung zu keiner Zeit notwendig war.

In Abbildung 3.11 ist das Schema eines Lock-in Thermographie-Aufbaus dargestellt. Es besteht aus einer infrarot sensitiven FPA Kamera mit InSb als Detektormaterial und 640 Pixel mal 512 Pixel, einem Funktionsgenerator als Lock-in Frequenz-Erzeuger, einem Leistungsverstärker, Leuchtdioden zur optionalen optischen Anregung und einem Computer für die *in-situ* Berechnung der Lock-in Korrelation und zur Datendarstellung und -Analyse.

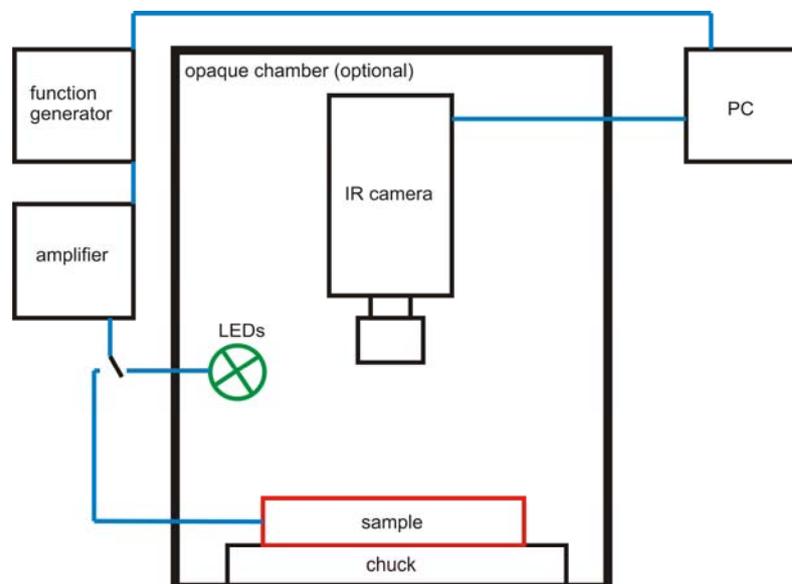


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung eines Lock-in Thermographie Messaufbaus. Die Anregung kann entweder elektrisch (DLIT) oder optisch (ILIT) erfolgen. Der Funktionsgenerator erzeugt die notwendige Lock-in Frequenz und der Computer übernimmt die *in-situ* Berechnung der Lock-in Korrelation für jeden der rund 300.000 Bildpunkte der FPA Kamera mit InSb als Detektormaterial. Quelle: [112].

Light-Beam induced Current

Alle bisher vorgestellten bildgebenden Methoden haben die Solarzellen entweder von außen betrachtet oder ihre invertierten Eigenschaften als Leuchtdiode untersucht. In beiden Fällen ist die eigentliche Funktion als photovoltaisches Bauelement nicht explizit

untersucht worden. Lediglich die Annahme der Gleichheit von Emission (-skoeffizient) und Absorption (-skoeffizient) eines halbleitenden Materials [184], lässt einen Schluss von bildgebender Elektrolumineszenz auf die Funktion der Probe als Solarzelle zu.

Um gezielt die photovoltaische Funktion einer Probe lateral bestimmen zu können, wurde die so genannte „lichtstrahlinduzierte Kurzschlussstrommessung“ (engl. „light beam induced current“, LBIC) entwickelt [185-188]. Dabei wird die Probe mittels eines gebündelten Lichtstrahls, meistens ein Laserstrahl, dessen Wellenlänge in der Absorption der photoaktiven Schicht liegt, in zwei Dimensionen Punkt für Punkt abgerastert und gleichzeitig der Kurzschlussstrom, welcher durch die Absorption des einfallenden Lichts erzeugt wird, für jeden dieser Punkte gemessen. Die Solarzelle muss auch bei dieser Messung über stromabführende Kontakte verfügen, sprich vollständig sein; photoaktive Schichten allein können nicht vermessen werden. Auch hier findet wiederum das Lock-in Prinzip zur Rauschunterdrückung Anwendung. Aus den Positionsdaten des Lichtstrahls auf der Probe und dem gemessenen Kurzschlussstrom wird so eine 2-dimensionale Karte der photovoltaischen Operation der untersuchten Solarzelle zusammengesetzt. Diese Methode ist also keine bildgebende Methode im eigentlichen Sinne, sondern ein Rasterverfahren.

Das so erzeugte laterale Kontrastbild spiegelt allerdings nicht allein den lokalen Kurzschlussstrom wieder, sondern eine Summe aus Prozessen, die diesen beeinflussen können, wie z.B. Absorption, Ladungsträgerrekombination, Grenzflächenwiderstände zu den stromabführenden Kontakten. Eine Interpretation der Ergebnisse allein mit LBIC ist also nur schwer möglich, sodass weitere Informationen, wie Schichtaufbau, I-V-Kennlinie und auch andere bildgebende Methoden mit in die Analyse einbezogen werden müssen.

Die experimentell kritischen Parameter dieser Methode sind der Lichtfleckdurchmesser und die Lock-in Frequenz. Ein kleinerer Lichtfleck bedeutet eine bessere Ortsauflösung allerdings auch eine größere Messzeit. Eine hohe Lock-in Frequenz verringert zwar die nötige Messzeit, kann allerdings dazu führen, dass die Ladungsträger, welche in der photoaktiven Schicht generiert werden, nicht mehr die Kontakte erreichen können und so Artefakte erzeugt werden.

In Abbildung 3.12 ist ein schematischer Messaufbau von LBIC gezeigt. Der Chopper dient dabei zur Erzeugung der Lock-in Frequenz und der x-y-Tisch stellt das Abrastern der gesamten Probe sicher. Alternativ zum x-y-Tisch kann auch eine verstellbare und

ansteuerbare Ablenkoptik zum Abrastern der Probe verwendet werden (hier nicht gezeigt).

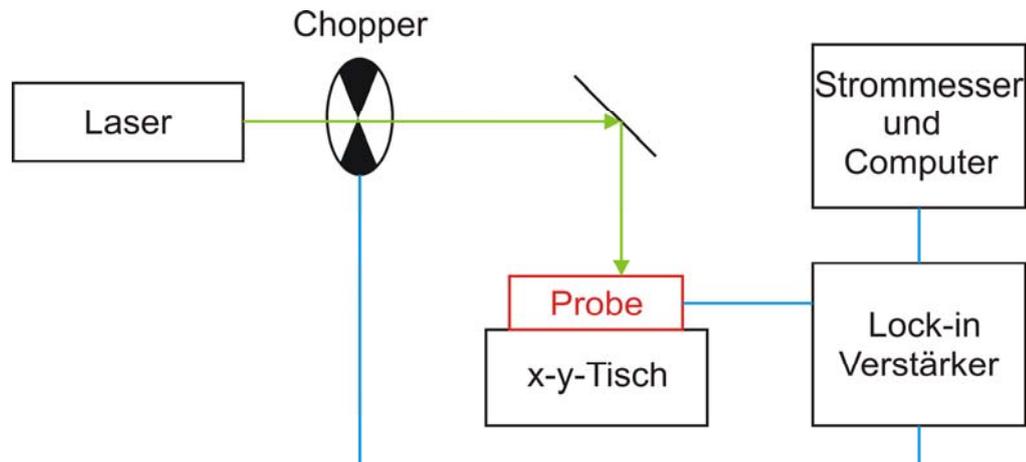


Abbildung 3.12: Schematischer Messaufbau zur Messung des lichtstrahlinduzierten Kurzschlussstromes. Mithilfe des x-y-Tisches wird die gesamte Probe abgerastert und so ein 2-dimensionales Kurzschlussstromkontrastbild erzeugt. Allerdings beeinflussen Prozesse wie Absorption, Ladungsträgerrekombination und Grenzflächenwiderstände zu den stromabführenden Kontakten den gemessenen lokalen Kurzschlussstrom, sodass eine Überlagerung mehrerer Prozesse abgebildet wird und zusätzliches Wissen zu dessen Interpretation heran gezogen werden muss.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Degradationsuntersuchungen von Polymersolarzellen und –Modulen, welche im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden, vorgestellt und im Kontext des aktuellen Literaturwissens diskutiert.

Um die möglichen Degradationsmechanismen der Polymersolarzellen zu identifizieren, wurde eine Reihe von verschiedenen Parametern, die mutmaßlich einen Einfluss auf die Stabilität haben, systematisch variiert. Dabei wurden vor allem bildgebende Methoden verwendet, da wie in Abschnitt 2.5 bereits diskutiert, diese sehr sensitiv auf Veränderungen der Kontakte und deren Grenzflächen reagieren und bereits aus vorangegangenen Untersuchungen an organischen Solarzellen und Leuchtdioden bekannt ist [97, 99, 102, 158], dass die Kontakte maßgeblich zur Degradation der organischen Bauelemente beitragen.

4.1 Prozessierung des Rückkontakts

Im Labor wird zurzeit der Metallrückkontakt der organischen Solarzelle oft noch in einem Vakuumverfahren, wie z.B. thermischen Verdampfen oder Magnetronspütern, aufgetragen, obwohl der Trend in Zukunft aus Kostengründen hin zu druckbaren Kontakten gehen wird [66, 70].

Ein Vakuumverfahren ist zwar teuer und zeitaufwendig, bietet allerdings auch den Vorteil, die Halbzuge der organischen Solarzelle vor der Beschichtung mit dem Metallrückkontakt zu konditionieren – sprich gezielt im Vakuum zu lagern. Die Lochtransportschicht (PEDOT:PSS) und photoaktive Schicht (z.B. P3HT:PCBM) von Polymersolarzellen werden, wie bereits in Abschnitt 3.2 dargelegt, an Luft oder in einer Handschuhbox unter Inertgas aus der Lösung prozessiert, wobei auch im verwendeten Inertgas noch ca. 1 ppm Sauerstoff und Wasser als Restgase zu finden sind. Da des Weiteren das PEDOT:PSS aus einer wässrigen Lösung abgeschieden wurde und darüber hinaus hygroskopisch ist, ist davon auszugehen, dass die HTL und die Aktivschicht der Polymersolarzellohalbzeuge über einen beträchtlichen Sauerstoff- und Wassergehalt verfügen, bevor sie in die Vakuumanlage verbracht werden; Elemente, welche maßgeblich für Elektrodenoxidation und Delamination verantwortlich sind (vgl. Abschnitt 2.2.1). Unter Hochvakuumbedingungen ist davon auszugehen, dass

überschüssiges Wasser und Sauerstoff aus den Halbzeugen der Polymersolarzelle aufgrund des Partialdruckgradienten hinaus diffundieren. Da laut dem zweiten Fick'schen Gesetz aber nicht nur der Konzentrationsgradient, sondern auch die Zeit eine Rolle spielt, muss die Pumpzeit zu einem bestimmten Aufdampfdruck auch in Betracht gezogen werden. Der Druck p in einer Vakuumkammer ist in erster Näherung über

$$p(t) = p_0 \cdot e^{-\frac{S}{V}t}$$

mit der Pumpzeit t verbunden, wobei p_0 der Anfangsdruck, S die Pumpgeschwindigkeit (in m^3/s) und V das Volumen des Rezipienten sind. Dies bedeutet, dass niedrige Aufdampfdrücke eine relativ lange Abpumpzeit verlangen und somit mehr Sauerstoff und Wasser das Polymersolarhalbzeug verlassen kann als es der reine Konzentrationsunterschied beim Aufdampfdruck erwarten lassen würde, da für geringe Konzentrationsgradienten wie in diesem Fall nach dem zweiten Fick'schen Gesetz allein die Zeit ausschlaggebend ist.

Um den Einfluss des Aufdampfdruckes bei der Abscheidung des Metallrückkontakts auf die Stabilität von Polymersolarzellen zu untersuchen, wurden Polymersolarzellen in normaler Architektur mit dem Aufbau in Abbildung 2.2 prozessiert. Dabei wurde ITO als transparenter Kontakt, PEDOT:PSS als HTL, P3HT:PCBM als aktive Schicht, kein ETL und Aluminium als Metallrückkontakt verwendet. Substrat und Versiegelung bestanden jeweils aus Glas. Der Aufdampfdruck für die Abscheidung des Metallrückkontakts der ansonsten identischen Proben mittels thermischen Verdampfens wurde von 1×10^{-4} mbar bis 5×10^{-7} mbar variiert. Dabei stellt 1×10^{-4} mbar die natürliche obere Grenze des thermischen Verdampfens aufgrund der mittleren freien Weglänge von Gasen bei Raumtemperatur dar und 5×10^{-7} mbar war der niedrigst mögliche Druck, welcher mit der verwendeten Anlage (Edwards Auto 306) erreicht werden konnte. Tabelle 1 zeigt den gemessenen Zusammenhang von Aufdampfdruck und Abpumpzeit für alle verwendeten Drücke.

Tabelle 1: Gemessener Zusammenhang aller verwendeten Aufdampfdrücke mit der dazugehörigen Abpumpzeit.

Aufdampfdruck in mbar	Abpumpzeit in min
1×10^{-4}	10
1×10^{-5}	15
1×10^{-6}	30
5×10^{-7}	180

Zunächst wurden die Anfangswerte der IV-Parameter unter Beleuchtung direkt nach der Prozessierung bestimmt. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Zelleffizienz war für den Druck 1×10^{-4} mbar ca. 10% bis 15% geringer als bei allen anderen Aufdampfdrücken, aufgrund geringeren Füllfaktors und geringerer Kurzschlussstromdichte. Der im Vergleich kleinere Füllfaktor kann mit einer p-Dotierung des verwendeten P3HTs durch Sauerstoff erklärt werden [22, 24]. Dabei induzieren die zusätzlich vorhandenen mobilen Löcher eine Raumladungszone vor der Anode, welche direkt negativen Einfluss auf den Füllfaktor hat [150]. Die kleinere Kurzschlussstromdichte kann zum einen auch mit der eben erwähnten p-Dotierung des P3HTs erklärt werden [22] und zum anderen mit einer teilweisen Oxidation der Grenzfläche Aktivschicht – Aluminiumelektrode, da, wie oben erklärt, Sauerstoff und Wasser im Polymersolarzellhalbzeug bereits vor der Bedampfung mit Aluminium vorhanden waren. Die scharfe Abgrenzung der Güte der photovoltaischen Parameter auf 1×10^{-4} mbar lässt sich damit erklären, dass dieser Druck ungefähr dem Partialdruck von 1 ppm Wasser bzw. Sauerstoff entspricht, welcher in einer gut funktionierenden Glovebox herrscht. Dies bedeutet, dass bei einem Aufdampfdruck von 1×10^{-4} mbar kein Wasser oder Sauerstoff aus dem Halbzeug aufgrund des Druckunterschieds entweichen war, aber bereits bei 1×10^{-5} mbar oder weniger Druck ein Großteil des Wassers und des Sauerstoffs aus den Schichten des Polymerhalbzeugs in den Vakuumrezipienten entweichen konnte.

Die für alle Aufdampfdrücke konstant hohe offene Klemmspannung zeigt hingegen, dass auch bei hohem Aufdampfdruck die Austrittsarbeit der Aluminiumgrenzfläche zum LUMO des PCBM's passt, da Aluminiumoxid eine kleinere Austrittsarbeit als Aluminium selber hat [189].

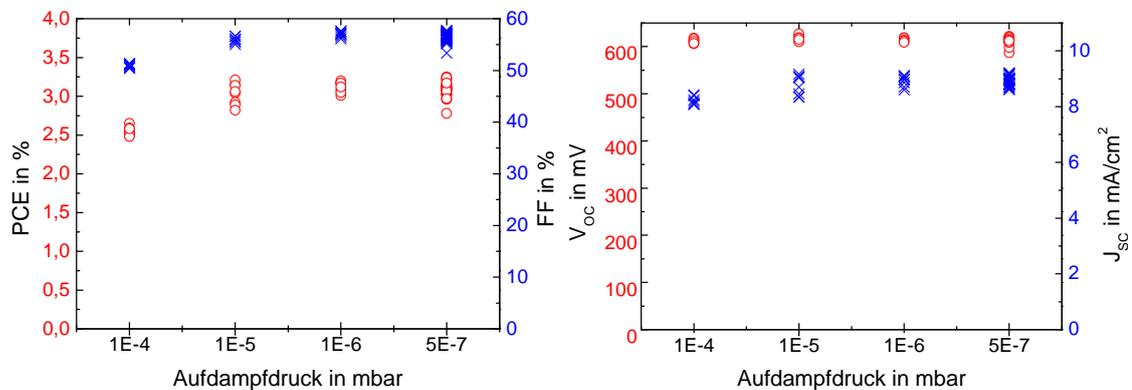


Abbildung 4.1: Photovoltaische Anfangsparameter für alle verwendeten Aufdampfdrücke. Jeder Kreis bzw. jedes Kreuz stellen eine Solarzelle dar. Die Zelleffizienz, der Füllfaktor und die Kurzschlussstromdichte für den Druck 1×10^{-4} mbar sind im Vergleich zu allen anderen Drücken verringert. Dies kann über Oxidation und Dotierung durch Sauerstoff und Wasser erklärt werden.

Das Fazit dieser Ergebnisse ist zunächst, dass ein möglichst niedriger Aufdampfdruck bzw. eine möglichst lange Verweildauer unter Hochvakuum nicht notwendig ist, um voll funktionstüchtige Polymersolarzellen zu produzieren. Ein mäßiger Druck ist vollkommen ausreichend, was relativ kurze Abpumpzeiten zur Folge hat und somit für die Massenproduktion noch geeignet erscheint.

Um zu überprüfen, ob die verschiedenen Aufdampfdrücke auch einen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Solarzellen haben, wurden repräsentative Solarzellen von jeder Aufdampfdruckcharge einer automatisierten Langzeitlebensdaueruntersuchung bei $\sim 1000 \text{ W}/\text{m}^2$ Beleuchtung, Raumtemperatur und Raumfeuchte unterzogen. Die zeitabhängigen photovoltaischen Parameter aller untersuchten Solarzellen sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Die einzelnen Parameter jeder Zelle sind dabei zur besseren Vergleichbarkeit auf ihren jeweiligen Startwert normiert.

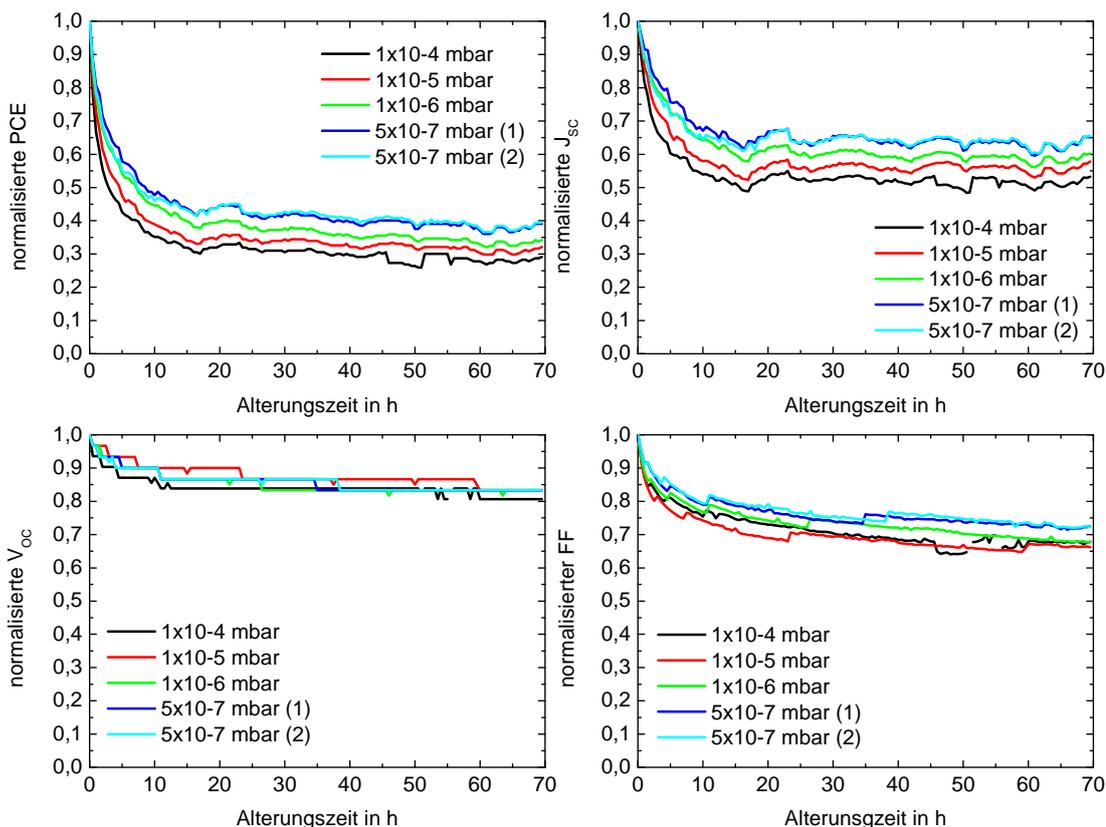


Abbildung 4.2: Zeitabhängigkeit der photovoltaischen Parameter für einen Satz von P3HT:PCBM Polymersolarzellen, deren Rückkontakt bei unterschiedlichen Aufdampfdrücken prozessiert wurde. Die Parameter sind alle auf ihren jeweiligen Anfangswert normalisiert. Bemerkenswert ist, dass zwei Chargen Solarzellen, welche bei jeweils 5×10^{-7} mbar mit Aluminium bedampft wurden in exakt dem selben Degradationsverlauf münden.

Von den gemessenen Degradationsverläufen können für alle Proben zwei verschiedene Degradationsregime beobachtet werden: Zunächst fand ein schneller, exponentieller Abfall statt. Dieser dauerte Probenunabhängig ca. 20 h und spielte sich vor allem im Kurzschlussstrom und Füllfaktor ab. Danach war ein langsamer, linearer Abfall der Parameter zu beobachten. Ersteres, exponentielles Degradationsregime wird „Burn-in“ [22, 109, 149] genannt. Der Aufdampfdruck beeinflusste die Stärke des Burn-ins zum Teil, denn auch bei kleinstem Aufdampfdruck war dieser sehr stark ausgeprägt. Der Burn-in findet in P3HT:PCBM-Solarzellen aufgrund von reversibler p-Dotierung und irreversibler Photooxidation des P3HT statt [22].

Die unterschiedliche Intensität des Burn-in bei den verschiedenen Aufdampfdrücken lässt sich mit den unterschiedlichen Mengen an Sauerstoff und Wasser innerhalb der Solarzelle korrelieren. Die vorhandenen Mengen an Sauerstoff und Wasser konnten sich nach der Bedampfung mit Aluminium aufgrund dessen versiegelnden Charakters auch nicht mehr stark ändern und bestimmen so die Stärke des Burn-in.

Das zweite, lineare Degradationsregime verlief für alle Proben parallel. Somit ist anzunehmen, dass die anfänglich vorhanden reaktiven Spezies komplett abreagiert waren und dieses Regime von sekundären, äußeren Einflüssen geprägt war. So konnten z.B. sehr langsam von außen eindringendes Wasser und Sauerstoff dafür verantwortlich sein.

Zusammengefasst haben die Ergebnisse dieser Untersuchung des Einflusses des anfänglichen Sauerstoff- und Wassergehalts auf die Anfangsperformance und Lebensdauer von P3HT:PCBM-Solarzellen gezeigt, dass ein hoher Aufdampfdruck zu einem erhöhten intrinsischen Sauerstoff- und Wassergehalt führt, welcher sich zum einen negativ auf die Anfangsperformance auswirken kann als auch zusätzlich negativ auf den intrinsisch getriebenen Burn-in auswirkt. Niedrige Drücke verbunden mit langen Haltezeiten im Vakuum sind daher für die thermische Verdampfung von metallischen Rückkontakten notwendig.

4.2 Einfluss des Substrates

Sauerstoff und Wasser, welches aufgrund des Herstellprozesses von Anfang an in einer Polymersolarzelle vorhanden ist, hat wie oben klar gezeigt einen deutlichen zusätzlichen negativen Effekt auf die Stabilität der Bauelemente. Neben der Lochtransportschicht und der photoaktiven Schicht kann auch die verbliebene Schicht, das Substrat, als Reservoir für diese reaktiven Gase dienen. Im Labor wird zumeist Glas als Substrat für die Solarzellen verwendet, was keine Löslichkeit für Sauerstoff und Wasser besitzt und diese Gase auch nicht hindurch lässt. Für die Massenproduktion ist allerdings PET, oder ein ähnlicher Werkstoff, als Substrat vorgesehen und wird daher auch in Pilotanlagen und Laborexperimenten verwendet [15, 69, 190]. Der Grund für die Verwendung von PET anstatt von Glas liegt in der Flexibilität und Leichtgewichtigkeit dieses Materials. Von PET weiß man allerdings auch, dass es gut permeabel für Wasser und Sauerstoff ist ($\sim 0,1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ bei 20°C und $100 \text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke) [191] und des Weiteren viel Wasser und Sauerstoff speichern kann

(~1 Gew.-% bei 20°C) [192]. Diese gespeicherten Gase stehen dem Bauelement nach der Herstellung intrinsisch für Degradation zur Verfügung, auch wenn natürlich beim thermischen Verdampfen des Aluminiumrückkontaktes durch Vakuumprozess ein Teil der gespeicherten Gase entweichen kann.

Um den Einfluss von Wasser und Sauerstoff, welche im PET-Substrat von Anfang an gespeichert sind, auf die Degradation von Polymerphotovoltaik zu untersuchen, wurden Polymersolarmodule in normaler Architektur mit Aluminium als Kathode, wie sie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben wurden, prozessiert. Als Substratmaterialien wurden PET Folie von ~150 µm Dicke und ca. 1 mm dickes Glas als Referenz verwendet. Als Anode diente in beiden Fällen eine hochleitfähige Variante des PEDOT:PSS, so genanntes PH1000. Um andere Einflüsse auf die Degradation (z.B. durch Licht und Umgebungsluft) der Solarmodule auszuschließen, wurden sie 48 h lang im Dunkeln und im Vakuum ($\sim 1 \times 10^{-5}$ mbar) gealtert. Die Charakterisierung erfolgte direkt nach der Herstellung und direkt nach der Lagerung mittels Bestimmung der IV-Kennlinie unter Beleuchtung und mittels bildgebender Methoden (bildgebende Elektrolumineszenz und Dark Lock-in Thermographie). Die Bauelemente waren nicht versiegelt.

Die Ergebnisse der IV-Charakterisierung unter Beleuchtung für die beiden Module direkt nach der Herstellung und nach 48 h Alterung sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Anfangseffizienz des Moduls auf Glas war deutlich kleiner als die des Moduls auf PET (~0,2% PCE zu ~0,66% PCE), was auf Prozessierungsschwierigkeiten des PH1000 auf dem Glassubstrat zurückzuführen war (Benetzbarkeit), die Ergebnisse dieser Untersuchung aber nicht beeinträchtigt. Nach 48 h Alterung im dunkeln Vakuum zeigte das Modul auf Glassubstrat fast keine Veränderung, wohingegen das Modul auf PET-Folie eine stark ausgeprägte S-Form im dritten und vierten Quadranten angenommen hatte und fast gar keine photovoltaische Aktivität mehr zeigte. Diese ausgeprägte S-förmige Struktur, zusammen mit der Tatsache, dass es bei großer Rückwärtsspannung immer noch möglich war, Strom aus dem Solarmodul zu ziehen (die Ladungsträgergeneration also noch funktioniert), lässt darauf schließen, dass sich eine Ladungsträgerinjektionsbarriere aufgebaut hatte, sehr wahrscheinlich durch Oxidation des Aluminiumrückkontakts [193, 194]. Da im Vakuum kein Wasser und Sauerstoff von außen auf das Polymersolarmodul Einfluss nehmen konnte, wie die Referenzprobe auf Glassubstrat zeigte, kommt nur in Frage, dass die in der PET-Folie gespeicherten Gase für die Degradation verantwortlich waren.

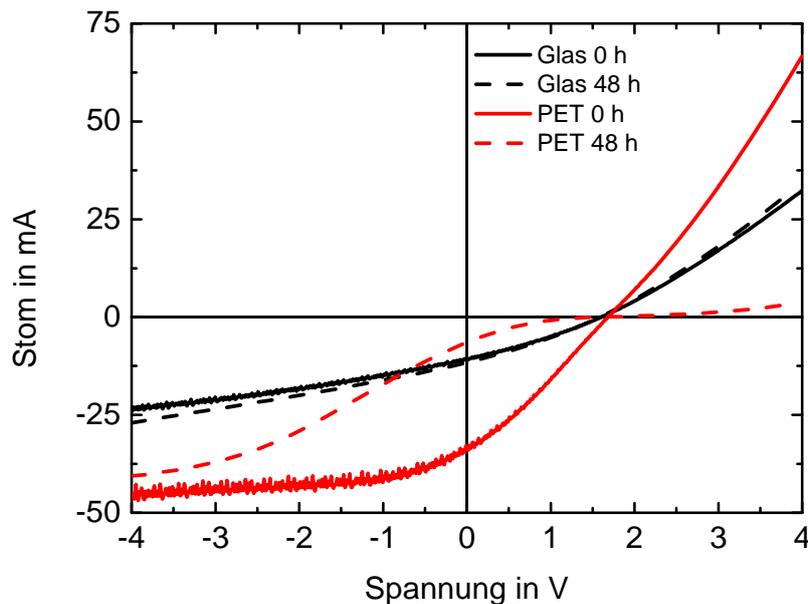


Abbildung 4.3: IV-Kennlinien, aufgenommen unter Beleuchtung, zweier Polymersolarmodule direkt nach der Prozessierung und nach 48 h Lagerung im dunkeln Vakuum. Als Substrat dienten entweder Glas oder PET-Folie. Das Modul auf PET-Folie zeigt eine deutliche Ausbildung einer S-Form nach der Alterung, was auf eine Ladungsträgerinjektionsbarriere hinweist.

Wie in der Literatur mehrfach gezeigt [97, 99, 158], ist die Oxidation eines Metallkontaktes ein flächiges Phänomen. Aus diesem Grund wurden von den beiden Solarmodulen Bilder unter Injektionsbedingung mittels ELI und DLIT vor und nach der Alterung aufgenommen, welche in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 zu sehen sind. Dabei ist zu beachten, dass die Bilder aufgrund fehlender Kalibrierung jeweils untereinander nicht absolut in der Intensität zu vergleichen sind, sondern nur die relative Form der Aufnahmen vergleichbar ist.

Die ELI- und DLIT-Bilder zeigten ein qualitativ gleichwertiges Verhalten. Folgende Beobachtungen können gemacht werden:

- Alle Bilder zeigten an der jeweils rechten Kante jeder Subzelle eines jeden Moduls eine größere Intensität als an der linken Kante. Dieses Verhalten nennt man „current-crowding“ [195-197], was aus dem Englischen soviel wie Stromansammlung bedeutet. Dieses Ungleichgewicht des Stromflusses lässt sich leicht durch die großen Unterschiede in den Flächenwiderständen der Kontakte (Aluminium $\sim 0,1 \text{ } \Omega/\text{sq}$ zu PH1000 $\sim 100 \text{ } \Omega/\text{sq}$ [73]) erklären: der Strom sucht

sich stets den geringsten Widerstand, fließt also weitestgehend im Aluminium anstatt im PH1000.

- Die Probe auf Glas zeigte nur schwache Veränderung nach der Alterung. Es sind lediglich einige schwarze Flecken im ELI zu erkennen, die eine lokale Oxidation der Aluminiumelektrode, wie von Seelandd et al. [97] beschrieben, darstellen. Diese Flecken waren allerdings weitestgehend schon vor der Alterung vorhanden und sind auf die bekannte Oxidation der Aluminiumkathode um Pinholes zurückzuführen [97].
- Das Solarmodul auf PET-Substrat besaß von Anfang an ein deutlich flacheres Stromprofil im Vergleich zur Probe auf Glas, welches nach der Alterung noch weiter abflachte. Lokale Veränderungen (schwarze Flecken) waren kaum zu erkennen.

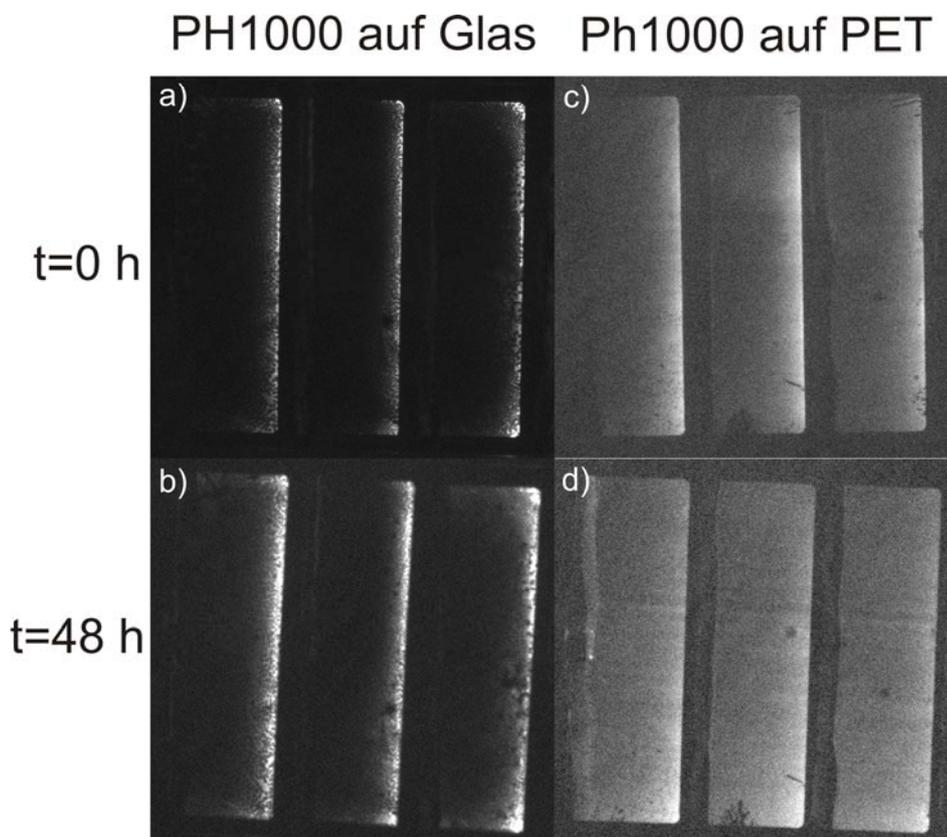


Abbildung 4.4: Elektrolumineszenzaufnahmen der beiden Polymersolarmodule auf Glas- und PET-Substrat, aufgenommen unter Injektionsbedingungen, jeweils direkt nach der Herstellung und nach 48 h Alterung unter dunklem Vakuum.

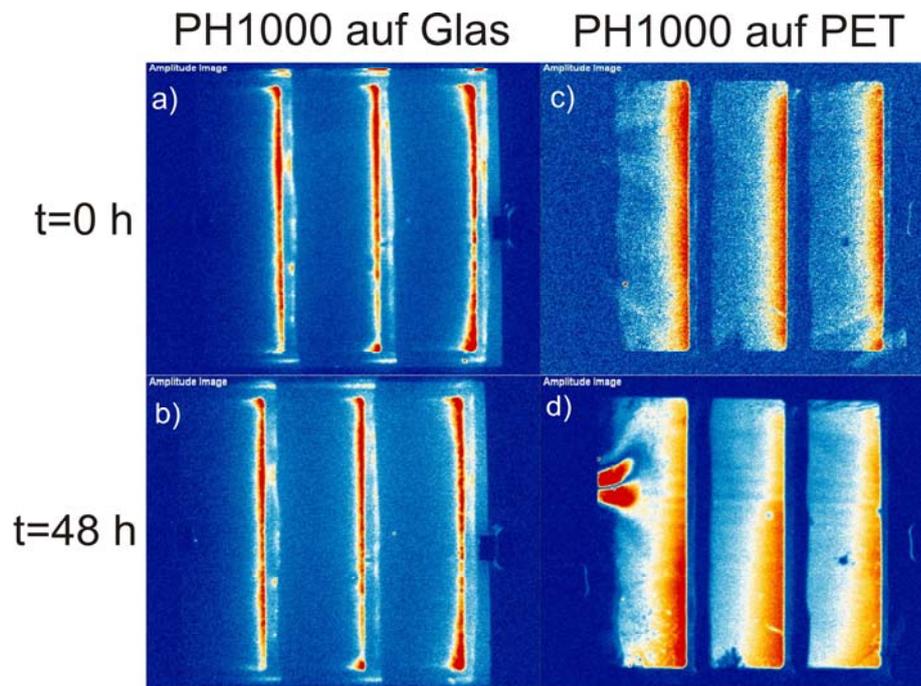


Abbildung 4.5: DLIT-Aufnahmen der beiden Polymersolarmodule auf Glas- und PET-Substrat, aufgenommen unter Injektionsbedingungen, jeweils direkt nach der Herstellung und nach 48 h Alterung unter dunklem Vakuum. Orange und Rot bedeutet hohe Temperatur, Blau und Weiß niedrige Temperatur. Die heftige rote Erscheinung im linken Teil von Bild d ist ein Artefakt aufgrund eines Knickes im Substrat.

Das so genannte „current-crowding“ kann mithilfe des so genannten Mikro-Dioden-Modells (MDM) quantitativ beschrieben werden [198]. Dieses analytische Modell unterteilt einen 1-dimensionalen Schnitt durch eine Solarzelle in eine willkürliche Anzahl von lokalen Dioden. Zusammen mit parasitären Widerständen und den Kontaktwiderständen kann man mit diesem Modell unter Annahme der Proportionalität zwischen injiziertem Strom und abgestrahlter Elektrolumineszenz [198] den Stromfluss unter Injektionsbedingungen in einer Solarzelle berechnen und mit dem Elektrolumineszenzbild verknüpfen. Da die dafür notwendige Kalibrierung für Solarmodule äußerst schwierig ist (u.a. muss die Probenposition in sechs Freiheitsgraden exakt bekannt und reproduzierbar sein, was bei flexiblen Substraten extrem aufwendig ist), wurde für diese Untersuchung ein vereinfachtes, qualitatives MDM verwendet. Dieses vereinfachte Modell bezieht ausschließlich die Flächenwiderstände der Kontakte, das lokale Diodenverhalten sowie einen seriellen Widerstand R_s ein, welcher den Kontaktwiderstand zwischen Aktivschicht und

stromabführenden Kontakten darstellt. In Abbildung 4.6 ist eine schematische Skizze des Ersatzschaltbildes, welches im MDM zum tragen kommt, gezeigt.

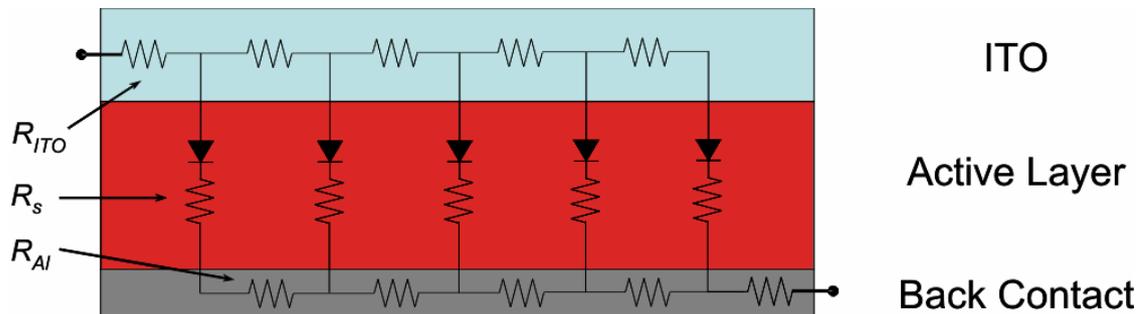


Abbildung 4.6: Vereinfachtes Mikro-Dioden-Modell mit den Flächenwiderständen der Kontakte und einer Diode sowie eines Serienwiderstandes für die Aktivschicht.

Quelle: [198]

Mithilfe der Kirchhoffschen Regeln lässt sich dieses Ersatzschaltbild lösen und für verschiedene Situationen simulieren. In Abbildung 4.7 ist das Ergebnis einer solchen Simulation für drei verschiedene Verhältnisse von Serienwiderstand zu Anodenflächenwiderstand und für verschiedene Kathodenflächenwiderstände gezeigt. Unter der Randbedingung, dass der ITO-Flächenwiderstand groß ist, entspricht ein Verhältnis von 0,01 einer gut funktionierenden Solarzelle, während ein Verhältnis von 1 eine starke Injektionsbarriere impliziert. Zudem wurden drei verschiedene Kathodenflächenwiderstände als Parameter berücksichtigt: 0,16 Ω/sq (durchgezogene Linien), 1,6 Ω/sq (gestrichelte Linien) und 16 Ω/sq (gepunktete Linien). Wenn der Kathodenflächenwiderstand in den bereich des Anodenflächenwiderstands kommt und (gepunktete Linien) verändert sich das Profil zu einer „U-Form“, das current-crowding verteilt sich also symmetrisch um die Solarzellmitte.

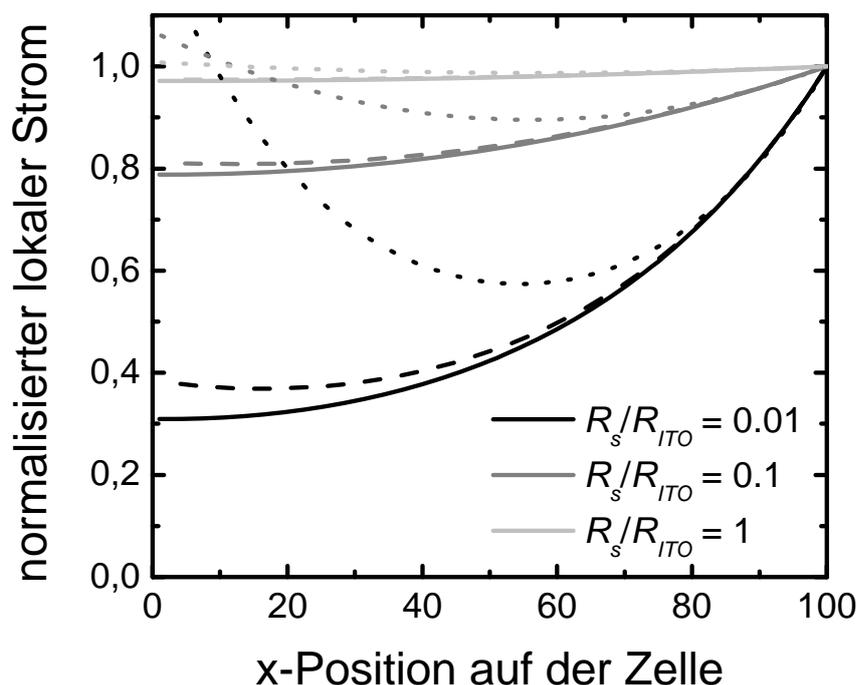


Abbildung 4.7: Schar mittels MDM simulierter Stromprofile über die Solarzelllänge. Diese Profile und damit das gemessene Elektrolumineszenzprofil hängen stark vom Verhältnis Serienwiderstand zu Anodenflächenwiderstand (R_s/R_{ITO}) ab.

In Abbildung 4.8 sind die experimentell erhaltenen Ergebnisse dargestellt: jeweils ein Schnitt durch die ELI-Bilder für eine Subzelle beider Solarmodule, jeweils vor und nach der Alterung. Aus dem Vergleich von Simulation (Abbildung 4.7) und Experiment (Abbildung 4.8) lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Bei keinem der beiden Solarmodule war nach der Alterung der Flächenwiderstand des Aluminiums gestiegen, da sich in keinem Fall ein „U-Profil“ wie in der Simulation ausgebildet hat. Ein solches U-förmiges Profil würde sich nur ausbilden, wenn die Flächenwiderstände beider Elektroden ungefähr gleich wären.
- Das Modul auf Glassubstrat zeigte vor und nach der Alterung fast ein identisches ELI-Profil, was bedeutet, dass sich keiner der in die Simulation einbezogenen Widerstände geändert hatte und somit keine Degradation stattfand, was sich auch in den IV-Kennlinien (vgl. Abbildung 4.3) widerspiegelte.

- Das ELI-Profil des Moduls auf PET-Substrat wurde nach der Alterung deutlich flacher, was nur durch einen Anstieg des Serienwiderstands zwischen den Elektroden zu erklären ist. Dies wiederum kann nur durch eine Oxidation des Aluminiumkontakts an der Grenzfläche zur Aktivschicht plausibel gemacht werden, wenn man davon ausgeht, dass der Flächenwiderstand des Aluminiumkontakts konstant blieb. Diese Aluminiumoxidbildung fand auf der kompletten Zellfläche gleichzeitig statt und „behinderte“ damit lokale Aluminiumoxidation durch z.B. von außen durch das Aluminium eindringendes Wasser und Sauerstoff.

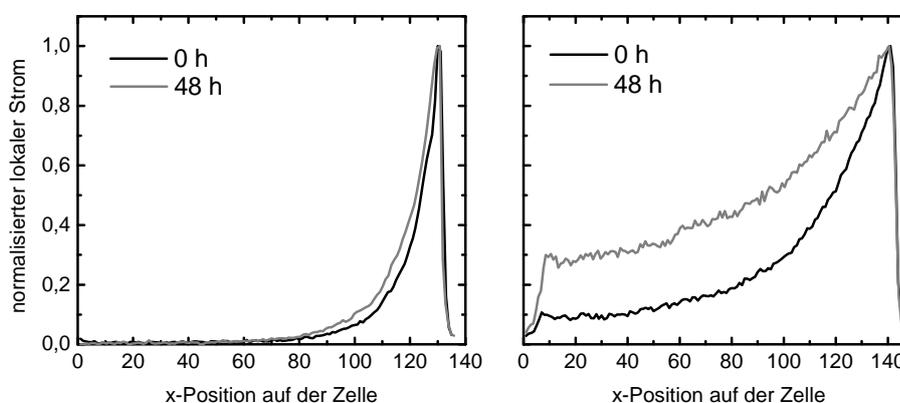


Abbildung 4.8: Stromprofile für je eine Subzelle des Moduls auf Glas (links) und des Moduls auf PET (rechts), vor und nach der Alterung.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass das Substrat einer Polymersolarzelle ein großes Reservoir für Wasser und Sauerstoff darstellt. Diese Gase lassen das als Kontakt verwendete Aluminium schnell auf ganzer Fläche oxidieren, welches eine Injektionsbarriere für die Elektronen darstellt und somit zum vollständigen Versagen der Diode im vierten Quadranten der IV-Kennlinie führt. Dies äußert sich in einer Gegendiode („S-Form“) in der I-V-Kennlinie.

4.3 Anodendegradation

In den vorangegangenen Abschnitten wurde ausschließlich die Kathode als Ursache für Solarzellendegradation aufgrund von Elektrodendegradation identifiziert. In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, welche Arten der Anodendegradation unter anderem auftreten können. Aus der Literatur ist bekannt, dass aus der PEDOT:PSS-

Schicht, welche häufig als Anode verwendet wird, unter hohen Temperaturen von über 80°C Wasser desorbieren kann [20, 58, 109, 110, 112]. Das Wasser stammt dabei von der Prozessierung, da das PEDOT:PSS zumeist aus einer wässrigen Dispersion aufgebracht wird. Das nun freie Wasser innerhalb der Probe kann leicht zur Oxidation der Kathode führen und so die Solarzelleffizienz stark verringern. Dieser ganze Prozess ist allerdings streng genommen keine Anodendegradation, sondern nur eine durch sie induzierte.

Um echte Anodendegradation zu studieren, wurden Polymersolarzellproben von externen Forschungseinrichtungen untersucht, zum einen Proben vom „imec“ aus Leuven in Belgien und zum anderen Proben vom „National Renewable Energy Laboratory“ (NREL) aus Golden in Colorado. Beide Probenarten haben gemeinsam, dass sie inverse Polymersolarzellen sind.

Die Proben wurden im Labor unter Beleuchtung für mehrere hundert Stunden gealtert. Dabei kam allerdings eine andere Beleuchtung als in den vorangegangenen Abschnitten zum Einsatz. Sie hatte einen deutlich höheren UV-Licht Anteil und erzeugte außerdem sehr viel mehr Strahlungshitze und somit Proben temperaturen von über 80°C. Vor der Alterung, zwischendrin und nach der Alterung wurden manuell die IV-Kennlinien unter Beleuchtung eines Klasse A Solarsimulators gemessen sowie bildgebende Methoden zur Untersuchung verwendet. Dabei kamen Lock-in Thermographie, bildgebende Elektro- und Photolumineszenz sowie lichtinduzierte Kurzschlussstrommessung zum Einsatz.

Die unversiegelten Polymersolarzellproben vom NREL nutzen P3HT:PCBM als Aktivschicht, Zinkoxid/ITO als Kathode und PEDOT:PSS/Silber/Aluminium als Anode. Der schematische Aufbau dieser Proben ist in Abbildung 4.11a dargestellt. Die manuelle IV-Messungen, welche in Abbildung 4.9 graphisch dargestellt sind, ergaben, dass die Proben nach nur ~200 h Alterung keinerlei photovoltaische Aktivität mehr zeigten, sondern lediglich einem Ohmschen Widerstand entsprachen. Lock-in Thermographie-Aufnahmen unter Vorwärts- und Rückwärtsspannung zu den Zeitpunkten der manuellen IV-Messungen sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Mit Hilfe dieser kann die rapide Degradation der Proben erklärt werden: überall auf der Probe, aber vor allem in der Nähe des Probenrandes, bildeten sich während der Alterung Kurzschlüsse aus. Diese sind an den stark rot leuchtenden Gebieten der DLIT-Aufnahmen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung zu erkennen. Sehr wahrscheinlich

stammten diese Kurzschlüsse von durch die Probe diffundierendem Silber, wie es bereits in Abschnitt 4.5 vorkam. Die hohe Probertemperatur von über 80°C hat diesen Prozess sicherlich beschleunigt. Die Frage, warum diese Kurzschlüsse gehäuft am Probenrand und sonst nur an wenigen Stellen auftraten, kann folgendermaßen beantwortet werden. Von diesen Proben ist bekannt, dass das Silber an der Grenzfläche zum PEDOT:PSS hin oxidiert, allerdings nur unter Gegenwart von Sauerstoff [112, 199]. Da die Metallelektrode eine gewisse Versiegelung gegen Sauerstoff darstellt, kann dieser nur von der Seite und durch Löcher in der Elektrode in die Probe eindringen und das Silber nur dort oxidieren. An den Rändern der Silberoxidbereiche herrscht eine geringe Feldüberhöhung und somit mehr Stromfluss, durch das das Silber dort besonders durch die Probe getrieben wird. Diese Art der Degradation ist also eine Art der Elektromigration [112]. Sie ist schematisch in Abbildung 4.11b skizziert.

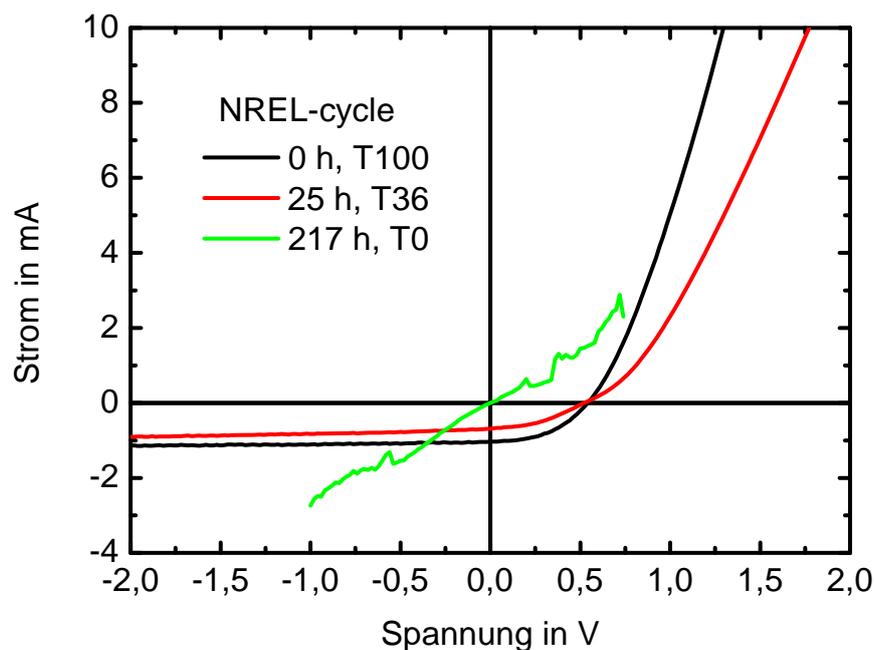


Abbildung 4.9: IV-Kennlinien unter Beleuchtung vor (T100), während (T50) und nach (T0) der Alterung. Am Ende der Alterung zeigte die IV-Kennlinie einen reinen Ohmschen Widerstand.

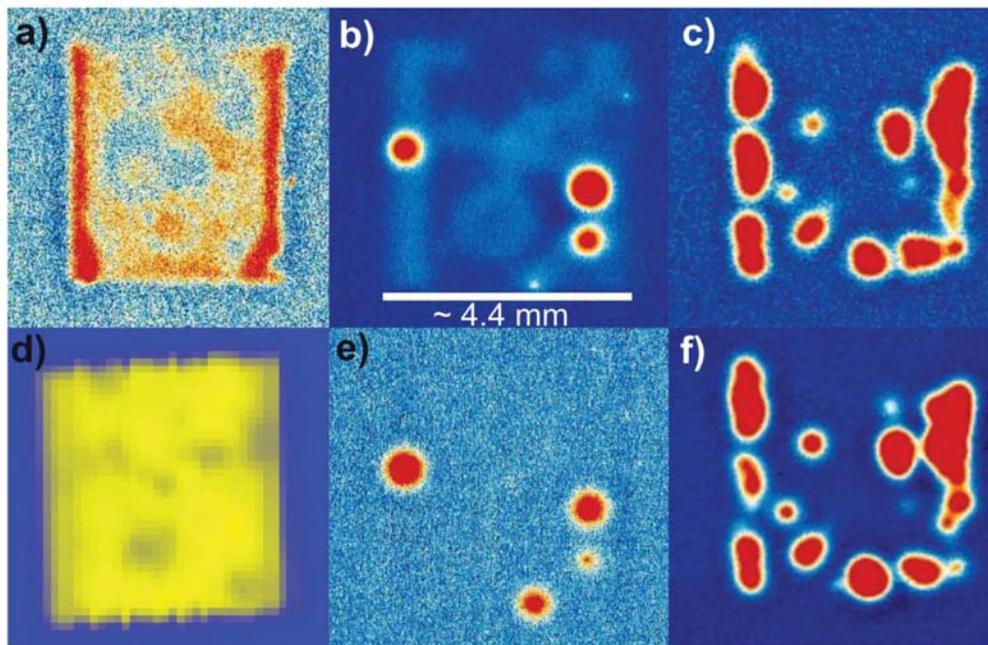


Abbildung 4.10: DLIT-Aufnahmen in Vorwärtsrichtung (a, b und c) und in Rückwärtsrichtung (e und f) am vor (a), während (b und e) und nach (c und f) der Alterung. Die Probe leidet eindeutig unter massiven Kurzschlüssen.

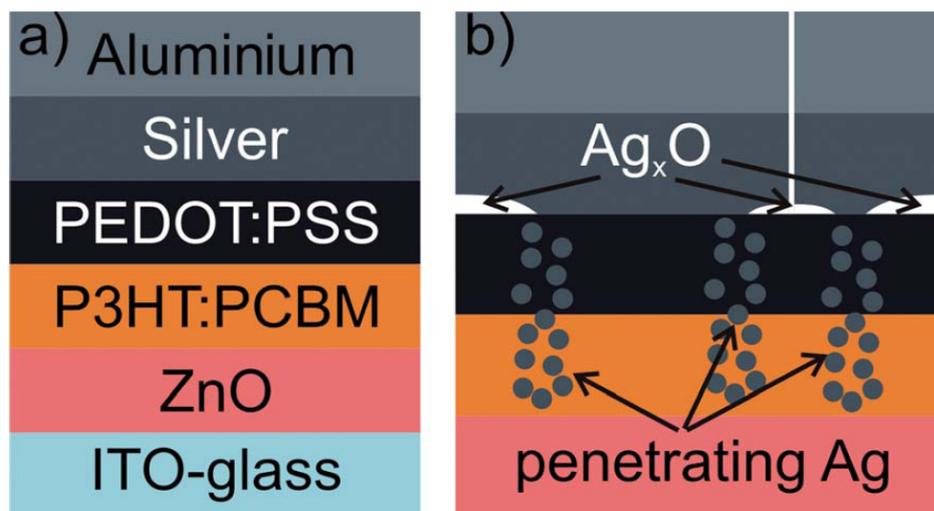


Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau der untersuchten NREL-Proben (a) und Skizze des erkannten Degradationsprozesses (b): Das Silber oxidiert an den Rändern und um Pinholes und diffundiert an den Rändern der oxidierten Bereiche durch die Probe hindurch bis zur Kathode und schließt die Zelle damit kurz.

Die unversiegelten Polymersolarzellproben vom imec hatten einen sehr ähnlichen inversen Aufbau wie die Proben vom NREL. Der einzige Unterschied war das

verwendete Lochtransportmaterial. Anstelle des PEDOT:PSS im Falle von NREL wurde Molybdänoxid verwendet. Der schematische Aufbau dieser Proben ist in Abbildung 4.16a gezeigt. Die manuell gemessenen IV-Kennlinien unter Beleuchtung vor, während und nach der Alterung sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Für diese speziellen Proben mussten alle verfügbaren bildgebenden Methoden angewendet werden, um den Degradationsmechanismus zu identifizieren. Die Bilder aller Methoden wurden zusammen mit den manuellen IV-Kennlinien vor, während und nach der Alterung gemacht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 4.13 (ELI und DLIT), Abbildung 4.14 (PLI), Abbildung 4.15 (LBIC) gezeigt.

Die bildgebende Elektrolumineszenz und Lock-in Thermographie vor der Alterung zeigte bereits erhebliche Oxidation und Delamination an den Rändern der Zelle sowie an einigen Stellen auf der Zellfläche. Dies kann durch die Bildung von Silberoxid an der Grenzfläche zum Molybdänoxid erklärt werden, da zwischen der Präparation der Proben und der Beginn der Alterung ca. 1 Monat lag, bei diesen unversiegelten Proben Sauerstoff sehr leicht von der Seite und durch Pinholes in die Probe gelangt und die Bildung von Silberoxid an dieser Stelle mit TOF-SIMS-Messungen an dieser Art Proben in der Literatur nachgewiesen wurde [199]. Trotzdem wurde die zu diesem Zeitpunkt gehörende IV-Kennlinie formal als „T100“ gesetzt. Nach ~ 23 h Alterung der Probe unter Beleuchtung war ihre Effizienz auf ca. 30% der Ausgangseffizienz abgefallen, was sich allerdings auch nach ~618 h Alterung nicht weiter änderte. Die Degradation zeigte sich in beiden Fällen vor allem im Absinken des Kurzschlussstromes, während Füllfaktor und offene Klemmspannung nur wenig abnahmen. Nach 618 h Alterung konnte zusätzlich ein leichter S-Knick in der IV-Kennlinie im ersten Quadranten beobachtet werden.

Nach 23 h Alterung wandelte sich das Erscheinungsbild der ELI- und DLIT-Bilder allerdings drastisch: Am Rand der Zelle und um Pinholes war eine Elektrolumineszenz zu beobachten, während in der Mitte der Zelle fast kein Signal mehr zu messen war. Im Gegensatz dazu konnte im DLIT in der Mitte der Probe ein Signal gemessen werden, während am Rand fast kein Strom mehr geflossen war. Diese Beobachtung kann nur damit erklärt werden, dass sich die Austrittsarbeit einer Elektrode lokal veränderte, sodass in der Mitte der Probe nur noch eine Art der Ladungsträger transportiert wurde: es fand keine Rekombination mehr statt, sodass auch keine Elektrolumineszenz mehr gemessen werden konnte, aber der Stromfluss wurde trotzdem mittels DLIT wahrgenommen.

Nach 618 h Alterung wandelte sich das Erscheinungsbild der ELI- und DLIT-Aufnahmen erneut: in beiden Fällen konnte nur noch am äußersten Rand der Probe und ganz in der Nähe von schon vorhandenen Pinholes ein schwaches Signal festgestellt werden. Zu diesem Zeitpunkt musste also fast jegliche Ladungsträgerinjektion unterbunden worden sein.

Zu alledem zeigten die PLI- und LBIC-Aufnahmen für das gesamte Experiment fast keine Degradation der aktiven Schicht: lediglich an den Stellen von Pinholes sind dunklere Stellen, sicherlich aufgrund von Photooxidation, zu erkennen. Da zusätzlich im LBIC für die gesamte Dauer des Experiments ein fast homogenes Signal gemessen wurde, mit der Ausnahme von Pinholes und den Zellrändern, ist zu schlussfolgern, dass die Probe weder ihre Fähigkeit freie Ladungsträger zu generieren noch sie zu extrahieren, verloren hatte, sondern in dieser Funktion lediglich eingeschränkt war. Dies erklärt die immer noch passable Effizienz von 30% der Ausgangseffizienz nach 618 h Alterung.

Um die eben gemachten Beobachtungen und Schlussfolgerungen der Degradation dieser Proben materialphysikalisch zu beschreiben, ist folgendes mehrstufiges Modell entwickelt worden, welches graphisch in Abbildung 4.16b, c und d verdeutlicht ist:

1. Zunächst entstand an den Rändern der Zelle und um Pinholes an der Grenzfläche Silber /Molybdänoxid eine dünne Schicht Silberoxid. Diese begrenzte an diesen Stellen die Ladungsträgerinjektion, da ihr Widerstand gegenüber reinem Silber erhöht war.
2. Nach Beginn der Alterung unter Beleuchtung, was mit deutlich erhöhter Temperatur einherging, verringerte sich die Austrittsarbeit der Molybdänoxid-Anode aufgrund von hinein diffundierendem Silber. Dies geschah nur an den Stellen, an denen zuvor kein Silberoxid die Schichten trennte. Dieser Prozess konnte an diesen Proben durch TOF-SIMS-Messungen bestätigt werden [199]. Durch die lokale Verringerung der Austrittsarbeit konnten nun nur noch Elektronen durch die Aktivschicht transportiert werden aber keine Löcher mehr injiziert werden. An den Stellen, an denen Silberoxid diesen Prozess verhinderte, konnten noch Löcher injiziert werden, wenn auch nicht sehr effizient.
3. Nach weiterem Fortschreiten der Alterung oxidierte das Silber an der Grenzfläche zum Molybdänoxid auf der gesamten Solarzellfläche, sodass die Ladungsträgerinjektion überall durch diese Oxidschicht begrenzt wurde. Ein

flächlich blockierender Kontakt bildete sich aus. Lediglich am äußersten Probenrand und direkt um Pinholes konnten durch Feldüberhöhung noch Ladungsträger injiziert werden. Die flächige Ladungsträgerextraktion hingegen war zwar dadurch gehemmt, aber zu keinem Zeitpunkt komplett verhindert.

Dieses Modell kann zwar die gemachten Beobachtungen erklären, stellt aber nur eine mögliche Erklärung dar. In der Literatur wird ein weiterer Degradationspfad für diese Art Proben diskutiert, welcher die chemische Veränderung der Zinkoxidkathode als Ursache der Degradation sieht [200]. Allerdings beruhen diese Schlussfolgerungen auf lokalen EQE-Messungen und sind nicht in der Lage die hier vorgestellten lateral ausgeprägten Degradationsprozesse zu erklären.

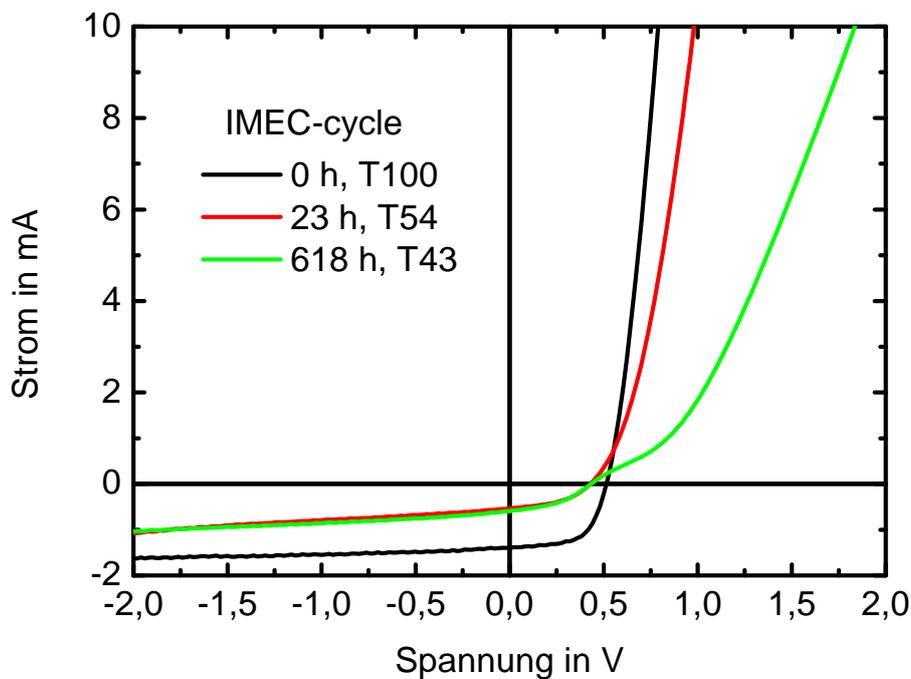


Abbildung 4.12: IV-Kennlinien unter Beleuchtung vor (T100), während (T30) und nach (T30) der Alterung. Am Ende der Alterung zeigte die IV-Kennlinie einen schwachen S-Knick im ersten Quadranten.

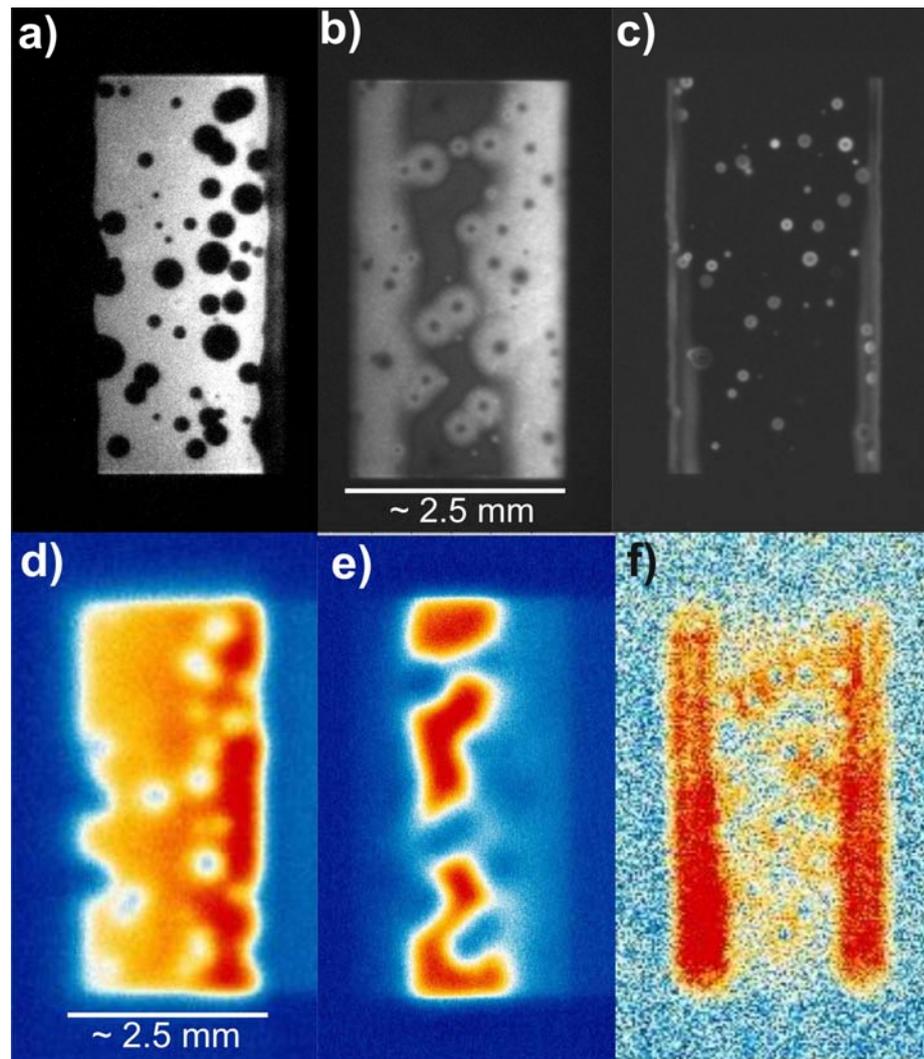


Abbildung 4.13: ELI- (oben) und DLIT-Aufnahmen (unten) unter Injektionsbedingungen für die imec-Probe vor (a und d), während (b und e) und nach (c und f) der Alterung. Das Erscheinungsbild der drei Aufnahmen ändert sich grundlegend und ist nur durch eine Modifikation der Austrittsarbeit der Anode zu erklären.

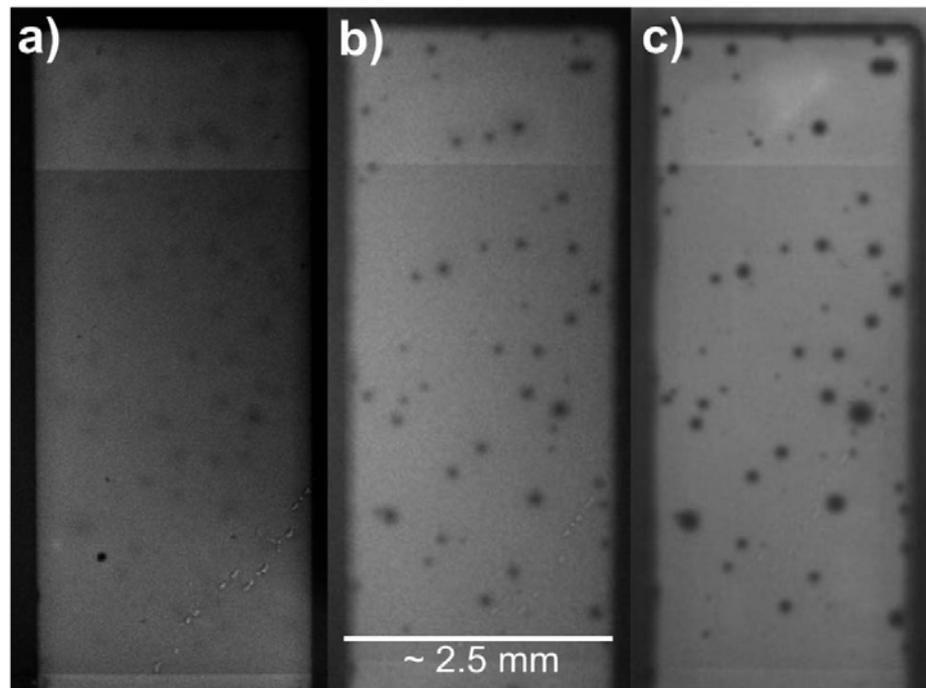


Abbildung 4.14: PLI-Aufnahmen für die imec-Probe vor (a), während (b) und nach (c) der Alterung. Die Aktivschicht erleidet kaum eine Degradation. Nur am Probenrand und um Pinholes sind dunkle Bereiche, vermutlich durch Photooxidation, zu erkennen.

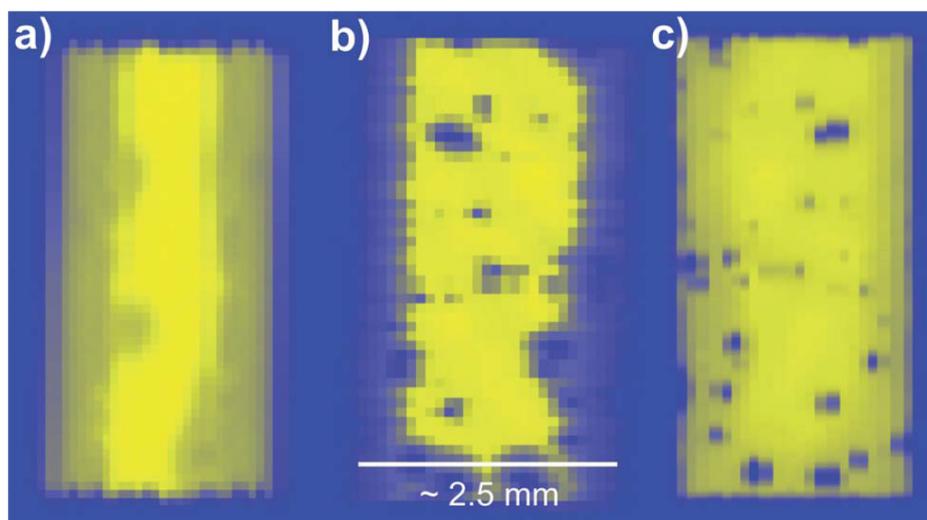


Abbildung 4.15: LBIC-Aufnahmen für die imec-Probe vor (a), während (b) und nach (c) der Alterung. Außer am Probenrand und um Pinholes (siehe PLI) funktioniert die Ladungsträgergeneration während des gesamten Experiments gut. Diese Aufnahmen wurden an der Danmarks Tekniske Universitet in Roskilde, Dänemark aufgenommen.

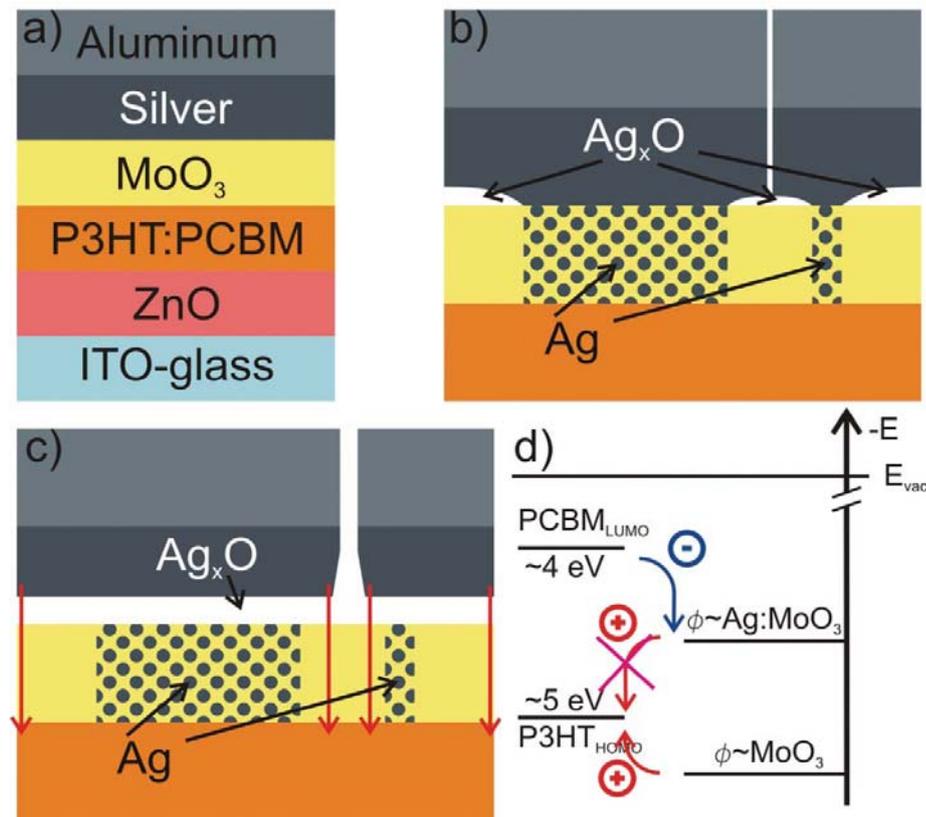


Abbildung 4.16: Schematischer Aufbau der untersuchten imec-Proben (a) und Skizze des vermuteten Degradationsprozesses (b, c und d): Das Silber oxidiert zunächst an den Rändern und um Pinholes und diffundiert an den anderen Bereichen in die Molybdänoxidschicht hinein, was deren Austrittsarbeit ändert. Damit ist an diesen Stellen keine Injektion von Löchern in das P3HT mehr möglich aber eine Extraktion von Elektronen aus dem PCBM; das Bauelement kann nur noch Elektronen transportieren. Schließlich überzieht eine Silberoxidschicht flächig das ganze Bauelement und blockiert es damit teilweise.

Zusammengefasst ist festzustellen, dass die Anode in invers aufgebauten Polymersolarzellen keinesfalls intrinsisch stabiler ist als die Aluminiumkathode bei normal aufgebauten Zellen, obwohl keinerlei Metalle mit niedriger Austrittsarbeit Verwendung fanden.

4.4 Metalloxidzwischen-schicht

In den ersten beiden Ergebnisabschnitten wurde gezeigt, dass die Aluminiumkathode sowohl in versiegelten als auch in unversiegelten Polymersolarzellen bzw. –Modulen sehr anfällig für Oxidation ist, was in der Konsequenz zu einer drastischen Degradation

der Solarzelle aufgrund eines stark steigenden Serienwiderstandes führt. Eine Modifikation dieses Kontaktes stellt also ein großes Verbesserungspotential hinsichtlich der Stabilität der Polymersolarzellen dar. Die Verwendung einer sehr dünnen Metalloxidschicht liegt dabei nahe, da eine solche sehr oxidationsstabil ist und gleichzeitig ihr Ladungsträgertransportniveau durch geeignete Materialwahl an die Erfordernisse angepasst werden kann. Beispiele für verwendete Materialien sind Titanoxid und Zinkoxid [63, 65].

In der Literatur konnte bereits mehrfach gezeigt werden, dass eine sehr dünne Titanoxidschicht zwischen photoaktiver Schicht und Aluminiumelektrode positiv auf die Lebensdauer von Polymersolarzellen auf Basis von P3HT:PCBM wirkt [18, 201, 202]. Eine genaue Beschreibung, warum das Titanoxid der Lebensdauer der Proben zuträglich war, fehlte allerdings in diesen Berichten. Es wurde lediglich vermutet, dass die Oxidation der darüber liegenden Aluminiumelektrode gehemmt ist. In diesem Abschnitt soll der Einfluss einer Titanoxidzwichenschicht auf die Degradation von Polymersolarzellen mittels automatisierter Lebensdauerermessungen und bildgebenden Methoden genauer untersucht werden. Der Aufbau der Proben entsprach dabei dem in Abbildung 2.2, allerdings ohne Versiegelung. Als photoaktives Materialgemisch wurde PCDTBT:PC₇₀BM anstatt P3HT:PCBM verwendet, da es aufgrund höherer Solarzelleffizienz und größerer intrinsischer Stabilität ein deutlich höheres Anwendungspotential als P3HT hat und gerade zusammen mit einer Titanoxidschicht als Elektronentransportschicht sehr gut funktioniert [160].

Es wurden unversiegelte Polymersolarzellen auf Glassubstrat nach dem oben beschriebenen Aufbau hergestellt, zum einen mit reinem Aluminium und zum anderen mit Titanoxid/Aluminium Doppelschicht als Kathode. Die photovoltaischen Parameter, welche direkt nach der Prozessierung bestimmt wurden, sind in Tabelle 2 dargestellt. Es fällt auf, dass alle photovoltaischen Parameter für die Probe mit Titanoxid größer waren, als ohne. Dies liegt laut Park et al. an der deutlich niedrigeren Austrittsarbeit von Titanoxid im Vergleich zu Aluminium, welches somit einen elektrischen Kontakt mit besserer Energieanpassung zum PCDTBT herstellen kann [160]. Dies äußert sich vor allem in der höheren offenen Klemmspannung und im höheren Füllfaktor für Proben mit Titanoxid.

Tabelle 2: Photovoltaische Parameter nach der Prozessierung zweier Polymersolarzellen auf PCDTBT:PC₇₀BM-Basis, zum einen mit reinem Aluminium und zum anderen mit Titanoxid/Aluminium als Kathode.

Kathodenmaterial	J _{SC} in mA/cm ²	U _{OC} in mV	FF in %	PCE in %
Al	8.55	765	40.6	2.65
TiO _x /Al	9.72	882	57.8	4.95

Die Proben wurden danach für etwa 1100 h einer automatisierten Lebensdaueremessung unter Beleuchtung unterzogen. Die Testbedingungen entsprachen dabei „ISOS-L-1“ [148]. Die Lichtintensität entsprach in etwa 0,7 Sonnen bis 1 Sonne, die Probentemperatur lag unregelmäßig bei ca. 40°C bis 50°C, die Luftfeuchte war unbekannt, aber im Gleichgewicht mit der umgebenden Raumluft. Das Lichtspektrum ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Das Ergebnis dieser Untersuchung, die normalisierten Solarzelleffizienzen über der Alterungsdauer, ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

Die Lebensdaueruntersuchung ergab, dass die Probe mit reinem Aluminiumkontakt bereits nach ~1 Tag ihre photovoltaische Funktion komplett eingebüßt hatte, nachdem die Effizienz sehr schnell exponentiell abgefallen war. Dies war sogar schlechter als es für Proben mit P3HT:PCBM als photoaktive Schicht beobachtet wurde, siehe z.B. [18, 97, 201, 202]. Die Probe mit Titanoxid als Zwischenschicht zeigte auch nach über 1000 h Alterung noch eine Effizienz von ca. 30% des Ausgangswertes, was eine extreme Verbesserung gegenüber der Probe ohne Titanoxid darstellt. Allerdings zeigte auch in diesem Fall die Solarzelleffizienz einen exponentiellen Abfall über der Zeit. Dieser folgte maßgeblich dem exponentiellen Abfall des Füllfaktors. Nach Peters et al. ist ein solches exponentiell abklingendes Verhalten durch eine Photooxidation des PCDTBT oder Reaktionen mit katalytisch wirkenden Syntheseresten zu erklären [149]. Diese erzeugen Trapzustände und verringern dadurch die Ladungsträgermobilität der Löcher erheblich. Da die Proben nicht versiegelt waren, konnte Sauerstoff ungehindert über die Seiten in die ganze Solarzelle eindringen. Zusammen mit der ständigen Beleuchtung, welche auch einen hohen UV-Anteil hatte, war eine starke Photooxidation also zu erwarten.

Die Frage, ob die Kathode der Probe mit Titanoxid als Zwischenschicht auch in Mitleidenschaft gezogen wurde, wurde mit Hilfe von bildgebender Elektrolumineszenz und Lock-in Thermographie untersucht. In Abbildung 4.18 sind zwei Aufnahmen der

beiden Messmethoden der Probe mit Titanoxid als Zwischenschicht nach Ende der Alterung jeweils unter Vorwärtsspannung abgebildet. An dem relativ schwach ausgeprägtem Signalverlauf entlang der Solarzelle ist zu erkennen, dass die Probe zwar eine deutlich eingeschränkte Emission abgab, aber insgesamt funktionierte sie noch nach über 1000 h Alterung. Es sind lediglich einige wenige dunkle Flecken in der bildgebenden Elektrolumineszenz zu sehen, die auf lokale Oxidation der Aluminiumelektrode hinweisen. Die insgesamt reduzierte Emission stammte von der stark eingeschränkten Funktion der photoaktiven Schicht. Die Probe mit reinem Aluminium zeigte im Gegensatz dazu keinerlei Signal mehr.

Zusammengefasst lässt sich also festhalten, dass eine Titanoxidschicht zwischen photoaktiver Schicht und Aluminiumkathode die Stabilität einer unversiegelten Polymersolarzelle deutlich steigern kann, da sie die Oxidation des Aluminiums zeitlich stark verzögert. Ein Eindringen von Sauerstoff und Wasser in die photoaktive Schicht vermag sie allerdings aufgrund ihrer sehr geringen Dicke nicht zu verhindern, obwohl sie diese flächig nach außen hin bedeckt.

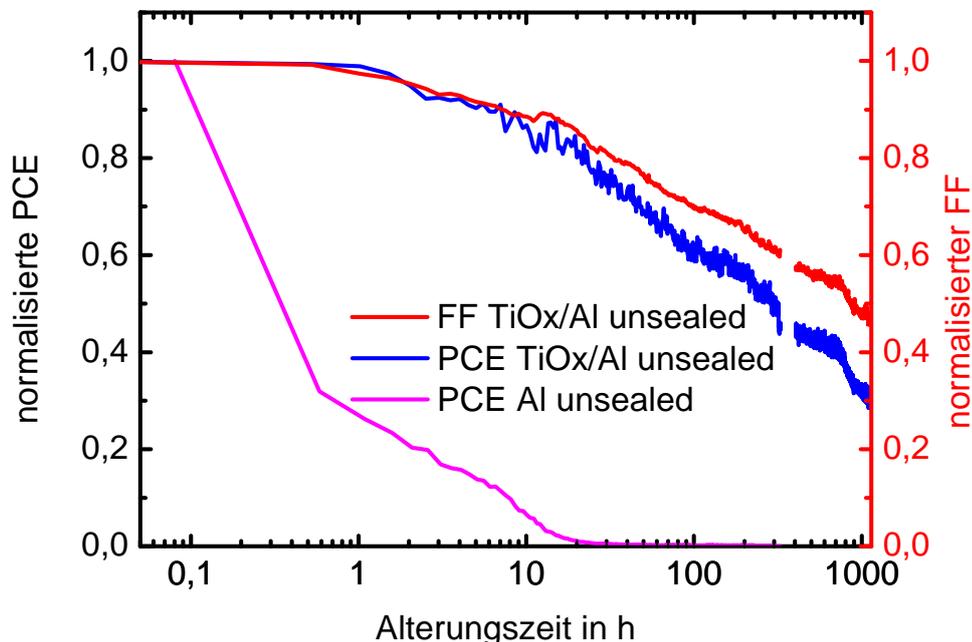


Abbildung 4.17: Normalisierte Solarzelleffizienzen bzw. Füllfaktor über der Alterungsdauer für zwei unversiegelte PCDTBT:PC₇₀BM-Polymersolarzellen. Eine Probe wurde mit reinem Aluminium als Kathode beschichtet, die zweite hatte zusätzlich eine Titanoxidzwischenschicht. Die Proben wurden unter einer Metaldampflampe bei ca. 1 Sonne Intensität gealtert.

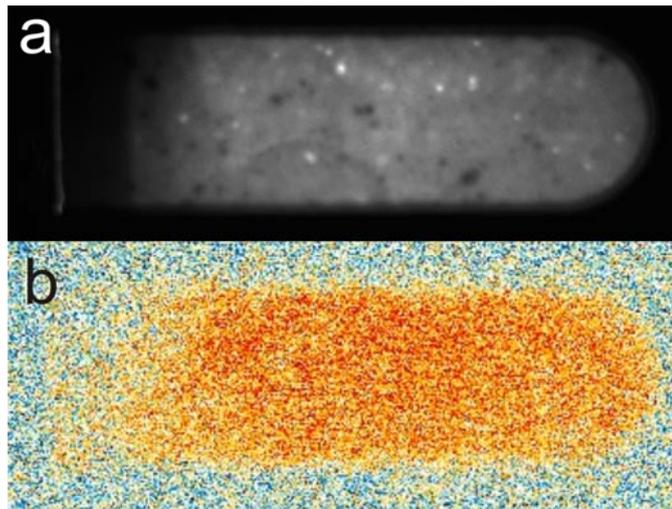


Abbildung 4.18: ELI- (a) und DLIT- (b) Aufnahmen unter Vorwärtsspannung einer PCDTBT:PC₇₀BM-Polymersolarzelle mit Titanoxid/Aluminium-Kathode nach ca. 1100 h Alterung unter ~1 Sonne Licht. Die Aufnahmen sind etwas unscharf, zeigen aber neben allgemeiner Funktionalität der gesamten Solarzelle (ELI und DLIT) auch einige wenige schwarze Flecken aufgrund von Oxidation (nur ELI).

4.5 Versiegelung gegen Einflüsse von Außen und Variation des Kontaktmetalls

Eine Metalloxidzwischen-schicht ist, wie eben dargelegt, in der Lage eine Kathode mit oxidationsempfindlichem Material in einem gewissen Maße vor Alterung durch Sauerstoff und Wasser zu schützen. Allerdings konnte der genaue Einfluss dieser Schicht auf die Alterung der Kathode mittels bildgebender Methoden nicht genau bestimmt werden, da die Aktivschicht diesen reaktiven Spezies weiterhin fast schutzlos ausgeliefert war und somit schnell degradierte, was eine Trennung zwischen Aktivschichtdegradation und Kontaktdegradation schwierig machte. Daher sollen in diesem Abschnitt Glas-Glas versiegelte Solarzellen untersucht werden, um die Aktivschichtdegradation durch Sauerstoff und Wasser weitestgehend auszuschließen. Des Weiteren können aufgrund der Eigenschaften des Titanoxids als Elektronentransportschicht auch Metalle mit größerer Austrittsarbeit und damit höherer intrinsischer Stabilität anstatt des Aluminium verwendet werden, was ebenfalls untersucht werden soll.

Als Basis für diese Experimente dienten wiederum Polymersolarzellen mit dem Aufbau nach Abbildung 2.2 mit PCDTBT:PC₇₀BM als Aktivschicht und einer Versiegelung aus Glas, verklebt mit temperaturhärtendem Epoxidharzkleber. Als Kathodenmaterial wurden reines Aluminium, Titanoxid/Aluminium und Titanoxid/Silber verwendet.

In Tabelle 3 sind die photovoltaischen Parameter aufgelistet, welche direkt nach der Prozessierung bestimmt wurden. Wie im vorherigen Abschnitt zeigte die Probe mit reinem Aluminium als Kathode schon zu Beginn deutlich niedrigere Werte als die Probe mit Titanoxidzwischenschicht. Für die Probe, bei Titanoxid/Silber anstatt Titanoxid/Aluminium verwendet wurde, blieben die Parameter unverändert, obwohl das Silber eine deutlich höhere Austrittsarbeit als das Aluminium hat. Dies zeugt von den guten Eigenschaften des Titanoxids als Elektronentransportschicht.

Tabelle 3: Photovoltaische Parameter direkt nach der Prozessierung von versiegelten Polymersolarzellen auf PCDTBT:PC₇₀BM-Basis mit verschiedenen Materialien als Kathode.

Kathodenmaterial	J _{SC} in mA/cm ²	U _{OC} in mV	FF in %	PCE in %
Al	9.00	793	48.6	3.46
TiO _x /Al	9.86	890	58.1	5.10
TiO _x /Ag	9.90	877	58.7	5.09

Die Proben wurden wie im vorherigen Abschnitt für ca. 1100 h unter Beleuchtung von ca. 1 Sonne Intensität im Labor gealtert und ständig ihre IV-Kennlinien gemessen, um so ihre Stabilität zu bestimmen. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 4.19 gezeigt: Die normalisierte Solarzelleffizienz, die normalisierte Kurzschlussstromdichte, die offene Klemmspannung und der Füllfaktor der Proben sind über der Alterungszeit dargestellt. Aus diesen Graphen lassen sich folgende Beobachtungen machen bzw. Schlussfolgerungen ziehen:

- Alle Proben zeigten zu Beginn des Experiments einen exponentiellen Abfall in ihrer Solarzelleffizienz. Dieser dauerte probenunabhängig jeweils rund 150 h. Dieser „Burn-in“ kann mit einer intrinsischen Formierung von Trapstates im PCDTBT durch Photodotierung und Reaktionen mit katalytisch wirkenden Syntheseresten erklärt werden [149]. Diese Trapstates hindern den Ladungstransport innerhalb der photoaktiven Schicht, was sehr gut mit dem ebenfalls exponentiellen Abfall des Füllfaktors korreliert. Für die

Lebensdauerbestimmung wurde nach Reese et al. die Solarzelleffizienz nach dem Burn-in als Ausgangswert für die weitere Berechnung gewählt [148].

- Die Stärke des Burn-ins und der weiteren, fast linearen, Degradation war für alle Proben unterschiedlich. Die Probe mit Titanoxid/Aluminium-Kathode stellte sich als die stabilste heraus. Nach dem Burn-in dauerte es weitere ~1000 h bis die Probe auf 80% der Ausgangseffizienz abgefallen war und somit nominell ihre Lebensdauer beendet hatte. Die Probe mit Titanoxid/Silber-Kontakt zeigte einen generell stärkeren Abfall in der Effizienz, obwohl Silber intrinsisch stabiler als Aluminium ist. Diese stärkere Degradation zeigte sich deutlich in einem starken Zurückgehen des Füllfaktors. Von Silber weiß man, dass es dazu tendiert durch das gesamte Bauelement zu diffundieren [66, 168]. Dies bewirkt Kurzschlüsse, welche sich im sinkenden Füllfaktor und sinkender Effizienz niederschlagen. Die Probe mit reinem Aluminium als Kathode zeigte die kürzeste Lebensdauer, was sowohl an einem stark zurückgehenden Füllfaktor als auch an einer stark sinkenden offenen Klemmspannung lag.
- Die offene Klemmspannung blieb für beide Proben mit Titanoxidzwischenschicht für das gesamte Experiment hinweg konstant, während für die Probe ohne Titanoxid über die gesamte Alterungszeit ein exponentieller Abfall der offenen Klemmspannung zu verzeichnen war.
- Der zeitliche Verlauf der Kurzschlussstromdichte zeigte für alle Proben einen linearen Abfall, mit nur geringfügig unterschiedlicher Steigung. Diese Beobachtung kann mit einer langsamen intrinsischen Degradation der Aktivschicht verknüpft werden und/oder einem langsamen Versagen der Verkapselung.

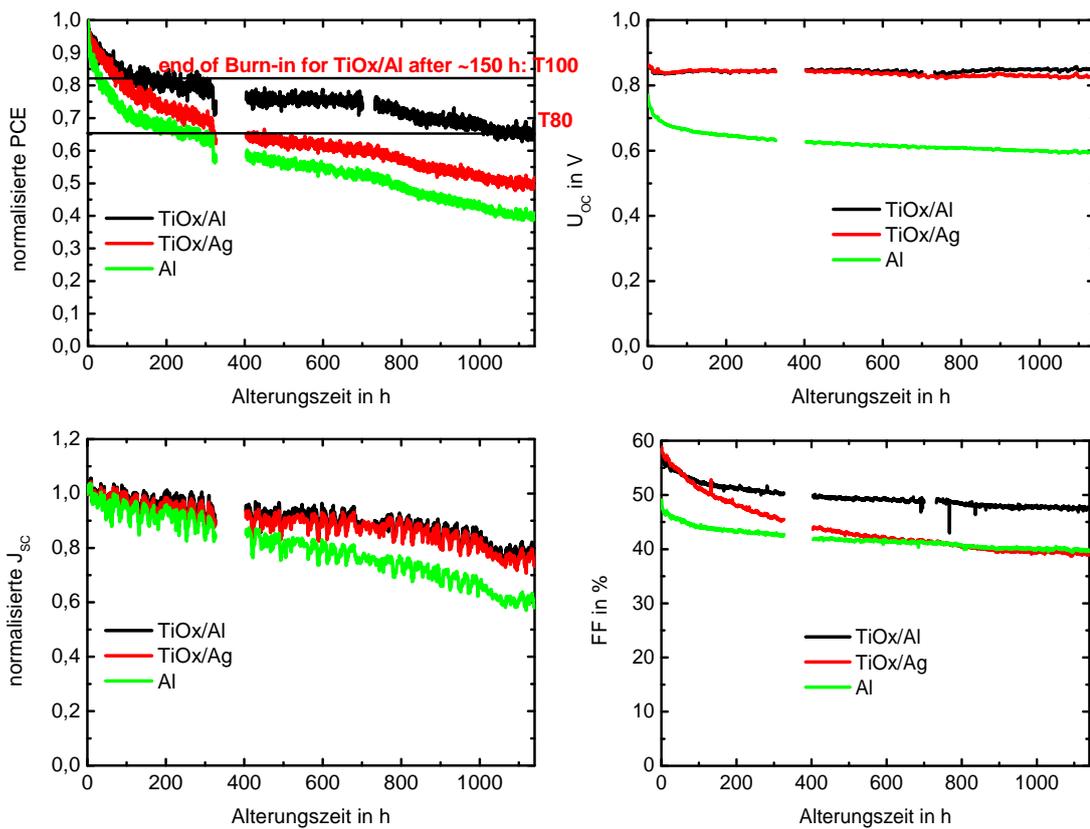


Abbildung 4.19: Photovoltaische Parameter über der Alterungszeit für versiegelte PCDTBT:PC₇₀BM Polymersolarzellen mit verschiedenen Kathodenmaterialien. Die Proben wurden im Labor unter ca. 1 Sonne Intensität gealtert. Nach dem anfänglichem Burn-in wurde der Startwert für die Lebensdauer festgelegt. Die Probe mit Titanoxid/Aluminium-Kathode erreichte so eine Lebensdauer von ~1000 h.

Um zu untersuchen, ob flächige Degradationseffekte, etwa durch versagende Versiegelung und lokale oder flächige Oxidation der Kathode, vorlagen, wurden von allen oben genannten Proben nach Ablauf der Alterung Aufnahmen mit Lock-in Thermographie und bildgebender Elektrolumineszenz unter Injektionsbedingungen aufgenommen. Da auf dem Substrat vier einzelne Solarzellen Platz fanden und diese nebeneinander angeordnet waren, gab es je zwei äußere und zwei innere Zellen (vgl. Abbildung 3.3). Von jeweils einer dieser Gruppen wurde eine Aufnahme gemacht, um Einflüsse der Versiegelung sichtbar zu machen. In Abbildung 4.20, Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 sind diese Aufnahmen dargestellt.

Die erste, generelle Beobachtung anhand dieser Aufnahmen ist, dass es jeweils einen großen Unterschied in den Bildern zwischen den äußeren und inneren Zellen gab. Während die inneren Zellen jeweils nur von zwei Seiten aus anfangen weniger stark zu leuchten, sprich zu degradieren, betraf diese Art der Degradation drei von vier Seiten der äußeren Zellen. Offensichtlich hatte die Versiegelung ein Leck, sodass von allen vier Seiten zwischen Substrat und Versiegelglas Sauerstoff und Wasser in die Probenstruktur eindringen konnte und dort wo diese Spezies hingelangen die Kathoden stark oxidieren ließen. Dieses Leck in der Versiegelung war sehr wahrscheinlich die Epoxidharzkleberschicht selber, welche offensichtlich nicht ausreichend dicht gegen Gase war.

Neben dieser Beobachtung kann man feststellen, dass die Probe mit reinem Aluminium als Kathode am Ende der Alterung fast kein „current-crowding“ aufwies [198]. Dies lässt sich leicht mit einer schnellen, flächigen Oxidation des Aluminiums erklären. Die daraus entstehende Aluminiumoxidschicht verhindert dann jegliche lokale Oxidation durch Pinholes.

Die Bilder der inneren und äußeren Zelle der Probe mit Titanoxid und Aluminium als Kathode zeigen neben der Degradation am Rand durch versagende Versiegelung ein Aussehen wie eine frische Probe mit ausgeprägtem „current-crowding“. Dies belegt eine intakte Kontaktgrenzfläche in der Mitte der Probe.

Die Probe mit Titanoxid und Silber als Kathode zeigte zwar prinzipiell dasselbe gute Verhalten wie die Probe mit Titanoxid/Aluminium, allerdings sind zusätzlich lokale Kurzschlüsse zu beobachten. Diese entstanden sehr wahrscheinlich durch die schon oben angesprochene Diffusion von Silber durch den Schichtaufbau bis zur Anode.

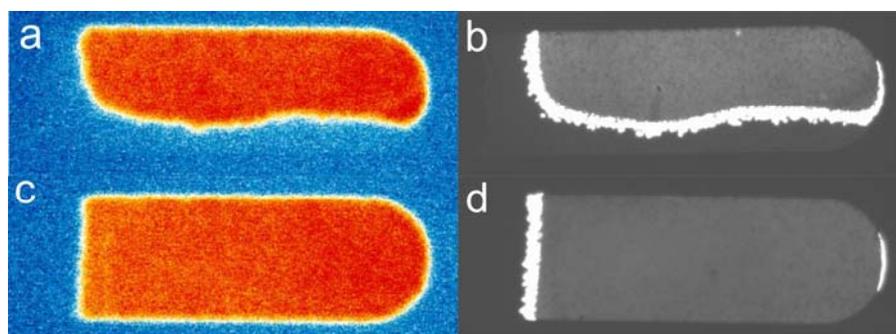


Abbildung 4.20: DLIT- (a und c) und ELI- (b und d) Aufnahmen unter Injektionsbedingungen einer versiegelten PCDTBT:PC₇₀BM Polymersolarzelle mit reinem Aluminium als Kathode nach ~1100 h Alterung unter Beleuchtung. A und b zeigen eine äußere Zelle, c und d eine Innere.

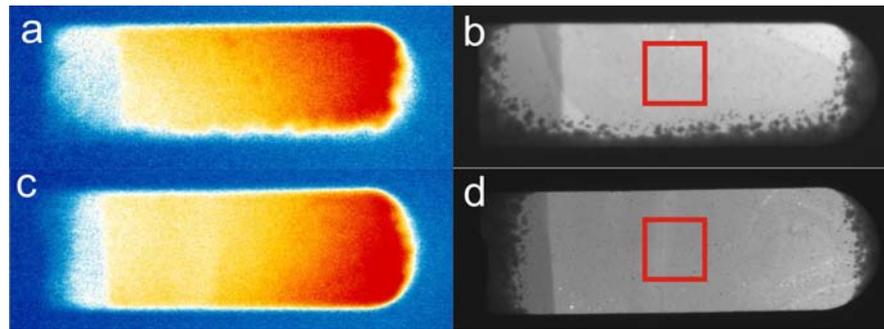


Abbildung 4.21: DLIT- (a und c) und ELI- (b und d) Aufnahmen unter Injektionsbedingungen einer versiegelten PCDTBT:PC₇₀BM Polymersolarzelle mit Titanoxid/Aluminium als Kathode nach ~1100 h Alterung unter Beleuchtung. A und b zeigen eine äußere Zelle, c und d eine Innere. Die roten Rechtecke markieren die Stelle der EQE-Messung.

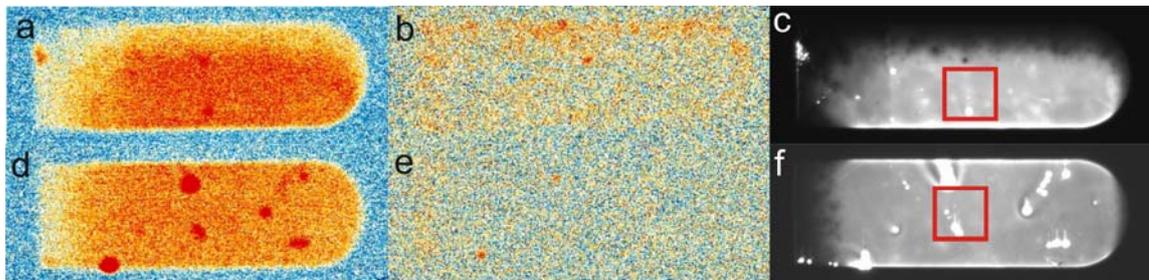


Abbildung 4.22: DLIT- (a und d) und ELI- (c und f) Aufnahmen unter Injektionsbedingungen und DLIT-Aufnahmen unter Rückwärtsspannung (b und e) einer versiegelten PCDTBT:PC₇₀BM Polymersolarzelle mit Titanoxid/Silber als Kathode nach ~1100 h Alterung unter Beleuchtung. A , b und c zeigen eine äußere Zelle, d, e und f eine Innere. Die roten Rechtecke markieren die Stelle der EQE-Messung.

Da die Ergebnisse der bildgebenden Methoden eine lokal begrenzte Degradation der Proben aufgrund des Versagens der Versiegelung ergeben hat, wurden lokalisierte EQE-Messungen an den äußeren und inneren Zellen der beiden Proben mit Titanoxidzweischicht vor und nach der Alterung durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Degradation der äußeren Zellen auf den jeweiligen Substraten durch die unzureichende Versiegelung auf die Bereiche, welche mit den bildgebenden Methoden identifiziert wurden, begrenzt war. Die Bereiche, in denen die EQE gemessen wurde, sind in Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 mit roten Rechtecken markiert. Die Ergebnisse der EQE-Messungen sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Bei allen Proben

verringerte sich die gemessene EQE nach der Alterung im Vergleich zu den frischen Proben, was mit dem oben berichteten Rückgang der Kurzschlussstromdichte übereinstimmt. Des Weiteren ist aber kein Unterschied zwischen den gealterten äußeren und inneren Zellen in der EQE zu messen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Degradation aufgrund der versagenden Versiegelung stark lokal begrenzt ist.

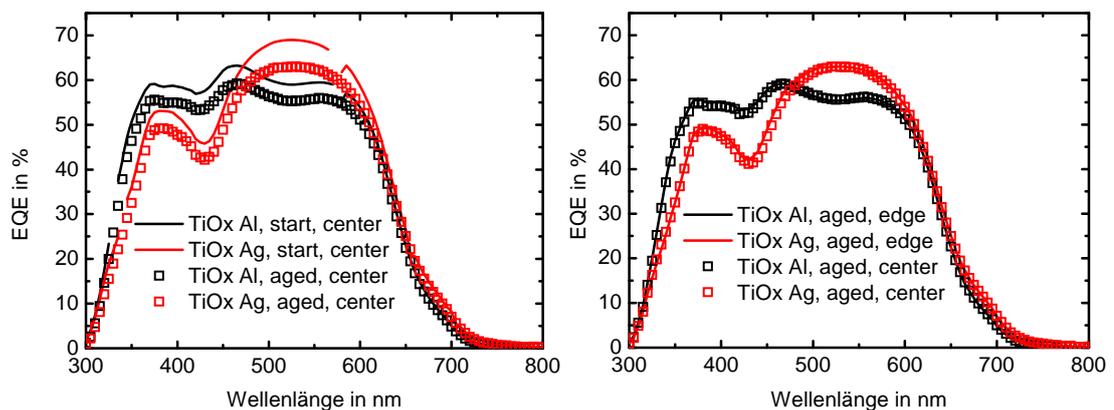


Abbildung 4.23: Links: EQE-Spektren der inneren Zellen der jeweiligen Substrate zweier versiegelter PCDTBT:PC₇₀BM Polymersolarzellen mit Titanoxid als Zwischenschicht vor und nach der Alterung von ~1100 h unter Beleuchtung. Rechts: EQE-Spektren der inneren und äußeren Zellen der jeweiligen Substrate zweier versiegelter PCDTBT:PC₇₀BM Polymersolarzellen mit Titanoxid als Zwischenschicht nach der Alterung von ~1100 h unter Beleuchtung.

Zusammengefasst bleibt also festzustellen, dass eine flächige Versiegelung von Polymersolarzellen gegen das Eindringen von Wasser und Sauerstoff von Außen die Degradationsgeschwindigkeit dieser stark verlangsamen kann. Für versiegelte Polymersolarzellen mit normaler Architektur konnte gezeigt werden, dass eine Titanoxidschicht zwischen Aktivschicht und Kathode diese Grenzfläche zuverlässig über mehr als 1000 h Alterung unter Beleuchtung vor Veränderung schützen konnte. Silber hat sich ein weitere mal nicht als Elektrodenmaterial bewährt, da es Kurzschlüsse in der Solarzellstruktur verursachte.

4.6 Intrinsische Degradation

In den voran gegangenen Abschnitten konnte einige Degradationsmechanismen von Polymersolarzellen, welche im Zusammenhang mit den Elektroden standen,

identifiziert werden. In diesem letzten Abschnitt soll nun das gesammelte Wissen verwendet werden, um eine möglichst stabile Solarzelle zu bauen. Diese kann dann dazu verwendet werden, die verbleibende intrinsische Degradation zu beleuchten.

Aufbauend auf den gemachten Erfahrungen wurden Polymersolarzellen mit normaler Architektur auf Glassubstrat, PCDTBT:PC₇₀BM als Aktivschicht, Titanoxid/Aluminium als Kathode und flächiger Glasversiegelung prozessiert. Die Versiegelung wurde dahingehend verbessert, als das ein UV-Licht-härtender Epoxidharzkleber anstatt eines temperaturhärtenden verwendet wurde. Dieser war dünnflüssiger und verteilte sich somit in einer dünneren Schicht zwischen den beiden Glasplatten. Das dadurch immer noch vorhandene Leck war somit deutlich kleiner. Die Anfangsperformance dieser Solarzellen entsprachen denen mit Titanoxid/Aluminium-Kathode in Tabelle 3.

Die versiegelten Polymersolarzellen wurden für 4500 h wie oben beschrieben im Labor unter einer Metallhalogenidlampe bei ca. 1 Sonne Intensität gealtert und ihre IV-Kennlinie regelmäßig *in-situ* aufgenommen. Zusätzlich zu den automatisierten Messungen wurden zu vier Zeitpunkten manuell IV-Kennlinien unter einem Klasse A Solarsimulator aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.24 bzw. Tabelle 4 dargestellt. Die Ergebnisse der automatisierten und manuellen Messungen stimmen sehr gut überein. Nach der Alterung wurden des Weiteren Aufnahmen einer äußeren und einer inneren Zelle mittels bildgebender Elektrolumineszenz unter Injektionsbedingungen gemacht, welche in Abbildung 4.25 zu sehen sind.

Der Burn-in der Probe in diesem Experiment dauerte ca. 1500 h und die Solarzelleffizienz ging dabei auf ca. 2/3 ihres Ausgangswertes zurück, was sich sehr gut mit den Werten aus der Literatur deckt [9]. Während dieser Degradationsphase nimmt vor allem der Füllfaktor ab. Da die bildgebenden Elektrolumineszenzaufnahmen selbst nach ~4500 h nur ein relativ geringes Fortschreiten des Sauerstoff- und Wassereintruchs zeigten und der anfängliche exponentielle Abfall der Effizienz nach 1500 h zum Erliegen kam, ist anzunehmen, dass der anfängliche Burn-in intrinsisch durch Sauerstoffreste und Reste von Syntheserückständen im Ausgangsmaterial hervorgerufen wurde [149], diese aber nach ~1500 h aufgebraucht waren und somit der Burn-in nicht weiter fortschreiten konnte.

Sobald diese intrinsischen Verunreinigungen für die Reaktionen aufgebraucht waren und der Burn-in abgeschlossen, konnte keine nennenswerte Degradation mehr beobachtet werden. Die intrinsische Degradation beschränkte sich für diese Proben in

dem beobachteten Zeitraum also auf den Burn-in, während Degradationserscheinungen der Elektroden in der bildgebenden Elektrolumineszenz erst nach ~4500 h Alterung aufgrund von nachlassender Versiegelung zu erkennen sind.

Zwischen den manuellen Messungen nach ~3500 h bzw. ~4500 h konnte ein Effizienzverlust von 1,2% relativ gemessen werden, womit eine Betriebsdauer auf T80 von ~17.000 h unter Beleuchtung vorhergesagt werden kann. Unter der Annahme von ~1200 Sonnenstunden pro Jahr für Mitteleuropa [203] und keinerlei Degradation im Dunkeln an [9], ergibt sich eine Lebensdauer für diese Art der Probe von über 14 Jahren. Eine Einschränkung zu dieser Prognose stellen allerdings die gemachten bildgebenden Elektrolumineszenzaufnahmen selber dar: nach ca. 4500 h ist ein leichtes Einbrechen der Versiegelung bereits zu erkennen, was die eben gemachte Abschätzung allerdings nicht berücksichtigt und somit die Prognose der Bauelementlebensdauer nach unten korrigiert werden muss.

Abschließend muss noch erwähnt werden, dass der hier bestimmte Zeitraum von ~1500 h für den Burn-in dieser Art Polymersolarzellen die Ergebnisse von Abschnitt 4.5 etwas einschränken, da in dem dortigen Experiment der eigentliche Burn-in noch gar nicht abgeschlossen war und alle gemachten Beobachtungen über Degradationsprozesse nur dem eigentlichen Burn-in überlagert waren. Diese Feststellung beeinträchtigt die in Abschnitt 4.5 gemachten Schlussfolgerungen zur Wirksamkeit einer Versiegelung und Verwendung von Kathodenmaterialien aber nicht.

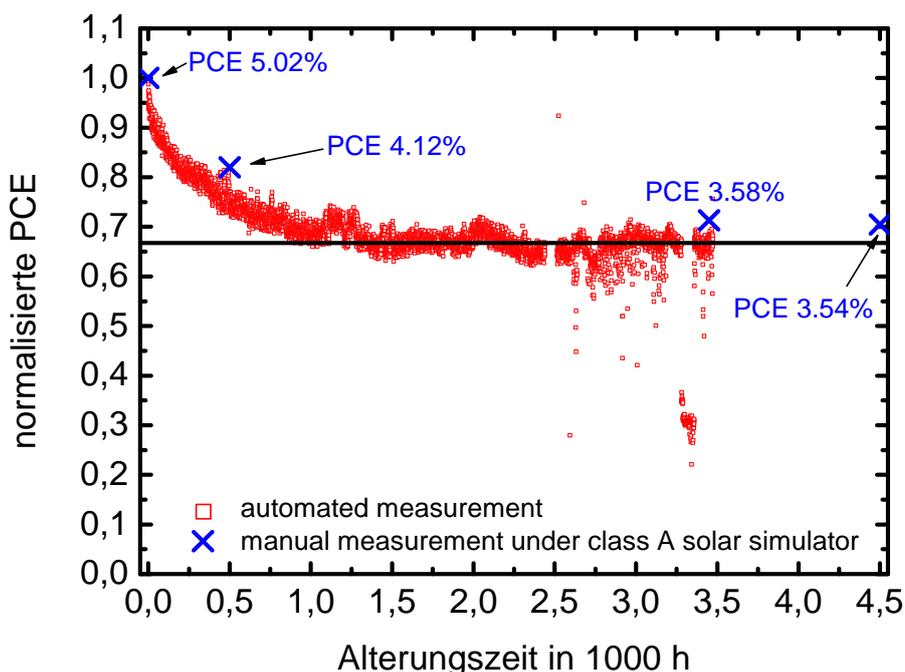


Abbildung 4.24: Normalisierte Solarzelleffizienz über der Alterungsdauer einer inneren Zelle einer PCDTBT:PC₇₀BM-Polymersolarzelle mit Titanoxid/Aluminium-Kathode zusammen mit manuellen Messungen, welche unter einem Klasse A Solarsimulator durchgeführt wurden. Die fehlenden Datenpunkte der automatisierten Messung, vor allem zwischen 3500 h und 4500 h sind auf Kontaktierungsprobleme zurückzuführen.

Tabelle 4: Photovoltaische Parameter aller vier unter einem Klasse A Solarsimulator manuell bestimmten IV-Kennlinien der PCDTBT:PC₇₀BM-Polymersolarzelle mit Titanoxid/Aluminium-Kathode.

	J _{sc} in mA/cm ²	U _{oc} in mV	FF in %	PCE in %
Anfängliche IV-Kennlinie (0 h)	9.4	870	61	5.02
Zweite IV-Kennlinie (~500 h)	8.9	875	53	4.12
Dritte IV-Kennlinie (~3500 h)	8.4	866	49	3.58
Vierte IV-Kennlinie (~4500 h)	8.7	868	47	3.54

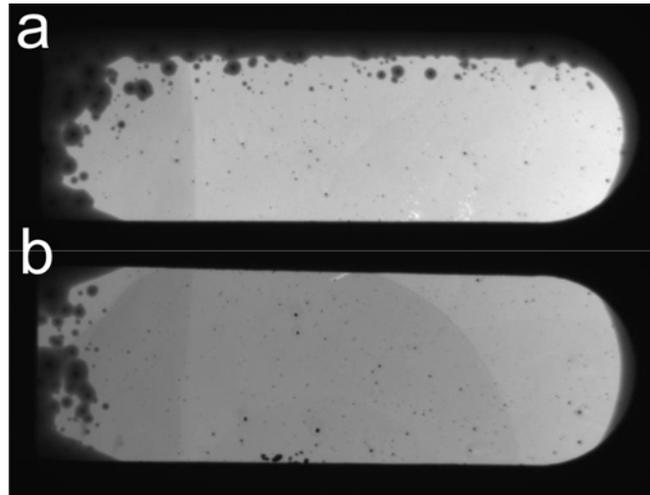


Abbildung 4.25: ELI-Aufnahmen einer Rand- (a) und einer Mitten- (b) Zelle einer PCDTBT:PC₇₀BM-Polymersolarzelle mit Titanoxid/Aluminium-Kathode nach ~4500 h Alterung unter Beleuchtung. Im Vergleich zu dem Proben aus Abschnitt 4.5 verläuft das Fortschreiten des Sauerstoff- und Wassereintruchs sehr viel langsamer.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit wurde aus der Motivation heraus getrieben, das Wissen über die Degradationspfade organischer Solarzellen, speziell im Zusammenhang mit den Elektroden, zu erweitern. Der experimentelle Ansatz für diese Untersuchungen war die kombinierte Nutzung verschiedener moderner bildgebender Methoden. Diese erlauben eine laterale Untersuchung der Proben, sowie, durch Kombination untereinander bei gleichzeitiger Kenntnis der IV-Kennlinien und des Probenaufbaus, eine gewisse Tiefeninformation. Im Einzelnen wurden bildgebende Lumineszenzspektroskopie, Lock-in Thermographie und lichtstrahlinduzierte Kurzschlussstrommessung verwendet. Ergänzend zu diesen bildgebenden Methoden wurden einige Proben organischer Solarzellen im Labor unter künstlicher Beleuchtung gealtert und durch gleichzeitige Messung ihrer I-V-Kennlinien *in-situ* deren Lebensdauer bestimmt. In dieser Arbeit konnten so einige wichtige Einflussgrößen auf die Degradationspfade von Polymersolarzellen genauer bestimmt und bisher nur wenig bekannte Degradationspfade genauer untersucht werden:

Bei der Vakuumprozessierung des Metallrückkontakts von Polymersolarzellen mit normaler Architektur konnte gezeigt werden, dass durch lange Wartezeiten, welche in geringeren Mengen an Sauerstoff und Wasser in der Aktivschicht resultierten, der intrinsische Burn-in etwas abgemildert wurde. Allerdings zeigt diese Untersuchung auch, dass die Kathode für den Großteil des Burn-ins nicht verantwortlich zu machen ist, sondern durch intrinsische Effekte der Aktivmaterialien auftritt.

Eine gute Versiegelung ist entscheidend für die Lebensdauer von Polymersolarzellen mit normaler Architektur, da eindringendes Wasser und Sauerstoff die Aluminiumelektrode an der Seite zur Aktivschicht hin sehr schnell oxidieren und so die Funktionalität des Bauelements verringern. Bei Glas-Glas-Versiegelungen ist dieses Problem relativ einfach durch eine gute Randversiegelung zwischen den Glasplatten zu lösen. Im Falle von Plastikfolien als Substrat gestaltet sich die Lösung komplizierter, da die Folie selbst ein großes Reservoir für Wasser und Sauerstoff ist und diese Gase auch leicht an das Bauelement abgibt. Eine effektive Versiegelung müsste in diesem Fall also auch die Solarzelle vom eigenen Substrat schützen.

Die Vermeidung von Metallen mit kleiner Austrittsarbeit ist ein lange diskutierter Ansatz, um die Stabilität von Polymersolarzellen zu verbessern. Dies wird unter anderem in inversen Solarzellarchitekturen realisiert, bei denen als Metall z.B. nur noch Silber anstatt Aluminium zum Einsatz kommt. Allerdings konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass auch Silberelektroden eine starke Degradation verursachen können. Zum einen diffundiert Silber sehr leicht durch das gesamte Bauelement, entweder flächig oder entlang von Strompfaden, zum anderen kann es auch selber oxidieren.

Die gewonnenen Erkenntnisse flossen in die Konzeption einer Solarzellarchitektur ein, die möglichst stabil sein sollte und so das Potential im Hinblick auf die Lebensdauer von Polymersolarzellen demonstrieren sollte. In diesem Konzept wurde auf die Verwendung von Silber als Kontaktmaterial verzichtet und stattdessen Aluminium als Kathode in einem normalen Aufbau benutzt. Zur effektiven Verhinderung der Oxidation des Aluminiums wurde eine Titanoxidzwischenschicht eingefügt, welche die Oxidation des Aluminiums stark verzögerte aber nicht komplett verhindern konnte. Eine effektive Glas-Glas-Versiegelung schützte die Solarzelle vor grobem Eindringen von Sauerstoff und Wasser von außen. Mit diesem Aufbau konnte eine Solarzellenlebensdauer von mehreren tausend Stunden unter künstlichen Alterungsbedingungen dargestellt werden. Dies entspricht mehreren Jahren unter realen Bedingungen in der Natur. Die große Stabilität dieser Proben erlaubte weiterhin, die intrinsische Stabilität der Polymersolarzellen zu untersuchen, wobei festgestellt wurde, dass sich diese innerhalb des ~4500 h dauernden Experiments auf den Burn-in reduzierte.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass in dieser Arbeit erstmals erfolgreich die Kombination von mehreren bildgebenden Methoden und deren zeitabhängige Nutzung zur Untersuchung von lateral ausgeprägten Degradationspfaden der Elektroden in Polymersolarzellen und –Modulen gezeigt wurden.

Ausblick

Als Ausblick für weitergehende Arbeiten bleibt zu bemerken, dass die Ergebnisse in dieser Arbeit fast ausschließlich qualitativer Natur waren, eine quantitative Auswertung der bildgebenden Methoden aber die Möglichkeit bietet, noch weit mehr über die beobachteten Prozesse zu erfahren. Zur Entwicklung dieser quantitativen Methoden gibt es bereits erste Veröffentlichungen für homogen funktionierende Solarzellen, allerdings reicht die Methodik noch nicht aus, um lokale Defekte, wie etwa die Oxidation von

Aluminium um Pinholes, zu beschreiben. Eine Weiterentwicklung dieser Methoden wird derzeit betrieben und wird in Zukunft ein breites Spektrum zur quantitativen Auswertung der bildgebenden Methoden bieten.

Für industrielle Anwendungen ist eine berührungslose Durchführung der Messung mit bildgebenden Methoden aus Zeitgründen notwendig, was die Bauelementanregung auf Licht beschränkt. Eine umfassende Untersuchung nur mit lichtangeregten bildgebenden Methoden ist allerdings noch nicht ausgereift und bietet daher Raum für Verbesserungen.

In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass PET als flexibles Substrat aufgrund seiner großen Speicherkapazität von Wasser und Sauerstoff große Probleme im Hinblick auf die Stabilität von Polymersolarmodulen bereiten kann. Flexible Versiegelungen, die zuverlässig gegen das Eindringen von Wasser und Sauerstoff von außen schützen und trotzdem die Solarzellstruktur vor dem intrinsischen Wasser- und Sauerstoffgehalt des PET-Substrats schützen, stellen eine Herausforderung für die Zukunft dar.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Kost, T. Schlegl, J. Thomsen *et al.*, "Studie Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien," Studie des Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, (2012).
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park *et al.*, "Electrical-conductivity in doped Polyacetylene," *Physical Review Letters*, 39(17), 1098-1101 (1977).
- [3] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 394-412 (2009).
- [4] F. C. Krebs, T. Tromholt, and M. Jorgensen, "Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing," *Nanoscale*, 2(6), 873-886 (2010).
- [5] R. F. Service, "Outlook Brightens for Plastic Solar Cells," *Science*, 332(6027), 293-293 (2011).
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 39)," *Progress in Photovoltaics*, 20(1), 12-20 (2012).
- [7] J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis *et al.*, "Flexible organic P3HT : PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7), 727-731 (2008).
- [8] B. Zimmermann, U. Wurfel, and M. Niggemann, "Longterm stability of efficient inverted P3HT:PCBM solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 491-496 (2009).
- [9] C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, J. P. Kastrop *et al.*, "High Efficiency Polymer Solar Cells with Long Operating Lifetimes," *Advanced Energy Materials*, 1(4), 491-494 (2011).
- [10] B. Geffroy, P. Le Roy, and C. Prat, "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies," *Polymer International*, 55(6), 572-582 (2006).
- [11] M. C. Suh, H. K. Chung, S. Y. Kim *et al.*, "Cathode diffusion and degradation mechanism of polymeric light emitting devices," *Chemical Physics Letters*, 413(1-3), 205-209 (2005).
- [12] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A new Silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677 (1954).
- [13] A. Goetzberger, C. Hebling, and H. W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Materials Science & Engineering R-Reports*, 40(1), 1-46 (2003).
- [14] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, "A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies," *Journal of Materials Chemistry*, 19(30), 5442-5451 (2009).
- [15] F. C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjaer *et al.*, "Large area plastic solar cell modules," *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 138(2), 106-111 (2007).

- [16] T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged *et al.*, "Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10), 1553-1571 (2010).
- [17] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees *et al.*, "Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells," *Thin Solid Films*, 403, 223-228 (2002).
- [18] A. Hayakawa, O. Yoshikawa, T. Fujieda *et al.*, "High performance polythiophene/fullerene bulk-heterojunction solar cell with a TiO_x hole blocking layer," *Applied Physics Letters*, 90(16), (2007).
- [19] M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7), 686-714 (2008).
- [20] E. Voroshazi, B. Verreet, T. Aernouts *et al.*, "Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT: PCBM photovoltaic cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1303-1307 (2011).
- [21] M. Jorgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan *et al.*, "Stability of Polymer Solar Cells," *Advanced Materials*, 24(5), 580-612 (2012).
- [22] A. Seemann, T. Sauermann, C. Lungenschmied *et al.*, "Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen," *Solar Energy*, 85(6), 1238-1249 (2011).
- [23] H. Hintz, H. J. Egelhaaf, L. Luer *et al.*, "Photodegradation of P3HT-A Systematic Study of Environmental Factors," *Chemistry of Materials*, 23(2), 145-154 (2011).
- [24] H. Hintz, H. Peisert, H. J. Egelhaaf *et al.*, "Reversible and Irreversible Light-Induced p-Doping of P3HT by Oxygen Studied by Photoelectron Spectroscopy (XPS/UPS)," *Journal of Physical Chemistry C*, 115(27), 13373-13376 (2011).
- [25] S. A. Gevorgyan, A. J. Medford, E. Bundgaard *et al.*, "An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1398-1416 (2011).
- [26] D. M. Tanenbaum, H. F. Dam, R. Rosch *et al.*, "Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97, 157-163 (2012).
- [27] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng *et al.*, "Photovoltaic and Rectification Properties of Al-Mg Phthalocyanine-Ag Schottky-Barrier Cells," *Journal of Applied Physics*, 45(1), 230-236 (1974).
- [28] C. W. Tang, "2-Layer organic photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, 48(2), 183-185 (1986).
- [29] G. A. Chamberlain, "Organic Solar-Cells - A Review," *Solar Cells*, 8(1), 47-83 (1983).
- [30] D. Wöhrle, and D. Meissner, "Organic solar-cells," *Advanced Materials*, 3(3), 129-138 (1991).
- [31] "Handbook of Conducting Polymers; Vol. 1-2, edited by T.A. Skotheim (Marcel Dekker, Inc., New York).", (1986).
- [32] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci *et al.*, "2.5% efficient organic plastic solar cells," *Applied Physics Letters*, 78(6), 841-843 (2001).

- [33] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic solar cells," *Advanced Functional Materials*, 11(1), 15-26 (2001).
- [34] C. Winder, and N. S. Sariciftci, "Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, 14(7), 1077-1086 (2004).
- [35] T. Y. Chu, S. Alem, P. G. Verly *et al.*, "Highly efficient polycarbazole-based organic photovoltaic devices," *Applied Physics Letters*, 95(6), (2009).
- [36] Y. Y. Liang, Z. Xu, J. B. Xia *et al.*, "For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%," *Advanced Materials*, 22(20), E135-+ (2010).
- [37] R. E. Peierls, "Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen," *Annalen der Physik*, 4(2), (1930).
- [38] H. Kuhn, "A quantum-mechanical theory of light absorption of organic dyes and similar compounds," *Journal of Chemical Physics*, 17(12), 1198-1212 (1949).
- [39] C. D. Dimitrakopoulos, and D. J. Mascaro, "Organic thin-film transistors: A review of recent advances," *Ibm Journal of Research and Development*, 45(1), 11-27 (2001).
- [40] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe *et al.*, "Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties," *Thin Solid Films*, 496(2), 679-682 (2006).
- [41] T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe *et al.*, "Absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene blends in dependence on annealing temperature," *Thin Solid Films*, 511, 483-485 (2006).
- [42] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend *et al.*, "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C-60 heterojunction photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, 68(22), 3120-3122 (1996).
- [43] B. A. Gregg, and M. C. Hanna, "Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation," *Journal of Applied Physics*, 93(6), 3605-3614 (2003).
- [44] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci *et al.*, "Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80(1), 105-113 (2003).
- [45] H. Hoppe, S. Shokhovets, and G. Gobsch, "Inverse relation between photocurrent and absorption layer thickness in polymer solar cells," *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 1(1), R40-R42 (2007).
- [46] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger *et al.*, "Photoinduced electron-transfer from a conducting polymers to buckminsterfullerene " *Science*, 258(5087), 1474-1476 (1992).
- [47] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder *et al.*, "Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells," *Advanced Functional Materials*, 14(10), 1005-1011 (2004).
- [48] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb *et al.*, "Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene): fullerene bulk-heterojunction solar cells," *Advanced Functional Materials*, 17(7), 1071-1078 (2007).

- [49] J. S. Moon, C. J. Takacs, Y. M. Sun *et al.*, "Spontaneous Formation of Bulk Heterojunction Nanostructures: Multiple Routes to Equivalent Morphologies," *Nano Letters*, 11(3), 1036-1039 (2011).
- [50] Y. M. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong *et al.*, "Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency," *Nature Materials*, 11(1), 44-48 (2012).
- [51] H. Hoppe, and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *Journal of Materials Research*, 19(7), 1924-1945 (2004).
- [52] G. Cheek, N. Inoue, S. Goodnick *et al.*, "Fabrication and characterization of Indium Tin oxide (ITO) polycrystalline Silicon solar-cells," *Applied Physics Letters*, 33(7), 643-645 (1978).
- [53] T. Minami, H. Sato, S. Takata *et al.*, "Large-area milky transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 31(8A), L1106-L1109 (1992).
- [54] Y. Galagan, J. Rubingh, R. Andriessen *et al.*, "ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1339-1343 (2011).
- [55] A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal *et al.*, "Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells," *Applied Physics Letters*, 87(20), (2005).
- [56] J. B. Wu, H. A. Becerril, Z. N. Bao *et al.*, "Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes," *Applied Physics Letters*, 92(26), (2008).
- [57] I. Hancox, P. Sullivan, K. V. Chauhan *et al.*, "The effect of a MoOx hole-extracting layer on the performance of organic photovoltaic cells based on small molecule planar heterojunctions," *Organic Electronics*, 11(12), 2019-2025 (2010).
- [58] H. Choi, B. Kim, M. J. Ko *et al.*, "Solution processed WO₃ layer for the replacement of PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic cells," *Organic Electronics*, 13(6), 959-968 (2012).
- [59] M. D. Irwin, B. Buchholz, A. W. Hains *et al.*, "p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(8), 2783-2787 (2008).
- [60] J. Meyer, T. Winkler, S. Hamwi *et al.*, "Transparent Inverted Organic Light-Emitting Diodes with a Tungsten Oxide Buffer Layer," *Advanced Materials*, 20(20), 3839-+ (2008).
- [61] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao *et al.*, "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells," *Applied Physics Letters*, 88(7), (2006).
- [62] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder *et al.*, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells," *Applied Physics Letters*, 80(7), 1288-1290 (2002).
- [63] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee *et al.*, "New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer," *Advanced Materials*, 18(5), 572-+ (2006).

- [64] M. Glatthaar, M. Niggemann, B. Zimmermann *et al.*, "Organic solar cells using inverted layer sequence," *Thin Solid Films*, 491(1-2), 298-300 (2005).
- [65] M. R. Lilliedal, A. J. Medford, M. V. Madsen *et al.*, "The effect of post-processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2018-2031 (2010).
- [66] F. C. Krebs, R. Sondergaard, and M. Jorgensen, "Printed metal back electrodes for R2R fabricated polymer solar cells studied using the LBIC technique," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1348-1353 (2011).
- [67] K. Norrman, S. A. Gevorgyan, and F. C. Krebs, "Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H(2)(18)O Labeling," *Acs Applied Materials & Interfaces*, 1(1), 102-112 (2009).
- [68] K. Norrman, M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan *et al.*, "Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell," *Journal of the American Chemical Society*, 132(47), 16883-92 (2010).
- [69] B. Muhsin, J. Renz, K. H. Druce *et al.*, "Efficient polymer solar cell modules," *Synthetic Metals*, 159(21-22), 2358-2361 (2009).
- [70] 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*, 93(9), 1636-1641 (2009).
- [71] S. Haas, A. Gordijn, and H. Stiebig, "High speed laser processing for monolithical series connection of silicon thin-film modules," *Progress in Photovoltaics*, 16(3), 195-203 (2008).
- [72] A. Schoonderbeek, V. Schutz, O. Haupt *et al.*, "Laser Processing of Thin Films for Photovoltaic Applications," *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 5(3), 248-255 (2010).
- [73] 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*, 97, 119-126 (2012).
- [74] M. Hiramoto, Y. Kishigami, and M. Yokoyama, "Doping effect on the 2-layer organic solar cell," *Chemistry Letters*(1), 119-122 (1990).
- [75] M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe *et al.*, "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency," *Advanced Materials*, 18(6), 789-+ (2006).
- [76] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch *et al.*, "Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells," *Advanced Functional Materials*, 15(7), 1193-1196 (2005).
- [77] J. A. Renz, T. Keller, M. Schneider *et al.*, "Multiparametric optimization of polymer solar cells: A route to reproducible high efficiency," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 508-513 (2009).
- [78] Y. F. Li, "Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption," *Accounts of Chemical Research*, 45(5), 723-733 (2012).
- [79] C. Soci, I. W. Hwang, D. Moses *et al.*, "Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer," *Advanced Functional Materials*, 17(4), 632-636 (2007).

- [80] B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son *et al.*, "Examining the Effect of the Dipole Moment on Charge Separation in Donor-Acceptor Polymers for Organic Photovoltaic Applications," *Journal of the American Chemical Society*, 133(50), 20468-20475 (2011).
- [81] D. A. M. Egbe, S. Turk, S. Rathgeber *et al.*, "Anthracene Based Conjugated Polymers: Correlation between pi-pi-Stacking Ability, Photophysical Properties, Charge Carrier Mobility, and Photovoltaic Performance," *Macromolecules*, 43(3), 1261-1269 (2010).
- [82] G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, "Dual-function semiconducting polymer devices - light-emitting and photodetecting diodes," *Applied Physics Letters*, 64(12), 1540-1542 (1994).
- [83] R. D. Scurlock, B. J. Wang, P. R. Ogilby *et al.*, "Singlet oxygen as a reactive intermediate in the photodegradation of an electroluminescent polymer," *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10194-10202 (1995).
- [84] N. Dam, R. D. Scurlock, B. J. Wang *et al.*, "Singlet oxygen as a reactive intermediate in the photodegradation of phenylenevinylene oligomers," *Chemistry of Materials*, 11(5), 1302-1305 (1999).
- [85] S. Chambon, A. Rivaton, J. L. Gardette *et al.*, "Aging of a donor conjugated polymer: Photochemical studies of the degradation of poly 2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 45(2), 317-331 (2007).
- [86] H. Neugebauer, C. J. Brabec, J. C. Hummelen *et al.*, "Stability studies and degradation analysis of plastic solar cell materials by FTIR spectroscopy," *Synthetic Metals*, 102(1-3), 1002-1003 (1999).
- [87] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton *et al.*, "Effects of long-term UV-visible light irradiation in the absence of oxygen on P3HT and P3HT:PCBM blend," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10), 1572-1577 (2010).
- [88] H. Hintz, H. J. Egelhaaf, H. Peisert *et al.*, "Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy," *Polymer Degradation and Stability*, 95(5), 818-825 (2010).
- [89] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son *et al.*, "Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with poly(3-alkylthiophenes)," *Journal of the American Chemical Society*, 119(19), 4518-4524 (1997).
- [90] A. Aguirre, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen *et al.*, "Formation of metastable charges as a first step in photoinduced degradation in pi-conjugated polymer: fullerene blends for photovoltaic applications," *Organic Electronics*, 12(10), 1657-1662 (2011).
- [91] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo *et al.*, "Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time," *Chemical Physics Letters*, 340(3-4), 232-236 (2001).
- [92] M. Manceau, A. Rivaton, J. L. Gardette *et al.*, "The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered," *Polymer Degradation and Stability*, 94(6), 898-907 (2009).

- [93] J. Abad, N. Espinosa, R. Garcia-Valverde *et al.*, "The influence of UV radiation and ozone exposure on the electronic properties of poly-3-octyl-thiophene thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1326-1332 (2011).
- [94] J. Abad, A. Urbina, and J. Colchero, "Influence of UV radiation and ozone exposure on the electro-optical properties and nanoscale structure of P3OT films," *Organic Electronics*, 12(8), 1389-1398 (2011).
- [95] M. Manceau, E. Bundgaard, J. E. Carle *et al.*, "Photochemical stability of pi-conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb," *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4132-4141 (2011).
- [96] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=107237373>, abgerufen am 22.08.2012.
- [97] M. Seeland, R. Rosch, and H. Hoppe, "Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation," *Journal of Applied Physics*, 109(6), (2011).
- [98] H. Aziz, Z. Popovic, C. P. Tripp *et al.*, "Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg : Ag cathodes," *Applied Physics Letters*, 72(21), 2642-2644 (1998).
- [99] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen *et al.*, "Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, 80(10), 6002-6007 (1996).
- [100] M. Hermenau, M. Riede, K. Leo *et al.*, "Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1268-1277 (2011).
- [101] M. Logdlund, and J. L. Bredas, "Theoretical studies of the interaction between Aluminum and Poly(p-phenylenevinylene) and derivatives," *Journal of Chemical Physics*, 101(5), 4357-4364 (1994).
- [102] M. Schaer, F. Nuesch, D. Berner *et al.*, "Water vapor and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes (vol 11, pg 116, 2001)," *Advanced Functional Materials*, 11(3), 158-158 (2001).
- [103] R. Czerw, D. L. Carroll, H. S. Woo *et al.*, "Nanoscale observation of failures in organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, 96(1), 641-644 (2004).
- [104] M. P. de Jong, L. J. van Ijzendoorn, and M. J. A. de Voigt, "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, 77(14), 2255-2257 (2000).
- [105] R. Pacios, A. J. Chatten, K. Kawano *et al.*, "Effects of photo-oxidation on the performance of poly 2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene : 6,6 -phenyl C-61-butyric acid methyl ester solar cells," *Advanced Functional Materials*, 16(16), 2117-2126 (2006).
- [106] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy *et al.*, "Degradation of organic solar cells due to air exposure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(20), 3520-3530 (2006).
- [107] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas *et al.*, "Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS," *Organic Electronics*, 10(1), 61-66 (2009).

- [108] R. Betancur, M. Maymo, X. Elias *et al.*, "Sputtered NiO as electron blocking layer in P3HT:PCBM solar cells fabricated in ambient air," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(2), 735-739 (2011).
- [109] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri *et al.*, "Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer:fullerene solar cells," *Organic Electronics*, 12(5), 736-744 (2011).
- [110] M. T. Lloyd, C. H. Peters, A. Garcia *et al.*, "Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1382-1388 (2011).
- [111] K. Norrman, N. B. Larsen, and F. C. Krebs, "Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(17), 2793-2814 (2006).
- [112] R. Rosch, D. M. Tanenbaum, M. Jorgensen *et al.*, "Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques-the ISOS-3 inter-laboratory collaboration," *Energy & Environmental Science*, 5(4), 6521-6540 (2012).
- [113] F. C. Krebs, and K. Norrman, "Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10000 h of testing," *Progress in Photovoltaics*, 15(8), 697-712 (2007).
- [114] P. Sullivan, and T. S. Jones, "Pentacene/fullerene (C-60) heterojunction solar cells: Device performance and degradation mechanisms," *Organic Electronics*, 9(5), 656-660 (2008).
- [115] S. Schafer, A. Petersen, T. A. Wagner *et al.*, "Influence of the indium tin oxide/organic interface on open-circuit voltage, recombination, and cell degradation in organic small-molecule solar cells," *Physical Review B*, 83(16), (2011).
- [116] Y. Kanai, T. Matsushima, and H. Murata, "Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer," *Thin Solid Films*, 518(2), 537-540 (2009).
- [117] X. N. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra *et al.*, "Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells," *Nano Letters*, 5(4), 579-583 (2005).
- [118] X. N. Yang, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen *et al.*, "Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices," *Macromolecules*, 37(6), 2151-2158 (2004).
- [119] B. Conings, S. Bertho, K. Vandewal *et al.*, "Modeling the temperature induced degradation kinetics of the short circuit current in organic bulk heterojunction solar cells," *Applied Physics Letters*, 96(16), (2010).
- [120] B. Ray, and M. A. Alam, "A compact physical model for morphology induced intrinsic degradation of organic bulk heterojunction solar cell," *Applied Physics Letters*, 99(3), (2011).
- [121] A. Kumar, Z. R. Hong, S. Sista *et al.*, "The Critical Role of Processing and Morphology in Determining Degradation Rates in Polymer Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, 1(1), 124-131 (2011).

- [122] C. Lin, E. Y. Lin, and F. Y. Tsai, "Enhanced Thermal Stability and Efficiency of Polymer Bulk-Heterojunction Solar Cells by Low-Temperature Drying of the Active Layer," *Advanced Functional Materials*, 20(5), 834-839 (2010).
- [123] S. Ebadian, B. Gholamkhash, S. Shambayati *et al.*, "Effects of annealing and degradation on regioregular polythiophene-based bulk heterojunction organic photovoltaic devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2258-2264 (2010).
- [124] B. H. Johnson, E. Allagoa, R. L. Thomas *et al.*, "Influence of functionalized fullerene structure on polymer photovoltaic degradation," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(3), 537-541 (2010).
- [125] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen *et al.*, "Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites," *Nanotechnology*, 15(9), 1317-1323 (2004).
- [126] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij *et al.*, "Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer: fullerene solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7), 753-760 (2008).
- [127] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong *et al.*, "Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology," *Advanced Functional Materials*, 15(10), 1617-1622 (2005).
- [128] B. de Boer, U. Stalmach, P. F. van Hutten *et al.*, "Supramolecular self-assembly and opto-electronic properties of semiconducting block copolymers," *Polymer*, 42(21), 9097-9109 (2001).
- [129] E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, P. A. van Hal *et al.*, "Alternating oligo(p-phenylene vinylene)-perylene bisimide copolymers: Synthesis, photophysics, and photovoltaic properties of a new class of donor-acceptor materials," *Journal of the American Chemical Society*, 125(28), 8625-8638 (2003).
- [130] K. Sivula, Z. T. Ball, N. Watanabe *et al.*, "Amphiphilic diblock copolymer compatibilizers and their effect on the morphology and performance of polythiophene: Fullerene solar cells," *Advanced Materials*, 18(2), 206-+ (2006).
- [131] M. Drees, H. Hoppe, C. Winder *et al.*, "Stabilization of the nanomorphology of polymer-fullerene "bulk heterojunction" blends using a novel polymerizable fullerene derivative," *Journal of Materials Chemistry*, 15(48), 5158-5163 (2005).
- [132] B. Gholamkhash, and S. Holdcroft, "Toward Stabilization of Domains in Polymer Bulk Heterojunction Films," *Chemistry of Materials*, 22(18), 5371-5376 (2010).
- [133] G. Griffini, J. D. Douglas, C. Piliago *et al.*, "Long-Term Thermal Stability of High-Efficiency Polymer Solar Cells Based on Photocrosslinkable Donor-Acceptor Conjugated Polymers," *Advanced Materials*, 23(14), 1660-+ (2011).
- [134] B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. W. Ma *et al.*, "Photocrosslinkable Polythiophenes for Efficient, Thermally Stable, Organic Photovoltaics," *Advanced Functional Materials*, 19(14), 2273-2281 (2009).
- [135] J. S. Liu, E. N. Kadnikova, Y. X. Liu *et al.*, "Polythiophene containing thermally removable solubilizing groups enhances the interface and the performance of polymer-titania hybrid solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, 126(31), 9486-9487 (2004).

- [136] E. J. W. Crossland, M. Kamperman, M. Nedelcu *et al.*, "A Bicontinuous Double Gyroid Hybrid Solar Cell," *Nano Letters*, 9(8), 2807-2812 (2009).
- [137] F. C. Krebs, M. Jorgensen, K. Norrman *et al.*, "A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 422-441 (2009).
- [138] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, 98(4), (2005).
- [139] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip *et al.*, "Recent advances in processing of ZnO," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(3), 932-948 (2004).
- [140] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen, "Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle-polystyrene hybrid material," *Applied Physics Letters*, 89(10), (2006).
- [141] "Thin-film terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval," IEC 61646, (2008).
- [142] "Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval," IEC 61215, (2005).
- [143] E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar *et al.*, "Temperature dependence for the photovoltaic device parameters of polymer-fullerene solar cells under operating conditions," *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5343-5350 (2001).
- [144] E. A. Katz, S. Gevorgyan, M. S. Orynbayev *et al.*, "Out-door testing and long-term stability of plastic solar cells," *European Physical Journal-Applied Physics*, 36(3), 307-311 (2006).
- [145] M. O. Reese, A. M. Nardes, B. L. Rupert *et al.*, "Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory," *Advanced Functional Materials*, 20(20), 3476-3483.
- [146] D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi *et al.*, "The ISOS-3 inter-laboratory collaboration focused on the stability of a variety of organic photovoltaic devices," *Rsc Advances*, 2(3), 882-893 (2012).
- [147] M. Hermenau, S. Schubert, H. Klumbies *et al.*, "The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97, 102-108 (2012).
- [148] M. O. Reese, S. A. Gevorgyan, M. Jorgensen *et al.*, "Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1253-1267 (2011).
- [149] C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, W. R. Mateker *et al.*, "The Mechanism of Burn-in Loss in a High Efficiency Polymer Solar Cell," *Advanced Materials*, 24(5), 663-+ (2012).
- [150] P. P. Boix, A. Guerrero, L. F. Marchesi *et al.*, "Current-Voltage Characteristics of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: Connection Between Light and Dark Curves," *Advanced Energy Materials*, 1(6), 1073-1078 (2011).
- [151] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, M. Schroedner *et al.*, "The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells," *Organic Electronics*, 6(2), 65-77 (2005).

- [152] K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa *et al.*, "Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, 131(33), 11819-11824 (2009).
- [153] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa *et al.*, "On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells," *Nature Materials*, 8(11), 904-909 (2009).
- [154] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa *et al.*, "Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells," *Physical Review B*, 81(12), 8 (2010).
- [155] H. Hoppe, J. Bachmann, B. Muhsin *et al.*, "Quality control of polymer solar modules by lock-in thermography," *Journal of Applied Physics*, 107(1), (2010).
- [156] J. Bachmann, C. Buerhop-Lutz, C. Deibel *et al.*, "Organic solar cells characterized by dark lock-in thermography," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(4), 642-647 (2010).
- [157] R. Rösch, B. Muhsin, M. Seeland *et al.*, "Luminescence imaging and dark lock-in thermography as characterization tools for polymer solar modules," *Journal of Applied Physics*, submitted, (2012).
- [158] T. Jeranko, H. Tributsch, N. S. Sariciftci *et al.*, "Patterns of efficiency and degradation of composite polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3), 247-262 (2004).
- [159] N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc, "A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells," *Advanced Materials*, 19(17), 2295-+ (2007).
- [160] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre *et al.*, "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%," *Nature Photonics*, 3(5), 297-U5 (2009).
- [161] T. Y. Chu, S. Alem, S. W. Tsang *et al.*, "Morphology control in polycarbazole based bulk heterojunction solar cells and its impact on device performance," *Applied Physics Letters*, 98(25), (2011).
- [162] B. Muhsin, J. Renz, K. H. Drue *et al.*, "Influence of polymer solar cell geometry on series resistance and device efficiency," *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 206(12), 2771-2774 (2009).
- [163] "Photovoltaic devices - Part 9: Solar simulator performance requirements," IEC 60904-9, (2007).
- [164] "Photovoltaic devices - Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data," IEC 60904-3, (2008).
- [165] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer *et al.*, "Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(5), 379-384 (2007).
- [166] S. Choi, W. J. Potscavage, and B. Kippelen, "Area-scaling of organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, 106(5), 10 (2009).
- [167] R. Tipnis, J. Bernkopf, S. J. Jia *et al.*, "Large-area organic photovoltaic module-Fabrication and performance," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 442-446 (2009).

- [168] R. Roesch, F. C. Krebs, D. M. Tanenbaum *et al.*, "Quality control of roll-to-roll processed polymer solar modules by complementary imaging methods," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97, 176-180 (2012).
- [169] T. Trupke, E. Pink, R. A. Bardos *et al.*, "Spatially resolved series resistance of silicon solar cells obtained from luminescence imaging," *Applied Physics Letters*, 90(9), 3 (2007).
- [170] H. Kampwerth, T. Trupke, J. W. Weber *et al.*, "Advanced luminescence based effective series resistance imaging of silicon solar cells," *Applied Physics Letters*, 93(20), 3 (2008).
- [171] M. Kasemann, D. Grote, B. Walter *et al.*, "Luminescence imaging for the detection of shunts on silicon solar cells," *Progress in Photovoltaics*, 16(4), 297-305 (2008).
- [172] J. Haunschild, M. Glatthaar, M. Kasemann *et al.*, "Fast series resistance imaging for silicon solar cells using electroluminescence," *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 3(7-8), 227-229 (2009).
- [173] O. Breitenstein, A. Khanna, Y. Augarten *et al.*, "Quantitative evaluation of electroluminescence images of solar cells," *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 4(1-2), 7-9 (2010).
- [174] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki *et al.*, "Photographic surveying of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon solar cells by electroluminescence," *Applied Physics Letters*, 86(26), 3 (2005).
- [175] J. A. Giesecke, M. Kasemann, and W. Warta, "Determination of local minority carrier diffusion lengths in crystalline silicon from luminescence images," *Journal of Applied Physics*, 106(1), 8 (2009).
- [176] J. A. Giesecke, M. C. Schubert, B. Michl *et al.*, "Minority carrier lifetime imaging of silicon wafers calibrated by quasi-steady-state photoluminescence," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3), 1011-1018 (2011).
- [177] P. Wurfel, T. Trupke, T. Puzzer *et al.*, "Diffusion lengths of silicon solar cells from luminescence images," *Journal of Applied Physics*, 101(12), 10 (2007).
- [178] U. Rau, "Reciprocity relation between photovoltaic quantum efficiency and electroluminescent emission of solar cells," *Physical Review B*, 76(8), 8 (2007).
- [179] G. Busse, D. Wu, and W. Karpen, "Thermal Wave Imaging with Phase Sensitive Modulated Thermography," *Journal of Applied Physics*, 71(8), 3962-3965 (1992).
- [180] J. Isenberg, S. Riepe, S. W. Glunz *et al.*, "Imaging method for laterally resolved measurement of minority carrier densities and lifetimes: Measurement principle and first applications," *Journal of Applied Physics*, 93(7), 4268-4275 (2003).
- [181] O. Breitenstein, and M. Langenkamp, "Lock-in Thermography - Basics and Use for Functional Diagnostics of Electronic Components," (2003).
- [182] M. Seeland, R. Rösch, and H. Hoppe, [Imaging Techniques for Studying OPV Stability and Degradation] Wiley, (2012).
- [183] J. Bachmann, C. Buerhop-Lutz, R. Steim *et al.*, "Highly sensitive non-contact shunt detection of organic photovoltaic modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 176-179 (2012).

- [184] A. Einstein, "Zur Quantentheorie der Strahlung," *Physikalische Zeitschrift*, 18, 121-128 (1917).
- [185] C. V. Hari Rao, H. E. Bates, and K. V. Ravi, "Electrical effects of SiC inclusions in EFG silicon ribbon solar cells," *Journal of Applied Physics*, 47(6), 2614-2619 (1976).
- [186] J. D. Zook, "Evaluation of Silicon-on-ceramic using light-beam-induced currents," *Solar Cells*, 1(3), 273-274 (1980).
- [187] C. Donolato, "Theory of beam induced current characterization of grain-boundaries in polycrystalline solar-cells," *Journal of Applied Physics*, 54(3), 1314-1322 (1983).
- [188] S. Damaskinos, "An improved laser scanning technique for evaluation of solar-cells - Application to CuInSe₂ (CdZn)S devices," *Solar Cells*, 26(3), 151-158 (1989).
- [189] N. Koch, A. Pogantsch, E. J. W. List *et al.*, "Low-onset organic blue light emitting devices obtained by better interface control," *Applied Physics Letters*, 74(20), 2909-2911 (1999).
- [190] J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis *et al.*, "The impact of water vapor transmission rate on the lifetime of flexible polymer solar cells," *Applied Physics Letters*, 93(10), (2008).
- [191] A. S. D. Sobrinho, M. Latreche, G. Czeremuszkina *et al.*, "Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single- and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(6), 3190-3198 (1998).
- [192] F. Bellucci, and L. Nicodemo, "WATER TRANSPORT IN ORGANIC COATINGS," *Corrosion*, 49(3), 235-247 (1993).
- [193] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan *et al.*, "Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(5), 390-393 (2007).
- [194] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder *et al.*, "S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices," *Physical Review B*, 82(11), (2010).
- [195] H. Murrmann, and D. Widmann, "Current Crowding on Metal Contacts to Planar Devices," *Ieee Transactions on Electron Devices*, ED16(12), 1022-& (1969).
- [196] A. Devos, "The Distributed Series Resistance Problem in Solar-Cells," *Solar Cells*, 12(3), 311-327 (1984).
- [197] D. K. Schroder, and D. L. Meier, "Solar-Cell Contact Resistance - a Review," *Ieee Transactions on Electron Devices*, 31(5), 637-647 (1984).
- [198] M. Seeland, R. Rösch, and H. Hoppe, "Quantitative Analysis of Electroluminescence Images from Polymer Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, 111, 024505 (2012).
- [199] B. Andreasen, D. M. Tanenbaum, M. Hermenau *et al.*, "TOF-SIMS investigation of degradation pathways occurring in a variety of organic photovoltaic devices - the ISOS-3 inter-laboratory collaboration," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(33), 11780-11799 (2012).

-
- [200] G. Teran-Escobar, D. M. Tanenbaum, E. Voroshazi *et al.*, "On the stability of a variety of organic photovoltaic devices by IPCE and in situ IPCE analyses - the ISOS-3 inter-laboratory collaboration," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(33), 11824-11845 (2012).
- [201] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park *et al.*, "Air-stable polymer electronic devices," *Advanced Materials*, 19(18), 2445-+ (2007).
- [202] D. H. Wang, S. H. Im, H. K. Lee *et al.*, "Enhanced High-Temperature Long-Term Stability of Polymer Solar Cells with a Thermally Stable TiO_x Interlayer," *Journal of Physical Chemistry C*, 113(39), 17268-17273 (2009).
- [203] M. Suri, T. A. Huld, E. D. Dunlop *et al.*, "Potential of solar electricity generation in the European Union member states and candidate countries," *Solar Energy*, 81(10), 1295-1305 (2007).

Eigene Veröffentlichungen

In fachlich geprüften Zeitschriften bzw. als Buchkapitel erschienen:

- [1] M. Presselt, M. Barenklau, R. Rösch *et al.*, "Subbandgap absorption in polymer-fullerene solar cells," *Applied Physics Letters*, 97(25), 253302 (2010).
- [2] M. Seeland, R. Rösch, and H. Hoppe, "Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation," *Journal of Applied Physics*, 109(6), 064513 (2011).
- [3] S. A. Gevorgyan, A. J. Medford, E. Bundgaard *et al.*, "An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1398-1416 (2011).
- [4] M. O. Reese, S. A. Gevorgyan, M. Jorgensen *et al.*, "Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5), 1253-1267 (2011).
- [5] D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi *et al.*, "The ISOS-3 inter-laboratory collaboration focused on the stability of a variety of organic photovoltaic devices," *Rsc Advances*, 2(3), 882-893 (2012).
- [6] M. Seeland, R. Rösch, and H. Hoppe, "Quantitative Analysis of Electroluminescence Images from Polymer Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, 111, 024505 (2012).
- [7] R. Rösch, F. C. Krebs, D. M. Tanenbaum *et al.*, "Quality control of roll-to-roll processed polymer solar modules by complementary imaging methods," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97, 176-180 (2012).
- [8] D. M. Tanenbaum, H. F. Dam, R. Rösch *et al.*, "Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97, 157-163 (2012).
- [9] R. Rösch, D. M. Tanenbaum, M. Jorgensen *et al.*, "Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques-the ISOS-3 inter-laboratory collaboration," *Energy & Environmental Science*, 5(4), 6521-6540 (2012).
- [10] M. Seeland, R. Rösch, and H. Hoppe, "Imaging Techniques for Studying OPV Stability and Degradation" Buchkapitel, Wiley, (2012).
- [11] G. Teran-Escobar, D. M. Tanenbaum, E. Voroshazi *et al.*, "On the stability of a variety of organic photovoltaic devices by IPCE and in situ IPCE analyses – the ISOS-3 inter-laboratory collaboration" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(33), 11824-11845 (2012)
- [12] S. Engmann, M. Machalett, V. Turkovic *et al.*, "Photon recycling across a UV-blocking layer by luminescence in polymer solar cells," *Journal of Applied Physics*, 112(3), 034517 (2012).
- [13] B. Andreasen, D.M. Tanenbaum, M. Hermenau *et al.*, "TOF-SIMS investigation of degradation pathways occurring in a variety of organic photovoltaic devices -

the ISOS-3 inter-laboratory collaboration”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(33), 11780-11799 (2012)

Gedruckte Konferenzbeiträge (Verhandlungen):

- [1] R. Rösch, B. Muhsin, M. Bärenklau, A. Schoonderbeek, G. Gobsch, L. Richter, R. Kling, D. Teckhaus, H. Hoppe, *Towards Roll-to-Roll Processing of Flexible Polymer Solar Cell Modules*, EUPVSEC Proceeding, 10.4229/24thEUPVSEC2009-1DV.4.59 (2009)
- [2] A. Schoonderbeek, M. Bärenklau, R. Rösch, D. Teckhaus, B. Muhsin, O. Haupt, H. Hoppe, U. Stute, *Laser Structuring for Monolithic Series Connection of Organic Thin-Film Solar Cells*, EUPVSEC Proceeding, 10.4229/25thEUPVSEC2010-1DO.9.4 (2010)
- [3] J. González Moreno, M. Bärenklau, A. Schoonderbeek, B. Muhsin, O. Haupt, R. Rösch, G. Gobsch, D. Teckhaus, H. Hoppe, U. Stute, *Thin-Film Organic Solar Modules – Processing and Laser Ablation*, EUPVSEC Proceeding, 10.4229/26thEUPVSEC2011-1DV.3.13 (2011)
- [4] S. Ulrich, R. Rösch, T. Neubert, B. Muhsin, B. Szyszka, G. Gobsch, H. Hoppe, *Organic Photovoltaic Solar Cells Using Thin Tungsten Oxide As Interlayer Anode Contact Material*, EUPVSEC Proceeding, 10.4229/26thEUPVSEC2011-1DV.3.66 (2011)
- [5] M. Bärenklau, B. Muhsin, J. Gonzalez, R. Rösch, A. Horn, G. Gobsch, U. Stute, and H. Hoppe, *Polymer Solar Modules: Laser Structuring and Quality Control by Lock-In Thermography*, 2011 MRS Fall Meeting, MRS Online Proceedings Library, Volume 1390, January 2012, pp mrsf11-1390-h04-02 (2012)

Danksagung

Zuallererst möchte ich meinen beiden Betreuern an der TU Ilmenau, Prof. Gerhard Gobsch und Dr. Harald Hoppe, danken, dass sie mir während meiner ganzen Zeit als Doktorand mit Rat und Tat zur Seite standen, neue Denkrichtungen und Lösungsansätze aufgezeigt haben, stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hatten und sich nicht zuletzt um eine ausreichende Finanzierung gekümmert haben.

Allen anderen Mitarbeitern des Fachgebiets Experimentalphysik I möchte ich dafür danken, dass sie alle direkt oder indirekt zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Sei es durch wissenschaftliche Diskussionen und Hilfe bei experimentellen Aufbauten und Arbeiten, hier seien besonders Marco Seeland, Kai-Rudi Eberhardt, Burhan Muhsin und Sebastian Engmann genannt, oder durch das Schaffen eines insgesamt positiven Arbeitsklimas.

Den Kollegen Ingo Hörselmann und Torsten Sändig danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei allen organisatorischen und technischen Fragen im Labor.

Des Weiteren möchte ich es nicht versäumen, mich bei einigen Kollegen außerhalb der TU Ilmenau zu bedanken:

David Tanenbaum, Mikkel Jørgensen, Suren Gevorgyan, Kion Norman und Frederik Krebs von der Dänischen Technischen Universität in Roskilde, Dänemark für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Degradationsuntersuchungen von Polymersolarmodulen und die Durchführung von LBIC-Messungen, deren Ergebnisse in diese Arbeit eingegangen sind.

Eszter Voroshazi vom imec in Leuven, Belgien und Matthew Lloyd vom NREL in Golden, Colorado für die Bereitstellung von inversen Polymersolarzellproben für Degradationsuntersuchungen und die anschließende wissenschaftliche Diskussion der Ergebnisse.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Mitbewohnerinnen bedanken, die mich auf dem oft steinigen Weg der Promotion immer unterstützt haben und einige, vor allem zeitliche, Einschränkungen in Kauf nehmen mussten.