



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN



Lebensdaueruntersuchungen an organischen Solarzellen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Martin Hermenau

geboren am 01.09.1982 in Dresden

Institut für Angewandte Photophysik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

2012

Eingereicht am 14.12.2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Karl Leo
2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Brabec

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Langzeitstabilität organischer Solarzellen. Die Solarzellen als Gegenstand dieser Untersuchungen sind dabei aus Materialien aufgebaut, die mittels thermischer Gasphasenabscheidung im Vakuum hergestellt werden. Das unterscheidet diese von vielen in der Literatur vorgestellten Alterungsstudien, die Polymersolarzellen behandeln. Als Standardsystem werden einfache p-i-n-Bauelemente ausgewählt, die in ZnPc und C₆₀ zwei gut untersuchte Materialien in der aktiven Donor-Akzeptor-Schicht nutzen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind dabei in drei Kapiteln zusammengefasst. In Kapitel 5 wird untersucht, wie sich verschiedene Faktoren auf die Lebensdauer der Solarzellen auswirken. Für verkapselte Solarzellen mit MeO-TPD in der Lochtransportschicht wird die thermische Beschleunigung der Degradation mit einem Arrhenius'schen Verhalten beschrieben und eine Aktivierungsenergie $E_A=712$ meV gefunden. Aus dieser Beschreibung wird für verkapselte Solarzelle bei 100 mW cm^{-2} und 45°C eine Lebensdauer von 62.000 h extrapoliert, die experimentell nicht verifiziert werden kann.

Auch der Einfluss der Beleuchtungsintensität auf die Degradationsgeschwindigkeit wird untersucht und kann systematisch erklärt werden: Die Beschleunigung, die sich aus einer Erhöhung der Intensität weißen Lichtes ergibt, kann beschrieben werden, indem man die Anzahl extrahierter Ladungsträger berechnet. Bei Alterungen unter verschiedenen Intensitäten ist diese Zahl identisch, wenn man die Messung bei gleichem Grad der Degradation betrachtet. Diese Modell kann auch auf monochromatische Beleuchtung ausgedehnt werden und es zeigt sich bei einem Vergleich über alle untersuchten Wellenlängen, dass der Anstieg der fallenden Kurven umso steiler wird, je höher die kleiner die kürzeste Wellenlänge des jeweiligen Spektrums ist.

Der zweite Teil dieses Kapitels ist der Degradation unverkapselter Solarzellen mit BF-DPB als Lochtransportmaterial gewidmet. Durch Variation von Temperatur und relativer Luftfeuchte konnten beide Einflussfaktoren in einem kombinierten Modell, dem Peck-Modell, zusammengefasst werden. Dieses wurde bisher nicht zur Beschreibung des Degradationsverhaltens von Solarzellen verwendet. Eine Vorhersage der Lebensdauer bei beliebigen Werten für beide Parameter ist somit möglich. Deutlich sticht in diesem Experiment hervor, dass die Anwesenheit von Wasser die Degradation klar dominiert.

Darauf folgen Messungen, bei denen die Wasserpermeationsrate (WVTR) der Verkapselung variiert wird. Dabei stellt sich heraus, dass diese besser als $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ sein muss, um die Stabilität zu verbessern. Durch eine Trennung der WVTR der äußeren Barriere und jener der Aluminiumelektrode ist es möglich, den Wert WVTR_{Al} zu ermitteln. Dieser beträgt $8 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Zusätzlich kann die Wassermenge, die benötigt wird, um die untersuchten Solarzelle auf 50% des Startwertes zu degradieren, zu 10 mg m^2 bestimmt werden.

Kapitel 6 zeigt eine umfassende Charakterisierung von an Luft degradierten Solarzellen. Mit den chemischen Analysemethoden TOF-SIMS und LDI-TOF-MS können mehrere Reaktionen der verwendeten Materialien mit Luft identifiziert werden. Dabei sticht die Oxidation der BPhen-Aluminium-Grenzschicht, die zur Bildung von Al_2O_3 führt, hervor. Weitere Reaktionsprodukte, vor allem in Verbindung mit Fluor, welches aus der Zersetzung von $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ stammt, werden gezeigt. Die Oxidation der Organik-Aluminium-Grenzschicht kann mit Hilfe von Elektrolumineszenzmessungen untersucht werden. Bei diesen zeigt sich, dass die Abnahme der aktiven Fläche in vollem Umfang Ursache für die Reduktion der Kurzschlussstromdichte ist. Als Eintrittskanäle für Sauerstoff und Wasser werden neben pinholes auch die Seitenkanten der Solarzelle identifiziert. Hinweise für die flächige Diffusion von Wasser werden zusätzlich erbracht.

Erster Ansatz zur Verbesserung der Langzeitstabilität ist der Austausch von BPhen durch ein dotiertes Elektronentransportmaterial. Eine Variation von fünf Materialien zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen Rauigkeit dieses Materials und der Lebensdauer besteht: So werden die besten Stabilität für Materialien wie C₆₀ und Bis-HFI-NTCDI gezeigt, die mit einer geringen Rauigkeit aufwachsen. Die Lebensdauer beträgt am Beispiel von Bis-HFI-NTCDI bei $[T=65^\circ\text{C}; \text{rH}=2,2\%]$ $T_{50}=762$ h und ist damit etwa viermal so groß wie bei Verwendung von BPhen. Weitere Optimierungsversuche, zum Beispiel durch Variation der Elektrode, des p-Dotanden, oder der Invertierung der Struktur zeigen zwar zusätzliche Degradationspfade auf, führen aber zu keiner Verbesserung der Stabilität.

Auf Basis zuvor durchgeführter Überlegungen zu Redoxreaktionen (organischer) Materialien mit Wasser und Sauerstoff wird zum Abschluss der Arbeit ein möglicher Aufbau für luftstabile organische Solarzellen vorgeschlagen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Organische Halbleiter	5
2.1.1	π -Bindung und Energieniveaus	5
2.1.2	Exzitonen	6
2.1.3	Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern	9
2.1.4	Dotierung	10
2.1.5	Zusammenfassung	12
2.2	Grundlagen der Photovoltaik	12
2.2.1	Physik der Solarzelle	13
2.2.2	Charakterisierung	13
2.2.3	Ressourcenlimitierung anorganischer Solarzellen	16
2.3	Quasi-Fermi-Niveaus & Würfel-Modell	18
2.4	Organische Solarzellen	20
2.4.1	Geschichte organischer Solarzellen	20
2.4.2	Funktionsweise	22
3	Grundlagen zu Langzeitmessungen	25
3.1	Anforderungen an organische Solarzellen	25
3.2	Materialien	29
3.2.1	Grundlagen zur Luftstabilität organischer Materialien	30
3.2.2	Absorbermaterialien	33
3.2.2.1	ZnPc	35
3.2.3	Transportmaterialien	37
3.2.3.1	ETM	37
3.2.3.2	HTM	38
3.2.3.3	EBL	40
3.2.4	Dotanden	42
3.2.5	Organische Solarzellen	43
3.2.5.1	Vergleich mit Polymersolarzellen	43
3.2.5.2	Degradationsbedingungen	44

3.2.6	OLEDs	46
3.2.7	Zusammenfassung	47
4	Experimentelle Grundlagen	49
4.1	Herstellung der Solarzellen und Ca-Tests	49
4.2	Verkapselung	50
4.3	Charakterisierungsmethoden	51
4.3.1	Strom-Spannungs-Kennlinien und Absorption	51
4.3.2	Externe Quanteneffizienz	52
4.3.3	LDI-TOF-MS	53
4.3.4	TOF-SIMS und XPS	54
4.3.5	Elektrolumineszenzmessung	55
4.4	Alterungsmessungen	55
4.4.1	ISOS-Standards	56
4.4.2	SED-Methode	60
4.4.3	Beschleunigte Alterungsmessungen	60
4.4.3.1	Arrhenius-Modell	60
4.4.3.2	Weitere Modelle	61
4.4.4	Lebensdauermissboxen	62
4.4.5	Alterungs-sonnensimulator	63
4.4.6	Klimaboxen	65
4.4.7	Außenmessplatz	66
4.4.8	Alterungsaufbau in Roskilde	67
4.5	Verwendeter Probenaufbau	68
5	Variation der Alterungsbedingungen	71
5.1	Alterung in Inertatmosphäre	71
5.1.1	Temperatur	71
5.1.2	Beleuchtungsintensität und -spektrum	77
5.1.2.1	Weißer Beleuchtung	77
5.1.2.2	Anzahl der Molekülanregungen	82
5.1.2.3	Monochromatische Beleuchtung	84
5.1.3	Elektrische Last	89
5.1.4	Ursache der Degradation	93
5.2	Alterung in Anwesenheit von Luft	94
5.2.1	Temperatur ohne Kontrolle der Luftfeuchte	94
5.2.2	Kontrolle der Temperatur und Luftfeuchte	97
5.2.3	Verkapselung	106
5.3	Korrelation von Laborwitterung und Außenmessung	115
5.3.1	Verkapselte Solarzellen	115

5.3.2	Unverkapselte Solarzellen	117
5.4	Zusammenfassung	119
6	Charakterisierung gealterter Solarzellen	123
6.1	TOF-SIMS	123
6.1.1	Methodik	124
6.1.2	Alterung	126
6.1.3	Analyse der BPhen-Al-Grenzschicht	128
6.1.4	Analyse der tieferliegenden Schichten	133
6.1.5	Untersuchung der Schichtdickenänderung	137
6.1.6	Zusammenfassung: TOF-SIMS	137
6.2	UI-Kennlinien, EQE und Absorption	139
6.2.1	Übersicht und Alterung	139
6.2.2	EQE-Messungen	141
6.2.3	Einfluss der BIAS-Beleuchtung	144
6.2.4	Absorption	145
6.3	Elektrolumineszenzmessungen	147
6.3.1	Methodik	147
6.3.2	EL-Bilder und Diskussion	148
6.3.3	Fortschreiten der Alterung	151
6.3.4	Zusammenfassung	152
6.4	Elektrische Simulation	153
6.4.1	Methodik	153
6.4.2	Ergebnisse der Modellierung	154
6.4.3	Erneuerung der Elektrode	155
6.5	LDI-TOF-MS	157
6.5.1	Methodik und Alterung	158
6.5.2	Ergebnisse positiver Modus	159
6.5.3	Ergebnisse negativer Modus	163
6.5.4	Zusammenfassung der LDI-TOF-MS-Messungen	166
6.6	Zusammenfassung	167
7	Optimierung der Lebensdauer	171
7.1	Variation der Elektronentransportschicht in pin-Solarzellen	171
7.1.1	Eingesetzte Materialien und Methodik	172
7.1.2	Alterung verkapselter pin-Solarzellen	172
7.1.3	Chemische Analyse	174
7.1.4	Alterung unverkapselter pin-Solarzellen	183
7.1.5	Erklärung der Stabilität unverkapselter Solarzellen mit dotierten ETM	187
7.1.5.1	Dotierung	187

7.1.5.2	Rauigkeit	188
7.1.6	Zusammenfassung	191
7.2	Invertierte Struktur: pin vs. nip	192
7.3	Variation des Deckkontaktes	194
7.4	Variationen in der Lochtransportschicht	198
7.5	Zusammenfassung: Optimierung der Lebensdauer	201
8	Zusammenfassung und Ausblick	205
8.1	Zusammenfassung	205
8.2	Ausblick	212
	Anhang	217
	A Lebensdauer als Funktion der absoluten Luftfeuchte	217
	B Parameter der elektrischen Simulation	219
	Literaturverzeichnis	221
	Abbildungsverzeichnis	241
	Tabellenverzeichnis	245

Vorwort

Diese Arbeit stellt die wichtigsten Ergebnisse dar, die ich in drei Jahren am IAPP zum Thema Langzeitstabilität organischer Solarzellen sammeln konnte. Beim Zusammenschreiben lag mir persönlich am Herzen, jedes durchgeführte Experiment möglichst genau zu beschreiben. Beim Leser möchte ich mich dabei für die Detailgenauigkeit entschuldigen, die sicherlich an manchen Stellen langwierig ist. Für eine Reproduktion dieser Ergebnisse beziehungsweise den Vergleich mit neuen Resultaten empfinde ich diese Detailliertheit aber als notwendig.

Ich habe mich bewusst dafür entschieden, in deutscher Sprache zu schreiben, damit die Bearbeitung dieser Arbeit nicht unnötig in die Länge gezogen wird. Wichtiger war für mich, an einigen Stellen Experimente zum Schließen von Lücken in den Argumentationsketten durchzuführen, wofür ich einen Teil der so gewonnenen Zeit nutzte. Die wesentlichen Erkenntnisse sind beziehungsweise werden in Fachjournalen veröffentlicht. Diese sind dann natürlich in Englisch verfasst. Zudem konnte ich bereits bei der Veröffentlichung eines Buchkapitels zeigen, dass ich auch die Publikation in dieser Sprache beherrsche.¹

Trotzdem ist es an einigen Stellen unumgänglich, englische Fachwörter zu nutzen, da deutsche Äquivalente entweder nicht existent, ungebräuchlich oder einfach ungenau sind. Als Beispiele seien hier die Wörter „pinhole“ und „outdoor“ genannt, weitere können im Folgenden auftauchen.

In diesem Zusammenhang muss noch erwähnt sein, dass als Dezimaltrenner im Text das Komma verwendet wird, in den Abbildungen aber durchweg Punkte verwendet worden. Letzteres ist an die Konvention im englischen Sprachraum angelehnt. Mir ist bei sorgfältiger Durchsicht kein Beispiel aufgefallen, bei welchem diese Verfahrensweise Verwirrung stiftet.

Ich hoffe, ich kann den Leser mit den im Folgenden gezeigten Resultaten überzeugen, dass langzeitstabile, organische Solarzellen im Allgemeinen und auf Basis kleiner Moleküle im Speziellen möglich sind, und dass ich zumindest zu einem kleinen Teil dazu beitragen kann, die Umsetzung dieser Technologie wahr werden zu lassen.

¹M. Hermenau, M. Riede, and K. Leo, “Degradation of Small Molecule Based OPV,” in *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells*, F. C. Krebs, Ed. John Wiley & Sons Inc, 2012.

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

- P1** M. Hermenau, K. Leo, and M. Riede, "Comparison of different conditions for accelerated ageing of small molecule organic solar cells," *Proceedings of SPIE*, Vol. 7722, , S. 77220K–10, 2010.
- P2** M. Hermenau, S. Schubert, H. Klumbies, J. Fahlteich, L. Müller-Meskamp, K. Leo, and M. Riede, "The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 97, S. 102–108, Oct. 2011.
- P3** M. Hermenau, M. Riede, K. Leo, S. Gevorgyan, F. C. Krebs, and K. Norrman, "Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, Nr. 5, S. 1268–1277, Feb. 2011.
- P4** H. Y. Kim, C. Sachse, M. Hermenau, K. Fehse, M. Riede, L. Mueller-Meskamp, and K. Leo, "Improved efficiency and lifetime in small molecule organic solar cells with optimized conductive polymer electrodes," *Applied Physics Letters*, Vol. 99, Nr. 11, S. 113305, 2011.
- P5** J. Meiss, M. Hermenau, W. Tress, C. Schuenemann, F. Selzer, M. Hummert, J. Alex, G. Lackner, K. Leo, and M. Riede, "Tetrapropyl-tetraphenyl-diindenoperylene derivative as a green absorber for high-voltage stable organic solar cells," *Physical Review B*, Vol. 83, Nr. 16, S. 1–9, Apr. 2011.
- P6** R. Meerheim, S. Olthof, M. Hermenau, S. Scholz, A. Petrich, N. Tessler, O. Solomeshch, B. Lüssem, M. Riede, and K. Leo, "Investigation of C₆₀F₃₆ as low-volatility p-dopant in organic optoelectronic devices," *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, Nr. 10, S. 103102, 2011.
- P7** S. A. Gevorgyan, A. J. Medford, E. Bundgaard, S. B. Sapkota, H.-F. Schleiermacher, B. Zimmermann, U. Würfel, A. Chafiq, M. Lira-Cantu, T. Swonke, M. Wagner, C. J. Brabec, O. Haillant, E. Voroshazi, T. Aernouts, R. Steim, J. A. Hauch, A. Elschner, M. Pannone, M. Xiao, A. Langzettel, D. Laird, M. T. Lloyd, T. Rath, E. Maier, G. Trimmel, M. Hermenau, T. Menke, K. Leo, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, T. J. Nagle, K. B. Burke, C. J. Fell, D. Vak, T. B. Singh, S. E. Watkins, Y. Galagan, A. Manor, E. A. Katz, T. Kim, K. Kim, P. M. Sommeling, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. Riede, M. G. Christoforo, T. Currier, V. Shrotriya, G. Schwartz, and F. C. Krebs, "An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, S. 1398–1416, Feb. 2011.
- P8** S. Schubert, M. Hermenau, J. Meiss, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, "Oxide Sandwiched Metal

Thin-Film Electrodes for Long-Term Stable Organic Solar Cells,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 22, Nr. 23, S. 4993–4999, Jul. 2012

Im Rahmen der ISOS-Kollaboration entstandene Publikationen

- P9** D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, M. Hösel, H. F. Dam, M. Joergensen, S. a. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, U. Würfel, R. Andriessen, R. Rösch, H. Hoppe, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norrman, and F. C. Krebs, “The ISOS-3 inter-laboratory collaboration focused on the stability of a variety of organic photovoltaic devices,” *RSC Advances*, Vol. 2, Nr. 3, S. 882, 2012.
- P10** R. Rösch, D. M. Tanenbaum, M. Joergensen, M. Seeland, M. Bärenklau, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, U. Würfel, M. Hösel, H. F. Dam, S. a. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Andriessen, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norrman, H. Hoppe, and F. C. Krebs, “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*, Vol. 5, Nr. 4, S. 6521–6540, 2012.
- P11** B. Andreasen, D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, U. Würfel, R. Andriessen, R. Rösch, H. Hoppe, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. S. Germack, M. Hösel, H. F. Dam, M. Joergensen, S. a. Gevorgyan, M. V. Madsen, E. Bundgaard, F. C. Krebs, and K. Norrman, “TOF-SIMS investigation of degradation pathways occurring in a variety of organic photovoltaic devices - the ISOS-3 inter-laboratory collaboration,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Vol. 14, Nr. 33, S. 11780–11799, Jul. 2012.
- P12** M. Lira-Cantu, D. M. Tanenbaum, K. Norrman, E. Voroshazi, M. Hermenau, M. T. Lloyd, G. Teran-Escobar, Y. Galagan, B. Zimmermann, M. Hösel, H. F. Dam, M. Jørgensen, S. Gevorgyan, L. Lutsen, D. Vanderzande, H. Hoppe, R. Rösch, U. Würfel, R. Andriessen, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, E. Bundgaard, and F. C. Krebs, “Combined characterization techniques to understand the stability of a variety of organic photovoltaic devices: the ISOS-3 inter-laboratory collaboration,” Vol. 8472, S. 847203–847203–6, Oct. 2012.
- P13** D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, M. Hösel, H. F. Dam, M. Jørgensen, S. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, U. Würfel, R. Andriessen, R. Rösch, H. Hoppe, M. Lira-Cantu, G. Teran-Escobar, A. Dupuis, P.-O. Bussièrè, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norrman, E. Bundgaard, and F. C. Krebs, “Stability and degradation of organic photovoltaics fabricated, aged, and characterized by the ISOS 3 inter-laboratory collaboration,” *Proceedings of SPIE*, Vol. 8477, S. 847704–847704–9, Sep. 2012.

P14 M. Lira-Cantu, D. M. Tanenbaum, K. Norrman, E. Voroshazi, M. Hermenau, M. T. Lloyd, G. Teran-Escobar, Y. Galagan, B. Zimmermann, M. Hösel, H. F. Dam, M. Jørgensen, S. Gevorgyan, L. Lutsen, D. Vanderzande, H. Hoppe, R. Rösch, U. Würfel, R. Andriessen, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, E. Bundgaard, and F. C. Krebs, “Combined characterization techniques to understand the stability of a variety of organic photovoltaic devices: the ISOS-3 inter-laboratory collaboration,” Proceedings of SPIE, Vol. 8472, S. 847203–847203–6, Okt. 2012.

In Vorbereitung

P15 I. R. de Moraes, S. Scholz, M. Hermenau, M. L. Tietze, M. C. Gather, and K. Leo, “Influence of the temperature on the degradation process of ultra-stable red phosphorescent organic light emitting diodes” Advanced Materials.

P16 I. R. de Moraes, S. Scholz, M. Hermenau, M. L. Tietze, M. C. Gather, and K. Leo, “Impact of temperature on the power efficiency of organic light emitting diodes,” Appl Phys. Lett.

Buchkapitel

B1 M. Hermenau, M. Riede, and K. Leo, “Degradation of Small Molecule Based OPV,” in Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells, F. C. Krebs, Ed. John Wiley & Sons Inc, 2012

Patente

P1 M. Hummert, C. Falkenberg, S. Olthof, M. Hermenau, M. Riede, K. Leo, „Solarzelle mit transparentem Elektronentransportmaterial”, Aktenzeichen: 10 2011 013 897.8, Anmeldetag: 11.3.2011

P2 B. Friebe, M. Hummert, A. Petrich, M. Hermenau, S.Scholz, R. Meerheim, S.Olthof, „Verfahren zur Herstellung von Fulleren-Derivaten”, Aktenzeichen: 10 2010 046 040.0 , Anmeldetag: 09.05.2011

Konferenzteilnahmen

K1 M. Hermenau, K. Leo, M. Riede, „Stability optimisation of small molecule organic solar cells”, Vortrag, DPG Frühjahrstagung 03/2010, Regensburg

K2 M. Hermenau, K. Leo, M. Riede, „Comparison of different conditions for accelerated ageing of small molecule organic solar cells”, Vortrag, SPIE Photonics Europe 04/2010, Brüssel

K3 M. Hermenau, S.Scholz, K. Leo, M. Riede, „Total Charge Amount as Indicator for the Degradation of Small Molecule Organic Solar Cells”, Poster, ISOS-3 10/2010, Roskilde

- K4** M. Hermenau, K. Norrman, F. Krebs, K. Leo, M. Riede, „Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells”, Poster, DPG Frühjahrstagung 03/2011, Dresden
- K5** M. Hermenau, S.Scholz, K. Leo, M. Riede, „Total charge amount as indicator for the degradation of small-molecule organic solar cells”, Vortrag, E-MRS 04/2011, Nizza
- K6** M. Hermenau, S. Schubert, H. Klumbies, J. Fahlteich, L. Müller-Meskamp, K. Leo, M. Riede, „The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells”, Eingeladener Vortrag, GOPV 10/2011, Hangzhou
- K7** M. Hermenau, S. Schubert, H. Klumbies, J. Fahlteich, L. Müller-Meskamp, K. Leo, M. Riede, „The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells”, Poster, ISOS-4 12/2011, Golden
- K8** M. Hermenau, „Degradation studies on small-molecular organic photovoltaics”, Vortrag, Symposium on Nanomaterials for Solar Energy Generation and Storage 05/2012, Grasmere
- K9** M. Hermenau, „Degradation studies on small-molecule organic solar cells”, Vortrag, ISOS-5 12/12, Eindhoven

1 Einleitung

Zu den fundamentalen Aufgaben, mit denen die Menschheit im 21. Jahrhundert konfrontiert ist, zählt die Sicherstellung der Versorgung mit Energie, Ressourcen und Nahrungsmitteln. Mit angleichendem Wohlstand von Entwicklungsländern an die westliche Welt sowie der Zunahme der Weltbevölkerung steigen die Anforderungen an die globale Produktion, all diese Aspekte parallel zu erfüllen. Gleichzeitig gilt es, ökologischen Herausforderungen wie dem anthropogenen Klimawandel und dem Verlust der Biodiversität entgegen zu wirken. Eine Umstellung der globalen Energieversorgung zur Senkung der Emission von Treibhausgasen wie Kohlendioxid und Methan ist daher essentiell, um auch zukünftig einen lebenswerten Planeten zu erhalten [1, 2].

Unter der Berücksichtigung, dass die Nutzung der Kernenergie nur schwer abwägbare Risiken mit sich bringt, ist deren Einsatz derzeit zwar weit verbreitet, sollte aber langfristig keine Option sein [3, 4]. Auch die Lagerung nuklearer Abfälle muss sowohl technisch, als auch hinsichtlich der Kosten dieser Form der Energieerzeugung berücksichtigt werden [5].

Ein zentraler Aspekt der Lösung dieses Problems ist die Umstellung der Energieversorgung auf regenerative Quellen [6]. Diese stellen elektrische Energie ohne Ausstoß von Treibhausgasen, vom einmaligen Material- und Energieaufwand abgesehen, zur Verfügung. Während des Betriebes solcher Quellen werden keine oder nur minimale Mengen an Treibhausgasen emittiert, so dass die Treibhausgasbilanz deutlich besser ausfällt, als zum Beispiel bei der Nutzung fossiler Energieträger. Nach dem Unfall im Kernkraftwerk in Fukushima im März 2012 mit der Kernschmelze in drei Reaktorblöcken, welches Folge eines Erdbebens und dem daraus resultierenden Tsunami war, ist in Japan und Teilen Europas ein Umdenken hin zur verstärkten Nutzung erneuerbarer Energien zu verzeichnen [7, 8].

Eine Möglichkeit zur Energieumwandlung mit neutraler Treibhausgasbilanz ist die Nutzung der Bioenergie, also der Umwandlung von Biomasse in Wärme, sogenannten Biokraftstoffen oder elektrische Energie. Dabei muss berücksichtigt werden, dass zur Ernährung der weiterhin wachsenden Weltbevölkerung immer größere Flächen benötigt werden [9]. Diese können und dürfen daher nicht für die Erzeugung von Kraftstoffen aus Biomasse genutzt werden, solange die Lebensmittelversorgung, die vor allem in Entwicklungsländern problematisch ist, nicht gewährleistet wird.

Als die zwei wichtigsten Möglichkeiten der regenerativen Energieversorgung gelten die Umwandlung von Energie aus Wind und Sonnenstrahlung. Gerade letztere, und hier speziell die Photovoltaik, erfuhr in den letzten Jahren enorme Wachstumsraten und bietet mittel- und langfristig ein enormes Potential für die ressourcenschonende Gewinnung elektrischer Energie [8]. Aktuell wird der Markt dabei zu etwa 85-90% von Solarzellen aus kristallinem Silizium dominiert [10]. Andere Ansätze, wie etwa die verschiedenen Dünnschichttechnologien, konnten sich bisher nicht entscheidend im Markt etablieren. Der

Nachteil anorganischer Materialien in der Photovoltaik liegt einerseits an der großen Energiemenge, die zur Gewinnung und Aufbereitung hochreiner und zum Teil kristalliner Ausgangsstoffe notwendig ist, andererseits werden vor allem im Fall von Dünnschichttechnologien wie GaAs oder CdTe Materialien benötigt, die nur begrenzt verfügbar sind und auch in anderen Technologiebranchen benötigt werden.

Als Ausweg aus dieser Problematik gilt der Einsatz organischer Halbleiter. Ein Vorteil ist die Notwendigkeit nur dünner Schichten zur Erzeugung von Solarzellen: So werden anstelle von Schichtdicken über 100 μm , wie sie in Silizium-Wafern notwendig sind, nur etwa 100 nm dicke Schichten bei organischen Solarzellen eingesetzt. Die daraus resultierende, um den Faktor 1000 kleinere Materialmenge eröffnet die Möglichkeit, organische Solarzellen in einem Umfang zu produzieren, der dem Weltenergiebedarf in der Größenordnung von TW gerecht wird. Aus der sehr geringen Schichtdicke ergeben sich weitere Vorteile wie Flexibilität und geringes Gewicht. Durch Verwendung geeigneter Substrate, wie etwa Metall- oder Kunststofffolien, können biegsame, aufrollbare Module produziert werden. Dafür können auch Rolle-zu-Rolle-Prozesse genutzt werden, die mit hohen Durchsatzraten letztendlich niedrige Modulpreise ermöglichen [11–13].

Als wesentliche Grundlagen für die Kommerzialisierung organischer Photovoltaik benötigt es eine relevante Effizienz (etwa 12%), niedrige Kosten ($<1\$/\text{W}$) und eine ausreichende Lebensdauer (min. 3-5 a) [14]. Seit etwa 10 Jahren, in denen intensiv an organischen Solarzellen gearbeitet wird, lag der Fokus vor allem auf der Verbesserung der Effizienz. Auch Aspekte zur Realisierung von kostengünstigen Verfahren zur Erzeugung organischer Schichten wurden untersucht. Lange Zeit wurde dabei wenig Arbeit in Untersuchungen der Langzeitstabilität investiert. Mittlerweile sind die Effizienzen hoch genug, dass erste Pilotproduktionen geplant werden, und so rückt auch die Lebensdauer zukünftiger Produkte in den Fokus. Dies geht auch mit einer rapide wachsenden Zahl an Publikationen einher [15].

Als Baustein zum tieferen Verständnis von Degradationsprozessen in organischen Materialien, den während des Lebenszyklus eines solchen Bauelementes wirkenden Faktoren, aber auch zur Verbesserung der Langzeitstabilität ist die vorliegende Arbeit gedacht. Basierend auf Materialien, die aus „kleinen Molekülen“ bestehen, also keine Polymere sind, sind Solarzellen, die durch thermische Verdampfung im Vakuum hergestellt werden, Gegenstand der Untersuchung.

Kapitel 2 liefert dabei die nötigen Grundlagen für das Verständnis organischer Halbleiter und Solarzellen. Im folgenden Kapitel werden die Anforderungen an Solarzellen im Allgemeinen und die Besonderheiten bei organischen Materialien untersucht, sowie bekannte Arbeiten zur Langzeitstabilität organischer Solarzellen ausgewertet. Hier wird auch auf die einzelnen Materialien, die im weiteren Verlauf genutzt werden, eingegangen. Ebenso werden Vergleiche zwischen Solarzellen mit kleinen Molekülen mit Polymersolarzellen und Organischen Leuchtdioden gezogen. In Kapitel 4 werden die Grundlagen und Aufbauten der in der Arbeit verwendeten experimentellen Infrastruktur besprochen. Basierend auf den ISOS-Prozeduren als Empfehlung für die Durchführung von Alterungsuntersuchungen an organischen Solarzellen wird außerdem die Konstruktion und Realisierung von drei wichtigen Aufbauten zur Alterungsmessung vorgestellt. Zuletzt werden die verwendeten Materialien vorgestellt und der einfache Solarzellenaufbau als Startpunkt der Lebensdaueruntersuchungen besprochen.

Als erstes Kapitel zu durchgeführten Messungen wird der Einfluss der Bedingungen während der Alterungsmessungen auf die Lebensdauer von p-i-n-Solarzellen in Kapitel 5 untersucht. Hier werden zuerst Parameter wie Beleuchtungsintensität und -spektrum, Temperatur und elektrischer Zustand für glasverkapselte Bauelemente während der Alterung variiert. Anschließend erfolgt eine Untersuchung von unverkapselten Bauelementen, die der Atmosphäre ausgesetzt werden. Dabei werden Temperatur und Luftfeuchte variiert sowie in einem weiteren Schritt Verkapselungen verschiedener Güte angewendet.

Kapitel 6 bietet eine umfassende Charakterisierung degradierter p-i-n-Solarzellen. In Anbetracht der Tatsache, dass diese bei Verwendung einer Glasverkapselung langzeitstabil sind, werden hier Solarzellen analysiert, die an Luft gealtert wurden. Neben zerstörungsfreien Analyseverfahren wie Strom-Spannungs-, EQE- und Elektrolumineszenzmessungen werden TOF-SIMS und LDI-TOF-MS als invasive Verfahren genutzt. Zusätzliche Messergebnisse werden mit einer elektrischen Simulation interpretiert.

Anschließend erfolgt in Kapitel 7, zum Teil auf Basis der zuvor identifizierten Degradationspfade, eine Variation verschiedener Teile des Solarzellenaufbaus zur Verbesserung der Langzeitstabilität. Besonderes Augenmerk wird dabei der Grenzschicht zwischen organischen Schichten und der oberen Elektrode, die im p-i-n-Aufbau aus Aluminium besteht, gewidmet.

Zum Abschluß werden die gezeigten Messungen in einer Zusammenfassung (Kapitel 8) in einen weiteren Kontext gesetzt und Ausblicke auf die Möglichkeiten und Notwendigkeiten zukünftiger Alterungsuntersuchungen gegeben. Die im Rahmen des Grundlagenkapitels erörterten elektrochemischen Grenzen der Luftstabilität resultieren hier in der Formulierung einer idealen, luftstabilen Solarzellenstruktur als Empfehlung für weitere Optimierung.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die grundlegenden Erkenntnisse auf dem Gebiet der organischen Halbleiter, welche für das Verständnis der später gezeigten Resultate benötigt werden. Darauf aufbauend wird die Funktionsweise organischer Solarzellen erläutert. Diese wurden seit der erstmaligen Veröffentlichung einer Solarzelle mit organischen Absorptionsschichten erheblich weiterentwickelt [16]. Jedoch war es vor allem die Veröffentlichung von Tang et al., welche zu erhöhter Aufmerksamkeit und den durch intensivierete Forschung erreichten Fortschritten führte [17]. Zu diesen Weiterentwicklungen zählen zum Beispiel die gezielte Dotierung von Transportschichten oder die Verwendung von Mischschichten [18, 19].

2.1 Organische Halbleiter

2.1.1 π -Bindung und Energieniveaus

Organische Moleküle besitzen Kohlenstoffatome als wesentliche Bestandteile. Aufgrund der Vielfalt an Verbindungsmöglichkeiten ist es innerhalb dieser Stoffgruppe möglich, für verschiedene Anwendungen maßgeschneiderte Verbindungen zu synthetisieren. Organische Festkörper, die je nach Herstellung in kristalliner oder amorpher Form vorliegen können, zeichnen sich durch ihre schwachen intermolekularen Wechselwirkungen aus. Diese werden durch van-der-Waals-Bindungen realisiert und haben vergleichsweise niedrige Bindungsenergien von 1-10 meV (im Vergleich zu 1-7 eV bei kovalenter beziehungsweise 6-20 eV bei ionischer Bindung). Sie entstehen, wenn Fluktuationen der Ladungsträgerverteilung eines Moleküls Dipole auf benachbarten Molekülen induzieren. Daraus resultiert eine schwache, kurzreichweitige Anziehung. Die auf diese Art gebildeten organischen Moleküle sind in der Regel Isolatoren. Beim Übergang zum organischen Halbleiter spielt das ausgedehnte π -Elektronensystem die entscheidende Rolle.

Man betrachte dafür beispielhaft das Benzen, ein einfaches Molekül aus sechs Kohlenstoff- und sechs Wasserstoffatomen: Jedes Kohlenstoffatom liegt im Grundzustand in der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ vor, so dass vier der sechs verfügbaren Elektronen als Valenzelektronen zu Bindungen beitragen können. Je ein Elektron bindet ein Wasserstoffatom, zwei weitere formen die sogenannten sp^2 -Orbitale. Diese bilden sich aus einem s- und zwei p-Orbitalen und liegen in einer Ebene, wobei jeweils zwei von ihnen einen Winkel von 120° einschließen. Überlappen nun die sp^2 -Orbitale zweier Kohlenstoffatome, so entstehen die sogenannten σ -Bindungen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen, die an dieser Bindung beteiligt sind, ist stark lokalisiert und befindet sich größtenteils zwischen den Atomen.

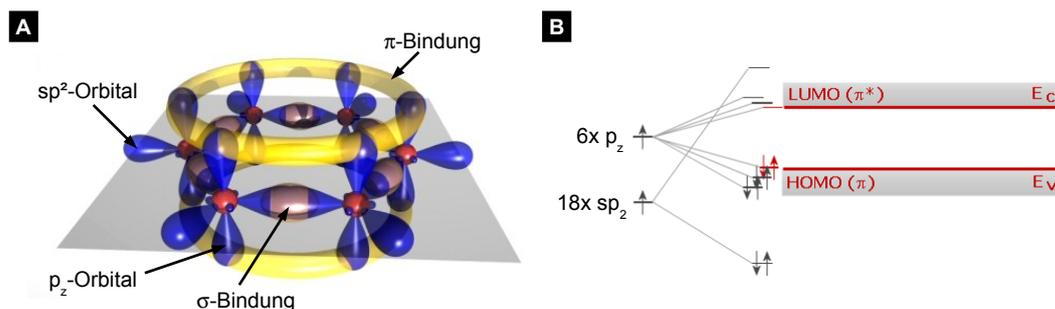


Abbildung 2.1.1: A) Dreidimensionale Strukturformel des Benzens; schematisch sind die Ortsaufenthaltswahrscheinlichkeiten der π - und σ -Elektronen sowie die daraus resultierenden Bindungen im Molekül dargestellt; B) Energieniveauschema mit sp^2 - und p_z -Orbitalen sowie Aufspaltung in HOMO und LUMO; nach orgworld.de

Das vierte Valenzelektron jedes Kohlenstoffatoms und damit insgesamt sechs Elektronen im Benzenmolekül bilden das senkrecht zur Ebene der sp^2 -Orbitalen stehende p_z -Orbital. Durch die Überlappung der Orbitale zweier benachbarter Kohlenstoffatome bildet sich eine π -Bindung. Diese befindet sich oberbeziehungsweise unterhalb der Verbindungsachse beider Atome und verläuft parallel dazu. Die daran beteiligten π -Elektronen sind über diese Orbitale delokalisiert.

In Abbildung 2.1.1B sieht man, wie sich die Energieniveaus der sp^2 - und p_z -Orbitale des Benzens aufspalten. Durch den geringen Überlapp der p_z -Orbitale ist die energetische Aufspaltung der π -Elektronen nach dem Pauli-Prinzip nur klein, verglichen mit der Aufspaltung der σ -Elektronen. Da Elektronen die Energieniveaus von den kleinsten Energien (in der Abbildung unten) her besetzen, ist das π -Orbital das höchste besetzte Orbital. Dieses bezeichnet man bei organischen Halbleitern als „HOMO“ (Höchstes besetztes Energieniveau, aus dem Englischen: „highest occupied molecular orbital“). Es entspricht in erster Näherung dem Leitungsband eines anorganischen Halbleiters. Das darüber liegende antibindende π -Orbital (π^*) heißt daher „LUMO“ (Niedrigstes unbesetztes Energieniveau, aus dem Englischen: „lowest unoccupied molecular orbital“) und stellt näherungsweise das organische Äquivalent des Valenzbandes eines anorganischen Halbleiters dar.

Da die π -Elektronen die am schwächsten gebundenen Elektronen des Moleküls sind, werden diese am ehesten durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung angeregt. Durch ihre kleinen Anregungsenergien liegt die Absorption im Bereich des sichtbaren bis nahen ultravioletten Spektralbereichs. Aufgrund der geringen Aufspaltung der π -Orbitale finden daher Anregungsprozesse als π - π^* -Übergänge statt.

2.1.2 Exzitonen

Als Exzitonen bezeichnet man gebundene Elektronen-Loch-Paare. Exzitonen sind Quasiteilchen, können sich durch einen Festkörper bewegen und damit Energie transportieren.

Das Elektron-Loch-Paar wird durch die Coulombkraft aufgrund der gegensätzlichen Ladungen zusammengehalten. Das Halbleitermedium, in welchem sich das Exziton befindet, wird durch die Dielektri-

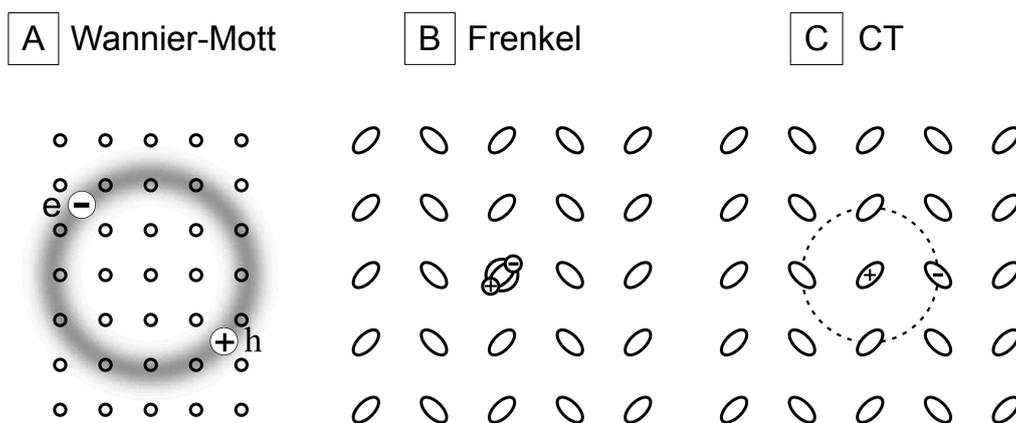


Abbildung 2.1.2: Drei verschiedene Extremfälle von Exzitonen: A) Wannier-Mott-Exzitonen als Extremfall großer Elektron-Loch-Abstände; B) Frenkel-Exzitonen, die den Extremfall sehr starker Bindungsenergien repräsentieren, C) Ladungsträgertransfer-Exzitonen als Zustand zwischen Frenkel- und Wannier-Mott-Exzitonen; aus [20]

zitätszahl ϵ_r in der Coulomb-Wechselwirkung repräsentiert. Aufgrund der umgekehrten Proportionalität von Coulombkraft und spezifischer Dielektrizitätszahl ist die Bindungsenergie eines Exzitons besonders groß, wenn der Halbleiterkristall eine kleine Dielektrizitätszahl hat. Dieser Fall trifft zum Beispiel auf typische organische Halbleiter zu, die, verglichen mit Silizium ($\epsilon_r^{Si} \approx 11$), mit typischen Dielektrizitätszahlen um 3-4 starke Exzitonbindungsenergien haben. In diesem Extremfall starker Anziehung und damit kleiner Elektron-Loch-Abstände spricht man von Frenkel-Exzitonen, während man im Fall typischer anorganischer Halbleiter mit geringen Bindungsenergien und großen Abstände über mehrere Atome von Wannier-Mott-Exzitonen spricht.

Wannier-Mott-Exzitonen

Wannier-Mott-Exzitonen sind Exzitonen, bei denen die Wellenfunktion der Elektron-Loch-Paare über mehrere Gitterkonstanten hinweg ausgedehnt ist. Daraus resultieren Elektron-Loch-Abstände von circa 4-10 nm im Festkörper und geringe Coulomb-Anziehungen [21]. Wannier-Mott-Exzitonen werden daher leicht getrennt; eine Separation kann typischerweise schon bei Raumtemperatur erfolgen.

Frenkel-Exzitonen

Als Frenkel-Exzitonen (siehe Abbildung 2.1.2B) werden auf einzelnen Molekülen lokalisierte Elektronen-Loch-Paare bezeichnet [22]. Diese Art der Exzitonen ist die dominierende in organischen Festkörpern. Einhergehend mit ihren geringen Abständen von circa 0,5 nm bis 1 nm sind Frenkel-Exzitonen mit Bindungsenergien im Bereich von 0,2 eV bis 1,2 eV sehr stark gebunden [23]. Daher können Frenkel-Exzitonen bei Raumtemperatur ($k_B T \approx 25 \text{ meV}$) nicht thermisch getrennt werden.

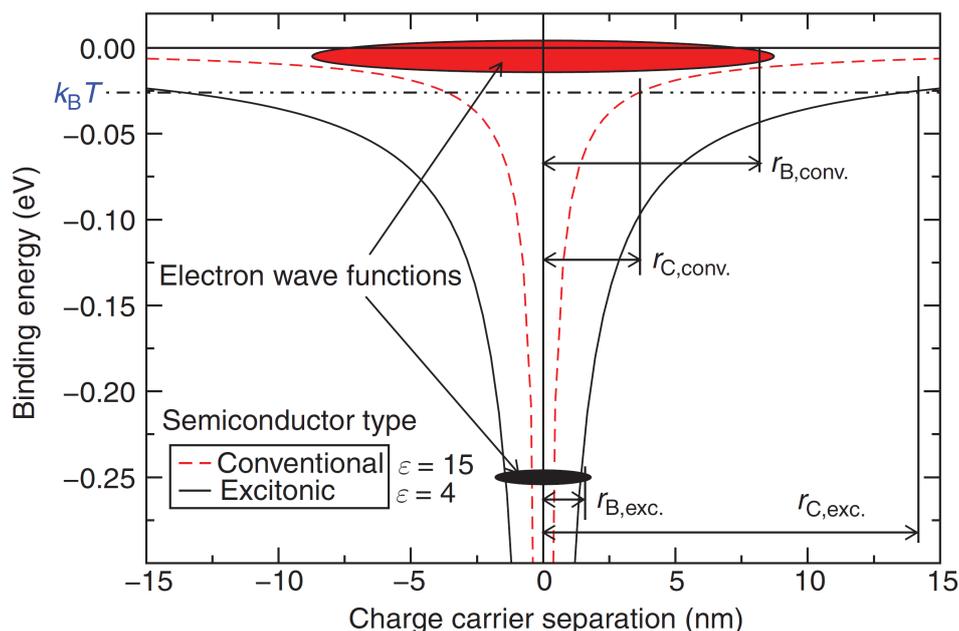


Abbildung 2.1.3: Schematische Darstellung der Coulombpotentiale für anorganische Halbleiter („conventional“, in rot) und organische Halbleiter („excitonic“, in schwarz), sowie die Darstellung der Ausdehnung der Wellenfunktionen für beide Halbleitertypen [24]; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Moritz Riede

In Abbildung 2.1.3 sind die Coulomb-Potentiale für Exzitonen in anorganischen und organischen Halbleitern sowie die Ausbreitung der Wellenfunktionen der Elektronen dargestellt. Ein Exziton ist in diesem Diagramm durch eine elektronische Wellenfunktion innerhalb des Coulombpotentials eines Lochs dargestellt. Wannier-Mott-Exzitonen sind als rote gestrichelte Linie dargestellt und mit „conventional semiconductors“ bezeichnet, organische Halbleiter (durchgezogene Linie und in schwarz) werden in dieser Abbildung als „excitonic semiconductors“ benannt. Es ist zu erkennen, dass sich Frenkel-Exzitonen (hier mit einer eher geringen Bindungsenergie von 0,25 eV gezeigt) durch die signifikant stärkere Coulombanziehung tief im Potentialtopf befinden und daher thermisch nicht bei Raumtemperatur trennbar sind, während Wannier-Mott-Exzitonen mit ihren geringen Bindungsenergien deutlich höher im Potentialtopf liegen und daher leichter trennbar sind. Zudem sieht man auch im Fall der Frenkel-Exzitonen, dass der Bohr-Radius ($r_{B,exc.}$) als gute Näherung der räumlichen Ausdehnung der Wellenfunktion mit wenigen Nanometern kleiner als der Radius der Ausdehnung des Coulomb-Potentials ($r_{C,exc.}$) mit circa 14 nm ist. Im Extremfall der Wannier-Mott-Exzitonen ist der Bohr-Radius ($r_{B,conv.}$) circa doppelt so groß wie die Ausdehnung des Coulomb-Potentials ($r_{C,conv.}$).

Der Unterschied zwischen Frenkel- und Wannier-Mott Exzitonen stellt auch den wesentlichen Unterschied zwischen anorganischen Halbleitern und organischen Halbleitern dar. Gerade im Anwendungsfall der Photovoltaik ist es ein essentieller Schritt, die durch Photoabsorption generierten Exzitonen zu tren-

nen. Während die Wannier-Mott-Exzitonen in Siliziumsolarzellen als typischer Vertreter anorganischer Halbleiter bereits durch thermische Dissoziation getrennt werden, muss die organische Solarzelle speziell für die Exzitonentrennung konstruiert werden.

Die Strecke L_D , die Exzitonen durch Diffusion zurücklegen, bevor sie rekombinieren, ergibt sich aus dem Diffusionskoeffizient D und der Exzitonendauer τ :

$$L_D = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (2.1.1)$$

Die Exzitudiffusionslänge typischer organischer Halbleiter liegt im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu beinahe 100 nm bei hochgradig kristallinen Materialien, welche aber in der organischen Photovoltaik bisher keine Rolle spielen [25–27].

Ladungsträgertransfer-Exzitonen

Im Bereich zwischen den beiden bisher diskutierten Extremfällen sind sogenannte Ladungsträgertransfer-Exzitonen (auch CT-Exzitonen, von engl. „charge-transfer exciton“) anzufinden. Bei diesen befinden sich Elektron und Loch bereits auf verschiedenen Atomen beziehungsweise Molekülen, welche benachbart liegen. Auch dieser Typ Exzitonen ist typisch für organische Halbleiter, da bei diesen die Ladungsträger zwar schon räumlich getrennt, aber noch aneinander gebunden sein können. Gerade im Anwendungsfall organischer Solarzellen können diese Exzitonen relevant sein, da noch in Exzitonen gebundene Ladungsträger nicht frei sind und daher nicht über die jeweiligen Elektrode abgeführt werden können. Daher ist es essentiell, dass organische Solarzellen so konzipiert sind, dass sie Frenkel- und auch Ladungsträgertransfer-Exzitonen effizient trennen zu können.

2.1.3 Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern

Legt man ein gerichtetes elektrisches Feld \vec{F} an ein Material an, so ergibt sich seine elektrische Leitfähigkeit σ durch:

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{F} \quad (2.1.2)$$

wobei \vec{J} die Stromdichte ist, die sich aus Stromstärke I und Fläche A ergibt:

$$|\vec{J}| = \frac{I}{A} \quad (2.1.3)$$

Im Spezialfall, dass nur Elektronen zum Strom beitragen, kann man die Stromstärke \vec{J} durch die Anzahl der Elektronen n_e , deren Elementarladung e und ihre Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D^e beschreiben:

$$\vec{J} = -e \cdot n_e \cdot \vec{v}_D^e \quad (2.1.4)$$

Aus dem Zusammenhang von Driftgeschwindigkeit und Feldstärke ergibt sich schließlich die Ladungsträgermobilität μ :

$$\vec{v}_D = \mu \cdot \vec{F} \quad (2.1.5)$$

In anorganischen Halbleitern können freie Ladungsträger durch Transport im Valenz- bzw. Leitungsband bewegt werden. Bandtransport in organischen Materialien ist jedoch lediglich in hochreinen organischen Kristallen bei sehr tiefen Temperaturen bekannt. Warta *et al.* haben dieses Verhalten nach aufwendiger Aufreinigung für Naphthalen- und Perylenkristalle bei Temperaturen unter 30K beobachtet [28]. In organischen Materialien, wie sie üblicherweise für Solarzellen und andere Bauelemente verwendet werden, sind jedoch in der Regel weder die hohe Kristallinität noch die extrem niedrigen Temperaturen vorhanden, so dass eine andere Betrachtung des Ladungsträgertransports notwendig ist. Stattdessen kann man den organischen Halbleiter als ungeordneten Festkörper betrachten, in dem nur kleine nicht-zusammenhängende Bereiche Kristallinität aufweisen. Anstelle von Bändern für den Ladungsträgertransport treten an den Molekülen lokalisierte Transportzustände, die energetisch inhomogen verteilt sind [20]. Durch die Verschmierung der Transportzustände ergeben sich verschiedene Wahrscheinlichkeiten für den Ladungsträgertransport zu benachbarten Molekülen. Man spricht daher vom *Hüpftransport*. Da an Orten, an denen sich Elektronen in Transportzuständen befinden, die Umgebung durch die Ladung der Elektronen geringfügig deformiert ist, spricht man auch von einem Polaron, welches, ebenso wie das Exziton, ein Quasi-Teilchen ist und die Deformation eines Kristallgitters beschreibt. Elektronen beziehungsweise Polaronen, wenn man die Kristallstrukturveränderung mit betrachtet, werden nun durch Hüpftransport von Molekül zu Molekül übertragen. Dieser Transport ist thermisch aktiviert und es gilt nach dem Bässler-Modell folgender Zusammenhang für die Beweglichkeit μ [29]:

$$\mu(T) = \mu_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right] \quad (2.1.6)$$

mit

$$T_0 = \frac{2\sigma}{3k_B} \quad (2.1.7)$$

Dabei nimmt Bässler eine Gauß-förmige Verteilung der Transportzustände an, deren Breite σ ist. μ_0 ist dabei jene Beweglichkeit, die sich für einen störungsfreien Halbleiter bei unendlicher Temperatur ergeben würde. Formel 2.1.6 ist dabei nur für kleine elektrische Felder gültig. Aus dem Bässler-Modell ergibt sich auch die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit μ :

$$\mu(F) = \mu(F=0) \cdot \exp \left(\beta \cdot \sqrt{F} \right) \quad (2.1.8)$$

wobei F das elektrische Feld ist und β der temperaturabhängige sogenannte Feldverstärkungsfaktor.

2.1.4 Dotierung

Ebenso wie bei anorganischen Halbleitern ist es auch bei organischen Halbleitern möglich, diese zu dotieren und dabei die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen zu verbessern. Sowohl für organi-

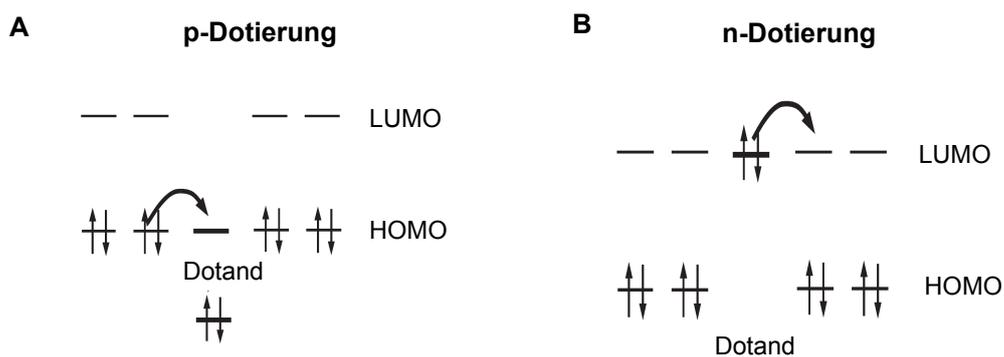
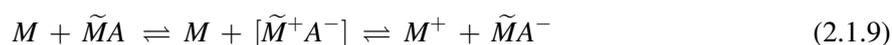


Abbildung 2.1.4: Schematische Beschreibung des Dotierprozesses in organischen Materialien: A) p-Dotierung durch einen starken Akzeptor und B) n-Dotierung durch einen starken Donator; nach [24]

sche als auch für anorganische Halbleiter ist es die gezielte Beimischung bestimmter „Unreinheiten“ mit speziellen Eigenschaften, die dabei die Anzahl der freien Ladungsträger drastisch erhöht. Wesentliche Beiträge zum Verständnis der Dotierung organischer Schichten sowie deren Anwendung in organischen Bauelementen wurden dabei am IAPP untersucht [18, 30–33].

Abbildung 2.1.4 zeigt schematisch, wie der Dotierprozess eines organischen Materials funktioniert. Am Beispiel der p-Dotierung (siehe Abbildung 2.1.4A) sei dies im folgenden beschrieben. Um ein organisches Molekül (kurz Matrix) beziehungsweise eine organische Schicht löcherleitend zu dotieren, benötigt man als Dotanden ein sehr starkes Akzeptormolekül, dessen LUMO mindestens so tief wie das HOMO des Matrixmaterials liegt. Der eigentliche Dotierprozess läuft in zwei Schritten ab [31]:



Zuerst findet ein Elektronentransfer eines Matrixmoleküls (\tilde{M}) auf den Akzeptor (A) statt. Das Matrixmolekül befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Akzeptors. Dabei wird ein Molekülkomplex $[\tilde{M}^+A^-]$ als Zwischenzustand gebildet. Durch „Hopping-Transport“ (vergleiche Abschnitt 2.1.3) bewegt sich das freie Loch schließlich auf ein Matrixmolekül (M^+), auf dem es weit genug vom Akzeptormolekül entfernt ist, so dass keine signifikante Coulombanziehung mehr besteht und das Loch als freier Ladungsträger in der dotierten Schicht bezeichnet werden kann. Analog zur p-Dotierung funktioniert auch die n-Dotierung eines Matrixmoleküls durch einen sehr starken Donator (siehe Abbildung 2.1.4B).

Die Möglichkeit, organische Schichten zu dotieren, erlaubt es, die Dicke von Transportschichten zu variieren und so die aktive Schicht im Anwendungsfall einer Solarzelle in das Interferenzmaximum zu „schieben“. Damit kann man den Photostrom zu maximieren, ohne dabei signifikante ohmsche Verluste zu erhalten. Zusätzlich eröffnet die Dotierung die Möglichkeit, optisch optimierte Tandemsolarzellen zu bauen [34–36].

2.1.5 Zusammenfassung

Abschließend sollen in diesem Abschnitt noch einmal kurz die wesentlichen Unterschiede aufgeführt werden, die organische Halbleiter von anorganischen unterscheiden:

- das ausgedehnte π -Orbitalsystem, aus denen sich die Energieniveaus (HOMO und LUMO) im Molekül ergeben
- die vergleichsweise schwachen van-der-Waals-Bindungen, die intermolekulare Wechselwirkungen bestimmen
- die in Frenkel-Exzitonen gebunden Elektronen-Loch-Paare, die auf Molekülen lokalisiert sind und große Bindungsenergien haben
- der Ladungsträgertransport, der nicht wie in anorganischen Halbleitern in Bändern, sondern per Hüpfpprozess von Molekül zu Molekül geschieht

2.2 Grundlagen der Photovoltaik

Der Begriff *Photovoltaik* ist aus dem griechischem Wort für Licht „photo“ und der nach Alessandro Volta benannten Einheit der elektrischen Spannung, „Volt“, zusammengesetzt. Sinngemäß steht *Photovoltaik* daher für die Quelle elektrischer Leistung unter Einfluss von Licht oder vergleichbarer Strahlung [37]. Wesentlich dabei ist die Absorption von Photonen und Umwandlung in Elektronen und Löcher sowie deren Extraktion über Kontakte. Entdeckt wurde dieser Effekt von Alexandre Becquerel bereits im Jahr 1839, als er an in Elektrolytlösung getauchten Silberelektroden unter Beleuchtung eine elektrische Spannung messen konnte [38]. Die Entwicklung ruhte jedoch im Wesentlichen bis zum Jahr 1949, als Shockley, Bardeen und Brattain mit dem fundamentalen Verständnis des *p-n-Überganges* die Ära der Halbleiterphysik eröffneten. In den darauf folgenden Jahrzehnten begann die fortschreitende Erforschung der Grundlagen und Entwicklung der notwendigen Prozesstechnologie, so dass es bereits heute in vielen Ländern und innerhalb der nächsten 5-10 Jahre nahezu überall auf der Welt möglich ist, aus Solarzellen stammende Leistung günstiger als den jeweils vorherrschenden Strompreis zu erzeugen [39].

Durch die hohe Häufigkeit des Elements in der Erdkruste¹, den breiten Einsatz in der Mikroelektronik und dem damit verbunden, hohen Entwicklungsstand in Gewinnung und Aufreinigung des Materials ist Silizium über viele Jahre und auch heute noch das am meisten genutzte Material zur Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie. Dabei verwendet man Silizium sowohl in multikristalliner, amorpher (α -Si), als auch monokristalliner Form. Neben Silizium werden jedoch auch III-V-Halbleiter wie Gallium-Arsenid (GaAs) oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid beziehungsweise -Sulfid (CIGS), aber auch II-VI-Halbleiter wie Cadmium-Tellurid (CdTe) eingesetzt.

¹Silizium ist in der Erdkruste nach Sauerstoff das zweithäufigste Element.

2.2.1 Physik der Solarzelle

Die meisten Solarzellentypen nutzen einen p-n-Übergang, durch welchen sich ein elektrisches Feld in der Raumladungszone aufbaut. Wird Licht im Halbleiter absorbiert, so geschieht das durch die Anhebung eines Elektrons aus dem Valenz- ins Leitungsband des Halbleiters. Wie bereits im Abschnitt 2.1.2 beschrieben, werden generierte Exzitonen im typischen anorganischen Halbleiter schnell thermisch getrennt, da die Coulombbindung des Elektron-Loch-Paares durch die hohe Dielektrizitätszahl kleiner ist als $k_B T$.

Um einen klassischen p-n-Übergang zu beschreiben, betrachtet man einen p-dotierten Halbleiter, zum Beispiel phosphordotiertes Silizium, und einen n-dotierten Halbleiter wie bor-dotiertes Silizium. Fügt man diese zusammen, so entsteht ein Ungleichgewicht am Übergang, aus der eine Ladungsträgerdiffusion resultiert. Befindet sich der Halbleiter im Gleichgewicht, so ist die Raumladungszone entstanden, über die das elektrische Feld mit der eingebauten Spannung V_{bi} abfällt:

$$e \cdot V_{bi} = E_g - k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N_C \cdot N_V}{N_D \cdot N_A} \right) \quad (2.2.1)$$

Dabei ist E_g die Bandlücke des Halbleiters, N_C die effektive Zustandsdichte im Leitungsband, N_V die effektive Zustandsdichte im Valenzband, N_D die Konzentration von ionisierten Donatoren und N_A die Konzentration von reduzierten Akzeptoren. Betrachtet man den Strom I , der durch einen p-n-Übergang bei angelegter Spannung V fließt, erhält man die Shockley-Gleichung für eine Diode:

$$I = I_S \left[\exp \left(\frac{e \cdot V}{n \cdot k_B \cdot T} \right) - 1 \right] \quad (2.2.2)$$

Neben den Naturkonstanten, der Elementarladung e und der Boltzmann-Konstante k_B , enthält die Shockley-Gleichung die Temperatur T , den Sättigungsstrom I_S und den Diodenidealitätsfaktor n , wobei für n gilt: $1 \leq n \leq 2$.

Beleuchtet man die Diode, so erhält man zusätzlich zu dem Driftstrom einen Photostrom I_{ph} , welcher dem Driftstrom entgegenwirkt:

$$I = I_{ph} - I_S \left[\exp \left(\frac{e \cdot V}{n \cdot k_B \cdot T} \right) - 1 \right] \quad (2.2.3)$$

Diese erweiterte Shockley-Gleichung ist das einfachste Modell einer beleuchteten Solarzelle und vernachlässigt jegliche Verluste durch Widerstände, Rekombination oder andere Verlustmechanismen.

2.2.2 Charakterisierung

Zur Erstcharakterisierung einer Solarzelle wird in der Regel eine Strom-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung gemessen. Um allgemeine Vergleichbarkeit zu erreichen, werden daher Standardtestbedingungen angestrebt. Diese beinhalten eine Beleuchtung von 100 mW cm^{-2} unter dem Standardspektrum

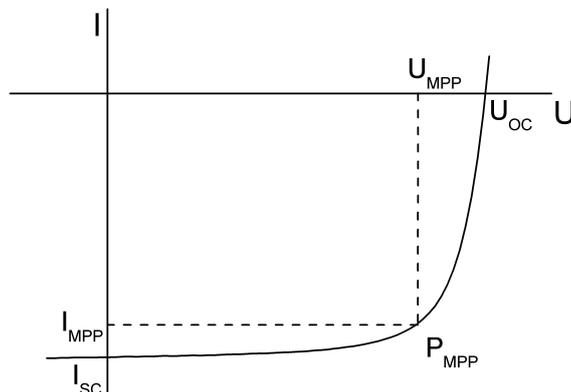


Abbildung 2.2.1: Strom-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle. Eingezeichnet sind der Kurzschlussstrom I_{SC} , die Leerlaufspannung U_{OC} , der Punkt maximaler Leistung P_{MPP} , gekennzeichnet durch die entsprechenden Werte für Strom (I_{MPP}) und Spannung (U_{MPP}).

AM1.5G. Dieses Standardspektrum ist ein idealisiertes Spektrum, bei welcher die Sonne in einem Winkel von $41,81^\circ$ über dem Horizont auf eine glatte Oberfläche, die um 37° gegenüber dem Äquator geneigt ist, scheint. Dabei durchquert das Licht das 1,5-fache der Atmosphäre verglichen mit senkrechtem Einfall. Das Spektrum reicht von 280 nm bis 4000 nm und das Integral ergibt die genannten 100 mW cm^{-2} . Zusätzlich soll die Solarzelle eine Temperatur von 25°C haben.

Eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt Abbildung 2.2.1. Alternativ zur Angabe des Stromes wird oft auch die Stromdichte gezeigt, bei welcher der Strom durch die Fläche A der Solarzelle dividiert wird. Die Leerlaufspannung U_{OC} ist zwischen den Kontakten der Solarzelle messbar, wenn kein Strom durch diese fließt. Nach Gleichung 2.2.1 ergibt sich im Idealfall:[17]

$$U_{OC} = \frac{k_B T}{e} \cdot \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1 \right) \quad (2.2.4)$$

Hält man die Solarzelle im spannungsfreien Fall, so erhält man den Kurzschlussstrom I_{SC} , der dem Photostrom I_{ph} in Gleichung 2.2.1 entspricht. Berechnet man das Produkt aus Strom und Spannung, so erhält man die Leistung der Solarzelle, die im sogenannten „Maximum Power Point“ P_{MPP} ihr Maximum hat, wobei dieser durch die Spannung U_{MPP} und den Strom I_{MPP} bestimmt wird. Zudem definiert man noch den Füll-Faktor FF :

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (2.2.5)$$

Der Wirkungsgrad η , oder auch Effizienz genannt, berechnet sich dann aus der Leistung am „Maximum Power Point“, durch die eingestrahelte Lichtleistung P_L :

$$\eta = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{P_L} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot U_{OC}}{P_L} \quad (2.2.6)$$

Die Effizienz η gibt die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle lediglich auf einen Wert komprimiert an. Will man den Wirkungsgrad spektral aufgelöst untersuchen, kann man die Externe Quanteneffizienz (EQE)

betrachten:

$$EQE(\lambda) = \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda} \cdot \frac{I(\lambda)}{A \cdot E(\lambda)} \quad (2.2.7)$$

Die Externe Quanteneffizienz (EQE) gibt nach Wellenlängen aufgelöst an, welcher Anteil eingestrahler Photonen in Elektronen-Loch-Paare umgewandelt und aus der Solarzelle extrahiert wird. In diese fließen neben den Naturkonstanten, der Elementarladung e , der Lichtgeschwindigkeit c und dem Planckschen Wirkungsquantum h , die Wellenlänge λ , die Fläche der Solarzelle A , die spektrale Lichtintensität $E(\lambda)$ und der Strom der Zelle $I(\lambda)$ ein. Speziell für organische Solarzellen spielt die Externe Quanteneffizienz eine große Rolle, da durch verschiedene Absorbermaterialien und -schichtdicken, optische Dünnschichteffekte und ähnliches große Unterschiede bei verschiedenen Wellenlängen auftreten.

Da es technisch schwierig ist, ein AM1.5G-Spektrum zu erzeugen, kann man Lichtquellen mit abweichenden Spektra nutzen und Effizienzen dennoch vergleichbar messen, wenn man den Mismatch-Faktor MM in die Berechnung mit einbezieht [40]. Zur Berechnung nutzt man die Spektrale Antwort SR (von engl.: „Spectral Response“), welche sich direkt aus der EQE berechnen lässt:

$$SR(\lambda) = \frac{e \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot EQE(\lambda)} \quad (2.2.8)$$

Zur Berechnung des Mismatch-Faktors benötigt man die Spektrale Flussdichte des AM1.5G-Spektrums $E_{AM1.5G}(\lambda)$, die spektrale Flussdichte des verwendeten Sonnensimulators $E_{SoSi}(\lambda)$, die spektrale Antwort der verwendeten Referenzzelle zum Einstellen der Beleuchtungsintensität $SR_{Ref}(\lambda)$ sowie die spektrale Antwort aus der Testsolarzelle $SR_{Test}(\lambda)$:

$$MM = \frac{\int_0^{\infty} E_{AM1.5G}(\lambda) \cdot SR_{Ref}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{AM1.5G}(\lambda) \cdot SR_{Test}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{\int_0^{\infty} E_{SoSi}(\lambda) \cdot SR_{Test}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{SoSi}(\lambda) \cdot SR_{Ref}(\lambda) d\lambda} \quad (2.2.9)$$

Hat man den Mismatch-Faktor bestimmt, kann man die verwendete Lichtquelle mithilfe der Referenzzelle so einstellen, dass die Testsolarzelle in Abhängigkeit ihrer spektralen Antwort genauso viel Strom produziert, wie es unter einem AM1.5G-Spektrum der Fall wäre. Hat man die Externe Quanteneffizienz einer Testsolarzelle gemessen, kann man aus dieser auch direkt die Kurzschlussstromdichte unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.2.8 berechnen:

$$J_{Test}^{EQE} = \int SR_{Test} \cdot E_{AM1.5G} d\lambda \quad (2.2.10)$$

Die ideale elektrische Charakterisierung einer Solarzelle im Fall einer von AM1.5G abweichende Lichtquelle beginnt demnach mit der Messung der Externen Quanteneffizienz. Darauf stellt man die Intensität des Sonnensimulators so ein, dass die Referenzzelle den um den Mismatch-Faktor korrigierten Photostrom ausgibt. Anschließend kann die Testsolarzelle korrekt gemessen werden.

2.2.3 Ressourcenlimitierung anorganischer Solarzellen

Die Herstellung anorganischer Solarzellen ist energieaufwendig und hat den Nachteil, dass die benötigten Ressourcen oftmals nur stark begrenzt verfügbar sind. Tao *et al.* haben daher die geschätzte Ressourcenmenge sowie die aktuelle jährliche Gewinnung benötigter Elemente als Ausgangspunkt genommen, um Gesamtinstallationskapazität und jährliche Zuwachsraten verschiedener Solarzellentechnologien abzuschätzen [41]. Als Quelle für die Rohstoffressourcen diente dabei eine Datenbank der US-amerikanischen Regierung, die weltweite Vorkommen enthält. Speziell für die Dünnschicht-Solarzellen basierend auf den Verbindungshalbleitern sind aufgrund limitierter Ressourcen und Konkurrenz zu anderen Technologien Materialengpässe und -begrenzungen zu erwarten.

Als Eingangsdaten wurde ein Bedarf an installierter elektrischer Leistung von 28 TW für das Jahr 2050 und 46 TW für 2100 angenommen. Da die installierte Leistung der Photovoltaik nicht ganztägig und übers ganze Jahr verfügbar ist, wurde ein üblicher Faktor von 15-20% genutzt, um aus der installierten Peak-Leistung die tatsächliche Leistung der Photovoltaik zu berechnen.

In Tabelle 2.1 sind für Solarzellen basierend auf CdTe, CIGS und kristallinem Silizium (c-Si) die Elemente gelistet, die maximal mit den auf der Erde noch verfügbaren (bekannten) Ressourcen die Produktion limitieren würden. Für CdTe und CIGS sind das jeweils aktive Halbleitermaterialien, während für Silizium das Elektrodenmaterial Silber die gesamte Peak-Leistung auf circa 5700 GW_p begrenzt. Dies sind, gemessen an den aktuellen jährlichen Installationszahlen von circa 28 GW_p, riesige Mengen [42]. Vergleicht man diese Zahl aber mit den notwendigen 46 TW für das Jahr 2100, so würden alle drei Technologien zusammen weniger als 4% zum Energiebedarf der Menschheit beitragen. Lediglich im Fall von c-Si wäre ein einfacher Austausch des begrenzenden Materials möglich. Derzeit wird intensiv in Forschung und Industrie versucht, das Elektrodenmaterial Silber durch Kupfer zu ersetzen. Angenommene Kupferreserven von circa 690 Mio. übersteigen die Reserven von Silber um den Faktor 1000 und würden diesen Engpass für lange Zeit lösen.

In Tabelle 2.2 sind für die verschiedenen Technologien die limitierenden Elemente hinsichtlich der jährlichen Gewinnung dargestellt. So wird zum Beispiel das für CdTe-Solarzellen notwendige Tellur in so geringen Mengen gewonnen, dass jährlich Solarzellen mit maximal 2,3 GW_p hergestellt werden können. Dies entspricht nahezu dem, was in den nächsten Jahren an CdTe-Solarzellen produziert werden

Technologie	η / %	limitierendes Material	Vorkommen / t	Maximal produzierbare Peak-Leistung / GW _p	durchschnittliche Leistung / GW	Anteil am Leistungsbedarf 2100 / %
CdTe	10,6	Tellur	48000	816	120-160	0,4
CIGS	11,5	Indium	16000	650	100-130	0,4
c-Si	15,0	Silber	400000	5700	860-1100	2,5

Tabelle 2.1: Limitierung der Produktion anorganischer Solarzellen durch das Gesamtvorkommen einzelner Elemente; die durchschnittliche Leistung wird aus der Peak-Leistung und einem Faktor von 0,15-0,2 ermittelt. nach [41]

Technologie	η / %	limitierendes Material	Jahresproduktion / t	mögliche jährliche Produktion / GW _p	Zeit bis zur Erschöpfung der Reserve / a
CdTe	10,6	Tellur	135	2,3	355
CIGS	11,5	Gallium	167	26	25
GaAs	28,8	Gallium	167	11	–
c-Si	15,0	Silber	21400	305	19

Tabelle 2.2: Limitierung der Produktion anorganischer Solarzellen durch Jahresproduktion. Die Erschöpfung der Reserve bei CIGS-Solarzellen bezieht sich auf die Indium-Reserve, die bei kompletter Nutzung der Ga-Gewinnung zuvor zur Neige gehen würde. nach [41]

soll. Gelingt es, die Tellurgewinnung in hohem Maße zu vervielfältigen, könnte man zwar kurzfristig die Solarzellenproduktion steigern, aber durch die Limitierung der Gesamtmenge von Tellur wäre das Energieproblem der Menschheit durch CdTe allein nicht lösbar.

Ähnlich sieht es bei CIGS-Solarzellen aus: Die Galliumgewinnung ermöglicht zwar jährlich die Herstellung der etwa zehnfachen Kapazität, verglichen mit CdTe-Solarzellen, jedoch wären die Indiumreserven bei dieser Produktionsrate bereits nach 25 Jahren erschöpft. Würde man die gesamte Silberproduktion für Elektroden von Siliziumsolarzellen verwenden, so wäre eine jährliche Produktion von mehr als 300 GW_p möglich: Hier wären es jedoch die Silberreserven, die nach knapp 20 Jahren und einer Gesamtkapazität von 5700 GW_p lediglich ein Vierzigstel der Energieversorgung der Menschheit im Jahre 2100 sicherstellen könnten.

Selbst wenn es gelänge, Siliziumsolarzellen mit Kupferelektroden zu produzieren und so von den weitaus größeren Kupferreserven der Erde zu profitieren, gäbe es ein weiteres Problem, wollte man tatsächlich 300 GW_p jährlich produzieren. Siliziumsolarzellen und speziell die effizienteren monokristallinen Solarzellen benötigen vergleichsweise viel Energie bei der Produktion. So haben Tao *et al.* auch dazu eine Überschlagsrechnung aufgestellt: Für die Produktion von jährlich 500 GW_p wäre demnach $1,9 \cdot 10^{12}$ kWh oder 1,9 TWh notwendig. Verglichen mit der Menge an zur Verfügung stehender elektrischer Energie im Jahr 2011 von 21 TWh würde die massive Produktion von Siliziumsolarzellen knapp 10% der weltweit zur Verfügung stehenden elektrischen Energie verschlingen [43]. Auch die neuinstallierte Photovoltaikleistung könnte diesen Bedarf nur verzögert decken, so dass diese Produktionskapazitäten nur schwer zu realisieren wären.

Somit können die verschiedenen Solarzellentechnologien basierend auf anorganischen Materialien eine Brücke zur Umstellung des weltweiten Energieversorgungssystems bilden. Jedoch sind diese nicht in der Lage, signifikante Beiträge zur Deckung des weltweiten Energiebedarfs zu leisten. Anders verhält es sich mit organischen Solarzellen, die, produziert auf flexiblen Substraten ohne ITO (Indium-Zinn-Oxid), welches wieder durch die Problematik der begrenzten Indiumreserven limitiert wäre, lediglich bei der Wahl des Elektrodenmaterials Begrenzung fänden. Lassen sich organische Lösungen oder Kupfer verwenden, so sind organische Solarzellen im Prinzip nahezu unbegrenzt produzierbar [44]. Zudem sind die notwendigen Energiemengen, auch aufgrund sehr kleiner benötigter Materialmengen, gering.

2.3 Quasi-Fermi-Niveaus & Würfel-Modell

Wie bereits ausführlich in Kapitel 2.1 über organische Halbleiter diskutiert, unterscheiden sich diese wesentlich von anorganischen Halbleitern, da durch Absorption erzeugte Exzitonen nicht quasi sofort getrennt werden und die Exzitonendiffusionslänge im Bereich weniger Nanometer liegt. Unter anderem eignet sich das „Würfel-Modell“ für die Beschreibung solcher „exzitonischer Solarzellen“ [45].

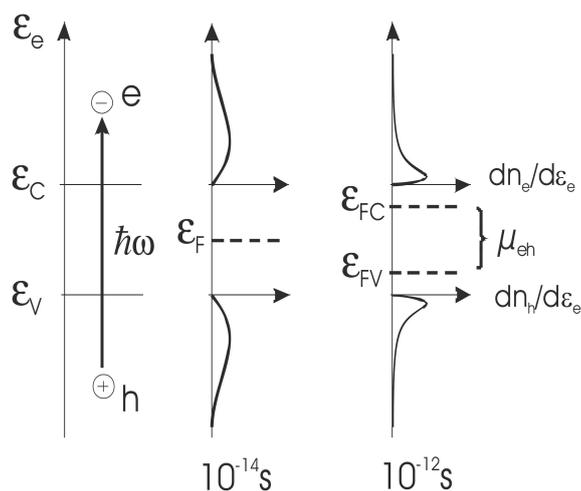


Abbildung 2.3.1: Grundlegende Prozesse in Solarzellen: links: Absorption von Licht durch Anregung eines Elektrons; Mitte: Streuung an Phononen innerhalb von 10^{-14} s; rechts: Thermalisierung der Elektronen und Löcher auf die Energieniveaus und Aufspaltung des Fermi-Niveaus ϵ_F in Quasi-Fermi-Niveaus ϵ_{FC} und ϵ_{FV} für Elektronen und Löcher; aus [45]; Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Peter Würfel

Angeregt von der Schwarzkörperstrahlung der Sonne ($T_S=5800\text{K}$) werden in einem Festkörper Exzitonen erzeugt, die direkt nach der Anregung das gleiche Energiespektrum wie das Strahlungsspektrum der Sonne aufweisen. Das heißt, Exzitonen haben direkt nach der Anregung das gleiche Spektrum, wie das Licht der Sonne, durch deren Strahlung sie generiert wurden. Durch Wechselwirkung mit dem absorbierenden Festkörper werden die Exzitonen innerhalb von Pikosekunden (10^{-12} s) auf die Temperatur des Festkörpers T_0 heruntergekühlt. Die dabei „verloren gegangene“ Energie wird in Vibrationen der Festkörpermoleküle (Phononen) umgewandelt. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.3.1 illustriert. Die spektrale Verteilung des Sonnenlichts in der Mitte der Abbildung wurde dabei durch die Abkühlung der Exzitonen verringert, es bilden sich Häufungen in der Elektronendichte im Leitungsband (ϵ_C) und der Löcherdichte im Valenzband (ϵ_V), wie rechts in der Abbildung gezeigt. Die Beschreibung durch Bänder wurde der Einfachheit halber gewählt, eine Beschreibung durch LUMO und HOMO ist ebenso möglich.

Da durch das Abkühlen der Exzitonen nun die Elektronen- und Löcherdichten nahe der jeweiligen Bandkanten deutlich steigen, würde nach Beschreibung der klassischen Halbleiterphysik die Fermi-Energie ϵ_F nun gleichzeitig näher an Valenz- und Leitungsbandkante rücken. Würfel führt zur Klärung dieses Ungleichgewichtes jeweils die sogenannten Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher ein, ϵ_{FC} und

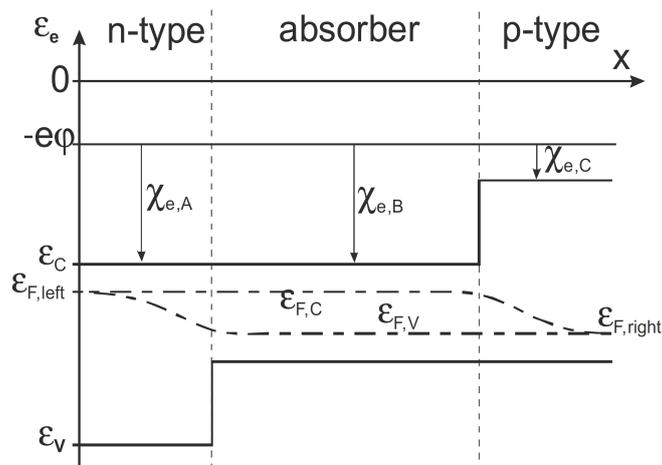


Abbildung 2.3.2: Schema einer idealen Solarzelle nach dem Würfel-Modell; aus [45], Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Peter Würfel

ϵ_{FV} . Die Differenz beider Niveaus ergibt schließlich das chemische Potential μ_{eh} , welches sich nach der Absorption von Licht durch das Einstellen der Quasi-Ferminiveaus ergibt. Gleichzeitig berechnet Würfel aus den Generations- und Rekombinationsraten im Falle einer nicht-strahlenden Rekombination, dass der Wirkungsgrad der Energieumwandlung nicht größer als der Carnot-Faktor einer Wärmekraftmaschine $\left(1 - \frac{T_0}{T_S}\right)$ sein kann:

$$\mu_{eh} = \epsilon_{FC} - \epsilon_{FV} = \hbar \cdot \omega \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_S}\right) \quad (2.3.1)$$

Im zweiten Schritt photovoltaischer Energieumwandlung in exzitonischen Solarzellen muss die chemische Energie der Quasi-Ferminiveaus in elektrische Energie umgewandelt werden. Das heißt, die generierten Ladungsträger müssen von ihren Energieniveaus ausgehend über entsprechende Transportniveaus zum elektrischen Kontakt geleitet werden, wo sie, Elektronen und Löcher separat, abgeführt werden. Erreicht man, alle Elektronen auf der einen und alle Löcher auf der anderen Seite der Solarzelle zu extrahieren, so ergibt sich die Spannung bei offenen Kontakten, die Leerlaufspannung, direkt aus dem chemischen Potential beziehungsweise der Differenz der Quasi-Ferminiveaus:

$$U_{OC} = \frac{\epsilon_{FC} - \epsilon_{FV}}{e} \quad (2.3.2)$$

Daraus lässt sich leicht eine ideale Solarzellenstruktur ableiten: Ihr Aufbau muss gewährleisten, dass Elektronen und Löcher getrennt werden und auf verschiedenen Seiten der Solarzelle abgeführt werden, bevor sie rekombinieren können. Möglich ist dies durch selektive Transportschichten oder Kontakte, analog zu semi-permeablen Membranen. Durch diese soll auf jeder Seite nur eine Ladungsträgersorte durchgelassen und transportiert werden. Eine Illustration, wie dies in einer Solarzelle realisiert wer-

den kann, zeigt Abbildung 2.3.2. Selektive Kontakte für Elektronen (links) und Löcher (rechts) werden durch Transportmaterialien („n-type“, „p-type“) realisiert. Sie haben eine größere Bandlücke als das Absorbermaterial und lassen daher Exzitonen und die zu blockierende Ladungsträgersorte nicht durch, können aber durch angepasste Transportniveaus Elektronen auf der linken und Löcher auf der rechten Seite transportieren. Beispielsweise können Elektronen vom Absorber nicht in die löcherleitende Region (p-type), da dies die Energiebarriere zwischen der Elektronenaffinität im Absorber $\chi_{e,B}$ und der in der rechten Region $\chi_{e,C}$ verhindert.

2.4 Organische Solarzellen

2.4.1 Geschichte organischer Solarzellen

Bereits seit 1958 ist bekannt, dass der photovoltaische Effekt in organischen Zwei-Schicht-Systemen beobachtbar ist [16]. Die intensivierete Erforschung von Solarzellen mit organischen Molekülen als aktive Schichten begann mit der vielzitierten Veröffentlichung von Tang vor mehr als 20 Jahren [17]. Dort wurde eine Solarzelle mit einem Absorbersystem bestehend aus zwei organischen Schichten beschrieben. Interessant ist, dass eines der verwendeten Materialien, Kupfer-Phthalocyanin (CuPc), in dieser oder einer sehr ähnlichen Form noch heute in vielen organischen Solarzellen benutzt wird, die dem aktuellen Stand der Forschung entsprechen [35]. So enthalten auch alle später in dieser Arbeit gezeigten untersuchten Zellen Zink-Phthalocyanin (ZnPc) als absorbierende Schicht, welches sich nur durch den Austausch des Metallatoms von Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) unterscheidet und auch nahezu die gleichen Eigenschaften besitzt. Die Solarzelle von Tang hatte eine Effizienz von ungefähr 1%. Der entscheidende Punkt, der letztlich auch die weiteren Forschungsarbeiten initiierte, war die Verwendung des genannten Zweischichtsystems als *Donator-Akzeptor-System*. Durch dieses ist es möglich, die in organischen Halbleitern stark gebundenen Frenkel-Exzitonen an der Grenzfläche von Donator und Akzeptor zu trennen und von dort abzuführen. Begrenzt ist dieses Konzept durch die Diffusionslänge der Exzitonen, so dass die Schichtdicken der zwei Absorberschichten nicht dicker sein sollten als die jeweiligen Diffusionslängen. Werden dickere Schichten genutzt, so wird ein Teil der Exzitonen zu weit von der trennenden Donator-Akzeptor-Grenzschicht generiert, so dass diese sehr wahrscheinlich rekombinieren, bevor es zur Separation kommt.

Der nächste große Entwicklungsschritt wurde von Hiramoto *et al.* 1991 veröffentlicht [46]. Es wird eine durch gleichzeitiges Verdampfen von Donator und Akzeptor entstehende *Mischschicht* (im Englischen auch „bulk hetero-junction“) beschrieben. Diese ermöglicht das Erzeugen dickerer Schichten, wobei die effiziente Exzitonentrennung erhalten bleibt. Durch lange, miteinander verbundene Transportpfade innerhalb der Mischschicht ist es möglich, Ladungsträger effizient abzuführen. Nicht verbundene Pfade, die bei nicht optimaler Morphologie vorkommen, mindern den durch den Transport beeinflussten Füllfaktor, so dass dieser in der Regel kleiner als bei Donator-Akzeptor-Übergängen im Zweischichtsystem ist. Jedoch wird dieser Verlust bei optimierten Solarzellen durch einen verbesserten Kurzschlussstrom

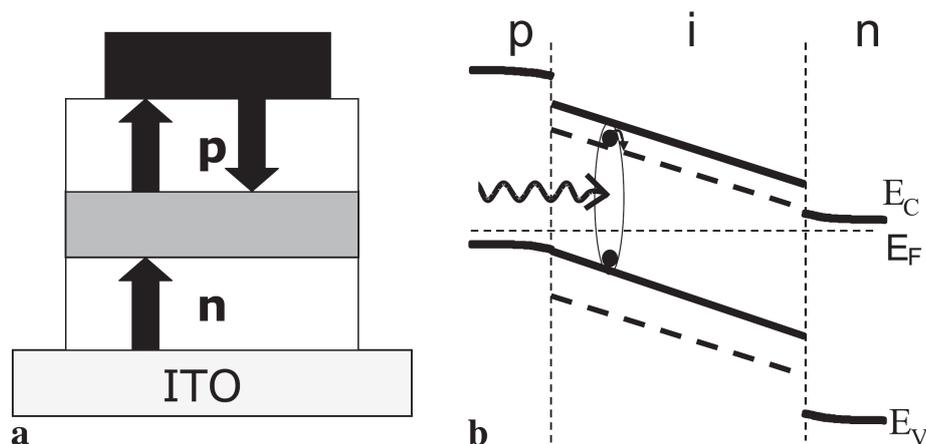


Abbildung 2.4.1: a) Schema einer pin-Solarzelle: Die schwarzen Pfeile zeigen den Weg des Lichtes inklusive der Reflexion an der oberen Elektrode; b) zeigt das Energiediagramm einer idealen pin-Solarzelle; Nachdruck nach [53], mit Genehmigung von Springer.

in der Regel deutlich überkompensiert. Später wurde durch gezielte Veränderung der Morphologie der Mischschicht eine weitere Verbesserung von Solarzelleneffizienzen erreicht [47–49].

Die Einführung eines noch heute weit genutzten Materials wurde von der Arbeitsgruppe um Meissner gezeigt [50, 51]: Das Fulleren C_{60} zeigt hervorragende Eigenschaften als Akzeptor und wurde durch seine hohe Leitfähigkeit auch lange als Transportmaterial benutzt. Später wurde auch das verwandte C_{70} in Mischschicht-Übergängen eingesetzt [52].

Die Idee der von Würfel vorgestellten idealen Solarzellenstruktur nutzen Solarzellen mit dem *pin-Konzept* [53]. Das Schema einer solchen Solarzelle zeigt Abbildung 2.4.1a. Die Rolle der selektiven Kontakte übernehmen Ladungsträgertransportschichten. Als Materialien verwendet man solche, deren Transportniveaus energetisch zu den Niveaus des Materials der aktiven Schicht passen, von welchem sie Ladungsträger transportieren (vergleiche Abbildung 2.4.1b). So sollte ein Elektronentransportmaterial, welches Elektronen vom Akzeptor zur Anode transportiert, ein Ionisationspotential besitzen, welches kleiner oder gleich dem des Akzeptors ist [54]. Weiterhin sollten Transportmaterialien in den Bereichen, in denen die Solarzelle photoaktiv ist, möglichst transparent sein, um parasitäre Absorption und damit eine Verringerung des Wirkungsgrades zu vermeiden. Damit haben Transportmaterialien den Vorteil, dass man durch Variation ihrer Dicke die Solarzelle optisch so optimieren kann, dass das Interferenzmaximum, welches durch Interferenz des einfallenden Lichtes mit dem am Rückkontakt reflektierten Licht entsteht, in die aktive Schicht geschoben werden kann [34]. Erlauben es die Energieniveaus beziehungsweise die Verfügbarkeit eines passenden Dotanden, ist es durch die Dotierung der Transportschichten möglich, den Photostrom zu verbessern, ohne dass ohmsche Widerstände die Effizienz der Solarzelle verschlechtern. Dabei wird auch der Effekt der Dünnschichtoptik ausgenutzt [53].

Neben den verschiedenen Verbesserungen durch optimierten Aufbau der Solarzellen spielen natürlich auch die verwendeten Materialien eine entscheidende Rolle. Eine Vielzahl an Arbeitsgruppen arbeitet weltweit an der Synthese immer neuer Moleküle mit verbesserten Eigenschaften, die durch die nahezu unerschöpfliche Vielfalt des "Baukastens der Organischen Chemie" ermöglicht wird [55].

2.4.2 Funktionsweise

Obwohl in den vorangegangenen Kapiteln schon Wesentliches sowohl zu den Grundlagen organischer Halbleiter als auch den zur Beschreibung und Charakterisierung von Solarzellen notwendigen Grundlagen diskutiert wurden, sollen im Folgenden weitere wichtige Aspekte der Funktionsweise organischer Solarzellen erläutert werden. Die Umwandlung von Licht in freie Ladungsträger außerhalb der Solarzelle kann in einer organischen (exzitonischen) Solarzelle in vier Schritte unterteilt werden. Jedem dieser Schritte wird zudem eine Effizienz zugeordnet:

- Die *Absorption der Photonen* führt zur Erzeugung eines angeregten Elektron-Loch-Paares (Frenkel-Exziton). Der Elektron-Loch-Abstand ist dabei so klein, dass beide auf dem selben Molekül lokalisiert sind. Wesentlich sind dabei die Absorptionsspektren der aktiven Materialien, auf welche sich auch die Absorptionseffizienz η_A bezieht. Diese ist maßgeblich wellenlängenabhängig. Es können nur Photonen absorbiert werden, deren Energie größer als die Energielücke der aktiven Materialien ist.
- Es folgt die *Diffusion der Exzitonen* aus dem absorbierenden Material zum Donator-Akzeptor-Übergang. Werden die Schichtdicken von Donator und Akzeptor entsprechend ihrer jeweiligen Exzitonendiffusionslängen gewählt, so sind in der Regel hohe Exzitonendiffusionseffizienzen η_{ED} zu erwarten. Da höherenergetische Exzitonen schnell thermalisieren, ist die Exzitonendiffusionseffizienz nicht wellenlängenabhängig. Weil Exzitonen nach außen ungeladene Teilchen sind, ist η_{ED} auch nicht von der Spannung bzw. dem daraus resultierenden elektrischen Feld abhängig.
- Der nächste Schritt ist die *Trennung der Exzitonen*, die in organischen Solarzellen am Donator-Akzeptor-Übergang geschieht. Üblicherweise wird dieser durch Mischschichten realisiert. Die Ladungstransfereffizienz η_{CT} gibt an, wie viele der am Donator-Akzeptor-Übergang angekommenen Exzitonen tatsächlich in freie Ladungsträger getrennt werden. Exzitonen können getrennt werden, wenn deren Energie E_{ex} größer als die effektive Bandlücke des Übergangs ist. Diese ergibt sich aus der Differenz von Ionisationspotential des Donators IP_D und der Elektronenaffinität des Akzeptors EA_A :

$$E_{ex} > IP_D - EA_A \quad (2.4.1)$$

Berechnungen und Sammlung empirischer Daten haben ergeben, dass die Differenz zwischen $IP_D - EA_A$ und der Exzitonenergie, meist als Exzitonendissoziationsenergie bezeichnet, zwischen 0,2 eV und 1,4 eV liegt. Die Exzitonendissoziationseffizienz η_{CT} ist maßgeblich von der äußeren Spannung abhängig, da ein angelegtes elektrisches Feld in der richtigen Richtung die Ladungsträgerseparation unterstützen kann

- Schließlich folgt der *Ladungsträgertransport* der freien Elektronen und Löcher: In organischen pin-Bauelementen spielen dabei vor allem die (unter Umständen dotierten) Ladungsträgertransportschichten sowie die Übergänge sowohl zur aktiven Schicht als auch zur jeweiligen Elektrode eine große Rolle. Hier ist es die Ladungsträgersammeleffizienz (engl.: „charge-collection-efficiency“) η_{CC} , die den Anteil der getrennten Ladungsträger angibt, welcher schlussendlich die Elektroden erreicht. Sie ist spannungsabhängig, da freie Ladungsträger nur dann effektiv transportiert werden können, wenn ein elektrisches Feld anliegt und diese in die richtige Richtung transportiert.

Fasst man alle diese Effizienzen zusammen, so ergibt sich daraus direkt die Externe Quanteneffizienz [56]:

$$EQE(\lambda, U) = \eta_A(\lambda) \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT}(U) \cdot \eta_{CC}(U) \quad (2.4.2)$$

Die Abhängigkeit der Temperatur wird in dieser Formel vernachlässigt. Da die Externe Quanteneffizienz auch direkt den Kurzschlussstrom bestimmt, können diese Faktoren auch benutzt werden, um den Kurzschlussstrom in die einzelnen Prozesse beschreibend zu zerlegen.

3 Grundlagen zu Langzeitmessungen und Stabilität organischer Materialien und Solarzellen

In diesem Kapitel werden bekannte Grundlagen, welche die Langzeitstabilität organischer Solarzellen mit kleinen Molekülen betreffen, erarbeitet. Begonnen wird mit einer Übersicht, welchen Anforderungen diese gewachsen sein müssen (Kapitel 3.1). Hier werden speziell die Bedingungen, denen Solarzellen im Dauereinsatz unter dem Einfluss klimatischer Bedingungen ausgesetzt sind, diskutiert. Anschließend werden die Grundlagen zu den verwendeten Materialien diskutiert, beginnend mit elektrochemischen Grenzen der Stabilität, angelehnt an de Leeuw et al. [57]. Die verwendeten Absorbermaterialien C₆₀ und ZnPc werden in 3.2.2 besprochen und bekannte Ergebnisse hinsichtlich ihrer Stabilität aus der Literatur aufgeführt. Anschließend folgen die für die pin-Solarzelle notwendigen Transportmaterialien und Dotanden. Zum Ende des Kapitels werden Literaturergebnisse zu Stabilitätsuntersuchungen organischer Bauelemente diskutiert und auf benachbarte Gebiete wie organische Leuchtdioden (3.2.6) und Polymer-solarzellen (3.2.5.1) wird ein Blick geworfen.

3.1 Anforderungen an organische Solarzellen

Damit organische Solarzellen langfristig einen relevanten Beitrag zur Nutzung der Strahlungsleistung der Sonne leisten können, müssen in den drei folgenden Bereichen gute Ergebnisse gezeigt werden:

- **Effizienz**
- **Prozessierbarkeit**
- **Langzeitstabilität**

Gerade für den Start der Kommerzialisierung ist es wichtig, dass die *Effizienz* organischer Solarzellen ein gewisses Niveau erreicht, um für verschiedene Anwendungen attraktiv zu sein und passende Märkte zu besetzen. Wie man den vielzitierten und alle sechs Monate aktualisierten *Solar Energy Efficiency Tables* entnehmen kann, haben die Effizienzen organischer Photovoltaik durch eine enorme Verbesserung in den letzten zehn Jahren gegenüber vergleichbaren Dünnschichttechnologien wie a-Si oder CdTe aufgeholt [58]. Brabec *et al.* haben Werte von 10% für einzelnen Solarzellen und 5% für Module als Minimum für den Markteintritt vorgeschlagen [14]. Aktuelle Werte von bis zu 10,7% in Tandemzellen wurden bereits demonstriert.

Maßgeblich für den Preis eines Endproduktes, wie zum Beispiel eines organischen Solarmoduls, ist dessen *Prozessierbarkeit*. Bei organischen Materialien haben sich bisher drei verschiedenen Möglichkeiten herauskristallisiert, um die Moleküle auf das in der Regel flexible Substrat aufzutragen:

1. Die Abscheidung per Flüssigprozessierung: Die organischen Moleküle sind in Flüssigkeiten gelöst und werden mit dieser auf das Substrat aufgetragen. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft, was meist passiv geschieht. Auf Laborebene wird dafür das „spin-coating“ (zu deutsch sinngemäß: „Lack-Schleudern“) benutzt, im Produktionsmaßstab kann stattdessen zum Beispiel ein Druckverfahren genutzt werden [59]. Diese Prozessierung ist typisch für Polymere, die meist löslich sind [60]. Die Flüssigprozessierung hat den Vorteil, nicht im Vakuum durchgeführt werden zu müssen. Aufgrund der Reaktivität vieler organischer Moleküle mit Sauerstoff und Luft wird die Prozessierung in der Regel in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.
2. Die Prozessierung per Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen im Vakuum: Die organischen Materialien werden aus speziellen Tiegeln heraus über ihre Verdampfungstemperatur erhitzt und gelangen so über die Gasphase auf das Substrat [35, 61]. Wesentliche Forderung an die prozessierten Moleküle ist, dass diese sich nicht bei der Verdampfung zersetzen. Dies ist für Polymere und sehr große Moleküle nicht der Fall. Viele kleine Moleküle erfüllen jedoch diese Voraussetzung, speziell solche mit Molekülmassen unter 1500 g mol^{-1} . Notwendig für diese Art der Prozessierung ist in der Regel ein Vakuumsystem: zum einen um ballistische Effekte beim Transport der Moleküle vom Tiegel zum Substrat auszuschließen, zum anderen um die Einlagerung von Gasen in die aufwachsende Schicht zu vermeiden.
3. Neben der Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen im Vakuum ist es zudem möglich, die verdampften Moleküle mittels eines Trägergasstromes bei niedrigem Druck auf das Substrat zu leiten [62]. Dieses Verfahren wird OVPD genannt (von engl. „Organic Vapor Phase Deposition“). Es ermöglicht höhere Aufdampfraten durch das Beschleunigen der fliegenden Moleküle während des Aufdampfens.

Alle drei Verfahren können bei Verwendung biegsamer Substrate im sogenannten Rolle-zu-Rolle-Verfahren genutzt werden. In diesem befindet sich das Trägersubstrat auf einer Rolle, wird zur Prozessierung teilweise abgerollt und durch die Prozesskette geführt, um anschließend mit der fertig prozessierten Solarzelle auf eine zweite Rolle komplett aufgerollt zu werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, die Prozessierung schnell zu durchlaufen, so dass eine schnelle Herstellung möglich ist, was letztlich zu niedrigen Kosten führt.

Dritte Anforderung an organische Solarzellen und zentrales Thema dieser Arbeit ist die *Langzeitstabilität* organischer Solarzellen. Speziell bei Einsatz unter Außenbedingungen existiert eine Vielzahl von potentiell schädlichen Einflüssen, die zu Degradation von (organischen) Materialien und damit zu Leistungsverlust in Solarzellen führen können:

1. *Luft*, speziell Sauerstoff und Wasser: Viele organische Materialien reagieren unter gewissen Umständen mit Atmosphärgasen. Dadurch kann eine Vielzahl von Effekten hervorgerufen werden,

wie zum Beispiel Dotierung, Bildung von Ladungsträger- oder Exzitonenstörstellen beziehungsweise -rekombinationszentren. Oftmals wird dadurch die Effizienz der Solarzelle verschlechtert. Eine gute Verkapselung kann dafür Abhilfe schaffen, indem sie das Eindringen der reaktiven Gase in das Bauelement verhindert. Die einfachste Variante dafür wäre eine Glas-Glas-Verkapselung, da Glas beinahe undurchlässig für Gase ist und die Solarzelle nahezu perfekt geschützt wäre. Lediglich durch die Verbindungsstelle vom oberen und unteren Glas, die in der Regel sehr dünn ist, kann eine minimale Menge an Atmosphärgasen eindringen. Eine Glas-Glas-Verkapselung hat derzeit allerdings den Nachteil, nicht mehr flexibel und damit kostspielig zu sein, so dass die Anforderung an die Prozessierbarkeit zum einen wegen eines hohen Preises, zum anderen wegen des nötigen Verzichtes auf kostengünstige Rolle-zu-Rolle-Verfahren, nicht erfüllt wird.¹ Den an zweiter Stelle genannten Nachteil kann man prinzipiell entkräften, indem man die Solarzellen nach der Prozessierung auf einem flexiblen Substrat im Rolle-zu-Rolle-Verfahren schneidet und erst anschließend mit Glas verkapselt, alles möglichst in einer inerten Umgebung.

Die hinsichtlich der Prozessierung effizientere Variante ist die Nutzung eines Substrates und einer Verkapselungsfolie, die möglichst undurchlässig für Wasser und Sauerstoff sind. Wasserdampfdurchlässigkeiten (kurz WVTR von engl.: „Water Vapor Transmission Rate“ und angegeben in $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) in der Größenordnung von 10^{-5} bis $10^{-6} \text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ sind notwendig, um organische Solarzellen über mehrere Jahre hinweg ausreichend vor dem Eindringen von Wasserdampf zu schützen [63, 64]. Auch bei der Sauerstoffdurchlässigkeit (kurz OTR von engl.: „Oxygen Transmission Rate“ und angegeben in $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$) sind sehr niedrige Werte von 10^{-3} bis $10^{-5} \text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ nötig, um organische Bauelemente über längere Zeit ohne Leistungsverlust zu betreiben [65]. Vergleicht man diese Werte mit denen, die für die Herstellung von weitverbreiteten Flüssigkristalldisplays (LCD) notwendig sind, so fällt auf, dass diese mit Anforderungen von $0,1 \text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ an die WVTR und $0,1 \text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ an die OTR deutlich niedrigere Erwartungen an die Verkapselung stellen. Für anorganische Solarzellen werden Werte von 10^{-1} bis $10^{-3} \text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ angegeben [66]. Demnach ist es nicht überraschend, dass kommerziell verfügbare, günstige und flexible Barrierefolien noch nicht die Anforderungen organischer Solarzellen erfüllen. Verschiedene Ansätze, diese Ziele zu erreichen, werden derzeit intensiv untersucht.

2. *Beleuchtung und UV-Strahlung*: Solarzellen wandeln Licht, welches in der Regel direkt von der Sonne kommt, in elektrische Energie um. Daher ist es hinsichtlich der Maximierung der extrahierten Leistung gewünscht, möglichst lange möglichst viel Licht mit der Solarzelle einzufangen und den Ertrag zu erhöhen. Gerade bei Einsatz im direkten Sonnenlicht wird je nach geografischem Standort des Systems eine große Menge an Sonnenlicht auf die Solarzelle eingestrahlt. Dies kann, speziell bei photoinduzierten Degradationsmechanismen, zu einer schnellen Alterung des Systems führen.

Bei optimaler Ausrichtung zur Sonne und voller Einstrahlung werden auf Solarzellen Intensitäten von mehr als 1000W m^{-2} eingestrahlt. Vor allem aus dem Bereich organischer Leuchtdioden ist

¹Erst kürzlich stellte die Chemiefirma Corning ein „willow glass“ genanntes Produkt vor, welches flexibel und für Rolle-zu-Rolle-Prozessierung geeignet sein soll. Ob dieses Material jedoch in absehbarer Zeit so günstig hergestellt werden kann, dass es für organische Solarzellen geeignet ist, lässt sich momentan nicht abschätzen.

Bindung	zweiatomige Moleküle			mehratomige Moleküle		
	$E_B / \text{kJ mol}^{-1}$	E_B / eV	λ / nm	$E_B / \text{kJ mol}^{-1}$	E_B / eV	λ / nm
C-C	618	6,4	194	300 - 400	3,1 - 4,1	400 - 302
C-N	750	7,8	159	350 - 430	3,6 - 4,5	344 - 275
C-S	713	7,4	168	300 - 360	3,1 - 3,7	400 - 335
C-O	1076	11,1	112	310 - 460	3,2 - 4,7	387 - 264
C-F	514	5,3	234	412 - 546	4,3 - 5,7	288 - 217
Methyl: CH ₃ -H	–			439	4,5	275
Phenyl: C ₆ H ₅ -H	–			473	3,9	253

Tabelle 3.1: Übersicht über typische Bindungsenergien in organischen Molekülen für zwei- und mehratomige Konfigurationen sowie zwei komplexere Gruppen, die auch in Molekülen dieser Arbeit vorkommen. Werte nach [67].

bekannt, dass für organische Materialien vor allem eine hohe Exzitonendichte oftmals Degradationsursache ist (siehe dazu mehr in Abschnitt 5.1.2.2). Somit kann die hohe Intensität der Sonne auch maßgeblich die Degradation der Solarzelle antreiben. Die Energiedosis kann dabei $2000 \text{ kWh m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ überschreiten.

Neben der Intensität ist es vor allem der energiereiche ultraviolette Anteil des Sonnenspektrums unterhalb von 380 nm, der in organischen Molekülen photochemische Reaktionen hervorruft und Bindungen aufbrechen kann. Informationen über typische Bindungsenergien kann man Tabellenwerken wie dem *CRC Handbook of Chemistry and Physics*² entnehmen [67].

Wichtig ist dabei die Unterscheidung der Bindungsenergien von zweiatomigen und mehratomigen Molekülen. In komplexeren Molekülen können benachbarte Atome die Elektronendichte der Bindung beeinflussen, so dass auch die Bindungsenergie einer solchen Bindung beeinflusst wird. Zum Beispiel hat eine Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im zweiatomigen Molekül eine Bindungsenergie von etwa 618 kJ mol^{-1} . Umgerechnet sind dies 6,4 eV, was einer Wellenlänge von 194 nm entspricht. Sucht man sich Werte für C-C-Bindungen in verschiedenen Molekülen heraus, liegen diese im Bereich von 300 bis 400 kJ mol^{-1} (3,1 - 4,1 eV beziehungsweise 400 - 302 nm). Die C-C-Bindungsenergien in mehratomigen Molekülen liegen damit genau im ultravioletten Spektralbereich der Sonne, welcher auf der Erdoberfläche ankommt. Tabelle 3.1 gibt eine kurze Übersicht über typische Bindungsenergien in organischen Molekülen. Für alle fünf Bindungen zeigt sich, dass Bindungsenergien in komplexeren Molekülen deutlich geringer als in zweiatomigen Molekülen sind. Damit liegen typische Energien der Bindungen C-C, C-N, C-S und C-O im Spektralbereich zwischen 300 und 400 nm und können daher anfällig für ultraviolette Strahlung der Sonne sein. Je nach Standort werden in diesem Wellenlängenbereich typische Werte von 25 bis $125 \text{ kWh m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ eingestrahlt [68].

3. *Temperatur:* Neben der Strahlungsleistung und der damit verbundenen großen Exzitonenzahl ist natürlich auch die Erwärmung der Solarzelle eine potentielle Ursache von Degradation. Typische

²Die im Folgenden diskutierten Werte entstammen ausschließlich dieser Quelle.

Lufttemperaturen auf der Erdoberfläche reichen von -20 bis $+50^{\circ}\text{C}$, wobei die Modultemperatur die Lufttemperatur um bis zu 35 K überschreiten kann [69]. Neben temperaturbedingter Degradation der Organik kann dies auch zu thermischem Stress im Modul selbst führen.

4. *Temperaturschwankungen*: Neben den Anforderungen an die Extremwerte der Temperaturverteilung besteht zusätzlich die Herausforderung, den Schwankungen der Beleuchtungsintensität und damit der Temperatur stand zu halten. Gerade in eher wüstenartigen Gegenden mit wenig Vegetation sind die Tag-Nacht-Unterschiede der Temperatur extrem und stellen eine starke Belastung an die Stabilität jedes dort installierten Systems dar [70]. Somit müssen auch organische Solarzellen und Module resistent gegenüber solchen Bedingungen sein.
5. *Mechanische Stabilität*: Der bereits diskutierte Vorteil der schnellen und günstigen Prozessierbarkeit im Rolle-zu-Rolle-Prozess auf flexiblen Substraten bringt die Möglichkeit mit sich, neuartige Anwendungen zu realisieren, die sich aus dem geringen Gewicht und der Flexibilität organischer Solarzellen ergeben. Somit sind beliebige Anwendungen im textilen Bereich, wie auch die bereits vorgestellten Solartaschen mit biegsamer Solarzelle von Konarka, aber auch größere Ausführungen wie Sonnenschirme oder -dächer denkbar. In solch einem Anwendungsfall, aber auch zum Beispiel bei Installation von Organischen Solarmodulen „von der Rolle“ auf Dächern, sind die Bauelemente mechanischen Belastungen ausgesetzt. Schon bei der Produktion muss das aufgerollte organische Bauelement widerstandsfähig gegenüber dem Aufrollen sein. Degradationsmechanismen wie Rissbildung oder Delamination sind denkbar und sollten daher bei der Auswahl der Moleküle, dem Aufbau der Solarzelle und des Moduls inklusive Verkapselung berücksichtigt werden.
6. *Zusammenspiel mehrerer Faktoren*: Letztlich ist es möglich und schon an einigen Beispielen nachgewiesen, dass einzelne der oben beschriebenen Faktoren allein keine Degradation verursachen, jedoch gemeinsam der Solarzelle schaden [71]. Beispielhaft seien photochemische Reaktionen genannt, die an Luft nur unter Beleuchtung mit ultravioletter Strahlung statt finden. Daher ist es wichtig, die Stabilität von organischen Solarzellen auch unter gleichzeitiger Aussetzung mehrerer dieser Faktoren zu prüfen.

3.2 Materialien³

Der Fokus in diesem Abschnitt liegt auf Materialien bestehend aus kleinen Molekülen, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden. Bewusst nicht betrachtet werden Polymere und andere Materialien, die nicht verwendet werden. Für zusätzliche Informationen zur Degradation von Polymeren wird auf die Literatur, vor allem die exzellenten Reviews von Joergensen *et al.* verwiesen [72–77].

³Verschiedene Auszüge dieses Abschnittes wurden bereits als Teil eines Buchkapitels veröffentlicht: Hermenau, M., Riede, M. & Leo, K.; „Degradation of Small Molecule Based OPV“ in „Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells“ (2012).

3.2.1 Grundlagen zur Luftstabilität organischer Materialien

Grundlage für langzeitstabile organische Solarzellen sind Materialien, die stabil gegenüber Reaktionen mit Sauerstoff und Wasser aus der Luft sind. De Leeuw *et al.* haben dazu aus elektrochemischen Messungen Rückschlüsse auf notwendige Materialeigenschaften gezogen, die für luftstabile organische Materialien notwendig sind. Ausgehend von den Redoxpotentialen von Wasser und Sauerstoff werden Werte für das HOMO von Donatoren und LUMO von Akzeptoren abgeleitet [57]. Da die von de Leeuw genutzten Redoxpotentiale von den Werten, die in der aktuellen Ausgabe des *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [67] zu finden sind, abweichen, wurden alle Reaktionen direkt aus dieser Quelle entnommen und daraus die Energieniveaus berechnet. Diese Grenzwerte, gemeinsam mit den möglichen Reaktionen, sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Als Oxidation eines Moleküls bezeichnet man die Reaktion, bei welcher dieses Elektronen abgibt. Demgegenüber steht die Reduktion, bei der ein Molekül eine Reaktion unter Aufnahme eines oder mehrerer Elektronen eingeht. Um die kompletten Redoxreaktionen aufzustellen, werden noch die Oxidationsgleichung eines (organischen) Akzeptormoleküls (Gleichung 3.2.1) sowie die Reduktionsgleichung eines (organischen) Donatormoleküls (Gleichung 3.2.2) benötigt:

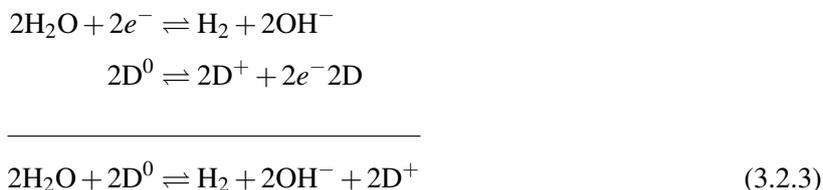
Aufnahme eines Elektrons durch ein Akzeptormolekül, also dessen Reduktion:



Abgabe eines Elektrons durch ein Donatormolekül, also dessen Oxidation:



Unter Zuhilfenahme der Reaktionen aus Tabelle 3.2 und der Redoxschreibweise für Donator- beziehungsweise Akzeptormoleküle (Gleichungen 3.2.1 und 3.2.2) können nun die vollständigen Redoxreaktionen eines (organischen) Moleküls unter Beteiligung von Wasser oder Sauerstoff aufgestellt werden. Als Beispiel für die Reaktion eines Donators sei die Reaktion III aus Tabelle 3.2 aufgezeigt, wobei diese sich als Reduktion von Wasser und Oxidation des Donators darstellt:



Das für die Oxidation von Wasser notwendige Potential gegenüber NHE (Standardwasserstoffelektrode, engl. "normalized hydrogen electrode") beträgt -0,8277 V. Das Donatormolekül würde in dieser Reaktion oxidiert, so dass die Reduktion durch die obere und die Oxidation durch die untere Gleichung dargestellt wird. Zur Umrechnung des Potentials in ein absolutes Energieniveau E_{abs} (LUMO beziehungsweise

Nr.	Reaktion	E_{NHE}/V	HOMO Donator / eV	LUMO Akzeptor / eV
I	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00		
II	$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	-2,23		
III	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,8277	> -3,61	
IV	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,776		< -6,22
V	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695		
VI	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229		< -5,67
VII	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	-0,076	> -4,36	
VIII	$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^-$	-0,146	> -4,29	
IX	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401	> -4,84	
X	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,076		< -6,52
XI	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	-1,24		
XII	$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,495		

Tabelle 3.2: Prinzipiell mögliche Redoxreaktionen von Sauerstoff und Wasser unter Elektroneneintrag oder -aufnahme, nach Lide *et al.* [67]. Die Umrechnung vom Potential gegenüber NHE (E_{NHE}) in LUMO bzw. HOMO ist im Text erläutert. Dabei sind für diese Werte lediglich jene eingetragen, für die Wasser und bzw. oder Sauerstoff die Ausgangsstoffe der Redoxreaktion sind.

HOMO) kann das von der IUPAC vorgeschlagene absolute Potential der NHE⁴ genutzt werden [78]:

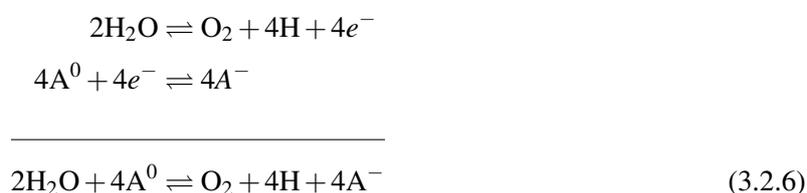
$$E_{abs}/eV = -E_{NHE}/V - (4.44 \pm 0.02) \quad (3.2.4)$$

Damit die freie Energie der Reaktion in Formel 3.2.3 negativ wird und diese Reaktion stattfindet, muss gelten:

$$\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_{Ox} - E_{Red}) \quad (3.2.5)$$

Für das Reduktionspotential folgt daraus: $E_{Red} < -0,8277V$. Damit ergibt sich mithilfe von Gleichung 3.2.4, dass die in Gleichung 3.2.3 angegebene Reduktion von Wasser in Anwesenheit eines (organischen) Donators stattfindet, sollte dieser ein HOMO $> -3,61 eV$ haben.

Als zweites Beispiel soll hier noch die Oxidation von Wasser analog Reaktion VI aus Tabelle 3.2 diskutiert werden. Die komplette Redoxreaktion inklusive der Reduktion des Akzeptors wird in Tabelle 3.2.6 gezeigt.



Für die Oxidation von Wasser ist ein Reduktionspotential von 1,229V gegenüber NHE notwendig, damit die Reaktion abläuft. Daraus ergibt sich für das LUMO ein Wert von höchstens -5,67eV. Das heißt, dass

⁴Man beachte, dass in der genannten Veröffentlichung anstelle von NHE SHE (engl. "standard hydrogen electrode") genutzt wird.

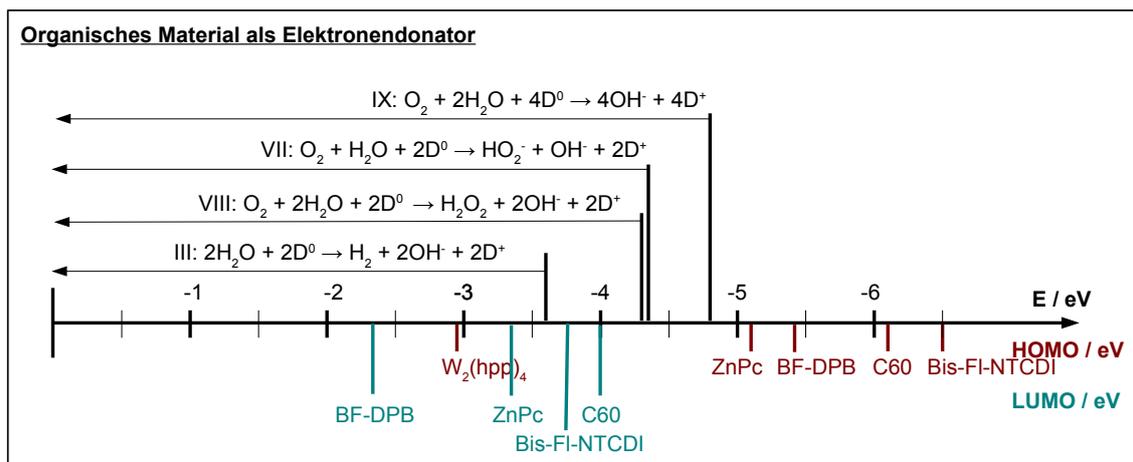


Abbildung 3.2.1: Übersicht über mögliche elektrochemische Reaktionen, an denen ein organischer Donator, im Sinne eines Elektronen-spendenden Materials, beteiligt ist.

Wasser unter Abgabe von Sauerstoff und Elektronen von Akzeptoren oxidiert wird, wenn deren LUMO kleiner als -5,67 eV ist.

Auch wenn ein Material nicht die in der Tabelle 3.2 angegebene Anforderung an HOMO bzw. LUMO erfüllt, bedeutet dies nicht, dass unweigerlich die entsprechende Reaktion stattfindet. Vielmehr ist in der Regel zusätzliche freie Energie notwendig, um die jeweilige Reaktion zu initiieren. Dabei sind zusätzliche Werte von 0,5 bis 1 V für Oxidations- und Reduktionspotentiale typisch [57]. Desweiteren sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass angegebene Potentiale für pH-neutrale Umgebungen gelten. Im Falle abweichender pH-Werte ergibt sich aus der Nernst-Gleichung eine lineare Verringerung der Potentiale um 59 mV, wenn sich der pH-Wert um 1 verringert. Wird der pH-Wert größer, erhöhen sich die Potentiale linear um 59 mV pro pH-Wert-Differenz von 1.

Die möglichen Reduktions- beziehungsweise Oxidationspotentiale der elektrochemischen Reaktionen sind zusammen mit den LUMO- beziehungsweise HOMO-Werten einiger in dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien in den Abbildungen 3.2.1 und 3.2.2 zusammengefasst. Man erkennt, dass alle gezeigten Materialien mit Ausnahme der Dotanden elektrochemisch luftstabil sind. Jedoch tritt bei einem Elektronentransfer auf Akzeptoren beziehungsweise einer -abgabe von Donatoren der Fall ein, dass die meistens Energieniveaus die kritischen Werte über- bzw. unterschreiten. Das heißt, die gegebenen Potential liefern Hinweise, dass Wasser und Sauerstoff als Fallenzustände für Elektronen und Löcher in den hier behandelten Materialien wirken.

Eine vollständige experimentelle Bestätigung dieser Ausführungen wurde bisher nicht veröffentlicht. Jedoch liefern kürzlich veröffentlichte Werke erste Hinweise darauf:

So zeigen Nicolai *et al.* für insgesamt acht verschiedene elektronenleitende Polymere mit LUMO-Werten größer als -3,8 eV, dass diese alle einen Ladungsträgerfallenzustand um etwa 3,4 bis 3,8 eV unter dem Vakuumniveau gemeinsam haben [79]. Bei zwei Materialien, deren LUMO tiefer liegt, kann dieser Fal-

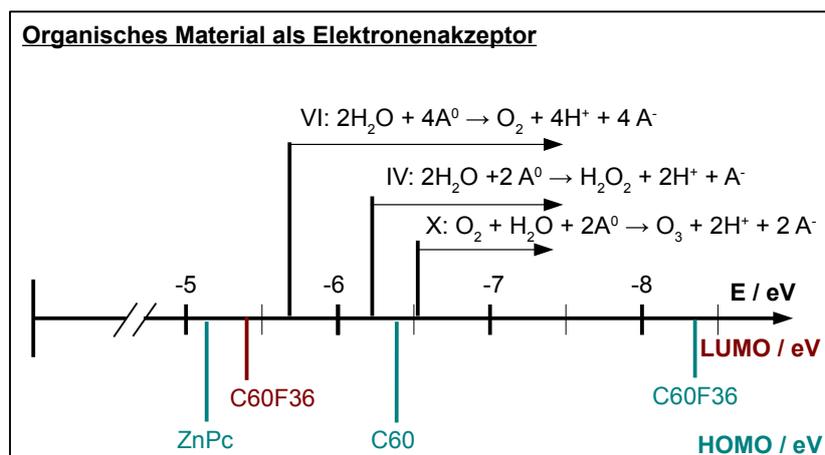


Abbildung 3.2.2: Übersicht über mögliche elektrochemische Reaktionen, an denen ein organischer Akzeptor als Elektronen-aufnehmendes Material beteiligt ist.

lenzustand nicht identifiziert werden. Zusammen mit den hier ausgeführten Überlegungen kann der Ursprung dieses Fallenzustandes mit der in Reaktion III beschriebenen Reaktion von Wasser mit den Polymeren assoziiert werden, wobei ein Elektronenübertrag von den Polymeren auf das Wasser stattfindet.

An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich die bisher in diesem Abschnitt getätigten Aussagen lediglich auf elektrochemische Stabilität beziehen. Demgegenüber stehen mögliche photochemische Reaktionen, die unabhängig der hier aufgeführten Elektrochemie ablaufen können, zum Beispiel unter Einfluss von ultraviolettem Licht [80] oder durch Dissoziation und Oligomerisierung [81]. Auch wenn Materialien hinsichtlich ihrer Energieniveaus elektrochemisch stabil gegenüber Redoxreaktionen mit Wasser und Sauerstoff sind, können sie unter gewissen Umständen oder Alterungsbedingungen zu instabilen organischen Bauelementen führen.

3.2.2 Absorbermaterialien

C_{60}

Charakterisierung des Moleküls und seiner Eigenschaften

Das Buckminster-Fulleren⁵ C_{60} ist bis heute das am meisten verwendete Akzeptormolekül in organischen Solarzellen. In leicht modifizierter Form wird es als PCBM⁶ auch in Polymersolarzellen verwendet. Die Modifikation hat zur Aufgabe, das Molekül lösbar und somit für die Prozessierung aus Lösung verfügbar zu machen. Seit seiner erstmaligen Verwendung in organischen Solarzellen findet es breite Verwendung [50], neben organischen Solarzellen auch zum Beispiel in organischen Feldeffekttransistoren

⁵Benannt nach Richard Buckminster Fuller, welcher als Architekt häufig sogenannte geodätische Kuppeln verwendete, die wiederum mit den Fullerenmolekülen Ähnlichkeiten aufweisen.

⁶[6,6]-Phenyl-C61-Buttersäure Methyl Ester

[82, 83]. C_{60} besteht aus zwölf Fünfringen, die je von fünf Benzolringen eingeschlossen sind. Insgesamt handelt es sich um 60 Kohlenstoffatome, die damit die Form eines Fußballs ergeben. Aufgrund seiner hohen Symmetrie bietet das Molekül keine Angriffspunkte für chemische Reaktionen und ist daher sehr stabil. Durch die hohe Symmetrie sind sowohl in kristallinen Strukturen als auch in amorphen Schichten hohe isotrope Ladungsträgerbeweglichkeiten möglich. Das LUMO liegt bei $-4,0\text{ eV}$ und verleiht dem Molekül Akzeptoreigenschaften, die optische Bandlücke beträgt $2,3\text{ eV}$ und die molare Masse $720,642\text{ g mol}^{-1}$.

Der wesentliche Vorteil von C_{60} für den Einsatz in Solarzellen liegt neben seiner Absorption im optischen Bereich des Sonnenspektrums in seiner hohen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit von undotiertem C_{60} beträgt circa 10^{-8} S cm^{-1} und lässt sich durch Dotierung um etwa 8 bis 9 Größenordnungen steigern [84, 85]. Die Exzitonendiffusionslänge von C_{60} ist mit $40\pm 5\text{ nm}$ vergleichsweise groß, so dass der Einsatz von dickeren Schichten als Absorber in Solarzellen möglich ist, ohne die Effizienz der Exzitonentrennung zu reduzieren [25]. Aufgrund seiner hervorragenden isotropen Transporteigenschaften wird n-dotiertes C_{60} bisher aus Mangel an Alternativen auch als Elektronentransportmaterial eingesetzt. C_{60} hat relevante Absorptionspeaks bei circa 460 nm und 380 nm , also im blauen und nahen UV-Bereich des Lichtspektrums [86].

Degradation von C_{60}

Aufgrund der relativ weiten Verbreitung dieses Materials gibt es bereits Untersuchungen, die das Degradationsverhalten von C_{60} unter verschiedenen Bedingungen thematisieren. Eine Auswahl relevanter Ergebnisse soll anschließend kurz diskutiert werden.

Matsushima *et al.* haben den Einfluss von Wasser und Sauerstoff auf den Ladungsträgertransport studiert, indem sie diesen in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) detailliert untersucht haben [87]. Dafür wurden OFET auf zwei verschiedenen Substraten im Vakuum produziert und anschließend in eine Messkammer transferiert. Während des Transfers waren die Proben der Atmosphäre ausgesetzt. Um die Alterung zu untersuchen, wurden die OFET direkt nach dem Transfer, nach Ausheizen bei 100°C für 1 Stunde und 8 Stunden, und nach Fluten der Messkammer mit Luft untersucht. Für eine Analyse der Degradationsmechanismen wurde die Messmethode TSC (von engl.: „thermally stimulated current“) genutzt, bei der thermisch angeregte Elektronen im OFET bei tiefen Temperaturen gemessen werden. Aus der elektrischen Charakterisierung wurde die Ladungsträgermobilität ermittelt, indem ein konventionelles Metall-Isolator-Halbleiter-Modell genutzt wurde.

Nachdem die OFET beim Transfer der Luft ausgesetzt waren, wurde eine Elektronenmobilität von $8\cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ im C_{60} auf dem SiO_2 -Substrat ermittelt; ein Wert, der verglichen mit Literaturwerten eher niedrig ist. Durch Heizen des OFET im Vakuum für eine Stunde bei 100°C wurden drastisch höhere $2\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ gemessen. Nach insgesamt 8 Stunden Heizen lag die Elektronenmobilität bei $3\cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Nach erneutem Transfer der Probe an Luft lag die Mobilität bei $7\cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, vergleichbar mit dem Wert nach dem ersten Luftkontakt. Bei Nutzung eines anderen Substrates wurde das gleiche Verhalten mit leicht verschiedenen absoluten Werten gemessen.

Aus den TSC-Messungen ergaben sich zwei verschiedenen Ladungsträgerfallenzuständen, welche um

0,22 eV beziehungsweise um 0,37-0,42 eV unter dem LUMO von C_{60} liegen. Während des Heizens verringerte sich die Peakhöhe des ersten Zustands bis hin zum vollständigen Verschwinden nach acht Stunden bei 100°C. Das TSC-Signal des zweiten Zustandes reagierte nicht auf das Erhitzen des OFET. Da dieses Verhalten substratunabhängig beobachtet wurde, kam es zur Schlussfolgerung, dass dieser Fallenzustand ein Grenzflächenzustand am C_{60} - SiO_2 -Übergang ist.

Vergleicht man die von Matsushima *et al.* gefundenen Fallenzustände mit den aus den Redoxreaktionen von Wasser und Sauerstoff ermittelten Energieniveaus in Abbildung 3.2.1, so ist klar, dass beide Reaktionen Folge der Dissoziation von Wasser und Sauerstoff mit einem angeregten C_{60} -Molekül als Donator sind.

Taylor *et al.* haben mittels MALDI-TOF-MS (von engl.: „Matrix-Assisted Laser-Desorption and Ionization Time-Of-Flight Mass-Spectroscopy“) und HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, von engl.: „High Power Liquid Chromatography“) gezeigt, dass C_{60} zu $C_{120}O$ reagiert, wenn es an Luft gelagert wird [88]. Zusätzlich wurde gezeigt, dass oxidiertes C_{60} polymerisieren und zu C_{119} reagieren kann, wenn es erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird. Jedoch sind die dabei notwendigen Temperaturen mit 400 K sehr hoch, so dass diese Reaktion beim Einsatz von organischen Solarzellen unter üblichen Bedingungen eher unwahrscheinlich ist.

Durch Eklund *et al.* wurden vergleichbare Ergebnisse veröffentlicht, die zusätzlich zeigten, dass die Sauerstoffdiffusionsrate in C_{60} -Schichten unter Einfluss von Licht (ohne Angabe einer Intensität) um den Faktor 12 erhöht ist [89]. Speziell für Solarzellen hat dies zur Folge, dass Sauerstoff, ist er einmal in die organische (C_{60}) Schicht gelangt, unter Licht schneller diffundiert und damit eine erhöhte Degradationsrate zu erwarten ist. In Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser wird die Leitfähigkeit von C_{60} -Schichten durch Licht nicht beeinträchtigt [90].

3.2.2.1 ZnPc

Charakterisierung von Zink-Phthalocyanin (ZnPc)

Phthalocyanine sind eine Materialklasse, die noch deutlich länger als C_{60} in organischen Solarzellen eingesetzt werden. Bereits im Jahr 1958 nutzten Kearns und Calvin Magnesium-Phthalocyanin in einer der ersten jemals hergestellten organischen Solarzellen, bestehend aus lediglich zwei Schichten [16].

Die Elemente der Phthalocyanin-Gruppe sind einander sehr ähnliche, metallorganische, planare Verbindungen mit einem Zentralatom im Kern, umgeben von vier Pyrrolgruppen (C_4NH_5). Das Zentralatom hat einen geringen Einfluss, kann aber zum Beispiel die Absorption leicht verschieben. So ist das Kupfer-Phthalocyanin, wie es Tang in seiner organischen Solarzelle verwendete, dem hier verwendeten ZnPc ($C_{32}H_{16}N_8Zn$) sehr ähnlich [17]. Im Vergleich zu einem Phthalocyanin ohne Metallatom ist die Absorption eines Metall-Phthalocyanins ins Blaue verschoben, umso stärker, je höher die Elektronegativität des Metalls ist. Aufgrund der hohen Zahl an Doppelbindungen sind die Phthalocyanine sehr stabile Moleküle. So sind sie auch gegen UV-Strahlung resistent. ZnPc zeichnet sich durch seine intensive blaue Farbe aus. Die angenommene Dichte in dünnen Schichten liegt bei $1,63 \text{ g cm}^{-3}$, die molare Masse beträgt $577,92 \text{ g mol}^{-1}$. Mit einem LUMO von $-3,34 \text{ eV}$ ist es ein passendes Donatormaterial in Kombination mit C_{60} als Akzeptor. Zudem ist es gut dotierbar [91].

Die Absorption von ZnPc ist in zwei Bereichen sehr stark, zum einem im sogenannten B-Band oder Soret-Band im Nah-UV-Bereich von 300-400 nm, zum anderen im Q-Band genannten sichtbaren Bereich von 500-800 nm. Skirman *et al.* diskutieren, dass die Absorption im B-Band von einem intramolekularen Ladungsträgertransfer der π -Elektronendichte von den Pyrrolringen, die direkt an das Metallatom gebunden sind, auf den äußeren Bereich der Moleküle hervorgerufen wird [92]. Die Absorption im Q-Band ist in zwei Peaks unterteilt, wobei der höherenergetische um 625 nm aus einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang resultiert. Das andere Maximum um 700 nm wird exzitonischen Übergängen oder der Anregung von Atomschwingungen zugeordnet [93].

Da das ZnPc-Molekül sehr flach ist, hat es eine stark anisotrope Absorption. Somit ist die Stärke der Absorption von der Morphologie und der bevorzugten Ausrichtung der Moleküle gegenüber dem Substrat und dem einfallenden Licht abhängig. Verschiedene Möglichkeiten, die Morphologie durch thermisches Nachbehandeln und Aufwachsen auf ein bestimmtes Substrat zu bestimmen, zeigten Veränderungen der Absorption der Einzelschicht und der Effizienz von Solarzellen [93, 94].

Degradation von Phthalocyaninen

Die besprochene Anisotropie der Absorption der Phthalocyanine kann hinsichtlich der Degradation auch Nachteile haben. Sollte sich die Morphologie während der Lebens- und Betriebsdauer der Solarzelle ändern, so kann eine Umorientierung der Moleküle zu einer verringerten Absorption und damit verschlechterten Photostromausbeute führen. Sueyoshi *et al.* haben gezeigt, dass sich die Morphologie eines Kupfer-Phthalocyanin-Films ändert, wenn dieser in eine Stickstoffatmosphäre überführt wird [95]. Die Änderung wurde nachweislich durch die Diffusion von Stickstoffmolekülen in die organische Schicht verursacht und war durch Heizen dieser bei 70°C im Vakuum umkehrbar.

Von Phthalocyaninen ist weiterhin bekannt, dass sie durch Sauerstoff p-dotiert werden [96–99]. Für Solarzellen kann dieser Effekt positiv sein, da bei einer Verbesserung des Lochtransportes der Füllfaktor besser wird. Wird das Phthalocyanin hingegen als Absorber genutzt, wie es später in dieser Arbeit der Fall sein wird, ist zu erwarten, dass Sauerstoff einen negativen Effekt auf die Leistung der Solarzelle hat, da Verunreinigungen in der aktiven Schicht in der Regel zu Ladungsträgerstörstellen und Rekombinationszentren führen.

Anhand von Kapazitäts-Spannungs-Messungen an Solarzellen konnte von Anthopoulos *et al.* gezeigt werden, dass die Anzahl der Ladungsträger im 90 nm dicken Nickel-Phthalocyanin-Film in trockener Luft von $2,9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1}$ nach 24 Stunden auf $1,1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1}$ nach einem Monat sinkt, sich also um fast den Faktor drei verkleinert [97]. Damit werden die Verluste in Kurzschlussstrom über diese Zeit erklärt. Interessant ist das Verhalten der Leerlaufspannung. Sie steigt von 0,40 V auf circa 0,47 V bei etwa 25 W cm^{-2} Lichtleistung an, setzt man die Zelle 24 h trockener Luft aus. Dies weist auf einen positiven Effekt von Sauerstoff bei Phthalocyaninen hin: die p-Dotierung. Dadurch steigt die eingebaute Spannung von 1,03 eV im Vakuum auf 1,30 eV nach 24 h. Nach einem Monat an trockener Luft sinkt die Spannung auf 1,1 eV. Dies geschieht durch eine Grenzflächenreaktion des Sauerstoffs mit dem wenig edlen Metall Blei, welches als Elektrode verwendet wurde. Die entstehende Oxidschicht wirkt als zusätzliche Energiebarriere. Daraus resultiert eine Verringerung der Beweglichkeit der Ladungsträger und damit

einhergehend ein erhöhter Serienwiderstand, welcher sich auch in der Reduktion des Füllfaktors mit zunehmender Dauer an Luft zeigt.

3.2.3 Transportmaterialien

Ladungsträgertransportmaterialien in organischen Bauelementen sind für den Transport der separierten Ladungsträger von der aktiven Schicht zu den Kontakten hin notwendig. Speziell in Solarzellen auf Basis kleiner Moleküle bietet sich diesen eine breite Anwendung, da die Möglichkeit, durch Koverdampfung zweier Materialien molekular dotierte Schichten mit hohen Leitfähigkeiten zu erzeugen, besonders viele Freiheitsgrade mit sich bringt. Anforderungen an die Transportschicht sind in der Regel: a) eine hohe Transparenz im Absorptionsbereich der aktiven Schichten, b) zu den anschließenden Absorbermaterialien passende Transportniveaus und c) die Möglichkeit, mittels eines passenden Materials dotierbar zu sein. Setzt man solche Materialien ein, so ist es möglich, die Dicke der Zwischenschichten zwischen aktiven Materialien und Elektroden zu variieren und so die aktive Schicht und unter Umständen sogar die einzelnen Absorber in die Interferenzmaxima der jeweils absorbierten Wellenlängenbereiche zu „schieben“. Durch hohe Leitfähigkeiten sind dann ohmsche Verluste in den Transportschichten vernachlässigbar klein.

Je nach Art der transportierten Ladungsträger unterscheidet man zwischen Elektronentransportmaterialien (ETM) und Lochtransportmaterialien (HTM, von engl.: „hole transport material“), die entsprechend n- beziehungsweise p-dotiert werden. Neben diesen ladungsträgerspezifisch benannten Materialien gibt es zusätzlich noch sogenannte Exzitonblockermaterialien (EBL), die meist undotiert sind und direkt angrenzend an die Absorber durch eine deutlich höhere Energielücke die Diffusion ungetrennter Exzitonen aus der aktiven Schicht verhindert. In der Regel sind diese Schichten relativ dünn, so dass diese trotz geringerer Leitfähigkeiten keinen erheblichen Widerstand für den Ladungsträgertransport darstellen.

Die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten ist ein noch nicht weit verbreitetes Verfahren zur Optimierung der Effizienz organischer Solarzellen. Deswegen ist die Auswahl an gut untersuchten Materialien klein. Zudem existieren keine organischen Standardmaterialien, die wie zum Beispiel in der Absorberschicht C_{60} , Pentazen oder die Phthalocyanine von vielen Arbeitsgruppen auf der ganzen Welt verwendet werden. Bei Polymersolarzellen werden häufig Molybdänoxid (MoO_3) und das aus Lösung prozessierte PEDOT:PSS⁷ als HTM und Zinkoxid (ZnO) als ETM verwendet [100]. Anorganische Oxide können und werden zunehmend auch in vakuumverdampften Solarzellen eingesetzt [101].

3.2.3.1 ETM

Wie bereits im Abschnitt über C_{60} erwähnt wurde, besitzt dieses, abgesehen von seiner kleinen Energielücke und damit verbundenen Absorption im optischen Bereich, gute Eigenschaften für den Einsatz als

⁷Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) Poly(Styrensulfonat)

ETM [102, 103]. Für die später gezeigte Optimierung der Solarzellenlebensdauer werden verschiedene neue Materialien genutzt, die in Kapitel 7.1 auf Seite 171 vorgestellt werden.

3.2.3.2 HTM

Als HTM werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Materialien verwendet. MeO-TPD⁸ wurde über mehrere Jahre erfolgreich am IAPP verwendet, in letzter Zeit aber durch ein in Kooperation mit Sensient entwickeltes Material, BF-DPB⁹, ersetzt.

Der Vorteil von BF-DPB gegenüber MeO-TPD liegt in der höheren Glasübergangstemperatur. Während für BF-DPB ein Wert von 160°C¹⁰ gemessen wurde, kann für MeO-TPD ein Wert von etwa 60°C angenommen werden. Die Abschätzung beruht auf dem Wert der sehr ähnlichen Struktur TPD, welche zu 60°C bestimmt wurde [104].

Wird die Glasübergangstemperatur eines amorphen Materials überschritten, werden dessen Moleküle über kurze Distanzen mobil und das Material hat eine erhöhte Flexibilität. Daraus resultiert ein Fließprozess der Moleküle. Im Fall dotierter HTM in organischen Solarzellen lässt sich leicht veranschaulichen, dass bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur T_g eine Bewegung der Dotanden einsetzt. Diffundieren die Dotanden in die aktive Schicht, wirken sie als tiefe Fallenzustände und vermindern dabei die Kurzschlussstromdichte. Mit fortschreitender Diffusion der Dotanden lässt auch die Löcherleitfähigkeit des HTM nach und der FF der Solarzelle wird reduziert.

Den Effekt der Glasübergangstemperatur auf die thermische Stabilität organischer Bauelemente haben Tokito *et al.* eingehend an einfachen OLEDs mit kleinen Molekülen untersucht [105]. Dabei fanden sie, dass für verschiedene Materialien eine kritische Temperatur existiert, bei welcher die OLED einen starken Abfall der Leuchtdichte zeigt (siehe oberer Teil von Abbildung 3.2.3). Sämtliche untersuchte HTM waren Lochtransportmaterialien mit verschiedenen Glasübergangstemperaturen im Bereich von 60°C-145°C. Der lineare Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur der Degradation des Bauelementes und der Glasübergangstemperatur des jeweils verwendeten HTM ist im unteren Teil von Abbildung 3.2.3 dargestellt. Die kritische Temperatur liegt dabei für alle Materialien wenige Kelvin oberhalb der Glasübergangstemperatur. Speziell für TPD haben Tokito *et al.* eine kritische Temperatur von circa 68°C gefunden, ab welcher die OLED eine rapide Abnahme der Leuchtdichte zeigt. Sie liegt damit 8 K über der Glasübergangstemperatur.

Jedoch kann man aus diesen Ergebnissen nicht schließen, dass Bauelemente, die Materialien mit geringerer Glasübergangstemperatur nutzen, weniger stabil sind, solange diese nicht überschritten wird. Trotzdem muss man bei der Wahl der Materialien für eine organische Solarzelle, die auch im Außeneinsatz stabil sein soll, beachten, dass diese Temperaturen von bis zu 85°C ausgesetzt werden kann und das als unteres Limit für die thermische Stabilität der organischen Materialien angesehen werden kann.

⁸N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidin

⁹N,N'-((Diphenyl-N,N'-bis)9,9-Dimethyl-Fluoren-2-yl)-Benzidin

¹⁰Messwert von Sensient.

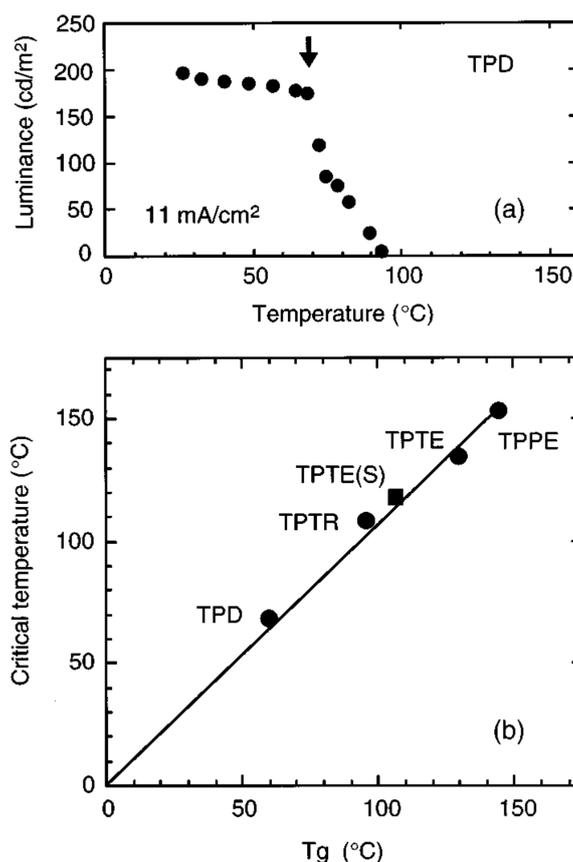


Abbildung 3.2.3: Oben: Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Temperatur für eine OLED mit TPD ($T_g=60^{\circ}\text{C}$) als HTM. Unten: Kritische Temperatur der OLED als Funktion der Glasübergangstemperatur für verschiedene Oligomere; Nachdruck nach [105], mit Genehmigung des AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS.

Mit Ausnahme der Glasübergangstemperatur haben MeO-TPD und BF-DPB ziemlich ähnliche Eigenschaften (wie in Tabelle 3.3 gezeigt), so dass bei Verwendung in sonst identischen Solarzellen vergleichbare Effizienzen zu erwarten sind (siehe dazu 4.5). Beide HTM sind auch gut dotierbar.

Dass die Verwendung eines HTM in Solarzellen auch positive Effekte auf die Lebensdauer haben kann, deuten die Ergebnisse von Schäfer *et al.* an [106]: Drei einfache Solarzellen in *pii*-Struktur wurden hinsichtlich ihrer Lebensdauer unter einer Halogenlampe in Inertatmosphäre verglichen: Eine mit einer Mischschicht aus ZnPc und C_{60} direkt auf den Grundkontakt ITO gedampft; eine, die zusätzlich 5 nm ZnPc dazwischen hat, und eine mit einem flachen Übergang aus 50 nm ZnPc und 40 nm C_{60} anstelle der Mischschicht. Bei Alterung unter Beleuchtung zeigt vor allem die Solarzelle, bei welcher die Mischschicht direkt auf das ITO prozessiert wurde, eine rapide Degradation. Innerhalb von nur 7 min verliert diese circa 35 % ihrer Anfangseffizienz, maßgeblich bestimmt durch Verluste in der Leerlaufspannung. Diese starken Verluste treten bei den anderen beiden untersuchten Zellen nicht auf. Auch durch Einsatz eines UV-Filters, der Wellenlängen unterhalb von 400 nm abschneidet, fiel die Degradation deutlich schwächer aus. Die Ursache dieses Verhaltens erklären die Autoren auch mit Hilfe von UPS-Messungen

Eigenschaft	MeO-TPD	BF-DPB
Dichte / g cm ⁻³	1,46	1,21
IP / eV	5,1	5,23
EA / eV	1,9	2,3
Absorptionsmaxima / nm	363 307	410 367

Tabelle 3.3: Vergleich der wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten HTM MeO-TPD und BF-DPB. Die Werte sind am IAPP beziehungsweise von Sensient gemessen wurden.

(von engl.: „Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy“) der Austrittsarbeit des ITO-Grundkontaktes. Vor der Produktion der Solarzellen wurde das ITO durch eine Plasmareinigung vorbehandelt, welche die Austrittsarbeit ändert und die Leitfähigkeit erhöht. Durch Beleuchtung mit ultraviolettem Licht wird dieser Prozess teilweise rückgängig gemacht. Die Austrittsarbeit (IP) wird um mindestens 0,25 eV gesenkt und am Kontakt zwischen ITO und C₆₀ im Falle der Mischschicht ohne Zwischenschicht entsteht eine Löcherinjektionsbarriere. Da im Fall der beiden anderen Solarzellen kein direkter Kontakt zwischen ITO und C₆₀ besteht, fällt die Degradation bei diesen deutlich schwächer aus. Die Änderungen sind zudem eindeutig durch Beleuchtung mit ultraviolettem Licht hervorgerufen, da sie einerseits durch Einsatz eines UV-Filters verhindert werden kann, andererseits auch bei alleiniger Beleuchtung mit einer UV-LED (365 nm) auftreten. Obwohl Schäfer *et al.* ein aktives Material anstelle eines (dotierten) HTM verwendet haben, lassen sich deren Ergebnisse gut auf HTM übertragen, da die räumliche Trennung zwischen ITO und der aktiven Schicht der entscheidende Schritt zur Stabilisierung der Solarzellen ist.

Ähnliche Ergebnisse zeigten auch Kanai *et al.* durch Einsatz von MoO₃ zwischen aktiver Schicht und ITO-Grundkontakt [107].

3.2.3.3 EBL

Häufig als EBL verwendete Materialien sind die einander sehr ähnlichen Materialien BCP¹¹ und BPhen¹². Letzteres hat sich über Jahre am IAPP durchgesetzt und wird auch in den später gezeigten untersuchten Solarzellen verwendet. Es hat mit einer Energielücke von 3,7 eV (entspricht einer Wellenlänge von 335 nm) zwischen HOMO (6,1 eV) und LUMO (2,4 eV) einen Wert, der groß genug ist, um durch Absorption im sichtbaren Bereich generierte Exzitonen mit Energien unter 3 eV nicht zu transportieren. BPhen wird meist mit Schichtdicken zwischen 5 und 7 nm eingesetzt und bildet bei diesen eine geschlossene Schicht.

Den Einfluss verschiedener EBLs auf die Lebensdauer von Solarzellen auf Basis kleiner Moleküle haben Song *et al.* untersucht [108]. Indem BCP durch Alq₃¹³ in einfachen ITO / C₆₀ / CuPc / EBL / Al - Solarzellen ersetzt wurde, konnte die Lebensdauer um einen Faktor 150 gesteigert werden. Mit einer reinen 10 nm dicken Schicht BCP als EBL nahm die Effizienz 40 % des Startwertes innerhalb von 35

¹¹Bathocuproin oder 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

¹²Bathophenanthrolin; 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

¹³Tris-8-Hydroxy-Quinolinato Aluminium

Minuten an Luft ab. Dies entspricht einem T_{50} ¹⁴ von 25 Minuten. Bei Nutzung einer 8 nm dicken 1:1 Mischung aus BCP und Alq₃ als EBL konnte die Lebensdauer (T_{50}) auf mehr als 1500 min (ca. 25 h) in Luft gesteigert werden. Wurde eine 6 nm dicke reine Alq₃-Schicht verwendet, konnte die Lebensdauer auf 3500 min (60 h) erhöht werden. Der Effizienzverlust der Solarzellen mit Alq₃ war von Verlusten im Kurzschlussstrom dominiert, während die mit BCP eine schnellere Degradation des Kurzschlussstromes und zusätzlich Verluste in der Leerlaufspannung zeigten. Frühere Arbeiten von Peumans *et al.* implizierten, dass bei BCP eine schnelle Kristallisation, speziell unter Einfluss von Wasserdampf, auftritt [25]. Nimmt die Kristallinität des EBL zu, so wird die Diffusion von Wasser und Sauerstoff erleichtert und diese können schneller in die organischen Schichten gelangen, wo weitere Degradationsprozesse einsetzen können. Die Verlängerung der Lebensdauer durch Einsatz von Alq₃ anstelle von BCP resultiert damit direkt aus der Verbesserung der WVTR und OTR durch die geringere Kristallinität des EBL.

In der selben Arbeit wurde der negative Effekt der Diffusion von Elektrodenatomen gezeigt, indem eine Solarzelle hergestellt wurde, in der die C₆₀-Schicht mit 1,2 wt% Aluminium dotiert wurde. Die Stromspannungs-Kennlinie der so modifizierten Zelle gleicht der einer degradierten Zelle (ohne gezielte Aluminiumdotierung). Ein sehr geringer Anstieg in Vorwärtsrichtung indiziert einen hohen Serienwiderstand, was den FF stark negativ beeinflusst. Zusätzlich war der Kurzschlussstrom reduziert, während die Leerlaufspannung identisch der einer Zelle mit reinem Alq₃ als EBL war.

Andere Arbeiten von Wu *et al.* und Lare *et al.* zeigen ähnliche Resultate. In allen Fällen wurde eine Verlängerung der Lebensdauer durch eine geringere Kristallinität des EBL erklärt [109, 110]. An dieser Stelle soll noch eine weitere Arbeit erwähnt werden, in der an OLEDs gezeigt wurde, dass Alq₃ ebenfalls zur Kristallisation tendiert [111]. Aziz *et al.* haben dabei an Einzelschichten und zweischichtigen Bauelementen gezeigt, dass dieser Prozess an Luft, vor allem durch den Einfluss von Wasserdampf initiiert wird. Daraus resultiert eine lokale Delamination der Topelektrode und damit verbunden die Bildung sogenannter „dark spots“ (siehe dazu Abschnitt 3.2.6). Mittels Photo- und Elektrolumineszenz und Mikroskopbildern wurde zudem nachgewiesen, dass der Eintritt des Wassers im wesentlichen über „pinholes“, also mikroskopisch kleine Löcher in der Topelektrode, geschieht.

¹⁴Zeit, in der die Effizienz auf 50 % des Startwertes sinkt; siehe dazu Abschnitt 4.4.1

3.2.4 Dotanden

Bereits in Abschnitt 2.1.4 wurden die Vorteile der Dotierung für organische Bauelemente erläutert. Historisch ist F_4 -TCNQ¹⁵ ein weitverbreiteter p-Dotand, der zum Beispiel erfolgreich zur Dotierung von Phthalocyaninen eingesetzt wurde [53, 91, 112]. Dieses Material hat jedoch den Nachteil, die Vakuumkammer, in der es verdampft wird, nachweislich zu verschmutzen. In fluoriniertem C_{60} , $C_{60}F_{36}$, wurde jedoch ein Material gefunden, welches F_4 -TCNQ sowohl in OLED als auch in organischen Solarzellen gleichwertig ersetzen kann [113]. Mit F_6 -TCNNQ¹⁶ existiert ein weiterer Dotand, der ähnliche Energieniveaus aufweist und zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Die wichtigsten Eigenschaften der Dotanden sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Eigenschaft	F_4 -TCNQ	$C_{60}F_{36}$	F_6 -TCNNQ
HOMO / eV	-8,34	-8,38	-7,48
LUMO / eV	-5,24	-5,38	-5,37
molare Masse / g mol ⁻¹	276,49	1404,59	362,188

Tabelle 3.4: Vergleich der wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Dotanden. Die Werte sind der IAPP-Datenbank entnommen.

P-Dotanden sind sehr starke Akzeptormoleküle und haben daher deutlich größere EA als die anderen hier verwendeten Moleküle. Jedoch sind ihre EA nicht stark genug, um Wasser oder Sauerstoff zu oxidieren (vergleiche dazu Abschnitt 3.2.1).

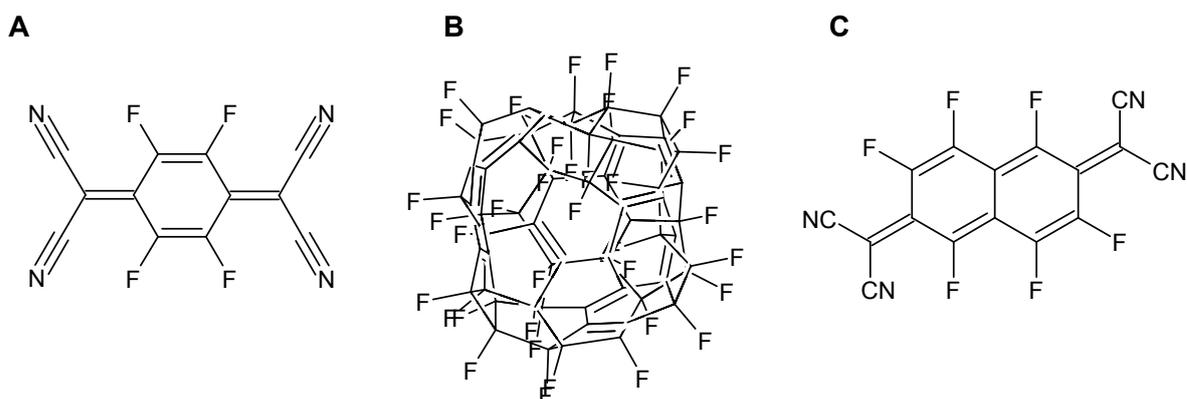


Abbildung 3.2.4: Chemische Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten p-Dotanden: A: F_4 -TCNQ; B: $C_{60}F_{36}$; C: F_6 -TCNNQ

¹⁵2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan

¹⁶2,2'-(Perfluoronaphthalen-2,6-Diylidene)Dimalonitril

3.2.5 Organische Solarzellen

3.2.5.1 Vergleich mit Polymersolarzellen

Da es keine veröffentlichten Studien gibt, in denen vakuum-prozessierte Solarzellen mit kleinen Molekülen und lösungsmittel-prozessierte Polymersolarzellen unter vergleichbaren Bedingungen gealtert wurden, fällt es schwer, einen Vergleich zwischen beiden Technologien hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität zu ziehen. Daher sollen hier nur zwei Punkte diskutiert werden, die sich unter Umständen als wesentlich Unterschiede erweisen können.

Sensibilität gegenüber Luft

Der bedeutendste Unterschied ist, wie schon erwähnt, die Art der Prozessierung. Durch die Herstellung im Vakuum kann man daher eine höhere Sensitivität gegenüber dem Eindringen von Gasen, denen zum Beispiel unverkapselte Solarzellen ausgesetzt wären, erwarten. Demgegenüber stehen die Polymersolarzellen, deren Prozessierung in der Regel in einer Stickstoffatmosphäre bei Atmosphärendruck durchgeführt wird. Daher überrascht es nicht, dass die sogenannten „shelf lifetimes“, also Lebensdauern bei Lagerung der Solarzellen bei den klimatischen Bedingungen im Labor, also etwa 20-25°C Temperatur, 30-50 % relativer Luftfeuchte und ohne dauerhaften Lichteinfall, für vakuum-prozessierte Solarzellen mit unter 100 h eher gering sind [71, 108, 109, 114]. Für Polymersolarzellen wurden deutlich längere „shelf-lifetimes“ berichtet [60, 115, 116].

In einer Veröffentlichung von Gorodetsky *et al.* wurde von Pentacen, einem viel genutzten Molekül bestehend aus fünf linear angeordneten Benzolringen, ein luftstabiles und lösungsmittel-prozessierbares Derivat hergestellt [117]. Dieses zeigte bei Einsatz in Solarzellen eine verbesserte Langzeitstabilität.

Nach aktuellem Wissenstand ist unklar, ob vakuum-prozessierte Materialien prinzipiell weniger robust gegenüber Wasser und Sauerstoff sind, oder ob die gezeigten Tendenzen in den Solarzellenlebensdauern lediglich aus der geringen Anzahl von vorhandenen Studien resultieren. Es existiert daher ein erhöhter Forschungsbedarf, um diese wesentliche Eigenschaft organischer Solarzellen zu untersuchen und die richtigen Materialien für den Produktionsprozess zu selektieren.

Temperaturstabilität

Der zweite wesentliche Unterschied hinsichtlich der Alterungsbedingungen betrifft die Temperaturstabilität. Für Polymer- beziehungsweise lösungsmittel-prozessierte Materialien wurden beobachtet, dass Alterungsprozesse beschleunigt ablaufen, wenn die Solarzellen erhöhten Temperaturen ausgesetzt waren [118, 119]. Conings *et al.* fanden in ihren Untersuchungen, dass Solarzellen mit MDMO-PPV:PCBM als aktive Schicht, unter „shelf-life“-Bedingungen eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zeigen [120]. Die Lebensdauer (T_{50}) sank von circa 300 h bei 50°C auf circa 20 h bei 80°C. Als Ursache wurde die morphologische Instabilität des Polymers MDMO-PPV identifiziert. Mit Hilfe des Arrhenius-Modells (siehe dazu mehr in Abschnitt 4.4.3.1) konnte eine Aktivierungsenergie von 0,85 eV berechnet werden.

Rudolf Lessmann ermittelte am IAPP für vier verschiedene Strukturen mit ZnPc und C₆₀ als aktive Materialien Aktivierungsenergien von 0,79 eV, 0,86 eV, 1,20 eV und 1,44 eV, wobei letzterer Wert das komplexeste Bauelement repräsentierte [121]. Es wäre vermessen, aus dieser geringen Anzahl von Werten aus der Literatur abzuleiten, dass vakuum-prozessierte Solarzellen thermisch stabiler sind. Da vakuum-verdampfte Materialien üblicherweise bei Temperaturen weit über 100°C verarbeitet werden, ist aber davon auszugehen, dass die unter Betriebsbedingungen erreichten Temperaturen zumindest für die Moleküle selbst kein Problem darstellen.

3.2.5.2 Degradationsbedingungen

UV

Im Jahr 2008 haben Sullivan *et al.* eine Arbeit über Degradationseffekte vakuum-prozessierter Solarzellen veröffentlicht, die aus flachen Übergängen von Pentacen und C₆₀, BCP als EBL und einem 100 nm dicken Aluminiumkontakt aufgebaut waren [71]. Die Solarzellen wurden unter kontinuierlicher Beleuchtung von 100 mW cm⁻² aus einem Sonnensimulator 70 min lang unter drei verschiedenen Bedingungen beleuchtet: A) an Luft; B) im Vakuum bei einem Druck von 10⁻⁴ mbar; und C) im Vakuum mit einem zusätzlichen Hochpassfilter, der Licht des Sonnensimulators mit Wellenlängen kleiner als 455 nm blockiert.

Die Solarzelle A, die der Luft ausgesetzt war, erfährt eine sehr schnelle Verschlechterung der Effizienz, maßgeblich verursacht durch die Entstehung eines starken S-Knicks in der UI-Kennlinie. Damit verbunden steigt der Serienwiderstand der Solarzelle, der neben dem FF auch J_{sc} und U_{oc} reduziert. Die Effizienz nahm innerhalb der 70 min auf 4 % des Anfangswertes ab. Das Bauelement B im Vakuum ohne den zusätzlich Hochpassfilter zeigte ein ähnliches Verhalten, welches aber viel langsamer ablief und die Effizienz auf 33 % absenkte. Die Degradation des FF war mit einer relativen Abnahme um fast 50 % genauso groß wie für die erste Zelle. Solarzelle C, die zusätzlich durch den Hochpassfilter vor UV-Strahlung geschützt war, zeigte nur eine sehr geringe Degradation von circa 10 % innerhalb des Messzeitraumes. Die Autoren schlossen aus diesen Messungen auf zwei Mechanismen:

- 1) Die Reduktion des Photostromes durch Kontamination mit Luft.
- 2) Die Entwicklung eines starken S-Knickes im positiven Spannungsbereich der UI-Kennlinie, welcher durch energiereiche Photonen unterhalb von 455 nm hervorgerufen wird. Für weitere Vergleiche ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass das Licht des Sonnensimulators zusätzlich für alle Bauelemente ein Fenster passiert, welches als zusätzlicher Hochpassfilter mit einer Wellenlänge von 370 nm agiert. Das erklärt die langsamere Entwicklung des S-Knickes bei Solarzelle B: Da dieser Filter nicht bei der an Luft gelagerten Zelle genutzt wurde, wurde die Alterung dieser zusätzlich beschleunigt, da mehr hoch-energetische Photonen das Bauelement erreichen.

Der erste Degradationsmechanismus, der zur Reduktion des Photostromes führt, wird durch eine Reaktion von Pentacen mit Sauerstoff erklärt. Die Bildung eines Peroxidkomplexes, der eine geringere Absorption hat und die Kristallstruktur aufbricht, passt zur gezeigten Verschlechterung des Photostromes.

Der zweite Degradationsmechanismus, der massiv den Verlauf der UI-Kennlinie ändert und damit zur Verschlechterung der Effizienz des Bauelements führt, wird durch eine Neuorientierung der Pentacen-Moleküle nahe der Oberfläche des ITO-Grundkontaktes erklärt. Durch die Absorption von UV- und nah-UV-Photonen tritt ein lokales „Annealing“ ein, also eine Veränderung der Morphologie und Ausrichtung der Moleküle. Die daraus resultierende Reorganisation der Moleküle führt zu einer thermodynamisch begünstigten polymorphen Struktur und führt zu einem höheren Abstand der übereinanderliegenden Pentacen-Schichten, verbunden mit einer Barriere für den Ladungsträgertransport. Dieser von Sullivan *et al.* vorgeschlagene Degradationspfad kann durch Anwendung von UV-Filtern in organischen Solarmodulen verhindert werden, wodurch jedoch ein Abfall der Effizienz durch die verminderte Menge einstrahlenden Lichtes eintritt. Eine weitere Möglichkeit, diesen Prozess zu unterbinden, wäre der Einsatz eines (dotierten) HTM, das zwischen ITO und Pentacen den Effekt der Reorganisation der Pentacen-Moleküle verhindern sollte. Ein solcher Effekt wurde von Schäfer *et al.* gezeigt und bereits in Abschnitt 3.2.3 diskutiert [106]. Die zusätzlich in dieser Arbeit genannte Reduktion der Austrittsarbeit von ITO unter Einfluss von UV-Licht stellt eine weitere Möglichkeit der Degradation von organischer Photovoltaik unter Sonnenlicht dar.

Bisher nicht untersucht wurde, inwiefern es für bestimmte Materialien charakteristische Wellenlängen gibt, bei denen eine spezieller Degradationsprozess einsetzt. Auch der Einfluss der Lichtintensität auf die Alterung ist, gerade im Hinblick auf beschleunigte Alterungsmessungen, bisher unklar.

Luft

Neben dem Einfluss von Licht und speziellen Wellenlängenbereichen ist auch der Effekt von der wasser- und sauerstoffinduzierten Degradation organischer Bauelemente wenig untersucht. Für prominente Materialien, wie es Fullerene und Phthalocyanine sind, sind verschiedene Einflüsse bekannt und wurden in dieser Arbeit bereits in Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Ob diese Effekte aber auch im komplexen Bauelement einsetzen, eine die Degradation bestimmende oder zu vernachlässigende Wirkung haben, ist bisher unbekannt.

Aus einer Arbeit von Yang *et al.*, die im Jahr 2010 erschien, geht hervor, dass für Solarzellen mit ITO und Aluminium als Elektroden, Pentacen und C₆₀ als aktiven Materialien und Alq₃ als EBL Wasser einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Alterung des Bauelementes hat als Sauerstoff [122]. Die Alterung der Effizienz wurde mit einer Superposition von zwei Exponentialfunktionen angepasst, die sich in ihren Zeitkonstanten unterschieden. In guter Näherung konnte die Exponentialfunktion mit der größeren Zeitkonstante die Reaktion mit trockener Luft, also im Wesentlichen Sauerstoff, beschreiben, während jene mit der um eine Größenordnung kleineren Zeitkonstante für die Reaktion mit Wasserdampf steht. So konnte die Alterung des Bauelementes, die an Laborluft gelagert wurde, durch die Superposition beider Exponentialfunktionen erklärt werden, während das Verhalten einer im Exsikkator, also bei trockener Luft, gelagerten Solarzelle durch die Exponentialfunktion mit der großen Zeitkonstante beschrieben wird. Die Separation beider Effekte konnte damit gezeigt werden. Als Ursache der Effizienzabnahme wurden Verluste in den Ladungsträgermobilitäten der verwendeten aktiven Materialien identifiziert.

Weitere Arbeiten zum Effekt von Sauerstoff und Luft auf komplexe, vakuum-prozessierte Solarzellen sind bisher nicht bekannt, und so ist auch hier ein erhöhter Forschungsbedarf festzustellen.

3.2.6 OLEDs

Das Forschungsfeld organischer Leuchtdioden ist wesentlich weiter entwickelt als das der organischen Photovoltaik, so dass ein deutlich umfassenderes Verständnis der zugrundeliegenden Degradationsmechanismen erlangt wurde. Als Folge dessen finden OLEDs mittlerweile auch breite Anwendung, wie zum Beispiel in Displays für mobile Geräte. Dadurch war es in den vergangenen Jahren möglich, die Lebensdauer von OLEDs um eine Größenordnung aller 4,5 Jahre zu verbessern. Herausragende Werte von bis zu 1.000.000 h Lebensdauer für grüne und rote Bauelemente wurden erreicht [123]. Wesentliche Verbesserungen der Langzeitstabilität wurden durch folgenden Punkte erzielt:

- Erhöhung der Glasübergangstemperatur der verwendeten Materialien, zum Beispiel dem HTM (siehe Abschnitt 3.2.3).
- Ersetzung von Materialien, die in ionisierter Form instabil sind, so zum Beispiel Alq₃[81].
- Verbesserung der Stabilität der Bauelemente durch höhere Stabilität der verwendeten Materialien. Je höher die Energie der Photonen / Exzitonen ist, desto geringer ist die Stabilität der Emittermoleküle. Dies erklärt auch, dass rote OLEDs die längsten und blaue die kürzesten Lebensdauern aufweisen [124].

Besonders viele Ergebnisse wurden über Reaktionen von und mit Alq₃ veröffentlicht, da es eine breite Verwendung als Matrix-, Emitter- und Elektronentransportmaterial findet. Das „cationic instability model“ wurde an Alq₃ entwickelt, welches die Rolle von instabilen Kationen in OLEDs und deren Einfluss auf die Leistung des Bauelements beschreibt [125]. Trotz intensiver Forschung ist der exakte Degradationspfad unklar.

Ein sichtbares Zeichen für die Degradation einer OLED sind die oft beschriebenen „Dark spots“, also dunkle Flecke, die auf der aktiven Fläche während des Betriebs auftreten [126, 127]. Diese werden entweder durch Gase aus den organischen Materialien selbst, welche durch Aufheizen während des Betriebs freigesetzt werden, oder durch von außen eindringende Gase verursacht. Sauerstoff oxidiert unedle Elektrodenmetalle wie Aluminium schnell und diffundiert unterhalb der oxidierten Elektrode entlang, wodurch diese von der Organik abgelöst wird. Wasser wird an Elektroden oft durch die angelegte Betriebsspannung dissoziiert, so dass entstehender Wasserstoff unterhalb der Kathode nach oben steigt, diese anhebt und dadurch wieder nicht-kontaktierte Bereiche entstehen. Platzen diese Blasen, bilden sich neue Eintrittspfade für Atmosphärgase, wodurch die Degradation zusätzlich beschleunigt wird.

Féry *et al.* haben gezeigt, dass Lebensdauermessungen an OLEDs beschleunigt werden können, indem man die Leuchtdichte erhöht [128]. In ihrer Arbeit haben sie OLEDs bei Leuchtdichten von 100 bis 800 cd m⁻² gealtert und dabei folgende Gesetzmäßigkeit festgestellt:

$$L_0^n \cdot T_{50} = const. \quad (3.2.7)$$

In dieser Formel ist L_0 die initiale Leuchtdichte, n der Beschleunigungsfaktor und T_{50} die Lebensdauer, ausgedrückt als Zeit, nach der die Hälfte der initialen Leuchtdichte erreicht ist. Bei den von Féry untersuchten Bauelementen betrug der Beschleunigungsfaktor 1,7. In später erschienenen Arbeiten wurde gezeigt, dass der Beschleunigungsfaktor von der Bauelementstruktur und den verwendeten Materialien abhängt [129, 130]. In IAPP-internen Messungen zeigte sich, dass dieses Gesetz nicht bis zu beliebig hohen Leuchtdichten gültig ist. Über einem spezifischen Schwellwert treten zusätzliche Degradationsprozesse durch Erwärmung des Bauelementes auf. Für Anfangsleuchtdichten bis zu 5000-8000 cd m^{-2} gilt das beschriebene Exponentialgesetz, während darüber eine signifikante Beschleunigung der Degradation messbar ist¹⁷.

Die Beschleunigung der OLED-Degradation durch die Temperatur wurde von Aziz *et al.* untersucht, mit dem erwarteten Ergebnis, dass eine Erhöhung der Temperatur eine beschleunigte Alterung mit sich bringt [131]. Die Lebensdauern (T_{50}) bei Anfangsleuchtdichten von etwa 1800 cd m^{-2} sanken von 4560 h bei 22°C bis auf 505 h bei 100°C. Bei grafischer Darstellung der Lebensdauer über reziproker Temperatur im Semi-Log-Plot wurde ein linearer Kurvenverlauf entsprechend einer Exponentialfunktion mit $1/T$ im Exponenten gefunden. Daraus konnte eine thermische Aktivierungsenergie von 0,27 eV für den vorherrschenden Degradationsprozess ermittelt. Die Degradation resultiert aus der bereits diskutierten Instabilität der Alq_3 -Kationen und ist damit direkte Folge der Entstehung von positiv geladenen Alq_3 -Molekülen während des Betriebs der OLED. Als weitere Schlussfolgerung äußerten die Autoren, dass die Aktivierungsenergie gleich der Differenz der IP des ETM Alq_3 und des HTM NPB ist, die mittels UPS-Messungen zu $0,35 \pm 0,15$ eV bestimmt wurde.

Mit Hilfe von LDI-TOF-MS konnte durch Scholz *et al.* gezeigt werden, dass chemische Reaktion und damit verbunden Degradationsphänomene in OLEDs durch angeregte Moleküle initiiert werden [81]. Am Beispiel von BPhen, welches in OLEDs wie auch in organischen Solarzellen als EBL verwendet wird, konnte eine Dimerisierung unter Lichteinfall nachgewiesen werden. Da speziell im Anwendungsfall organischer Photovoltaik eine starke Anregung der Moleküle durch Licht gewünscht ist, sind auch damit verbundene Degradationsprozesse möglich.

In eine Studie haben Meerheim *et al.* berechnet, wie viele optische Anregungen Moleküle in einer roten OLED widerfahren, bis die Leuchtdichte auf die Hälfte des Startwertes absinkt [129]. Die Lebensdauer des Bauelementes wurde auf über 1.000.000 h extrapoliert. Die Ursache der Degradation war eine Reduktion der Emissionszentren und kann damit direkt der photoaktiven Schicht, bestehend aus $\text{NPD:Ir(piq)}_3/\text{BAIq}$ und der Zahl der optischen Anregungen zugeordnet werden. Das Ergebnis von $2,4 \cdot 10^{11}$ Anregungen pro Molekül bis T_{50} wird später zum Vergleich wieder aufgegriffen (siehe Abschnitt 5.1.2.2).

3.2.7 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse fassen die wesentlichen Erkenntnisse von Alterungsstudien zu organischer Photovoltaik mit Fokus auf vakuum-prozessierte kleine Moleküle zusammen. Elektro-

¹⁷Diese Aussagen beziehen sich auf interne Daten von Sebastian Scholz und Ines Rabelo de Moraes. Publikation ist in Vorbereitung.

chemische Grenzen für die Energieniveaus solcher Materialien bei Vorhandensein von Sauerstoff und Wasser existieren. Diese spielen für die meisten verwendeten Materialien mit Ausnahme sehr starker Akzeptoren und Donatoren, wie sie als Dotanden eingesetzt werden, im ungeladenen Zustand keine wesentliche Rolle. Befinden sich jedoch Ladungsträger auf diesen Molekülen, so ist zu erwarten, dass diese durch Redoxreaktionen in Fallenzuständen gefangen werden.

Die Situation könnte sich durch elektrische Spannungen im organischen Bauelement ändern, da zusätzliche Potentiale elektrochemische Reaktionen initiieren können.

Für weitverbreitete organische Materialien wie C_{60} und die Phthalocyanine ist zum Teil gut untersucht, wie sich Faktoren wie Luft, Licht und Temperatur auf deren optische und elektronische Eigenschaften auswirken. Systematische Studien für viele andere Materialien und -klassen sind gegenwärtig nicht bekannt und erschweren so die Erklärung von Effekten, wie sie in komplexeren Bauelementen beobachtet werden. Grundlegendes Verständnis von Prozessen in einzelnen Materialien sollte der Schlüssel zur Erklärung von Degradationsphänomenen in organischen Solarzellen sein.

Wesentlich weiter ist das Verständnis der Alterungsuntersuchung an OLEDs. Da sich auf diesem Feld die vakuum-prozessierten kleinen Moleküle gegenüber Polymermaterialien durchgesetzt haben, können Forschungsergebnisse zum Teil auch auf organische Solarzellen mit ähnlichen Materialien übertragen werden. So ist die Gesetzmäßigkeit, die der Beschleunigung der Alterung durch die Leuchtdichte zugrunde liegt, bekannt, so dass beschleunigte Messungen möglich sind. Auch das Feld der Polymersolarzellen ist in Bezug auf Degradationsuntersuchungen deutlich weiter, so dass auch hier teilweise bereits dort gewonnene Erkenntnisse nutzbar sind. Jedoch zeigen sich auch wesentliche Änderungen, zum Beispiel hinsichtlich der Temperaturstabilität.

Wesentliche Erkenntnisse, wie sie für beschleunigte Alterungsuntersuchungen an vakuum-prozessierten Solarzellen notwendig sind, fehlen jedoch. So sind zum Beispiel systematische Studien zum Effekt von Temperatur, Luftfeuchte beziehungsweise Wasser und Sauerstoff oder beispielsweise der Lichtintensität notwendig. Auch ein klares Bild der Prozesse, die den Verlusten der Effizienz zugrunde liegen, fehlt.

4 Experimentelle Grundlagen

Die Grundlage aller Messungen sind einerseits die zu untersuchenden Proben, andererseits die notwendigen Geräte und Apparaturen zur Durchführung der Messungen. Deshalb behandelt dieses Kapitel zuerst die Herstellung und Verkapselung der Solarzellen. Anschließend werden die notwendigen Messgeräte vorgestellt. Diese sind in zwei Kategorien eingeteilt: Einerseits werden verschiedene Charakterisierungsmethoden vorgestellt, um die Degradation der Solarzellen zu quantifizieren und deren Ursache auf den Grund zu gehen. Andererseits werden die zur Alterung genutzten Aufbauten, die zum großen Teil im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, beschrieben. Zum Abschluss wird die Wahl der Struktur des für die ersten beiden Experimentalkapitel verwendeten Solarzellenaufbaus begründet.

4.1 Herstellung der Solarzellen und Ca-Tests

Sämtliche in dieser Arbeit hergestellten Proben, sowohl die Solarzellen, als auch die in einem Abschnitt genutzten Ca-Tests, werden durch thermisches Verdampfen der organischen und anorganischen Materialien im Vakuum hergestellt. Dafür werden Glassubstrate genutzt, die mit einer 90 nm dicken, vorstrukturierten Schicht aus Indium-Zinn-Oxid (ITO, Thin Film Devices Ltd.) ausgestattet sind. Diese dient als semitransparenter Grundkontakt und liefert mit einer Querleitfähigkeit von etwa $30\Omega/\square$ ausreichende Werte für die untersuchten kleinen Flächen.

Als Präparationsanlage werden ausschließlich die beiden Einkammer-Aufdampfanlagen „Super Spectros System“ von der Firma Kurt J. Lesker genutzt. In diesen können Glaswafer der Größe $15 \times 15 \text{ cm}^2$ mit 16 beziehungsweise 36 Einzelsubstraten bedampft werden. Dabei können Schichtdicken- oder Materialvariationen durchgeführt werden, jedoch ist auch die Herstellung von identischen Bauelementen in der genannten Zahl möglich. Für Vergleiche der Lebensdauer unter verschiedenen Bedingungen bietet dies den Vorteil der extrem hohen Reproduzierbarkeit der Solarzellen sowie deren Eigenschaften. Schichtdickenvariationen bleiben unter 10% (bei Wafern mit 36 Solarzellen) beziehungsweise sogar unter 5% (bei Wafern mit 16 Solarzellen), wobei die Schichtdicken in der Mitte größer sind, als in den Außenbereichen. Die Verdampfung wird in der Regel bei Drücken unter 10^{-7} mbar durchgeführt, wobei die typische Rate für organische Materialien bei $0,03 \text{ nm s}^{-1}$ liegt. Organische Materialien, die in Solarzellen verwendet werden, sind immer mindestens zweifach sublimer, um höchste Materialreinheit und Reproduzierbarkeit sicher zu stellen. Die Deckelektrode besteht in der Regel aus Aluminium, welches bei einer Rate von $0,2 \text{ nm s}^{-1}$ verdampft wird.

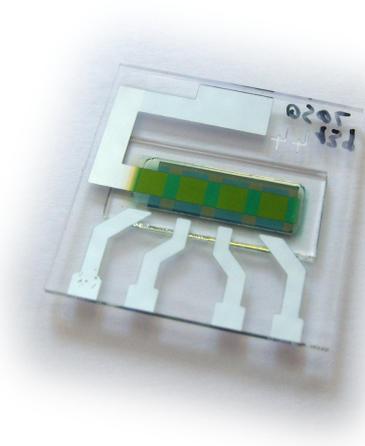


Abbildung 4.1.1: Foto einer Beispielsolarzelle. Die grüne Farbe der organischen Schicht ist typisch für das aktive Materialsystem ZnPc:C₆₀. Die Geometrie der aktiven Fläche, die sich aus der Überlagerung des vorstrukturierten semi-transparenten Grundkontaktes ITO und der auf die Organik gedampften Deckelektrode ergibt, führt zu den hier gut erkennbaren vier einzelnen Bauelementen (Pixeln), die separat vermessen und auch degradiert werden können. Das Foto wurde am IAPP aufgenommen.

Die Geometrie der Solarzellen ergibt sich aus dem Überlapp zwischen Grundkontakt und Deckkontakt, zwischen denen sich die Organik befindet. Wie in Abbildung 4.1.1 zu erkennen ist, befinden sich in der am IAPP gewählten Geometrie vier einzelne Bauelemente auf jedem Substrat. Diese sind durch separate Kontakte einzeln messbar. Auch die Alterungsbedingungen sind in gewissen Teilen einzeln einstellbar: So ist es zum Beispiel durch die räumliche Trennung möglich, verschiedene Lichtintensitäten auf die Solarzellen einzustrahlen. Die Größe jeder Solarzelle wurde für den verwendeten Probenaufbau in guter Näherung zu 6,44 mm² bestimmt.

Für die in dieser Arbeit lediglich nebensächlich verwendeten Ca-Test-Proben wird eine abweichende Geometrie verwendet. Details dazu können in den Arbeiten von Schubert *et al.* gefunden werden [132, 133].

4.2 Verkapselung

Um die hergestellten Bauelemente auf den Substraten vor atmosphärischen Einflüssen zu schützen, wird in jedem Fall eine Glasverkapselung jedes Substrates vorgenommen. In Verbindung mit dem Glassubstrat, auf welches die organischen Schichten aufgebracht werden, entsteht so eine flächig dichte Versiegelung. Lediglich durch die Bereiche, in denen der Verkapselungskleber die beiden Gläser verbindet, können Gase diffundieren.

Für die Verkapselung werden die Substrate in Anschluss an die Bedampfung in Inertatmosphäre gehalten, das heißt zwischen Herstellung und Verkapselung wird jeglicher Kontakt mit Luft vermieden. Zur Verklebung wird ein kommerziell erhältlicher Epoxid-Kleber (Nagase XNR5570, Nagase Chemtex, Ja-

pan) verwendet. Dieser wird automatisiert um die mit Organik bedampfte Fläche herum aufgetragen. Anschließend werden vorgefertigte Verkapselungsgläser auf den Kleber aufgesetzt. Diese verfügen über eine Kavität, in denen sich ein sogenannter Getter (Dynic Ltd., China) befindet, der eventuell eindringendes Wasser vor der Reaktion mit der Organik abfängt. Im Anschluss daran wird der Kleber mit ultraviolettem Licht gehärtet. Zur Härtung wird vom Hersteller eine Energie von 12 J bei einer Wellenlänge von 365 nm angegeben. Die verwendete UV-Lampe wird dazu regelmäßig kalibriert, um eine reproduzierbare und vor allem dichte Verkapselung zu gewährleisten. Während der Beleuchtung wird die Organik mit einer Schattenmaske bedeckt, so dass eine Schädigung dieser ausgeschlossen wird.

4.3 Charakterisierungsmethoden

Die im folgenden beschriebenen Methoden werden verwendet, um einerseits den Degradationsprozess der untersuchten Bauelemente abzubilden, andererseits, um die zugrunde liegenden Prozesse zu identifizieren.

4.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinien und Absorption

Die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien ist im Normalfall die erste, die nach der Herstellung der Solarzellen durchgeführt wird. Da diese Arbeit nicht zum Ziel hat, die Effizienz der Solarzellen zu verbessern, soll mit dieser Messung lediglich sichergestellt werden, dass die Proben untereinander und im Vergleich zu früher hergestellten vergleichbar sind. In der Regel wird diese Messung direkt am $15 \times 15 \text{ cm}^2$ -Wafer durchgeführt, bevor er zerschnitten wird. Dafür wird der sogenannte IV-Roboter verwendet, der auf diesem Wege autonom die Hell- und Dunkelkennlinien der bis zu 36×4 Solarzellen auf dem Wafer misst. Dafür ist er mit einem xyz-Schrittmotor ausgestattet, mit dem die einzelnen Zellen angesteuert werden können. Zur Kontaktierung werden Federstifte verwendet. Für die Beleuchtung wird ein Sonnensimulator (16S-150V.3, Optopolymer, Deutschland) verwendet. Das Licht des Sonnensimulators besitzt ein Spektrum ähnlich AM1.5G, allerdings mit ausgeprägten Intensitätsspitzen im Bereich jenseits von 800 nm. Diese spielen aber für das im Folgenden untersuchte Materialsystem ZnPc:C₆₀ kaum eine Rolle, da die organischen Schichten dort nur noch gering absorbieren. Das simulierte Sonnenlicht wird über eine Glasfaser zu den Solarzellen geführt. Das Glassubstrat befindet sich in einer Aufnahme, welche mit dem Schrittmotor gesteuert wird, so dass alle einzelnen Bauelemente gezielt angefahren werden können. Zusätzlich wird das Spektrum des Sonnensimulators mit einem Spektrometer (CAS 140 CT, Instruments Systems GmbH, Deutschland) bestimmt.

Zur Einstellung und Überwachung der gewünschten Intensität wird eine Referenzsolarzelle aus Silizium verwendet. Diese wurde vorab kalibriert (Fraunhofer ISE, Deutschland). Um für jede Solarzelle exakt die von AM1.5G vorgeschriebene Intensität von 100 mW cm^{-2} im Bereich von 280 nm bis 4000 nm einzustellen, wird für jede Solarzelle der spektrale Mismatch (vergleiche Abschnitt 2.2) berücksichtigt [134, 135]. Die elektrische Vermessung erfolgt mit einer SMU¹ 2400 von Keithley.

¹Source-Measure-Unit

Neben der Messung der Strom-Spannungskennlinie ist es zusätzlich möglich, die Absorption der Solarzellen in Reflektionsgeometrie zu messen. Da die Solarzellen aufgrund des 100 nm dicken Aluminiumkontaktes im optischen Bereich nicht transparent sind, wird die Reflektion an diesem Kontakt zur Messung ausgewertet. Als Referenz dient dazu eine Stelle auf dem Substrat, auf dem sich nur dieser Kontakt, jedoch keine organischen Materialien befinden. So kann die Absorption des Glassubstrates und des Kontaktes selbst isoliert und abgezogen werden. Als Lichtquelle wird das Gerät Avalight-DH-S-BAL (Avantes, Niederlande) genutzt. Ein breites Beleuchtungsspektrum wird durch die Verwendung sowohl einer Deuterium-, als auch einer Halogenlampe gewährleistet. Für die Messung der Spektren wird ein individuell konfiguriertes Spektrometer der Firma OMT- Optische Messtechnik GmbH (Deutschland) verwendet.

4.3.2 Externe Quanteneffizienz

Ebenso wie für die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien und der Absorption steht für die Messung der Externen Quanteneffizienz (EQE) am IAPP ein Roboter zur Verfügung, der, in Verbindung mit der zugehörigen Software, den unzerschnittenen Glaswafer mit allen darauf befindlichen Bauelemente, aber auch einzelne Substrate komplett automatisiert messen kann. Die Messung der EQE wird in der Regel mit der Lock-In-Technik durchgeführt [134, 136]. Bei dieser erfährt das Messsignal, welches meist sehr klein ist, eine Modulation. Dafür wird ein sogenannter Chopper genutzt, der den Lichtweg durch eine rotierende, nichttransparente Scheibe mit einer Öffnung periodisch unterbricht. Ein Lock-In-Verstärker (Signal Recovery 4262, USA) filtert das Messsignal nach der Frequenz des Choppers und erlaubt damit eine präzise Messung ohne unmodulierte Hintergrundsignale.

Für die Messung werden die Solarzellen mit monochromatischem Licht beleuchtet. Dafür wird das Weißlicht einer Xenon-Lampe (Apex Illuminator, Newport, USA) in einem Monochromator (Cornerstone 260, Newport, USA) auf die gewünschte Wellenlänge mit einer spektralen Breite von 5 nm reduziert. Aus dieser Selektion der Wellenlänge ergibt sich auch die geringe Intensität des Messsignals sowie die damit einhergehende Notwendigkeit der Lock-In-Technik. Das quasi monochromatische Licht wird dann über eine optische Faser auf die Solarzelle geleitet. Von dieser wird ohne Anlegung einer externen Spannung der Kurzschlussstrom gemessen. Dieses Signal wird in einem Vorverstärker (Signal Recovery 5182, USA) in eine Spannung umgewandelt und um den Faktor 10^5 verstärkt. Diese Spannung, die ebenso wie das auf die Solarzelle einfallende Licht mit der Chopperfrequenz moduliert ist, wird im Lock-In-Verstärker erfasst. Dieser wird von einem PC ausgelesen, wo das Signal wieder in einen Strom umgerechnet wird. Um die absolute Messung der EQE zu ermöglichen, wird zusätzlich noch die Lichtintensität des monochromatischen Lichtes am Ort der Solarzelle benötigt. Diese wird mit einer kalibrierten Referenzzelle (Kalibrierung durch Fraunhofer ISE, Deutschland), die sich in der Probenebene befindet, durchgeführt. Um Randeffekte an der Referenzzelle und den organischen Solarzellen zu vermeiden und die absolute Genauigkeit zu erhöhen, ist das Ende der optischen Faser aus dem Monochromator mit einer Apertur ausgestattet, die mit einer Fläche von 2,598 mm² kleiner als die Solarzelle selbst ist. So ist eine sehr genaue und vor allem reproduzierbare Festlegung der Fläche möglich.

Eine einfache Messung der EQE wird ohne Anlegen einer externen Anregung, wie Licht- oder elektrischen BIAS, durchgeführt. Die oben referenzierten Normen zur Bestimmung der EQE geben jedoch vor, dass die Solarzelle während der Messung in einem Zustand ist, wie sie unter Beleuchtung eines AM1.5G-Spektrums ist. Dies zielt vor allem auf die Beleuchtungsintensität, die durch die Verwendung des Monochromators bei äußerst kleinen Werten liegt. Erfahrungswerte am IAPP zeigen, dass für funktionierende Solarzellen typischer Bauweise kein Unterschied zwischen der EQE, gemessen mit und ohne Licht-BIAS, existiert. Da diese Aussage so nicht für teilweise degradierte Bauelemente untersucht wurde, wird dies später in dieser Arbeit durchgeführt. Dafür wird eine Weißlicht-LED (Luxeon LXX2-PWC14, Philipps Lumileds, USA) in die Glasfaser, zwischen Monochromator und Ende der Faser, eingekoppelt.

4.3.3 LDI-TOF-MS

Zur Messung der chemischen Zusammensetzung von organischen Bauelementen wird am IAPP seit einigen Jahren erfolgreich die Methode LDI-TOF-MS („Laser-Desorptions-Ionisations-Time-Of-Flight-Mass-Spektroskopie“) verwendet [81, 137–143]. Vor allem bei der Identifikation von Degradationsprodukten in organischen Leuchtdioden wurden hier große Fortschritte erzielt. Die Methode ermöglicht die Detektion auch von kleinen Mengen chemischer Komponenten über das Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z -Verhältnis). So können geladene, unzerstörte Moleküle, deren Fragmente, aber auch die Produkte photo-chemischer Reaktionen detektiert werden. Die Methode ist jedoch invasiv, das heißt, ein Bauelement ist nach der Analyse in der Regel nicht mehr als solches nutzbar, um zum Beispiel die Degradation an der selben Probe weiter zu untersuchen.

Vor dem Einschleusen in die Transferkammer des Messgerätes müssen (sofern vorhanden) das Verkapselungsglas der zu untersuchenden Probe, als auch die Deckelektrode aus Aluminium entfernt werden. Letzteres geschieht durch das Aufbringen von Klebeband auf die entkapselte Probe, bei dessen Entfernen reproduzierbar nur die Elektrode abgelöst wird, ohne die Organik zu beschädigen. Daraufhin wird das Bauelement auf einem individuellen Probenträger in einer Transportbox in Inertatmosphäre zum Messgerät (Bruker Daltonics Autoflex TOF/TOF Tandem-Massenspektrometer, Bruker, USA) transportiert und dort in die Transferkammer eingeschleust. Diese wird auf einen Druck von etwa 10^{-5} mbar evakuiert, anschließend wird der Probenträger in die Analysechamber transferiert. Der Prozess von der Entnahme der Bauelemente aus der Transportbox bis zum Erreichen des Enddruckes dauert weniger als 5 min.

Zur Untersuchung werden die Analyten mit einem Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von 337 nm auf einer Fläche von etwa $0,01 \text{ mm}^2$ angeregt. Die Anregung erfolgt mit einer Frequenz von 25 Hz und Pulsdauern von 3-5 ns. Zur Mittelung werden drei verschiedene Stellen mit jeweils 60 Pulsen beschossen und daraus der Mittelwert berechnet, um lokale Schwankungen auszugleichen. Pro Puls beträgt die maximale mögliche Energie $300 \mu\text{J}$. Um einen zu großen Einfluss des Lasers auf die Messung zu verhindern, wird in der Regel eine niedrigere Intensität eingestellt, die je nach Messmodus und Probe verschieden sein kann. In der Regel wird versucht, die kleinstmögliche Laserintensität zu nutzen, um eine zusätzliche Fragmentation der Moleküle zu vermeiden. Zur Extraktion aus dem Anregungsraum werden wahlweise positive oder negative Ionen mit einer Spannung von 19 kV beschleunigt und im Massenspektrometer ausgewer-

tet. Die ausgegebenen Signale geben die jeweilige Intensität über dem Masse-Ladungs-Verhältnis aus. Bei der Auswertung ist zu beachten, dass zweifach geladene Ionen bei der halben Masse im Spektrum zu finden sind. Der Einfachheit halber werden im folgenden die m/z -Verhältnisse ohne ihre Einheit $\text{g mol}^{-1} \text{C}^{-1}$ angegeben. Die absoluten Höhen der einzelnen Signale sind bei dieser Methode kein Ausdruck für Häufigkeiten der betreffenden Materialien, da LDI-TOF-MS keine quantitativen Aussagen treffen kann. Dies liegt an den unbekanntem Desorptions- und Ionisationswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Moleküle.

Zur Identifikation unbekannter Fragmente oder Adukte ist es oft hilfreich, die Isotopenverhältnisse der Strukturen zu vergleichen. Vor allem bei Materialien, die schwerere Elemente, vorzugsweise Metallatome, enthalten, zeigen die Signale charakteristische spektrale Aufspaltungen. Beispiele dafür zeigt Abbildung 7.1.5 auf Seite 182. Zur Berechnung der Isotopenverhältnisse können speziell dafür zur Verfügung gestellte Rechner verwendet werden.²

4.3.4 TOF-SIMS und XPS³

Neben der chemischen Analyse mit LDI-TOF-MS wird in dieser Arbeit auch TOF-SIMS (Time-Of-Flight Secondary-Ion-Mass-Spectroscopy) verwendet. Das verwendete Gerät TOF-SIMS IV (ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland) wurde von der Arbeitsgruppe von Frederik Krebs in Roskilde zur Verfügung gestellt. Diese Arbeitsgruppe war in den letzten Jahren sehr erfolgreich, chemische Degradationsprodukte vor allem von Polymersolarzellen zu identifizieren [75, 76, 144–148]. Das Gerät arbeitet bei einem Druck von etwa $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Genutzt werden Bi^+ -Primärionen, die zu „Ionenpaketen“ mit einer zeitlichen Ausdehnung von 0,9 ns gebündelt, mit einer Wiederholrate von 10 kHz auf den Analyten geschossen werden. Desorbierte Sekundärionen werden auf 2 keV beschleunigt und deren Massenspektrum im Flugrohr aufgenommen. Nach einer weiteren Beschleunigung mit 10 keV werden sie detektiert.

Der Vorteil dieser Methode, so wie sie angewendet wurde, liegt in seiner Vielfalt. So sind drei verschiedene Messmodi möglich:

- **Oberflächenspektren:** Es wird eine Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 20 s lang mit Primärionen beschossen, die angeregten Sekundärionen werden analysiert und deren Intensitäten integriert. Die Aufnahme der Oberflächenspektren ermöglicht in einer schnellen Messung, die Oberfläche des Analyten mit geringer Eindringtiefe der Primärionen zu charakterisieren.
- **Bildgebende Oberflächenanalyse:** Für diese langwierige Messung wird die Oberfläche mit einem fokussierten Primärionenstrahl gerastert. Längere Analysezeiten gewährleisten hier die Detektion von ausreichend starken Signalen trotz kleiner analysierter Fläche. Die laterale Auflösung liegt bei $2 \mu\text{m}$. Dieser Modus erlaubt es, Informationen zur Verteilung chemischer Produkte zu gewinnen.
- **Tiefenprofilierung:** Dieser Modus macht Informationen aus tieferliegenden Schichten zugänglich. Hier werden Xe^+ -Ionen mit einer Beschleunigung von 3 keV zum Sputtern benutzt, um einen

²In dieser Arbeit wurde der von Scientific Instruments zur Verfügung gestellte Rechner, erreichbar unter <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>, genutzt.

³Diese beiden Techniken wurden am RISØ Roskilde, von Kion Norrman angewandt.

kontinuierlichen Tiefenabtrag auf einer Fläche von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ zu erreichen. Zur Analyse wird mittig eine Fläche von $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ genutzt.

In Verbindung mit der oben genannten Methode werden zusätzlich Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie-Analysen (XPS) benutzt, um eine Quantifizierung von TOF-SIMS-Oberflächenmessungen zu ermöglichen. Dafür wird Gerät K-alpha (Thermo Electron Limited, Winsford, UK) mit einer monochromatischen Al-K $_{\alpha}$ -Röntgenquelle genutzt. Aus Oberflächenspektren, aufgenommen in einem Bereich von 0 bis 1350 eV, wurden atomare Konzentrationen durch Berechnung der relevanten integralen Peakflächen ermittelt. Jede Messung wurde an drei verschiedenen Stellen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

4.3.5 Elektrolumineszenzmessung⁴

Mit den beiden chemischen Analysemethoden TOF-SIMS und LDI-TOF-MS wurden invasive Techniken beschrieben, die eine weitere Verwendung einer untersuchten Probe in der Regel verhindern. Neben der Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien, Absorption in Reflektionsgeometrie und EQE steht in der Messung der Elektrolumineszenz (EL) eine weitere Methode zur Verfügung, die nicht-invasiv ist und daher eine anschließende Verwendung der Probe erlaubt. Die Methode und die verwendete Technik wurde von der Arbeitsgruppe von Harald Hoppe an der TU Ilmenau zur Verfügung gestellt [149, 150].

Zur Anregung der Emission werden die Solarzellen im DC-Modus mit fester Spannung oder Stromstärke betrieben. In den später gezeigten Messungen sind das Spannungen von etwa 1,5 V und Ströme zwischen 10 mA und 18 mA. Zur Detektion der EL wird eine Si-CCD-Kamera genutzt, die sich zusammen mit der zu untersuchenden Probe in einer optisch abgeschlossenen, dunklen Kammer befindet. Die Nutzung einer fokussierenden Optik erlaubt laterale Auflösung von etwa 10 μm .

Durch die Injektion von Ladungsträgern zu beiden Seiten des Bauelementes kommt es zur Rekombination, die zum Teil strahlend ist, das heißt Photonen werden frei gesetzt. Da die Ladungsträger durch das gesamte Bauelement getrieben werden, ist diese Messung stark von Reihenwiderständen auf diesem Weg abhängig. Gut funktionierende Elektroden sind auf beiden Seiten notwendig. Damit bietet sich diese Methode an, um die Funktionsfähigkeit der Elektrode zu charakterisieren. Lokale Degradation wie die Bildung von pinholes oder lokaler Oxidation der Elektrode können abgebildet werden. Im Gegensatz dazu bietet sich die komplementäre Methode der Photolumineszenzmessung an, die organischen Schichten zu charakterisieren. Diese kann in der vorliegenden Arbeit aus technischen Gründen nicht genutzt werden.

4.4 Alterungsmessungen

Die im vorigen Abschnitt gezeigten Methoden sind alle zur allgemeinen Charakterisierung organischer Solarzellen geeignet, ohne speziell für die Messung von Effekten der Degradation geschaffen zu sein.

⁴Die Messungen der Elektrolumineszenz wurden an der TU Ilmenau von Roland Rösch durchgeführt.

Dieser Abschnitt soll nun Aufbauten beschreiben, welche zur Untersuchung und vor allem zur gezielten Erzeugung von Degradation in organischen Solarzellen unter kontrollierten Bedingungen konstruiert worden. Basieren sollen diese dabei auf den sogenannten ISOS-Standards, die im ersten Unterabschnitt beschrieben werden. Diese repräsentieren Standards zur Messung der Alterung organischer Solarzellen, die von einer internationalen Gemeinschaft von auf diesem Gebiet arbeitenden Forschern und Industrievertretern im Rahmen der ISOS-Konferenzen erarbeitet wurden. Anschließend werden Modelle zur Beschreibung der Alterung angewendet, die auch in dieser Arbeit angewendet werden. Darauf folgen die verschiedenen Aufbauten zur Alterung und Alterungsmessung, die am IAPP überwiegend im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurden.

4.4.1 ISOS-Standards

Vergleicht man den aktuellen Stand von Lebensdauerstudien in der Literatur, so fällt schnell auf, dass ein Vergleich der Lebensdauern aus verschiedenen Arbeiten nahezu unmöglich ist, da eine uneinheitliche Wahl der äußeren Bedingungen getroffen wurde. So variieren Faktoren wie Temperatur, Luftfeuchte, Beleuchtungsintensität und -spektrum sowie Dauer der Beleuchtung, aber auch die Verkapselung oder Verwendung eines Gettermaterials. Aus diesem Grund wurde auf der Konferenzserie ISOS („International Summit on OPV Stability“) eine Reihe von Standardbedingungen definiert, um die Stabilität organischer Photovoltaik unter kontrollierten und vor allem vergleichbaren Bedingungen zu bestimmen [151].

Insgesamt wurden fünf verschiedene Klassen definiert, die jeweils drei verschiedene Level der Komplexität anbieten, so dass je nach Ausstattung auch mit wenig Aufwand die geforderten Bedingungen erfüllt beziehungsweise auch mit hohem Aufwand den anspruchsvolleren Bedingungen detailliert entsprochen werden kann. Eine Übersicht über die wichtigsten Parameter findet sich in Tabelle 4.2.

Das wohl einfachste Experiment ist die Lagerung der Solarzellen in dunkler Umgebung (im Englischen oft als „Shelf Lifetime“ bezeichnet) und die Charakterisierung der Solarzellen in regelmäßigen Abständen. Dabei lassen sich, speziell im Fall von unverkapselten Bauelementen, Rückschlüsse über den Einfluss von Luft gewinnen, da andere Faktoren wie zum Beispiel Beleuchtung nicht vorhanden sind. In der höchsten Steigerungsform der Dunkelmessung, ISOS-D3, werden 65°C oder 85°C und zusätzlich eine sehr hohe relative Luftfeuchte von 85% eingestellt, dieser Test wird im englischen auch als „damp-heat test“ bezeichnet. Besonders aussagekräftig im Hinblick auf Außenanwendungen sind Langzeitmessungen unter Outdoorbedingungen, also bei Installation außerhalb von Gebäuden oder anderen zusätzlichen vor klimatischen Einflüssen schützenden Einrichtungen, mit Ausnahme der (unter Umständen genutzten) Verkapselung. So lassen sich reale Werte für die Langzeitstabilität ermitteln. Jedoch geht dieser Vorteil eventuell auf Kosten der Vergleichbarkeit, da die klimatischen Bedingungen weltweit unterschiedlich sind und so Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen aufgrund unterschiedlicher klimatischer Bedingungen variieren [152]. Zudem ist bei diesen Messungen eine verlängerte Messzeit zu erwarten, da zum einen die Zeit, in der Sonnenlichts auf die Solarzelle eingestrahlt wird, deutlich geringer als volle 8640 h pro Jahr ist, die man mit einer künstlichen Lichtquelle im Dauerbetrieb erreichen kann. Zudem können auch die vor Ort gegebenen Faktoren wie Temperatur und Luftfeuchte gerade im Tages- und Jahres-

verlauf deutlich unter den anspruchsvollen Werten zurückbleiben, wie sie zum Beispiel im „damp-heat test“ eingestellt werden. Somit können in Outdoormessungen keine beschleunigten Langzeitmessungen durchgeführt werden, es sei denn, man verwendet zum Beispiel Konzentratoren, die das eingestrahelte Licht auf die Solarzellen bündeln [153]. Solche Untersuchungen sind jedoch nicht Bestandteil der ISOS-Lebensdauerprozeduren.

Wesentlich effizienter sind daher Laborbewitterungen, in denen im Idealfall Temperatur, Luftfeuchte und Beleuchtung auf feste Werte eingestellt und die Solarzellen rund um die Uhr gealtert und charakterisiert werden. Dadurch wird ein hoher Grad an Beschleunigung erreicht. Regelungstechnisch aufwendiger ist das Durchfahren von Temperaturzyklen, die den Tag-Nacht- und zum Teil auch den Jahresgang der Temperatur unter Outdoorbedingungen simulieren sollen. In den einfachen Varianten wird zwischen Raumtemperatur (RT) und 65°C oder 85°C in sechs bis neun Zyklen pro Tag variiert, während nach Protokoll ISOS-T3 bis auf -40°C gekühlt und zusätzlich die Luftfeuchte bei 55% konstant gehalten werden soll. Noch anspruchsvoller sowohl für die untersuchten Solarzellen, als auch hinsichtlich der Anforderungen an den Messaufbau sind die Prozeduren ISOS-LT1 bis LT3, in denen zusätzlich zu den Temperaturrampen noch die Beleuchtung und Luftfeuchte variiert werden und so die klimatischen Änderungen eines Tages- oder Jahresverlaufes stark komprimiert werden. Unter solchen Bedingungen ist es dann komplex, Beschleunigungsfaktoren zu ermitteln, da ein detailliertes Verständnis aller Einflussfaktoren auf die Stabilität des speziellen Bauelementes notwendig ist und diese zwischen verschiedenen Solarzellentypen oder Materialien auch variieren.

Neben der Definition der verschiedenen Prozeduren wurden zusätzlich Empfehlungen für die möglichst aussagekräftige Publikation von Lebensdauerdaten gegeben. Neben einer genauen Protokollierung der klimatischen und elektrischen Bedingungen, denen die Solarzellen während der Messung ausgesetzt waren, sind vor allem die aus den Stromspannungskennlinien ermittelten typischen Parameter sowie optional die Messung der EQE anzugeben. Weiterhin kann die Messung in der Angabe einer Lebensdauer zusammengefasst werden. Hierbei sind die folgenden vier Werte definiert:

- E_0, T_0 : E_0 ist die Angabe der initialen Messung der Größe E_0 zu Zeit T_0 , üblicherweise direkt nach der Herstellung
- E_S, T_S : Nach einer beliebigen Zeit T_S kann eine erneute Messung der Eigenschaft E_S erfolgen, zum Beispiel vor Start der Alterungsmessung, wenn die Solarzelle eine gewisse Zeit gelagert wurde, oder nach einer initialen Alterung („Burn-in“), welcher eine langsamere Alterung folgt.
- E_{80}, T_{80} : E_{80} ist der Messwert, der sich durch Abnahme auf 80% des Wertes E_0 ergibt. Der Zeitpunkt wird T_{80} benannt, die dafür benötigte Zeit beträgt somit $T_{80}-T_0$.
- E_{S80}, T_{S80} : Zusätzlich zu T_{80} kann noch T_{S80} definiert werden, womit die Zeit nach T_S angegeben wird, die für die Reduktion von E auf 80%, bezogen auf den Wert E_S , nötig war.

	Dunkelmessung			Outdoormessung		
Bezeichnung	ISOS-D1	ISOS-D2	ISOS-D3	ISOS-O1	ISOS-O2	ISOS-O3
Lichtquelle	keine	keine	keine	Sonnenlicht	Sonnenlicht	Sonnenlicht
Temperatur	wie Umgebung	65 / 85°C	65 / 85°C	wie Umgebung	wie Umgebung	wie Umgebung
Luftfeuchte	wie Umgebung	wie Umgebung	85%	wie Umgebung	wie Umgebung	wie Umgebung
Umgebung	–	Ofen	Klimakammer	Outdoor	Outdoor	Outdoor
Lichtquelle für Charakterisierung	Sonnensimulator oder Sonnenlicht	Sonnensimulator	Sonnensimulator	Sonnensimulator	Sonnenlicht	Sonnensimulator oder Sonnenlicht
Elektr. Last	U _{OC}	U _{OC}	U _{OC}	U _{OC}	MPP oder U _{OC}	MPP

	Laborbewitterung			Temperaturzyklen		
Bezeichnung	ISOS-L1	ISOS-L2	ISOS-L3	ISOS-T1	ISOS-T2	ISOS-T3
Lichtquelle	Sonnensimulator	Sonnensimulator	Sonnensimulator	keine	keine	keine
Temperatur	wie Umgebung	65 / 85°C	65 / 85°C	RT ... 65 / 85°C	RT ... 65 / 85°C	-40°C ... +85°C
Luftfeuchte	wie Umgebung	wie Umgebung	nahe 50%	wie Umgebung	wie Umgebung	nahe 55%
Umgebung / Aufbau	nur Licht	Licht, T	Licht, T, rH	Heizplatte / Ofen	Ofen / Klimakammer	Klimakammer
Lichtquelle für Charakterisierung	Sonnensimulator	Sonnensimulator	Sonnensimulator	Sonnensimulator oder Sonnenlicht	Sonnensimulator	Sonnensimulator
Elektr. Last	MPP oder U _{OC}	MPP oder U _{OC}	MPP	U _{OC}	U _{OC}	U _{OC}

Temperatur-Beleuchtungs-Luftfeuchte-Zyklen			
Bezeichnung	ISOS-LT1	ISOS-LT2	ISOS-LT3
Lichtquelle	Sonnensimulator	Sonnensimulator	Sonnensimulator
Temperatur	Lineare oder Stufenrampen zwischen RT und 65°C	Lineare oder Stufenrampen zwischen 5°C und 65°C	Lineare oder Stufenrampen zwischen -25°C und 65°C
Luftfeuchte	Überwacht, nicht geregelt	Überwacht, auf 50% unterhalb 40°C geregelt	Überwacht, auf 50% unterhalb 40°C geregelt
Umgebung / Aufbau	Klimakammer	Klimakammer mit Sonnensimulator	Klimakammer mit Sonnensimulator und Kühlung
Lichtquelle für Charakterisierung	Sonnensimulator	Sonnensimulator	Sonnensimulator
Elektr. Last	MPP oder U_{OC}	MPP oder U_{OC}	MPP oder U_{OC}

Tabelle 4.2: Übersicht über die empfohlenen Prozeduren zur Alterung organischer Solarzellen; RT steht für Raumtemperatur, MPP für Maximum Power Point und U_{OC} für Alterung bei offenen Kontakten; nach Reese *et al.* [151].

Dabei kann E ein beliebiger Parameter der Strom-Spannungs-Charakterisierung sein, typisch ist der zusammenfassende Parameter Effizienz. Zusätzlich wird sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit oft die Größe T_{50} angegeben. Diese bezeichnet die Zeit, nach der 50% des Wertes E_0 erreicht werden.

4.4.2 SED-Methode

Zur Inter- und Extrapolation der Lebensdauerdaten, also der photovoltaischen Parameter wie zum Beispiel der Effizienz oder Kurzschlussstromdichte als Funktionen der Zeit, wird in dieser Arbeit die SED-Methode (aus dem englischen: „stretched exponential decay“, also gestreckter exponentieller Abfall) verwendet. Diese wurde bereits erfolgreich in der Anpassung von Lebensdauerdaten organischer Leuchtdioden verwendet, wobei bei diesen in der Regel die Leuchtdichte als Funktion der Zeit genutzt wird. Die Funktion eines Parameters E lautet:

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (4.4.1)$$

Dabei ist E_0 der Startwert, t die Zeit, τ und β sind Anpassungsparameter. Während die dimensionslose Zahl β die Streckung oder Stauchung der Exponentialfunktion angibt, hat τ die Einheit der Zeit und ist ein Maß für die Langlebigkeit des untersuchten Bauelements. Je größer τ , desto langsamer erfolgt die Reaktion die zur Degradation führt.

Sind die Parameter β und τ bestimmt, so lässt sich leicht T_{50} , also die Zeit, in welcher der angepasste Parameter E auf 50% des Startwertes sank, berechnen

$$T_{50} = -\tau \left\{ \ln \left(\frac{0,5}{E_0} \right)^{1/\beta} \right\}$$

4.4.3 Beschleunigte Alterungsmessungen

Dieser Abschnitt fasst kurz bekannte Modelle zusammen, die zur Beschreibung der beschleunigten Alterung von Solarzellen oder organischen Bauelementen wie OLEDs genutzt werden. Bei einer guten Übereinstimmung von Modell und Messdaten ist es möglich, die Lebensdauer eines Bauelementes bei härteren Bedingungen zu messen und die Lebensdauer unter Anwendungsbedingungen mit Hilfe des Modells zu berechnen.

4.4.3.1 Arrhenius-Modell

Für die Beschreibung der Degradationskinetik von thermisch induzierten Prozessen in organischen Solarzellen wurde bisher meist das Arrhenius-Modell genutzt [120, 154, 155]. Es gilt für Reaktionen, deren Rate von der Konzentration des (einzigen) Reaktanten abhängt und beschreibt die Temperaturabhängig-

keit der Reaktionsrate k . Die sogenannte Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.4.2)$$

In die Reaktions- oder Degradationsrate k , welche die Geschwindigkeit der Reaktion vorgibt, fließen die temperaturunabhängige Konstante A , die vom Degradationsprozess und damit auch von den verwendeten Materialien abhängt, die Aktivierungsenergie E_A , die Boltzmann-Konstante k_B ($k_B=8,617 \cdot 10^{-5}$ eV K⁻¹) sowie die absolute Temperatur T ein. Die Beschleunigung eines Experimentes, die sich, bezogen auf eine niedrigere Temperatur T_1 , durch Heizen auf T_2 ergibt, wird durch den Beschleunigungsfaktor AF beschrieben:

$$AF = \exp\left[\frac{E_A}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (4.4.3)$$

Haillant *et al.* haben als Erweiterung des Arrhenius-Modells vorgeschlagen, die Beschleunigung durch Intensität des eingestrahlten Lichtes I_1 beziehungsweise I_2 mit einzubeziehen [155]:

$$AF_I = \frac{I_1}{I_2} \exp\left[\frac{E_A}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (4.4.4)$$

In der sogenannten Arrhenius-Darstellung stellt man den dekadischen Logarithmus der Degradationsrate k über der inversen Temperatur dar. Degradationsraten verschiedener Temperaturen sollten dann nach Arrhenius einen linearen Verlauf zeigen, wobei direkt aus dem Anstieg die Aktivierungsenergie ermittelt werden kann. Anhand der Aktivierungsenergien kann auf das Vorhandensein verschiedener Degradationsprozesse geschlossen werden.

4.4.3.2 Weitere Modelle

Für OLEDs wurde gezeigt, dass ein Exponentialgesetz die Beschleunigung, welche bei diesen Bauelementen in der Regel durch elektrischen Stress, also erhöhte Spannung oder Stromstärke, erzeugt wird, beschreibt:

$$k_{OLED} = A \cdot V^\gamma \quad (4.4.5)$$

A und γ sind dabei Material- beziehungsweise bauelementspezifische Parameter, während V für den Parameter steht, durch den die Beschleunigung erzielt wird.

Ein weiteres Modell, welches die Variation von UV-Intensität und relativer Luftfeuchte auf das Degradationsverhalten eines charakteristischen Parameter P eines Polymers beschreibt, wird mit folgender Formel beschrieben:

$$\Delta P(t) = \int_0^t \left\{ \left(k_{UV} \cdot I_{UV}(t) \exp\left(\frac{-E_{UV}}{k_B \cdot T(t)}\right) \right) + \left(k_{aq} \cdot rH(t) \exp\left(\frac{-E_{aq}}{k_B \cdot T(t)}\right) \right) \right\} dt \quad (4.4.6)$$

Die Änderung ΔP des Parameters P ergibt sich aus den Einflüssen von UV-Licht, beschrieben durch die

Degradationskonstante k_{UV} , die UV-Intensität I_{UV} sowie die Aktivierungsenergie E_{UV} des UV-induzierten Prozesses sowie dem wasserinduzierten Prozess mit den Parametern k_{aq} , der relativen Luftfeuchte rH und der spezifischen Aktivierungsenergie E_{aq} .

4.4.4 Lebensdauerboxen

Als erster Aufbau zur Herbeiführung und Charakterisierung der Degradation organischer Solarzellen werden hier die sogenannten Lebensdauerboxen genannt. Diese wurden bereits vor dieser Arbeit entwickelt und verwendet. Lediglich die Anzahl der einzelnen Boxen wurden innerhalb dieser Arbeit von 22 auf 42 erhöht.

Dieser Aufbau besteht aus der genannten Zahl einzelner Boxen, die, einmal eingestellt, die Alterungsbedingungen autonom aufrecht erhalten können. Die Steuerung erfolgt seriell durch entsprechende Software, die von der Firma Heliatek zur Verfügung gestellt wurde.⁵ Die Boxen ermöglichen die Einstellung von Temperaturen zwischen 35°C und 90°C und die Beleuchtung durch Leuchtdioden (LED). Der Vorteil der Leuchtdioden ist die einfache Steuerung der Intensität über den LED-Strom sowie die hohe Langzeitstabilität [156]. Durch die Kombination von aktiver und passiver Kühlung ist es möglich, Leuchtdioden mit bis zu 3 W zu betreiben. Bei typischen Vorwärtsspannungen von etwa 3,5 V und maximal eingestellten Strömen von 700 mA wurden hier bis zu 2,45 W genutzt, ohne das die Intensität innerhalb von Zeiträumen bis zu 10.000 h signifikant nachließ. Für die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien sind alle Boxen seriell an eine mit dem PC verbundene SMU (Keithley 2400, USA) angeschlossen. Abbildung 4.4.1 zeigt ein Schema sowie ein Foto einer dieser Boxen. Der größere Teil dieser enthält auf zwei Platinen die Mess- und Steuerungselektronik. Das kleine Gehäuse enthält die Solarzelle auf einem individuellen Probenträger. Dieses Gehäuse, vielmehr die Luft in diesem, wird durch zwei 5 W-Widerstände resistiv geheizt. Die Temperatur wird mit einem Widerstandsthermometer (PT1000) gemessen und bei Bedarf über die Steuerelektronik nachgeregelt. Für die Lebensdauerboxen wurde während der Konstruktion ein Standardwiderstand mit 2 k Ω eingebaut, der typische untersuchte Bauelemente nahe am MPP hält. Der Probenträger enthält zusätzlich zwei Silizium-Photodioden, welche die relative Intensität über den Messzeitraum ermitteln und so auch geringe Änderungen der Intensität der Leuchtdioden nachweisen. Das Signal dieser Referenzdioden wird für die Solarzellen zur Korrektur der Kurzschlussstromdichte genutzt. Verwendet werden in diesem Aufbau zwei LEDs, die geometrisch so angeordnet sind, das ihr Licht direkt auf die beiden äußeren der vier Solarzellen des Substrates gerichtet ist. Das LED-Licht wird durch Linsen mit einem Öffnungswinkel von etwa 12° auf die Bauelemente fokussiert. So lassen sich in Kombination mit den verwendeten Hochleistungs-LEDs Intensitäten bis zu 2000 mW cm⁻² erreichen. Ein weiterer Vorteil ist die Variabilität des Beleuchtungsspektrums. So können neben weißen auch monochromatische LEDs genutzt werden. Die folgenden Leuchtdioden werden in dieser Arbeit verwendet:

- weiß: Luxeon L XK2-PWC4, Philipps Lumileds, USA, Lichtstrom bis zu 220 lm

⁵Die Entwicklung der Boxen und die Programmierung der Software wurde von „Eggi“ Wollrab (Heliatek) durchgeführt.

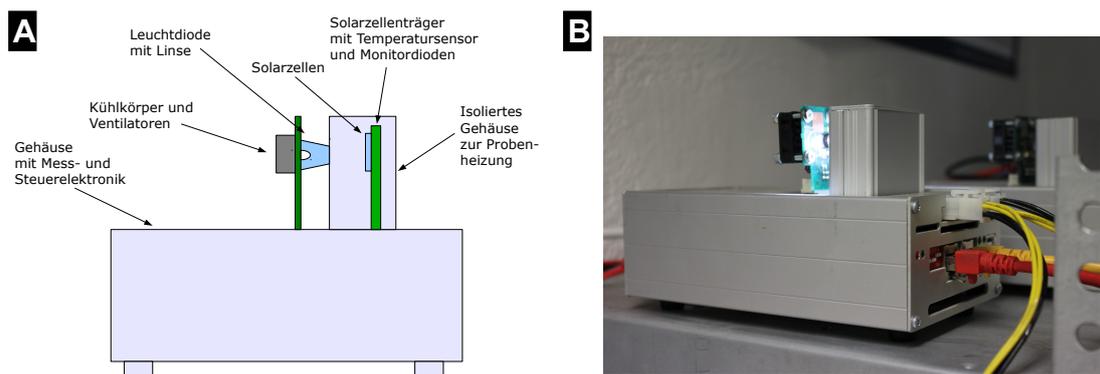


Abbildung 4.4.1: Lebensdauer messboxen: Schema (A) und Fotografie (B) einer einzelnen Box

- blau: Luxeon L XK2-PB14-P00, Philipps Lumileds, USA, $\lambda=470$ nm, FWHM⁶=25 nm
- rot: Luxeon L XK2-PH12-S00, Philipps Lumileds, USA, $\lambda=670$ nm, FWHM=20 nm
- nah-UV: LED430-66-60-110, Roithner Lasertechnik, Österreich, $\lambda=430$ nm, FWHM=17 nm
- UV: LED365-66-60-110, Roithner Lasertechnik, Österreich, $\lambda=365$ nm, FWHM=17 nm

Durch die räumlich auf zwei begrenzte Anzahl LEDs können die Intensitäten nur für die beiden äußeren Solarzellen des Substrates genau eingestellt werden. Die inneren beiden erhalten dann kleinere und unkontrollierte, aber zeitlich konstante Intensitäten. Die Einstellung der beiden LEDs vor jedem Experiment wird in der Regel mit der folgenden Prozedur durchgeführt:

- Die Kurzschlussströme der beiden äußeren Solarzellen werden mit einer Messung am IV-Roboter bei einer MM-korrigierten Intensität von 100 mW cm^{-2} ermittelt.
- Mit der gewünschten Intensität werden die einzustellenden Kurzschlussströme berechnet und in der Software eingetragen.
- Die Software steigert anschließend die LED Ströme bei paralleler Messung der Kurzschlussströme im Bereich [0 mA, 700 mA] so lange, bis der gewünschte Wert erreicht ist.

Diese Prozedur ermöglicht in den meisten Fällen eine genaue und reproduzierbare Intensität auf den beiden äußeren Solarzellen. Die Intensitäten der inneren Bauelemente werden dann aus dem Verhältnis der Kurzschlussströme am Sonnensimulator und der Lebensdauer messbox ermittelt. Für die Charakterisierung bei sehr hohen Intensitäten zur Messung beschleunigter Alterung wird immer vorausgesetzt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Intensität und Kurzschlussstromdichte besteht. Dieser Zusammenhang wurde am IAPP zumindest bis zur etwa vierfachen Sonnenintensität bewiesen [35].

4.4.5 Alterungssonnensimulator

Der Vorteil der zuvor beschriebenen Lebensdauer messboxen liegt in der Variabilität, für jede Box und Solarzelle individuell die Bedingungen einstellen zu können. Dies erlaubt präzise Untersuchungen der

⁶FWHM ist die Abkürzung von engl. „Full Width Half Maximum“, also der Halbwertsbreite des Signals

Einflüsse verschiedener Bedingungen, wie sie in Kapitel 5 durchgeführt werden. Will man viele Solarzellen identischen Bedingungen aussetzen, wie es zum Beispiel für die in Kapitel 7 gezeigten Experimente notwendig ist, eignet sich der nun vorgestellte Aufbau, der im folgenden als Alterungs-Sonnensimulator bezeichnet wird. Verwendet wird das Gerät SOL 1200 (Hönle AG, Deutschland). Dieses bietet auf einer Bestrahlungsfläche von $40 \times 30 \text{ cm}^2$ eine vergleichbare Intensität an allen Plätzen. Er ist mit nach unten gerichteter Lichtaustrittsseite in einer selbst gefertigten Kammer aus Aluminiumprofilen und Blechwänden befestigt. Die Höhe ist so justiert, dass eine Intensität von 100 mW cm^{-2} in der Befestigungsebene der Solarzellen erreicht wird. Diese wurde mit einer kalibrierten Silizium-Referenzsolarzelle (Fraunhofer ISE, Deutschland) bestimmt. Da in diesem Aufbau verschiedenste organische Solarzellen mit verschiedenen MM-Faktoren untersucht werden, wurde dabei der für die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen typische Wert von $MM=0,8$ genutzt. In der genannten Ebene befindet sich eine aus Platinen aufgebaute Probenaufnahme für 96 Substrate. Die Kontaktierung von jeweils zwei Solarzellen pro Substrat geschieht mit eingelöteten Federkontaktstiften. Die Intensität kann durch eine mit einer kalibrierten Referenzsolarzelle geeichte Silizium-Photodiode überwacht werden. Mit dieser, aber auch anhand der Daten organischer Solarzellen zeigte sich, dass die Intensität des Sonnensimulators einem Tagesgang mit Schwankungen bis zu 10% unterworfen ist. Ursache ist die Schwankung der Netzspannung, die in das Antriebsgerät des Sonnensimulators eingespeist wird. Der Versuch, dies mit einem Trenntrafo zu mildern, gelang nur begrenzt. Zukünftig soll eine vorgeschaltete Unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV) mit einer Ausgangswelligkeit unter 3% zu einer weiterer Stabilisierung der Intensität führen.

Um in der Kammer eine konstante Temperatur einzustellen, wird ein kommerziell erhältlicher Temperaturregler (Conrad Elektronik, Bestell-Nr. 194883 - 05) genutzt, um insgesamt sechs Ventilatoren zu schalten. Diese werden über das Relais des Reglers entweder ein- oder ausgeschaltet. Die Heizleistung des Sonnensimulators allein reicht, um die Temperatur ohne Kontrolle über 80°C zu erhöhen. Um den Standard ISOS-L2 zu erfüllen, wird die Temperatur auf 65°C geregelt. Die mittlere Schwankung liegt in der Größenordnung 1 K. Eine Einstellung der Luftfeuchte ist nicht möglich, sie ist damit von den klimatischen Bedingungen im Labor abhängig. Die Erfahrung zeigt, dass die Jahreszeit und die Regenmenge vergangener Tage Einfluss auf die Luftfeuchte im Raum haben. Durch Anhebung der Temperatur von $20\text{-}25^\circ\text{C}$ im Raum auf 65°C in der Messkammer und dem damit ansteigenden Sättigungsdampfdruck liegt die relative Luftfeuchte in der Kammer meist zwischen 2% und 10%. Gemessen wird diese mit einem per USB anschließbaren Temperatur-Luftfeuchte-Messgerät (Hid TemperHUM, PCsensor.com, China). Der eingebaute kapazitive Luftfeuchtesensor SHT10 (Sensirion, Deutschland) weist in diesem Luftfeuchtebereich eine relativ hohe Ungenauigkeit von etwa 6% auf, der Messfehler der Temperatur liegt unter 1 K.

Zur Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien wird wieder eine SMU 2400 der Firma Keithley verwendet. Ein entscheidendes Bauteil bei der parallelen Messung vieler Bauelemente ist die Schalteinheit. Da kommerzielle Produkte nicht finanzierbar waren, wurde am IAPP eine Eigenbaulösung entwickelt.⁷ Diese basiert auf einer Relaismatrix, bei der abhängig von der Wahl von Zeile und Spalte genau ein spezifischer Kanal gewählt wird. Die Relaismatrix wird vom PC über den parallelen Anschluss (LPT)

⁷Dies wurde von Sven Kunze in mühevoller Konstruktions- und Aufbauarbeit entwickelt.

angesteuert, so dass eine periodische Messung jeder einzelnen Solarzelle möglich ist. Weitere Ausführungen dieser Schalteinheit werden auch in den nächsten beiden Aufbauten genutzt.

4.4.6 Klimaboxen

Die zuvor beschriebenen Alterungsaufbauten bieten die Möglichkeit, Temperatur und Beleuchtung zu Beginn der Messung einzustellen und über längere Zeiten konstant zu halten, beziehungsweise die parallele Messung einer großen Zahl von Solarzellen bei identischen Bedingungen. Im Laufe dieser Arbeit wird sich herausstellen, dass die Degradation bei unverkapselten Solarzellen durch die Luftfeuchte dominiert wird. Nach dieser Erkenntnis wurde eine Möglichkeit gesucht, die Luftfeuchte eines definierten Volumens gezielt einzustellen. Die Option, eine kommerzielle verfügbare Klimakammer zu nutzen, bestand dabei nicht. Jedoch gibt es die Möglichkeit, mittels gesättigten Salzlösungen definierte Luftfeuchtwerte zu erreichen [157, 158]. Diese bietet eine kostengünstige Variante der Realisierung.⁸

Den äußere Aufbau bestimmt eine Box aus Styropor (Pizzabag.net, Deutschland). Diese bietet die räumliche Abtrennung und eine gute thermische Isolierung. In dieser befindet sich einerseits die Heizung, andererseits einzelne Plastikdosen mit Salzlösung und Proben. Die Heizung besteht aus Kühlkörpern, Lüftern und Hochleistungsheizwiderständen, ist also wieder resistiv betrieben. Die dazugehörige Temperaturregelung (Conrad Elektronik, Bestell-Nr. 194883 - 05) sowie das notwendige Netzteil befinden sich außerhalb der Box. Die Plastikdosen (Lock-World.de, Deutschland) beinhalten gesättigt in Wasser gelöste Salze. Da die Heizung außerhalb der mit Wasser gefüllten Dosen angebracht ist und somit innerhalb und außerhalb der Dosen eine identische Temperatur herrscht, wird Kondensation an den Wänden verhindert. Die Salzlösung füllt aber maximal ein Drittel der Höhe der Dose. Darüber befindet sich, am Deckel per durchgeführtem Stecker befestigt, die Solarzelle in einem Probenhalter. Dieser Stecker kann von außen kontaktiert werden und dient zur Weiterleitung der Messsignale. Neben der Probe befindet sich zusätzlich ein Temperatur- und Luftfeuchtesensor (Hid TemperNet16, PCSensor.com, China) in den Deckel eingelassen, der die direkte Überwachung der Parameter am Ort der Solarzelle gewährleistet. Dieser nutzt den gleichen Sensor wie das im letzten Abschnitt beschriebene Gerät. Zur Beleuchtung ist der Dosendeckel über der Solarzelle ausgespart und mit einem Quarzglas versiegelt. Darauf ist eine LED (Luxeon LXX2-PWC4, Philipps Lumileds, USA) verklebt, die mit 350 mA und ca. 3,5 V betrieben wird. Die erreichbare Intensität beträgt etwa 100 mW cm^{-2} . Die Kombination aus PC, Relaismatrix und SMU wird mit dem zuvor beschriebenen Aufbau geteilt.

Zur Wahl der Salze geben die beiden oben genannten Referenzen Hinweise auf die eingestellte Luftfeuchte in Abhängigkeit vom Salztyp und der Temperatur. In dieser Arbeit werden LiCl, MgCl₂, NaBr und NaCl verwendet. Zusätzlich lässt sich 100% Sättigung durch Verwendung reinen Wassers und eine sehr niedrige Luftfeuchte von etwa 3% durch Einsatz von Silicagel, einem Trocknungsmittel, erreichen. Bei der Anmischung der Salzlösung muss darauf geachtet werden, dass die Löslichkeit bei höheren Temperaturen steigt.

⁸Die Realisierung dieses Projektes wurde in Zusammenarbeit mit Hannes Klumbies und durch Unterstützung von Dimitri Benke, Sven Kunze, Fabian Heiße und Frederik Kuschewski erreicht.

4.4.7 Außenmessplatz

Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Konstruktion und dem Aufbau eines Außenmessplatzes. Dieser soll dazu dienen, im Labor gemessene Lebensdauern mit solchen zu vergleichen, die unter „realen“ Bedingungen zu finden sind. Dabei ist der Parameterraum der Bedingungen außerhalb eines Labors deutlich komplexer: Neben den Parametern Temperatur, Luftfeuchte und Beleuchtung, die in den zuvor beschriebenen Aufbauten einzeln oder in Kombination eingestellt, variiert und über lange Zeiten konstant gehalten werden können, kommen bei der Außenmessung weitere Parameter hinzu, die die Degradation beeinflussen können (man vergleiche dazu Abschnitt 3.1).

Abbildung 4.4.2 zeigt sowohl ein Schema des Messaufbaus sowie zwei Fotos, die nach Realisierung aufgenommen wurden. Zwei Aufbauten zur mechanischen Aufnahme von Proben und Messgeräten wurden angeschafft. Einerseits ein Gestell, welches mit einer Neigung von 34° gegenüber der Vertikalen die Solarzellen im optimalen Winkel für die maximale Energiedosis hält. Der Rahmen besteht aus Aluminiumprofilen, die Platte, auf welcher sich die Solarzellen befinden, wurde aus optisch transparentem Plexiglas gebaut. Dadurch soll eine Erwärmung dieser Platte und damit der Solarzellen minimiert werden. Für die Aufnahme der Messgeräte muss zusätzlich eine witterungsgeschützte Aluminiumkiste angeschafft werden. Diese sind kommerziell verfügbar. Da vor allem das Präzisionsmessgerät Keithley 2400 empfindlich auf Temperatur außerhalb des Intervalls $[0^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}]$ reagiert, muss dieses mit einem Temperaturmanagement ausgestattet werden. Eine ursprünglich eingebaute thermische Isolierung durch 2 cm dicke Styroporwände zum Schutz vor sehr tiefen Temperaturen hat sich mittlerweile als überflüssig heraus gestellt. Die Abwärme der SMU sowie des zur Messdatenerfassung und -verarbeitung notwendigen Industrie-PCs reichen aus, um die Temperatur in der Box auch bei sehr tiefen Außentemperaturen nicht unter 10°C fallen zu lassen. Anders sieht es bei hohen Temperaturen und hoher Sonneneinstrahlung aus, bei denen lokal mehr als 40°C auf dem Boden um die Kiste erreicht werden. Durch eine Kombination zweier Lüfter, von denen einer Luft ansaugt und einer diese wieder nach außen leitet sowie einer extra angefertigten Beschattung in Form eines reflektierenden Blechdachs wird erreicht, dass die Temperatur in der Box auch an heißesten Tagen knapp unter 50°C bleibt.

Zur Messdatenerfassung wird wieder die bewährte Kombination aus PC, SMU Keithley 2400 und der zuvor vorgestellten, am IAPP entworfenen Relaismatrix zur Beschaltung des jeweils zu messenden Bauelementes verwendet. Zusätzlich bedingen die Besonderheiten der Außenbewitterung zwei weitere Messgeräte: Zur kontinuierlichen Überwachung der Einstrahlung wurde ein Pyranometer (CMP 11, Kipp & Zonen, Niederlande) angeschafft, welches im selben Winkel zum Horizont wie die Solarzellen angebracht ist. Für die Erfassung der komplexen Wetterdaten, wie Temperatur, Luftfeuchte, Regenfall, Luftdruck, Windgeschwindigkeit und -richtung sowie der Intensität möglichen Hagelfalls dient der Wettersensor WXT520 (Vaisala, Finnland). Nicht alle Werte sind derzeit relevant, können aber für zukünftige Anwendung, beispielsweise flexible Solarzellen, relevant werden.

Spezielle Aufmerksamkeit bei der Konstruktion musste auch der Kontaktierung der Solarzellen gewidmet werden. Erneut wurde auf eine Platinenbauweise (siehe oben eingefügtes Bild in Abbildung 4.4.2B) zurück gegriffen. Hinsichtlich der Wetterstabilität wurde auf die Verwendung von Federkontaktstiften

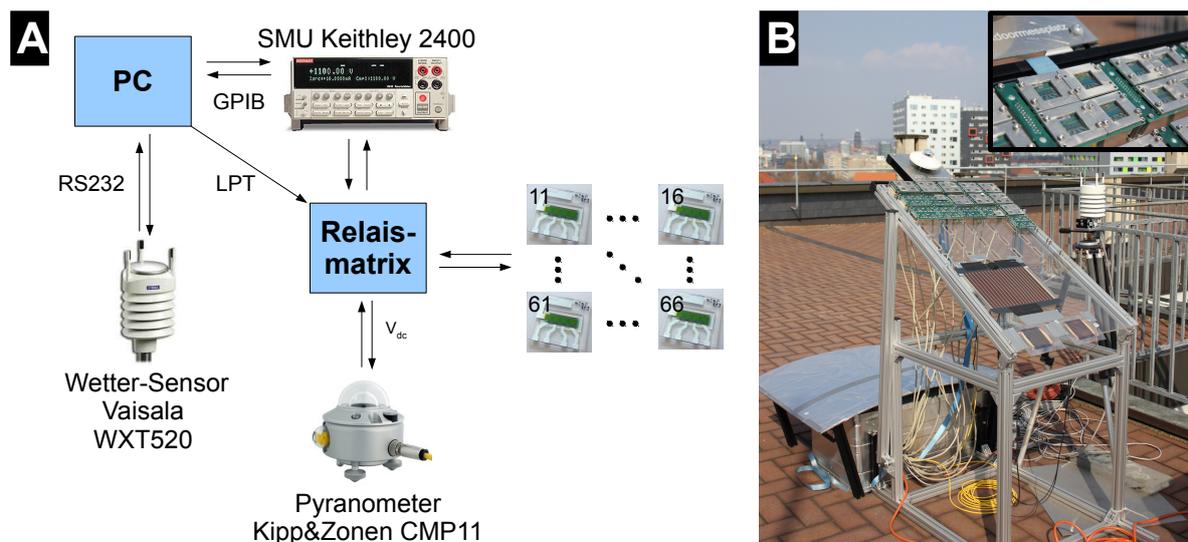


Abbildung 4.4.2: Außenmessplatz: Schema (A) und Fotografie (B). Die Einfügung in Bild B zeigt eine Vergrößerung der Solarzellenhalterung. Die Abbildung der Messgeräte sind den Datenblättern der Hersteller entnommen.

verzichten. Stattdessen werden vergoldete Kontaktfinger ohne Federweg aus CuBe (Feuerherdt, Deutschland) verwendet. In die Platinen sind Blindnietmuttern eingelassen, an denen die Solarzellen mit aufgesetzten Metallscheiben festgeschraubt sind. Zwischen den Solarzellen und den Platinen werden zur Vermeidung des Eindringens von Wasser und der damit verbundenen unvermeidbaren Korrosion der Aluminiumelektroden handgefertigte Gummidichtungen eingesetzt. Der Aufbau erlaubt die periodische Messung von bis zu 100 einzelnen Solarzellen, die sowohl im typischen IAPP-Layout, als auch jeder anderer Form sein können und dann über Messleitungen angeschlossen werden können.

4.4.8 Alterungsaufbau in Roskilde

Für die Alterungsuntersuchungen, die in Abschnitt 6.1 vorgestellt werden, wurde der Alterungsaufbau der Gruppe von Frederik Krebs am RISØ DTU in Roskilde, Dänemark, verwendet [159]. Dieser besteht aus drei separaten Kammern, die individuell mit verschiedenen Gasen befüllt werden können. Jede Kammer kann zusätzlich separat geheizt und mit einem Sonnensimulator vom Typ KHS Solar Constant 575 beleuchtet werden. Weitere Details sind der Publikation von Gevorgyan *et al.* zu entnehmen [159]. Mittlerweile wurde eine weiterentwickelte Version des Aufbaus in Roskilde in Betrieb genommen, die über zusätzliche Vorteile verfügt [160].

Die Möglichkeit des Einsatzes verschiedener Gase erlaubt es einerseits, ähnlich dem in Abschnitt 4.4.6 beschriebenen Aufbau, verschiedene Mengen Wasser in die Atmosphäre zu injizieren und damit unterschiedliche Luftfeuchten einzustellen. Deutlich mehr Möglichkeiten eröffnet jedoch die Nutzung von einzelnen Gasen, unter Umständen in Kombination mit einem Inertgas wie Stickstoff. So ist es möglich, den Einfluss von Wasser und Sauerstoff separat zu untersuchen. Zusätzlich kann man isotopisch markierte Gase verwenden, um mit chemischen Analysemethoden wie TOF-SIMS zu untersuchen, in welchen

Bereichen der untersuchten Solarzelle die Gase während der Degradation eindringen oder eingelagert werden. Damit kann auch zwischen (zum Beispiel) Sauerstoff, der während der Probenherstellung hinein gelangt, und solchem, der erst während der Alterung eindringt, unterschieden werden.

4.5 Verwendeter Probenaufbau

Ziel der Alterungsmessungen in Kapitel 5 ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Degradation einer Vakuum-verdampften organischen Solarzelle. Notwendig für verlässliche Ergebnisse ist ein reproduzierbar degradierendes Bauelement. Um die Diskussion der Ergebnisse nicht unnötig zu erschweren, soll dessen Aufbau nicht übermäßig komplex sein. Daher wird darauf verzichtet, eine hocheffiziente Tandemsolarzelle zu untersuchen, die aus 16 oder mehr Einzelschichten bestehen kann und dabei bis zu zehn verschiedene Materialien verwendet [35].

Auf die Nutzung eines n-dotierten ETM anstelle von BPhen als EBL wurde zu Beginn der Bearbeitung dieser Arbeit verzichtet, da die Dotierung ohne proprietäre Materialien nicht möglich war. Messungen mit n-dotiertem Bis-HfI-NTCDI oder C_{60} werden später gezeigt, in denen der nun verfügbare Dotand $W_2(hpp)_4$ eingesetzt wird.

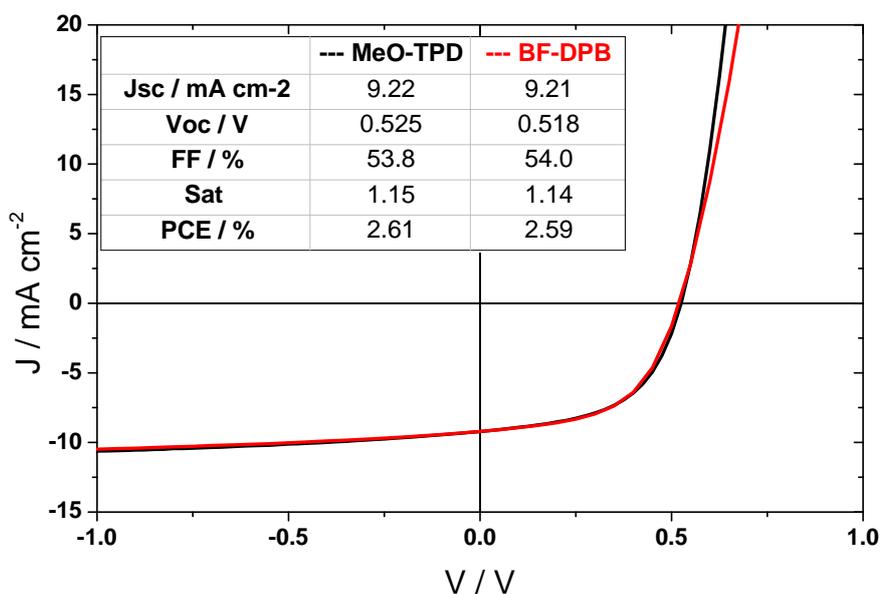


Abbildung 4.5.1: Vergleich der UI-Kennlinien der Solarzellen mit MeO-TPD und BF-DPB, gemessen am Sonnensimulator mit einem MM-Faktor von 0,80.

Im Gegensatz zum Einsatz eines dotierten ETMs wurde bewusst ein dotiertes HTM verwendet. Wie bereits diskutiert, können dadurch Degradationseffekte an der Grenzschicht von ITO und Organik eliminiert werden (siehe dazu Abschnitt 3.2.3 beziehungsweise Schäfer *et al.* [106]). Das erst kürzlich in Zusammenarbeit mit Sensient entwickelte Material BF-DPB sowie das schon länger genutzte MeO-TPD

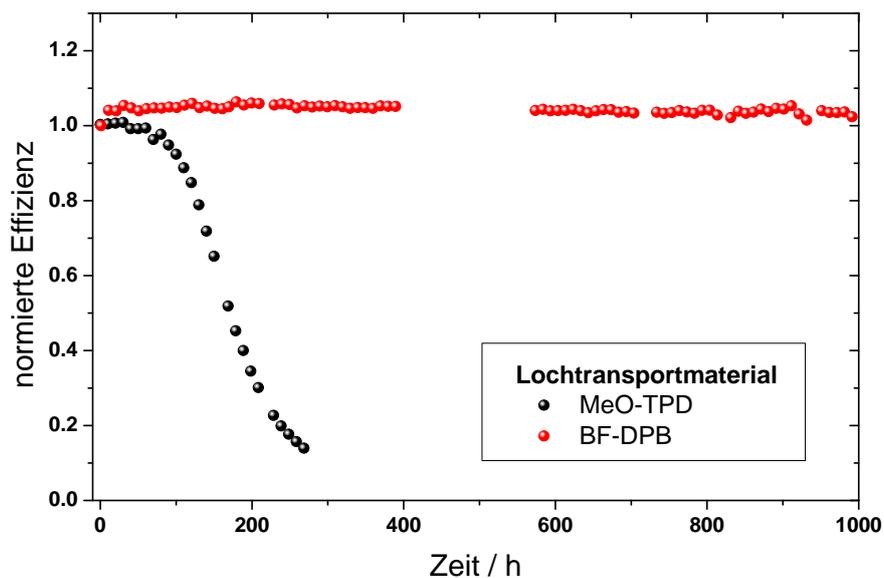


Abbildung 4.5.2: Vergleich der Langzeitstabilität von Aufbau I mit MeO-TPD und Aufbau II mit BF-DPB als dotiertes HTL; Alterung bei 65°C mit Verkapselung, Beleuchtung mit weißen LEDs und 1500 mW cm⁻². In der Lücke zwischen 400 h und 600 h waren die Alterungsbedingungen unverändert, lediglich die Datenaufnahme war unterbrochen.

wurden bereits in Abschnitt 3.2.3 vorgestellt. Hinsichtlich ihrer Wirkungsweise im Bauelement und damit der Effizienz der organischen Solarzellen besteht innerhalb der Messgenauigkeit kein Unterschied, wie in Abbildung 4.5.1 zu erkennen ist.

Jedoch zeigen beide einen wesentlichen Unterschied in der Degradation, der für die gezeigten Experimente essentiell ist und daher bereits bei der Auswahl der zu untersuchenden Solarzellen berücksichtigt werden muss. Daher werden erste Ergebnisse der Alterung bereits an dieser Stelle vorab gezeigt. In Abbildung 4.5.2 sind normierte Effizienzen von zwei p-i-i-Solarzellen mit MeO-TPD beziehungsweise BF-DPB, beide mit C₆₀F₃₆ dotiert, als HTM dargestellt. Jeweils eine verkapselte Solarzelle wurde anspruchsvollen Bedingungen von 65°C und einer Weißlicht-LED-Beleuchtung von 1500 mW cm⁻² in den Lebensdauerboxen (siehe Abschnitt 4.4.4) ausgesetzt. Deutlich sieht man, wieso BF-DPB im Fall von Untersuchungen in Inertatmosphäre ungeeignet ist, um Effekte verschiedener Bedingungen auf die Langzeitstabilität zu untersuchen: Selbst bei diesen beschleunigten Alterungsbedingungen zeigt sich über einen Zeitraum von 1000 h keine Abnahme der Effizienz. Daher fällt die Wahl, zumindest für die genannten Untersuchungen, auf MeO-TPD als HTL, damit Resultate auch in sinnvollen Zeiten erlangt werden können.

Für die Anwendung wäre der Einsatz von MeO-TPD unsinnig, da Langzeitstabilität auch bei erhöhten Temperaturen essentiell für organische Solarzellen sind. Die Dotierung der Materialien unterscheidet sich leicht, hat aber vergleichbare Leitfähigkeiten als Resultat. Für MeO-TPD werden 8 Gewichtsprozent (wt%) verwendet, für BF-DPB 10 wt%. Somit fällt die Wahl der zu untersuchenden Bauelemente

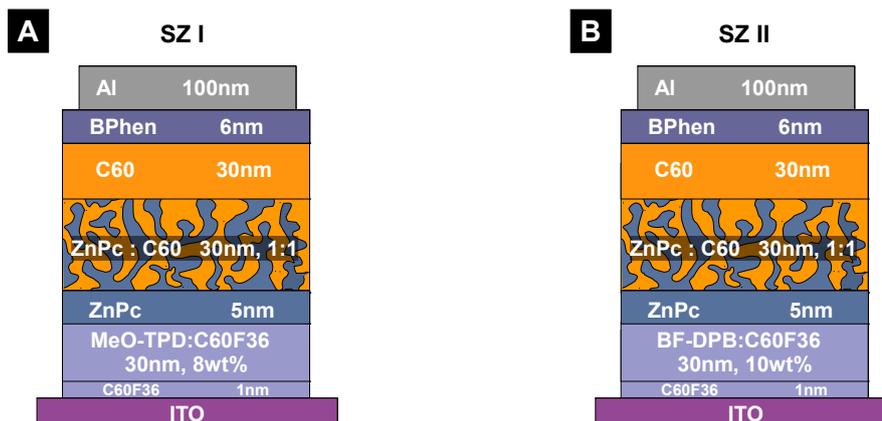


Abbildung 4.5.3: Aufbau der in Kapitel 5 und 6 verwendeten Solarzellen mit A) MeO-TPD (SZ I) beziehungsweise B) BF-DPB als HTM

auf die folgende Schichtfolge:

Auf dem Glassubstrat befindet sich ein bereits vom Hersteller strukturiertes Indium-Zinn-Oxid (kurz ITO), welches mit einer Schichtdicke von 90 nm einen Kompromiss zwischen Transparenz im optischen Bereich des Lichtspektrums und elektrischer Flächenleitfähigkeit (ca. $30 \text{ } \Omega/\square$) in seiner Eigenschaft als semi-transparenter Kontakt bietet. Unterhalb von 300 nm ist ITO lichtundurchlässig, zwischen 300 und 350 nm steigt die Transmission auf etwa 90 %, die auch im optischen Bereich nahezu erhalten bleibt und lediglich im nahen Infrarotbereich wieder abnimmt. Auf ITO folgt eine sehr dünne Schicht des p-Dotanden $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, um die Ladungsträgerextraktion beziehungsweise -injektion zu verbessern. Darauf folgt dann das mit $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ dotierte HTM, welches bereits diskutiert wurde. Im Anschluss folgen dann der photoaktive Teil der Solarzelle, der aus drei Schichten besteht: Dünne Schichten sowohl vom Donatormaterial ZnPc als auch vom Akzeptormaterial C_{60} schließen eine Mischschicht beider Materialien ein. Die Schichtdicken der Einzelschichten sind an die Exzitonendiffusionslängen von ZnPc (ca. 10 nm) und C_{60} (ca. 40 nm) angepasst [25]. Das Mischverhältnis wurde der Einfachheit halber auf 1:1, gemessen am Gewicht, festgelegt. Je nach Dünnschichtoptik können andere Mischverhältnisse zu höheren Effizienzen der Solarzellen führen, was jedoch nicht Thema dieser Arbeit ist [161]. Um den Verlust von Exzitonen über die Elektrode zu vermeiden, wird BPhen als EBL verwendet. Trotz der bekannten Tendenz zu kristallinem Wachstum reichen 6 nm aus, um eine geschlossene Schicht zu bilden und damit die Wirkungsweise der Solarzelle erheblich zu verbessern. Als Material für die obere Elektrode wird Aluminium verwendet, eine Dicke von 100 nm ist typisch und wird auch hier eingesetzt.

Um im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine einheitliche Identifizierung der Solarzellen zu erreichen und Verwechslungen zu vermeiden, wird hier folgende Nomenklatur verwendet:

- SZ I: MeO-TPD: $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (30 nm, 8 wt%)
- SZ II: BF-DPB: $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (30 nm, 10 wt%)

Zusammengefasst sind SZ I und SZ II in Abbildung 4.5.3 dargestellt.

5 Lebensdauerermessung bei Variation der Alterungsbedingungen

Dieses erste Kapitel zu durchgeführten Messungen untersucht den Einfluss der Bedingungen während der Alterungsmessungen auf die Lebensdauer der p-i-n-Solarzellen. Unterschieden wird dabei zuerst, welcher Atmosphäre diese ausgesetzt sind. Begonnen wird in Abschnitt 5.1 mit Solarzellen, die in Glas-Glas-Verkapselung gemessen werden; das heißt, sie sind lediglich Stickstoff ausgesetzt. Dabei werden die Parameter Temperatur, Beleuchtungsintensität und -spektrum sowie die elektrische Last während des Experimentes variiert. Im folgenden Abschnitt 5.2 werden überwiegend Solarzellen ohne Verkapselung gemessen, in Abschnitt 5.2.3 wird die Verkapselung selbst variiert. Da die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit in Abschnitt 5.6 ohne Kontrolle der Luftfeuchte unbefriedigende Resultate liefern, folgt dies und eine zusätzliche Variation der Luftfeuchte direkt anschließend. Der dritte Abschnitt setzt Alterungsmessungen im Labor mit Außenbewitterungen in Relation, wobei dies sowohl für verkapselte, als auch für unverkapselte Solarzellen durchgeführt wird.

5.1 Alterung in Inertatmosphäre

Ziel dieses Kapitels ist es, die Alterung in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff sowie die Einflüsse von Temperatur und Licht auf die Degradation zu untersuchen. Dafür werden Glas-verkapselte Solarzellen genutzt. Um auch in verkapselten Solarzellen in sinnvollen Zeiten Degradationsphänomene gezielt herbeizuführen, wird der weniger stabile Solarzellenaufbau SZ I mit MeO-TPD als HTM genutzt.

5.1.1 Temperatur

In diesem Abschnitt soll der Effekt der Temperatur verkapselter Solarzellen auf deren Degradation untersucht werden. Bereits in Abschnitt 3.2.5.1 wurden verschiedene Arbeiten zitiert, in denen der explizite Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Degradation von organischen Solarzellen untersucht wurde. Gerade für Polymersolarzellen ist ein direkter Zusammenhang oft gezeigt worden. Genutzt werden für die hier untersuchten Bauelemente auf Basis kleiner Moleküle vier Substrate mit identischen Solarzellen SZ I, die in den Alterungsmessboxen (siehe Abschnitt 4.4.4) Temperaturen von 45°C, 55°C, 65°C und 75°C ausgesetzt sind. Gleichzeitig wird von der Möglichkeit des Alterungsaufbaus Gebrauch gemacht, die Lichtintensitäten zu variieren. Die beiden LEDs wurden jeweils so kalibriert, dass

		Erstcharakterisierung				Start der Alterungsmessung				
Substrat	Pixel	J _{SC}	U _{OC}	FF	η	Intensität	J _{SC}	U _{OC}	FF	η
		mA cm ⁻²	V	%	%	mW cm ⁻²	mA cm ⁻²	V	%	%
SZ I-1 45°C	Px1	8,7	0,53	55,0	2,5	510	44,3	0,53	46,4	2,1
	Px2	8,9	0,52	54,6	2,5	65,6	5,7	0,46	56,9	2,3
	Px3	8,7	0,52	54,3	2,6	28,4	2,5	0,43	58,4	2,2
	Px4	8,7	0,53	53,7	2,5	97,5	8,5	0,48	55,9	2,3
SZ I-2 55°C	Px1	9,2	0,53	53,8	2,6	561	51,4	0,51	45,8	2,1
	Px2	9,0	0,53	53,7	2,5	84,7	7,7	0,45	57,3	2,4
	Px3	9,0	0,52	54,0	2,5	46,8	4,3	0,44	58,6	2,3
	Px4	9,0	0,53	53,9	2,5	97,9	9,0	0,46	56,0	2,4
SZ I-3 65°C	Px1	9,1	0,53	54,2	2,6	494	44,6	0,50	47,7	2,1
	Px2	9,0	0,53	54,0	2,5	75,1	6,8	0,43	57,2	2,2
	Px3	9,0	0,53	53,9	2,6	27,5	2,5	0,40	57,1	2,0
	Px4	9,0	0,53	53,8	2,6	94,1	8,51	0,45	56,9	2,3
SZ I-4 75°C	Px1	8,9	0,52	54,8	2,5	480	42,4	0,47	49,3	2,1
	Px2	8,6	0,52	47,0	2,1	73,5	6,5	0,41	57,7	2,1
	Px3	8,8	0,52	54,7	2,5	22,5	2,0	0,35	54,5	1,7
	Px4	8,9	0,52	54,5	2,5	91,7	8,1	0,41	57,3	2,1

Tabelle 5.1: Übersicht über die Bedingungen für die Alterungsuntersuchungen zur Bestimmung des Effektes verschiedener Temperaturen. Gleichzeitig wurde eine Variation der Beleuchtungsintensitäten durchgeführt. Für die Erstcharakterisierung bei Raumtemperatur am Sonnensimulator wurde unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,80 eine Intensität von 100 mW cm⁻² eingestellt.

die äußeren Solarzellen jedes Substrates, Pixel 1 und Pixel 4, mit circa 500 mW cm⁻² beziehungsweise 100 mW cm⁻² beleuchtet werden. Abweichungen der Beleuchtungsdichte um bis zu 12% treten auf und resultieren wahrscheinlich aus einer nach der Intensitätskalibrierung erfolgten Variation der Position der Leuchtdioden gegenüber den Solarzellen. Für die inneren Bauelemente ergeben sich circa 75 mW cm⁻² für Pixel 2 und circa 25 mW cm⁻² für Pixel 3, wobei hier SZ I-2 bei 55°C eine deutliche Abweichung zeigt (siehe Tabelle 5.1).

Neben den Alterungsbedingungen, die die spezifische Angabe von Temperatur jedes Substrates und Intensität jedes Pixels beinhalten, gibt Tabelle 5.1 auch einen Überblick über die Auswertung der Erstcharakterisierung bei Beleuchtung mit einem Sonnensimulator, wofür ein aus dem EQE ermittelter Mismatch-Faktor von 0,80 genutzt wurde, um die Intensität von 100 mW cm⁻² einzustellen. Die Umgebungstemperatur der Solarzellen bei dieser Messung entsprach der Raumtemperatur, also circa 23°C.

Bei Vergleich der Daten für Erstcharakterisierung und erstem Datenpunkt der Alterungsmessung muss beachtet werden, dass sowohl die spezifischen Werte der Temperatur und Beleuchtungsintensität, aber

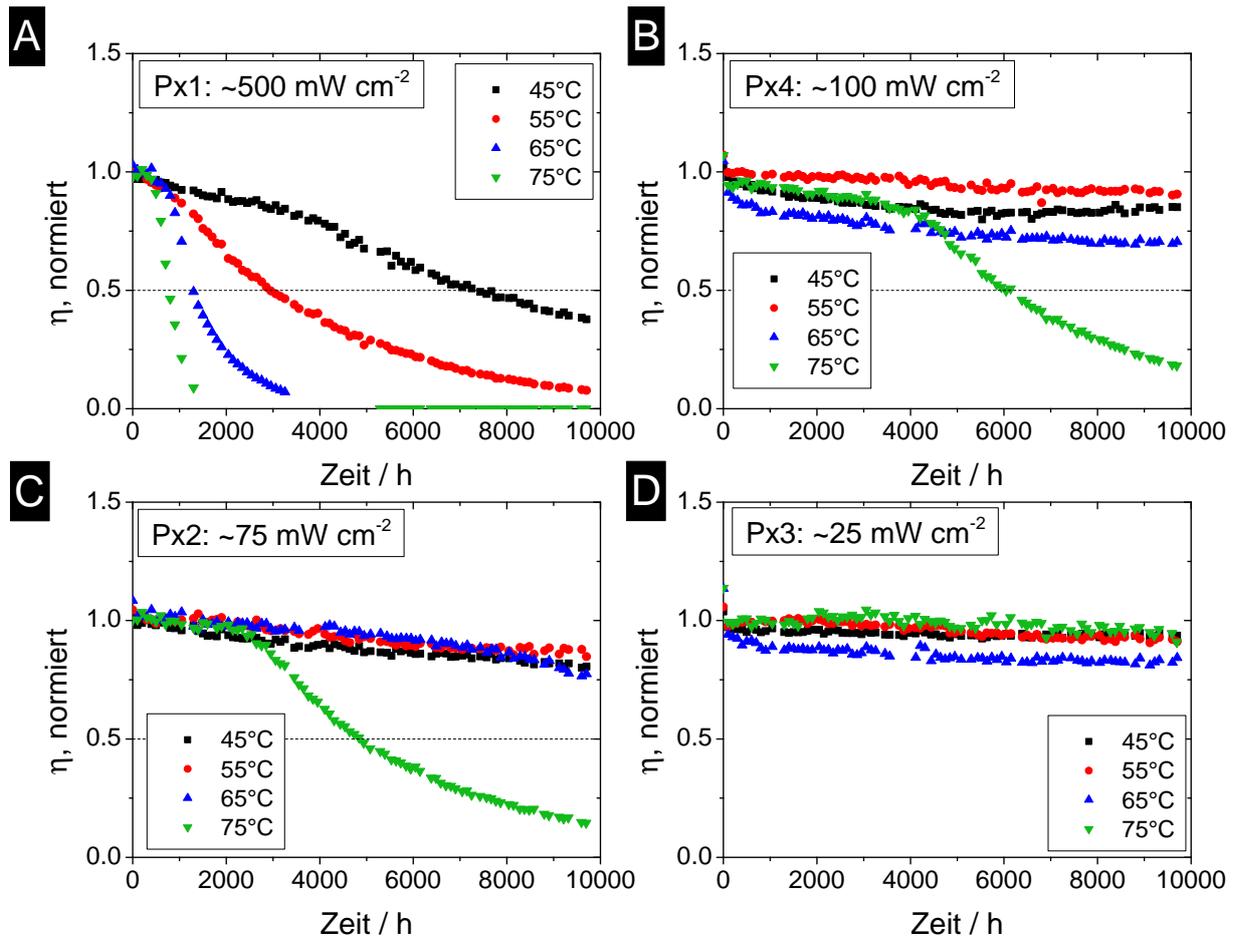


Abbildung 5.1.1: Übersicht über die Degradation der normierten Effizienz in Abhängigkeit von Temperatur und Beleuchtungsintensität. Jede Unterabbildung enthält dabei die Daten einer festen Intensität für vier verschiedene Temperaturen. A) Pixel 1 bei ca. 500 mW cm^{-2} ; B) Pixel 4 bei ca. 100 mW cm^{-2} ; C) Pixel 2 bei ca. 75 mW cm^{-2} und D) Pixel 3 bei ca. 25 mW cm^{-2} .

auch der spektrale Unterschied zwischen simuliertem AM1.5-Spektrum und dem Emissionsspektrum der Leuchtdioden (Details sind in Abschnitt 4.4.4 zu finden) Einfluss haben. Klar fällt auf, dass die Effizienzen von SZ I-4 bei 75°C im Vergleich zur ersten Messung sinken, im Wesentlichen bestimmt durch die Abnahme der Leerlaufspannung. Auch die anderen Solarzellen zeigen diese temperaturbedingte lineare Reduktion, die sich aus einem reduzierten Abstand der Quasi-Fermi-Niveaus ergibt [35]. Betrachtet man sich verschiedene Solarzellen bei konstanter Temperatur, ist ein direkter Einfluss der Intensität auf den Füllfaktor ersichtlich: Ausnahmslos sinkt der Füllfaktor mit steigender Intensität, bedingt durch den Serienwiderstand der Solarzelle, welcher wesentlich durch den Flächenwiderstand der ITO-Elektrode bestimmt wird. Die Abhängigkeit des Stromes von der Intensität kann hier nicht diskutiert werden, da die Intensität aus dem Kurzschlussstrom berechnet wurde (siehe Abschnitt 4.4.4).

Abbildung 5.1.1 zeigt die Daten der temperatur- und intensitätsabhängigen Degradation für 16 verschiedene Solarzellen. Die Messung wurde aufgrund sehr kleiner Degradationsgeschwindigkeiten über mehr als 10.000 h durchgeführt. Jede Unterabbildung zeigt farbige unterschiedene, temperaturabhängige Kur-

ven bei einer festen Intensität. Die Kurven bei 500 mW cm^{-2} in Unterabbildung A zeigen erwartungsgemäß die stärkste Degradation. Deutlich ist auch der Effekt der Temperatur erkennbar: So ist der Abfall der Kurve bei 75°C (grün) am stärksten, gefolgt von den Kurven für 65°C (blau), 55°C (rot) und 45°C (schwarz). Folgt man dem Verlauf der grünen Kurven für die vier Solarzellen bei 75°C durch die vier Unterabbildungen, so ist auch klar ein beschleunigender Effekt der Beleuchtungsintensität ersichtlich: Während die Degradation für 75 und 100 mW cm^{-2} präsent ist, aber deutlich langsamer als bei 500 mW cm^{-2} statt findet, zeigt die grüne Kurve in Abbildung 5.1.1D bei 25 mW cm^{-2} keine Abnahme über 10.000 h . Die drei anderen Solarzellen, SZ-I-1 bis -3 bei Temperaturen unterhalb von 75°C , zeigen für Intensitäten kleiner als 500 mW cm^{-2} nur minimale bis keine Degradation.

Bei genauerem Betrachten fällt auf, dass die Solarzelle SZ I-4 bei 75 mW cm^{-2} schneller degradiert, als die bei 100 mW cm^{-2} . Dafür gibt es eine mögliche Erklärung: Durch die Beleuchtung der vier Solarzellen auf dem Substrat mit nur zwei LEDs, die aus Platzgründen möglich sind sowie der Fokussierung durch Linsen auf die beiden äußeren ergibt sich eine Intensitätsverteilung über jeden einzelnen Pixel. Die angegebenen Intensitäten bilden lediglich den Mittelwert über die Fläche einer einzelnen Solarzelle ab. Für SZ I-4 Pixel 1 werden im Mittel 480 mW cm^{-2} eingestrahlt und der Fokus liegt in etwa mittig auf diesem. Durch die asymmetrische Anordnung von Pixel 2 bezüglich der beiden Leuchtdioden ist klar, dass die an Pixel 1 angrenzende Seite von Pixel 2 mehr Licht durch die Pixel 1 beleuchtende LED erhält, als die andere Seite, die aufgrund ihrer fast mittigen Lage annähernd den gleichen Abstand zu beiden LEDs hat. Da aber die Pixel 1 beleuchtende LED die knapp fünffache Intensität hat, ist die Einstrahlung auf Pixel 2 stark asymmetrisch. Somit ist für die stärker beleuchtete Seite von Pixel 2 eine schnellere Degradation zu erwarten, die offensichtlich auch die Degradation des gesamten Bauelementes dominiert. So ergibt sich die Degradation nicht aus der mittleren Degradation der aktiven Fläche, sondern ist maßgeblich durch den maximal degradierten Bereich bestimmt. Dieser Effekt wirkt sich besonders stark für stark inhomogen beleuchtete Flächen, in diesem Experiment jeweils Pixel 2, aus. Im weiteren Verlauf dieser Diskussion kann dies vernachlässigt werden, da die Erkenntnisse für die stark und vor allem homogener beleuchteten Pixel 1 und 4 gewonnen werden.

Da in der Degradation der Effizienz eine Überlagerung einzelner Effekte verborgen sein kann, soll nun anhand eines Beispiels detaillierter auf die Degradation im Rahmen der Auswertung von Strom-Spannungskennlinien eingegangen werden. Abbildung 5.1.2 zeigt deren Verlauf für die am stärksten degradierten Zelle, SZ-I-4 Pixel 1, die 75°C und einer Beleuchtungsintensität von 480 mW cm^{-2} ausgesetzt war. Die schwarze Kurve kennzeichnet die erste relevante Messung nach 2 h . Da die Heizung erst kurz nach Probeneinbau und Start der Messung aktiviert wird, ist der erste Messwert bei Raumtemperatur und daher mit allen folgenden nicht vergleichbar. So wurde die zweite Kennlinie (schwarz in der Abbildung) der in einem Intervall von 2 h durchgeführte Messung als Startwert angenommen. Die Differenz zur Kennlinie nach 400 h (rot) ist noch minimal, doch bereits nach 600 h (grün) sind auffällige Unterschiede erkennbar: Ein leichte Abnahme im Kurzschlussstrom ist ebenso erkennbar, wie ein geringer Verlust im Serienwiderstand, ausgedrückt durch eine kleineren Anstieg in Vorwärtsrichtung. Am deutlichsten zeigt sich eine Degradation des Füllfaktors. In den folgenden 200 bis 400 h sinkt der Füllfaktor auf knapp die Hälfte des Startwertes. Die Kennlinie beschreibt damit im vierten Quadranten fast eine Gerade. Auch

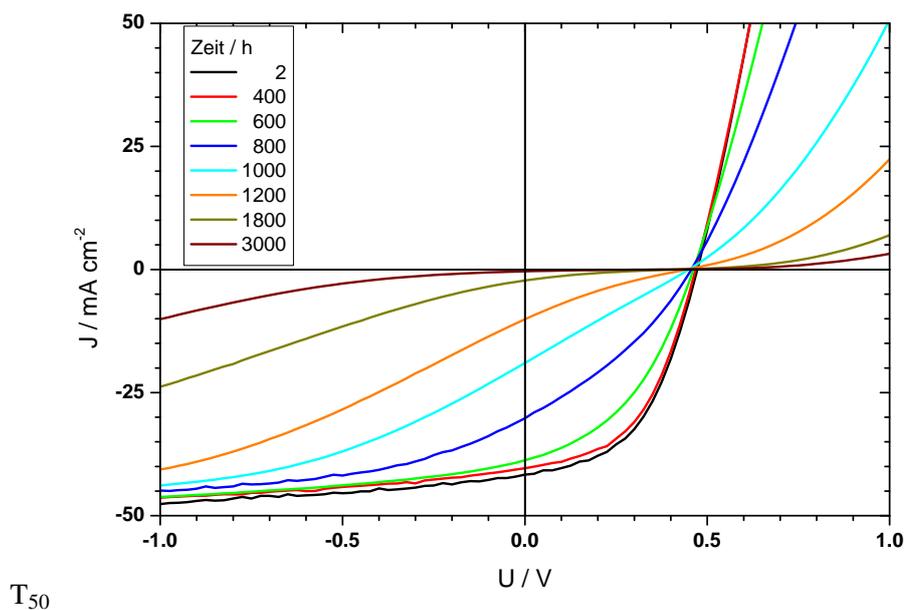


Abbildung 5.1.2: Veränderung der Strom-Spannungs-Kennlinien von SZ I-4 Pixel 1 bei 75°C und 480 mW cm⁻².

die Degradation von Kurzschlussstrom und Serienwiderstand verstärkt sich. Dieses Verhalten setzt sich auch im Folgenden fort, so dass nach 3000 h weniger als 1% des ursprünglichen Kurzschlussstromes gemessen werden. Auch der Füllfaktor ist deutlich unter 25% gesunken, so dass die Kurven eine konkave Form angenommen haben. Lediglich die Leerlaufspannung zeigt eine deutlich langsamere, nahezu lineare Degradation, was in Abbildung 5.1.2 nicht deutlich wird. Nach 3000 h beträgt sie knapp 80% des Startwertes, nach 10.000 h nur noch 40%.

Die Degradation ist damit anfangs von den Transporteigenschaften dominiert, was sich im Füllfaktor und dem Serienwiderstand ausdrückt. Schnell folgt auch eine Abnahme des Kurzschlussstromes und auf deutlich längerer Zeitskala eine nahezu lineare Abnahme der Leerlaufspannung.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A des Degradationsprozesses werden die Lebensdauerdaten der Solarzellen bei circa 500 mW cm⁻² in einen Arrheniusplot übertragen (siehe Abschnitt 4.4.3.1). Um eine Verfälschung der weiteren Auswertung vor allem durch temperaturbedingte Schwankungen der Messungen auszuschließen, werden die Effizienzen einer SED-Anpassung (Details finden sich in Abschnitt 4.4.2) unterzogen und die Lebensdauern (T_{50}) berechnet. Weil die Ratenkonstanten k für die beobachtete Reaktion bei verschiedenen Temperaturen nicht bekannt sind, kann ein Äquivalent aus den Anpassungsparametern genutzt werden [162]. Da T_{50} ein Maß für die Langlebigkeit ist, ist es invers proportional zur Degradationsrate, das heißt je größer T_{50} , desto kleiner ist die Rate. Weil für die Berechnung der Aktivierungsenergie lediglich der Anstieg des dimensionslosen Logarithmus' genutzt wird, hat der Wechsel von der Rate zur Lebensdauer T_{50} keinen Einfluss auf das Resultat.

Abbildung 5.1.3 zeigt die Arrheniusdarstellung der diskutierten Messwerte, ausgedrückt als Logarithmus von T_{50} als Funktion der inversen Temperatur. Die als schwarze Kreise dargestellten Messwerte der

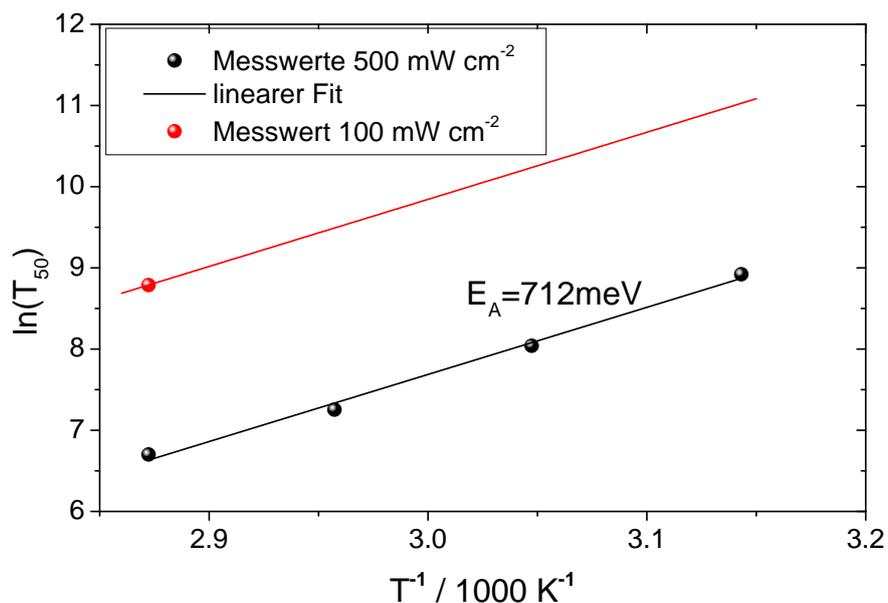


Abbildung 5.1.3: Arrheniusdarstellung für verkapselte Solarzellen vom Typ SZ I bei Variation der Temperatur von 45°C bis 75°C. Für die als schwarze Quadrate gekennzeichneten Messwerte bei einer Intensität von 500 mW cm⁻² wurde aus dem Anstieg der Interpolationsgeraden eine Aktivierungsenergie $E_A=712 \text{ meV}$ berechnet. Durch den einzelnen Messwert bei circa 100 mW cm⁻² wurde eine Gerade mit demselben Anstieg gelegt, um so die Lebensdauern für niedrigere Temperaturen zu berechnen.

Solarzellen, die mit knapp 500 mW cm⁻² (also jeweils Pixel 4) beleuchtet wurden, wurden mit einem linearen Fit angepasst. Aus dem Anstieg der Geraden und der Boltzmannkonstante ergibt sich der Wert für die Aktivierungsenergie $E_A=712 \text{ meV}$. Vergleichswerte in der Literatur sind rar: Schuller *et al.* ermittelten Aktivierungsenergien von 300 bis 350 meV für Polymersolarzellen mit MDMO-PPV und PCBM als aktive Materialien, gealtert in Glas-Glas-Verkapselung [154]. Conings *et al.* untersuchten das gleiche Materialsystem und fanden einen Wert von 850 meV bei Alterung ohne kontinuierliche Beleuchtung in Sauerstoff [120]. Wie bereits von Schuller *et al.* vermutet, zeigen Conings *et al.*, dass die morphologische Instabilität der Polymere verantwortlich für die temperaturinduzierte Degradation ist. Schließlich zeigen Rusu *et al.* anhand von Alterungsmessungen von einfachen CuPc:C₆₀-Solarzellen zwischen ITO und Aluminium an Luft, dass ein Unterschied der Aktivierungsenergie zwischen der Degradation im Dunklen ($E_A=0,70 \text{ eV}$) und unter Beleuchtung ($E_A=0,60 \text{ eV}$) besteht [163]. Als Degradationsursache wurde die Bildung tiefer Fallenzustände in C₆₀ durch das Eindringen von Sauerstoff identifiziert. Wie aus diesen Resultaten ersichtlich wird, gibt die Aktivierungsenergie lediglich Auskunft über die Beschleunigung der Reaktion mit der Temperatur; jedoch nicht darüber, wie wahrscheinlich die Reaktion ist oder wie schnell die Degradation stattfindet. Sie ist damit wesentlicher Parameter für die Durchführung thermisch beschleunigter Degradationsuntersuchungen.

Neben den Daten für die Solarzellen, die mit 500 mW cm⁻² beleuchtet wurden, findet sich in Abbildung 5.1.3 auch der ermittelte Wert für SZ I-4 Pixel 4, gealtert bei 75°C und 92 mW cm⁻². Unter der Annahme,

Temperatur	Intensität	500 mW cm ⁻²	100 mW cm ⁻²
	Lebensdauer T ₅₀ / h		
45°C		7487	<i>62007</i>
55°C		3105	<i>27722</i>
65°C		1414	<i>13160</i>
75°C		813	6550

Tabelle 5.2: Lebensdauern der bei 100 mW cm⁻² und 500 mW cm⁻² gealterten Solarzellen. Kursive Werte sind wie im Text beschrieben aus der Aktivierungsenergie und dem Wert für 75°C und 100 mW cm⁻² extrapoliert.

dass aufgrund des gleichen, zugrundeliegenden Degradationsprozesses die selbe Aktivierungsenergie wie bei ca. 500 mW cm⁻² für die Beschleunigung der Degradation notwendig ist, kann man eine Gerade mit identischem Anstieg $\left(\frac{E_A}{k_B}\right)$ durch diesen Punkt legen und die Lebensdauern für niedrigere Temperaturen bei vergleichbarer Beleuchtung extrapolieren. Diese, zusammen mit den gemessenen Werten für 500 mW cm⁻², sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst und verdeutlichen, warum einige Messungen noch keine Alterungseffekte zeigen. Lebensdauern bis 62.000 h bei Beleuchtung einer vollen Sonne und 45°C wurden berechnet, für niedrigere Beleuchtungsintensitäten verlängern sich diese entsprechend.

Als Faustregeln kann man aus diesen Daten eine Beschleunigung der Alterung um einen Faktor zwei für jeweils 10 K Temperaturerhöhung sowie einen Faktor acht bis neun bei einer Verfünffachung der Lichtintensität ableiten. Der Effekt der Beleuchtungsintensität wird im kommenden Abschnitt detaillierter untersucht. Will man Lebensdauerdaten für die in Mitteleuropa durchaus typischen Bedingungen von 100 mW cm⁻² und 45°C erlangen, ist es demnach möglich, die Messung um eine Faktor von fast 80 zu beschleunigen, wenn man eine beschleunigte Alterungsmessung bei 500 mW cm⁻² und 75°C durchführt.

5.1.2 Beleuchtungsintensität und -spektrum

Bereits im Abschnitt 5.1.1 wurde deutlich, dass die Beleuchtungsintensität ein wesentlicher Faktor ist, um die Alterung verkapselter Solarzellen zu beschleunigen. In diesem Abschnitt soll dieser Effekt detaillierter untersucht werden. Zuerst wird eine Solarzelle diskutiert, die mit Weißlichtleuchtdioden beleuchtet wurde, anschließend werden verschiedene monochromatische Beleuchtungen verglichen.

5.1.2.1 Weiße Beleuchtung

In diesem Abschnitt wird eine Solarzelle verwendet, die eine geringe Variation des zuvor verwendeten Aufbaus darstellt: Anstelle von MeO-TPD als HTL wird PV-TPD¹ genutzt. Des weiteren wurde in dieser Zelle die 5 nm dicke Schicht ZnPc zwischen HTL und Mischschicht nicht verwendet. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, ist PV-TPD im Vergleich zu MeO-TPD ähnlich stabil [164]. Zudem erfolgt die Zusammenstellung der Daten nur innerhalb der vier Pixel, so dass selbst bei abweichenden Degradationsphänomenen ein Vergleich mit anderen Solarzellen nicht notwendig ist.

¹N,N'-Di(4-(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-phenyl)-N,N'-di(4-methylphenylphenyl)benzidine

Pixel	Erstcharakterisierung				Start der Alterungsmessung				
	J _{SC}	U _{OC}	FF	η	Intensität	J _{SC}	U _{OC}	FF	η
	mA cm ⁻²	V	%	%	mW cm ⁻²	mA cm ⁻²	V	%	%
Px1	7,1	0,56	53,6	2,2	658	50,2	0,49	41,1	1,5
Px2	7,2	0,56	53,6	2,2	163	12,5	0,44	55,1	1,9
Px3	7,2	0,56	52,5	2,2	171	13,1	0,44	53,1	1,8
Px4	7,2	0,56	53,5	2,2	870	67,3	0,50	32,9	1,2

Tabelle 5.3: Übersicht über die Bedingungen für die Alterungsuntersuchungen zur Bestimmung des Effektes der Intensität weißen Lichtes. Für die Erstcharakterisierung wurde unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,80 eine Intensität von 100 mW cm⁻² eingestellt.

Die untersuchte Solarzelle wurde in einer Lebensdauerbox gealtert, die speziell für die Einstrahlung erhöhter Intensitäten konstruiert wurde (siehe Abschnitt 4.4.4). Für die Untersuchungen wurden Leuchtdioden vom Typ LUXEON LXX2-PWC4-0220 mit einem kaltweißen Spektrum und kontinuierlicher Emission von 400 bis 700 nm verwendet. Durch diese Hochleistungsleuchtdioden sowie die im Aufbau integrierten Linsen zur Fokussierung können Beleuchtungsintensitäten in der Größenordnung von 1000 mW cm⁻² erreicht werden. In diesem Experiment erreichte Intensitäten betragen 870, 658, 171 und 163 mW cm⁻². Übersicht über die initialen Leistungsdaten der Solarzellen sowie die Startwerte der Alterung gibt Tabelle 5.3.

Den starken Effekt der Kombination von sehr hoher Temperatur und teilweise sehr intensiver Einstrahlung sieht man in der Zusammenfassung der Alterungsdaten in Abbildung 5.1.4 Während T₈₀ für 870 mW cm⁻² 330 h beträgt, steigt die Lebensdauer auf 602 h bei 658 mW cm⁻². Die vergleichbar beleuchteten Pixel 2 und 3 zeigen Lebensdauern von 1915 h und 1575 h, was eine unerwartet große Abweichung darstellt. Diese ist vermutlich das Resultat einer Inhomogenität der Leuchtdichte über der aktiven Fläche einer der beiden Pixel ist. In diesem Fall wird T₈₀ als Kenngröße verwendet, da zwei der vier Kurven T₅₀ innerhalb der Messzeit nicht erreichten und eine weitere Extrapolation an dieser Stelle unnötige Fehler einführen könnte.

Ebenso wie im vorangegangenen Abschnitt sind es hier wieder primär der Füllfaktor und sekundär der Kurzschlussstrom, die die Abnahme der Effizienz dominieren. Da der Startwert des Füllfaktors für die beiden stark beleuchteten Zellen aufgrund der hohen Intensität mit 33% und 41% (siehe Tabelle 5.3) schon relativ gering ist, ist die relative Abnahme nicht besonders ausgeprägt. Absolut erreichen diese beiden Solarzellen nach knapp 2500 h Füllfaktoren von circa 22%. Für die mit 870 mW cm⁻² beleuchtete Solarzelle beträgt die Abnahme von J_{SC} knapp 50%, für die mit 653 mW cm⁻² circa 70%. Die weniger stark beleuchteten Pixel, die mit mehr als dem eineinhalbfachen der Sonnenintensität immer noch beschleunigter Alterung ausgesetzt sind, verlieren sowohl im Kurzschlussstrom als auch im Füllfaktor jeweils circa 15% der Startwerte. Die Leerlaufspannung zeigt in drei von vier Fällen eine kontinuierliche, aber sehr langsame Abnahme (man beachte die Skalierung der y-Achse) um knapp 2%.

Betrachtet man nun die Beschleunigung, die die Alterung durch Erhöhung der Intensität widerfährt, hilft

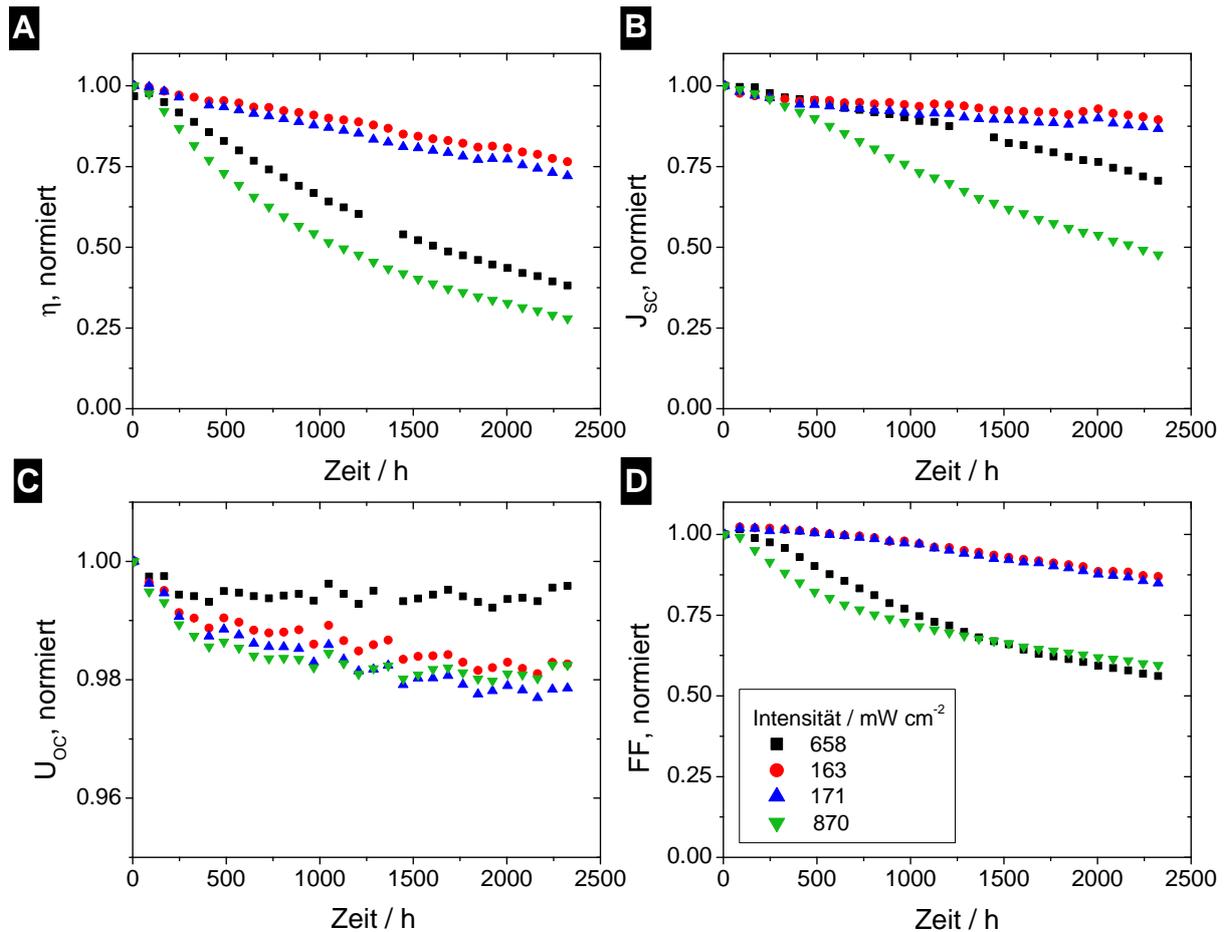


Abbildung 5.1.4: Übersicht über die Alterung von Effizienz (A), Kurzschlussstromdichte (B), Leerlaufspannung (C) und Füllfaktor (D) für verschieden stark beleuchtete Solarzellen bei 90°C und weißen LEDs.

ein Blick auf die Lebensdauer T_{80} in Abhängigkeit der Intensität, wie sie in Abbildung 5.1.5 dargestellt ist. Zwischen dem blauen, schwarzen und grünen Datenpunkten ist ein linearer Zusammenhang denkbar, der rote bei niedrigster Beleuchtungsintensität weicht davon ab. Um nun eine Größe zu finden, die den Degradationsgrad einer Probe bei definierter Intensität beschreibt, ist es wichtig, zu klären, an welcher Stelle des photovoltaischen Prozesses die Degradation passiert. Eine vor allem von Polymeren bekannte Möglichkeiten der Alterung unter Einfluss von Licht ist das sogenannte „Photobleaching“, das heißt Verblässen des Materials, verursacht durch ein reduziertes Absorptionsvermögen [77]. Absorptionsmessungen an den hier gealterten Solarzellen in Reflektionsgeometrie zeigten jedoch keine Veränderung zur Messung vor der Alterung, so dass eine Degradation der Absorptionseffizienz η_A (vergleiche Formel 2.4.2) an dieser Stelle ausgeschlossen werden kann.

Zur weiteren Beschreibung der Degradation werden nun zwei Größen eingeführt: Zum einen eine Energiedosis beziehungsweise -flächendichte E , die sich aus dem Produkt von Beleuchtungsintensität und Zeit berechnet:

$$E = I \cdot t \quad (5.1.1)$$

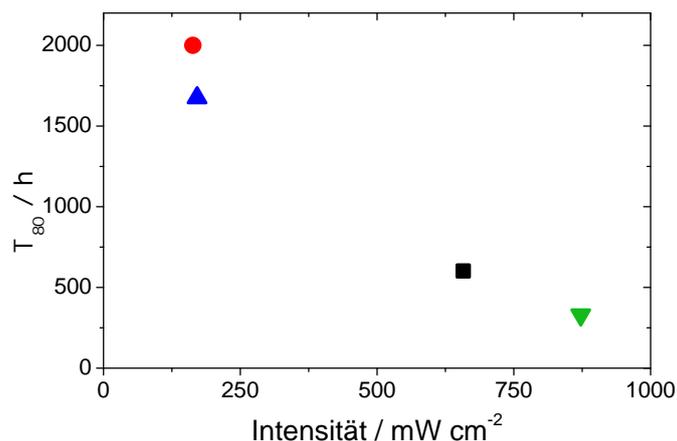


Abbildung 5.1.5: Lebensdauer als Funktion der Beleuchtungsintensität

Im Falle einer nicht konstanten Intensität müsste man eine Integralform dieser Formel verwenden. Als zweite Größe kann die aus der Solarzelle extrahierte Ladung Q verwendet werden:

$$Q = \int J dt \quad (5.1.2)$$

Für die Integration wird im folgenden der am leichtesten zugängliche Parameter, J_{SC} genutzt. Die Abbildung 5.1.6 zeigt die neue Darstellung der zuvor bereits als Funktion der Zeit (Abbildung 5.1.4) gezeigten Effizienzwerte, nun über E beziehungsweise Q aufgetragen.

Verglichen mit der Darstellung der Effizienz über der Zeit in Abbildung 5.1.4 sieht man nun deutlich für beide Varianten, dass der Verlauf aller Kurven, sowohl der stärker als auch der schwächer beleuchteten Solarzellen, identisch ist. Für die Darstellung der Energiedosis ist die Übereinstimmung etwas besser. Beide Größen könne in guter Näherung dazu verwendet werden, um aus Lebensdauerermessungen mit erhöhter Intensität Rückschlüsse auf andere Intensitäten zu ziehen.

Die Energiedosis entspricht der Anzahl eingestrahelter Photonen. Bleibt die Absorptionseffizienz konstant, ist die Energiedosis auch proportional zur Anzahl exzitonerischer Anregungen. Zwischen der Anregung der Exzitonen liegen (siehe Formel 2.4.2 auf Seite 23) noch der Transport der Exzitonen zur trennenden Grenzschicht sowie deren Separation. Die Wahl der extrahierten Ladung zu Beschreibung der Degradation kann verwendet werden, wenn die Effizienzen beider Prozesse konstant bleiben und die Degradation durch die Ladungsträger oder deren Transport geschieht. Für das Erreichen von T_{80} sind auf der Energiedosis-Skala 9,7 bis 13,5 $GJ m^{-2}$, für T_{50} 34,8 bis 38,8 $GJ m^{-2}$ notwendig. Betrachtet man die extrahierte Ladung, so benötigt es 0,68 bis 0,99 $GC m^{-2}$ bis T_{80} erreicht, beziehungsweise 2,31 bis 2,70 $GC m^{-2}$ bis 50% der Effizienz degradiert sind. Vorteil bei der Nutzung der extrahierten Ladung ist, dass diese den Mismatch-Faktor der Lichtquelle mit dem Anregungsspektrum der Solarzelle und der Referenzzelle zur Bestimmung der Intensität mit einbezieht. Bei Nutzung der Energiedosis ist der Fall denkbar und auch plausibel, dass Photonen mitberücksichtigt werden, die in der Solarzelle nicht absor-

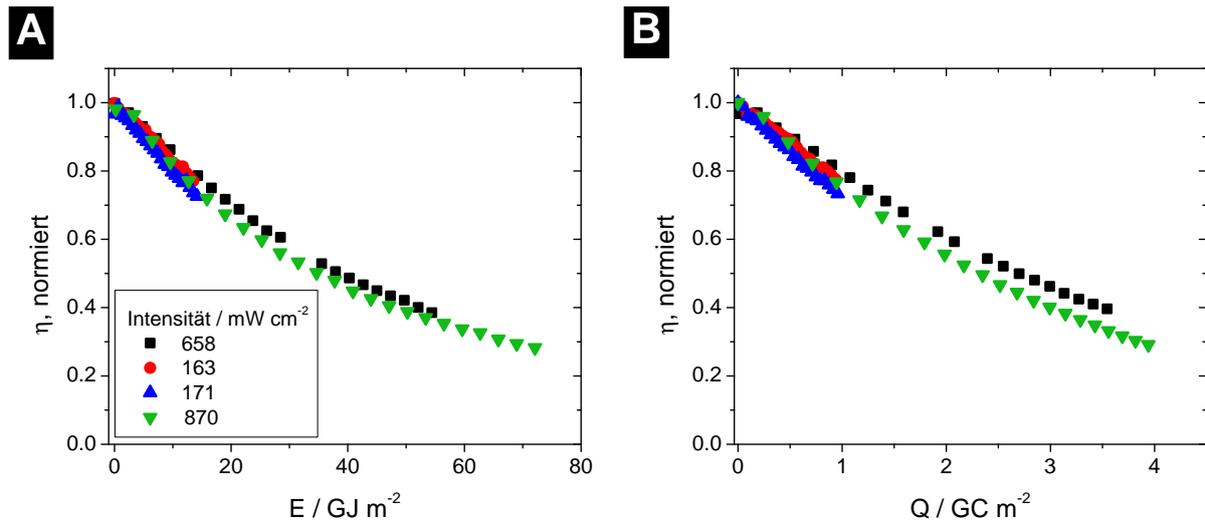


Abbildung 5.1.6: Alterung der vier Solarzellen bei verschiedenen Intensitäten, dargestellt als Funktion der eingestrahlten Energiedichte (A) beziehungsweise der extrahierten Ladungsträgerdichte Q (B). Die Länge der Kurven ist proportional zur eingestrahlten Intensität.

biert werden. Dagegen werden bei Verwendung der Ladungsträgerdichte nur Photonen berücksichtigt, die auch zu Exzitonen und Ladungsträgern führen.

Vergleichbares Verhalten haben Parker *et al.* für OLEDs mit Polymermaterialien gefunden [165]. Die Leuchtdioden, die bei unterschiedlichen Leuchtdichten gealtert wurden, wiesen zeitlich verschobene Degradationskurven auf. Nach Berechnung der (injizierten) Ladungsträger waren bei allen OLEDs 50 MC m^{-2} notwendig, um die Leuchtdiode auf 50% ihrer initialen Leuchtdichte zu degradieren. Durch die Untersuchung von sogenannten „single carrier devices“ (engl., in etwa: Einzelladungsträgerbauelemente, also Bauelemente, die entweder nur Löcher oder nur Elektronen für den Ladungstransport bereitstellen) wurde herausgefunden, dass eine Verschlechterung der Elektronenleitfähigkeit die Alterung dominierte. Über die Anzahl der injizierten Ladungsträger konnte zusätzlich berechnet werden, dass während der Lebensdauer der OLED 10^{10} Elektronen pro Einheitszelle das Polymer passieren, das heißt jede Einheitszelle durchlief während dieser Zeit ebenso viele Reduktions-Oxidations-Zyklen.

Damit ist gezeigt, dass die Erhöhung der Intensität zur Beschleunigung der Degradationsmessung führt. Die Beschleunigung lässt sich über die eingestrahlte Energiedosis beziehungsweise die extrahierte Ladungsträgerdichte Q beschreiben. Für das Durchführen intensitätsbeschleunigter Messungen sind aber folgende Punkte zu beachten:

- Die Degradation muss *lichtinduziert* und durch die Einstrahlung dominiert sein. Spielen andere Faktoren, wie vor allem die Anwesenheit von Luft (speziell natürlich Wasser und Sauerstoff) eine Rolle, so ist es möglich, dass zum Beispiel die Zeit, der die Solarzelle Luft ausgesetzt ist, ebenso für den Degradationsgrad wichtig ist, wie die Intensität und damit die Energiedichte beziehungsweise extrahierte Ladung. Ideal ist es daher, mit einer möglichst stabilen Verkapselung zu arbeiten oder das Experiment in einer Inertumgebung, wie einer Glovebox, durchzuführen.
- Die *Temperatur* der verschieden stark beleuchteten Solarzellen, beziehungsweise der beschleunigten Messungen, ist ebenfalls ein wichtiger Faktor.

nigt gealterten Solarzelle im Vergleich zur Referenzbedingung sollte unbedingt identisch sein. Der Effekt der Temperatur wurde im vorangegangenen Kapitel ausführlich diskutiert und es wurde gezeigt, dass auch geringe Schwankungen zur Be- oder Entschleunigung der Alterungsmessung führen können. Daher ist auf eine stabile Temperatursteuerung während der beschleunigten Alterungsmessung zu achten. Ist es nicht möglich, die Temperatur wie gewünscht zu kontrollieren, wäre als Alternative denkbar, die Aktivierungsenergie der thermisch beschleunigten Reaktion über die Alterungsmessung in einer Temperaturserie hinreichend genau zu bestimmen, um daraus aus Daten für erhöhte Temperatur und Intensität die Lebensdauer unter den Referenzbedingungen zu berechnen.

5.1.2.2 Anzahl der Molekülanregungen

Aus der eben ermittelten extrahierten Ladung lässt sich berechnen, wie viele Anregungen pro Molekül notwendig sind, um die beobachtete Degradation hervor zu rufen. Als erster Vergleichswert dient der bereits genannte Wert von 10^{10} Elektronen pro Einheitszelle des Polymers von Parker *et al.* bis zum Erreichen von T_{50} [165]. Ein anderer Wert, publiziert von Meerheim *et al.*, wurde für extrem langlebige, rote organische Leuchtdioden mit kleinen Molekülen extrapoliert [129]. Die abgeschätzte Lebensdauer betrug circa 1.000.000 h, begrenzt durch die Reduktion der Emmissionszentren in der Emitterschicht bestehend aus NPD: Ir(piq)3/BAIq. Durch die Degradation der aktiven Schicht ist diese direkt mit der Anzahl der optischen Anregungen der Materialien verknüpft. Bis zum Erreichen von T_{50} errechneten Meerheim *et al.* $2,4 \cdot 10^{11}$ Photoanregungen pro Molekül. Dieser Wert liegt eine Größenordnung über dem Wert von Parker *et al.*, was durch die höhere Stabilität der Leuchtdiode erklärt wird.

Für die Berechnung der Anregungen pro Molekül ist es wesentlich zu wissen, in welcher Schicht des Bauelementes die Degradation statt findet. Wie bereits in Kapitel 4.5 gezeigt wurde, lässt sich die Degradation verhindern oder zumindest stark verlangsamen, wenn das Lochtransportmaterial MeO-TPD durch BF-DPB ersetzt wird. Dies führt direkt zu der Schlussfolgerung, dass die Degradation im hier verwendeten HTM MeO-TPD statt findet. Näheres zum genauen Degradationspfad wird in Abschnitt 5.1.4 ausgeführt.

Aus der im vorigen Abschnitt gezeigten Spanne der Ladungsdichte bei T_{50} wird ein Mittelwert von $2,5 \text{ GC m}^{-2}$ übernommen. Mit der molaren Massen von MeO-TPD ($M_{\text{MeO-TPD}} = 608,725 \text{ g mol}^{-1}$), der Schichtdicke von 30 nm, der am IAPP durch Profilometermessungen ermittelten Dichte ($\rho_{\text{MeO-TPD}} = 1,46 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}$) und den Naturkonstanten Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) sowie Elementarladung ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) lässt sich die Berechnung der Anregungen pro Molekül ausführen:

$$m_{\text{MeO-TPD}} = \rho_{\text{MeO-TPD}} \cdot V_{\text{MeO-TPD}} = 1,463 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3} \cdot 30 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 1 \text{ m}^2 = 44 \text{ mg}$$

$$N_{\text{MeO-TPD}} = \frac{m_{\text{MeO-TPD}} \cdot N_A}{M_{\text{MeO-TPD}}} = 4,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$$

$$\frac{N_e}{N_{\text{MeO-TPD}}} = \frac{Q/e}{N_{\text{MeO-TPD}}} = 3,5 \cdot 10^8$$

Aus dieser Rechnung ergibt sich damit eine Zahl von etwa $3,5 \cdot 10^8$ elektrischen Anregungen pro MeO-TPD-Molekül. Dieser Wert liegt somit zwei beziehungsweise drei Größenordnungen unter den Werten von Parker *et al.* und Meerheim *et al.* Diese Differenzen sollen im folgenden erklärt werden:

- Der wichtigste Punkt ist: Die OLEDs, speziell die von Meerheim *et al.* gezeigte, wurde über mehrere Jahre und Iterationsschritte auf Langlebigkeit hin optimiert, was schließlich zu einer beeindruckenden Lebensdauer von 1.000.000 h führt. Bei der hier gezeigten Solarzelle ist eher das Gegenteil der Fall: es wurde speziell ein HTM gewählt, um gezielt Degradation herbeizuführen, damit die Beschleunigungsfaktoren auf „sinnvollen“ Zeitskalen untersucht werden können.
- Die rote OLED von Meerheim *et al.* wurde bei einer sehr kleinen Leuchtdichte von 100 cd m^{-2} betrieben. Dies entspricht elektrischen Stromdichten von unter 1 mA cm^{-2} . Organische Solarzellen, die unter einem AM1.5G-Spektrum betrieben werden, erreichen hierbei typische Werte von 10 mA cm^{-2} . Somit ist die die Anregung der Solarzelle somit um mindestens etwa Größenordnungen stärker, als die zum Vergleich betrachtete rote OLED. Zudem sind die durch Sonnenlicht angeregten Exzitonen im Mittel deutlich energiereicher, als es die roten Exzitonen in der OLED.

Der zweite Ansatz, um die Anzahl exzitonischer Anregungen organischer Materialien in Solarzellen zu berechnen, geht von einer Lebensdauer von 20 Jahren aus, wie sie momentan Standard für konventionelle Solarmodule ist. Unter der Annahme, eine 45 nm dicke C_{60} -Schicht sei die einzige photo-aktive Schicht der Solarzelle, kommt man auf eine Zahl von $6,3 \cdot 10^{19}$ Molekülen pro Quadratmeter. Diese Annahme vereinfacht die Vorgänge in der organischen Solarzelle zwar sehr, ist aber für eine Abschätzung der Größenordnung ausreichend. Da C_{60} ein bekanntes und weit verbreitetes Modellmaterial für organische Solarzellen ist und andere Materialien ähnliche Absorptionsraten und Dichten haben, ist die Reduzierung der Rechnung auf dieses Material sinnvoll. Weiterhin wird ein AM1.5G-Spektrum angenommen und der Wellenlängenbereich auf 300 nm (4,1 eV) bis 900 nm (1,4 eV) eingeschränkt. Nach der Datenbank des „Joint Research Centre of the European Commission“ wird in Dresden im Mittel eine Leistungsdichte von $1130 \text{ kWh m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ bei einer optimalen Neigung von 36° gegenüber dem Horizont eingestrahlt [166]. Dieser Wert ist im europäischen Vergleich ein Wert im mittleren Bereich. Interpretiert man diese Einstrahlung in Sonnenstunden (bei voller Einstrahlung von 1000 W m^{-2}), ergibt das 1130 h volles Sonnenlicht pro Jahr. Aus einer Auswertung des AM1.5G-Spektrums ergibt sich ein Photonenfluss von $2,1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für den oben genannten Wellenlängenbereich [167]. Zusammen mit der Anzahl der Sonnenstunden beträgt die Anzahl der optischen Anregungen für den Standort Dresden im Bereich 300 bis 900 nm etwa $8,5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. In 20 Jahren summieren sich $1,7 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-2}$. Mit $6,3 \cdot 10^{19}$ C_{60} -Molekülen pro Quadratmeter, und der Annahme, jedes Photon wird in diesem Material absorbiert, erfährt jedes Molekül im Durchschnitt $2,6 \cdot 10^7$ exzitonische Anregungen. Auch dieser Wert ist deutlich unter den oben genannten, von Meerheim *et al.* beziehungsweise Parker *et al.* publizierten Werten von über 10^{10} Anregungen pro Molekül, ist jedoch auch kleiner als der in der ersten Rechnung ermittelte Wert, dem experimentellen Daten organischer Solarzellen unter weißer LED-Beleuchtung zugrunde liegen. Das zeigt, dass es möglich ist, mit organischen Materialien Solarzellen zu bauen, die, bezogen auf die Anzahl der optischen Anregungen, 20 Jahre Lebensdauer in Mitteleuropa erreichen können.

In diesen Betrachtungen sind, ebenso wie in den beiden Referenzpublikationen zu OLEDs, alle zusätzlich möglichen Degradationseffekte wie zum Beispiel durch Wasser oder Sauerstoff oder thermische Zyklen, wie sie in Aufdachanwendungen vorhanden wären, vernachlässigt. Das heißt, die Schädigung der Solarzellen durch solche Faktoren muss ausgeschlossen werden, um eine so hohe Anzahl optischer Anregungen pro Molekül zu erreichen. Prozesse in Anwesenheit von Atmosphäregasen können zum einen durch eine sehr gute Verkapselung, zum anderen durch die Desensibilisierung des Solarzellenaufbaus gegenüber diesen, eliminiert werden.

5.1.2.3 Monochromatische Beleuchtung

In Abschnitt 5.1.2.1 wurde der Effekt der Intensität weißen Lichtes auf die Degradationskinetik untersucht. Im folgenden Teil soll dieses Verhalten für monochromatisch beleuchtete Solarzellen studiert werden. Diese Untersuchung soll zusätzlich heraus zu finden, ob Photonen mit beliebigen Energien die Degradation der Solarzellen hervorrufen oder ob nur bestimmte Photonenenergien verantwortlich sind.

Dafür werden im Folgenden Lebensdauerdaten von verkapselten Solarzellen vom Typ SZ I mit MeO-TPD bei 50°C gezeigt. Diese wurden mit vier verschiedenen, monochromatischen Leuchtdioden beleuchtet. Details über deren Wellenlängen und Bezeichnungen finden sich in Tabelle 5.4.

Die Messung für 470 und 670 nm wurde durchgeführt, indem je eine Leuchtdiode auf die zwei Plätze des Leuchtdiodenträgers der Lebensdauerboxen montiert wurde. Dadurch ist es möglich, von einem Substrat mit vier Pixeln je zwei mit einer Farbe zu beleuchten. „Kreuzbeleuchtung“ der Solarzellen durch eine LED der jeweils anderen Farbe kann vernachlässigt werden, da die LEDs durch die Optik stark fokussiert werden. Vorteil dieses kombinierten Aufbaus ist, dass die Vergleichbarkeit sehr gut ist, da die vier Pixel untereinander hinsichtlich der Schichtdicken sehr ähnlich sind und die Temperaturvariation als vernachlässigbar betrachtet werden kann. Die Lebensdauerdaten der so durchgeführten Messung zeigt Abbildung 5.1.7.

Im linken Teil, Unterabbildung A, sind die Effizienzen der vier Solarzellen als Funktion der Zeit dargestellt. Bereits hier erkennt man deutlich den Unterschied zwischen blauer Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 470 nm und roter mit 670 nm. Während die rot beleuchteten Solarzellen nach anfänglicher Verbesserung keine Degradation zeigen, sind bei den beiden blau beleuchteten Verluste erkennbar, die

Typ	Wellenlänge	spektrale Halbwertsbreite	Farbe
LED365-66-60-110	365 nm	17 nm	UV
LED430-66-60-110	430 nm	17 nm	tiefblau
Luxeon LXX2-PB14-P00	470 nm	25 nm	blau
Luxeon LXX2-PH12-S00	670 nm	20 nm	rot

Tabelle 5.4: Übersicht über die Bezeichnungen und Wellenlängen sowie die spektralen Halbwertsbreiten der monochromatischen Leuchtdioden. Die Farbe dient lediglich als Bezeichnung zur Beschreibung der Leuchtdioden im Text.

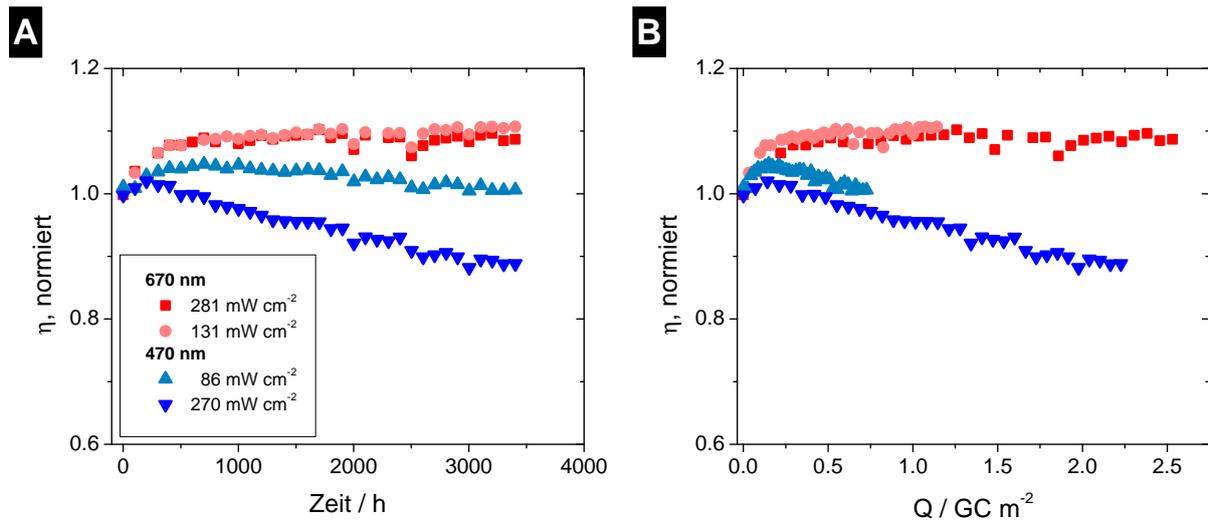


Abbildung 5.1.7: Verhalten der Effizienz mit der Zeit (A) beziehungsweise der extrahierten Ladungsdichte (B) für je zwei unterschiedlich stark beleuchtete Solarzellen von Typ SZ I bei Beleuchtung mit blauem und rotem Licht. Die Datenpunkte sind jeweils in die Farbe der Beleuchtung eingefärbt; die Stärke der Farbe ist umso stärker, je intensiver die Beleuchtung ist.

zudem intensitätsabhängig sind. Bei Darstellung als Funktion der extrahierten Ladungsdichte, wie in Abbildung 5.1.7B gezeigt, ist der Anstieg der beiden blau beleuchteten Pixel gleich.

Die anfängliche Verbesserung der verschieden stark blau beleuchteten Solarzellen ist unterschiedlich: Die schwächer beleuchtete Zelle (86 mW cm^{-2}) wird um circa 5% der Anfangseffizienz besser, die stärker beleuchtete hingegen nur etwa 3%. Bei beiden ist diese Verbesserung maßgeblich durch eine Zunahme der Leerlaufspannung bedingt, die bei stärkerer Beleuchtung lediglich durch eine Abnahme des Kurzschlussstromes überlagert wird. Dieser ist auch für den Großteil der gesamten Degradation verantwortlich. Lediglich bei der stärker blau beleuchteten Solarzelle lässt sich bereits ein leicht negativer Trend des Füllfaktors erkennen, der in einer Abnahme um circa 0,5 Prozentpunkte in den letzten 3000 h der Messung resultiert. Die Beschleunigung der Degradation ist somit für blaue Beleuchtung möglich. Ebenso wie bei Weißlichtbeleuchtung führt auch hier die Darstellung über eingestrahelter Energiedichte und jene über der extrahierten Ladungsträgerdichte zu einem vergleichbaren Ergebnis.

Im nächsten Experiment werden je vier Solarzellen bei höherenergetischer, tiefblauer beziehungsweise ultravioletter Beleuchtung ausgesetzt. Die Alterungsdaten für ein Substrat mit vier Solarzellen, beleuchtet mit einer Peakwellenlänge von 430 nm zeigt Abbildung 5.1.8. Die Lichtintensität variiert bei dieser Messung nur leicht, da die Beleuchtung durch lediglich eine LED realisiert ist. Trotzdem sind Unterschiede im Degradationsverhalten nach circa 2000 h erkennbar: Wie bereits zuvor ist auch hier eine stärkere Degradation für intensiver beleuchtete Solarzellen erkennbar. Für 128 mW cm^{-2} ist ein Verlust von knapp 15% der Anfangseffizienz erkennbar, während bei 74 mW cm^{-2} eine Abnahme von etwas mehr als 5% auftritt. Betrachtet man sich die Darstellung über der extrahierten Ladungsträgerdichte, so ist eine Kongruenz aller vier Datensätze ersichtlich. Damit lassen sich auch hier beschleunigte Alterungsmessungen bei monochromatischer Beleuchtung gut über die Anzahl extrahierter Ladungsträger, oder auch über die

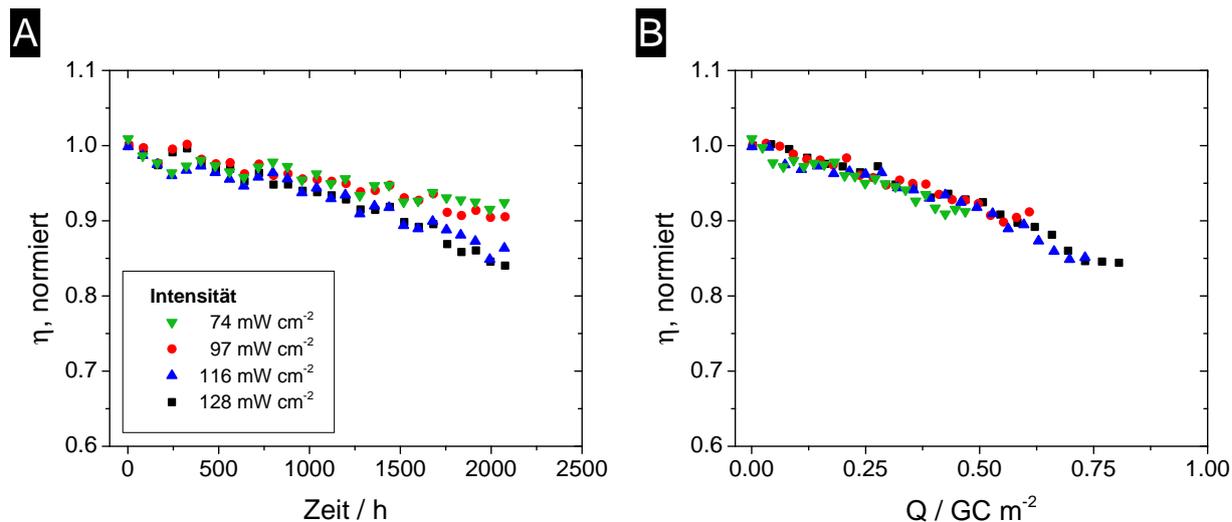


Abbildung 5.1.8: Verhalten der Effizienz mit der Zeit (A) beziehungsweise der extrahierten Ladungsdichte (B) für je zwei unterschiedlich stark beleuchtete Solarzellen von Typ SZ I bei Beleuchtung mit 430 nm

eingestrahlte Energiedosis erklären. Im Vergleich zur vorigen Messung, bei der eine Degradation bei 470 nm beobachtet wurde, ist hier die benötigte Anzahl extrahierter Ladungsträger kleiner, um einen gleichen Grad der Degradation zu erreichen. Für blaue Beleuchtung (470 nm) kommt man bei linearer Extrapolation der Daten ab $0,5 \text{ GC m}^{-2}$ auf eine Ladung von circa $3,3 \text{ GC m}^{-2}$ bei Erreichen von T_{80} . Bei tiefblauer Beleuchtung (430 nm) werden nur noch knapp $1,0 \text{ GC m}^{-2}$ benötigt, für die Weißlichtbeleuchtung in Abschnitt 5.1.2.1 waren es im Mittel $0,8 \text{ GC m}^{-2}$.

Im Falle ultravioletter Strahlung sieht man in Abbildung 5.1.9A, dass die Degradation deutlich schneller voranschreitet: Bei Ende der Messung nach circa 2100 h ist die Effizienz der beiden stärker beleuchteten Solarzellen nur noch ein Zehntel vom Startwert, während die beiden schwächer beleuchteten Solarzellen knapp 40% verloren haben. In Abbildung 5.1.9B ist zusätzlich ersichtlich, dass eine um knapp zwei Größenordnung kleiner Ladungsdichte für das Erreichen von T_{80} extrahiert wird. Betrachtet man die vergleichsweise niedrigen Intensitäten, die durch die geringe Leistung und Effizienz der UV-LED auf die Solarzellen eingestrahlt werden, so ist diese schnelle Degradation beachtenswert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei 365 nm primär nicht die Solarzelle, sondern zuerst der Verkapselungskleber, der die Glas-Glas-Verkapselung versiegelt, altert. Laut Datenblatt des Klebers benötigt dieser bei einer Wellenlänge von 365 nm eine Energiedosis von 12 J, um zu härten. Da dieser Energiemenge bereits nach der Prozessierung eingestrahlt wird, hat eine weitere Einstrahlung in der Regel negative Konsequenzen für die Eigenschaften der Verkapselung. Typisches Verhalten bei einer zu hohen Dosis der härtenden Strahlung ist das brüchig werden des Klebers, einhergehend mit Eintrittspfaden für Atmosphärgasen und einer sekundären Degradation der Solarzellen.

Das daraus resultierende Verhalten ist in Abbildung 5.1.10 dargestellt: In Unterabbildung A auf der linken Seite ist die Entwicklung der Strom-Spannungs-Kennlinien mit der Zeit abgebildet. Die Auswertung der charakteristischen Parameter über der Zeit erfolgt in Unterabbildung B. Zuerst soll die bisher nicht

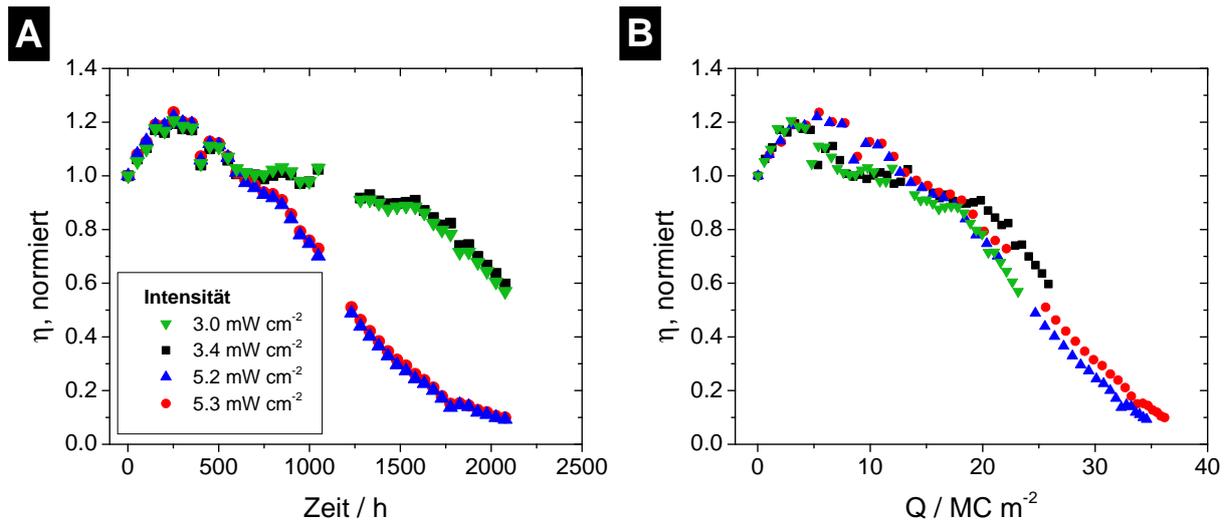


Abbildung 5.1.9: Verhalten der Effizienz mit der Zeit (A) beziehungsweise der extrahierten Ladungsdichte (B) für je zwei unterschiedlich stark beleuchtete Solarzellen von Typ SZ I bei Beleuchtung mit 365 nm

angesprochene Verbesserung der Effizienz innerhalb der ersten 250 h der Messung diskutiert werden: Diese tritt für alle vier unterschiedlich stark beleuchteten Solarzellen auf (siehe Abbildung 5.1.9), und ist eindeutig nicht durch die eingestrahlte Energiedosis oder extrahierte Ladungsträgerdichte bedingt. Das Maximum wird für alle vier Proben auf der Zeitskala nach circa 250 h erreicht. Hervorgerufen wird die Effizienzverbesserung durch einen Anstieg des Kurzschlussstromes, am besten erkennbar in Abbildung 5.1.10B. Offensichtlich wird durch die höherenergetische Strahlung, eventuell in Kombination mit der erhöhten Temperatur von 50°C, eine Verbesserung in der aktiven Schicht hervorgerufen. Dies könnte eine Absättigung von Rekombinationszentren oder Fallenzuständen sein, hervorgerufen durch Zerstörung von Molekülfragmenten, die als Verunreinigung auch nach der Prozessierung im Vakuum in der Schicht vorhanden sind.² Möglich ist auch eine Änderung der Morphologie der Mischschicht. Der tatsächliche Prozess, der zur Verbesserung der Effizienz innerhalb der ersten 250 h führt, kann an dieser Stelle nicht identifiziert werden. Interessant ist, dass diese Verbesserung in den folgende 250 bis 300 h nach Erreichen des Maximum wieder verloren geht und der Kurzschlussstrom ein Plateau minimal über dem Anfangswert erreicht. Die eigentliche Degradation setzt erst später ein, so dass diesem Verlust ein anderer Prozess zugrunde liegt. Die Lücke in den Messdaten zeigt einen Ausfall der Datenerfassung an. Durch die autonome Regelung von Temperatur und LED-Strom der Messboxen sind die Alterungsbedingungen auch in der Zeit ohne Kontakt zwischen Datenerfassungssoftware und der Hardware konstant.

Im Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien in Abbildung 5.1.10A sieht man die Entwicklung eines S-Knicks. Dieser führt zu einer Verringerung von Kurzschlussstrom und Füllfaktor. Im Kontext der weiteren Kapitel erinnert dieser S-Knick auch an die zum Beispiel in Kapitel 5.2 gezeigten Kennlinienverläufe und unterstützt damit die These, dass der Verkapselungskleber aufgrund der UV-Strahlung permeabel für

²Die Reduktion der Anzahl kleinerer Molekülfragmente durch UV-Strahlung wurde am Material DCV6T von Ines Rabelo de Moraes am IAPP beobachtet. Zur Detektion wurde LDI-TOF-MS verwendet.

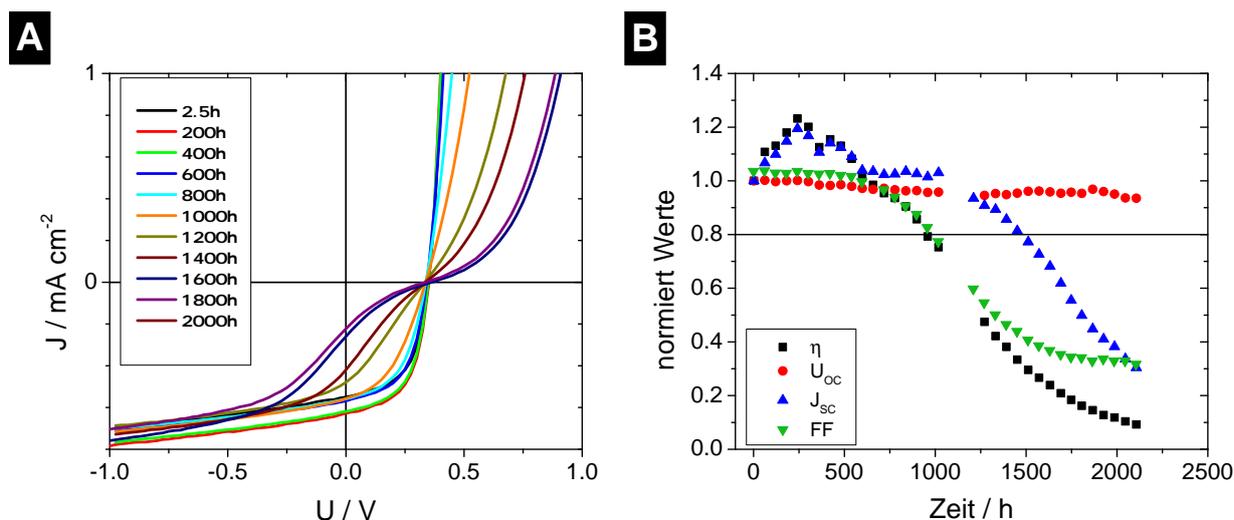


Abbildung 5.1.10: Entwicklung der Strom-Spannungs-Kennlinien (Unterabbildung A) und die daraus abgeleitete Entwicklung der charakteristischen Parameter (B) einer Solarzelle vom Typ SZ I bei Beleuchtung mit 365 nm und einer Intensität von $5,3 \text{ mW cm}^{-2}$

Atmosphärendose wird. Daher bringt die Messung mit einer um 365 nm emittierenden UV-LED zwar Erkenntnisse über die Stabilität der Verkapselung, lässt sich aber nicht mit den bei anderen Wellenlängen gealterten Solarzellen vergleichen.

Zusammenfassung

Die vorangegangenen Abschnitte über die Beschleunigung durch weiße und monochromatische Beleuchtung zeigen für alle degradierenden Solarzellen, dass eine Beschleunigung der Alterungsmessung durch Erhöhung der Beleuchtungsintensität möglich ist. Zusätzlich ist es möglich, Rückschlüsse auf Lebensdauern mit variierender Intensität zu ziehen, wenn man die Energiedosis oder die extrahierte Ladungsträgerdichte zur Beschreibung des Prozesses verwendet. Für die hier untersuchten Solarzellen und die verwendeten Materialien ist es unerheblich, welche der beiden Betrachtungsweisen verwendet wird. Jedoch ist es denkbar, dass bei anderen Degradationsprozessen eine Abweichung erkennbar wird, zum Beispiel wenn die Absorptionseffizienz sinkt. In Abbildung 5.1.11 sind die Spektren aller verwendeten Leuchtdioden in Unterabbildung A sowie die zusammengefassten Alterungsdaten über der Ladungsträgerdichte in Unterabbildung B gezeigt. Interessant ist es, das Spektrum der weißen LED mit den benachbart liegenden einfarbigen LEDs zu vergleichen: Der höherenergetische Peak des weißen Spektrums (in der Abbildung aufgrund des weißen Hintergrunds in schwarz gefärbt) hat sein Maximum bei rund 442 nm, also zwischen denen der blauen und tiefblauen LEDs bei 470 und 430 nm. Die Degradationsrate beziehungsweise die Lebensdauer in Ladungsträgern steigt demnach mit Abnahme der Energie der eingestrahelten Photonen: Während für blaue Beleuchtung bis zum Erreichen von T_{80} etwa $3,0 \text{ GC m}^{-2}$ benötigt werden, sind es für die weiße im Mittel $0,75 \text{ GC m}^{-2}$ und für 430 nm sind nur noch $0,27 \text{ GC m}^{-2}$. Diese Daten stimmen auch mit denen von der Heliatek GmbH stammenden Daten überein, die bei Beleuchtung mit einem Sonnensimulator und Verwendung verschiedener Kantenfilter eine Zunahme der Degradationsrate

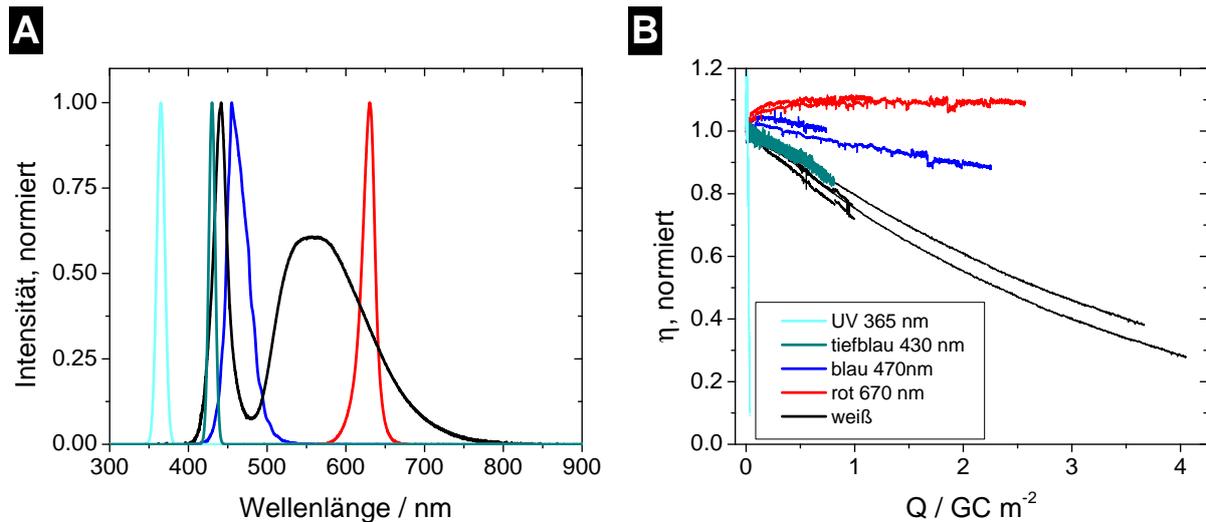


Abbildung 5.1.11: Spektren der verwendeten monochromatischen sowie der weißen Leuchtdioden, gemessen mit einem USB2000 Spektrometer von Ocean Optics (Unterabbildung A); Zusammengefasste Lebensdauerkurven als Darstellung über die extrahierte Ladungsträgerdichte Q (B). Die Farben beider Abbildungen sind aufeinander abgestimmt, so dass die Legende in Unterabbildung B auch für A verwendet werden kann.

mit der Erweiterung des Beleuchtungsspektrums im tiefblauen und nahen UV-Bereich zeigen [15]. Deutlich überproportional steigt die Degradationsgeschwindigkeit für Beleuchtung mit 365 nm, was auf die Degradation der Verkapselung und Kontamination der Solarzelle mit Atmosphärgasen schließen lässt.

Für einige der hier gezeigten Messungen ist innerhalb des Messzeitraumes nur eine geringe Degradation erreicht worden, was trotz langer Messzeiten im Bereich 2000 bis 4000 h wesentlich an der geringen Intensität, vor allem der monochromatischen LEDs sowie der vergleichsweise hohen Stabilität der Solarzellen in Glas-Glas-Verkapselung lag. Deshalb war es in mehreren Fällen notwendig, Lebensdauern und mit diesen korrespondierende Ladungsträgermengen zu extrapolieren, was Ungenauigkeiten mit sich geführt hat. Oftmals ist es schwierig, Messungen über solch lange Zeiträume absolut konstant durchzuführen, da einerseits speziell die UV-LEDs einer Alterung unterworfen sind, andererseits auch bei den Lebensdauerboxen selbst in unregelmäßigen Abständen Verschleißteile, wie zum Beispiel die Gehäuselüfter, ausgetauscht werden müssen.

Für zukünftige Messung wäre es daher wünschenswert, intensivere UV-Lichtquellen zu nutzen, um damit in kürzeren Zeiten signifikante Degradation hervor zu rufen. Auch ein Austausch des Verkapselungsklebers durch einen Kleber mit einer hohen UV-Stabilität wäre sinnvoll.

5.1.3 Elektrische Last

Abhängig vom dominierenden Degradationspfad kann es für Alterungsexperimente wichtig sein, wie die Solarzellen zwischen den UI-Messungen elektrisch verbunden sind. In den vorgeschlagenen Prozeduren für Lebensdauerersts an organischen Solarzellen findet man für die einfacheren Methoden, dass die

		Erstcharakterisierung				Start der Alterungsmessung				
Substrat	Pixel	J _{SC}	U _{OC}	FF	η	Intensität	J _{SC}	U _{OC}	FF	η
		mA cm ⁻²	V	%	%	mW cm ⁻²	mA cm ⁻²	V	%	%
SZ I-4 MPP	Px1	9,2	0,53	53,9	2,6	1745	162,4	0,54	29,9	1,5
	Px4	8,9	0,52	54,1	2,5	996	90,8	0,52	38,5	1,8
SZ I-5 U _{OC}	Px1	9,4	0,53	53,1	2,6	1705	160,4	0,54	28,2	1,4
	Px4	9,1	0,53	53,2	2,6	999	90,4	0,53	36,1	1,7
SZ I-6 I _{SC}	Px1	9,5	0,53	53,5	2,7	1699	161,5	0,51	28,9	1,4
	Px4	9,3	0,53	53,5	2,6	996	94,0	0,48	35,3	1,6

Tabelle 5.5: Übersicht über die Bedingungen für die Alterungsuntersuchungen zur Bestimmung des Effektes verschiedener Lasten während der Alterung. Für die Erstcharakterisierung wurde unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,80 eine Intensität von 100 mW cm⁻² eingestellt.

Alterung der Solarzellen mit offenen Kontakten durchgeführt wird [151]. Dies entspricht in der Strom-Spannungskennlinie dem Punkt der Leerlaufspannung U_{OC} . In weiterführenden Testprotokollen besteht die Option, die elektrische Last passiv, mit einem Widerstand, oder aktiv, mit einem sogenannten MPP-Tracker, so einzustellen, dass die Solarzelle am Punkt maximaler Leistung („Maximum Power Point“, MPP) betrieben wird. Für die Lebensdauerboxen wurde während der Konstruktion ein Standardwiderstand mit 2 kΩ eingebaut, der typische Bauelemente nahe am MPP hält.

Im Folgenden werden Messungen dreier identischer Solarzellen von Typ SZ I verglichen, die mittels Modifikation einer Lebensdauerbox nacheinander im Leerlauf (U_{OC}), Kurzschluss (I_{SC}) und mit dem Lastwiderstand nahe des MPP gealtert wurden. Zur beschleunigten Alterung wurden vergleichsweise hohe Intensitäten von knapp 1000 und 1700 mW cm⁻² eingestrahlt.

Tabelle 5.5 gibt einen Überblick über die Erstcharakterisierung der Solarzellen vor Einbau in den Alterungsaufbau sowie die jeweiligen Kennlinienparameter zum Start der Alterung. Die Reduktion der Leerlaufspannung, im Vergleich mit der Erstcharakterisierung, durch die erhöhte Temperatur von 50°C wird durch eine Zunahme, bedingt durch hohe Ladungsträgerdichten, die aus der sehr intensiven Beleuchtung mit dem 10- beziehungsweise 17-fachen der Sonnenintensität resultieren, nahezu kompensiert. Die Füllfaktoren sinken bei derart hohen Beleuchtungsstärken drastisch, limitiert durch den Serienwiderstand der Solarzellen [35]. Aus der Tabelle wird gut ersichtlich, dass Solarzellen bei gleichen Intensitäten, aber verschiedenen elektrischen Lasten, vergleichbare elektrische Kennwerte zeigen. Weiterhin sei angemerkt, dass die elektrischen Lasten natürlich nur zwischen den Messungen der Strom-Spannungskennlinien an die Solarzellen angelegt werden, so dass die Messungen selbst unabhängig davon sind. Das Messintervall beträgt 2 h, die Dauer einer Kennlinienmessung etwa 30 s, so dass davon auszugehen ist, dass die Kennlinienmessung keinen signifikanten Einfluss auf das Alterungsverhalten hat. Als letzte Anmerkung sei noch erwähnt, dass die Messungen der weiteren zwei Solarzellen pro Substrat hier bewusst nicht gezeigt werden. Da im Aufbau nur zwei LEDs verbaut sind, lässt sich die Intensität nur für zwei Solarzellen auf einen definierten Wert setzen. Die Intensität auf den inneren Solarzellen ist damit ungesteuert und variiert

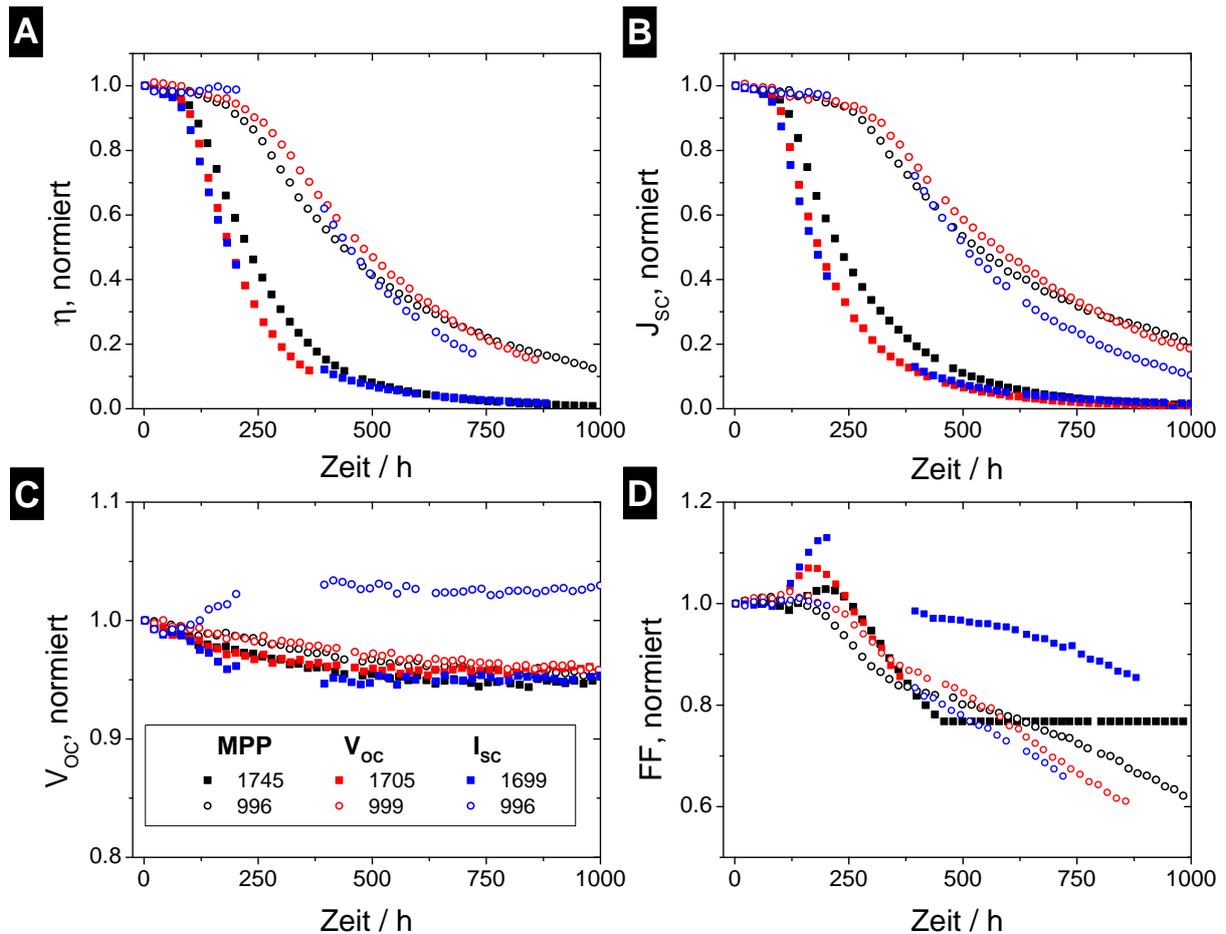


Abbildung 5.1.12: Übersicht über die Alterung von Effizienz (A), Kurzschlussstromdichte (B), Leerlaufspannung (C) und Füllfaktor (D) für Solarzellen mit verschiedenen elektrischen Lasten. Gezeigt werden Daten für $1700\ mW\ cm^{-2}$ (gefüllte Quadrate) und $1000\ mW\ cm^{-2}$ (offene Kreise) bei Lagerung nahe des MPP (in schwarz), an U_{OC} (rot) und I_{SC} (blau). Die Zahlen in der Legende geben die exakten Intensitäten jeder Solarzelle an.

hier stark zwischen den einzelnen Substraten, so dass vergleichende Aussagen nicht möglich sind.

In Abbildung 5.1.12 sind die Lebensdauerdaten der jeweils zwei Solarzellen pro elektrischer Alterungsbedingung gezeigt. Unterabbildung A zeigt das zeitliche Verhalten der normierten Effizienz. Zu erkennen ist die deutliche Trennung der sechs Datensätze nach der Intensität: Die schneller fallenden gefüllten Quadrate symbolisieren die Solarzellen bei $1700\ mW\ cm^{-2}$. Die später fallenden Messwerte der offenen Kreise sind die Daten bei knapp $1000\ mW\ cm^{-2}$. Deutlich wird jedoch, dass der Effekt der verschiedenen elektrischen Lasten hier nicht erkennbar ist: Die Lebensdauern bei stärkerer Beleuchtung liegen bei 236 h, 198 h und 206 h für Lagerung am MPP, V_{OC} beziehungsweise I_{SC} , wobei hier aufgrund der starken Degradation T_{50} verwendet werden kann. Bei weniger intensiver Beleuchtung verlängert sich die Lebensdauer entsprechend und resultiert in Werten von 470 h, 502 h und 462 h. Gerade die abweichenden Reihenfolgen bei den verschiedenen Intensitäten weisen darauf hin, dass die Abweichung hier hauptsächlich statistischer Natur sind und keine wesentlichen Unterschiede in der Alterung, bedingt durch die

verschiedenen elektrischen Lasten der einzelnen Solarzellen, bestehen. Wie in Unterabbildung B zu sehen ist, ist auch hier die Degradation maßgeblich durch die Abnahme des Kurzschlussstromes bestimmt. Die Abnahme der Leerlaufspannung (in Unterabbildung C) ist auch hier nur sehr gering und für fünf der sechs gezeigten Solarzellen sehr ähnlich. Jedoch ist erkennbar, dass hier die gefüllten Quadrate und damit die stärker beleuchteten Solarzellen schneller abnehmen. Daraus lässt sich die Vermutung ableiten, dass diese Abnahme entweder der Abnahme des Kurzschlussstromes beziehungsweise der Ladungsträgerdichte folgt, oder die Degradation der Leerlaufspannung ebenfalls intensitätsabhängig ist. Lediglich die schwächer beleuchtete Solarzelle bei Lagerung im Kurzschluss zeigt abweichendes Verhalten, da die Leerlaufspannung dort anfänglich um circa 5% steigt und anschließend etwa dieses Niveau hält. Die Ursache hierfür ist momentan ungeklärt, ist aber durch eine geringe Stärke von etwa 0,03 V nicht degradationsbestimmend. Auch im Füllfaktor (Unterabbildung D) sind interessante Effekte erkennbar: Alle sechs untersuchten Solarzellen erfahren in den ersten 200 bis 250 h eine Zunahme des Füllfaktors. Diese ist mit einer relativen Zunahme von knapp 2% bei 1000 mW cm^{-2} nur sehr schwach ausgeprägt. Für die mit 1700 mW cm^{-2} beleuchteten Solarzellen ist diese anfänglich Zunahme stärker, jedoch zeigt sich hier ein unverständlicher Zusammenhang mit der elektrischen Last: Bei Alterung am MPP nimmt der FF im Maximum circa 3% (relativ) zu, bei Alterung im Leerlauf etwa 7% und bei Kurzschluss der Solarzelle mehr als 12%. Ein Zusammenhang mit der Größe der Startwerte ist nicht erkennbar. Diese liegen bei 35 bis 38,5% bei 1000 mW cm^{-2} und nur noch bei 28 bis 30% für 1700 mW cm^{-2} und sind stark intensitätsabhängig. Die folgende Abnahme ist innerhalb der beiden Intensitätsgruppen in etwa vergleichbar. Die Sättigung der schwarzen Quadrate und (hier nicht gezeigt) späterer auch anderer Kurven entspricht einem Absolutwert des Füllfaktors von 23%, welche im Messprogramm als untere Schwelle für die Kennlinienauswertung hinterlegt ist.

Eine Erklärung für die sehr starke Zunahme im Füllfaktor zu beobachten ist, die in früheren Messungen so nicht erkennbar war, gibt es bisher nicht. Möglich ist, dass die sehr hohen Intensitäten hier eine Rolle spielen. Durch diese sind die Startwerte der Füllfaktoren, wie in Tabelle 5.5 zusammengefasst, auch sehr niedrig. Unter Umständen sind die Grenzen der Linearität mit der Beleuchtungsintensität hier erreicht, so dass zusätzliche Effekte relevante Rückschlüsse auf niedrigere Intensitäten verhindern. In dieser Messung stand allerdings vorrangig der Vergleich verschiedener Zellen bei selber Intensität im Vordergrund, so dass es lediglich wichtig war, dass verschiedene Solarzelle mit identische Beleuchtungsstärken galtet wurden.

Unabhängig von dem in diesem Experiment aufgetauchten, bisher nicht erklärtem Verhalten einiger Solarzellen speziell im Füllfaktor und der Leerlaufspannung sei abschließend zusammengefasst, dass der Effekt der elektrischen Last während der Alterung verkapselter Solarzellen des verwendeten Types nicht nachweisbar ist. Für andere Solarzellentypen kann dies, abhängig vom Degradationspfad, abweichen. So zeigen Daten für Polymersolarzellen, gemessen an der TU Graz mit Modulen vom RISOE DTU, Roskilde, dass für diese ein Unterschied zwischen Alterung am MPP und mit offenen Kontakten besteht [160]. Die Alterung setzt sich aus Verlusten in Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Füllfaktor zusammen und zeigt für alle drei Faktoren Unterschiede zwischen den elektrischen Lasten. Im hier gezeigten Fall verkapselter Solarzellen mit kleinen Molekülen ist dieses Verhalten bei hohen Beleuchtungsintensitäten

nicht aufgetreten. Es kann daher für die folgenden Experimente die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Effekt der elektrischen Last während der Alterung keine Rolle spielt.

5.1.4 Ursache der Degradation

Auch wenn im vorliegenden Abschnitt und auf den vorangegangenen Seiten eher die Dynamik der Degradation im Vordergrund stand, sei nun kurz auf den Degradationspfad eingegangen. Wie bereits in Abschnitt 4.5 detailliert, lässt sich der dominante Degradationspfad ausschließen, wenn man des HTM MeO-TPD durch BF-DPB ersetzt. Die wesentliche Eigenschaft, die hier relevant ist, ist die Glasübergangstemperatur: Während für MeO-TPD eine Glasübergangstemperatur von 60°C abgeschätzt werden kann (siehe Abschnitt 3.2.3), ist für BF-DPB eine Temperatur von 160°C vom Hersteller Sensient gemessen worden.

Da die Lochtransportschicht dotiert ist, kann ein Überschreiten der Glasübergangstemperatur folgende beiden Effekte nach sich ziehen:

- Durch Diffusion aus dem „fließenden“ HTM können Dotandenmoleküle in die aktive Schicht gelangen. Dort agieren sie als Fallenzustände und Rekombinationszentren, so dass eine Abnahme des Kurzschlussstromes die Folge ist.
- Sind hinreichend viele Dotandenmoleküle aus dem HTM heraus diffundiert oder haben sich innerhalb des Materials inhomogen angeordnet, zum Beispiel durch eine Ansammlung an der Grenzschicht zum ITO, so kann durch die daraus resultierte Absenkung der Löcherleitfähigkeit der Transport so weit eingeschränkt sein, dass Ladungsträger rekombinieren, bevor sie den Grundkontakt erreichen. Verluste im Füllfaktor wären in diesem Fall das Resultat. Zudem stellt eine nicht-dotierte Schicht MeO-TPD eine Barriere für den Lochtransport dar und resultiert damit in einem S-Knick in der Strom-Spannungs-Kennlinie, wie er in Abbildung 5.1.10 zu sehen ist.

Beide genannten Effekte sind in den gezeigten Lebensdauermessungen aufgetaucht und führten gemeinsam zur Degradation der Solarzellen. Interessant ist dabei, dass die Degradation durch den Glasübergang des HTM sich offenbar auch bei niedrigeren Temperaturen initiieren lässt, wie im Experiment zur Temperaturabhängigkeit in Abschnitt 5.1.1 bei hohen Intensitäten gezeigt wurde. Die Erhitzung durch die intensive Beleuchtung wurde dabei durch Kalibriermessungen ausgeschlossen (siehe Abschnitt 4.4.4). Auch durch weniger intensive, aber energiereiche Strahlung im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums lässt sich diese Degradation hervorrufen.

Chemische Degradationsprodukte, die zum Beispiel durch einen Zerfall des Moleküls MeO-TPD entstehen könnten, konnten für diese Experimente weder mit LDI-TOF-MS³ noch mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)⁴ nachgewiesen werden.

³Messung und Auswertung durchgeführt von Ines Rabelo de Moraes.

⁴Messung und Auswertung durchgeführt von Stefan Auschill.

5.2 Alterung in Anwesenheit von Luft

Alle vor diesem Abschnitt gezeigten Daten waren Messungen an Glas-Glas-verkapselten Solarzellen. Damit kann ein Einfluss von atmosphärischem Wasser oder Sauerstoff ausgeschlossen werden. Die folgenden Ergebnisse zeigen nun Messungen an unverkapselten Bauelementen oder solchen, bei denen gezielt die Qualität der Verkapselung variiert wurde. Zu Beginn wird der Einfluss der Temperatur auf gänzlich unverkapselte Solarzellen untersucht. Dabei zeigt sich, dass Wasser der dominante Faktor bei der Degradation der gewählten Bauelemente ist. Daraufhin wird in Abschnitt 5.2.2 eine Variation von Temperatur und Luftfeuchte gezeigt. Abschließend werden verschiedene Verkapselungen bei fester Temperatur und Luftfeuchte verglichen.

Da die vor allem durch Atmosphäregase beschleunigte Degradation unverkapselter Solarzellen schneller abläuft als bei Verwendung der Glas-Glas-Verkapselung, ist die Verwendung des vor allem thermisch instabilen HTM MeO-TPD nicht notwendig. Daher wird für alle nachfolgenden Experimente der Standardaufbau SZ II mit BF-DPB anstelle von MeO-TPD verwendet (siehe Abschnitt 4.5).

5.2.1 Temperatur ohne Kontrolle der Luftfeuchte

Die in Abschnitt 5.1.1 gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die Alterung verkapselter Solarzellen durch die Erhöhung der Temperatur beschleunigt wird. Eine Aktivierungsenergie von 712 meV entspricht in etwa einer Halbierung der Lebensdauer bei Erhöhung der Temperatur um 10 K. Da aber hier nicht mehr der Glasübergang von MeO-TPD die dominante Ursache der Degradation sein wird, sondern wahrscheinlich eine Reaktion organischen oder metallischen Materials mit der Atmosphäre, ist anzunehmen, dass auch eine andere Beschleunigung zu beobachten ist.

Nach der Erstcharakterisierung werden die Solarzellen einzeln entkapselt: Dies geschieht durch wechselseitiges Biegen des Glassubstrates, bis der Verkapselungskleber stellenweise aufbricht. Dann ist es möglich, das Deckglas mit einem Skalpell abzuheben, so dass die Solarzelle nun frei an Luft liegt. Durch das Abheben des Deckglases und meist auch eines Teils Kleber wird in der Regel auch der Deckkontakt, meist aus Aluminium, abseits der Organik an dieser Stelle unterbrochen. Durch Auftragen von Leitsilber kann der elektrische Kontakt wieder hergestellt werden, ohne dass die Organik geschädigt wird.

Die drei auf diese Weise von der Verkapselung befreiten Solarzellen wurden innerhalb von maximal 30 min in den Lebensdaueremessplatz eingebaut. Tabelle 5.6 gibt einen Überblick über die Kennwerte der Erstcharakterisierung sowie jene, die sich nach Temperaturstabilisierung nach einer Stunde im Lebensdaueremesssystem ergeben. Als Sollwert wurde für die drei gezeigten Solarzellen eine Intensität von 100 mW cm^{-2} eingestellt, jedoch ist die Intensität vor allem für SZ II-1 durch eine ungewollte Bewegung der LEDs vor Beginn der Messung leicht höher. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, spielt die Intensität für die Alterung unverkapselter Zellen innerhalb gewisser Grenzen eine untergeordnete Rolle, so dass die Intensitätsabweichung hier auch als nicht relevant für die Degradation betrachtet wird. Die klimatischen Bedingungen im Raum, in dem das Experiment durchgeführt wurde, entsprachen mit einer Temperatur von etwa 25°C und einer relativen Luftfeuchte von 23% typischen Laborbedingungen.

In Abbildung 5.2.1 ist die Veränderung der Effizienz der drei Solarzellen über die Zeit dargestellt. Im Gegensatz zum Experiment mit verkapselten Solarzellen ist hier bei Alterung ohne Glasverkapselung zu beobachten, dass die Solarzelle mit steigenden Temperaturen größere Stabilität aufweist. Für die Solarzelle bei 50°C (schwarze Quadrate) ergibt sich eine Lebensdauer (T_{50}) von 1102 h, bei 70°C (rote Quadrate) steigt sie auf 1748 h und bei 90°C (blaue Dreiecke) lässt sich per SED-Extrapolation ein Wert von etwa 2680 h ermitteln. Dieses Verhalten ist zunächst überraschend und weicht vom Verhalten verkapselter Solarzellen ab. Auch wenn man eine chemische Reaktion mit Atmosphärgasen als Degradationsursache annimmt, sollte diese mit steigender Temperatur schneller ablaufen und das Bauelement damit schneller degradieren. Jedoch ändert sich durch die steigende Temperatur die relative Luftfeuchte im beheizten Volumen der Lebensdauerboxen, in dem sich die Solarzellen während der Alterung befinden.

Aus den bekannten Bedingungen im Labor lässt sich berechnen, wie sich die relative Luftfeuchte im Messraum mit Änderung der Temperatur verhält. Der absolute Dampfdruck zwischen „Laborluft“ und der Luft im Messvolumen bleibt im Gleichgewicht, ist also aufgrund des kleinen Messvolumens gleich dem Dampfdruck der Laborbedingungen. Lediglich der Sättigungsdampfdruck, also die Menge Wasser, die die erwärmte Luft aufnehmen kann, steigt exponentiell mit der Temperatur. Für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes E wird die Magnus-Formel verwendet:

$$E(t) = 6,112 \text{ hPa} \cdot \exp \left[\frac{17,62 \cdot t}{243,12^\circ\text{C} + t} \right] \quad (5.2.1)$$

In diesen geht die Temperatur t mit der Einheit °C ein. Kennt man den Sättigungsdampfdruck, kann man die relative Luftfeuchte einfach mit dem bekannten Dampfdruck e berechnen:

$$rH = \frac{e}{E} \cdot 100\% \quad (5.2.2)$$

Aus den Anfangsbedingungen von 25°C und 23% relative Luftfeuchte, gemessen mit einem USB-Thermohygrometer, lässt sich mit Gleichung 5.2.1 ein Dampfdruck von 5,30 hPa berechnen. Mit diesem und den steigenden Sättigungsdampfdrücken bei zunehmender Temperatur, berechnet mit Gleichung 5.2.1, kann

Substrat	Pixel	Erstcharakterisierung				Start der Alterungsmessung					
		J_{SC}	U_{OC}	FF	η	Temp.	Intensität	J_{SC}	U_{OC}	FF	η
		mA cm^{-2}	V	%	%	°C	mW cm^{-2}	mA cm^{-2}	V	%	%
SZ II-1	Px1	6,5	0,55	55,1	2,0	50	154	10,0	0,52	56,2	1,9
SZ II-2	Px1	6,3	0,55	57,1	2,0	70	102	6,4	0,46	57,1	1,6
SZ II-3	Px1	6,7	0,55	55,6	2,0	90	89	6,0	0,42	58,9	1,7

Tabelle 5.6: Übersicht über Daten der Strom-Spannungs-Messungen der drei Solarzellen, die bei 50°C, 70°C und 90°C gealtert werden. Für die Erstcharakterisierung wurde unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,80 eine Intensität von 100 mW cm^{-2} eingestellt, sie wurde weiterhin bei circa 23°C durchgeführt.

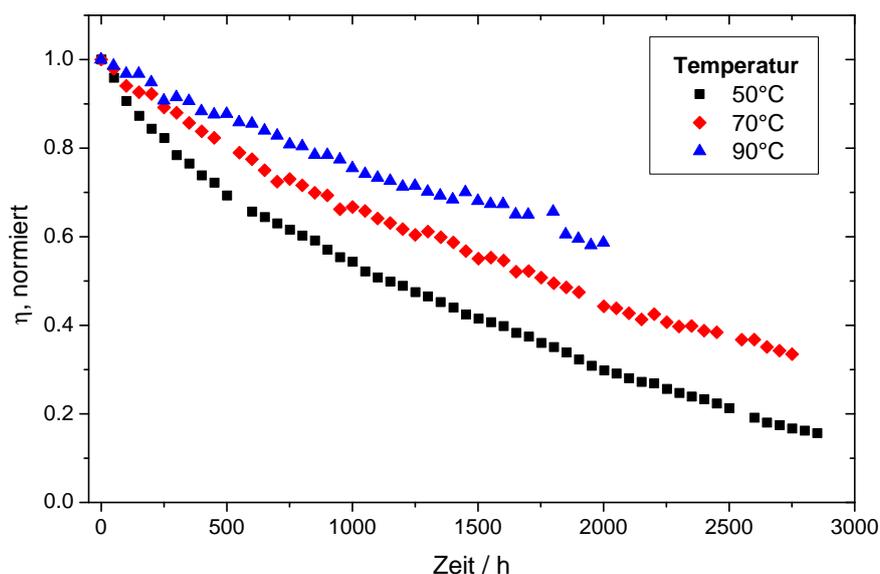


Abbildung 5.2.1: Abnahme der Effizienz dreier identischer, unverkapselter Solarzellen bei etwa 100 mW cm^{-2} bei verschiedenen Temperaturen und ohne Regulierung der Luftfeuchte. Die Luftfeuchte im Raum betrug etwa 25%.

nun berechnet werden, wie sich die relative Luftfeuchte bei konstantem Dampfdruck und steigender Temperatur ändert. Das Ergebnis im Bereich von 0°C bis 100°C zeigt Abbildung 5.2.2. Die für diesen Abschnitt relevanten Temperaturpunkte sind rot gekennzeichnet. Deutlich sieht man, dass die relative Luftfeuchte für steigende Temperaturen stark absinkt. Sind es noch 23% bei 25°C , sinkt der Wert über 6,4% bei 50°C auf nur noch 1,7% bei 90°C . Aus diesen Überlegungen lässt sich der Schluss ziehen, dass bei Alterung ohne Verkapselung und Variation der Temperatur eine temperaturinduzierte Beschleunigung nicht erkennbar ist. Vielmehr ist es die mit steigender Temperatur absinkende relative Luftfeuchte zu einer größeren Lebensdauer führt.

Im folgenden soll nun ein Blick darauf geworfen werden, wie sich die Degradation auf das zeitliche Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinien auswirkt. Dafür zeigt Abbildung 5.2.3 diesen Verlauf für die Solarzelle bei 50°C und 6,4% rH. Die erste Kennlinie (in schwarz) zeigt eine hohe Kurzschlussstromdichte von über 10 mA cm^{-2} , als Folge der etwas hoch eingestellten Beleuchtungsintensität von 154 mW cm^{-2} . Während der Alterung sinkt, anders als bei der Alterung verkapselter Solarzellen, über lange Zeiten lediglich die Kurzschlussstromdichte, während neben der Leerlaufspannung hier auch der Füllfaktor unverändert bleibt. Auf eine Erklärung für dieses Verhalten wird an dieser Stelle auf die Abschnitte 6.3 und 6.4 verwiesen, in denen diese Art der Degradation mit geeigneten Methoden detaillierter untersucht wird.

An dieser Stelle kann als Zwischenergebnis zusammengefasst werden, dass die Erhöhung der Temperatur bei Alterung unverkapselter Proben zu einer Degradation der Kurzschlussstromdichte führt, die sich nicht durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigen lässt. Vielmehr führt die Abnahme der relativen

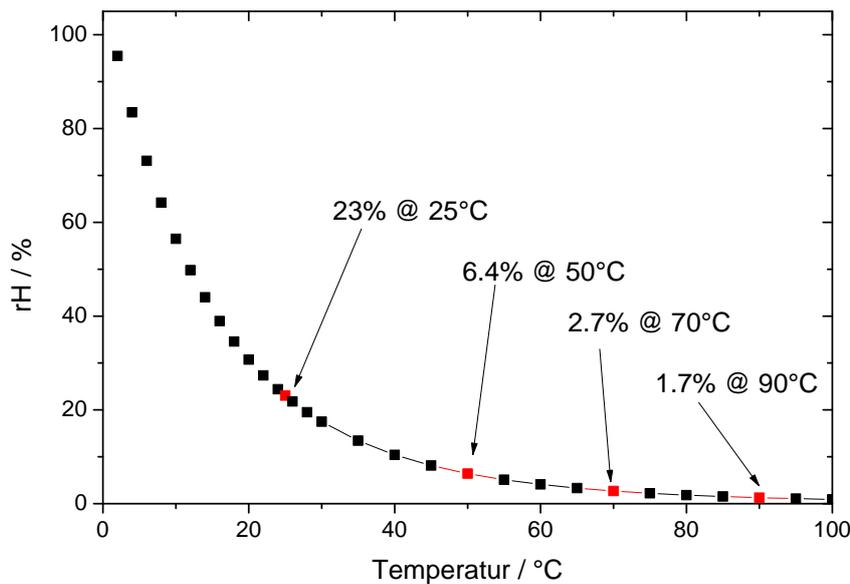


Abbildung 5.2.2: Verhalten der relativen Luftfeuchte (rH) als Funktion der Temperatur unter Annahme eines ausgeglichenen Dampfdruckes zwischen den Messboxen und der Laborluft. Ausgehend von den Startbedingungen (25°C, 23% relative Luftfeuchte (rH)) wird mit der Magnusformel der Sättigungsdampfdruck und daraus die relative Feuchte berechnet.

Luftfeuchte zu einer verlängerten Lebensdauer.

5.2.2 Kontrolle der Temperatur und Luftfeuchte

In diesem Abschnitt soll nun, aufbauend auf den Resultaten des vorangegangenen Abschnitts, detaillierter untersucht werden, wie sich die Lebensdauer von Solarzellen vom Typ SZ II ändert, wenn Temperatur oder Luftfeuchte variiert werden, ohne dass der jeweils andere Parameter geändert wird. Dafür wird der sogenannte Klimaboxenaufbau verwendet, der bereits in Abschnitt 4.4.6 vorgestellt wurde. Mit diesem ist es möglich, die Luftfeuchte über gesättigten Salzlösungen bei nur kleiner Temperaturabhängigkeit nahezu konstant zu halten. Für diesen Abschnitt werden die Ergebnisse von insgesamt 13 Substraten mit Solarzellen vom Typ SZ II bei verschiedenen Bedingungen zusammengefasst. Als Temperaturen werden 45°C, 65°C und 75°C gewählt. Für die Erzeugung möglichst trockener Luft wird statt einer Salzlösung das Trocknungsmittel Silicagel genutzt. Durch dieses werden im Experiment Luftfeuchten von etwa 3% gemessen, wobei diese geringen Werte mit großer Messunsicherheit behaftet sind. Für die Sensoren sind in diesem Bereich Ungenauigkeiten von 7%rH im Datenblatt des Herstellers angegeben. Desweiteren ist zu beachten, dass die Wasseraufnahme von Silicagel temperaturabhängig ist und sich bei höheren Temperaturen (etwa 120°C) in eine Abgabe umkehrt. Für Einstellung einer maximalen Luftfeuchte wird Wasser ohne Zugabe eines Salzes verwendet, wodurch sich eine relative Luftfeuchte von 100% einstellt. Für die Einstellung von etwa 10%, 40%, 58% und 75% relativer Luftfeuchte (rH) werden die Salze LiCl, MgCl₂, NaBr und NaCl verwendet [157, 158]. Beim Einmischen muss auf gute Übersättigung unter Be-

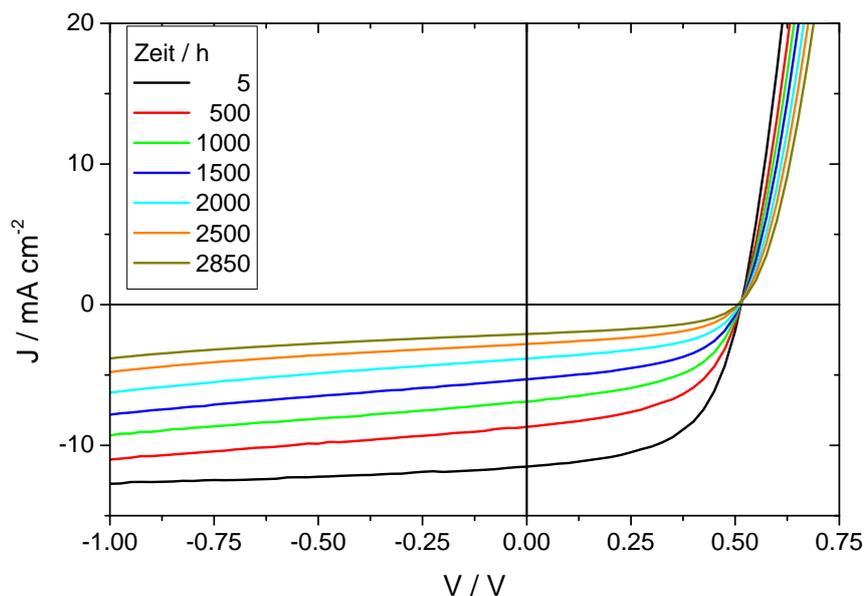


Abbildung 5.2.3: Zeitlicher Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzelle bei 50°C, 6,4% rH und einer Beleuchtungsintensität von 154 mW cm⁻².

rücksichtigung einer steigenden Löslichkeit bei steigenden Temperaturen geachtet werden. Neben der Löslichkeit sind auch die sich einstellenden Luftfeuchten leicht temperaturabhängig. Bei der Wahl der Salze wurde darauf geachtet, möglichst temperaturunabhängig Luftfeuchten einstellen zu können. Als Beleuchtung wurde eine Weißlicht-LED vom Typ Luxeon LXX2-PWC4-0220 verwendet, die so eingestellt wurde, dass die Solarzelle in etwa den Strom erzeugt, wie während der Erstcharakterisierung unter 100 mW cm⁻² simuliertem AM1.5G-Spektrum gemessen wurde. Auch hier sei darauf verwiesen, dass die Intensitätsabhängigkeit der Alterung für unverkapselte Solarzellen des untersuchten Types vernachlässigbar ist, was ausführlich in Abschnitt 5.2.3 gezeigt wird. Eine Übersicht über die gewählten Bedingungen, die jeweils gemessenen Temperaturen und Luftfeuchte sowie bereits die bestimmten Lebensdauern enthält Tabelle 5.7. Die Anwendung von MgCl, NaCl und reinem Wasser wurde für alle drei Temperaturen erfolgreich durchgeführt. Für die meisten Bedingungen konnten beide angeschlossenen Pixel gemessen werden so dass jeweils zwei Lebensdauern in der Tabelle aufgeführt sind. Im Hinblick auf spätere Diskussion soll hier erwähnt sein, dass in diesem Aufbau die beiden inneren Pixel, Nummer 2 und 3, mit dem Messgerät verbunden sind. Im Folgenden werden nun einige Messwerte detaillierter ausgewertet und für feste Temperaturen oder Luftfeuchten miteinander verglichen.

Feste Temperatur, variierte Luftfeuchte

Da im vorigen Abschnitt die These aufgestellt wurde, dass die relative Luftfeuchte wesentlich die Geschwindigkeit der Degradationsreaktion dominiert, soll dies hier zuerst bei fester Temperatur untersucht werden. Exemplarisch werden dazu die Messwerte bei 45°C betrachtet

Die Effizienzen als Funktion der Zeit für verschiedene Luftfeuchten sind in Abbildung 5.2.4 zu sehen. Für

Temperatur	rH / %	Salz	T ₅₀ / h	
45	3	Silicagel	(3000)	
	40	MgCl ₂	65,2	67,0
	58	NaBr	20,3	21,6
	74	NaCl	10,1	8,2
	100	H ₂ O	1,3	
65	7	LiCl	92	137
	36	MgCl ₂	42	48
	78	NaCl	4,0	4,0
	100	H ₂ O	0,4	0,3
75	7	LiCl	78,3	52,5
	33	MgCl ₂	24,6	22,9
	75	NaCl	1,4	1,4
	100	H ₂ O	0,63	0,15

Tabelle 5.7: Übersicht über die untersuchten Bedingungen zur Bestimmung der Effekte von Temperatur und Luftfeuchte auf die Lebensdauer. Die Luftfeuchte- und Temperaturwerte sind jeweils die Mittelwerte über die gesamte Messzeit. Dabei beträgt die Genauigkeit der Sensoren für die Luftfeuchtwerte $\pm 3\%$ (absolut) und für die Temperaturwerte ± 1 K. Für die meisten Bedingungen ist die Messung von zwei Solarzellen erfolgt, so dass bei den meisten Bedingungen zwei Lebensdauern eingetragen sind. Der Wert für 45°C und niedrigster Luftfeuchte, durch Anwendung von Silicagel, wurde durch eine lineare Regression extrapoliert.

in vollständig Wasser-gesättigter Luft sieht man eine extrem schnelle Degradation, die in einer Lebensdauer von knapp einer Stunde resultiert. Bei abnehmender relativer Luftfeuchte steigt die Lebensdauer stark an und erreicht Werte von 9 h bei 75%, 21 h bei 58% und knapp 66 h bei 40% relativer Luftfeuchte. Reduziert man die Luftfeuchte auf einen Wert von circa 3%, ist die Solarzelle innerhalb des vergleichsweise kurzen Messzeitraumes von etwa 130 h nahezu stabil. Durch einen linearen Fit der Daten ab 5 h dieser Kurve lässt sich eine Lebensdauer von etwa 3000 h extrapolieren. Diese Resultate bestätigen die Dominanz der relativen Luftfeuchte als Maß der Wassermenge in der Luft auf die Degradation der untersuchten Solarzellen. Zusätzlich lässt sich daraus schließen, dass der dominante Degradationspfad durch Wasser hervorgerufen wird.

Um den Grad der Beschleunigung bei Erhöhung der Wassermenge in der Luft, mit der relativen Luftfeuchte als Maß dieser Wassermenge, zu bestimmen, zeigt Abbildung 5.2.5 die Lebensdauern als Funktion der Luftfeuchte in doppelt-logarithmischer Darstellung. Gezeigt sind alle in Tabelle 5.7 gelisteten Lebensdauern bei 45°C in orange, 65°C in grün und 75°C in schwarz. Die Geraden stellen die linearen Regressionen der Daten der drei Temperaturreihen in entsprechender Farbe dar. Die grauen Punkte sind Daten, die für mit Wasser gesättigte Luft, also 100% relativer Luftfeuchte, gemessen wurden. Diese wurde aus den Regressionen ausgeschlossen. Dies lässt durch folgende Überlegung begründen: Wenn die Solarzellen in den Klimaboxenaufbau eingebaut werden, haben die Substrate eine Temperatur, die etwa der Raumtemperatur im Labor entspricht. Bringt man diese nun ins geschlossene Volumen ein, in dem sich bei höheren Temperaturen mit Wasser gesättigte Luft befindet, so erfolgt augenblicklich eine Kondensation von Wasser auf dem Glassubstrat, also auch dort, wo sich Organik befindet. Daher ist mit

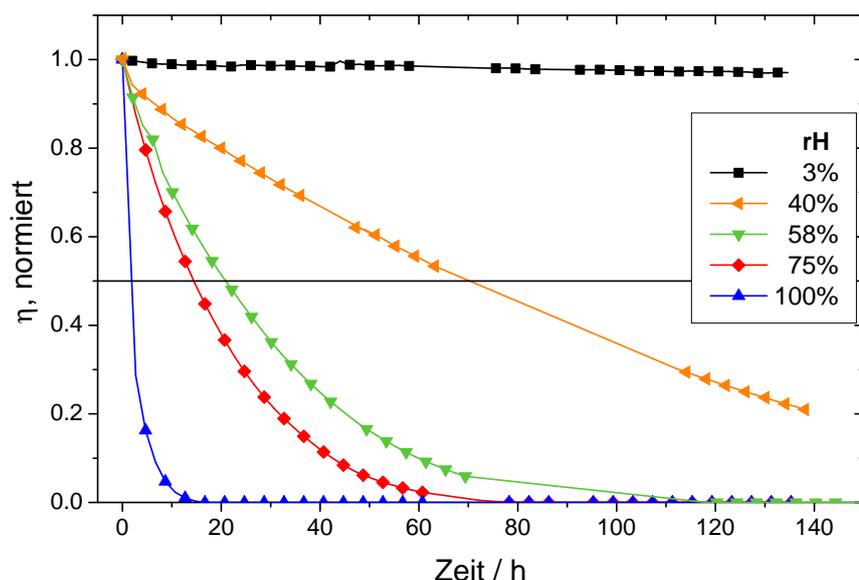


Abbildung 5.2.4: Entwicklung der Effizienz identischer Zellen bei 45°C und variiert Luftfeuchte, bei Beleuchtung mit etwa 100 mW cm⁻². Die durchgezogenen Linien dienen lediglich als Wegweiser für den Betrachter, da Probleme in der Datenerfassung längere Lücken in der Datenaufnahme verursachten. Weil die Ergebnisse zweier Pixel pro Bedingung jeweils nahezu identisch für alle Substrate sind, ist hier nur je eine Datenreihe gezeigt. Eine vollständige Übersicht über alle Lebensdauern gibt Tabelle 5.7.

einer erhöhten Degradationsrate zu rechnen. Zusätzlich ist der Temperaturunterschied umso größer, je wärmer das Boxvolumen ist. Daher ist zu erwarten, dass bei höheren Boxtemperaturen mehr Kondensation auftritt, was zu einer größeren Verfälschung der gemessenen Lebensdauern zu kleineren Werten hinführt. Gut erkennt man dies in Abbildung 5.2.5 an den grauen Quadraten bei 75°C sowie den grauen Kreisen bei 65°C. Diese zeigen vier Datenpunkte bei 100% relativer Luftfeuchte, die alle deutlich unter der Regressionsgeraden liegen. Ein Ausschluss aus der linearen Regression kann damit schlüssig begründet werden. Da das Diagramm in doppelt-logarithmischer Darstellung gezeichnet ist und der Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchte und Lebensdauer der Solarzellen im Diagramm etwa linear ist, folgt dies einem Potenzgesetz:

$$T_{50} = a \cdot rH^n \quad (5.2.3)$$

Hierbei sind a und n zunächst lediglich Parameter der linearen Regression. Interessant für den Fall einer beschleunigten Messung durch Erhöhung der relativen Luftfeuchte sind dann nur die Anstiege der Geraden, die der Potenz n entsprechen. Diese betragen für die Regressionen der Daten bei 45°C, 65°C und 75°C etwa -1,75, -1,25 und -1,49. Für eine exakte Bestimmung der Beschleunigung fehlt hier einerseits eine umfassende Datengrundlage, also möglichst viele Werte bei möglichst vielen verschiedenen relativen Luftfeuchte. Dies ist im einfachen Aufbau ohne Klimmakammer durch die Anzahl verfügbarer Salze beschränkt. Andererseits führen mögliche Messfehler, zum Beispiel durch Kondensation, sehr kurze Messzeiten sowie die geringe Abhängigkeit der Luftfeuchten verschiedener Salze von der Temperatur

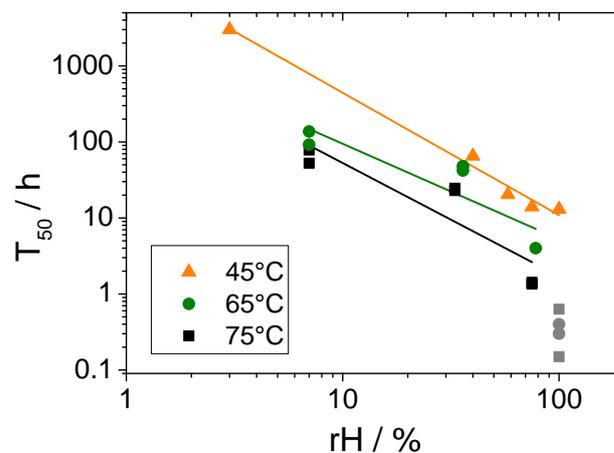


Abbildung 5.2.5: Lebensdauer als Funktion der relativen Luftfeuchte bei drei Temperaturen. Die grauen Punkte bei 100% rH wurden nicht in die lineare Regression einbezogen.

zu Ungenauigkeiten. Nichtsdestotrotz geben die hier gezeigten Messungen einen guten Einblick auf den großen Einfluss, den die relative Luftfeuchte auf das Alterungsverhalten der untersuchten Solarzellen hat.

Feste Luftfeuchte, variierte Temperatur

Nach der Betrachtung des Effekts relativer Luftfeuchte soll nun der Fall verschiedener Temperaturen bei nahezu konstanter Luftfeuchte untersucht werden. Dieser wurde ursprünglich in Abschnitt 5.2.1 betrachtet, brachte jedoch aufgrund der Änderung der relativen Luftfeuchte mit steigender Temperatur keine greifbaren Resultate. Dafür werden aus der in Tabelle 5.7 aufgelisteten Menge untersuchter Bedingungen die beiden selektiert, die für eine weitere Analyse am tauglichsten sind. Unter Berücksichtigung von Kondensation als möglich Fehlerquelle wird eine relative Luftfeuchte von 100% nicht weiter betrachtet. Somit werden die beiden Luftfeuchten gewählt, die bei allen drei Temperaturen gemessen wurden: etwa 75% und etwa 36% relative Luftfeuchte. Dabei soll hier erneut darauf hingewiesen werden, dass die Luftfeuchten einer geringen Abhängigkeit von der Temperatur unterworfen sind: Im Fall höherer Luftfeuchte, der hier mit dem groben Wert von 75% angegeben wird, beträgt die Luftfeuchte bei 45°C und 75°C genau 75%, bei 65°C aber 78%. Beim Fall niedrigerer Luftfeuchte, hier mit 36% bezeichnet, sinkt die Luftfeuchte von 40% bei 45°C über 36% bei 65°C auf 33% bei 75°C. Die Messgenauigkeit der verwendeten Sensoren ist mit $\pm 3\%$ angegeben. Die Temperaturschwankungen betragen etwa ± 1 K.

Abbildung 5.2.6 zeigt die Effizienzen von sechs der ausgewählten Solarzellen, je einer pro Bedingung, als Funktion der Zeit. Im linken Teil der Abbildung sind die drei Kurven bei 75% relative Luftfeuchte, im rechten Teil jene bei etwa 36% relativer Luftfeuchte, gezeigt. Im Gegensatz zum Experiment ohne Kontrolle der Luftfeuchte in Abschnitt 5.2.1 wird hier deutlich, dass die Lebensdauer sinkt, wenn die

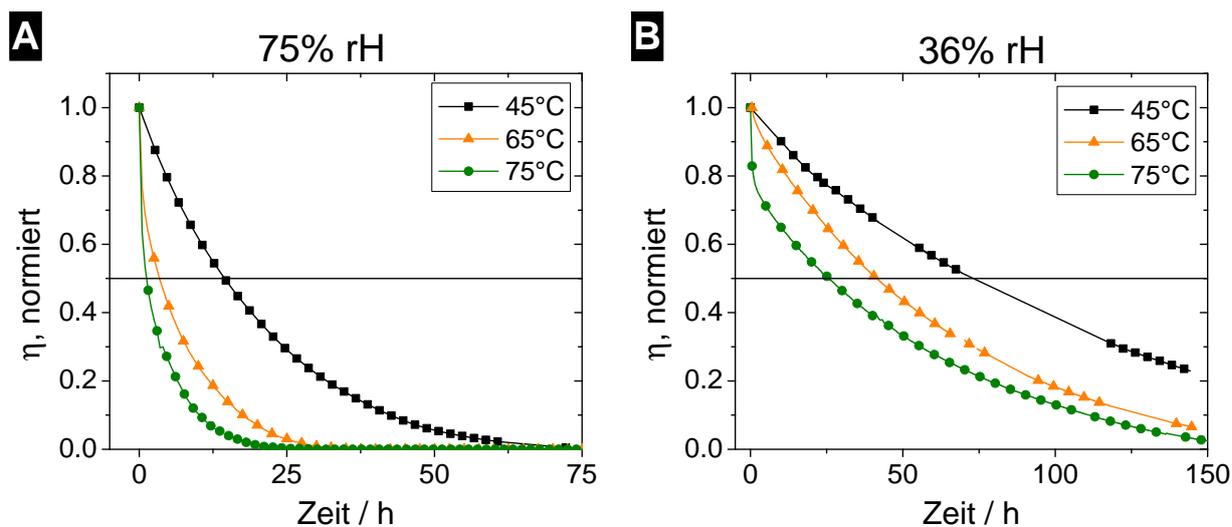


Abbildung 5.2.6: Verhalten der Effizienz unverkapselter Solarzellen mit der Zeit bei 75% (Unterabbildung A) und 36% (Unterabbildung B) relativer Luftfeuchte bei den Temperaturen 45°C (schwarz), 65°C (grün) und 75°C (orange).

Temperatur erhöht wird. Der wesentliche Unterschied ist, dass hier die Luftfeuchte bei allen Temperaturen in etwa dieselbe ist. Bei 75% relativer Luftfeuchte sinken die Lebensdauern von etwa 7-8 h bei 45°C auf 4 h bei 65°C und knapp 1,5 h bei 75°C. Die Lebensdauern bei niedrigerer Luftfeuchte sind länger und erreichen immerhin ca. 65 h bei 45°C und sinken bei 75°C auf knapp 24 h.

Analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 5.1.1 soll hier nun die Aktivierungsenergie der thermisch beschleunigten Degradation von Solarzellen ohne Verkapselung bei konstanter Luftfeuchte bestimmt werden. Hier kann wieder direkt der natürliche Logarithmus von T_{50} über der inversen Zeit dargestellt werden. Dies ist in Abbildung 5.2.7 gezeigt, wobei die roten Kreise die Werte bei 75% und die schwarzen Quadrate jene bei 36% relativer Luftfeuchte symbolisieren. Für die Daten bei hoher Luftfeuchte lässt sich in guter Näherung eine lineare Regression durchführen. Aus dieser kann nach der Arrhenius-Formel (siehe Abschnitt 4.4.3.1 beziehungsweise 4.4.3 auf Seite 61) eine Aktivierungsenergie E_A von 732 meV berechnet werden. Für die Daten bei 36% wird der in grau markierte Datenpunkt aus der Regression ausgeschlossen, da eine starke Abweichung vorliegt. Aus der Regression über die verbleibenden vier Punkte ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 646 meV.

Kombinierter Einfluss von Temperatur und Luftfeuchte: Das Peck-Modell

Nachdem dem zuvor die Einflüsse von Temperatur und Luftfeuchte einzeln untersucht worden, soll nun eine Zusammenführung aller Daten versucht werden. Für den Zusammenhang der Luftfeuchte mit der Lebensdauer wurde ein Potenzgesetz gefunden, dass einen Exponenten von etwa 1,5 enthält. Für die Temperaturabhängigkeit hat sich auch hier ein Zusammenhang entsprechend der Arrhenius-Formel gezeigt, der eine Aktivierungsenergie von etwa 700 meV enthält. Der Versuch, beide Gesetze in einer Gleichung zu vereinen, und daraus die Lebensdauer für gegebene Luftfeuchte- und Temperaturwerte zu be-

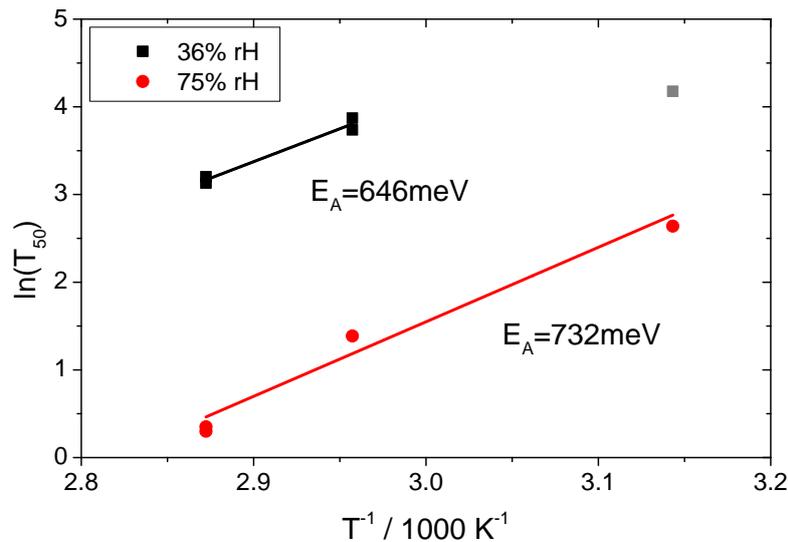


Abbildung 5.2.7: Arrheniusdarstellung für unverkapselte Solarzellen vom Typ SZ II bei Variation der Temperatur von 45°C bis 75°C. Die schwarzen Quadrate stehen für die Daten bei etwa 36% relative Luftfeuchte, die roten Kreise für 75%. Der graue Punkt ist ebenfalls bei 40% rH gemessen, wurde aber aufgrund der starken Abweichung nicht in die linear Regression mit einbezogen. Die aus den beiden Regressionen ermittelten Aktivierungsenergien E_A stehen an den jeweiligen Datensätzen.

rechnen, wurde auch früher schon erfolgreich unternommen, jedoch auf anderen Forschungsgebieten.

In einer Publikation von 1986 gelang es D. Stewart Peck, eine Vielzahl von Daten zur Langlebigkeit von in Epoxidharz verkapselten integrierten Halbleiterbauelementen, gemessen bei verschiedensten atmosphärischen Bedingungen, miteinander zu korrelieren [168]. Der Ansatz beruht dabei auf einem Arrhenius'schen Verhalten bei Variation der Temperatur⁵, verknüpft mit einem Term der den Effekt der Luftfeuchte berücksichtigt. Die Idee besteht darin, jede Lebensdauer T_{Test} , gemessen bei spezifischen Bedingungen (t_{Test} , rH_{Test}) rechnerisch auf Referenzbedingungen zu beziehen, um eine relative Lebensdauer T_{rel} bei den Referenzbedingungen (t_{Ref} , rH_{Ref}) zu erhalten. Im Idealfall erhält man so für alle Messungen gleiche identische Lebensdauern, da eine Umrechnung auf die selben Bedingungen erfolgt. Diese sind unabhängig davon, ob eine stark beschleunigte Messung bei hohen Temperaturen und/oder Luftfeuchten in sehr kurzer Zeit, oder bei weniger anspruchsvollen Bedingungen, dafür mit einer längeren Messzeit, durchgeführt wurde. Die Formel für die Berechnung der relativen Beschleunigungsfaktoren k_{Rel} , als Vorstufe zur Berechnung der relativen Lebensdauer, lautet:

$$k_{rel} = \left(\frac{rH_{Test}}{rH_{Ref}} \right)^n \cdot \exp \left\{ \frac{E_A}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{t_{Test}} - \frac{1}{t_{Ref}} \right) \right\} \quad (5.2.4)$$

Diese Gleichung enthält dabei den Exponentialterm aus dem Ansatz von Arrhenius mit der Aktivierungsenergie E_A . Weiterhin ist als Vorfaktor das Verhältnis der relativen Luftfeuchten mit einem Exponenten n enthalten, welcher den spezifischen Einfluss der Luftfeuchte enthält. Gibt es im Experiment auch ei-

⁵siehe Abschnitt 4.4.3.1

ne Bestimmung der Lebensdauer T_{Ref} bei den Referenzbedingungen, so lässt sich bei Kenntnis von E_A und n tatsächlich für jede Bedingungen ausrechnen, wie die Lebensdauer bei diesen Bedingungen wäre. Dafür wird Gleichung 5.2.4 mit der Lebensdauer T_{Test} multipliziert:

$$T_{rel} = T_{Ref} \cdot \left(\frac{rH_{Test}}{rH_{Ref}} \right)^n \cdot \exp \left\{ \frac{E_A}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{t_{Test}} - \frac{1}{t_{Ref}} \right) \right\} \quad (5.2.5)$$

Die Publikation von Peck enthält drei Wertepaare von Aktivierungsenergien und Exponenten, mit denen sich gute Übereinstimmungen zeigten. Diese enthielten Aktivierungsenergien zwischen 0,77 und 0,81 eV und Exponenten n zwischen -2,50 und -3,00. Sie gelten nur für die untersuchte Anwendung: in Epoxidharz verkapselten integrierten Schaltungen. Der dominante Degradationspfad in diesen Bauelementen ist die Korrosion von Aluminium, und lediglich auf diesen beziehen sich die genannten Werte für n und E_A . Aktuellere Werte für die Aktivierungsenergien der Aluminiumkorrosion werde mit etwa 0,6 bis 0,7 eV angegeben [169].

Etwas später wurde eine weitere Arbeit von Hallberg und Peck veröffentlicht, die den oben gezeigten Zusammenhang auf einer größeren Datenbasis aufbauend bei ähnlichen Bauelementen verifizierte [170]. Beste Übereinstimmung für eine Vielzahl experimenteller Daten aus der Literatur erfolgte mit den Werten $n=-3,0$ und $E_A=0,9$ eV. In diesem Fall besteht für den Zusammenhang experimenteller und berechneter Bedingungen folgende lineare Korrelation:

$$T_{Test} = 0,0045 + 0,978 \cdot T_{rel} \quad (5.2.6)$$

Als Maß für die Übereinstimmung experimenteller und berechneter Daten dient das Bestimmtheitsmaß R^2 , welches in der Arbeit von Hallberg und Peck mit 0,985 angegeben wird. Das Peck-Modell wurde, soweit dem Autor bekannt, bisher nicht zur Beschreibung beschleunigter Alterung von anorganischen oder organischen Solarzellen unter Einfluss von Temperatur und Luftfeuchte genutzt und daher auch nicht in Abschnitt 4.4.3 diskutiert. Es ergibt sich jedoch aus der multiplikativen Verknüpfung der oben genannten Zusammenhänge zwischen der Lebensdauer der entkapselten Solarzellen und der Temperatur beziehungsweise der Luftfeuchte.

Die Berechnung der relativen Lebensdauer gemäß Formel 5.2.5 soll nun auch für die in dieser Arbeit bestimmten Messwerte durchgeführt werden. Als Referenzbedingungen wurden $t_{Ref}=45^\circ\text{C}$ und $rH_{Ref}=75\%$ gewählt. Bei diesen wurde ein Mittelwert der Lebensdauer zu $T_{50,Ref}=9,15$ h bestimmt. Damit ist es möglich, für alle untersuchten Bedingungen einen Vergleich zwischen berechneter und gemessener Lebensdauer zu ziehen. Startwerte sind $n=-1,5$ und $E_A=732$ meV, das heißt die Werte, die bei Betrachtung nur eines Einflussfaktor separat berechnet wurden. Von diesen ausgehend werden systematisch Variationen durchgeführt, um die bestmögliche Übereinstimmung zwischen berechneter relativer Lebensdauer T_{rel} und T_{50} aus dem Experiment zu erlangen. Als Maß für die Übereinstimmung wird in der doppeltlogarithmischen Peck-Darstellung wieder eine Gerade angepasst, deren Güte durch das Bestimmtheitsmaß R^2 ausgedrückt wird. Die beste Übereinstimmung aller in Tabelle 5.7 auf Seite 99 aufgeführten Lebensdauern bei den jeweiligen Bedingungen ergibt sich mit $n=-1,5$ und $E_A=525$ meV. Das Bestimmtheitsmaß

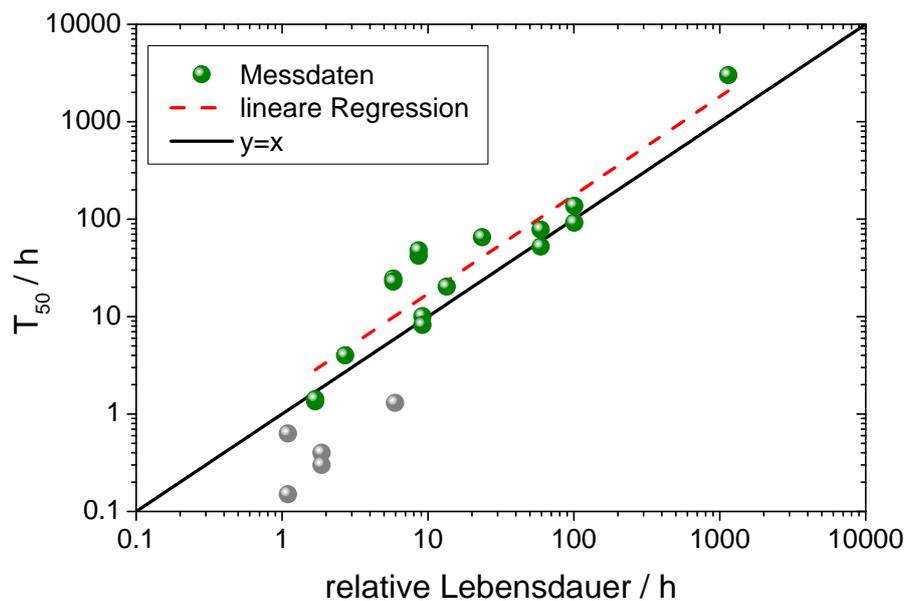


Abbildung 5.2.8: Peck-Darstellung der gemessenen Lebensdauern T_{50} über die berechneten relativen Lebensdauern. Die Übereinstimmung der linearen Anpassung (rote Linie) mit den Messwerten (grüne Kreise) ist bei $n=-1,5$ und $E_A=525$ meV maximal. Die grauen Kreise sind alle Werte gemessen bei 100% relativer Luftfeuchte, die aufgrund von Kondensation bei Einbau der Solarzellen in den Messaufbau nicht in der Regression enthalten sind.

ist für dieses Wertepaar rund 0,866.

Dabei hat die Änderung der Aktivierungsenergie nur geringe Auswirkungen auf das Bestimmtheitsmaß, selbst im Fall der zuvor bestimmten Aktivierungsenergie $E_A=732$ meV ergibt sich noch $R^2=0,848$. Dies unterstreicht, dass die Wassermenge, ausgedrückt durch den Wert der relativen Luftfeuchte, den Einfluss der Temperatur deutlich in den Hintergrund drängt.

Alle gemessenen Lebensdauern in Abhängigkeit der jeweils berechneten relativen Lebensdauern sind in Abbildung 5.2.8 gezeigt. Die grünen Kreise sind die Messwerte, die schwarze Gerade ist die Diagonale, die rote Gerade die lineare Anpassung deren Gleichung lautet:

$$T_{Test} = 0,2056 + 1,015 \cdot T_{rel} \quad (5.2.7)$$

Der geringen Versatz zwischen der Anpassungsgerade und der Diagonalen durch den Nullpunkt könnte an einer fehlerbehafteten Lebensdauer der Referenzbedingungen liegen. Der Zusammenhang nach Peck beziehungsweise Peck und Hallberg kann damit auch anhand der hier gezeigten Lebensdauern unverkapselter organischer Solarzellen bestätigt werden, wenngleich andere Werte für n und E_A gewählt werden müssen. Dies ist aber insofern zu erwarten gewesen, da hier ein anderes alterndes System vorliegt, und damit auch die Abhängigkeiten der Degradation von Luftfeuchte und Temperatur anders sein können. Ist der Zusammenhang zwischen Lebensdauer und relativer Lebensdauer bekannt, das heißt sind die Parameter n und E_A sowie die Lebensdauer bei den Referenzbedingungen bestimmt, so kann leicht die

Lebensdauer bei beliebigen Kombinationen von Temperatur und Luftfeuchte berechnet werden.

Als Beispiel sei dies für die in den ISOS-Prozeduren (siehe Abschnitt 4.4.1) angegebene, härteste Form der Laborbewitterung angegeben. Diese soll bei 65°C oder 85°C und 50% relativer Luftfeuchte gemessen werden. Mithilfe der Referenzbedingungen (45°C, 75%rH) und der bei diesen gemessenen mittleren Lebensdauer von 9,15 h ergibt sich für 65°C und 50%rH gemäß Formel 5.2.4 ein relativer Beschleunigungsfaktor von 0,83 und daraus eine Lebensdauer von knapp 7,6 h. Bei 85°C und 50%rH wäre die Lebensdauer bei einem Beschleunigungsfaktor von 0,30 mit 2,77 h noch deutlich geringer.

Es sei jedoch angemerkt, dass die verwendete Formel empirischer Natur ist, und der Zusammenhang mit dem physikalisch-chemischen Hintergrund des Degradationspfades noch unklar ist. Zusätzlich sei darauf hingewiesen, dass es derzeit unverständlich ist, wieso sich die Degradation bei verschiedenen Bedingungen anhand der relativen Luftfeuchte, und nicht der absoluten Wassermenge in der Luft, erklären lässt. Der Versuch, die Lebensdauer mit der absoluten Menge in der Luft enthaltenen Wassers zu korrelieren, zeigt keinen erkennbaren Zusammenhang, ist aber der Vollständigkeit halber im Anhang A eingefügt.

Ähnliche Experimente, die die Lebensdauer organischer Solarzellen bei mehreren Kombinationen verschiedener Temperaturen und Luftfeuchten untersuchen, sind in der Literatur derzeit kaum zu finden. Lediglich bei Gevorgyan *et al.* ist eine solche Matrix gezeigt, allerdings auf Basis von Messungen verschiedener Gruppen, die identische Solarzellen untersuchten [152]. Da in dieser sogenannten „Inter-Laboratory Study“ eine breite Streuung der gemessenen Lebensdauern unter sonst identischen Bedingungen auf die jeweilige Behandlung der Proben „vor Ort“ zurückgeführt wurde, sind auch die so gewonnenen Temperatur-Luftfeuchte-Daten wenig verlässlich. Voroshazi *et al.* haben bei einer Temperatur und verschiedenen relativen Luftfeuchten zwischen 0% und 85% die Lebensdauern invertierter Polymer-solarzellen untersucht und konnten eine Verbesserung feststellen, wenn MoO₃ anstelle von PEDOT:PSS als Lochtransportmaterial verwendet wurde [171].

Die hier besprochene Degradation wurde ausschließlich anhand der Effizienz diskutiert. Deshalb soll hier noch erwähnt sei, dass ebenso wie bei den zuvor diskutierten und ohne Verkapselung gealterten Solarzellen die Effizienzabnahme durch die Degradation des Kurzschlussstromes dominiert wird. Daher sei hier zum Beispiel auf Abbildung 5.2.3 auf Seite 98 verwiesen. Da das Thema dieses Kapitels ausschließlich die Degradationsgeschwindigkeit beziehungsweise -rate verschiedener Bedingungen ist, wird die Ursache der Degradation erst später, in Kapitel 6, diskutiert.

5.2.3 Verkapselung

In diesem Abschnitt werden Langzeitmessungen von Solarzellen gezeigt, die mit verschiedenen Verkapselungen versiegelt werden. Dafür werden wieder die Lebensdauer-messboxen genutzt, so dass keine aktive Kontrolle der Luftfeuchte vorliegt. Die Temperatur ist für alle Substrate auf (45±3)°C geregelt. Die Luftfeuchte, gemessen in einer Lebensdauer-messbox, die auf die gleiche Temperatur gebracht wird, schwankt zwischen 0,1% und 15,9% mit einem Mittelwert von (5,5±2,7)%. Für die Beleuchtung werden die üblichen weißen Leuchtdioden genutzt. Diese sind so kalibriert, dass bei jedem Substrat Pixel 1

Allgemein			Erstcharakterisierung			
Substrat	Verkapselung	WVTR	J _{sc}	U _{oc}	FF	η
		g m ⁻² d ⁻¹	mA cm ⁻²	V	%	%
SZ II-10	–	6,9	7,52	0,53	52,7	2,1
SZ II-11	–	6,9	7,57	0,53	52,4	2,1
SZ II-12	PET Melinex ST 504	0,43	7,95	0,54	52,2	2,2
SZ II-13	PET + 100 nm ZTO	0,02	8,06	0,54	52,1	2,3
SZ II-14	PET triple	$1,4 \cdot 10^{-3}$	8,19	0,54	51,8	2,3
SZ II-15	PET + 245 nm ZTO	$3,7 \cdot 10^{-4}$	8,21	0,54	52,2	2,3
SZ II-16	Glas	$3,9 \cdot 10^{-5}$	7,75	0,53	53,4	2,2

Tabelle 5.8: Übersicht über die mit verschiedenen Verkapselungen versehenen Substrate und die Ergebnisse der Erstcharakterisierung unter Beleuchtung von simuliertem AM1.5G-Spektrum mit einer MM-korrigierten Intensität von 100 mW cm⁻². Die gezeigten Ergebnisse der UI-Messung sind jeweils der beste Wert der vier Pixel pro Substrat. Die WVTR-Werte wurde auf die klimatischen Bedingungen während der Alterung (T=45°C; rH=5,5%) umgerechnet, mehr dazu findet sich im Text. „PET triple“ ist die Kurzform für eine PET-Folie, die mit 100 nm ZTO, 500 nm Organik und wieder 100 nm ZTO beschichtet ist. Im Fall der Glasverkapselung kann davon ausgegangen werden, dass Permeation von Wasser lediglich durch den Verkapselungskleber statt findet.

mit 100 mW cm⁻² und Pixel 4 mit 500 mW cm⁻² beleuchtet werden. Die Intensität der beiden mittleren Pixel liegt in der Regel zwischen diesen Werten. Wie in den den vorigen Abschnitten werden wieder pii-Solarzellen vom Typ SZ II, also mit BF-DPB als HTM, untersucht.

Für die Verkapselung wird im Gegensatz zu den früher gezeigten, verkapselten Solarzellen ein anderer Verkapselungskleber verwendet. Der Kleber mit der Bezeichnung XNR5516ZHV-B1 von Nagase Chemtex unterscheidet sich vom zuvor verwendeten Kleber XNR5516Z-L dadurch, dass er 12 μm große Partikel enthält. Dadurch wird im Fall einer planaren Verkapselung, wie bei den verwendeten Folien, vermieden, dass diese in direkten Kontakt mit der etwa 200-300 nm hohen organischen Solarzelle kommt. Bei der Glasverkapselung, die auch hier in einem Fall verwendet wird, ist eine Aussparung mit den horizontalen Dimensionen der Solarzellen eingearbeitet, so dass auch der Kleber ohne Abstandspartikel verwendet werden kann. Hier wird aber aus Gründen maximaler Vergleichbarkeit sowohl für die Folien als auch für die Glasverkapselung der identische Kleber verwendet.

Alle vier untersuchten Verkapselungsfolien wurden am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmaphysik von John Fahlteich hergestellt [66, 172–174]. Die Charakterisierung der Folien wurde am IAPP von Sylvio Schubert durchgeführt [132, 133]. Dafür wurde ein von ihm aufgebauter elektrischer Calcium-Test (kurz: Ca-Test) genutzt. Mit diesem wurden die Wasserpermeationsraten (kurz: WVTR, aus dem Englischen: „water vapour transmission rate“) der Folien sowie auch der glasverkapselten und unverkapselten Proben, bestimmt. Im Fall nicht-verkapselter Ca-Test-Proben entspricht die WVTR der Degradationsgeschwindigkeit von Ca unter den Messbedingungen.

Wichtig ist anzumerken, dass die Degradation der Solarzellen an Luft durch Wasser, aber auch Sauerstoff geschehen kann. Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, bestimmt in Anwesenheit von Wasser in der Luft dieses den dominanten Degradationspfad. Daher kann und wird hier die Charakterisierung der

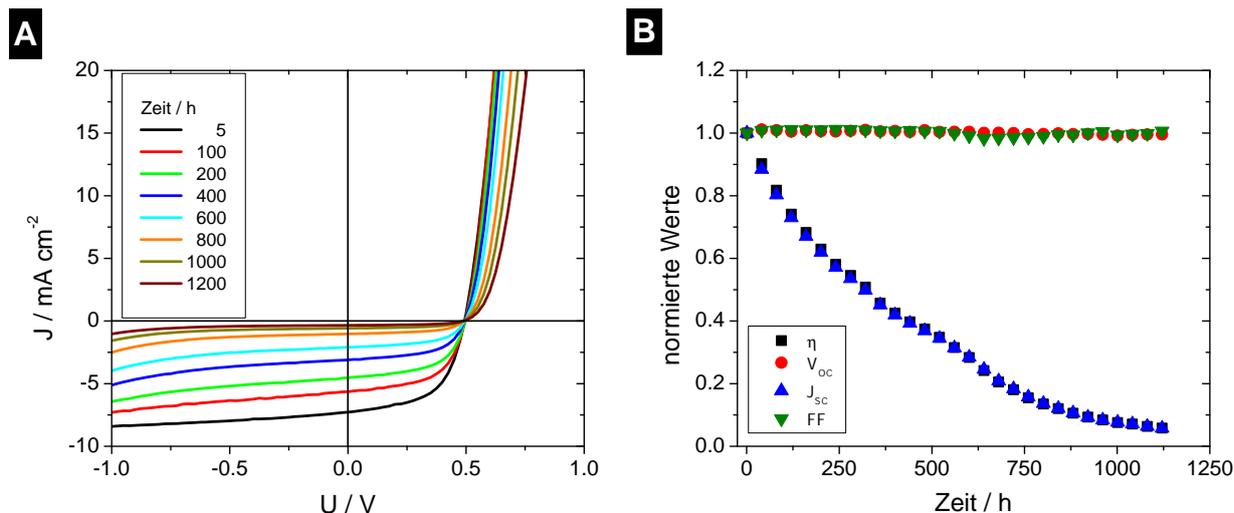


Abbildung 5.2.9: Entwicklung der unverkapselten Solarzelle SZ II-10 bei durchschnittlichen Bedingungen von 45°C und $5,5\%rH$ sowie Beleuchtung mit 98 mW cm^{-2} (Unterabbildung A) sowie die daraus berechnete Entwicklung der vier charakteristischen Parameter (Unterabbildung B)

Verkapselungen ausschließlich anhand der WVTR vorgenommen.

Die einfachste Folienverkapselung mit der größten WVTR ist die $125 \mu\text{m}$ dicke PET-Folie Melinex ST 504. Ohne weitere Behandlung wurde für dieses eine WVTR von $0,04 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ gemessen. Hier ist anzumerken, dass dieser Wert und alle folgenden für die während der Alterung genutzten Bedingungen ($T=45^\circ\text{C}$; $rH=5,5\%$) angegeben ist. Durch Aufbringen einer 100 nm dicken Schicht Zink-Zinn-Oxid (ZTO) durch reaktives Sputtern lässt sich die WVTR auf $0,02 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ verbessern. Die mit PET triple bezeichnete Folie, angewendet auf SZ II-4, nutzt die gleiche Folie als Ausgangsmaterial und wurde mit 100 nm ZTO, einer 500 nm dicken $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ Plasma-Polymer Zwischenschicht und erneut 100 nm ZTO beschichtet [174]. Für diese Folie wurde eine WVTR von $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ gemessen. Als beste Folienverkapselung wurde eine andere PET-Folie (Melinex 400CW, $75 \mu\text{m}$) verwendet, die mit 245 nm ZTO beschichtet wurde und eine WVTR von $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ aufweist. Für die Glas-Glas-Verkapselung wurde eine WVTR von $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ gemessen, die ausschließlich durch Permeation durch den Verkapselungskleber zustande kommt. Eine Übersicht über alle so verkapselten Solarzellen, mit Angaben zur jeweiligen Verkapselung und den Daten der Erstcharakterisierung per Messung der Strom-Spannungskennlinien zeigt Tabelle 5.8. Auffällig ist, dass die unverkapselten Solarzellen SZ II-10 und -11 etwas schlechtere Werte in der Kurzschlussstromdichte aufweisen. Dies lässt auf eine erste Degradation schließen. Nach der Verkapselung, die in der Glovebox, also in Inertatmosphäre, durchgeführt wurde, wurde darauf geachtet, die wichtige Erstcharakterisierung schnell durchzuführen und anschließend die Solarzellen umgehend in den Alterungsaufbau einzubauen und die Datenerfassung zu starten. Der Prozess, von Entnahme aus der Glovebox bis zum Start der Alterungsmessung, dauert insgesamt etwa 4 h . Bei den klimatischen Bedingungen im Labor, mit etwa 23°C und circa 30% relativer Luftfeuchte, sollte jedoch keine stark beschleunigte Alterung beobachtbar sein. Eine geringe Abnahme der Effizienz gerade der unverkapselten Solarzellen ist somit unvermeidbar, aber akzeptabel. Dass die in Glas verkap-

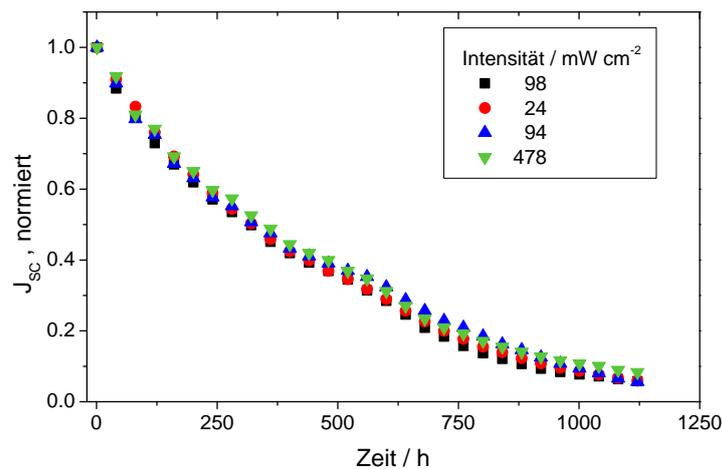


Abbildung 5.2.10: Entwicklung der Kurzschlussstromdichte J_{SC} mit der Zeit der unverkapselten Solarzelle SZ II-10 bei durchschnittlich 45°C und $5,5\%r\text{H}$ bei Beleuchtung mit Weißlicht und Intensitäten zwischen 24 mW cm^{-2} und 478 mW cm^{-2}

selte Solarzelle SZ II-16 einen niedrigeren Strom aufweist, liegt weniger an einer Degradation, sondern vielmehr wurde diese aufgrund ihrer Randposition auf dem Glaswafer mit weniger Material beschichtet. Durch eine geringere Schichtdicke der aktiven Schicht lässt sich auch der etwas geringere Kurzschlussstrom erklären. Diese Phänomen ist typisch und oft am IAPP beobachtet worden.

Bevor nun der Vergleich im Alterungsverhalten untersucht wird, sollen zuvor zwei Punkte anhand der Messergebnisse diskutiert werden. Zuerst soll wieder analysiert werden, wie sich die Alterung auf die Entwicklung der Strom-Spannungs-Kennlinien verhält. Diese sind für die unverkapselte Solarzelle SZ II-10, dem mit 98 mW cm^{-2} beleuchteten Pixel 1 im linken Teil von Abbildung 5.2.9 dargestellt. Deutlich sieht man, dass, wie auch schon im zuvor gezeigten Fall in Abschnitt 5.2.1, über die gesamte Messzeit lediglich die Kurzschlussstromdichte abnimmt. Die Form der Kennlinie vor allem im vierten Quadranten, und damit auch der Füllfaktor sowie die Leerlaufspannung bleiben in über 1000 h Messung mit direktem Kontakt zu Luft unverändert. Die Auswertung dieser drei Parameter und der daraus resultierenden Effizienzänderung mit der Zeit zeigt Abbildung 5.2.9 B. Der Grund für dieses Degradationsverhalten wird mit verschiedenen Analysemethoden in Kapitel 6 untersucht und erklärt.

Als zweiter Punkt, der vor dem Vergleich der verschiedenen Verkapselungen diskutiert werden soll, ist die Intensitätsabhängigkeit der Degradation. Wie in Abschnitt 5.1.2 ausführlich untersucht wurde, ist die Alterung von Solarzellen, die durch eine sehr gute Verkapselung gut vor Kontakt mit Wasser und Sauerstoff geschützt sind, maßgeblich durch die Beleuchtungsintensität bestimmt. Zudem wurde eine Korrelation der Degradation mit der Anzahl eingestrahelter Photonen, der Energiedosis, beziehungsweise der Zahl extrahierter Ladungsträger festgestellt. Nun soll anhand der Solarzellen SZ II-10 untersucht werden, inwiefern dieses Verhalten auch für unverkapselte Solarzellen beobachtbar ist. Dafür zeigt Abbildung 5.2.10 die Entwicklung des Kurzschlussstromes mit der Zeit für vier verschiedenen Beleuchtungsintensitäten, die von 24 mW cm^{-2} bis zu 478 mW cm^{-2} reichen. Wie man sieht, ist das zeitliche

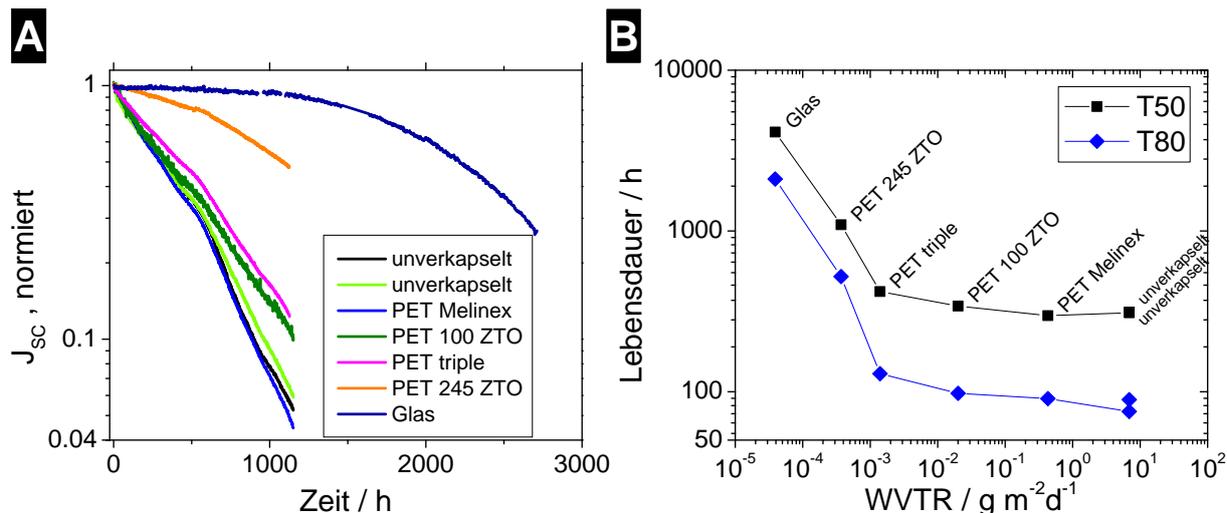


Abbildung 5.2.11: A) zeigt die Kurzschlussstromdichte als Funktion der Zeit der Solarzellen mit verschiedenen Verkapselungen, B) zeigt die beiden Lebensdauern T_{80} und T_{50} in Abhängigkeit der WVTR.

Verhalten des Kurzschlussstromes und damit auch die Degradation der Solarzelle unabhängig von der Intensität des eingestrahlten Lichtes, oder der Effekt ist zumindest so klein, dass er hier von der dominanten Degradation an Luft komplett überdeckt wird. Dieses Verhalten hat sich auch für alle anderen in diesem Abschnitt untersuchten Solarzellen gezeigt und wurde daher hier nur exemplarisch für SZ II-10 dargestellt.

Nachdem gezeigt wurde, dass bei Alterung der Solarzellen die Abnahme der Kurzschlussstromdichte für die Degradation verantwortlich ist und diese intensitätsunabhängig ist, kann nun auf den Vergleich der Solarzellen mit verschiedenen Verkapselungen eingegangen werden.

Die Abnahme der Kurzschlussstromdichten aller hier untersuchten Solarzellen zeigt Abbildung 5.2.11A. Aufgrund der großen Unterschiede von sehr gut und gar nicht verkapselten Solarzellen hinsichtlich der WVTR und Lebensdauer ist eine logarithmische Darstellung der y-Achse gezeigt. Unverkapselte Solarzellen und solche, die mit Folien mit niedrigen WVTR verkapselt sind, zeigen hohe Degradationsraten, während die Solarzellen mit Glasverkapselung und der Folie PET 245 ZTO deutlich höhere Stabilität aufweisen. In der Darstellung der Lebensdauern in Abhängigkeit der WVTR in Abbildung 5.2.11B spiegelt sich dieses Verhalten noch deutlicher wider: So zeigt sich für Wasserpermeationsraten von $10^1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bis etwa $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ keine wesentliche Verbesserung der Lebensdauer mit verbesserter Verkapselung. Erst bei niedrigeren WVTR-Werten ist die Lebensdauer deutlich verbessert. Sowohl für T_{80} als auch für T_{50} lässt sich dieses Verhalten gut darstellen, wobei T_{50} bevorzugt wird, da durch die längere Messzeit Ungenauigkeiten und Anfangseffekte, wie sie zum Beispiel bei der Erstcharakterisierung für die unverkapselten Solarzellen beobachtet wurden, einen kleineren Einfluss haben.

Da die Wasserpermeationsraten aller Verkapselungen und auch für die unverkapselten Solarzellen bekannt sind, ist es möglich, aus diesen und der Zeit die Menge an Wasser m_{H_2O} zu berechnen, die in

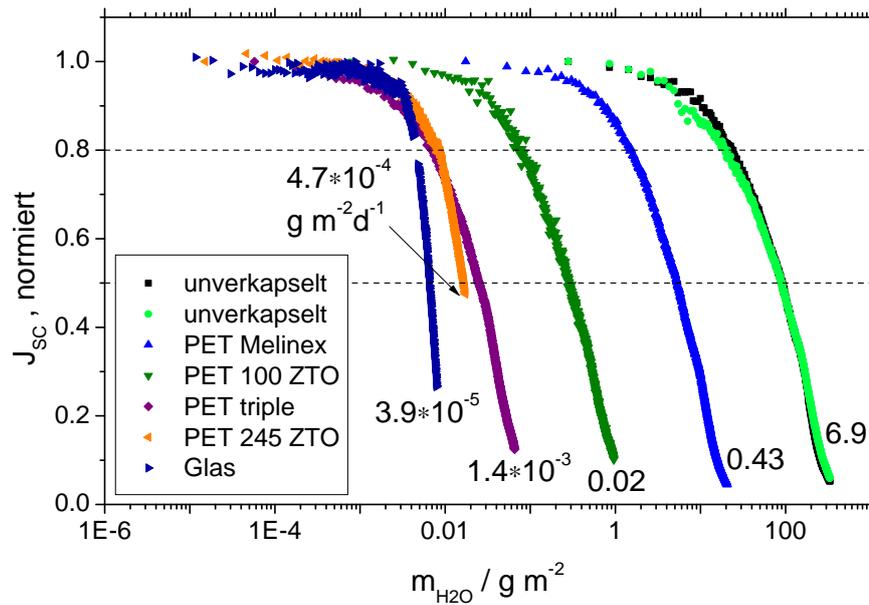


Abbildung 5.2.12: Darstellung der Kurzschlussstromdichte über die Wassermenge $m_{\text{H}_2\text{O}}$, die in Abhängigkeit der Zeit und der WVTR durch die Verkapselung diffundiert. Die Zahlen an den Kurven geben die WVTR der jeweils verwendeten Verkapselungen in $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ an.

Abhängigkeit der Zeit t durch die Verkapselung eindringt:

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{A} = \text{WVTR} \cdot t \quad (5.2.8)$$

Um die Abhängigkeit der Wassermenge von der Größe der Solarzelle unabhängig zu machen, wird sie im folgenden pro Fläche A angegeben, also in g m^{-2} . So kann für jeden Zeitwert ein Wert der Wassermenge berechnet werden und die Degradation der Kurzschlussstromdichte über diesen dargestellt werden. Das ist in Abbildung 5.2.12 gezeigt. Hier sieht man, dass das Aussehen der einzelnen Kurven der Solarzellen mit verschiedenen Verkapselungen sehr ähnlich ist, jedoch eine Verschiebung der schlechter verkapselten Proben zu höheren Wassermengen hin sichtbar ist. So ist für die schlecht verkapselten Solarzellen eine Wassermenge von mehreren g m^{-2} notwendig, um auf 50% der Anfangseffizienz zu kommen, während es für die glasverkapselte Probe weniger als 10 mg m^{-2} braucht, und die in etwa 1125 h eindringende Menge nicht ausreicht, um die Solarzelle vollständig zu degradieren.

Dieses Verhalten, zusammen mit dem gezeigten Effekt, dass erst Verkapselungen mit Wasserpermeationsraten kleiner als $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ zu einer signifikanten Verbesserung der Lebensdauer führen, führt nun zu folgender Feststellung: Für die verschiedenen Verkapselungsmaterialien resultieren verschiedene Wassermengen, die durch die jeweilige Verkapselung hindurch diffundieren. Je niedriger die WVTR, desto kleiner ist die notwendige Menge Wasser unter der Verkapselung, um den Degradationsprozess zu starten. Hat einmal die Degradation der Kurzschlussstromdichte begonnen, ist die auf die Wassermenge bezogene Degradationsgeschwindigkeit aller Proben vergleichbar. Daraus kann man schließen, dass innerhalb der organischen Solarzellen, unter der Verkapselung eine weitere Barriere für den Wassertrans-

port existiert, die bezüglich der WVTR in etwa im mittleren Bereich der untersuchten Permeationsraten liegt. Diese hindert das Wasser im Falle schlecht oder gar nicht verkapselter Solarzellen daran, schnell in das Bauelement einzudringen, so dass die in Abbildung 5.2.12 gegebenen Wassermengen zwar die Mengen unter der Verkapselung, aber nicht am Ort der Degradation beschreiben. Andererseits hat diese zusätzliche Barriere für gut verkapselte Solarzellen, wie SZ II-15 und 16 mit WVTR unter $10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ nur einen kleinen Effekt auf die Lebensdauer, da die Barriere der Verkapselung einen stärkeren Widerstand für das Eindringen von Wasser darstellt und damit dominiert.

Um die Annahme der zusätzlichen Barriere für das Eindringen von Wasser weiter zu diskutieren, vergleichen wir diesen Prozess mit dem Stromtransport in einem elektrischen Schaltkreis bei Serienverschaltung. Die WVTR kann man als Leitwert betrachten, denn je höher diese ist, desto mehr Wasser wird pro Zeiteinheit durch die Barriere transportiert. Um den hier so genannten Wasserwiderstandswert R analog zum elektrischen Widerstand zu berechnen, nimmt man den inversen Wert der WVTR:

$$R = \frac{1}{WVTR} \quad (5.2.9)$$

Geht man nun von der Existenz einer zweiten Barriere und damit eines zweiten Widerstands aus, berechnet sich der Gesamtwiderstand des Systems aus der Summe der Einzelwiderstände. Für die totale WVTR, die sich aus diesen beiden Widerständen ergibt, gilt dann:

$$\frac{1}{WVTR_{total}} = \frac{1}{WVTR_1} + \frac{1}{WVTR_2} \quad (5.2.10)$$

Die Addition der einzelnen Barrierenwiderstände ist nur dann möglich, wenn sich zwischen den einzelnen Barrieren ein inertes Gasvolumen befindet [175]. Unter der Annahme, dass die Degradation im organischen Material stattfindet, kann die zweite Barriere für die Diffusion von Wasser dem Deckkontakt, der hier aus 100 nm Aluminium besteht, zugeordnet werden. Durch den gewählten Probenaufbau, mit einem Kleber, der direkten Kontakt der Solarzelle mit der Verkapselung verhindert, ist auch die Bedingung von Formel 5.2.10 erfüllt: Zwischen dem Aluminiumkontakt und der eigentlichen Verkapselung befindet sich Stickstoff, da die Verkapselung in der Glovebox aufgebracht wurde und der Zwischenraum durch die Abstandspartikel im Kleber gewährleistet wird. Im folgenden wird $WVTR_1$ mit der Permeationsrate der Verkapselung identifiziert und mit $WVTR_V$ bezeichnet. Die Wasserpermeationsrate der Aluminiumschicht wird mit $WVTR_{Al}$ bezeichnet und ersetzt $WVTR_2$.

Mit diesem erweiterten Modell der Wasserpermeation in die Solarzelle kann nun eine weitere Korrelation und Anpassung von Abbildung 5.2.12 vorgenommen werden, indem man $WVTR_{Al}$ abschätzt und damit für jede Solarzelle die angepasste Wassermenge m_{H_2O} berechnet. Da $WVTR_{Al}$ nicht bekannt ist, wird eine Abschätzung vorgenommen: Unter der Annahme, dass alle Solarzellen den gleichen Grad an Degradation aufweisen, wenn die gleiche Wassermenge in diese diffundiert ist, kann $WVTR_{Al}$ daraufhin abgeschätzt werden. Es muss lediglich für alle untersuchten Bauelemente die gesamte Wassermenge für verschiedene Werte von $WVTR_{Al}$ berechnet werden. Diese Prozedur für 50% Degradation im Kurzschlussstrom zeigt Abbildung 5.2.13A.

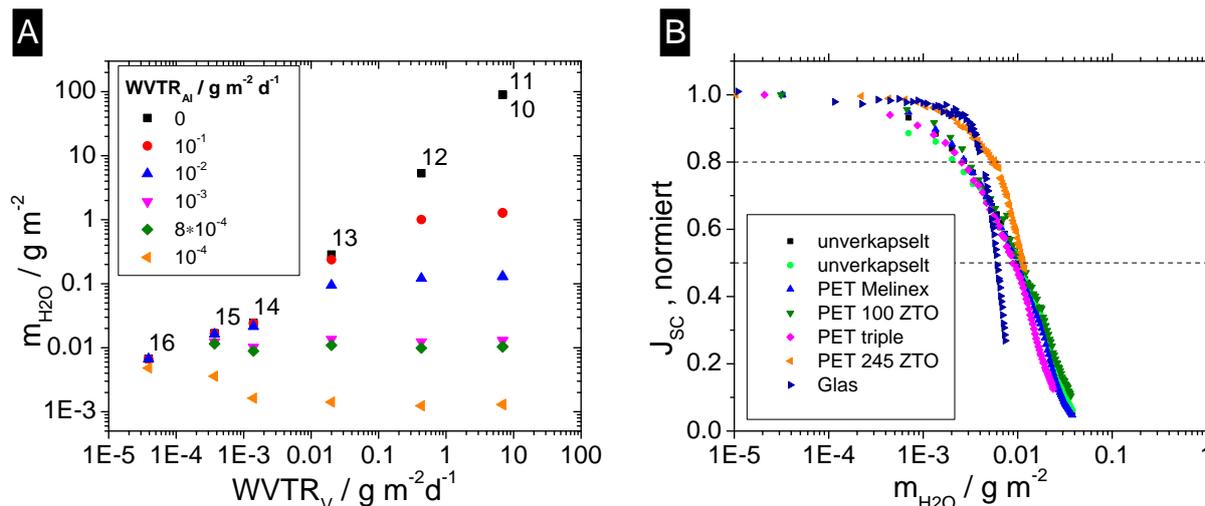


Abbildung 5.2.13: Unterabbildung A zeigt die Menge m_{H_2O} als Funktion von $WVTR_V$ für verschiedene angenommene Werte von $WVTR_{Al}$. Unter der Annahme, dass alle Solarzellen den gleichen Grad der Degradation bei der selben Menge eingedrungenen Wassers aufweisen, ergibt sich mit Gleichung 5.2.10 die beste Übereinstimmung für $WVTR_{Al} = 8 \cdot 10^{-4} g m^{-2} d^{-1}$. Unterabbildung B zeigt die mit diesem Wert errechneten Wassermengen als X-Achse, gegen welche die Degradation der Kurzschlussströme aller Solarzellen dargestellt ist.

Dort ist die berechnete Wassermenge m_{H_2O} als Funktion von $WVTR_{Al}$ im Bereich von 0 bis $10^{-4} g m^{-2} d^{-1}$ dargestellt. Jede Datenreihe, symbolisiert durch eine Farbe, zeigt daher die für alle Verkapselungen berechneten Wassermengen für einen angenommenen Wert $WVTR_{Al}$. Für die Berechnung ohne zweite Barriere, dargestellt durch die schwarzen Quadrate, überspannen die berechneten Wassermengen mehrere Größenordnung, wie es auch schon in Abbildung 5.2.12 dargestellt war. Diese Zahl, in großer Abhängigkeit des Verkapselungstypes, gibt die Menge an Wasser an, die die Oberseite des Aluminiumkontaktes erreicht. Fügt man nun die zweite Barriere mit einer WVTR von $10^{-1} g m^{-2} d^{-1}$ hinzu, ergeben sich die roten Kreise. Diese zeigen bereits eine leichte Angleichung der Daten bei hohen WVTR an jene bei niedrigeren WVTR. Durch Annahme einer Wasserpermeationsrate von $10^{-3} g m^{-2} d^{-1}$, dargestellt durch die violetten Dreiecke, ergibt sich nahezu der gleiche Wert für m_{H_2O} für alle $WVTR_V$. Geht man um eine weitere Größenordnung zu niedrigeren $WVTR_{Al}$ von $10^{-4} g m^{-2} d^{-1}$, symbolisiert durch orange Dreiecke, so sieht man, dass diese Modifikation für niedrigere $WVTR_V$ in zu kleinen Werten resultiert, und damit für eine bessere Anpassung wieder nach oben korrigiert werden muss. Durch eine feinere, hier nicht dargestellte Optimierung von $WVTR_{Al}$, ergibt sich ein Wert von $8 \cdot 10^{-4} g m^{-2} d^{-1}$, bei dem sich eine Degradation von 50% im Kurzschlussstrom der Solarzellen einstellt. Dabei ist eine durchschnittlichen Wassermenge $m_{H_2O} = (10 \pm 1) mg m^{-2}$ notwendig. Mit dem Wert $WVTR_{Al} = 8 \cdot 10^{-4} g m^{-2} d^{-1}$ kann man nun gemäß Gleichung 5.2.10 die Wassermenge $m_{H_2O}(t)$ für jeden Zeitpunkt der Alterung für jede Proben mit der spezifischen $WVTR_V$ berechnen. Eine Darstellung der normierten Kurzschlussstromdichte über m_{H_2O} zeigt Abbildung 5.2.13B. Für nahezu alle Kurven ist nun mit den oben genannten Annahmen und Berechnungen ein guter Überlapp sichtbar. Die horizontale Verschiebung der einzelnen Kurven in Abhängigkeit der $WVTR_V$ wurde nun durch Berechnung von $WVTR_{total}$ ausgeglichen. Lediglich die Kurven der beiden am besten verkapselten Proben mit PET 245 ZTO und Glasverkapselung zeigen leichte

Abweichung. Für diese ist es denkbar, dass durch den langen Zeitraum, in dem die langsame Degradation geschieht, neben dem dominanten, durch das Eindringen von Wasser verursachten Degradationspfad, ein weiterer Weg der Degradation zur Abnahme der Kurzschlussstromdichte beiträgt. Außerdem ist es möglich, dass neben dem Eindringen von Wasser durch die Fläche der Folienverkapselungen eine Permeation von Wasser durch den Kleber zusätzlich zu $m_{\text{H}_2\text{O}}$ beiträgt.

Aus den hier gezeigten Überlegungen resultieren zwei Zahlen, die wichtig für zukünftige Alterungsuntersuchungen und Lebensdaueroptimierungen sind:

I) die Wasserpermeationsrate von 100 nm Aluminium, die hier zu $\text{WVTR}_{\text{Al}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bestimmt wurde. Diese ist natürlich wesentlich von den Eigenschaften dieser Schicht abhängig. So kann zum Beispiel die Zahl der Löcher, sogenannter pinholes, in der Schicht abhängig von den Bedingungen während des Aufwachsens variieren. Die Morphologie der darunter liegenden Schicht und Verdampfungsraten können diese ebenso beeinflussen. Auch die Schichtdicke kann eine Rolle spielen, wobei pinholes, die einmal in einer dünnen Schicht vorhanden sind, in der Regel auch mit der Schicht mitwachsen [64]. Ebenso hat die Wahl des Materials der Deckelektrode Einfluss auf die WVTR. Leider existieren derzeit keine Veröffentlichungen, die Wasserpermeationsraten verschiedener Materialien oder Schichtdicken zeigen.

II) Die zweite wichtige Zahl, die aus diesem Abschnitt hervorgeht, ist die Menge $m_{\text{H}_2\text{O}}$, die notwendig ist, um die untersuchten Solarzellen auf einen bestimmten Degradationsgrad zu altern. Hier ergab sich ein Wert von 10 mg m^{-2} , um T_{50} zu erreichen, also 50% des Kurzschlussstromes zu degradieren. Ein ähnlicher Wert wurde von Cros *et al.* für „klassische“, das heißt nicht-invertierte, Polymersolarzellen veröffentlicht [176]. Durch Übergang von der klassischen zur invertierten Struktur und damit einhergehend einem Austausch von Aluminium durch Silber als Deckelektrode konnte die benötigte Wassermenge von 20 mg m^{-2} auf 1140 mg m^{-2} erhöht und damit die Stabilität drastisch verbessert werden. Diese Menge bezieht sich aber auf den Wert, der die Oberseite des gesamten Bauelementes und somit die obere Elektrode erreicht. Er unterscheidet sich damit von dem hier besprochenen Wert, der sich direkt auf die Organik unter der Elektrode bezieht. Die Verbesserung wurde dabei einer niedrigeren WVTR des Silberkontaktes gegenüber dem Aluminiumkontakt zugeschrieben, ohne jedoch dafür den Beleg zu zeigen.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieses Abschnittes, dass ein Vergleich verschiedener Verkapselungen, die nicht direkt auf der organischen Solarzelle aufliegen, nicht ohne weiteres möglich ist. Mithilfe des Modells einer zusätzlichen Permeationsbarriere des Deckkontaktes ist es möglich, Verkapselungen über einen breiten Bereich von WVTR-Werten zu vergleichen. Für Dünnschichtverkapselungen, die keinen Zwischenraum zur Solarzelle haben, ist die Korrelation von WVTR einfacher [177].

Eine Verbesserung wäre an dieser Stelle möglich, wenn WVTR_{Al} direkt mit Hilfe von Ca-Tests bestimmt würde und als Eingangsparameter in die Berechnungen einginge. Eine direkte Messung von Wasserpermeationsraten von elektrisch leitfähigen Schichten war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da der Effekt einer isolierenden Schicht zwischen Calcium und dem zu untersuchenden Material zur elektrischen Trennung nicht hinreichend untersucht ist. Jedoch ist es auch mit dem hier errechneten Wert von $\text{WVTR}_{\text{Al}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ möglich, einen direkten Vergleich aller Verkapselungen anhand von $m_{\text{H}_2\text{O}}$ durchzuführen. Alle in diesem Abschnitt gezeigten und errechneten Werte beziehen sich auf die mittleren Untersuchungsbedingungen von $t=45^\circ\text{C}$ und $r\text{H}=5,5\%$. Mit der errechneten Menge $m_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mg m}^{-2}$

kann nun auch eine Abschätzung getroffen werden, wie gut eine Verkapselung sein müsste, damit eine Solarzelle unter Vernachlässigung weiterer Degradationspfade beispielsweise eine gewisse Lebensdauer erreichen würde: Für 10 a wären etwa $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ notwendig. Nimmt man die Beschleunigungsfaktoren von Abschnitt 5.2.2 zu Hilfe, kann auch berechnet werden, welche Lebensdauern mit solch einer Verkapselung unter anderen Bedingungen zu erwarten wären. Nimmt man die Bedingungen des ISOS-Protokolls ISOS-L3 für Laborbewitterung, 65°C und $50\%rH$, ergibt sich eine Lebensdauer von 43 d, bei der Alternativbedingung von 85°C und $50\%rH$ wären es noch 16 d. Unter den Industriestandardbedingungen von 85°C und $85\%rH$ ergibt sich eine Lebensdauer von nur 7 d. Eine deutliche Verbesserung der Widerstandsfähigkeit der Solarzelle gegenüber Wasser, zum Beispiel wie sie von Cros *et al.* gezeigt wurde, kann diese Werte natürlich verbessern [176]. Dies ist auch notwendig, um den Markteintritt von flexiblen organischen Solarzellen mit flexiblen Verkapselungstechnologien zu ermöglichen.

5.3 Korrelation von Laborbewitterung und Außenmessung

Gegenstand dieses letzten Abschnittes zur Untersuchung verschiedener Alterungsbedingungen ist der Vergleich von Messungen unter simulierten Bedingungen mit solchen, die am Außenmessplatz durchgeführt wurden. Ziel jeder Messung im Labor soll sein, das Degradationsverhalten der Solarzellen im Anwendungsfall abzubilden, also unter jenen „realen“ Bedingungen, die eine organische Solarzelle dort erfährt, wo sie eingesetzt werden soll. Für organische Solarzellen ist daher zuerst der Vergleich zu herkömmlichen, anorganischen Solarzellen interessant, die nahezu ausschließlich im Außenbereich eingesetzt werden.

5.3.1 Verkapselte Solarzellen

Die Auswertung von Langzeitdaten, die unter Außenbedingungen gemessen wurden, ist deutlich komplexer und aufwendiger als jene von Daten aus Laborbewitterungen. Die Messbedingungen schwanken im Tages- und Jahresverlauf und können sich zum Teil auch innerhalb von Minuten ändern. So ist es unwahrscheinlich, dass während einer Langzeitmessung unter Außenbedingungen zweimal exakt die gleichen Bedingungen auftreten. Wesentliche Parameter, die Einfluss auf die Messung der Strom-Spannungskennlinien haben, sind vor allem die Temperatur und natürlich die Beleuchtungsintensität, aber auch das Beleuchtungsspektrum. Hinsichtlich der Langzeitstabilität und Vergleichbarkeit verschiedener Datensätze sind zusätzlich vor allem die Luftfeuchte, aber auch andere Wetterphänomene wie Niederschlag zu beachten.

In früheren Abschnitten wurde für verkapselte Solarzellen nur unter extremen Bedingungen, wie hoher Beleuchtungsintensität von bis zu 1500 mW cm^{-2} oder hohen Temperaturen von 75°C signifikante Degradation selbst für das instabilere Modellsystem mit MeO-TPD als HTM beobachtet. Bei Nutzung von BF-DPB als HTM wurde eine noch bessere Stabilität beobachtet, die bereits bei der Materialauswahl in Abschnitt 3.2.3 diskutiert wurde. Deshalb soll hier lediglich überprüft werden, ob die Art der Degrada-

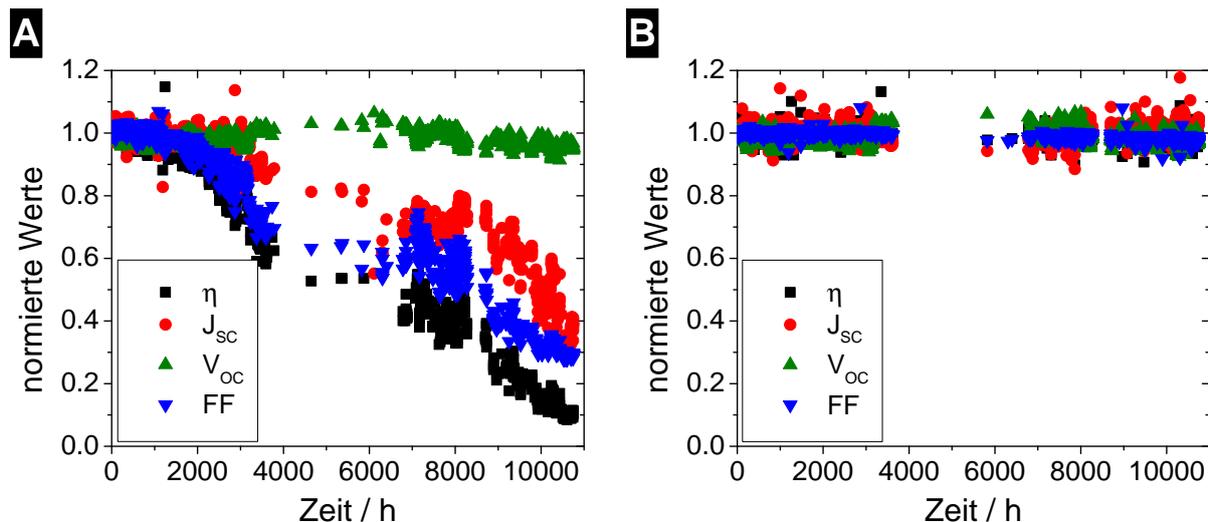


Abbildung 5.3.1: Langzeitmessung unter Außenbewitterung für eine Solarzelle vom Typ SZ I (Unterabbildung A) beziehungsweise SZ II (B). Gezeigt sind nur Werte, die bei einer Sonnenintensität zwischen 80 und 120 mW cm^{-2} gemessen wurden.

tion, sofern sie denn im Labor beobachtet wurde, für die beiden Solarzellentypen SZ I und II auch in Außenmessungen auftritt.

Abbildung 5.3.1 zeigt die Alterung dieser beiden Solarzellen über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr. Dabei sind nur Daten dargestellt, die bei Intensitäten zwischen 80 und 120 mW cm^{-2} gemessen wurden. Gestartet wurde diese Messung am 15.03.2011. Der Zeitraum mit weniger bis keinen Datenpunkten, der in einem Intervall von 4000 bis 6000 h nach Beginn der Messung auftritt, kennzeichnet den Winter und die mit diesem verbundene Anzahl weniger Tage und Stunden mit hoher Einstrahlung. Im linken Teil der Abbildung ist die Messung der Solarzelle mit MeO-TPD gezeigt. Diese zeigt eine Abnahme von Füllfaktor und Kurzschlussstrom über den gesamten Messzeitraum. Dabei geht die Degradation des Füllfaktor voraus. Dieses Verhalten ist damit identisch zu jenem, welches in den Lebensdauermissboxen gemessen und in Abschnitt 5.1 wurde.

Im Gegensatz dazu zeigt die Solarzelle SZ II mit BF-DPB, dass die hohe Stabilität, die auch bei hohen Beleuchtungsintensitäten unter LED-Beleuchtung im Labor gemessen wurde, auch unter Außenbedingungen beobachtbar ist. Während der Messzeit von 11.000 h konnte keine signifikante Degradation der glasverkapselten Solarzelle festgestellt werden.

Somit konnte das Ergebnis der Laborbewitterungen, dass Solarzellen mit MeO-TPD deutlich instabiler als solche mit BF-DPB sind, unter Außenbedingungen reproduziert werden. Auch das Auftreten der Degradation durch Abnahme im Füllfaktor und der Kurzschlussstromdichte bei MeO-TPD konnte hier beobachtet werden, so dass auch auf den analogen Degradationshintergrund geschlossen werden kann.

5.3.2 Unverkapselte Solarzellen

Abschließend soll in diesem Abschnitt ein Vergleich zwischen Daten unverkapselter Solarzellen, gealtert unter Laborbewitterung, mit Solarzellen, die - ebenfalls ohne Verkapselung - Außenbedingungen ausgesetzt waren, gezogen werden. Wichtig ist auch hier zu überprüfen, ob der unter künstlichen Bedingungen angeregte Degradationsmechanismus dem entspricht, welchen man auch unter „realen“ Bedingungen feststellt. Die untersuchten Solarzellen sind alle vom Typ SZ II.

Abbildung 5.3.2 zeigt die Daten der Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle, die Außenbedingungen ausgesetzt war. Für die Auswertung wurden nur Messungen selektiert, die in einem Intensitätsintervall von 80 bis 120 mW cm⁻² durchgeführt wurden. Im oberen Teil der Unterabbildung B sind zudem der Verlauf der Temperatur (in schwarz) und der relativen Luftfeuchte (in rot) dargestellt. Die Messung wurde am 23.03.2012, wegen technischer Probleme leider erst gegen 17 Uhr gestartet. Die Wahl des Starttages fiel auf einen Tag, dem durch eine stabile Hochdrucklage laut Wetterbericht mehrere sonnige Tage folgen sollten. Da um diese Uhrzeit nicht mehr die notwendige Intensität für eine vergleichbare Charakterisierung vorhanden war, ist der erste Messwert nach etwa 16 h, also um die Mittagszeit des Folgetages, eingezeichnet. Durch die strenge Selektion nach eingestrahelter Intensität sind pro Tag nur maximal 5 Messwerte eingezeichnet. Den Tagesgang kann man gut anhand der Temperaturkurve verfolgen, deren Maximum in etwa jeweils auf die Mittagszeit und damit die Zeit höchster Einstrahlung fallen.

Die in Abbildung 5.3.2 dargestellten Daten zeigen, dass das Alterungsverhalten unter Außenbedingungen vergleichbar zu dem ist, wie es unter Laborbedingungen beobachtet wurde und zum Beispiel in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.3 gezeigt wurde. Wie anhand der Strom-Spannungskennlinien im linken Teil oder der Entwicklung der daraus berechneten Parameter im rechten Teil der Abbildung erkenntlich wird, ist es auch hier die Kurzschlussstromdichte, die die Abnahme der Effizienz dominiert. Im letzten Abschnitt der hier gezeigten Degradation kommt hier noch eine kleine Abnahme des Füllfaktor dazu. Die Leerlaufspannung bleibt im Wesentlichen konstant. Die etwas kleineren Leerlaufspannungen der beiden Kennlinien nach 179 beziehungsweise 202 h Messzeit sind durch die etwas geringere Temperatur an diesen Tagen erklärbar [35]. Auch hier lässt sich das Verhalten der Effizienz gut mit einer SED-Kurve anpassen, so dass auch die Entwicklung zwischen den selektierten Datenpunkten nachvollziehbar ist. Daraus lässt sich auch eine Lebensdauer von $T_{50}=109$ h berechnen.

Ein direkter graphischer Vergleich der Solarzellen in verschiedenen Umgebungen ist nicht sinnvoll, da die Degradationsgeschwindigkeit durch die unterschiedlichen Werte in Temperatur und Luftfeuchte stark unterschiedlich sind. Daher soll hier nur ein Vergleich anhand der Lebensdauern mit dem in Abschnitt 5.2.2 diskutierten Peck-Modell untersucht werden. Tabelle 5.9 gibt die Übersicht über vier, in unterschiedlichen Aufbauten untersuchten Solarzellen. Die Messung in der Lebensdauerbox wurde zuvor im Abschnitt über verschiedene Verkapselungen diskutiert, wobei eine unverkapselte Solarzelle selektiert wurde. Die Messung in der Klimabox wurde in Abschnitt 5.2.2 diskutiert und wird hier, ebenso wie zuvor, als Referenzbedingung im Peck-Modell verwendet. Die Messung im Sonnensimulator (kurz: SoSi) wird in Abschnitt 6.3 beschrieben. Wesentlicher Unterschied neben der Temperatur und der Luft-

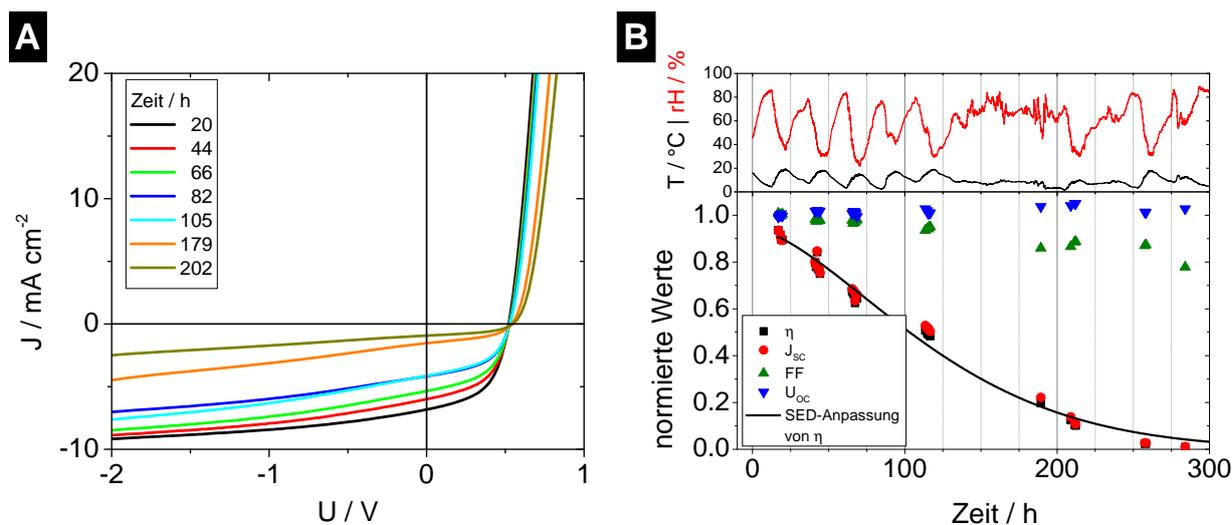


Abbildung 5.3.2: Dargestellt ist die Alterung einer Solarzelle vom Typ SZ-II unter Außenbedingungen im Frühjahr 2012. Die linke Seite zeigt ausgewählte UI-Kennlinien, wenn möglich eine pro Tag, auf der rechten Seite ist neben den einzelnen charakteristischen Werten aus der Auswertung der UI-Kennlinien auch die SED-Anpassung von η . Im oberen Segment der Unterabbildung B sind die Temperatur T (in schwarz) und die relative Luftfeuchte rH (in rot) für den Messzeitraum abgebildet.

feuchte, ist das erweiterte Lichtspektrum des Sonnensimulators, das auch einen erheblichen UV-Anteil enthält.

Ausgehend von den zuvor ermittelten Werten $n=-1,5$ und $E_A=525$ meV, die für die Alterung unverkapselter Solarzellen in Gleichung 5.2.5 einfließen, kann nun diese Korrelation auf alle vier untersuchten Bedingungen erweitert werden. Der Vergleich zwischen gemessener Lebensdauer T_{50} und der ermittelten relativen Lebensdauer T_{Rel} ist in Tabelle 5.9 ersichtlich. Der mit dem Stern gekennzeichnete Wert für die in der Klimabox gemessene Solarzelle kennzeichnet diese als Referenz, das heißt, alle anderen Werte für T_{Rel} sind auf Basis dieses Wertes und der dazugehörigen Werte für Temperatur und relative Luftfeuchte berechnet worden.

Man sieht, dass eine Korrelation zwischen relativen Lebensdauern T_{Rel} und gemessenen Lebensdauern T_{50} für alle drei unter abweichenden Bedingungen gemessenen Solarzellen gegeben ist, die berechneten Werte aber in etwa um einen Faktor 1,5 zu groß sind. Jedoch ist der Einfluss der relativen Luftfeuchte gerade bei sehr niedrigen Werte extrem groß. In Verbindung mit der Messungenauigkeit, die für Werte unterhalb von 20%rH von 5 auf 7,5%rH steigt, lassen sich Abweichungen gut erklären. Möglich ist auch, dass die Lebensdauer der Referenzbedingung, oder die für diese bestimmten Werte der Temperatur oder Luftfeuchte fehlerbehaftet sind. So würde eine Korrektur der Referenzlebensdauer von 9,15 h auf 6 h einen sehr guten Überlapp zwischen Messwerte und berechneten relativen Lebensdauern nach dem Peck-Modell mit sich bringen.

Interessant ist im Vergleich zwischen Außenmessung und Laborbewitterung, dass lediglich die Messung in der Klimabox eine starke Beschleunigung der Alterungsmessung bringt. Die Messung im Sonnensimulator und der Lebensdauer messbox dauern jeweils deutlich länger. Dies liegt an den niedrigen Werten

Aufbau	\bar{T} / °C	ΔT / K	\bar{rH} / %	ΔrH / %	Beleuchtung	T_{50} / h	T_{Rel} / h
Lebensdauer- messbox	45	3,0	5,5	2,7	LED	319	461
					100 mW cm ⁻²		
Klimabox	45,3	1,0	74,0	2,5	LED	9,15	9,15*
					100 mW cm ⁻²		
SoSi	64,5	1,5	3,4	1,6	SoSi	184	314
					100 mW cm ⁻²		
Außenmessung	8,8	5,1	63,2	15,2	Sonne	109	138

Tabelle 5.9: Übersicht über die ausgewählten Solarzellen, die unverkapselt unter verschiedensten Bedingungen gealtert wurde. Aufgelistet sind die mittlere Temperatur \bar{T} , die mittlere relative Luftfeuchte \bar{rH} , deren Standardabweichungen ΔT und ΔrH sowie die Art und Intensität der jeweiligen Beleuchtung und die ermittelte Lebensdauer T_{50} . Mithilfe des Peck-Modells und den benötigten Parametern n und E_A , die in Abschnitt 5.2.2 ermittelt und diskutiert wurden, ist zusätzlich die relative Lebensdauer T_{Rel} , berechnet aus dem Beschleunigungsfaktor gegenüber der Messung in der Klimabox, aufgeführt. Das Sternchen kennzeichnet diese Messung als Referenzmessung.

der relativen Luftfeuchte, die sich aus der Erhöhung der Temperatur ergeben. Der Vorteil der Laborbewitterung ist jedoch, dass die Messbedingungen ganzjährig stabil sind und so vergleichende Messungen durchführbar sind, auch wenn diese nicht gleichzeitig statt finden.

5.4 Zusammenfassung

Die Daten in diesem Kapitel umfassen eine große Anzahl an Einzelmessungen, die anhand mehrerer Bedingungen deren Einfluss auf das Degradationsverhalten organischer Solarzellen zeigen. Anhand verkapselter Solarzellen des Typs SZ I mit MeO-TPD als Modellsystem konnten verschiedene Einflüsse in Abwesenheit von Atmosphärgasen studiert werden. Für die Temperatur zeigte sich ein Verhalten, welches mit dem Arrhenius-Modell beschrieben wurde. Es wurde eine Aktivierungsenergie von circa 732 meV für den maßgeblichen Degradationsprozess gefunden. Dieser wird dem Glasübergang von MeO-TPD und damit verbundener Dotandendiffusion zugeschrieben. Hinweise auf weitere Degradationsprozesse konnten nicht gefunden werden.

Neben der Beschleunigung der Alterungsmessung durch die Temperatur ist es möglich, diese ebenso durch die Intensität herbeizuführen. Dabei wurde ein Modell aufgestellt, welches es ermöglicht, den Grad der Degradation der Solarzelle anhand der Anzahl extrahierter Ladungsträger zu bestimmen. Diese Beschreibung zeigt Übereinstimmung mit der Erklärung durch die Energiedosis, die jedoch den Mismatch-Faktor nicht berücksichtigt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass nur hochenergetische Photonen des blauen und nah-UV Bereichs des Spektrum zur Degradation der untersuchten Solarzellen beitragen, während für rotes Licht keine Abnahme der Effizienz beobachtet wurde.

Auf Basis der Anzahl extrahierter Ladungsträger wurde in Abschnitt 5.1.2.2 berechnet, wie viele Anregungen die Moleküle in der Solarzelle während deren Lebensdauer erfahren. Aus einem Vergleich mit Literaturwerten für sehr stabile OLEDs kann geschlossen werden, dass auch für organische Solarzellen lange Lebensdauern in der Größenordnung von 20 Jahren möglich sind.

Im Gegensatz zum Einfluss von Temperatur und Intensität auf die Degradation verkapselter Solarzellen hat sich gezeigt, dass die elektrische Last, die die Solarzelle während der Degradation erfährt, keine signifikante Änderung der Degradationsgeschwindigkeit mit sich bringt. Bei Lagerung im Kurzschluss, im Leerlauf und am Punkt maximaler Leistung zeigten sich keine signifikanten Unterschiede, im Gegensatz zu Ergebnissen an Polymersolarzellen, die in der Literatur zu finden sind. Dies kann aber abhängig vom Degradationspfad sein und muss daher für jeden separat untersucht werden.

Bei Untersuchungen unverkapselter Solarzellen im zweiten Abschnitt dieses Kapitel zeigte sich in der ersten Messung bei verschiedenen Temperaturen, dass ohne kontrollierte Luftfeuchte wenig aussagekräftige Resultate messbar sind. Durch die Erhöhung der Temperatur sank die relative Luftfeuchte und damit verbunden die Kondensationswahrscheinlichkeit von Wasser, so dass die Lebensdauern der Solarzellen mit den Temperaturen stiegen. Dies war ein erster Hinweis, wie wichtig die Wassermenge in der Luft, ausgedrückt durch die relative Luftfeuchte, für die Alterungsgeschwindigkeit der untersuchten Solarzellen ist.

Im darauf folgenden Abschnitt wurde dann eine Parametermatrix aus Werten für Luftfeuchte und Temperaturen untersucht. Bei festen Luftfeuchten und variierten Temperaturen zeigte sich wieder ein Verhalten nach dem Arrhenius-Modell, das heißt ein exponentieller Abfall der Lebensdauer bei steigender Temperatur. Vorläufige Aktivierungsenergien für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von etwa 700 meV wurden ermittelt. Bei der Untersuchung fester Temperatur und Variation der Luftfeuchten konnte der Zusammenhang mit der Solarzellenlebensdauer über ein Potenzgesetz hergestellt werden. Die Zusammenführung beider Abhängigkeiten zu dem schon früher in anderen Gebieten genutzten Peck-Modell, gelang und ermöglicht die Berechnung der Lebensdauern für beliebige Kombination aus Temperatur und Luftfeuchte. Für eine Korrelation der Lebensdauern mit der absoluten Feuchte konnten keine Belege gefunden werden.

Anschließend wurde der Effekt verschiedener Verkapselungen diskutiert. Die für diese Diskussionen wesentliche Eigenschaft zur Charakterisierung des Verkapselungsmaterials ist die WVTR, die sich aus dem starken Einfluss der Luftfeuchte auf die Degradation der untersuchten Bauelemente, beziehungsweise des Wassergehaltes der Luft, ergibt. Die OTR der Materialien konnte vernachlässigt werden. Um den Grad der Degradation der Solarzellen mit der WVTR der verwendeten Verkapselung zu korrelieren, musste die Barrierewirkung des Aluminiumkontaktes berücksichtigt werden. Für diesen wurde eine $WVTR_{Al}$ von $8 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ermittelt. Mit diesem Wert und den Werten der Verkapselungen wurde die für die Degradation der Solarzellen auf 50% der Anfangseffizienz notwendige Wassermenge zu 10 mg m^{-2} bestimmt. Ein ähnlicher Wert für Polymersolarzellen konnte in der Literatur gefunden werden.

Die finalen Abschnitte dieses Kapitels waren der Korrelation von Labor- und Außenbewitterungen gewidmet. Für Solarzellen mit BF-DPB beziehungsweise MeO-TPD als HTM konnten in Außenmessungen vergleichbare Stabilitäten wie in Laboruntersuchungen festgestellt werden. Für die Solarzelle mit MeO-TPD konnte zudem gezeigt werden, dass das Auftreten der Degradation in den UI-Kennlinien unabhängig davon ist, ob im Labor oder unter freiem Himmel gemessen wurde.

Eine umfassendere Korrelation konnte für unverkapselte Solarzellen festgestellt werden. Insgesamt drei

verschiedene Laborbewitterungen wurden mit der Außenbewitterung verglichen. Auch hier konnte während der Degradation in den Kennlinien ein identisches Verhalten beobachtet werden. Zudem ist es gelungen, die Anwendung des Peck-Modells auf die verschiedenen Messaufbauten anzuwenden und selbst die Ergebnisse der Außenmessung in Korrelation zu bringen. Dabei reichten die Mittelwerte von Temperatur und relativer Luftfeuchte im Fall der Außenbewitterung aus, um die Beschleunigung im Peck-Modell mit vergleichbarer Genauigkeit zu berechnen.

Aus der Vielzahl der hier gezeigten Ergebnisse sticht vor allem die Möglichkeit hervor, mithilfe des Peck-Modells die Lebensdauer unverkapselter Solarzellen bei verschiedenen und sogar variierenden Werten von relativer Luftfeuchte und Temperatur auf Basis eines Referenzwertes voraus zu sagen. Doch auch im verkapselten Fall ist es gelungen, vergleichsweise stabile Solarzellen durch entsprechende Beschleunigung innerhalb verkürzter Zeiten zu altern. Extrapolationen der Lebensdauern sind im Fall der Intensität und Temperatur gelungen.

6 Charakterisierung gealterter Solarzellen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel Experimente diskutiert wurden, die den Einfluss verschiedener Bedingungen auf die Geschwindigkeit der Degradation beschreiben, soll nun untersucht werden, was die Ursachen für die Abnahme der Effizienz unter gewissen Voraussetzungen sind. Da hier bei Verwendung von BF-DPB als HTM eine herausragende Stabilität verkapselter Solarzellen beobachtet und der Glasübergang als Degradationsursache von Solarzellen mit MeO-TPD identifiziert wurde, liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung unverkapselter Solarzellen; also solchen, die durch Kontakt mit Luft degradieren.

Für wenig oder nur schlecht vor dem Eindringen von Luft geschützte Solarzellen wurde im vorigem Kapitel anhand mehrerer Beispiele gezeigt, dass die Degradation maßgeblich durch die Abnahme der Kurzschlussstromdichte dominiert ist und dabei Leerlaufspannung und Füllfaktor über lange Zeit konstant bleiben.

So soll in Kapitel 6.2 die Änderung der Kurzschlussstromdichte mit der Alterung nach Wellenlängen aufgelöst (also die Änderung der EQE) untersucht werden. Darauf folgend werden Messungen von lateral aufgelösten Elektrolumineszenz-Bildern (EL) gezeigt und diskutiert. Diese können in Zusammenhang mit der elektrischen Simulation in Kapitel 6.4 die maßgebliche Ursache der Degradation erklären.

Des Weiteren werden zusätzliche Degradationspfade, die durch chemische Reaktionen der Materialien mit Luft auftreten, mit Hilfe von TOF-SIMS in Kapitel 6.1 beziehungsweise LDI-TOF-MS in Kapitel 6.5 untersucht werden. Während es mit TOF-SIMS möglich ist, die laterale und vertikale Verteilung von Elementen und Molekülen zu bestimmen, erlaubt die Nutzung von LDI-TOF-MS einen Einblick in die Reaktionen der Moleküle, wie zum Beispiel den Verlust von Seitengruppen oder ähnlichem. Beide Methoden zeigen im jeweiligen Einsatzbereich aufschlussreiche Resultate über die Vorgänge in den untersuchten Solarzellen und Materialien, wenn diese Luft ausgesetzt sind.

6.1 TOF-SIMS

Die Verwendung von „time-of-flight secondary-ion-mass-spectroscopy“ (TOF-SIMS) hat auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik mit Fokus auf der Identifikation von Degradationsprozessen bereits zu einem erheblichen Erkenntnisgewinn beigetragen. So ist es vor allem die Gruppe von Frederik Krebs aus der Solar Energy Group am RISØ DTU in Roskilde, Dänemark, die hierzu Ergebnisse veröffentlicht hat [75, 76, 144–148]. Federführend bei der Messung und Auswertung der Daten ist dabei Kion Norrman.

Auf diesen umfassenden Erfahrungsschatz in Bezug auf die Nutzung der Methode und die Auswertung der Daten konnte auch bei den in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnissen zurück gegriffen werden. Die Messungen wurden in Roskilde von Kion Norrman durchgeführt und in enger Zusammenarbeit mit ihm ausgewertet. Die Vorbereitung der Solarzellen, die Entkapselung und die Alterungsmessung sowie die Auswertung der Spektren erfolgte dabei gemeinsam. Bei der Durchführung der Alterung selbst war zusätzlich Suren Gevorgyan behilflich, der den Alterungsaufbau mit der Möglichkeit, isotopisch markierte Gase einzusetzen, in Roskilde betreut [159, 160].

Da die im Folgenden gezeigten Messungen durchgeführt wurden, bevor BF-DPB am IAPP verfügbar war, wurde eine Solarzelle vom Typ SZ I untersucht. Um die Solarzelle möglichst einfach zu halten und damit die Interpretation der Messungen zu erleichtern, wurde auf die 5 nm dicke ZnPc-Schicht zwischen der Mischschicht und dem dotierten HTM verzichtet. Änderungen im Degradationsverhalten, gerade unter Einfluss von Wasser und Sauerstoff, sind dadurch nicht zu erwarten [164].

6.1.1 Methodik

Der Aufbau, bestehend aus drei einzelnen Kammern, wurde bereits in Abschnitt 4.4.8 detailliert beschrieben. Die Solarzellen wurden am IAPP hergestellt und mit Glas verkapselt. Nach dem Transport nach Roskilde wurden sie in der Inertatmosphäre einer Glovebox entkapselt und in die Atmosphärenkammern eingebaut. Nachdem diese verschlossen wurden, erfolgte die Entnahme aus der Glovebox und der Anschluss an die Alterungs- und Messapparatur mit Sonnensimulator, Temperatur- und Feuchtesensoren sowie Gaszufuhr und Datenerfassung. Anschließend wurden die Kammern auf 10^{-4} mbar evakuiert und mit Stickstoff (99,99%) geflutet. In die erste Kammer wurde anschließend durch ein Septum, welches sich nach der Injektion wieder verschließt, H_2^{18}O (98% ^{18}O , 5 ml, 20 mmol) injiziert. Danach wurde erneut Stickstoff hinzugefügt, um Atmosphärendruck zu erreichen. Das Kammervolumen beträgt etwa 2,5 l, so dass mit der beschriebenen Methode das gesamte Volumen mit isotopisch markiertem Wasser gesättigt ist. Die zweite Kammer wurde mit einem Gemisch aus isotopisch markiertem Sauerstoff, ^{18}O (98%) und Stickstoff im Verhältnis 20:80 gefüllt.

Durch die isotopische Markierung des Wassers beziehungsweise Sauerstoffs mit ^{18}O anstelle des in der Natur in einer Häufigkeit von über 99,75% vorkommenden ^{16}O kann mit den TOF-SIMS-Messungen im Anschluss der Sauerstoff gezielt detektiert werden, der während der Degradation in die Solarzelle eindringt [178]. Bei TOF-SIMS wird ein Massenspektrometer zur Identifikation der Stoffe genutzt. Zur Detektion von Sauerstoff beziehungsweise Wasser, welches während des Experiments in die Solarzelle eindrang, wird das Signal von $^{18}\text{O}^-$ genutzt, während das Signal von $^{16}\text{O}^-$ für Wasser oder Sauerstoff steht, welches vor der Alterung in die Solarzelle gelangte. In die dritte Kammer wurde N_2 durch eine kontinuierliche Zufuhr während der gesamten Messzeit gefüllt. Das Einstellen eines leichten Überdrucks gegenüber dem Atmosphärendruck stellt sicher, dass das Eindringen von Außenluft minimiert wird.

Alle drei Kammern wurden mit Sonnensimulatoren beleuchtet, die Intensität betrug dabei etwa 33 mW cm^{-2} . Zusätzlich wurde die Atmosphäre in den einzelnen Kammern auf etwa 50°C geheizt und durch eingebaute Ventilatoren sichergestellt, dass sich innerhalb jeder Kammer eine isotrope Temperaturverteilung

Bezeichnung	Intensität	Temperatur	rH	Atmosphäre	T ₅₀
	mW cm ⁻²	°C	%		h
N ₂ hell	33	49,0	0	N ₂ (>1 atm)	~2700
N ₂ dunkel	–	25,0		N ₂ (Glovebox)	
¹⁸ O ₂ hell	33	49,0	8,5*	¹⁸ O ₂ :N ₂ (20:80)	74
¹⁸ O ₂ dunkel	–	47,6			
H ₂ ¹⁸ O hell	33	49,0	65±2	H ₂ ¹⁸ O:N ₂	11
H ₂ ¹⁸ O dunkel	–	47,6			

Tabelle 6.1: Übersicht über die unter verschiedenen Atmosphären gealterten Solarzellen. Details zur Vorgehensweise finden sich im Text. Die mit „*“ gekennzeichnete relative Luftfeuchte in der Sauerstoffatmosphäre ist ein Mittelwert. Nachdem die Luftfeuchte zu Beginn der Messung 0% betrug, stieg sie im Verlauf der Messung kontinuierlich auf 17%. Für die im Dunkeln gelagerten Solarzellen wurde keine Charakterisierung vorgenommen, so dass keine Lebensdauern bekannt sind.

einstellte. Die exakte Temperatur wurde im Anschluss an das Experiment durch Referenzmessungen bestimmt. Mithilfe von Temperatursensoren, die an die Probenpositionen eingebaut wurde, wurde auf der Oberfläche der beleuchteten Probe eine Temperatur von 49,0°C bestimmt, am Ort der abgeschatteten Probe in der Kammer eine unwesentlich geringere Temperatur von 47,6°C. Die beleuchteten Solarzellen wurden durch regelmäßige Aufnahme der Strom-Spannung-Kennlinien alle 30 min charakterisiert.

Eine Übersicht über die sechs gealterten Solarzellen inklusive der jeweiligen Bedingungen findet sich in Tabelle 6.1. Insgesamt wurden sechs Solarzellen für die weitere Untersuchung mit TOF-SIMS gealtert: Zwei Solarzellen wurden in Aluminiumfolie eingewickelt und je eine in die Wasserkammer und die Sauerstoffkammer eingebaut. Diese unbeleuchteten Solarzellen konnten dadurch nicht während der Alterung charakterisiert werden. Dazu kommen drei Solarzellen, von denen je eine pro Kammer unter Beleuchtung und mit Charakterisierung gealtert wurde. Diese fünf Proben wurden alle unverkapselt und in der Glovebox in die Kammern eingebaut. Als sechste Probe, die als Referenzprobe dient, kommt noch eine verkapselte, die im Dunkeln in der Glovebox, also unter Inertatmosphäre, lagerte.

Wie bereits oben erwähnt, wurden alle im Folgenden gezeigten Messungen in Roskilde von Kion Norman durchgeführt. Dafür wurde ein Gerät TOF-SIMS IV (ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland) genutzt. 25 ns-Pulse von 25 keV Bi⁺-Primärionen wurden zu „Ionenpaketen“ gebündelt, die eine nominelle zeitliche Ausdehnung von 0,9 ns bei einer Wiederholrate von 10 kHz haben. Damit ergibt sich ein Sollstrom von 1,0 pA. Diese Bedingungen für Primärionen wurden verwendet, um Massenspektren und Tiefenprofile erhalten. Für Massenspektren wurden auf Flächen von 100×100 μm² für 20 s Daten aufgenommen. Tiefenprofilierung wurde unter Verwendung eines Analysebereichs von 400×400 μm² und einer Zerstoberfläche von 500×500 μm² durchgeführt. Auf 3 keV beschleunigte Xe⁺-Ionen wurden als Sputterionen verwendet. Zusätzlich wurde die Oberfläche mit Elektronen beschossen (20 eV), um die Anreicherung von Ladung zu minimieren. Desorbierte Sekundärionen wurden auf 2 keV beschleunigt und deren Massenspektrum im Flugrohr aufgenommen. Nach einer weiteren Beschleunigung mit 10 keV wurden sie detektiert.

Die Messung von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie-Analysen (XPS) wurde mit einem Gerät K-

alpha (Thermo Electron Limited, Winsford, UK) unter Verwendung einer monochromatischen Al-K α -Röntgenquelle durchgeführt. Aus Oberflächenspektren, aufgenommen in einem Bereich von 0 bis 1350 eV, wurden atomare Konzentrationen durch Berechnung der relevanten integralen Peakflächen ermittelt.

Im Folgenden werden zwei Methoden genutzt, um möglichst viele chemische Informationen aus den sechs gealterten Solarzellen zu gewinnen: Zuerst wird die Grenzschicht von Aluminium zum obersten organischen Material, BPhen, freigelegt. Die Ablösung des Aluminiumdeckkontaktes erfolgt durch Aufdrücken eines Klebebandes, bei dessen Abziehen reproduzierbar lediglich die Aluminiumelektrode am Klebeband haften bleibt, so dass die oberste Organikschicht freigelegt ist. Das seltene Verbleiben organischen Materials an der Unterseite der Aluminiumschicht kann durch optische Überprüfung ausgeschlossen werden. Wurde die Aluminiumelektrode abgelöst, ist es möglich, die Oberflächenverteilung chemischer Produkte zu analysieren.

Die zweite genutzte Methode ist die TOF-SIMS-Tiefenprofilierung, mit der die vertikale Verteilung der chemischen Bestandteile der Solarzellen untersucht werden kann. Während in der ersten genutzten Methode lediglich Informationen über die BPhen-Al-Grenzschicht gewonnen werden können, ist es mit der zweiten Methode möglich, Informationen aus allen Schichten zu erlangen.

6.1.2 Alterung

Die Messung der Solarzelle in der Wasserkammer wurde nach 39 h, die in der Sauerstoffkammer nach 185 h gestoppt. In beiden Fällen war J_{SC} unter 1% des Startwertes gefallen. Die Messung der Solarzelle in der Stickstoffkammer wurde nach 108 d (2592 h) gestoppt, obwohl bis dahin nur vergleichsweise kleine Anzeichen der Degradation auftraten. Nach Beendigung der Alterung wurden die Solarzellen innerhalb der Kammern in die Glovebox transportiert, aus den Kammern aus- und in einen Probenträger eingebaut, der die TOF-SIMS Messungen ermöglicht. Dieser Probenhalter wurde unter Stickstoff in einer Transferkammer in das Vakuumsystem des TOF-SIMS eingebaut, so dass die Solarzellen ohne jeglichen (weiteren) Kontakt zur Außenluft vom Alterungsort zur TOF-SIMS-Messung transportiert werden konnten.

Den Verlauf der charakteristischen Parameter, die während der Alterung für die drei beleuchteten Solarzellen aus den Strom-Spannungs-Kennlinien extrahiert wurden, zeigt Abbildung 6.1.1. Beim Vergleich der drei Solarzellen miteinander muss beachtet werden, dass die Werte auf den Zeitachsen deutlich verschieden sind. So degradiert die Solarzelle „H₂¹⁸O hell“ (siehe Abbildung 6.1.1A) in der Wasserkammer innerhalb von knapp zwei Tagen vollständig. T_{50} beträgt für dieses Bauelement etwa 11 h. Die Degradation der Solarzelle „¹⁸O₂ hell“ in der Sauerstoffkammer, dargestellt in Abbildung 6.1.1B, degradiert schon deutlich langsamer und zeigt eine Lebensdauer $T_{50}=74$ h. Eine viel längere Messzeit ist für die Solarzelle in der Stickstoffatmosphäre erforderlich, um signifikante Degradation hervor zu rufen. Bei Beendigung der Messung nach 2600 h zeigt die Effizienz eine relative Abnahme von 44%. Bei linearer Extrapolation der Effizienz η ergibt sich eine Lebensdauer $T_{50}=2700$ h. Im Vergleich zu einer verkapselten Solarzelle, zum Beispiel aus Abschnitt 5.2.1, ist diese Lebensdauer sogar vergleichsweise gering, was darauf hinweist, dass die Atmosphärenkammer trotz Stickstoffflusses nicht absolut dicht ist und damit

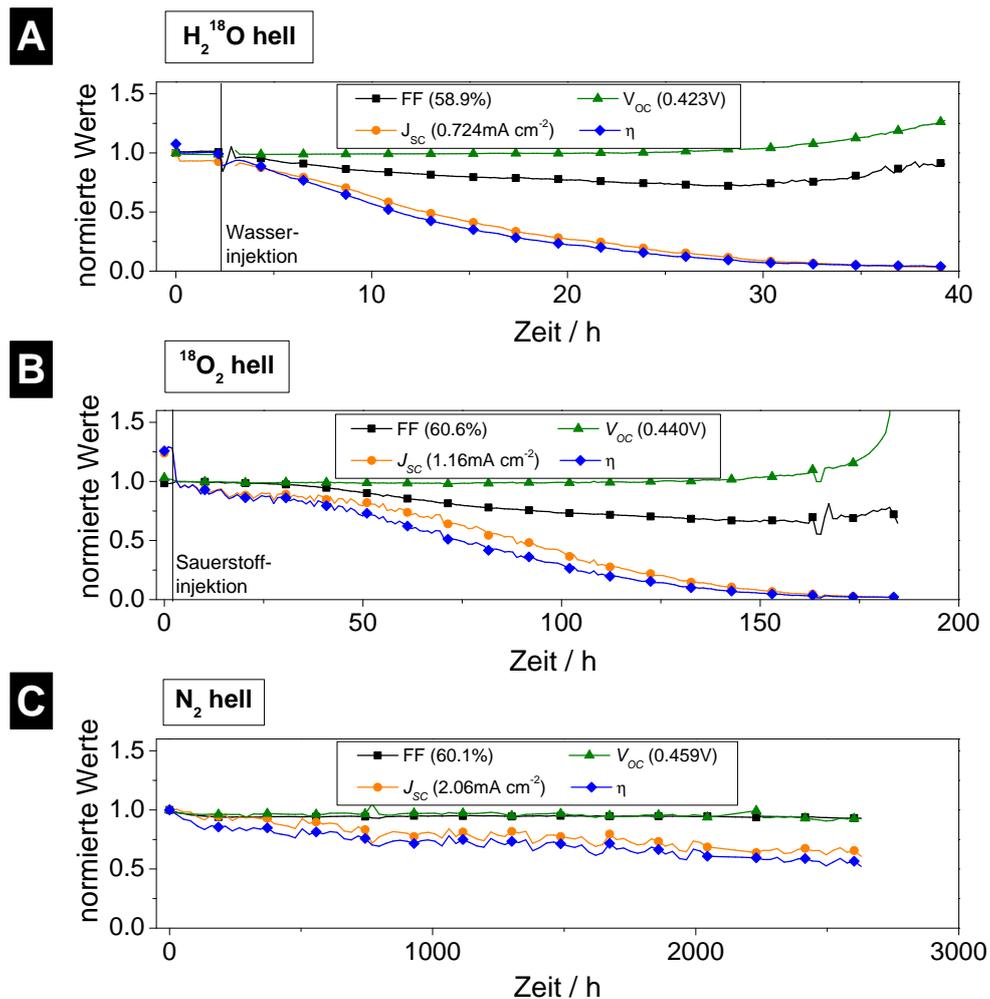


Abbildung 6.1.1: Degradation der beleuchteten Solarzellen unter verschiedenen Atmosphären: A) Wasser-Stickstoff-Atmosphäre; B) Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre; C) reine Stickstoff-Atmosphäre. Die vertikalen Linien zu Beginn der Messungen in Unterabbildungen A und B kennzeichnen den Zeitpunkt, an dem Wasser beziehungsweise Sauerstoff in die Kammer injiziert wurde. Die Zahlenwerte in den Legenden geben die Startwerte der jeweiligen Parameter an. Für die Effizienzen wird auf die Angabe von Werten verzichtet, da die genaue Intensität unbekannt ist. Typisch ist hier ein Wert von etwa 33 mW cm^{-2} .

Wasser und Sauerstoff eindringt. Alternativ könnte es auch der ultraviolette Teil des Emissionsspektrums des zur Beleuchtung verwendeten Sonnensimulators sein, der hier zur Degradation beiträgt (vergleiche Abschnitt 5.1.2.3).

Diese Lebensdauern zeigen damit den selben Trend, der auch schon in den Abschnitten zuvor gezeigt wurde. Die in Stickstoff gealterten Solarzellen zeigen, in Analogie zu verkapselten Bauelementen, sehr lange Lebensdauern von mehreren tausend Stunden. Ist Sauerstoff und wenig Wasser präsent, so ist eine deutlich beschleunigte Degradation zu erkennen. Bei Alterung in Wasser-gesättigter Atmosphäre zeigte sich eine drastisch verkürzte Lebensdauer von wenigen Stunden, vergleiche Abschnitt 5.2.2.

In den U-I-Kennlinien zeigt sich für alle Solarzellen auch hier die Degradation, wie sie zuvor unter

Einfluss von Atmosphärgasen beobachtet wurde: Die Degradation ist maßgeblich durch die Abnahme des Kurzschlussstromes bestimmt, während sich nur geringe Abnahmen im Füllfaktor (unter 10% relativ) und nahezu keine Verluste in der Leerlaufspannung zeigen.

6.1.3 Analyse der BPhen-Al-Grenzschicht

Die erste hier gezeigte Messung ist eine Tiefenprofilanalyse, die durch die Aluminiumelektrode hindurch die Grenzschicht von Aluminium zu BPhen auf mögliche Anzeichen für die Formation von Aluminiumoxiden während der Alterung untersuchen soll. Abbildung 6.1.2 zeigt die Intensitätsprofile des $^{18}\text{O}^-$ -Signals für die Solarzellen „ $^{18}\text{O}_2$ hell“, „ $^{18}\text{O}_2$ dunkel“, „ H_2^{18}O hell“ und „ H_2^{18}O dunkel“. Alle Profile zeigen ein Maximum an der Stelle der BPhen-Al-Grenzschicht. Diese kann anhand der Al- und C-Signale identifiziert werden, welche hier nicht dargestellt sind. Das Intensitätsverhältnis der hier gezeigten Kurven des $^{18}\text{O}^-$ -Signals entspricht dem Verhältnis der Al $^{18}\text{O}^-$ - beziehungsweise $^{18}\text{O}_2^-$ -Signale, so dass auch auf deren Abbildung hier verzichtet wird.

Wie aus Abbildung 6.1.2 ersichtlich wird, reagiert eine vergleichsweise große Menge Wasser an dieser Grenzfläche. Da deutlich weniger molekularer Sauerstoff reagiert, ist anzunehmen, dass während des Experimentes in der Sauerstoffkammer weitere Degradationspfade, an denen Sauerstoff beteiligt ist, auftreten. Weiterhin fällt auf, dass für die Zellen im Dunkeln mehr Sauerstoff detektiert wird als für die beleuchteten Solarzellen. Die hier nicht gezeigte Referenzzelle „ N_2 dunkel“ zeigte nahezu kein $^{16}\text{O}^-$ -Signal an der Grenzschicht, was ein deutliches Zeichen dafür ist, dass während der Probenherstellung kein Aluminiumoxid formiert wurde. Dies entspricht aufgrund des durchgehenden Vakuumprozesses während der Probenherstellung den Erwartungen. Da alle anderen untersuchten Solarzellen inklusive der Solarzelle „ N_2 hell“ eine Anreicherung von $^{16}\text{O}^-$ an der BPhen-Al-Grenzfläche aufweisen, kann man schlussfolgern, dass während des Experimentes kleine Mengen an Sauerstoff und Wasser in die Atmosphärenkammern und damit auch in die Solarzellen gelangen konnte. Damit ist auch erklärt, wieso die Solarzelle „ N_2 hell“ in der Stickstoffatmosphäre eine - wenn auch langsame - Degradation zeigt, die so für verkapselte Solarzellen unter vergleichbaren Bedingungen nicht zu beobachten ist.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen ersten Tiefenprofilen schließen, dass Wasser die Grenzfläche zwischen BPhen und Aluminium stärker degradiert als molekularer Sauerstoff. Zusätzlich scheint Beleuchtung die Anreicherung zu verlangsamen, denn sowohl für die Solarzellen in der Sauerstoff-, als auch für jene unter Wasseratmosphäre ist für die beleuchteten Solarzellen weniger $^{18}\text{O}_2^-$ -Signal als für die unbeleuchteten zu sehen. Diese Tatsache ist auf den ersten Blick überraschend, vor allem in dem Zusammenhang, dass, wie in Tabelle 6.1 gezeigt wurde, die Temperatur der unbeleuchteten Solarzellen geringfügig niedriger ist, verglichen mit den beleuchteten Bauelementen. Schließlich kann man im Allgemeinen davon ausgehen, dass die Reaktivität chemischer Komponenten höher ist, je höher die Temperatur ist. Die folgenden Messungen werden in diesem Fall weitere Klarheit bringen.

Da TOF-SIMS allein nur qualitative Aussagen machen kann, man jedoch keinen quantitativen Informationsgehalt erhält, wird in einem kleinen Hilfsexperiment XPS hinzugezogen, um die TOF-SIMS-Messungen durch eine Kalibration zu quantifizieren. Dafür wurde die Aluminiumelektrode einer unge-

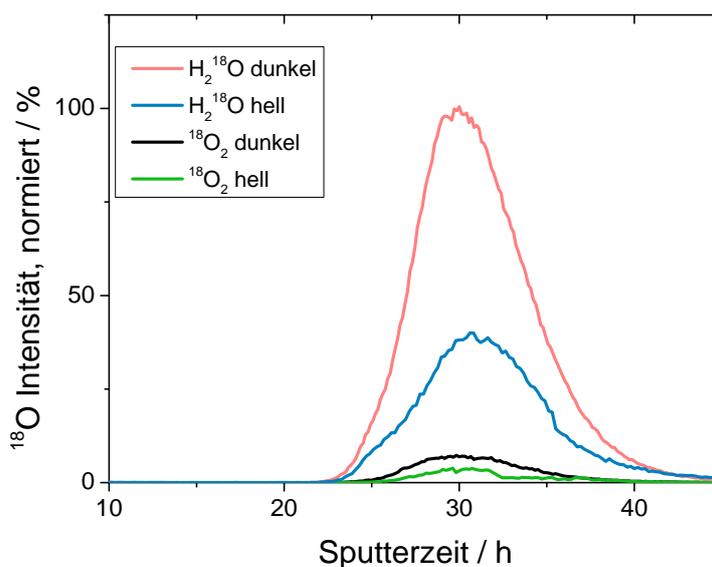


Abbildung 6.1.2: Tiefenprofilanalyse der ^{18}O -Intensität in der BPhen-Al-Grenzschicht der Solarzellen, die in der Wasser- und Sauerstoffkammer gealtert wurden. Dabei wurden jeweils die Solarzellen mit und ohne Beleuchtung untersucht.

alterten Solarzelle entfernt und die BPhen-Oberfläche wiederholt mit XPS und TOF-SIMS vermessen. Zwischen diesen Messungen wurde die Oberfläche an Luft gebracht und beleuchtet (Sonnensimulator, 100 mW cm^{-2} , etwa 72°C).

Durch die wiederholte Messung mit TOF-SIMS und XPS ist eine Korrelation der XPS-Auswertung, die direkt den Anteil der Moleküle in Atomprozent angibt, mit den Atommengen (in „counts“), die man aus dem Massendetektor des TOF-SIMS erhält, möglich. Abbildung 6.1.3A zeigt die mit XPS ermittelte Elementzusammensetzung der untersuchten Oberfläche als Funktion der Zeit, welche die Solarzelle an Luft beleuchtet wurde. Da die BPhen-Schicht mit 6 nm sehr dünn ist, wird ein Teil der Daten auch aus der darunter liegenden C_{60} -Schicht gewonnen. Wie man intuitiv vermuten würde, steigt der Sauerstoffanteil (schwarze Quadrate) mit der Beleuchtungszeit, beziehungsweise der Zeit, welche die Solarzelle an Luft war. Da nahezu zeitgleich mit den XPS-Messungen auch TOF-SIMS-Messungen durchgeführt wurden, ließe sich auch eine analoge Darstellung für diese Methode zeichnen, dies ist hier jedoch nicht abgebildet. Interessanter ist die Korrelation der Daten beider Methoden, die Abbildung 6.1.3B zeigt. Bei Auftragung der (quantitativen) Aussagen der XPS-Messung über die (nicht-quantitativen) Daten der TOF-SIMS-Messung lässt sich letztere Methode durch eine Kalibrationskurve kalibrieren und eignet sich fortan, Sauerstoffmengen in den organischen Schichten zu quantifizieren.

Für die vier Messungen der Solarzellen „ $^{18}\text{O}_2$ hell“, „ $^{18}\text{O}_2$ dunkel“, „ H_2^{18}O hell“ und „ H_2^{18}O dunkel“ wurde diese Kalibration genutzt, um den Anteil von isotopisch markiertem Sauerstoff in der Schicht unter der Aluminiumelektrode zu bestimmen. Graphisch dargestellt zeigt dies Abbildung 6.1.4. Es sei an dieser Stelle nochmals angemerkt, dass bei Entfernung der Aluminiumelektrode durchaus auch eine geringe Menge BPhen entfernt werden kann. Da die 6 nm dicke Schicht BPhen sehr dünn ist, kann trotzdem von

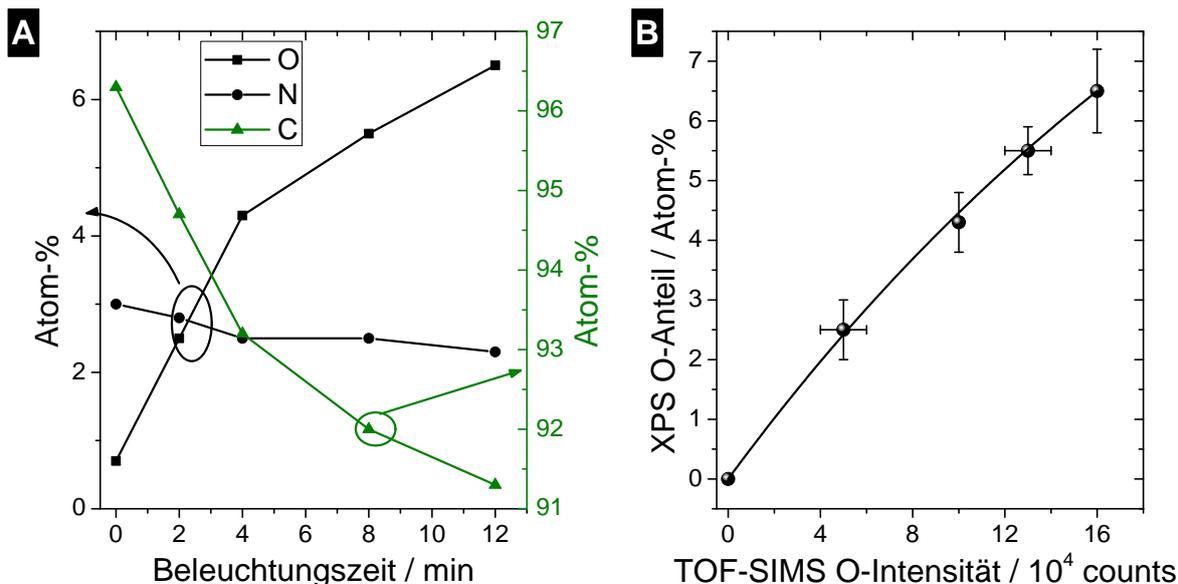


Abbildung 6.1.3: Kalibrierung von TOF-SIMS mit Hilfe von XPS: Unterabbildung A zeigt den Anteil von Sauerstoff (O), Stickstoff (N) und Kohlenstoff (C) in Abhängigkeit der Zeit, welche die Oberfläche an Luft beleuchtet wurde. Unterabbildung B zeigt die Korrelation der XPS-Daten mit den TOF-SIMS-Messwerten, aus denen sich auch mit TOF-SIMS quantitative Informationen über die Sauerstoffkonzentrationen in untersuchten Schichten ermitteln lassen.

der Analyse der BPhen-Aluminium-Grenzschicht gesprochen werden. Wie bereits zuvor erwähnt, kann auch ein kleiner Anteil der darunter befindlichen C_{60} -Schicht zu den Messungen beitragen; das heißt, $H_2^{18}O$ und $^{18}O_2$ könnten sowohl ins BPhen als auch in die C_{60} -Schicht eingedrungen sein.

Aus den atomaren Anteilen des isotopisch markierten Sauerstoffs in Abbildung 6.1.4 können nun mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden. Zuerst fällt auf, dass die Grenzschichten aller vier unter verschiedenen Bedingungen gealterten Solarzellen von $H_2^{18}O$ beziehungsweise $^{18}O_2$ oxidiert wurden. Der atomare Anteil des aufgenommenen Sauerstoffes liegt im Bereich von 0,3 bis 0,9 Atom-%. Von den beiden in der Wasseratmosphäre gealterten Solarzellen zeigt die im Dunklen gelagerte einen höheren Anteil Sauerstoff. Insgesamt zeigt sich, dass molekularer Sauerstoff deutlich stärker an der BPhen-Aluminium-Grenzfläche oxidiert als Wasser. Die größeren Fehlerbalken, die sich aus der Abweichung der jeweils durchgeführten fünf Einzelmessungen an verschiedenen Positionen auf der Oberfläche ergeben, machen belastbare Aussagen schwierig. Jedoch weist die Größe der Abweichungen auf eine stark inhomogene Oxidation in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff hin, während die Oxidation durch Wasser homogener stattfindet. Dieser Punkt wird direkt im Anschluss in Verbindung mit der nächsten Abbildung detaillierter besprochen.

Nach der Untersuchung des atomaren Anteils molekularen Sauerstoffs in der Grenzschicht soll nun ein weiterer Messmodus der Methode TOF-SIMS genutzt werden: das sogenannte „Imaging“, das heißt, die Untersuchung der lateralen Verteilung verschiedener Elemente. Dafür wird weiterhin die BPhen-Aluminium-Grenzschicht, die nach Ablösen der Deckelektrode zugänglich ist, untersucht. Abbildung

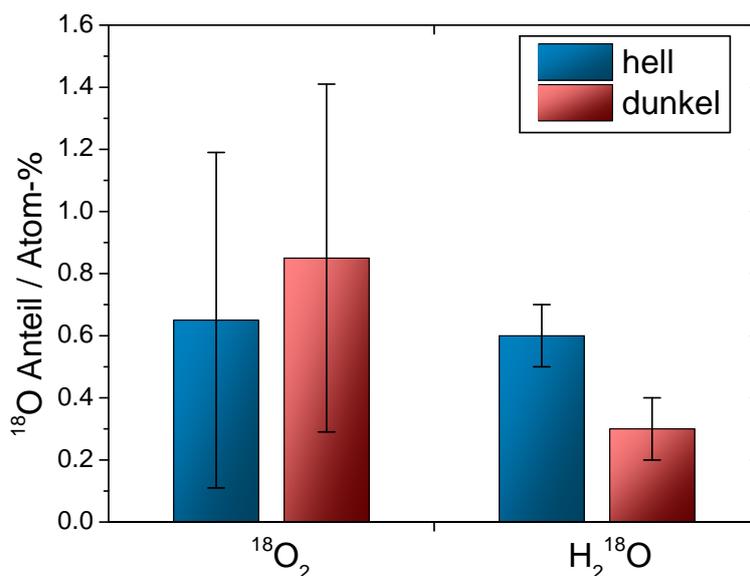


Abbildung 6.1.4: Atomarer Anteil des isotopisch markierten Sauerstoffes ^{18}O für vier Solarzellen, gealtert unter verschiedenen Bedingungen. Gemessen wurden diese Daten mit TOF-SIMS nach Ablösen der Aluminiumelektrode; die Angabe absoluter Atom-% ist durch die Kalibration mit XPS möglich.

6.1.5 zeigt die resultierenden Bilder für alle Bedingungen mit Ausnahme von „N₂ dunkel“, bei welcher bei keinem Signal vom Untergrund abweichende Intensitäten messbar waren. Gewählt wurden drei Signale, aus denen die wesentlichen Schlussfolgerungen gezogen werden können: Die Bilder des ^{18}O -Signals zeigen die Verteilung von Reaktionsprodukten, die bei Kontakt mit der Atmosphäre entstanden sind. Jedoch lässt sich daraus nicht ableiten, was reagiert hat. Die CN^{18}O -Bilder zeigen die lateralen Häufigkeiten von Reaktionsprodukten, die sich bei Reaktion der Atmosphäregase mit einem der beiden Stickstoffatome im BPhen-Molekül gebildet haben. Die Bilder, welche die laterale Verteilung von AlF_4^- zeigen, wurden ausgewählt, da sie ein unerwartetes Reaktionsprodukt offenbaren. Die einzig denkbare Quelle im Experiment ist der p-Dotand $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, der im HTM eingesetzt wird. Da dieses aber direkt auf dem ITO, also als unterste organische Schicht im Solarzellenaufbau enthalten ist, ist es überraschend, dass von $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ abgespaltene Fluoratome oder -moleküle bis hin zur obersten organischen Schicht (BPhen) diffundieren und dort an der Grenzfläche mit Aluminium zu AlF_3 reagieren. AlF_4^- wird lediglich bei der Ionisation während der Analyse gebildet. Denkbar ist, dass die Bewegung von Fluor durch Elektromigration unterstützt wird. Im Moment ist unklar, inwiefern ungebundenes Fluor oder das Reaktionsprodukt AlF_3 die photovoltaischen Eigenschaften beeinflusst. Vergleicht man die beiden AlF_4^- -Bilder der in Wasseratmosphäre gealterten Solarzellen (Unterabbildungen F und I), sieht man dass die Reaktion von Aluminium mit Fluor oder die Abspaltung von Fluoratomen von $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ durch Beleuchtung intensiviert wird.

Weiterhin erkennt man aus den Oberflächenbildern D und G, dass Wasser (H_2^{18}O) auf der BPhen-Oberfläche sehr homogen reagiert. Dies wurde auch schon in früheren Publikationen für Polymersolar-

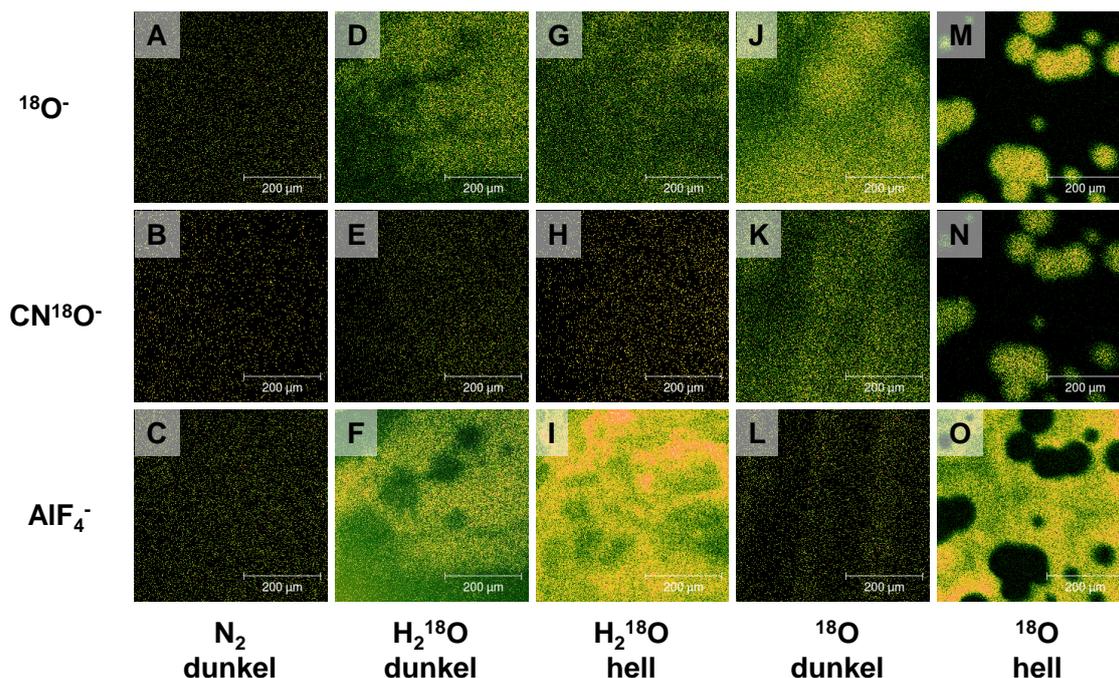


Abbildung 6.1.5: Gezeigt sind die Abbildungen der lateralen Oberflächenanalyse der BPhen-Aluminium-Grenzschicht für Solarzellen, die unter fünf verschiedenen Bedingungen gealtert wurden („N₂ dunkel“, „H₂¹⁸O dunkel“, „H₂¹⁸O hell“, „¹⁸O dunkel“ und „¹⁸O hell“). Die Bilder sind jeweils für die Signale ¹⁸O⁻, CN¹⁸O⁻ und AlF₄⁻ dargestellt.

zellen gezeigt [76, 145, 147]. Geringe Unregelmäßigkeiten werden durch den komplementären Eintrag von ¹⁸O verursacht. Die CN¹⁸O⁻-Bilder der Bedingungen „H₂¹⁸O dunkel“ und „H₂¹⁸O hell“ (Unterabbildung E und H) zeigen nur minimale Intensitäten und weisen darauf hin, dass Wasser nur in geringem Maße mit BPhen reagiert. Die Reaktion von Sauerstoff mit BPhen beziehungsweise Aluminium sieht völlig anders aus (Bild K und N). Sichtbar, vor allem für die beleuchteten Solarzellen in Bild N ist die Bildung von zirkularen Anhäufungen der Degradationsprodukte. Dieses Verhalten, welches auch schon für Polymersolarzellen mit Aluminiumkontakten beobachtet wurde, deutet darauf hin, dass molekularer Sauerstoff vor allem durch „pinholes“, also sehr kleinen Öffnungen in der Deckelektrode, eindringt, während Wasser vornehmlich homogen diffundiert [76, 145, 147]. Diese sehr lokale Oxidation durch Sauerstoff ist auch die Ursache für die stark schwankende Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche, wie sie zuvor diskutiert und in Abbildung 6.1.4 gezeigt wurde. Dabei wurden Messwerte über mehrere Positionen gemittelt. Die erhöhte Standardabweichung der ¹⁸O⁻-Werte erklärt sich durch die hier direkt beobachtete sehr lokale Anhäufung dieses Isotopes.

Die CN¹⁸O⁻-Bilder der Solarzellen in der Sauerstoffatmosphäre, Bilder K und N, zeigen deutlich mehr Signal als die Bilder unter Einfluss von Wasser, so dass die Vermutung naheliegt, dass BPhen sensibler auf Sauerstoff als auf Wasser reagiert. Die Abbildungen für unbeleuchtete Zellen, J für ¹⁸O⁻ und K für CN¹⁸O⁻, zeigen auf den ersten Blick deutlich kleinere lokale Unterschiede in der lateralen Ebene. Jedoch sind, gerade für Bild J, Anzeichen für zirkulare Anhäufungen erkennbar. Dies führt zu der Erkenntnis,

dass Sauerstoff, welcher durch ein pinhole an die Grenzschicht BPhen-Aluminium gelangt, unter Beleuchtung sehr schnell und daher nah am Eintrittskanal reagiert. Im unbeleuchteten Fall hingegen ist die Degradation langsamer und es bleibt mehr Zeit, um lateral oder vertikal zu diffundieren, so dass die hier gezeigten kreisförmigen Ansammlungen von $^{18}\text{O}^-$ und CN^{18}O^- größere Durchmesser und kleinere Spitzenintensitäten sowie daraus resultierend kleinere Konzentrationen der Degradationsprodukte, zeigen.

Die Bilder der lateralen AlF_4^- -Verteilung zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Beleuchtung: Während für die unbeleuchteten Proben in den Bildern F und L deutlich geringere Spitzenintensitäten erkennbar sind, ist die Intensität im beleuchteten Fall stärker. Dies führt zum Schluss, dass die Abspaltung von Fluor von $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ und dessen Diffusion durch das Bauelement oder die anschließende Reaktion zu AlF_3 durch den direkten oder indirekten Einfluss der Beleuchtung beschleunigt wird. Unklar ist jedoch, inwiefern das Ergebnis dieser Reaktion negative Auswirkungen auf die Leistung der Solarzelle hat.

6.1.4 Analyse der tieferliegenden Schichten

Nach der umfassenden Analyse der Grenzschicht BPhen-Aluminium sollen nun die darunter liegenden Schichten untersucht werden. Da sequentielles Ablösen per Lösungsmittel oder Klebeband nicht möglich ist, wird Tiefenprofilierung genutzt, bei der die Molekülschichten durch einen Sputterprozess entfernt werden. Durch den Sputterprozess ist es nicht möglich, eine XPS-Kalibration durchzuführen, so dass nur relative Aussagen getätigt werden können.

Frühere Untersuchungen an Polymersolarzellen fanden bei Tiefenprofiluntersuchungen, dass Diffusion von Elektrodenatomen während der Degradation auftritt. Norrman *et al.* sahen nach 10.000 h Alterung, dass große Mengen von Indium und Aluminium von der jeweiligen Seite in die organischen Schichten diffundiert sind [179]. Nicht geklärt werden konnte, inwiefern diese Verunreinigungen Ursache der Effizienzabnahme der Solarzelle waren. Um zu prüfen, ob Diffusion der Elektrodenmaterialien auch bei Materialien und Solarzellen, wie sie Thema dieser Arbeit sind, auftritt, wird eine ähnliche Analyse an den wie oben beschrieben gealterten Solarzellen durchgeführt. Da die Auflösung während der Tiefenprofilierung durch einen inhomogenen Abtrag der Moleküle mit zunehmender Tiefe abnimmt, wird mit dem Sputterprozess an der Oberseite der BPhen-Schicht begonnen, das heißt, die Untersuchung wurde wieder nach der Entfernung der Aluminiumschicht durchgeführt.

Abbildung 6.1.6A zeigt die Verteilung von In^+ in den beleuchteten Solarzellen und der Referenzprobe. Die Messung letzterer offenbart, dass in einem quasi ungealterten Bauelement („N₂ dunkel“) kein Indium in den organischen Schichten vorhanden ist. Zudem fällt bei dieser Probe auf, dass die Zeit, die notwendig ist, um den ITO-Kontakt zu erreichen, knapp 50% größer ist als bei den unter verschiedenen Atmosphären und Beleuchtungen gealterten Solarzellen. Dies kann zwei Ursachen haben: Die Sputterzeit hängt im wesentlichen von der Dicke der untersuchten Schicht sowie der Oberflächenbindungsenergie der Atome beziehungsweise Moleküle ab [180]. Letztere korreliert bei konstanten Sputterbedingungen, mit der Masse der abzutragenden Moleküle beziehungsweise Atome und in geringerem Maße mit den Struktureigenschaften, wie zum Beispiel der Kristallinität. Die Annahme, dass die Schichtdicke durch Beleuchtung oder Erwärmung der Solarzellen abnimmt, wird in Abschnitt 6.1.5 detaillierter untersucht.

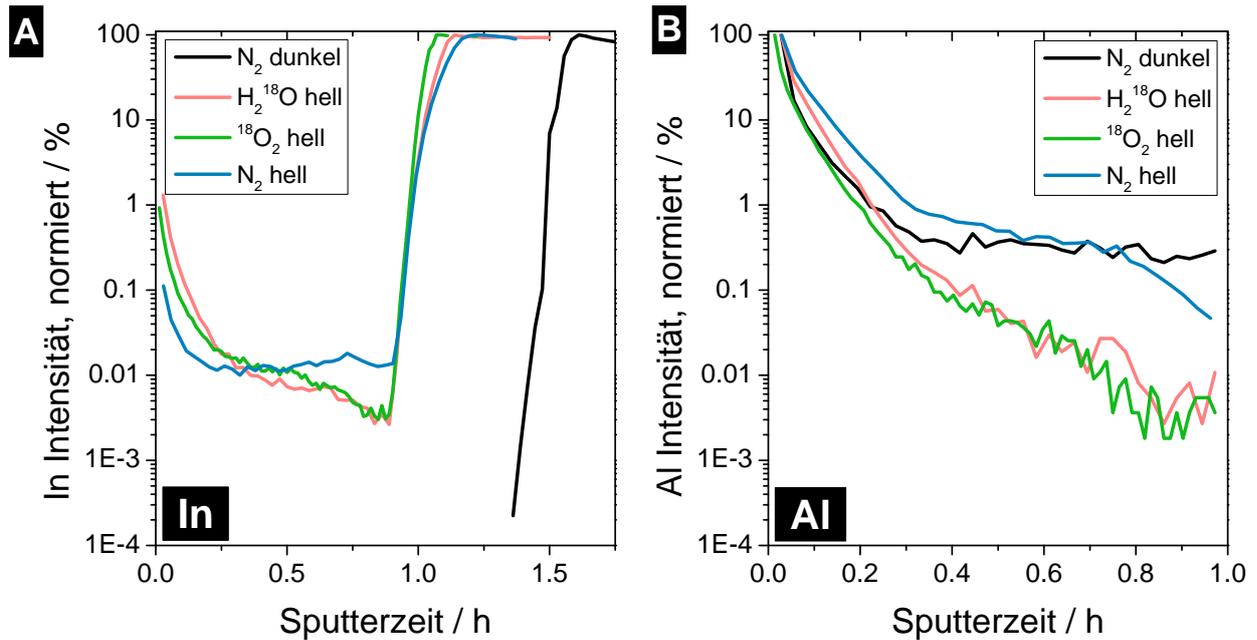


Abbildung 6.1.6: Tiefenprofilanalyse der Verteilung der Elektrodenmaterialien Indium (aus dem ITO, Unterabbildung A) und Aluminium (Unterabbildung B) für die Referenzprobe und die drei unter Beleuchtung gealterten Solarzellen.

In Abbildung 6.1.6A fällt weiterhin auf, dass für alle drei unter Beleuchtung gealterten Solarzellen, trotz stark unterschiedlicher Alterungszeiträume von 40 bis 3000 h das Erreichen der ITO-Schicht, gekennzeichnet durch den sprunghaften Anstieg der In⁺-Konzentration, nach der selben Sputterzeit auftritt. Zudem ist die Verteilung des Indiums in den drei gealterten Schichten nahezu identisch. Da die Probe „N₂ hell“ bei Beendigung der Alterung noch etwas mehr als 50% der Effizienz im Vergleich zu Beginn der Alterung besitzt, während die anderen beiden Solarzellen vollständig degradiert waren, kann man schlussfolgern, dass die Indiumdiffusion durch die organischen Schichten, zumindest in dem hier beobachteten Ausmaß, keinen, oder zumindest nur einen marginalen negativen Einfluss auf die Funktionsweise der Solarzelle hat.

Die Al⁺-Tiefenprofile, die in Abbildung 6.1.6B gezeigt sind, reichen von der Unterseite des Aluminiumkontaktes bis zur Grenzschicht von MeO-TPD:C₆₀F₃₆ zu ITO. Da der Sputterprozess auf der Seite startet, an der die höchste Konzentration von Aluminium vorhanden ist, muss im Hinterkopf behalten werden, dass ein Teil des Aluminiumgehaltes während des Sputterprozesses in die tieferliegenden Schichten hinein gedrückt worden sein kann. Im Fall der In⁺-Profile war das nicht der Fall, da diese zur höchsten Konzentration des Indiums hin sputtern. Trotz dieser möglichen Unsicherheit lassen sich einige Informationen aus den Al⁺-Tiefenprofilen gewinnen: Bereits die ungealterte Referenzprobe „N₂ dunkel“ zeigte eine signifikante Aluminiumkonzentration, die relativ gleichmäßig über die gesamte organische Schicht verteilt ist. Bereits früher wurde am IAPP mit Hilfe von LDI-TOF-MS-Messungen von Sebastian Scholz entdeckt, dass Aluminium während des Verdampfens auch in die organischen Schichten eindringt [138]. Das Profil der unter Stickstoff beleuchteten Probe „N₂ hell“ zeigt, dass auch nach der Herstellung der Schicht kein Gleichgewichtszustand erreicht ist, da weiteres Material in die organischen Schichten na-

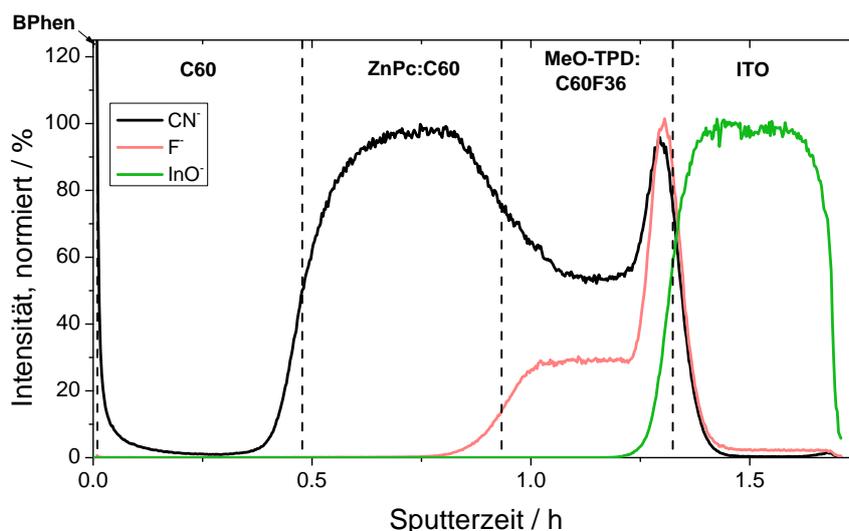


Abbildung 6.1.7: TOF-SIMS-Tiefenprofil der ungealterten Solarzelle „N₂ dunkel“. Die Marker CN⁻, F⁻ und InO⁻ wurden gewählt, um die Grenzen zwischen den einzelnen Schichten zu bestimmen und im Folgenden für jede Schicht den Gehalt an ¹⁸O zu bestimmen.

he der Deckelektrode eindringt. Auch hier scheint der Effekt der Diffusion des Elektrodenmaterials nur einen verschwindenden Effekt auf die Effizienz des Bauelementes zu haben.

Im nächsten Schritt soll die Verteilung von Reaktionsprodukten und Wasser in den einzelnen Schichten untersucht werden. Damit soll ersichtlich werden, welche Materialien besonders auf die Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff reagieren. Bevor man die einzelnen Schichten gezielt auf den relativen Anteil von ¹⁸O⁻ untersuchen kann, muss jeder einzelnen Schicht ein Sputterzeitraum zugewiesen werden. Abbildung 6.1.7 zeigt dafür das Tiefenprofil für drei spektrale Marker der Referenzzelle „N₂ dunkel“. Diese wurden so gewählt, dass man alle Schichten beziehungsweise deren Übergänge klar definieren kann. Die Tiefenprofile aller anderen Solarzellen sehen identisch aus, haben lediglich kürzere Sputterzeiten, so dass die prinzipielle Vorgehensweise gleich bleibt. Daher sind diese hier nicht abgebildet. Der Anstieg der Signale F⁻ und CN⁻ an der Grenze der Lochtransportschicht MeO-TPD:C₆₀F₃₆ zum ITO-Grundkontakt ist sehr wahrscheinlich auf einen Matrixeffekt, ausgelöst durch einen Anstieg der Sputterrate durch Bestandteile des ITO, zurück zu führen. Da vor allem bei fortgeschrittener Sputterzeit beziehungsweise -tiefe die Auflösung durch ein Aufweiten der Tiefe des Sputterkraters abnimmt, wird nicht die gesamte „Breite“ jedes Sputterzeitfenster gewählt, sondern nur ein schmaler Bereich, um Überlapp einzelner Schichten zu vermeiden. Daraus lässt sich, getrennt für jede untersuchte Solarzelle und die einzelnen Schichten, die relative ¹⁸O⁻-Intensität bestimmen, die in guter Näherung dem Anteil von Oxidationsprodukten entsprechen sollte.

Das Resultat zeigt Abbildung 6.1.8, aufgelöst für die Schichten C₆₀, die aktive Mischschicht ZnPc:C₆₀ und die mit C₆₀F₃₆ dotierte MeO-TPD-Schicht. Da für die unter Stickstoff gelagerten beziehungsweise gealterten Solarzellen keine signifikant über dem Rauschen liegenden Signale gemessen wurden, ist keine Abbildung gezeigt. Im Gegensatz zur zuvor untersuchten BPhen-Aluminium-Grenzschicht, wo im

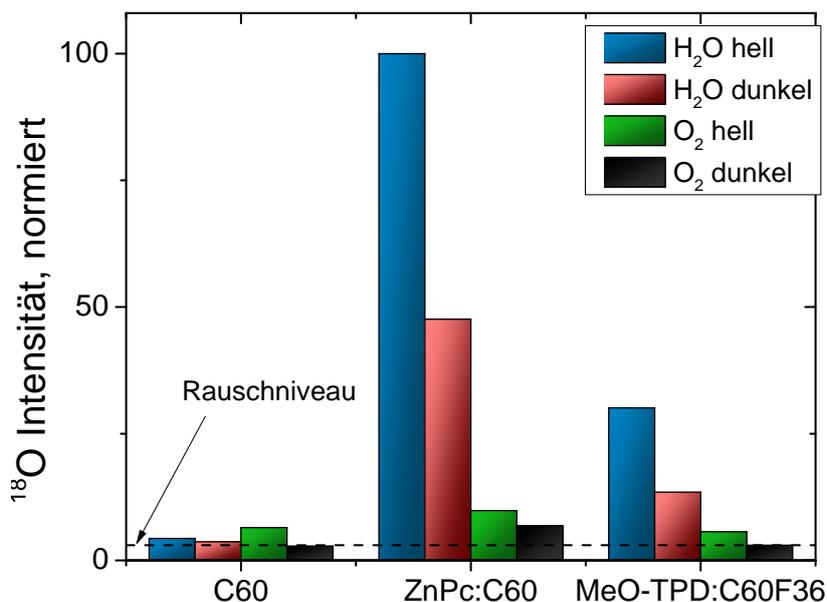


Abbildung 6.1.8: Dargestellt sind relative, normierte ^{18}O -Intensitäten für die Schichten C_{60} , $\text{ZnPc}:\text{C}_{60}$ und $\text{MeO-TPD}:\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ der unter verschiedenen Bedingungen gealterten Solarzellen, die aus den einzelnen Tiefenprofilen extrahiert wurden.

Rahmen der Messfehler kaum Unterschiede zwischen Alterung unter Wasser- oder Sauerstoffatmosphäre festgestellt wurden, sind hier deutliche Differenzen in der Aufnahme von Sauerstoff erkennbar. Zuerst zeigt sich, dass die C_{60} -Schicht von der Alterung nahezu unbeeinflusst ist. Lediglich ein kleiner Anteil von ^{18}O kann bei Reaktion mit molekularem Sauerstoff unter Beleuchtung in der Schicht detektiert werden. Dies widerspricht früheren Ergebnissen von Lessmann *et al.*, die eine Oxidation von C_{60} mit LDI-TOF-MS festgestellt haben [181]. Da die Quelle des Sauerstoffs in den dort gezeigten Solarzellen wahrscheinlich Verunreinigungen im Material waren und Eintrag von außen ausgeschlossen wurde, kann dies der entscheidende Unterschied zum hier besprochenen Experiment sein. Die Schicht, die am meisten Sauerstoff enthält, ist die Mischschicht aus ZnPc und C_{60} . Zudem ist maßgeblich Wasser als Auslöser der Reaktion verantwortlich zu machen. So kann auch im Fall der in der Sauerstoffatmosphäre nicht-verschwindende Anteil von Wasser (die relative Luftfeuchte betrug im Maximum 17%) Ursache der Oxidation sein. Da die direkt anschließende C_{60} -Schicht nahezu überhaupt nicht oxidiert wurde, kann geschlossen werden, dass hier hauptsächlich ZnPc mit Wasser reagiert. Molekularer Sauerstoff hat demnach höchstens einen geringen Einfluss auf die beiden Materialien. Die Lochtransportschicht $\text{MeO-TPD}:\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ zeigt grundsätzlich ähnliches relatives Verhalten wie die aktive Mischschicht, jedoch in geringeren Konzentrationen. Beleuchtung beschleunigt die Oxidation beziehungsweise Degradation, welches im Gegensatz zum Verhalten der BPhen-Aluminium-Grenzschicht (siehe Abbildung 6.1.2) ist.

6.1.5 Untersuchung der Schichtdickenänderung

Die TOF-SIMS-Messungen warfen die These auf, dass die Schichtdicken der Organik während der Alterung sinken. Begründet wurde dies mit dem früheren Erreichen der ITO-Elektrode, welches anhand des In^+ -Signals analysiert wurde (siehe Abbildung 6.1.6). Die Sputterzeit bei den gealterten Solarzellen lag dabei etwa ein Drittel unter jener der Referenzprobe, so dass eine Schichtdickenänderung in vergleichbarem Maße zu erwarten ist. Daraufhin wurden in einem separaten Experiment¹ Einzelschichten der verwendeten Materialien unter vergleichbaren Degradationsbedingungen gelagert und nach mehreren Intervallen vermessen. Zur Bestimmung von Änderungen der Schichtdicke wurde dabei ein Profilometer (Veeco Dektak 150) und die Absorptionsmessung (siehe Abschnitt 4.3) verwendet. Dabei wurden Proben unter Beleuchtung (Sonnensimulator, etwa 100 mW cm^{-2}) bei 65°C mit und ohne Einfluss von Atmosphärgasen untersucht.

Weder in der direkten Messung der Schichtdicken mit dem Profilometer, noch in der relativen Messung über die Absorption der Schichten konnte im Rahmen der Messfehler beziehungsweise -genauigkeit festgestellt werden, dass die Schichtdicken einer der untersuchten Materialien geringer wurde. Daher wurde hier auch auf eine Abbildung verzichtet.

Eine Erklärung, wieso die Sputterzeiten in der gezeigten Messung für die gealterten Solarzellen niedriger als für die Referenzzelle waren, lässt sich trotzdem anhand der Abbildungen 6.1.6 und 6.1.7 liefern. Wie in ersterer zu sehen ist und zuvor auch schon diskutiert wurde, zeigen alle gealterten Proben einen signifikant höheren Wert der Indiumkonzentration in den organischen Schicht (vor Erreichen des Indiumkontaktes). Für die ungealterte Probe war dieser nicht messbar.

In diesem Kontext sei der Blick nun noch einmal auf Abbildung 6.1.7 gelenkt, speziell auf die MeO-TPD: $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ -Schicht. In dieser sieht man, beginnend ab etwa 1,25 h Sputterzeit, dass sowohl das CN^- - als auch das F^- -Signal stark ansteigen. Erklärt wird dieses durch den sogenannten Matrix-Effekt [182, 183]. Durch die langsam ansteigende Anzahl von Indiumatomen in der MeO-TPD- $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ -Schicht steigt die Sputtergeschwindigkeit durch die erhöhte Sputterrate der Indiumatome im Vergleich zu den organischen Bestandteilen. Dies resultiert in einer höheren Intensität für die untersuchten CN^- - und F^- -Signale.

Nun kann man diese Erkenntnis mit Abbildung 6.1.6 und dem dort gezeigten früheren Anstieg der Indiumkonzentration in gealterten Solarzellen in Verbindung bringen. Die signifikant (mindestens um zwei Größenordnungen) höhere Indiumintensität führt demnach zu einer erhöhten Sputterrate, die in einer kürzeren Zeit bis zum Erreichen der ITO-Schicht resultiert.

6.1.6 Zusammenfassung: TOF-SIMS

Die hier gezeigten Untersuchungen, durchgeführt mit TOF-SIMS und mit Unterstützung von XPS-Messungen zur Kalibrierung, liefern in Kombination mit der isotopischen Markierung von Wasser und

¹Dieses Experiment wurde im Rahmen einer Belegarbeit von Sebastian Winkler durchgeführt.

molekularen Sauerstoff mit $^{18}\text{O}^-$ während der Alterung umfangreiche Informationen über die Degradationspfade der p-i-i-Solarzellen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen. An der BPhen-Aluminium-Grenzschicht wurden zwei Degradationsprozesse gefunden:

- Die Bildung von Aluminiumoxid.
- Die Oxidation von BPhen.

Deutlich wurde, dass die Wirkung von Wasser auf die Leistung der Bauelemente deutlich verheerender ist, als die von Sauerstoff. Es zeigte sich, dass die Bildung von Aluminiumoxid durch Beleuchtung beschleunigt wird. Durch Kalibration der TOF-SIMS-Messungen mit XPS konnte der atomare Anteil von Sauerstoff zu 0,3-0,9% bestimmt werden. Ein Unterschied zwischen Bauelementen in Wasser- beziehungsweise Sauerstoffatmosphäre war im Rahmen der Messfehler kaum auszumachen. Für die Atmosphärengase, die zur Degradation beitragen, wurden mittels der Oberflächenbilder zwei verschiedene primäre Eintrittspfade gefunden:

- Für Sauerstoff wurde das lokale Eindringen durch pinholes in der Aluminiumelektrode beobachtet.
- Wasser scheint dagegen primär durch Korngrenzen im Aluminium einzudringen, so dass es eine homogenere Degradation verursacht.

Diese Unterschiede sind im Einklang mit Ergebnissen, die für Polymersolarzellen veröffentlicht wurden.

Die Reaktion von BPhen ist in Anwesenheit von Sauerstoff stärker als in Wasseratmosphäre. Durch Detektion des CN^{18}O^- -Signals konnte festgestellt werden, dass molekularer Sauerstoff an eines der beiden Stickstoffatome von BPhen bindet. Zudem wurde gefunden, dass die Reaktion von Sauerstoff beschleunigt wird, wenn Beleuchtung während der Alterung präsent ist, während Sauerstoff in Abwesenheit von Licht vor der Reaktion über weitere Strecken diffundiert.

Unerwartet war das Ergebnis, dass das Material $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, welches als p-Dotand im Lochtransportmaterial eingesetzt wird, atomares Fluor freisetzt, welches offenbar durch die gesamte Solarzelle diffundiert und am Deckkontakt mit Aluminium zu AlF_3 reagiert. Diese Reaktion kann durch Beleuchtung beschleunigt werden; jedoch ist unklar, inwiefern freies Fluor oder AlF_3 die photovoltaischen Eigenschaften beeinflusst. Bei der Untersuchung der Diffusion von Elektrodenmaterialien zeigte sich, dass Indiumdiffusion in einer ungealterten Probe nicht auftritt, jedoch bereits Aluminium bis in die tieferliegenden Schichten eingedrungen ist. Während der Alterung unter Beleuchtung setzt eine Diffusion von Indium ein, die aber keinen Schaden am Bauelement verursacht, da sie ein vergleichbares Niveau auch in der wenig degradierten „Probe N₂ hell“ aufweist. Der Effekt der Elektrodendiffusion auf die untersuchten Solarzellen kann daher als vernachlässigbar angesehen werden. Durch die Diffusion von Indiumatomen in die organischen Schichten wird die Sputtergeschwindigkeit erhöht. Dies wurde zuerst fälschlicherweise mit einer verringerten Schichtdicke der Organik assoziiert. Zusätzliche Messungen an separaten Proben zeigten jedoch keine Abnahme der Schichtdicke, so dass dieser Beobachtung dem Matrix-Effekt, hier durch Indiumatome verursacht, zugeschrieben wird.

Die Analyse der tieferliegenden Schichten zeigt, dass C_{60} nahezu unbeeinflusst von der Alterung unter verschiedenen Atmosphären und Beleuchtung ist, während in der aktiven Mischschicht vor allem Wasser

in ZnPc zu finden ist. In geringerem Maße ist auch eine Reaktion von MeO-TPD:C₆₀F₃₆ feststellbar. Beleuchtung hat in allen Fällen eine Beschleunigung der Einlagerung von ¹⁸O⁻ in den Schichten bewirkt, was an der Grenzfläche von BPhen zu Aluminium umgekehrt beobachtet wurde.

Basierend auf den in diesem Abschnitt gezeigten Messungen können die beiden Prozess, die Solarzellen am stärksten degradieren, identifiziert werden:

- Die Diffusion von Wasser durch Korngrenzen in der Aluminiumelektrode, die zu einer starken Bildung von Aluminiumoxid an der Grenzfläche zu BPhen führt.
- Die Diffusion von Wasser durch die Aluminiumelektrode und die C₆₀-Schicht in die Mischschicht, wo es in ZnPc chemisch oder physikalisch eingelagert wird.

Wie auch schon im vorigen Kapitel gezeigt, wurde hier quantifiziert, dass der negative Einfluss von Wasser auf die p-i-n-Solarzellen deutlich stärker als für Sauerstoff ist.

6.2 UI-Kennlinien, EQE und Absorption

In Kapitel 5 wurde bereits für verschiedene Alterungsbedingungen anhand der Solarzellenaufbauten SZ I und SZ II gezeigt, wie sich die UI-Kennlinien während der Alterung veränderten. Bei der Degradation von Solarzellen SZ I mit Verkapselung ist der Glasübergang des HTM MeO-TPD in der Regel Ursache der Degradation. Dies führt in den untersuchten Fällen zu Veränderungen der Strom-Spannungskennlinie, wobei erst der Füllfaktor und anschließend die Kurzschlussstromdichte sinkt (siehe dazu zum Beispiel Abbildung 5.1.2 auf Seite 75). Altert man Solarzellen (dabei ist es unerheblich, ob diese Typ SZ I oder II sind) unter Einfluss von Luft, sieht die Veränderung der Kennlinien anders aus: Über lange Zeit und einen großen Teil der sichtbaren Degradation ist es lediglich die Kurzschlussstromdichte, die abnimmt, wobei die Form der Kennlinie maßgeblich erhalten bleibt, so dass sich der FF in diesem Fall nicht ändert (vergleiche dazu Abbildungen 5.2.3 auf Seite 98 und 5.2.9 auf Seite 108). Sowohl bei der Alterung unverkapselter, als auch verkapselter Solarzellen blieb die Leerlaufspannung unverändert, selbst wenn die Kurzschlussstromdichte unter 1% des Startwertes gesunken war.

Da die Abnahme der Kurzschlussstromdichte die Degradation dominiert und die Solarzellen zwei aktive Materialien enthalten, stellt sich natürlich die Frage, inwiefern diese Verluste auf eines der Materialien zurück geführt werden können. Dafür eignet sich eine Messung der EQE, die den Kurzschlussstrom spektral auflöst. Bevor die Messung der EQE gezeigt wird, soll erst das Alterungsverhalten der speziell für diese Messung gealterten Solarzellen besprochen werden.

6.2.1 Übersicht und Alterung

Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die fünf im Folgenden untersuchten Solarzellen, von denen eine, T100, ungealtert bleibt. Die verbleibenden vier wurden im Sonnensimulator (siehe Abschnitt 4.4.5 auf

			T100	T80	T60	T40	T20
Erstcharakterisierung	J _{SC}	mA cm ⁻²	8,8	9,0	9,4	9,7	9,4
	U _{OC}	V	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
	FF	%	55,0	55,0	54,0	52,0	54,0
	η	%	2,5	2,56	2,62	2,6	2,7
Beginn der Alterungsmessung	J _{SC}	mA cm ⁻²	-	10,2	10,9	11,3	11,1
	U _{OC}	V		0,45	0,45	0,45	0,45
	FF	%		55,1	55,9	56,3	54,8
	η	%		2,5	2,7	2,8	2,7
Ende der Alterungsmessung	J _{SC}	mA cm ⁻²	-	9,5	6,9	4,6	3,3
	U _{OC}	V		0,44	0,44	0,44	0,44
	FF	%		54,1	54,0	52,1	51,6
	η	%		2,3	1,6	1,1	0,8
	Messzeit	h		25	168	240	665

Tabelle 6.2: Übersicht über die in diesem Abschnitt untersuchten Zellen. Die Erstcharakterisierung wurde am Sonnensimulatorroboter bei einer Intensität von 100 mW cm⁻² unter Berücksichtigung eines MM-Faktor von 0,75 durchgeführt. Gewählt wurden fünf baugleiche Solarzellen vom Typ SZ II. Die Alterung geschah am Alterungssonnensimulator bei einer Temperatur von 65°C und einer mittleren relativen Luftfeuchte von 2,4%. Dies erklärt die niedrigere Leerlaufspannung und den leichten Anstieg des FF im Vergleich zur Erstcharakterisierung. Der Anstieg der Kurzschlussstromdichte J_{SC} liegt an der etwas höheren Intensität, die während der Alterung eingestrahlt wird.

Seite 63) eingebaut und dort gealtert, bis sie in etwa den im Namenskürzel enthaltenen Grad der Degradation erreicht haben. Neben den Daten der Erstcharakterisierung, die am für diesen Zweck vorhanden Sonnensimulator durchgeführt wurde, sind die Daten vom Beginn und Ende der Alterung angegeben. Zwischen der Erstcharakterisierung und der ersten Messung im Alterungssonnensimulator liegt der übliche Entkapselungsprozess, der auch das Reparieren der abseits der Organik abgelösten Aluminiumelektrode mit Leitsilber beinhaltet. Zwischen dem Entfernen der Verkapselung und der ersten Messung liegen in keinem Fall mehr als 15 min. Wie man dem Vergleich von Erstcharakterisierung und ersten Alterungsmessung entnehmen kann, liegt in diesem Zeitraum keine signifikante Degradation vor. Die Reduktion der Leerlaufspannung resultiert aus der erhöhten Temperatur von 65°C im Alterungsaufbau, welche auch den leichten Anstieg des Füllfaktors erklärt [35]. Die erhöhte Kurzschlussstromdichte, die etwa 15% größer als bei der Erstcharakterisierung ist, liegt an der nicht exakt auf 100 mW cm⁻² eingestellten Intensität des Alterungssonnensimulators; das heißt die Intensität während der Alterung lässt sich auf etwa 115 mW cm⁻² abschätzen. Wie bereits früher gezeigt wurde, spielt die Intensität bei Alterung ohne Verkapselung keine wesentliche Rolle. Beim Vergleich der Werte zu Beginn und bei Beendigung der Alterung der einzelnen Solarzellen werden die früher gewonnenen Ergebnisse bestätigt: Degradieren Solarzellen unter Einfluss von Luft, so ist es hauptsächlich die Abnahme der Kurzschlussstromdichte, in der sich die Degradation manifestiert. Die Änderungen von Leerlaufspannung und Füllfaktor sind nahezu vernachlässigbar.

Abbildung 6.2.2 zeigt den zeitlichen Verlauf, den die Kurzschlussstromdichte für die vier gealterten So-

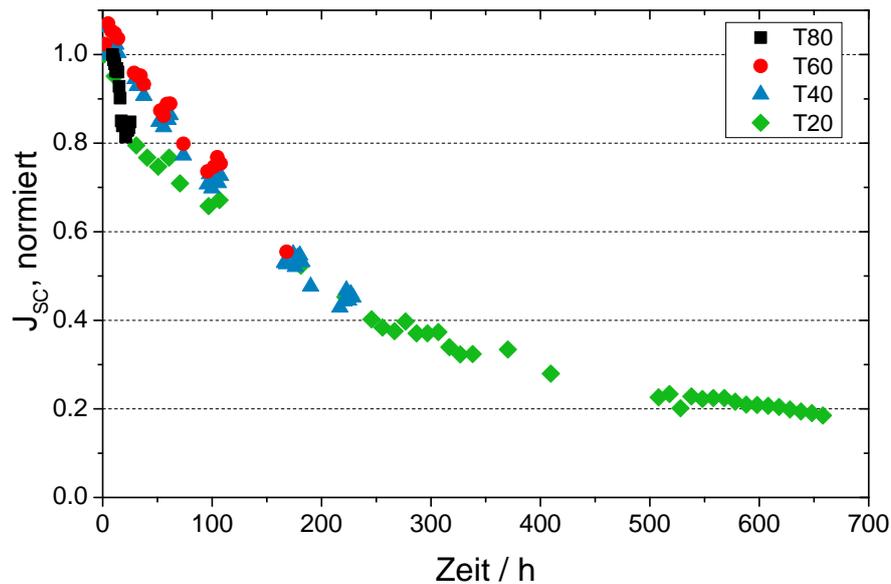


Abbildung 6.2.1: Alterungsverhalten der Solarzellen, die zur sequenziellen Messung der EQE unter simuliertem Sonnenlicht bei 65°C degradiert und zu definierten Zeitpunkten aus der Alterung entnommen wurden.

larzellen nahm. Die klimatischen Bedingungen während der Langzeitmessungen betragen $(64,1 \pm 1,5)^\circ\text{C}$ und $(2,4 \pm 0,6)\%$ relativer Luftfeuchte. Obwohl der Verlauf der Degradation während der ersten 50 h nicht für alle Proben den identischen Verlauf zeigt, konvergieren die Kurven, so sie denn so lange gemessen wurden, im Verlauf der Messung, so dass von identischem Alterungsverhalten ausgegangen werden kann. Da die Proben versetzt gestartet wurden, um bei allen in etwa zur selben Zeit das Ende der Messung zu erreichen, können die spezifischen Bedingungen zu Beginn der einzelnen Experimente den auftretenden Schwankungen unterworfen sein. Betroffene Faktoren können die Lichtintensität, die nahezu linear die Kurzschlussstromdichte ändert, oder auch die relative Luftfeuchte, die das Alterungsverhalten auf kurzen Zeitskalen be- oder entschleunigen kann, sein. Wie auch in den zuvor betrachteten Solarzellen entspricht der zeitliche Verlauf dem einer SED-Kurve.

Da die Kurzschlussstromdichte lediglich das über alle Wellenlängen integrierte Verhalten zeigt, wird nun detaillierter auf die EQE-Messungen eingegangen, die für jede Solarzelle nach Beendigung der Alterung durchgeführt wurde.

6.2.2 EQE-Messungen

Für die Messung der EQE wurde eine BIAS-Beleuchtung genutzt. Dafür wurde eine weiße Leuchtdiode vom Typ Luxeon LXC2-PWC14 in die Faser eingekoppelt, die das monochromatische Licht auf die Solarzelle leitet. Da lediglich die monochromatische Beleuchtung durch den Chopper mit einer Frequenz von 176 Hz moduliert wird, trägt das Weißlicht nicht zum vom Lock-In-Verstärker erfassten Messsignal bei. Jedoch wird die Solarzelle durch die deutlich stärkere Gesamtbeleuchtung elektrisch in den Zustand

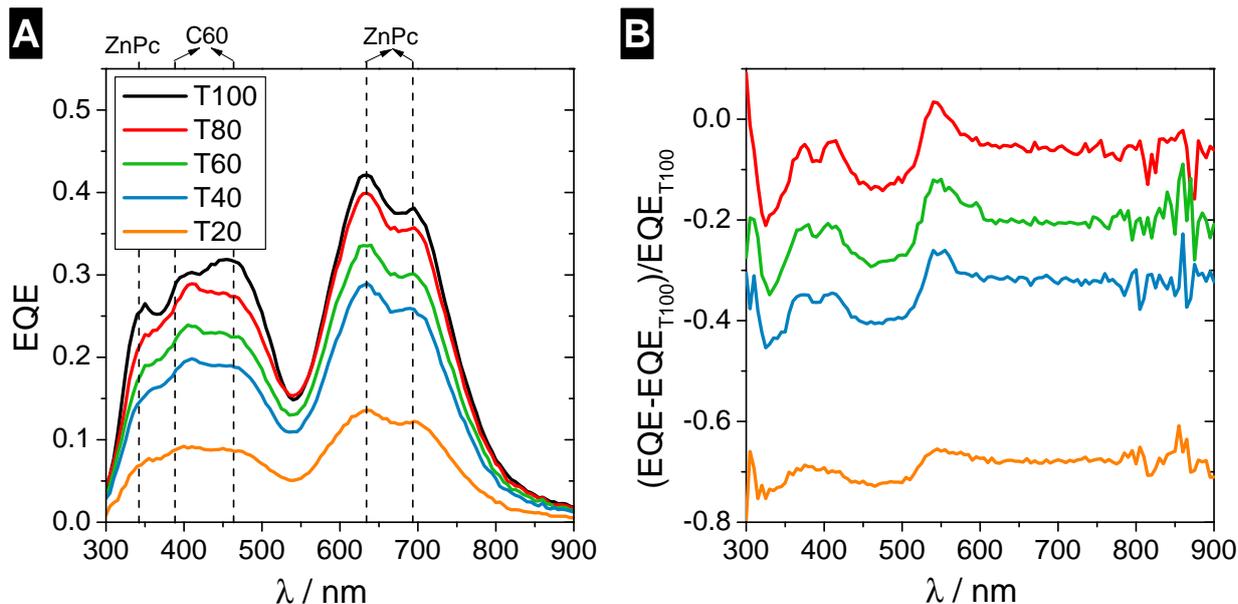


Abbildung 6.2.2: Veränderung der externen Quanteneffizienz (EQE) während der Alterung bei Messung mit BIAS-Beleuchtung. Unterabbildung A zeigt die absoluten Kurven, Unterabbildung B die relativen Veränderungen, wobei in beiden die identische Farbzurordnung verwendet wurde. Die vertikalen Linien im linken Bild ordnen den einzelnen Maxima je eines der photoaktiven Materialien ZnPc oder C₆₀ zu.

versetzt, wie es auch unter echter oder simulierter AM1.5G-Beleuchtung der Fall ist. Für die folgenden Messungen wurde für die BIAS-Beleuchtung die maximal mögliche Intensität eingestellt, so dass an der Referenzdiode Hamamatsu S1337BQ ein Photostrom von 0,56 mA gemessen wird. Da diese unter AM1.5G einen Photostrom von 0,785 mA generiert, ergibt sich eine MM-unkorrigierte Intensität von etwa 71 mW cm^{-2} . Unter Berücksichtigung eines Mittelwertes von $0,80 \pm 0,05$ für den MM-Faktor ergibt sich für die BIAS-Beleuchtung der organischen Solarzellen eine Intensität von 57 mW cm^{-2} . In Abschnitt 6.2.3 wird ein Vergleich zwischen der Messung mit und ohne BIAS-Beleuchtung gezeigt. Die EQE-Kurven der Messungen aller Zellen vor der Alterung sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, so dass hier lediglich die Kurve der Solarzelle T100 gezeigt wird.

Alle fünf so gemessenen Kurven stellt Abbildung 6.2.2A dar. Die Referenzzelle T100 in schwarz zeigt erwartungsgemäß die höchsten Werte. Zur Identifizierung der einzelnen Maxima sind mit den vertikalen Linien die Absorptionsmaxima der beiden aktiven Materialien, ZnPc und C₆₀, markiert (vergleiche Abschnitt 3.2.3).

Sowohl für ZnPc, als auch für C₆₀, lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Absorption in dünnen Schichten mit den Maxima in der externen Quanteneffizienz feststellen. Betrachtet man nun das zeitliche Verhalten, welches sich aus dem Vergleich der zu verschiedenen Alterungsfortschritten gemessenen Solarzellen ergibt, fällt zuerst auf, dass in erster Näherung keines der beiden Materialien oder gar eines der einzelnen Maxima deutlich stärker abfällt, als die anderen. Um einen besseren Blick auf die Änderungen in Bezug auf die ungealterte Solarzelle T100 zu bekommen, zeigt Abbildung 6.2.2B die relativen Änderungen der einzelnen Spektren der gealterten Proben. Hier zeigt sich, dass vor allem der

Bereich der Soret-Band-Absorption des ZnPc mit dem Maximum bei etwa 340 nm sowie das Absorptionsmaximum von C₆₀ bei einer Wellenlänge um 460 nm stärker von der Degradation betroffen sind. Dabei fällt auf, dass die überschnelle Abnahme bei diesen beiden Wellenlängen innerhalb der ersten 20% der Degradation geschieht, während die Degradation im weiteren Verlauf für alle Spitzenwellenlängen in etwa gleich stark ausgeprägt ist. Zusätzlich lässt sich erkennen, dass neben der Abnahme der Spitzen-EQEs auch eine Aufweitung der Maxima auftritt, die im nahen UV-Bereich unter 400 nm zu einer Vereinigung der beiden C₆₀-Maxima zu einem breiten Maximum führt.

Aus den Resultaten der EQE-Messung lässt sich hier keine Differenzierung der Ursache der Alterung ableiten. Während für ZnPc das im UV-Bereich gelegene Maximum zu Beginn der Alterung einer rapide Degradation unterworfen ist, zeigt auch eines der beiden C₆₀-Maxima eine etwas schnellere Abnahme. Eine stärkere Degradation für eines der beiden photoaktiven Materialien, wie es zum Beispiele Lessmann *et al.* für C₆₀ veröffentlichten, kann hier nicht beobachtet werden [181]. Dort wurde eine starke Abnahme im Absorptionsbereich des C₆₀ bei nahezu stabilem EQE im Bereich des ZnPc gezeigt, wobei die dort verwendeten Solarzellen einen deutlich anderen Aufbau hatten und unter blauem Licht mit Verkapselung gealtert wurden.

Wie Shkirman *et al.* berichten, stammt die UV-Absorption und die damit verbundene Photostromgeneration im ZnPc von einem Übertrag der π -Elektronen vom inneren auf den äußeren Teil des Phthalocyaninmoleküls [92]. Da der Photostrom in diesem Bereich offenbar in den ersten Stunden nach dem Kontakt des Materials mit Luft absinkt, kann geschlussfolgert werden, dass zumindest für einen Teil der ZnPc-Moleküle eine Oxidation an den äußeren Bereichen der Phthalocyanine geschieht. Viel wesentlicher als die Abnahme der einzelnen Maxima fällt jedoch ins Gewicht, dass über das gesamte Spektrum hinweg eine wellenlängenunabhängige Abnahme zu beobachten ist. Besonders deutlich ist dies im Bereich von 600 bis 950 nm ausgeprägt, lässt sich aber, unter Berücksichtigung des zuvor genannten Effektes, auch für höherenergetische Bereiche des gemessenen Spektrums so feststellen. Einzige Ausnahme im Spektrum ist das EQE-Minimum um 550 nm, welches, relativ zum Rest des Spektrums, immer etwas geringere Abnahmen zeigt.

Zusammenfassend lassen sich aus den zeitlichen Veränderungen der EQE-Spektren folgende Aussagen formulieren:

- Dominant ist die wellenlängenunabhängige Abnahme in der Größenordnung der Abnahme des Photostromes.
- Hinzu kommt eine vor allem zu Beginn der Degradation ausgeprägte, schnellere Abnahme der EQE-Maxima um 340 nm und 460 nm, welche anhand der Einzelschichtabsorption ZnPc und C₆₀ zugeordnet werden können.
- Eine direkte Zuweisung der Degradation zu einem der beiden aktiven Moleküle ist damit nicht möglich.
- Neben der Abnahme bei einzelnen Maxima ist für alle Maxima auch eine Verbreiterung mit der Zeit zu beobachten.

6.2.3 Einfluss der BIAS-Beleuchtung

Die zuvor gezeigten Resultate wurden mit EQE-Messungen gewonnen, die mit einer BIAS-Beleuchtung von 57 mW cm^{-2} (MM-korrigiert) durchgeführt wurden. Die Erklärung, warum speziell diese zusätzliche Bedingung gewählt wurde, soll dieser kurze Abschnitt erbringen.

Die Messung der EQE kann nach der deutschen Industrienorm IEC 609004-8 ohne BIAS-Beleuchtung durchgeführt werden, wenn der Photostrom des zu untersuchenden Bauelementes linear mit der Intensität zunimmt [136]. Dabei muss natürlich auch der Intensitätsbereich abgedeckt werden, in dem das monochromatische Licht zur Messung der EQE liegt. Ist dies nicht der Fall, sollte eine BIAS-Beleuchtung verwendet werden. Die US-amerikanische Norm ASTM E1021-95 schreibt für alle Bauelemente die Nutzung der zusätzlichen Beleuchtung vor [134]. Die Messung am IAPP wird in der Regel ohne BIAS-Beleuchtung durchgeführt. Seit Mitte 2011 ist es möglich, zusätzlich das Licht weißer oder monochromatischer Leuchtdioden einzukoppeln. Eine eher allgemeine Feststellung im Rahmen vielfältiger Untersuchungen am IAPP ergab, dass für gut funktionierende Bauelemente der Unterschied der EQE bei Messung mit und ohne BIAS-Beleuchtung vernachlässigbar klein ist. Da die Annahme der Linearität bis hin zu so geringen Intensitäten, wie sie der Monochromator ausgibt, für degradierte Solarzellen nicht automatisch aufgestellt werden kann, wurde ein direkter Vergleich durchgeführt. Da bei einem ausschließlichen Vergleich der beiden EQE-Messungen keine Aussage getroffen werden kann, welcher der „richtige“ Wert ist, wird zum Vergleich die Kurzschlussstromdichte einer UI-Messung der Solarzellen unmittelbar vor der EQE-Messung herangezogen. Um diese beiden verschiedenen Messungen zu vergleichen, kann man aus den EQE-Spektren beziehungsweise der daraus einfach zu berechnenden Spektralen Antwort $SR(\lambda)$ die Kurzschlussstromdichte J_{SC} berechnen, die für die jeweilige Solarzelle unter dem Spektrum des Sonnensimulators ($E(\lambda)$) gemessen werden würde:

$$J_{SC} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} SR(\lambda) \cdot E(\lambda) d\lambda \quad (6.2.1)$$

Wichtig ist es dabei noch, dass die Grenzen der Integration, λ_1 und λ_2 so gewählt werden, dass der gesamte Überlapp beider Spektren umfasst wird. Da die EQE-Spektren gut mit dem Messbereich von 300 nm bis 900 nm berücksichtigt werden und das am IV-Roboter gemessene Spektrum des verwendeten Sonnensimulators von 300 nm bis 1100 nm erfasst wird, ist diese Bedingung erfüllt. Somit ist es einfach möglich, die aus der Strom-Spannungs-Kennlinie und der Fläche der Solarzelle berechnete Kurzschlussstromdichte mit den aus den EQE nach oben genannter Formel berechneten Werten zu vergleichen.

Den Vergleich der Spektren mit und ohne BIAS-Beleuchtung stellt Abbildung 6.2.3A dar. Deutlich sieht man für jede Messung der gealterten Solarzellen, dass die Messungen mit Beleuchtung, die mit durchgezogenen Linien eingezeichnet sind, niedrigere EQE zeigen als die Messungen ohne BIAS, die durch gestrichelte Linien gekennzeichnet sind. Lediglich für die Messung der ungealterten Probe T100 zeigt sich, dass die BIAS-Beleuchtung bei der EQE-Messung zu einem niedrigeren EQE führt. Abbildung 6.2.3B zeigt die wie oben beschriebenen, aus den Spektren extrahierten Kurzschlussstromdichten sowie als Vergleich dazu den am Sonnensimulator bestimmten Wert. Hier wird nun deutlich, dass die EQE-

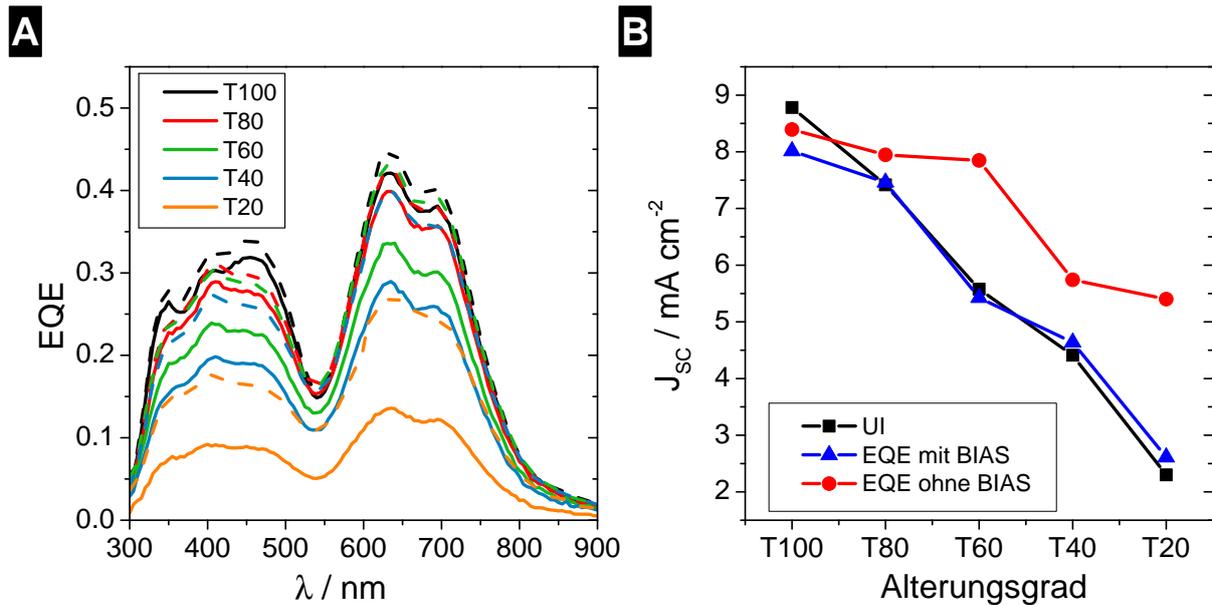


Abbildung 6.2.3: Vergleich der externen Quanteneffizienz (EQE), gemessen mit und ohne BIAS-Beleuchtung, während der Alterung. Unterabbildung A zeigt die absoluten Kurven, wobei die durchgezogenen Linien die Messungen mit einer unmodulierten Hintergrund-Beleuchtung von etwa 57 mW cm^{-2} zeigen, während die Strichellinien Messungen ohne BIAS darstellen. Unterabbildung B zeigt zusätzlich die relative Veränderung der aus den EQE-Messungen berechneten Kurzschlussstromdichten J_{sc} im Vergleich mit den Werten, die für jede Solarzelle aus Messung am Sonnensimulator unter simuliertem AM1.5G mit einem MM von 0,8 ermittelt wurden.

Messung mit Hintergrundbeleuchtung im Rahmen der Fehler nahezu perfekt zur direkten Bestimmung von J_{sc} passt. Im Gegensatz dazu ergibt sich, dass die Kurzschlussstromdichte bei Messung ohne BIAS-Beleuchtung mit zunehmender Alterung immer deutlich zu hoch bestimmt wird. Das heißt, dass mit fortschreitender Alterung die Linearität im Bereich niedriger Intensitäten nicht mehr gegeben ist. Daher ist es zusätzlich ein wichtiges Resultat, dass EQE-Messungen gealterter Solarzellen immer unter Sicherstellung der Linearität bei der eingestrahlten Intensität im Vergleich zu den Bedingungen nach AM1.5G durchzuführen sind. Eine Erklärung, wieso die Messungen ohne zusätzliche Beleuchtung zu höheren EQE und damit höheren Kurzschlussstromdichten führen, wird am Ende dieses Kapitels im Kontext der weiteren Analysemethoden geliefert.

6.2.4 Absorption

Um zu prüfen, ob die Abnahme der Kurzschlussstromdichte beziehungsweise der externen Quanteneffizienz eine optische Ursache hat, soll nun die Absorption eines Bauelementes in verschiedenen Stadien der Degradation untersucht werden. Denkbar wären zum Beispiel eine Abnahme der Absorption eines oder mehrerer Materialien oder eine Veränderung der Dünnschichtoptik im Bauelement.

Die Alterung wurde durch Nutzung der Klimaboxen (siehe Abschnitt 4.4.6) bei einer konstanten Temperatur von $(50,7 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ und einer konstanten relativen Luftfeuchte von $(46,8 \pm 0,4)\%$ durchgeführt.

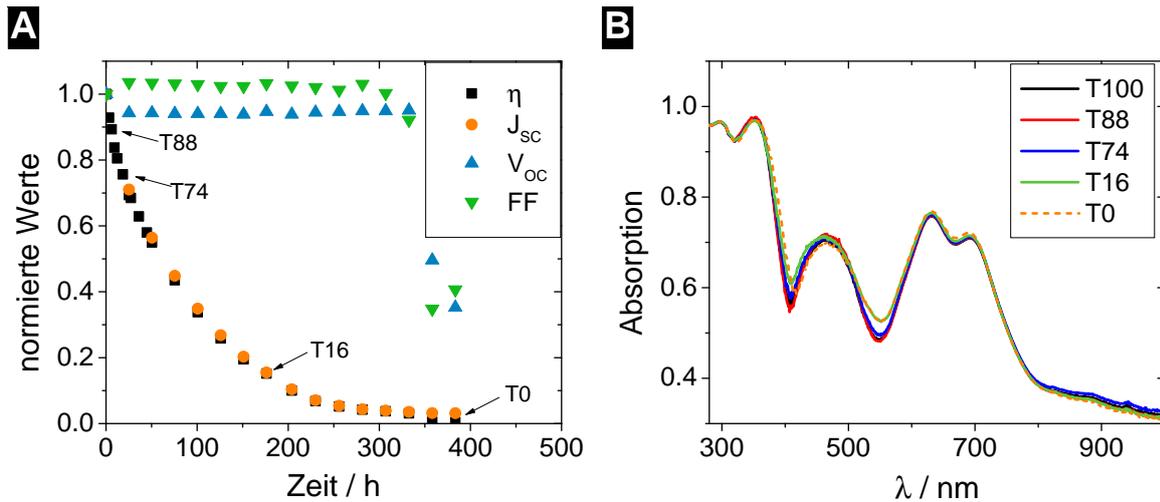


Abbildung 6.2.4: Alterung der p-i-n-Solarzelle bei konstanter Temperatur (51°C), Luftfeuchte (47%) und Intensität (LED-Weißlicht, 100 mW cm^{-2}) in Unterabbildung A sowie die zu verschiedenen Zeitpunkten gemessene Absorption des gesamten Bauelementes (B).

Letztere wurde durch Verwendung von MgCl_2 in der Salzlösung eingestellt. Als Beleuchtung wurde eine Weißlicht-LED auf eine Intensität von 100 mW cm^{-2} eingestellt. Die Absorption der Solarzelle wurde vor und nach sowie zu verschiedenen Zeiten während der Alterung gemessen. Dafür wurde der Aufbau zur Bestimmung der Absorption organischer Schichten in Reflektionsgeometrie (siehe Abschnitt 4.3.1) verwendet. Dadurch ist es möglich, die Solarzelle ohne Entfernen der reflektierenden Aluminiumelektrode zu charakterisieren.

Abbildung 6.2.4A zeigt das zeitliche Verhalten der wichtigen Parameter der unter den oben genannten Bedingungen gealterten Solarzelle. Wie in mehreren zuvor gezeigten Beispielen und auch im vorigen Abschnitt ist die Degradation des unverkapselt gealterten Bauelementes durch die Abnahme der Kurzschlussstromdichte dominiert. Die Zeitpunkte, zu denen während der Alterung Absorptionsmessungen durchgeführt wurden, sind markiert. Diese drei Messungen sowie jene zu Beginn und Ende der Alterung zeigt Abbildung 6.2.4B. Jede dieser Absorptionsmessungen zeigt die typischen organischen Maxima um 450 nm (ZnPc und C_{60}) und zwischen 600 und 700 nm (ZnPc) sowie das für dieses Materialsystem typische Minimum um 550 nm . Die ansteigende Absorption unterhalb von 400 nm stammt im Wesentlichen von den Kontakten (Aluminium und ITO) sowie dem HTM BF-DPB. Änderungen des Spektrums während der Alterung sind lediglich minimal: Position und Höhe der organischen Maxima bleiben unverändert, so dass die Abnahme der Absorption eines der photo-aktiven Materialien ausgeschlossen werden kann. Der einzige erkennbare, systematische Effekt ist die Verstärkung des Signals im Bereich der Minima um 405 nm und 550 nm . Dieser Effekt ist in der Zeit zwischen T74 und T16 besonders ausgeprägt. Offenbar wird die Änderung durch eine Verbreiterung des Maximums um 450 nm bewirkt, ohne dass sich dieses sonst deutlich ändert. Da sich dieses Maximum aus Beiträgen von C_{60} und ZnPc zusammensetzt, die weiteren ZnPc -Signale bei höheren Wellenlängen jedoch keine Verbreiterung zeigen, lässt sich die zeitliche Änderung dem C_{60} zuschreiben. Einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der Solarzelle scheint der hier gezeigte Effekt nicht zu haben. Einerseits sind die wichtigen Bereiche, die zur Generation

des Photostromes beitragen (siehe EQE-Messungen im vorigen Abschnitt), nicht betroffen, andererseits sind die beobachteten Änderungen im Vergleich zu den unveränderten Teilen des Spektrums nur von geringer Stärke. Änderungen der Dünnschichtoptik als Ursache der gezeigten Degradation können damit ausgeschlossen werden.

6.3 Elektrolumineszenzmessungen

Die Elektrolumineszenzmessung (EL-Messung) gehört zu den bildgebenden Verfahren, die es ermöglichen, laterale Unterschiede der untersuchten Proben sichtbar zu machen. Dabei gehört sie, neben der Photolumineszenzmessung (PL-Messung) und der „dark lock-in thermography“ (DLIT) zu den Methoden, die in den letzten Jahren erfolgreich für die Abbildung und Identifikation von Degradationsprozessen organischer Solarzellen eingesetzt wurden [149, 150].

6.3.1 Methodik

Zur Untersuchung wurden die im vorigen Abschnitt beschriebenen fünf Solarzellen ausgewählt, von denen sich vier in verschiedenen Stadien der Alterung befanden. Zur bildgebenden Charakterisierung wurden diese zur TU Ilmenau geschickt.² Neben EL-Messungen wurde auch versucht, die laterale Verteilung der Photolumineszenz und mögliche Quellen von Wärme als Indikatoren für Degradationspfade mittels DLIT zu messen. Im Messaufbau, der maßgeblich für Polymersolarzellen mit P3HT konstruiert wurde, wird die PL mit einer Wellenlänge von 525 nm angeregt. Wie man aus den EQE-Messungen im vorigen Abschnitt ersehen kann, entspricht dies gerade dem lokalen Minimum der Quanteneffizienz in ZnPc-C₆₀-Solarzellen. Zusammen mit der hohen Rate an nichtstrahlender Rekombination in diesem Materialsystem führt dies dazu, dass die PL-Messungen in keinen auswertbaren Bildern resultierten. Die DLIT-Messung brachte zwar auswertbare Resultate, da diese jedoch keine zusätzlichen Informationen zu den EL-Messungen beitragen können und zudem bei deutlich niedriger Auflösung aufgenommen wurden, wird hier auf eine Abbildung und Diskussion verzichtet.

Da die Alterung der Solarzellen zu unterschiedlichen Zeitpunkten gestartet wurde, konnten alle zusammen beendet und per Post nach Ilmenau gesendet werden. Dafür wurden sie in der Glovebox mehrfach in Folie eingeschweißt, so dass der Transport unter Inertatmosphäre geschah. Dort wurde zuerst eine Charakterisierung der Strom-Spannungskennlinien durchgeführt. Anschließend erfolgte, zwei Tage nach Ende der Alterung, die Aufnahme der EL-Bilder. Dafür wurde eine Spannung (etwa 1,5 V) an die Solarzellen angelegt, so dass sich ein Strom von 18 mA ergab, der in Vorwärtsrichtung durch die Solarzellen floss.

²Mein Dank für die Durchführung der Messungen gilt Roland Rösch und Harald Hoppe.

6.3.2 EL-Bilder und Diskussion

Die EL-Bilder, die so aus den fünf Solarzellen erstellt wurden, zeigt Abbildung 6.3.1. Dabei wurden die Aufnahmen jeweils so zurechtgeschnitten, dass nur noch die Fläche gezeigt wird, mit welcher ein Rechteck alle leuchtenden Bereiche umschließt. Helle Bereiche indizieren emittierende Bereiche, während dunkle Stellen nichtleuchtende Bereiche inner- oder außerhalb des Bereichs der Solarzelle zeigen. Bild A zeigt die undegradierete Solarzelle T100 und ist weitestgehend homogen. Lediglich ein Gradient in der Helligkeit ist ersichtlich. Dieser resultiert aus dem vergleichsweise hohen Flächenwiderstand des semitransparenten Grundkontaktes ITO, über welchen Ladungsträger von rechts in das Bauelement injiziert werden. Vergleicht man die Solarzelle T80³ mit der ungealterten, so zeigen sich bei ersterer deutliche Zeichen der Degradation: Verteilt über der Oberfläche zeigen sich schwarze Kreise. Viele haben Durchmesser, die etwa zwischen 0,2 und 0,3 mm liegen. Betrachtet man nun die Proben T60, T40 und T20 und mit ihnen die fortschreitende Degradation, lässt sich feststellen, dass die schwarzen Flecken zwar nicht an Zahl, jedoch an Größe zunehmen. Die räumliche Verteilung der schwarzen Flecken ist für jede Solarzelle eine andere, da hier verschiedene Bauelemente verglichen werden.

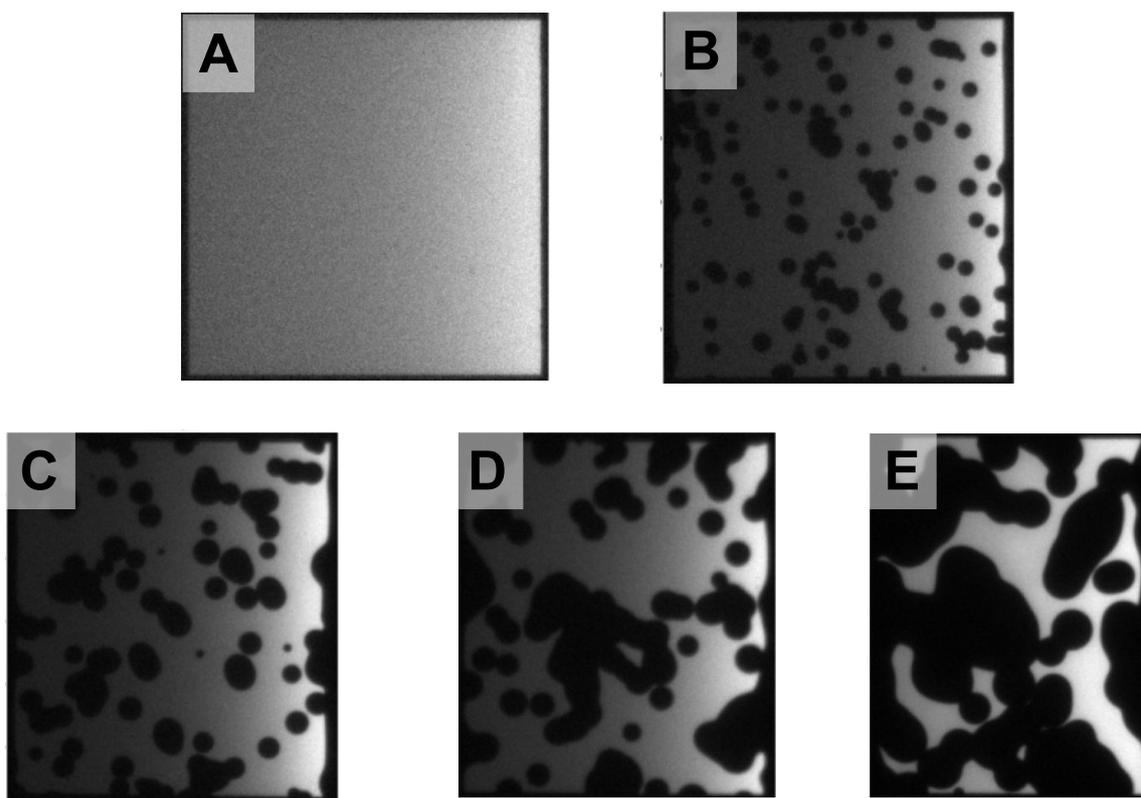


Abbildung 6.3.1: Elektrolumineszenzbilder von Solarzellen, deren Alterung zu verschiedenen Fortschritten gestoppt wurde. Die Bilder wurden mit einem Vorwärtsstrom von 18 mA über der Solarzelle aufgenommen. Dunkle Bereiche kennzeichnen nichtleuchtende Bereiche. Die Bilder sind folgendermaßen zugeordnet: A) T100; B) T80; C) T60; D) T40 und E) T20

³Das hier gezeigte Bild für T80 wurde mit der zweiten Messserie zwölf Tage nach der ersten Messung aufgenommen. Das erste Bild von T80 ist durch einen Fehler im Aufbau nicht nutzbar.

Probe	UI-Messung				EL-Messung		
	J _{SC}	V _{OC}	FF	η	effektive	J _{SC, eff}	η _{eff}
	mA cm ⁻²	V	%	%	Fläche	mA cm ⁻²	%
T100	8,8	0,53	53,9	2,3	1	8,8	2,1
T80	7,3	0,53	52,8	2,0	0,79	9,3	2,6
T60	5,6	0,53	51,6	1,5	0,65	8,6	2,3
T40	4,4	0,53	50,5	1,2	0,52	8,5	2,3
T20	2,3	0,52	49,5	0,6	0,26	8,8	2,3

Tabelle 6.3: Übersicht über die UI-Charakterisierung der gealterten Solarzellen unmittelbar vor der EL-Messung sowie der Auswertung der effektiven Fläche aus der EL-Messung. Die UI-Daten sind die Mittelwerte alle vier Pixel pro Substrat, gemessen am Charakterisierungs-Sonnensimulator am IAPP mit einem MM-Faktor von 0,8. Zusätzlich wurde für J_{SC} und η in Kombination mit der relativen Fläche ausgerechnet, wie der Wert der noch aktiven Fläche ist.

Das Wachstum führt schließlich zum „Verschmelzen“ anfangs einzelner, später vieler schwarzer Kreise, so dass bei der am längsten gealterten Probe T20 große Teile der gezeigten Fläche nicht mehr emittieren. Der Degradationsprozess, der mit diesen Messungen beobachtet wird, ist die Oxidation von Aluminium an der Grenzfläche zur Organik, das heißt die Bildung von Aluminiumoxid. Dabei treten Wasser und Sauerstoff offenbar vornehmlich durch „pinholes“ in der Aluminiumelektrode ein und breiten sich von dort radial aus. Dies wird durch das Wachstum der schwarzen Flecke in Abbildung 6.3.1 gut abgebildet. Durch die Oxidation der Grenzschicht entstehen lokal elektrisch isolierte Gebiete, in denen eine Ladungsträgerinjektion verhindert und damit keine elektrisch stimulierte Lumineszenz mehr möglich ist. Ebenso ergibt sich damit für das Bauelement, dass es im Solarzellenbetrieb nicht mehr möglich ist, generierte Elektronen über diesen Kontakt lokal zu extrahieren.

Aus den Messungen in unterschiedlichen Atmosphären in Abschnitt 6.1 lässt sich für die hier gezeigten Bilder schlussfolgern, dass maßgeblich die Oxidation durch Sauerstoff, die sich durch stark inhomogene Bildung der Oxidationsprodukte auszeichnet, hier eine die Ursache der Degradation ist. Die relative Luftfeuchte war während des Alterungsexperimentes mit $(2,4 \pm 0,6)\%$ sehr klein.

Neben dem zirkularen Wachstum schwarzer Bereiche fällt zusätzlich auf, dass die Fläche der Solarzellen auch in der Breite abnimmt. Vor allem bei Bild E in Abbildung 6.3.1 macht sich das bemerkbar. Diese Beobachtung deutet auf ein Eindringen von Sauerstoff oder Wasser von den beiden Seiten (links und rechts) hin, während das nicht für die Ober- und Unterkante der Bilder zutrifft. Die Ursache ist die Geometrie der Bauelemente und die damit verbundene Definition der aktiven Fläche. Vergleicht man dazu Abbildung 4.1.1 auf Seite 50, ist zu erkennen, dass die aktive Fläche eine Pixels, die sich aus der Schnittfläche des ITO-Grundkontaktes und der Metallelektrode auf der Oberseite ergibt, auf zwei Seiten durch einen Überlapp der Metallelektrode geschützt wird. Demgegenüber stehen zwei Kanten der Solarzelle, die rechtwinklig zum Verlauf der Aluminiumelektrode liegen und an welchen von der Seite Sauerstoff und Wasser direkt ohne weitere Barriere in die organischen und metallischen Schichten diffundieren und damit auch zur Oxidation der Grenzschicht Organik-Aluminium beitragen können. Diese Seiten sind damit von einer flächigen Degradation betroffen, die ebenso wie das zirkulare Wachstum schwarzer Flecken mit der Zeit immer größere Areale oxidiert und die Elektrolumineszenz verhindert.

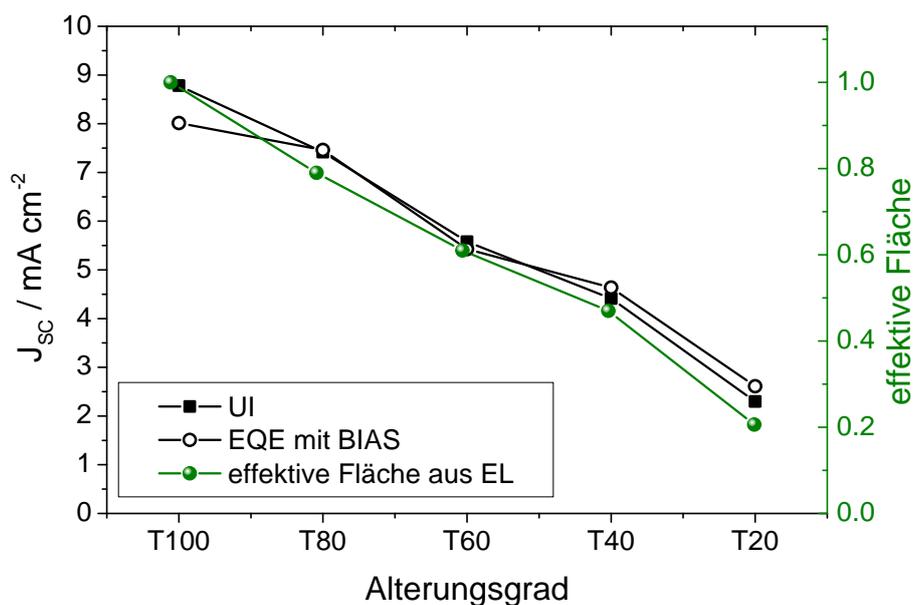


Abbildung 6.3.2: Vergleich der aus den Elektrolumineszenzbildern ermittelten noch aktiven Flächen der teilweise degradierten Solarzellen mit den Werten der Kurzschlussstromdichte J_{SC} aus der UI-Messung und der EQE-Messung.

Für eine weitere Auswertung der bisher nur qualitativ betrachteten EL-Bilder wurde von Roland Rösch mittels eines selbst-entwickelten Software-Skriptes die Anzahl der leuchtenden Bildpixel bestimmt. Durch Vergleich mit der Pixelzahl der ungealterten Solarzelle kann die Reduktion der aktiven Fläche berechnet werden, die durch Oxidation der Aluminiumelektrode und der damit verbundenen elektrischen Entkopplung der betroffenen Fläche von der funktionierenden Solarzelle verursacht wird. Tabelle 6.3 zeigt diese so ermittelten Wert für die effektiven Flächen der Solarzellen. Zusätzlich sind die Daten der UI-Messung, die unmittelbar nach Ausbau aus der Alterung, am IAPP unter Verwendung des Charakterisierungs-Sonnensimulators durchgeführt wurde, enthalten. Dabei wurde unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,8 die übliche Intensität von 100 mW cm^{-2} eingestellt. Mithilfe der Kurzschlussstromdichten, beziehungsweise der Effizienzen und der effektiven Fläche wurde der jeweilige Wert für die noch aktive Fläche der teilweise degradierten Solarzellen berechnet. Da Füllfaktor und Leerlaufspannung während der Alterung nahezu unverändert bleiben, ist diese Betrachtung sinnvoll. Die effektive Kurzschlussstromdichte $J_{SC,eff}$ zeigt sich für fast alle Werte als nahezu konstant. Lediglich der Wert der Solarzelle T80 liegt hier deutlich zu hoch. Da das EL-Bild der Probe T80, das zwei Tage nach Ende der Alterung aufgenommen wurde, unbrauchbar ist, wurde sowohl in Abbildung 6.3.1 als auch für die Auswertung der Fläche ein Datensatz verwendet, der weitere zehn Tage später aufgenommen wurde. Wie im folgenden Abschnitt noch detaillierter untersucht, ist trotz anschließender Lagerung in Inertatmosphäre ein weiteres Wachstum der degradierten Fläche zu beobachten. Dadurch ist die für T80 kalkulierte effektive Fläche zu klein, so dass $J_{SC,eff}$ und η_{eff} überbestimmt sind. Lässt man diesen Fehler außen vor, so zeigt sich für alle anderen gealterten Bauelemente, dass die Stromdichte und damit auch die Effizienz der noch aktiven, effektiven Fläche im Rahmen der Messfehler auf dem Niveau der ungealterten Solarzelle bleibt.

Die Korrelation von Kurzschlussstromdichten aus UI-Messung und Integration der EQE-Kurven mit BIAS-Beleuchtung sowie der verbleibenden effektiven Flächen zeigt Abbildung 6.3.2. Auch hier wird deutlich, dass die Degradation der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , sei sie nun direkt oder indirekt bestimmt, durch die Abnahme der effektiven Fläche des Bauelementes dominiert ist. Erneut sei unterstrichen, dass eine EQE-Messung nur dann die durch UI- und Flächenmessung bestätigten Ergebnisse zeigt, wenn ein Licht-BIAS eingesetzt wird. In diesem Fall wurde eine Intensität von 57 mW cm^{-2} verwendet. Bei ausgeschalteter BIAS-Beleuchtung wird das EQE zu hoch bestimmt. Das heißt, die Solarzelle zeigt bei sehr geringen Beleuchtungsintensitäten eine bessere Leistung beziehungsweise eine geringere Degradation.

6.3.3 Fortschreiten der Alterung

Wie bereits im vorigen Abschnitt kurz angedeutet, zeigte sich, dass die Solarzellen auch nach Ende der Alterungsmessung bei Lagerung in Inertatmosphäre weiterhin degradierten. Nach der ersten EL-Messung, welche zwei Tage nach Ausbau aus der Alterung durchgeführt wurde, wurden die Solarzellen in der Glovebox gelagert, so dass eine fortgesetzte Kontamination mit Wasser oder Sauerstoff ausgeschlossen werden kann. Nach zwölf Tagen Lagerung erfolgte eine weitere Charakterisierung durch Messung der Strom-Spannungskennlinien und Aufnahme der EL-Bilder.

Für die nach wie vor verkapselte Referenzzelle T100 wurde wie auch bei der ersten Messung keine Degradation festgestellt. Weder pinholes noch Verdunklung des EL-Bildes von der Seite der aktive Fläche ist sichtbar. Jedoch zeigt sich, dass die bereits teilweise degradierten Solarzellen eine weitere Degradation erfahren. Die Veränderungen der relativen Flächen, die bei den beiden EL-Messungen festgestellt wurden, zeigt Tabelle 6.4.

	T80	T60	T40	T20
Erste Messung	–	0,65	0,52	0,26
Zweite Messung	0,79	0,61	0,47	0,21

Tabelle 6.4: Reduktion der effektiven Flächen der vier degradierten Solarzellen bei Lagerung in Inertatmosphäre. Zwischen den Messungen liegen zwölf Tage.

Für die Solarzelle T80 ist kein Wert bei der ersten Messung ermittelbar, da die Aufnahme des EL-Bildes aufgrund von Messfehlern dafür nicht geeignet ist. Die anderen drei Proben zeigen deutlich, dass eine weitere Degradation stattfindet. Die effektive Fläche schrumpft innerhalb von zwölf Tagen um jeweils etwa 4-5%-Punkte verglichen zur Anfangsfläche. Dadurch wird deutlich, dass auch nach Kontakt reaktive Materialien wie Sauerstoff und Wasser im Bauelement sind, die bis dato noch keine Reaktion eingegangen sind. Auch eine kurzzeitige Lagerung an Unterdruck, wie es bei Einschleusen in die Glovebox geschieht, kann diese Materialien nicht entfernen, so dass eine spätere Reaktion möglich ist.

Am Beispiel der Probe T20 soll hier zusätzlich gezeigt werden, wie sich diese fortschreitende Degradation auf das EL-Bild auswirkt. Abbildung 6.3.3 zeigt die EL-Bilder dieser Solarzelle zu beiden Messzeitpunkten. Die unterschiedliche Helligkeit beider Aufnahmen in den hellen Bereichen ist Folge der

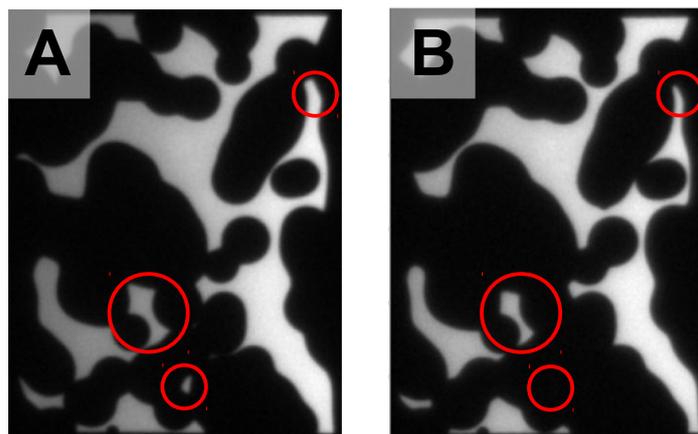


Abbildung 6.3.3: Vergleich der Elektrolumineszenzbilder der Probe T20, aufgenommen zwei (Bild A) beziehungsweise 14 Tage (Bild B) nach Entnahme aus dem Alterungsaufbau. Die roten Kreise markieren exemplarisch markante Bereiche, in denen das Fortschreiten der Alterung deutlich erkennbar ist. Bild A wurde bei einem Strom von 18 mA durch die Solarzelle, Bild B bei 10 mA erstellt, wobei sich dadurch keine signifikanten Unterschiede ergeben.

verschiedenen Ströme von 18 mA beziehungsweise 10 mA, die für die Anregung der EL verwendet wurden. Daraus ergeben sich aber keine Folgen für die Bilder oder die darauf bezogene Diskussion.

In den beiden Bildern sind drei Regionen gekennzeichnet, die besonders gut illustrieren, dass das Wachstum der degradierten Fläche fortschreitet. Die Reaktion, die nach dem direkten Kontakt zur Atmosphäre stattfindet, manifestiert sich damit ebenso wie die zuvor beobachtete Degradation. Da bereits zu Beginn der Alterung alle Eintrittspfade in der Elektrode durch Oxidation abgesättigt wurden, findet im Anschluss daran ein fortschreitendes radiales Wachstum um die pinholes statt. Da bei der hier gezeigten Alterung bereits große Teile der Elektrode oxidiert waren, führt die in der Glovebox fortschreitende Degradation zu einem weiteren Verschmelzen bereits oxidierteter Areale. Ein Eindringen von Wasser und Sauerstoff von außen kann nicht absolut ausgeschlossen werden, jedoch erscheint auch die Annahme plausibel, dass zunächst nur durch Physisorption eingelagertes Wasser oder Sauerstoff später chemisch reagiert.

6.3.4 Zusammenfassung

Die zeitabhängigen Messungen der Elektrolumineszenz, die an Solarzellen mit verschiedenen Fortschritten der Degradation durchgeführt wurden, zeigen, dass die elektrische Ablösung der degradierten Bereiche der primäre Prozess ist, der zur Reduktion der Leistung der Solarzellen führt. In Einklang mit den TOF-SIMS-Ergebnissen in Abschnitt 6.1 lässt sich die Oxidation der Grenzfläche BPhen-Aluminium als kritische Stelle im Bauelement identifizieren. Die Degradation der Kurzschlussstromdichte in degradierenden Solarzellen spiegelt lediglich die Abnahme der effektiven Fläche wider, die durch die elektrische Ablösung oxidierteter Bereiche geschieht. Bereiche, an denen sich noch keine Aluminiumoxid gebildet hat, zeigen nach wie vor die volle Leistung. So lässt sich die Solarzelle in zwei unterschiedliche Bereiche zerlegen:

- Die Fläche, die von unoxidiertem Aluminium gut kontaktiert wird und die charakteristischen Parameter einer ungealterten Solarzelle zeigt, und
- Den Teil, der durch Aluminiumoxid bedeckt wird und damit nicht mehr ausreichend elektrisch kontaktiert ist. Da die dünne Oxidschicht leicht durchtunnelbar ist, zeigt sich vermutlich bei hohen Spannungen ein Durchbruchverhalten in beiden Richtungen. Dieser Aspekt wird im nächsten Abschnitt untersucht.

Die Degradation des gesamten Bauelementes kann daher durch das Flächenverhältnis dieser beiden unterschiedlichen Halbleiterbauelemente, der „frischen“ und der oxidierten Solarzelle, beschrieben werden. Andere Effekte, wie zum Beispiel die in den TOF-SIMS-Messungen gefundene Oxidation von ZnPc oder BPhen sind nur sekundär.

6.4 Elektrische Simulation

6.4.1 Methodik

Für die elektrische Simulation der Solarzellen wurde das von Wolfgang Tress am IAPP entwickelte Modell genutzt; zudem wurde die Simulation auch von Wolfgang Tress durchgeführt. Die Simulation löst ein System von vier eindimensionalen Differenzgleichungen, die die Prozesse in der Solarzelle in guter Näherung beschreiben. Die Poisson-, Kontinuitäts- und Transportgleichungen werden diskretisiert und numerisch gelöst. Weitere Details sollen hier nicht besprochen werden, sind aber ausführlich in der Dissertation von Wolfgang Tress oder den daraus resultierenden Veröffentlichungen zu finden [161, 184–186]. Um aus der eindimensionalen Simulation zweidimensionale Effekte wie die Flächendegradation zu beschreiben, muss ein Trick angewendet werden: Es werden Kennlinien für vollständig degradierte und vollständig funktionierende Solarzelle berechnet. Der Grad der Alterung wird dann durch die Anteile bestimmt, mit denen diese beiden Kennlinien superponiert werden. Die wesentlichen Parameter, die für die Simulation der hier gezeigten Solarzellen notwendig sind, basieren auf früheren Ergebnissen und sind im Anhang enthalten.

Aus den zuvor gezeigten Ergebnissen der EL-Messung lässt sich die degradierende Solarzelle als Parallelschaltung einer noch frischen, ungealterten Solarzelle und einer, die durch Oxidation der Organik-Aluminium-Grenzschicht elektrisch nicht ausreichend kontaktiert ist, zerlegen. Mit fortschreitender Degradation sinkt der Anteil der Fläche, den die frische Solarzelle einnimmt, auf Kosten von sich ausbreitender Oxidation. Die Verteilung der oxidierten Fläche, die sich einerseits aus vom Rand des Bauelementes geradlinig ausbreitender und andererseits um pinholes herum zirkular wachsenden Bereichen zusammensetzt, spielt dabei keine Rolle. Betrachtet man den vertikalen Ladungsträgertransport durch die Solarzelle, so bildet die Oxidschicht an der Grenzschicht Organik-Aluminium eine Transportbarriere.

6.4.2 Ergebnisse der Modellierung

Für die Modellierung wird, ausgehend von früher ermittelten Parametern, das Modell angepasst, so dass sich die Strom-Spannungskennlinie der ungealterten Solarzelle T100 aus dem vorigem Abschnitt ergibt. Um eine größtmögliche Übereinstimmung zwischen Daten der UI-Charakterisierung und den EL-Bildern zu erzielen, werden hier die Kennlinien, die unmittelbar vor der EL-Messung in Ilmenau gemessen wurden, verwendet. Da die Intensität nicht MM-korrigiert war, werden die aus der Simulationen berechneten UI-Kurven mit einer Fläche von $5,04 \text{ mm}^2$ zu Stromdichten verrechnet.

Um nun die Modellierung der degradierten Teil-Solarzelle des Bauelementes zu ermöglichen, wird, in Anlehnung an den beobachteten Degradationsmechanismus, eine Barriere im System eingebaut. Barrieren werden im verwendeten Modell durch verschobene HOMO- beziehungsweise LUMO-Werte realisiert. Genau genommen wird die Barrierehöhe an der Organik-Aluminium-Grenzschicht vergrößert. Für die ungealterte Solarzelle wird eine Extraktionsbarriere von $0,1 \text{ eV}$ angenommen, so dass sich mit dieser eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zeigt. Bei der Modellierung eines Areal, welches komplett degradiert ist, wird eine Extraktionsbarriere von $0,5 \text{ eV}$ verwendet, die also um $0,4 \text{ eV}$ größer als im nicht-degradierten Fall ist.

Abbildung 6.4.1 zeigt die gemessenen Strom-Spannungskennlinien als durchgezogene Linien. Dazu sind die simulierten Kurven durch verbundene Symbole in der jeweils gleichen Farbe abgebildet. Die Legende enthält zusätzlich die prozentualen Anteile der Flächen von oxidiertes (A_{Ox}) und frischer Solarzelle (A_0) im jeweiligen Bauelement. Für die gealterten Proben T60, T40 und T20 wurden jeweils direkt die Flächenverhältnisse aus der EL-Messung übernommen. Da die Fläche der Probe T80 in der ersten EL-Messserie zwei Tage nach Ende der Alterung nicht bestimmt werden konnte, wurde hier ein Anteil von $0,86$ nicht-degradiertes Fläche für optimale Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung verwendet. Beim Vergleich zwischen diesen beiden auf verschiedenen Wegen ermittelten Kennlinien zeigen vor allem die jeweiligen Extrema sehr gute Übereinstimmung, also im Falle fast keiner oder sehr starker Degradation. Die Proben T60 und T40 zeigen im Wesentlichen jeweils gleiche Verläufe, jedoch ist die Spannungsabhängigkeit im Bereich des S-Knickes leicht verschieden. Trotz dieser nicht perfekten Übereinstimmung geben die Kennlinien der Modellierung das reale Verhalten gut wieder. Der geringe Unterschied in der Leerlaufspannung wird durch die Temperatur bei der Messung bedingt, die, obwohl nicht gemessen, auf etwas über Raumtemperatur geschätzt wird und damit für eine Absenkung der Leerlaufspannung verantwortlich ist.

Bei hohen Rückwärtsspannungen und in Vorwärtsrichtung zeigen sich keine visuellen Unterschiede zwischen degradiertes und frischer Solarzelle. In beiden Fällen sind die Potentialunterschiede groß genug, dass der Ladungsträgertransport über die Barriere an der BPhen-Aluminium-Grenzschicht hinweg möglich ist. Während der Alterung manifestiert sich ein S-Knick im dritten Quadranten und senkt die Kurzschlussstromdichte. Bei hohen Rückwärtsspannungen erreichen alle Kennlinien wieder den selben Photostrom, der bei stark degradiertes Solarzellen nur durch hohe Spannungen aus der organischen Schicht extrahiert werden kann. Dieses Verhalten wird auch durch die Modellierung wiedergegeben. Auch der Serienwiderstand der Solarzelle ändert sich überraschenderweise lange nicht: Der Anstieg in Vorwärts-

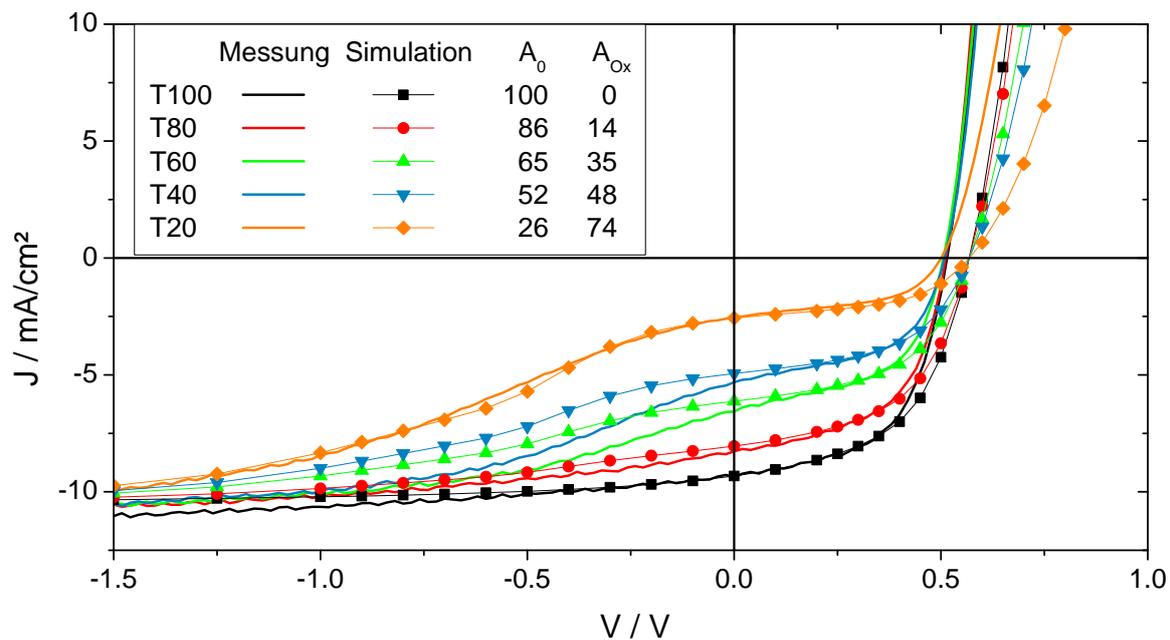


Abbildung 6.4.1: Vergleich von Messung (Linie) und Simulation (verbundene Symbole) der Strom-Spannungskennlinien zu verschiedenen Alterungsfortschritten. Die Messung wurde unter simuliertem AM1.5G-Spektrum bei einer gegenüber der Simulation (300K) leicht erhöhten Temperatur durchgeführt. Der Fortschritt der Alterung in der Simulation wird durch größer werdende Flächenanteile der degradierten Solarzelle (A_{Ox}) beschrieben. Dieser Wert, zusammen mit dem Anteil der ungedegradierten Fläche, A_0 , ist auch in der Legende notiert. Der degradierte Teil der Solarzelle unterscheidet sich in der Simulation durch eine um 0,4 eV größere Elektronenextraktionsbarriere von der ungealterten Solarzelle.

richtung ist für die Kurven von T100 bis zu T40 gleich, lediglich T20 zeigt in beiden Kennlinien einen verminderten Anstieg. Daran zeigt sich, dass der wesentliche Anteil des Stromtransportes in Vorwärtsrichtung über lange Zeit nur über die noch unoxidierten Bereiche geschieht.

Zusammenfassend geben die Daten der elektrischen Simulation über numerische Lösung der Transport- und Poissongleichungen die experimentell bestimmte Verhalten gut wieder. Durch Erhöhung der Elektronenextraktionsbarriere um 0,4 eV lässt sich die Kennlinie der degradierten Solarzelle gut bestimmen. Der fortschreitende Grad der Degradation kann über wachsende Anteile an degradierte Fläche relativ zur Gesamtfläche gut wiedergegeben werden und stimmt mit den Beobachtungen der EL-Messungen überein.

6.4.3 Erneuerung der Elektrode

Wie in den vergangenen Abschnitten mit verschiedenen Methoden gezeigt wurde, ist die Degradation, welche die untersuchten p-i-n-Solarzellen an Luft erfahren, von der Oxidation der Aluminiumelektrode an der Grenzschicht zur Organik dominiert. In diesem kurzen Abschnitt soll geprüft werden, ob es durch

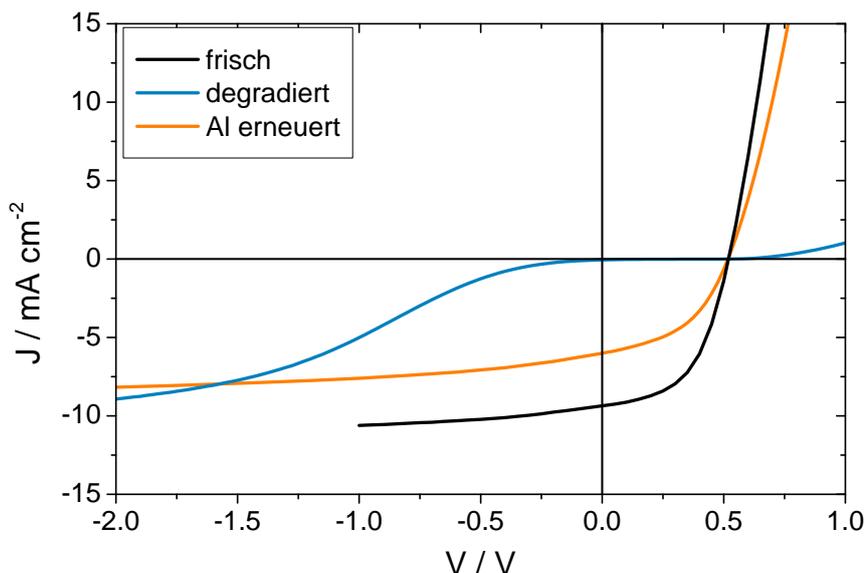


Abbildung 6.4.2: Kennlinien einer Solarzelle, bei der die Aluminiumdeckelektrode nach der Alterung erneuert wurde. Gezeigt sind die Strom-Spannungs-Kennlinien direkt nach der Herstellung der Solarzelle (schwarz), nach der Alterung für 570 h bei 65°C und simulierter AM1.5G-Beleuchtung (blau) und nach Entfernen der oxidierten und Aufdampfen einer neuen Aluminiumelektrode (orange). Die Messbedingungen waren in allen drei identisch. Zur Beleuchtung wurde der Charakterisierungs-Sonnensimulator am IAPP verwendet und unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,75 auf 100 mW cm⁻² eingestellt. Alle Kennlinien wurden ohne zusätzliche Maske zur Vermeidung von Randeffekten gemessen.

Erneuerung der Aluminiumschicht möglich ist, die Leistung der Solarzelle wieder auf das Niveau des Wertes vor der Alterung zu verbessern.

Die Alterung wurde wieder im Alterungs-Sonnensimulator bei 65°C und einer Intensität von etwa 100 mW cm⁻² ausgeführt. Dabei war die Solarzelle unverkapselt und die mittlere relative Luftfeuchte betrug (5,8±1,2)%. Die Alterung wurde nach 570 h beendet. Zu diesem Zeitpunkt war die Effizienz der Solarzelle nicht mehr messbar. Somit kann aufgrund der nahezu identischen Bedingungen im Vergleich zu den zuvor diskutierten Solarzellen von einer vollständigen Oxidation der BPhen-Aluminium-Grenzschicht ausgegangen werden.

Nach der Alterung wurde eine Charakterisierung am Sonnensimulator vorgenommen; anschließend wurden die Solarzellen in die Glovebox eingeschleust. Dort wurde die alte Elektrode entfernt. Dafür wird herkömmliches Isolierband auf die Fläche des Aluminiumkontaktes vorsichtig angedrückt und anschließend langsam wieder abgezogen. Dieselbe Methode wurde auch verwendet, um die Elektrode für LDI-TOF-MS- und TOF-SIMS-Untersuchungen zu entfernen. In nahezu allen Fällen ist die Entfernung der Deckelektrode möglich, ohne die darunter liegenden organischen Schichten zu beeinträchtigen. Durch optische Inspektion kann man zumindest grob erkennen, dass kein organisches Material mit der Elektrode abgezogen wurde.

Nach erfolgter Entfernung der alten, oxidierten Aluminiumelektrode erfolgt die Bedampfung mit wie-

der 100 nm Aluminium im UHV. Anschließend erfolgt erneut die Charakterisierung. Für alle drei hier gezeigten Messungen wurde der selbe, in Abschnitt 4.3 beschriebene Aufbau verwendet. Ebenso wurde ein MM-Faktor von 0,75 verwendet, um in allen drei Fällen die Intensität von 100 mW cm^{-2} einzustellen. Die drei Kennlinien der frischen, direkt nach der initialen Probenherstellung gemessenen Solarzelle (in schwarz), der komplett degradierten Solarzellen (blau) und der selben mit erneuerten Aluminiumkontakt (orange) zeigt Abbildung 6.4.2. Die erste Messung wurde zwar nur im eingeschränkten Spannungsbereich von -1 V bis 1 V gemessen, reicht aber aus, um die Unterschiede klar zu erkennen. Deutlich ist zu sehen, dass durch Entfernen des alten und Aufdampfen des neuen Aluminiumkontaktes zumindest Teile der Solarzelle wieder vollständig hergestellt werden können. Die Kurzschlussstromdichte, die für die frische Zelle $9,4 \text{ mA cm}^{-2}$ betrug und während der Alterung auf $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ sank, weist nach der Erneuerung wieder einen Wert von $6,0 \text{ mA cm}^{-2}$ und damit etwa zwei Drittel des ursprünglichen Wertes auf. Der Füllfaktor von ursprünglich 52% beträgt immerhin wieder 46%.

Diese Ergebnisse zeigen, dass zumindest eine teilweise Wiederherstellung der photovoltaischen Leistung des Bauelementes möglich ist, wenn die degradierte Elektrode mit der Aluminiumoxidschicht an der Grenzfläche zur Organik entfernt wird. Dass dies nicht vollständig möglich ist, kann einerseits daran liegen, dass nicht die gesamte Oxidschicht entfernt werden kann. Aus den Verhältnissen der Kurzschlussstromdichten lässt sich ein Anteil von etwa 64% der Fläche ermitteln, der wieder ohne Barriere kontaktiert ist. Dass zusätzlich der Füllfaktor schlechter als bei der frisch produzierten Solarzelle ist, zeigt, dass zumindest ein sekundärer Degradationsprozess präsent ist und dieser nicht durch die Erneuerung der Elektrode entfernt werden konnte. Hinweise auf diesen Prozess liefern die chemischen Analysen mit TOF-SIMS in Abschnitt 6.1 oder mit LDI-TOF-MS im kommenden Abschnitt.

6.5 LDI-TOF-MS

Die Methode der Laser-Desorptions-Ionisations-“Time-of-Flight“-Massenspektroskopie (kurz LDI-TOF-MS) wird am IAPP seit einigen Jahren verwendet, um Degradationsprodukte, vor allem in organischen Leuchtdioden, zu identifizieren [81, 137–143]. Erste Ergebnisse über Reaktionsprodukte in verkapselten organischen Solarzellen wurden bereits berichtet, konnten aber die komplexen Vorgänge während der Degradation nicht vollständig aufklären [181]. Eine Beschreibung der Messmethode, die zu den destruktiven Methoden zählt sowie Vorgehensweisen bei der Identifikation von Maxima findet sich in Abschnitt 4.3.3. Im Gegensatz zur zuvor verwendeten und beschriebenen Methode TOF-SIMS werden nicht nur wenige Nanometer der freiliegenden Oberfläche untersucht. Durch die Laser-Desorption werden Moleküle aus der gesamten Tiefe freigesetzt und ionisiert. Dies erschwert prinzipiell die Identifikation einzelner Signale, da in einem Spektrum alle beobachtbaren Moleküle des gesamten Bauelementes sichtbar sind. Durch den Einsatz des Lasers mit hoher Energiedichte ist es zudem möglich, dass, abhängig von der gewählten Intensität, Moleküle in einzelne Bestandteile zerlegt werden und diese im Spektrum auftauchen.

Probe	T / °C	rH / %	Messzeit / h	relativer Verlust η / %	T ₅₀ / h
A	ungealterte Referenz				
B	45	3	137	3	(3000)
C	45	100	137	100	1,3

Tabelle 6.5: Übersicht über die drei ausgewählten Solarzellen, die mit LDI-TOF-MS analysiert wurden. Probe A ist dabei die Referenzprobe; B wurde unter nahezu trockener Luft und damit ausschließlich dem Einfluss von Sauerstoff gealtert, während C in mit Wasser gesättigter Luft degradiert wurde. Neben der Messzeit enthält die Tabelle eine Angabe über den relative Verlust der Effizienz, den die beiden gealterten Solarzellen während der Messzeit erlitten sowie die (im Falle von Probe B linear extrapolierte) Lebensdauer T₅₀.

6.5.1 Methodik und Alterung

Zum Verständnis der Vorgänge während der Degradation der Solarzellen sollen hier nun Messungen an unverkapselten Bauelementen, die unter verschiedenen Atmosphären gealtert wurden, beitragen. Dafür wurden zwei Solarzellen ausgewählt, deren Degradation bereits in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wurde. Probe B wurde für 137 h an trockener Luft, bei 45°C und unter weißer LED-Beleuchtung mit circa 100 mW cm⁻² gealtert, während Probe C bei ansonsten gleichen Bedingungen einer relativen Luftfeuchte von 100% ausgesetzt wurde. Ziel ist es, bei Vergleich der beiden Proben den Einfluss von Sauerstoff und Wasser getrennt zu untersuchen. Auch wenn Probe C neben einer hohen Konzentration von Wasser auch Sauerstoff ausgesetzt ist, ist schon anhand der Lebensdauern erkenntlich, das Wasser die primäre Ursache der Degradation ist. Zusätzlich zu diesen beiden Proben wurde eine unter Glasverkapselung bei Raumtemperatur gelagerte Probe A analysiert. Diese dient als Referenz, um zu unterscheiden, ob im Spektrum auftauchende Signale von Molekülfragmenten durch die Laser-Desorption entstanden sind, oder tatsächlich als Produkt der Degradation auftreten.

Wie Tabelle 6.5 zeigt, verliert Probe B, die nahezu in Abwesenheit von Wasser in der Luft gealtert wurde, während der Messzeit von 137 h nur etwa 3% ihrer auf 100% normierten Effizienz zu Beginn der Messung, während Probe C bereits nach 1,3 h einen relativen Verlust von 50% zeigt und nach 137 h komplett degradiert ist. Für die ungealterte Referenz ist durch die Anwendung der Glas-Glas-Verkapselung keine Degradation messbar.

Im Anschluss an die Degradation wurden die Proben B und C aus dem Alterungsaufbau entnommen. Unter Stickstoffatmosphäre wurde bei diesen und der Referenzprobe A die Aluminiumelektrode durch Aufdrücken und Abziehen von Klebeband entfernt, so dass die darunter liegenden organischen Schichten analysiert werden können. Ein Ablösen organischen Materials durch diese Prozedur konnte nicht festgestellt werden. Nach Einbau in einen speziell für diese Analysemethode konstruierten Probenhalter wurden die Proben in einer Transportbox unter Stickstoffatmosphäre zum Messgerät transportiert. Dort erfolgte eine Entnahme aus der Transportbox, wobei alle Proben unvermeidbar Luft ausgesetzt wurden. Nach Einschleusen in das Messgerät wurde die Kammer auf unter 10⁻⁵ mbar evakuiert, dieser Prozess dauerte etwa 5 min.

Für die Analyse wird ein Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von 337 nm verwendet. Die Photonenener-

gie reicht damit aus, um typische Bindungen in organischen Molekülen zu brechen. Auf dem Analyten hat der Spot eine Größe von etwa $0,01 \text{ mm}^2$. Angeregt werden die Schichten in Pulsen mit einer typischen Pulsdauer von 3-5 ns und einer Frequenz von 25 Hz. Dabei wird an drei verschiedenen Stellen über jeweils 60 Pulse aufsummiert und daraus der Mittelwert berechnet, um lokale Schwankungen auszugleichen. Die maximale Energie des Lasers beträgt pro Puls $300 \mu\text{J}$. Um einen zu großen Einfluss des Lasers auf die Messung zu verhindern, wird in der Regel eine niedrigere Intensität eingestellt, die je nach Messmodus und Probe verschieden sein kann. Meist wird versucht, die kleinstmögliche Laserintensität zu nutzen, um eine zusätzliche Fragmentation der Moleküle zu vermeiden.

6.5.2 Ergebnisse positiver Modus

Die erste Messung der drei zu untersuchenden Solarzellen wurde im positiven Modus durchgeführt, der lediglich positiv geladene Ionen detektiert. Dabei kann ein Molekül auf zwei Wegen positiv geladen werden: Einerseits ist es bei löcherleitenden Materialien möglich, durch einfache Abgabe eines oder mehrerer Elektronen eine positive Ladung des Moleküls hervorzurufen. Andererseits ist es möglich, durch Addition eines Wasserstoffkernes (H^+) ein positiv geladenes Addukt zu formen [139]. Der zweite Pfad ermöglicht es auch, dass in dieser Arbeit verwendete (in diesem Fall elektronenleitende) Material BPhen im positiven Modus als geladenes Ion $[\text{BPhen}+\text{H}]^+$ zu detektieren.

Für einen optimalen Vergleich verschiedener Spektren bietet es sich in der Regel an, jedes Spektrum auf seinen höchsten Wert zu normieren, um anschließend normierte Intensitäten zu vergleichen. Dabei entfallen Schwankungen von verschiedenen Schichtdicken oder ähnlichen Fehlerquellen, die sich auf die absoluten Signalintensitäten auswirken. Dieses Verfahren wurde auch hier angewendet, wobei sich im positiven Modus das ZnPc-Signal bei einem Masse-Ladungsverhältnis von $m/z=576,1$ als Maximum herausstellte. Jede Probe wird somit auf dieses Signal im jeweiligen Spektrum normiert. Alle folgenden Diskussionen beziehen sich daher, sofern nicht explizit anders beschrieben, auf die so normierten Spektren. Die absoluten Höhen der einzelnen Signale sind bei dieser Methode kein Ausdruck für Häufigkeiten der betreffenden Materialien, da LDI-TOF-MS keine quantitativen Aussagen treffen kann. Dies liegt an den unbekanntem Desorptions- und Ionisationswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Moleküle.

Aufgrund der Analyse eines ganzen Bauelementes mit mehreren Molekülen und der Wahl einer Laserintensität von $120 \mu\text{J}$ pro Puls, die möglichst viele Degradationsprodukte detektiert, enthalten die Spektren eine Vielzahl von Signalen bei m/z -Verhältnissen von 0 bis knapp 1200. Im Folgenden werden nur jene gezeigt und diskutiert, die relevant für die Klärung von Prozessen während der Degradation sind. Abbildung 6.5.1 zeigt neun ausgewählte Spektren für die drei Proben A als Referenz, B für Degradation in Abwesenheit von Wasser, und C für Degradation in Anwesenheit von Wasser.

Zur genaueren Zuordnung dieser einzelnen Signale enthält Tabelle 6.6 zusätzlich die gezeigten Signale und ihre jeweilige Charakteristik. Abbildung 6.5.1A zeigt den Spektralbereich um $m/z=721$ und offenbart ein erstes Problem der Methode: Obwohl die Intensitäten im ausgewählten Bereich klar die Anwesenheit von Molekülen in diesem Bereich zeigen, kann nicht differenziert werden, ob das Signal von C_{60} oder

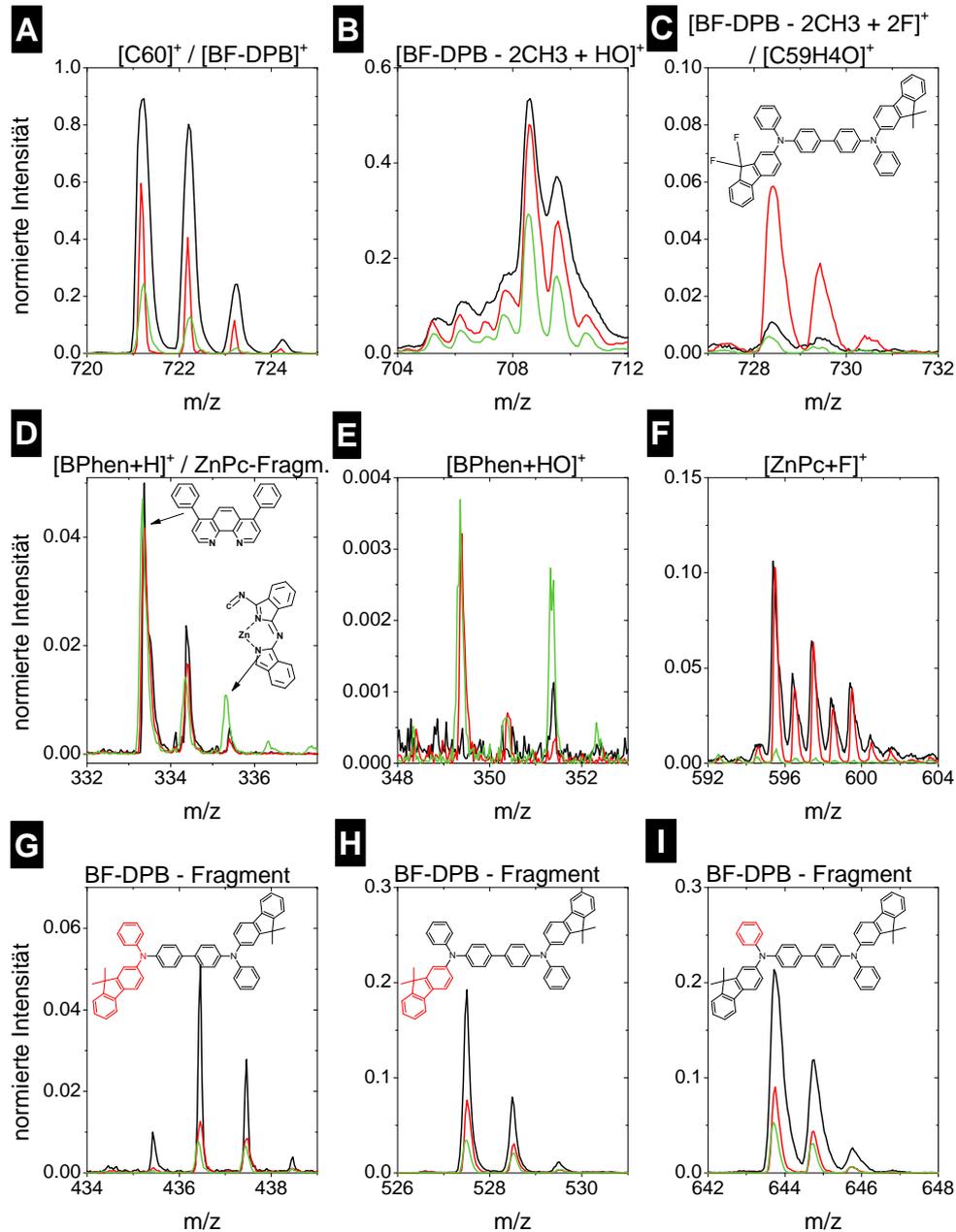


Abbildung 6.5.1: LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter Spektralbereiche für positiv geladene Ionen von drei verschiedenen behandelten piii-Solarzellen: Die ungealterte Referenzzelle A (schwarz) sowie die in trockener Luft (Probe B, 3%rH, in rot) und in feuchter Luft (Probe C, 100%rH, in grün) gealterten Solarzellen, beide bei 45°C und etwa 100 mW cm⁻² LED-Weißlicht. Die normierten Intensitäten beziehen sich alle auf das auf ein normierte Intensitätsmaximum des ZnPc-Signals (576). Die Zuordnung einzelner Maxima zu Materialien, Reaktionsprodukten beziehungsweise Fragmenten steht jeweils über der Unterabbildung. Die Pfeile in Unterabbildung D) bezeichnen nur die Maxima mit dem höchsten Wert in der jeweiligen Isotopenverteilung. Unterabbildungen G, H und I enthalten jeweils die Strukturformel von BF-DPB, in welcher der jeweils fehlende Teil des Moleküls in rot gefärbt ist. Das heißt das detektierte Fragment ist der schwarze Teil des Moleküls.

m/z	Zuordnung	Spektrum in Abb. 6.5.1	Kommentar
333,3	[BPhen+H] ⁺	D	geringe Abnahme durch O ₂
335	ZnPc-Fragment [C ₁₇ H ₁₁ N ₄ Zn] ⁺	D	entsteht unter Einfluss von H ₂ O
349,1	[BPhen+OH] ⁺	E	entsteht unter Einfluss von H ₂ O
436,6	BF-DPB-Fragment [C ₃₃ H ₂₆ N] ⁺	G	Abnahme bei Alterung
527,7	BF-DPB-Fragment [C ₃₉ H ₃₁ N ₂] ⁺	H	Abnahme bei Alterung
595,1	[ZnPc+F] ⁺	F	verschwindet in Anwesenheit von H ₂ O
643,8	BF-DPB-Fragment [C ₄₈ H ₃₉ N ₂] ⁺	I	Abnahme bei Alterung
709	[BF-DPB - 2CH ₃ + HO] ⁺	B	Abnahme vor allem durch H ₂ O
721	[C ₆₀ +H] ⁺ oder [BF-DPB+H] ⁺	A	Intensität sinkt bei Alterung
728	[BF-DPB - 2CH ₃ + 2F] ⁺ oder [C ₅₉ H ₄ O] ⁺	C	entsteht vor allem durch O ₂

Tabelle 6.6: Liste der relevanten Signale der im positiven Modus aufgenommenen LDI-TOF-MS-Spektren.

BF-DPB stammt. Beide Materialien liegen exakt bei $m/z=721,3$, wenn sie durch Addition eines Wasserstoffkernes ein positiv geladenes Addukt bilden. Die Detektion des löcherleitenden Materials BF-DPB ohne zusätzliches Proton bei etwa $m/z=720$ war hier nicht möglich, konnte jedoch in der Einzelschicht nachgewiesen werden. Da beide Materialien im Wesentlichen aus Kohlenstoff (C₆₀) beziehungsweise zusätzlich Wasserstoff und Stickstoff bestehen, lässt sich auch aus den Verhältnissen der verschiedenen Isotope bei $m/z=722$ und 723 keine Unterscheidung treffen. Jedoch zeigt die Einzelmessung einer ZnPc:C₆₀-Mischschicht für das auf ZnPc normierte C₆₀-Signal deutlich weniger Intensität. So ist das hier primär beobachtete Signal mit einer relativen Intensität von mehr als 0,8 dem BF-DPB zuzuordnen.

Während der Alterung unter Sauerstoff (Probe B) beziehungsweise zusätzlich noch Wasserdampf (Probe C) nimmt die Intensität dieses Signals bei $m/z=721$ ab, so dass auf eine Degradation von BF-DPB geschlossen werden kann. Die absolute Intensität des zur Normierung verwendeten ZnPc-Signals bei $m/z=576$ sinkt während der Alterung nur geringfügig. Obwohl C₆₀ selbst (in Anwesenheit von BF-DPB) im positiven Spektrum nicht sichtbar ist, lassen sich zwei von diesem Material abgeleitete Moleküle detektieren. In Abbildung 6.5.1B ist das Signal von $m/z=709$ gezeigt, welches ebenfalls während der Alterung abnimmt. Ein erster Versuch, dies als C₅₉ zu interpretieren führt hier in die falsche Richtung: Bei Aufbrechen des C₆₀-Moleküls und Verlust eines Kohlenstoffatoms würden mindestens drei offene Bindungen durch Wasserstoffatome abgesättigt werden, so dass ein Vorkommen von reinem C₅₉ bei $m/z=708$ beziehungsweise dem positiv geladenen Addukt [C₅₉+H]⁺ ausgeschlossen werden kann. Einzige Erklärung für dieses Signal ist ein BF-DPB-Molekül, das nach Verlust zweier CH₃-Gruppen, mit Sauerstoff unter Zugabe eines Wasserstoffatoms reagiert, wie es auch die Strukturformel in 6.5.1B zeigt. Eine Addition von Fluor anstelle von HO würde $m/z=710$ ergeben und scheint damit ausgeschlossen. Wieso die Intensität dieses Signals bei Alterung unter Sauerstoff und Wasser abnimmt, ist jedoch unklar.

Auf die Quelle von Fluoratomen wird im weiteren Verlauf der Diskussion detailliert eingegangen.

Demgegenüber zeigt sich bei $m/z=728$ ein erstes Degradationsprodukt, gekennzeichnet durch eine starke Erhöhung der Signalintensität in Anwesenheit von Sauerstoff. Eine sinnvolle Zuordnung gelingt mit dem in 6.5.1C abgebildeten Molekül, einem BF-DPB-Molekül, welches nach Verlust zweier CH_3 -Gruppen mit zwei Fluoratomen reagiert. Diese Reaktion scheint also nicht in Anwesenheit von Wasser stattzufinden, womöglich weil dieses zu anderen, nicht-identifizierten beziehungsweise nicht-detektierten Produkten reagiert. Eine weitere und aufgrund von Hinweisen in der Literatur logischere Erklärung des Signals bei $m/z=728$ wäre auch durch Aufbrechen des Fullerenkäfigs und anschließende Oxidation entstehende $\text{C}_{59}\text{H}_4\text{O}$. Die Detektion dessen ist aber im negativen Modus zu erwarten.

Abbildungen 6.5.1D und E zeigen $[\text{BPhen}+\text{H}]^+$ bei $m/z=333,1$, welches bei den gealterten Proben nahezu unveränderte Intensitäten aufweist sowie ein schwach detektierbares Reaktionsprodukt, $[\text{BPhen}+\text{OH}]^+$ bei $m/z=349,1$. Da die Signalhöhe bei Proben B und C vergleichbar ist, kann Sauerstoff als Verursacher der Oxidation von BPhen identifiziert werden. Neben dem Signal von $[\text{BPhen}+\text{H}]^+$ in Bild D zeigt sich zusätzlich ein Fragment von ZnPc, welches offenbar verstärkt unter Einfluss von Wasser gebildet wird. Dieses wurde bereits früher, dort jedoch an verkapselten Solarzellen, identifiziert [121].

Ebenfalls in Verbindung mit ZnPc ist Unterabbildung F zu setzen, die das Spektrum der Signale $m/z=595,1$ und weiterer zeigt. Möglich ist das durch das hier sehr schön erkennbare Isotopenprofil⁴, welches maßgeblich durch das Zn-Atom geprägt ist. Das Signal passt damit gut zu einfach fluoriertem ZnPc. Dieses ist besonders für die undegradierete Probe A und in gleichem Maße für die in trockener Luft gealterte Probe B erkennbar. Jedoch verschwindet das Signal nahezu komplett nach Alterung an feuchter Luft (Probe C). Offensichtlich ist diese Addukt, welches vermutlich während der Probenherstellung oder der Zeit danach ohne erkennbare äußere Einflüsse entsteht, instabil gegenüber Wasser.

Die Abbildung 6.5.1G, H und I zeigen abschließend drei Fragmente von BF-DPB, die alle vor allem in der nicht-degradierten Referenzprobe A am Häufigsten auftreten. Alle konnten auch in Einzelschichtmessungen detektiert werden. Unter Einfluss von Atmosphärgasen und/oder Beleuchtung sowie Temperatur werden die hier gezeigten Signale durch weiteren Zerfall oder chemische Reaktionen abgeschwächt. Eine Verstärkung eines BF-DPB-Fragmentes durch Degradation unter den genannten Einflüssen konnte hier nicht nachgewiesen werden. Da die Verhältnisse der Signale der verschiedenen BF-DPB-Fragmente aller drei untersuchten Proben vergleichbar zu den Verhältnissen des detektierten Ausgangsmaterials in Abbildung 6.5.1A sind, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Fragmentierung von BF-DPB durch die Anregung der Messmethode geschieht. Die vermeintliche Abnahme der einzelnen Fragmente korreliert demnach mit der Abnahme des Hauptsignals des Materials um $m/z=721$.

Frühere Untersuchungen an teilweise an Luft gelagerten Einzelschichten von undotierten BF-DPB zeigten mit der Zeit eine Zunahme des Signals um $m/z=436$. Dieses Resultat kann hier nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zur Einzelschicht wurde das Material nur durch den Schutz darüber liegender Schichten der Atmosphäre ausgesetzt. Eventuell kann die dadurch hervorgerufene Abschirmwirkung die Ursache

⁴Zur Berechnung von Isotopenprofilen von Atomen oder Molekülen erweist sich folgende Internetseite als nützlich: <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>; zuletzt aufgerufen am 23.10.2012.

dessen sein.

6.5.3 Ergebnisse negativer Modus

Komplementär zur Analyse der Spektren im positiven Modus erfolgt nun die Analyse der Spektren, die Signale negativer Ionen enthalten. Abbildung 6.5.2 zeigt diese für relevante Signale. Eine Übersicht gibt zudem noch Tabelle 6.7. Die negativen Spektren sind wieder auf das Signal mit der höchsten Intensität, in diesem Fall bei $m/z=720$, normiert. Da sowohl BF-DPB als auch C_{60} bei diesem Masse-Ladungsverhältnis liegen können, BF-DPB aber vorrangig durch Elektronenabgabe positiv geladen sein kann, wird dieser Wert im negativen Modus dem Fulleren zugeordnet. Höchst interessant, wenn auch nicht separat abgebildet, ist das Intensitätsverhältnis auf absoluter Skala für das Maximum um $m/z=720$. Während für die Proben A und B die Signalhöhen etwa vergleichbar sind, zeigt sich bei Probe C nur eine Intensität von etwa 30%, im Vergleich zu Probe A. Die Schlussfolgerung daraus kann nun sein, dass weniger C_{60} in Probe C durch den Einfluss von Wasser während der Alterungsuntersuchung vorhanden ist.

Als erster Teil von Abbildung 6.5.2 soll Bild A diskutiert werden, welches das Signal von $C_{60}F_{36}$ bei $m/z=1404$ sowie weiteren Molekülen $C_{60}F_n$ enthält. Für die letztgenannten ist $n < 36$ und vor allem die ungeraden n liefern stärkere Signale. Die Fragmentierung fluorierter Fullerene in (MA-)LDI-TOF-MS-Spektren ist in der Literatur hinlänglich beschrieben [187, 188]. Dies erlaubt jedoch keine Aussage über die Verteilung der $C_{60}F_n$ in der untersuchten Schicht. Die Fragmentierung ist in hohem Maße Laser-induziert. Allerdings kann wieder aus dem Vergleich der zwei verschiedenen gealterten Solarzellen und der Referenzzelle eine Information über die Luftstabilität des Materials gewonnen werden. Während die Intensität bei $m/z=1404$ und den tiefer liegenden Signalen für die Proben A und B in der Regel relativ ähnlich sind, zeigt sich bei der in feuchter Luft degradierten Probe C deutlich weniger Signal des p-Dotanden $C_{60}F_{36}$. Eine Degradation dieses Materials durch die Anwesenheit von Wasser ist damit die erste relevante Information der Messung im negativen Modus.

Dass die Fragmentierung dieses hochgradig fluorierten Materials bereits vor der Anregung in LDI-TOF-MS einsetzt, zeigen die Abbildungen 6.5.2B bis D. Bild B zeigt das Anion $[AlF_4]^-$ bei $m/z=103$, welches die Präsenz von Aluminiumfluorid, AlF_3 , kennzeichnet. Diese Signal wird erneut vor allem für Probe C detektiert. Diese Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse mittels TOF-SIMS, die in Abschnitt 6.1 vorgestellt wurde. Dort wurde AlF_3 auch lokalisiert, was mit LDI-TOF-MS nicht möglich ist. Das Material befindet sich im Wesentlichen an der Oberfläche der organischen Schicht, an der Grenzfläche zur Deckelektrode aus Aluminium. Da als Quelle lediglich der in der untersten organischen Schicht eingesetzte Dotand $C_{60}F_{36}$ in Frage kommt, diffundiert atomares oder molekulares Fluor demnach durch alle organischen Schichten, bis es vor allem an der genannten Grenzfläche mit Aluminium reagiert. Als weiteres Zeichen diese Materials ist in Abbildung C die Intensität des Signals bei $m/z=187$ dargestellt. Dieses Signal kann mit dem $AlF_3-AlF_4^-$ -Anion identifiziert werden. Abbildung 6.5.2B zeigt neben dem $[AlF_4]^-$ -Anion ein weiteres Reaktionsprodukt von Aluminium, jedoch in deutlich kleinerer Intensität: $[Al_2O_3]^-$ hat ein Verhältnis $m/z=101,9$, $[Al_2O_3H]^-$ liegt theoretisch bei $m/z=102,9$. Beide Si-

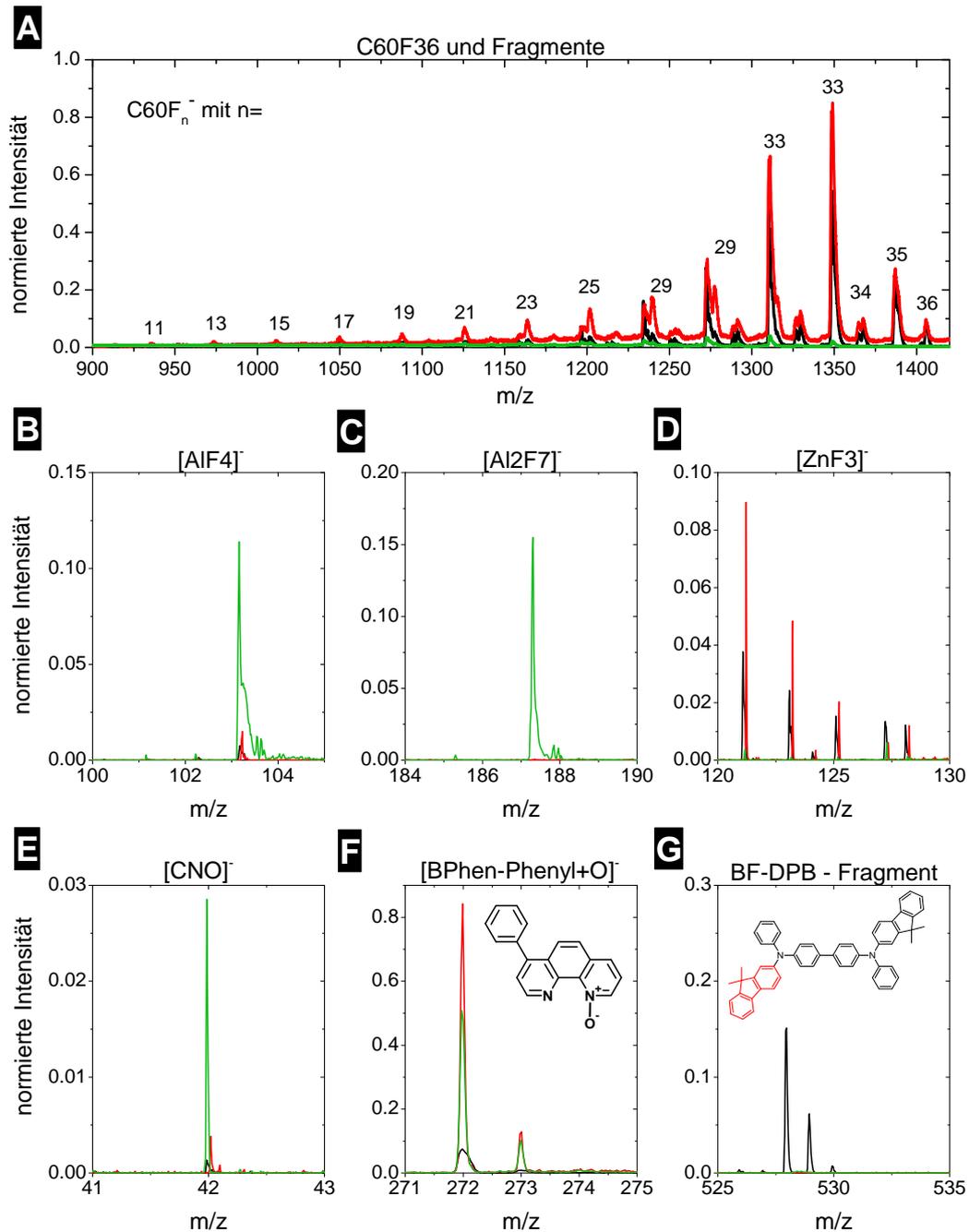


Abbildung 6.5.2: LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter Spektralbereiche für negativ geladene Ionen von drei verschiedenen behandelten pi-Solarzellen: Die ungealterte Referenzzelle A (schwarz) sowie die in trockener Luft (Probe B, 3%rH, in rot) und in feuchter Luft (Probe C, 100%rH, in grün) gealterten Solarzellen, beide bei 45°C und etwa 100 mW cm⁻² LED-Weißlicht. Die normierten Intensitäten beziehen sich alle auf das auf eins normierte Intensitätsmaximum des C₆₀- beziehungsweise BF-DPB-Signals bei m/z=720. Die Zuordnung einzelner Maxima zu Materialien, Reaktionsprodukten beziehungsweise Fragmenten steht jeweils über der Unterabbildung.

m/z	Zuordnung	Spektrum in Abb. 6.5.2	Kommentar
42,0	[CNO] ⁻	E	entsteht unter Einfluss von H ₂ O
102,9	[AlF ₄] ⁻	B	entsteht unter Einfluss von H ₂ O
120,9	[ZnF ₃] ⁻	D	entsteht unter Einfluss von O ₂
187,0	[Al ₂ F ₇] ⁻	C	entsteht unter Einfluss von H ₂ O
272,0	[BPhen-Phenyl+O] ⁻	F	entsteht unter Einfluss von O ₂ , H ₂ O
527,3	BF-DPB-Fragment [C ₃₉ H ₃₁ N ₂] ⁻	G	Abnahme bei Alterung
1404,0-n·19	C ₆₀ F _(36-n)	A	Zunahme bei O ₂ , Abnahme bei H ₂ O

Tabelle 6.7: Liste der relevanten Signale der im negativen Modus aufgenommenen LDI-TOF-MS-Spektren.

gnale sind hier wegen einer Drift des Detektors jeweils um etwa 0,3 nach rechts verschoben zu finden. Die sehr niedrigen Signalintensitäten sind jeweils für die Proben A und B vergleichbar, während für Probe C eine um den Faktor 2 bis 3 erhöhte Intensität gemessen wird. Dies unterstreicht das Ergebnis des vorigen Abschnittes, dass Aluminiumoxid, welches vor allem in Anwesenheit von Wasser entsteht, beim Ablösen der Deckelektrode im Wesentlichen mit entfernt wird.

Dass Fluor nicht nur mit Aluminium, sondern auch mit organischen Materialien reagiert, zeigte im positiven Modus schon die Detektion von [ZnPc+F]⁺ in Abbildung 6.5.1F. Auch im negativen Modus lässt sich um m/z=120,9 das Anion von Zinkfluorid, [ZnF₃]⁻ erkennen (siehe Abbildung 6.5.2D). Diese ist auch für die Referenzprobe A erkennbar, wird aber offenbar durch Alterung an Sauerstoff, jedoch in Abwesenheit von Wasser, verstärkt. Ist während der Alterung Wasserdampf vorhanden, wie es bei Probe C der Fall war, so ist die Signalintensität deutlich reduziert. Das heißt, andere chemische Pfade der Degradation dominieren.

Als weiteres Degradationsprodukt, das vor allem in Anwesenheit von Wasser entsteht, zeigt Abbildung 6.5.2E das Ion [CNO]⁻. Die Quelle dieses Ions genau zu bestimmen, fällt schwer. Schließlich finden sich C-N-Bindungen in BF-DPB, ZnPc und auch BPhen. Für die ersten beiden Moleküle wurde Fragmentierung nachgewiesen, wobei diese nur im Fall von ZnPc (siehe Abbildung 6.5.1D) in Anwesenheit von Wasser detektiert wurde. Daher kann aus Kombination der Resultate von positiven und negativen Modus in LDI-TOF-MS der Schluss gezogen werden, dass die Anwesenheit von Wasser, eventuell in Kombination mit Temperatur und Anregung durch Exzitonen oder Ladungsträger, zur Fragmentierung von ZnPc führt. Das positive Fragment [C₁₇H₁₁N₄Zn]⁺ sowie das Vorhandensein oxidierter Cyanid-Ionen ([CNO]⁻) in Probe C belegen dies.

Neben ZnPc zerfällt auch BPhen in kleinere Fragmente und reagiert daraufhin. Dies ist in Abbildung 6.5.2F zu sehen. Dort ist das Signal des negativen Spektrums um m/z=272 dargestellt, welches für das in der Abbildung gezeigte Molekül steht. Offensichtlich ist es möglich, dass BPhen-Moleküle eine Phenyl-Gruppe verlieren, um anschließend in Anwesenheit von Sauerstoff eine OH-Gruppe zu binden. Ein Nachweis eines BPhen-Moleküls ohne ein oder zwei Phenyl-Gruppen (m/z=256 beziehungsweise 180) gelang nicht, so dass die Bindung der OH-Gruppe wohl sehr schnell erfolgt. Dass dieses Signal auch bei der Re-

ferenzprobe A detektiert wird, zeigt, dass entweder auch geringe Mengen des Reaktionsproduktes während der Herstellung oder Lagerung der Probe entstehen, oder der unvermeidbare, kurzzeitige Kontakt mit Luft der unverkapselten Probe während des Transportes in das LDI-TOF-MS-System dazu führt.

Für die letzte Abbildung dieser Messung im negativen Modus wurde erneut ein Fragment von BF-DPB ausgewählt, welches auch schon im positiven Modus gezeigt wurde. Das negativ geladene Fragment liegt hier bei $m/z=527,3$. Wie auch schon zuvor verschwindet das Signal nahezu völlig für die gealterten Proben B und C. Diese Fragment ist jedoch das einzige der drei im positiven Modus detektierten, welches auch als negativ geladenes Ion nachgewiesen wurde. Alle in beiden Modi gefundenen BF-DPB-Fragmente zeigten deutlich reduzierte Intensitäten in den gealterten Solarzellen. Auch hier kann die Vermutung aufgestellt werden, dass die Abnahme des Fragmentes hauptsächlich auf ein Abnahme der Molekülzahl zurückzuführen ist, welche durch die Degradation bedingt ist. Welchen Pfad die Reaktion jedoch genau nimmt, ist nicht klar. Wie in Abschnitt 3.2.1 besprochen, liegt das LUMO von BF-DPB hoch genug, dass unter Elektronenabgabe von BF-DPB mehrere Reduktionsreaktionen von Wasser und Sauerstoff möglich sind. Die dargestellte Abnahme des Signals ginge mit dieser Theorie konform.

6.5.4 Zusammenfassung der LDI-TOF-MS-Messungen

Im Kontext aller gezeigten Resultate, die mit den LDI-TOF-MS Messungen an drei Proben und sowohl im positiven, als auch im negativen Modus gewonnen wurden, sticht vor allem die Reaktivität des Fluor als überraschendes Ergebnis hervor. Die TOF-SIMS-Messungen hatten zuvor schon ein Indiz in dieser Richtung geliefert, da dort bereits das Anion $[AlF_4]^-$ an der BPhen-Aluminium-Grenzschicht entdeckt worden war. Neben diesem Addukt konnte zusätzlich noch das aus der Literatur bekannte Anion $[Al_2F_7]^-$ im negativen Modus detektiert werden. Dass neben Aluminium auch ZnPc mit Fluor reagiert, zeigen das Anion $[ZnF_3]^-$ bei $m/z=120,9$ im negativen Modus und das Kation $[ZnPc+F]^+$, welches bei $m/z=595,1$ im positiven Modus detektiert wurde. Das zuletzt genannte Kation taucht bereits in der ungealterten Probe auf und ist damit sehr wahrscheinlich bereits ein Nebenprodukt der Probenproduktion. Unter Einfluss von Wasser reduziert sich die Signalintensität deutlich. Ähnliches ist für das Anion $[ZnF_3]^-$ zu sehen, wobei dies zusätzlich zu der detektierten Menge in der ungealterten Probe A ansteigt, wenn, wie bei Probe B, in Abwesenheit von Wasser gealtert wird. Ein licht-induzierter Prozess wäre hier denkbar.

Als Quelle der sehr reaktiven Fluoratome kann zweifelsfrei der p-Dotand $C_{60}F_{36}$ identifiziert werden. Bereits in der nicht-degradierten Probe A zeigt sich im negativen Modus eine starke Fragmentierung, hervorgerufen durch vielfache Abspaltung von Fluoratomen. Dass dieser Effekt vor allem durch die Laserdesorption hervorgerufen wird, zeigt auch die Literatur [187, 188]. Jedoch lässt sich daraus keine Aussage treffen, welche Moleküle $C_{60}F_n$ (mit $0 < n < 36$) wirklich in der untersuchten Probe vorhanden sind. Da jedoch Fluor in Addukten bereits in der nicht-degradierten Referenzprobe A nachgewiesen werden kann, liegt nahe, dass diese bereits ungebundenes Fluor enthält. Das Dotandenmolekül selbst ist offensichtlich instabil gegenüber Wasser, da in Probe C nahezu keine Signale für die verschiedenen Maxima detektiert werden können.

Betrachtet man sich die Bindungsenergien von Fluoratomen in komplexeren Molekülen (C-F-Bindungen), wie sie in Abschnitt 3.1 in Bezug auf die UV-Stabilität aufgeführt wurden, so liegen diese mit Bindungsenergien von 4,3-5,7 eV bei relativ hohen Werten. Umso überraschender ist es, dass mit LDI-TOF-MS und auch zuvor mit TOF-SIMS Fluor durch die gesamte Solarzelle hinweg detektiert werden kann. Möglich ist, dass sich durch den hohen Grad der Fluorierung deutlich niedrigere Bindungsenergien ergeben. Zudem führen die extrem tiefen Energieniveaus hier zu einer starken Sensibilität gegenüber Wasser. Beim Blick auf Abbildung 3.2.2 auf Seite 33 zeigt sich hier das sehr tiefe HOMO des Materials als kritisch, welches durch Elektronenaufnahme zur Oxidation von Wasser führt. So verwundert auch nicht, dass nach etwa 140 h Alterung in mit Wasser gesättigter Luft nahezu kein Material dieses Moleküls mehr nachgewiesen werden kann.

Ähnliches zeigt sich neben $C_{60}F_{36}$ auch für C_{60} . Aus den absoluten Signalhöhen bei $m/z=720$ im negativen Modus deutet sich an, dass in Probe C weniger C_{60} als in den beiden anderen Proben vorhanden ist. Da gleiche Schichtdicken hergestellt wurden, kann man davon ausgehen, dass tatsächlich weniger Material in Probe C vorhanden ist. Was mit dem „verschwundenen“ Material in Anwesenheit von Wasser passiert, ist unklar. Weder konnte das $C_{60}O$ -Anion bei $m/z=736,6$ identifiziert werden, noch die in der Literatur belegten Dimere $C_{120}O$ und $C_{120}O_2$ [88, 189]. Auch kleinere Fragmente von C_{60} , wie zum Beispiel C_{59} oder die von Lessmann *et al.* gefundenen C_{58} und C_{56} waren hier nicht auffindbar [121, 181].

Als weiteres Degradationsprodukt konnte das Anion $[CNO]^-$ identifiziert werden, welches in geringem Maße bei Alterung an trockener Luft, deutlich stärker jedoch bei Alterung an mit Wasser gesättigter Luft hervortritt. Die Cyanid-Gruppe stammt vom Exzitonblockermaterial BPhen, die unter atmosphärischen Einfluss oxidiert.

Die Tatsache, dass nur in geringem Umfang Aluminiumoxide nachgewiesen werden konnten, belegt, dass diese bei Entfernen der Aluminiumelektrode an dieser haften bleiben und somit ebenfalls entfernt werden. Dass diese vorhanden sind, zeigen die TOF-SIMS-Messungen in Abschnitt 6.1, die durch die Deckelektrode hindurch gemessen worden.

Insgesamt drei Fragmente des Lochtransportmaterials BF-DPB konnten nachgewiesen werden, die jedoch alle mit der Alterung an Intensität abnahmen. Da das Material selbst bei $m/z=721$ im positiven Modus durch die Alterung weniger wurde, lässt sich die Fragmentierung als Produkt der Laser-Desorption erklären. Die Abnahme der Fragmentintensitäten und damit die Molekülzahl der Fragmente ist dann auf die Abnahme des Ausgangsmoleküls BF-DPB zurückzuführen.

6.6 Zusammenfassung

Das Ziel der in diesem Kapitel gezeigten Messungen war eine umfassende Charakterisierung degradierter Solarzellen, um die Degradationspfade zu identifizieren. Dabei wurden sowohl zerstörungsfreie Techniken, wie die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien, Absorption, EQE und Elektrolumineszenz, als auch invasive Methoden wie TOF-SIMS, XPS und LDI-TOF-MS angewendet. Es wurden hier lediglich Bauelemente untersucht, die unter Einfluss von Atmosphäregasen degradiert wurden.

Die einfachste Methode, die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik, ist bereits im vorherigen Kapitel verwendet wurden, da diese einen einfach messbaren Einblick in das Degradationsverhalten einer Solarzelle bietet. Da unter Einfluss von externen Sauerstoff und Wasser vor allem die Kurzschlussstromdichte abnimmt, ist es naheliegend, das spektral aufgelöste Verhalten mit Hilfe einer EQE-Messung zu untersuchen. Messungen für Solarzellen in verschiedenen Stadien der Degradation wurden dazu in Abschnitt 6.2 gezeigt, die jedoch keine direkte Zuordnung der Abnahme der Kurzschlussstromdichte zu einem der beiden aktiven Materialien erlaubte. Als wesentliches Resultat dieser Messung zeigte sich, dass der Verlust nahezu homogen über das gesamte photo-aktive Spektrum der Solarzelle verteilt ist. Keines der verschiedenen Absorptions- beziehungsweise EQE-Maxima von ZnPc oder C₆₀ zeigte hierbei über die gesamte Zeit der Alterung eine stärkere Abnahme als die anderen. Ursache der Degradation ist damit weniger die Instabilität eines der beiden aktiven Materialien, vielmehr muss die Ursache im Transport oder der Extraktion der Ladungsträger gesucht werden.

Die Möglichkeit, dass der Transport an der Grenzschicht der organischen Schichten zur Aluminium-Deckelektrode während der Alterung schlechter wird, konnte mit den Elektrolumineszenzmessungen an der TU Ilmenau untersucht werden. Diese zeigen als Ursache der Kurzschlussstromabnahme eine Reduktion der aktiven Fläche. Dabei kann die verbleibende aktive Fläche in guter Genauigkeit mit der Kurzschlussstromdichte korreliert werden. Diese Abnahme der Fläche resultiert dabei aus dem Entstehen elektrisch isolierender Bereiche an der Grenzfläche von Organik zum Aluminium. Als isolierende Schicht an dieser Grenzschicht können nach allen gezeigten Untersuchungen zwei Materialien identifiziert werden. Einerseits zeigte sich in TOF-SIMS- und LDI-TOF-MS-Messungen Aluminiumfluorid (AlF₃), welches aufgrund der Instabilität des p-Dotanden C₆₀F₃₆ gegenüber der Atmosphäre entsteht. Andererseits konnte auch Aluminiumoxid identifiziert werden, jedoch in deutlich geringeren Mengen. Die Ergebnisse in Abschnitt 6.4.3 zeigen, dass beim Abziehen der Elektrode auch große Teile der isolierenden Schicht an der Grenzfläche zur Organik mit entfernt werden. Da die gleiche Prozedur auch vor der chemischen Analyse degradierter Solarzellen vorgenommen wurde, ist klar, dass auch diese Messungen nur die Rückstände des elektrisch isolierenden Materials nachweisen können.

Mit Hilfe der elektrischen Simulation von Wolfgang Tress kann das degradierende Bauelemente in zwei parallel arbeitende Teile zerlegt beschrieben werden. Einerseits der (noch) nicht degradierte Bereich, mit einer Kurzschlussstromdichte, die dem Anfangswert des Bauelementes entspricht. Dazu kommt ein „degradierter Bereich“, der in der Simulation durch eine elektrische Barriere von zusätzlich 0,4 eV an der Organik-Aluminium-Grenzfläche beschrieben wird. Mit dieser modifizierten Charakteristik lässt sich die degradierende reale Solarzelle simulieren, bei der sich mit der Alterung das Flächenverhältnis der beiden Teile zugunsten des degradierten Bereichs verschiebt. Eine vollständig gealterte Zelle besteht dann zu 100% aus diesem „degradiertem Bereich“. Die Strom-Spannungs-Kennlinien während der Alterung können dann in guter Näherung mit der Simulation nachgebildet werden, wenn man das aus den EL-Messungen gewonnene Flächenverhältnis der beiden Bereiche nutzt.

Aus dem bildgebenden Teil der TOF-SIMS-Messung und der EL-Messung lässt sich zudem feststellen, dass die Degradation sehr lokal auftritt. Ursache sind dafür pinholes in der Aluminiumschicht, durch welche die Atmosphäregase eindringen und von dort aus zirkuläre Degradationserscheinungen hervor-

rufen. Bereits in einem frühen Stadium sind an allen pinholes Degradationsprodukte entstanden, so dass sich anschließend nur noch die radiale Ausbreitung um diese Zentren zeigt.

Mit den chemischen Analyseverfahren TOF-SIMS und LDI-TOF-MS konnte eine Vielzahl von chemischen Degradationsprodukten der organischen Moleküle in gealterten Solarzellen detektiert werden. Die Oxidation von BPhen konnte von beiden Methoden gezeigt werden, wobei durch TOF-SIMS zusätzlich herausgefunden wurde, dass sich das Sauerstoffmolekül an eines der Stickstoffatome des Moleküls bindet.

Sehr deutlich zeigte sich die Fragmentierung von $C_{60}F_{36}$ als Folge der Laserdesorption in LDI-TOF-MS sowie die massive Degradation des Materials durch Wasser. Die Abtrennung einzelner Fluoratome führt neben dem bereits oben genannten Reaktionsprodukt Aluminiumfluorid zu einer Fluorinierung von ZnPc und Zn bereits in einer frischen Probe. Jedoch fand sich lediglich für das Aluminiumfluorid und vor allem unter Wasser eine Zunahme der Intensität mit der Alterung. Durch die Abnahme der Intensität von BF-DPB und seiner Fragmente konnte gezeigt werden, dass auch dieses Molekül nicht stabil gegenüber den Einflüssen von Atmosphärgasen ist.

Die TOF-SIMS-Messung war die einzige dieses Kapitels, die Solarzellen mit MeO-TPD anstelle von BF-DPB untersuchte. Daher lässt sich die dort gefundene Lokalisierung von ^{18}O in diesem HTM nicht weiter in den Kontext anderer Messungen setzen. Aufgrund seiner thermischen Instabilität ist MeO-TPD für den Einsatz in Solarzellen eher ungeeignet.

Für die beiden photo-aktiven Materialien ZnPc und C_{60} konnten jedoch nur wenig aussagekräftige Ergebnisse mit den chemischen Analyseverfahren erzielt werden. Es war nicht möglich, aus der Literatur bekannte Degradationsprodukte von C_{60} , wie C_{58} , $C_{60}O$ oder $C_{120}O$ zu identifizieren. Die Tiefenverteilung von isotopisch markiertem Sauerstoff zeigte zudem keine signifikante Erhöhung des Sauerstoffsignals für gealterte Proben in der C_{60} -Schicht. Demgegenüber zeigt sich in der Mischschicht beider Materialien eine deutlich erhöhte Konzentration von ^{18}O , so dass dies auf Sorption in ZnPc vor allem in Anwesenheit von Wasser hinweist. Allerdings konnte kein Degradationsprodukt in Verbindung mit Sauerstoff oder Wasser detektiert werden. Außerdem konnte auch nur ein Fragment von ZnPc gefunden werden, obwohl frühere Messungen am IAPP deutlich mehr Fragmente zeigten. Womöglich ist es hier weniger einer chemische Reaktion von Wasser mit ZnPc, sondern vielmehr eine Anreicherung durch Physisorption, die in TOF-SIMS gemessen wurde.

Neben vielen aufgedeckten Reaktionen, die mit Hilfe der in diesem Kapitel verwendeten Methoden aufgedeckt werden konnten, ergeben sich aus einigen Ergebnissen weitere Fragen, die hier nicht abschließend beantwortet werden konnten:

- Welche Degradationsprodukte entstehen bei der Degradation von $C_{60}F_{36}$, die besonders durch Wasser hervorgerufen wird?
- Welchen Einfluss hat Fluor, das im gesamten Bauelement detektiert werden konnte, auf dessen Leistung?

- Welches Degradationsprodukt an der Grenzfläche Organik-Aluminium ist das bestimmende: Aluminiumfluorid oder -oxid? Diese Frage kann später, in Abschnitt 7.4, beantwortet werden.
- In den Imaging-Ergebnissen der TOF-SIMS-Messung zeigte sich, dass Degradation durch Sauerstoff um pinholes stattfindet, während unter Einfluss von Wasser die gesamte Fläche nahezu homogen degradiert. Die Schlussfolgerung daraus war, dass Sauerstoff durch pinholes diffundiert, während Wasser durch die gesamte Fläche des Deckkontaktes eindringen kann.

Die Solarzellen, die für die EL-Messungen degradiert wurden, altern maßgeblich durch die Anwesenheit von Wasser während des Experimentes. Trotzdem zeigen sich auch hier kreisförmige Degradationszentren, die in ihrem flächigen Ausmaß sehr gut mit der Degradation der Kurzschlussstromdichte korrelieren. Das heißt, in diesem Fall scheint Wasser durch pinholes diffundiert zu sein, was im Widerspruch zur TOF-SIMS-Messung steht. Die zentrale Frage ist demnach, welche Eintrittspfade für Wasser und Sauerstoff die jeweils dominanten sind.

Eine Erklärung, wieso in der EL-Messung trotz des Einflusses von Wasser Degradation um pinholes stattfindet, wird in den Redoxgleichungen von Wasser und Sauerstoff in Abschnitt 3.1 gegeben. Viele Reaktionen finden nur in Anwesenheit beider Atmosphäregase statt. Die Alterung mit isotopischer Markierung ist für die TOF-SIMS-Messungen jeweils in nahezu vollständiger Abwesenheit des anderen Gases durchgeführt wurden. Demgegenüber hat die Alterung für die EL-Messung an Luft mit einem geringen Wasseranteil, der die Degradationsgeschwindigkeit dominiert, statt gefunden, so dass sowohl Sauerstoff als auch Wasser präsent waren. Möglich ist nun, dass Wasser zwar flächig diffundiert, die entscheidenden Reaktionen jedoch jene sind, für die beide Gase notwendig sind, so dass diese vor allem um die Eintrittspfade von Sauerstoff, also den pinholes, passieren. Dies könnte die lokale Degradation, wie sie die EL-Messungen zeigen, erklären, auch wenn Wasser als das die Degradation dominierende Gas die Elektrode relativ homogen passiert.

Anhand der Vielfalt an verwendeten Untersuchungsmethoden konnte gezeigt werden, dass die Vorgänge, die während der Alterung eines aus mehreren Materialien aufgebauten organischen Bauelementes äußerst komplex sind. So bedarf es unter Umständen auch einer Auswahl an Methoden, um der eigentlichen Ursache der Degradation auf den Grund zu gehen.

7 Optimierung der Lebensdauer

Die beiden vorherigen Kapitel beschäftigten sich mit der Untersuchung der Einflussfaktoren der Alterung sowie der Identifikation der Degradationspfade. Mit dem Ziel, die Langzeitstabilität der Solarzellen zu verbessern, sollen in diesem Kapitel nun die Materialien in verschiedenen Teilen der Bauelemente variiert werden. Dies soll im Wesentlichen auf empirischer Basis erfolgen. Das heißt, für die meisten Untersuchungen wird die Betrachtung auf das Verhalten der Strom-Spannungs-Charakteristik mit der Zeit beschränkt.

Dabei kommt es hier nicht darauf an, eine Vielzahl an unterschiedlichen Bedingungen für alle Bauelemente einzustellen, sondern es ist vielmehr essentiell, dass für die verschiedenen Solarzellen gleiche Alterungsbedingungen vorherrschen. Dafür eignen sich die Lebensdauerermessboxen (siehe Abschnitt 4.4.4), der Alterungssonnensimulator (siehe Abschnitt 4.4.5) und die Klimaboxen, mit denen auch zu unterschiedlichen Zeitpunkten nahezu identische Bedingungen durch Kontrolle der Luftfeuchte eingestellt werden können. Dabei werden hier sowohl Untersuchungen an verkapselten Bauelementen gezeigt, um die intrinsische Stabilität der variierten Materialien zu untersuchen, als auch Messungen nicht-verkapselter Solarzellen, die die Verbesserung der Luftstabilität erzielen sollen.

7.1 Variation der Elektronentransportschicht in pin-Solarzellen

In den zwei zuvor diskutierten Kapiteln wurden Solarzellen der p-i-i-Bauweise untersucht, um ein einfaches, möglichst stabiles Referenzsystem zu charakterisieren. Diese nutzen eine dotierte Lochtransportschicht auf der einen Seite der aktiven Schicht, während auf der anderen Seite lediglich eine dünne Schicht (in diesem Fall BPhen mit einer Dicke von 6 nm) ohne Dotierung genutzt wird, um das Passieren von Exzitonen zu verhindern. Als weitere Verbesserung, vor allem der Effizienz durch Optimierung der Dünnschichtoptik, kann man nun eine dickere Elektronentransportschicht nutzen. Diese sollte, ebenso wie die Lochtransportschicht, aus einem Material mit großer optischer Bandlücke bestehen. Um die Dicke entsprechend des optimalen Interferenzmusters über große Bereiche variieren zu können, ist es mit den heute verwendeten und bekannten Materialien unumgänglich, eine n-Dotierung zu nutzen. Das Bauelement wird dann als pin-Bauelement bezeichnet. Im Rahmen inzwischen abgeschlossener Arbeiten am IAPP wurde eine Vielzahl an möglichen Materialien hinsichtlich ihrer Eignung als ETM untersucht [190]. Auf Basis dieser Arbeiten und in Zusammenarbeit mit Christiane Falkenberg wurden auch die in diesem Abschnitt gezeigten Stabilitätsmessungen durchgeführt. Jedoch wurde anstelle des dort verwendeten Dotanden NDN1 hier ein anderes, frei verfügbares Material ($W_2(hpp)_4$) genutzt.

7.1.1 Eingesetzte Materialien und Methodik

Ausgehend vom Schichtaufbau der zuvor gezeigten Solarzellen wird die Exzitonenblockerschicht BPhen durch n-dotierte ETM ersetzt. Lediglich auf der Lochtransportseite sind geringfügige Änderungen vorgenommen worden: So wurde als p-Dotand F_6 -TCNNQ¹ anstelle von $C_{60}F_{36}$ verwendet und auf die 5 nm dicke ZnPc-Schicht verzichtet [191]. Auch die 1 nm dicke Extraktionsschicht an der Grenzschicht zum ITO wurde durch diesen Dotanden ersetzt. Den Einfluss, den der Wechsel des p-Dotanden auf die Stabilität der Solarzelle hat, zeigt später Abschnitt 7.4. Den Aufbau der Solarzellen sowie die Strukturformeln der in der Elektronentransportschicht eingesetzten Materialien zeigt Abbildung 7.1.1.

Als Elektronentransportmaterialien dienen die folgenden: HATNA-Cl₆² (siehe Molekül a in Abbildung 7.1.1B), C_{60} (b), HATCN³ (c), Bis-HFI-NTCDI⁴ (d) und NTCDA⁵ (e). Weiterhin wird für alle Materialien der Dotand $W_2(hpp)_4$ ⁶ (siehe Molekül f in Abbildung 7.1.1B) verwendet. In allen Solarzellen wurde eine Dicke von 30 nm für der Elektronentransportschicht verwendet, die Dotierkonzentration wurde möglichst so gewählt, dass gleiche Leitfähigkeiten in den Schichten resultieren [190].

Für einen Vergleich der fünf Solarzellen mit verschiedenen ETM gibt Tabelle 7.1 eine Übersicht über die Ergebnisse der Erstcharakterisierung der Solarzellen am Sonnensimulator, bei einer Intensität von 100 mW cm^{-2} unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,80. Gezeigt ist jeweils das effizienteste der je vier Bauelemente pro Substrat, welches im Anschluss auch hinsichtlich seiner Alterung untersucht wird. Die Effizienzen aller fünf Solarzellen liegen nah beieinander und entsprechen den erwarteten Werten. Weitere Details sollen hier nicht besprochen werden.

7.1.2 Alterung verkapselter pin-Solarzellen

Die Solarzellen wurden in Glas-Glas-Verkapselung gealtert, um die intrinsische Stabilität der einzelnen Materialien zu untersuchen. Dafür wurde der in Abschnitt 4.4.4 beschriebene Lebensdauerlaufbau genutzt, da dieser eine hohen Reproduzierbarkeit der Bedingungen für verschiedene Solarzellen gewährleistet. Die Temperatur lag bei allen Bauelementen bei $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$. Die Intensitäten wurden über die Steuerung der LED-Ströme auf 200 mW cm^{-2} eingestellt. Technische Probleme im Messaufbau führten zu einer Begrenzung der Messzeit für vier der fünf Bauelemente, lediglich die Solarzelle mit HATNA-Cl₆ konnte deutlich länger untersucht werden.

Abbildung 7.1.2 zeigt das Alterungsverhalten der unter diesen Bedingungen gealterten Solarzellen. Kontinuierliche Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien ermöglichen hierbei, Änderungen im Verhalten der Bauelemente zu überwachen. Um die Abbildung übersichtlich zu halten, wurde lediglich jeder fünfzigste gemessene Datenpunkt eingetragen. Die Leerlaufspannungen aller Solarzellen in Abbildung

¹In der Literatur wird dieses Material zum Teil auch als F6-TNAP bezeichnet, Referenz [191]

²2,3,8,9,14,15-Hexachloro-5,6,11,12,17,18-Hexaazatrinaphthylen

³Hexaazatriphenylen-Hexacarbonitril, Referenz [54]

⁴N,N-Bis(flouren-2-yl)-Naphthalenetetracarboxylic Diimid, Referenz [192]

⁵1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic Dianhydrid, Referenzen [193, 194]

⁶Tetrakis(1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-Pyrimido[1,2-a]Pyrimidinato)Ditungsten (II), Referenzen [84, 195, 196]

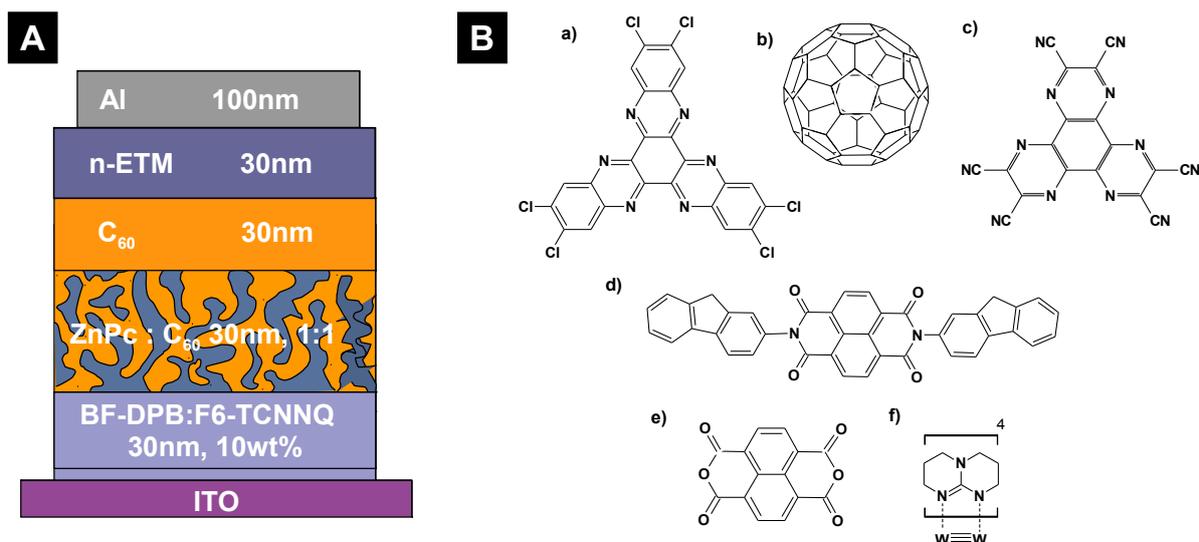


Abbildung 7.1.1: Aufbau der Solarzellen zum Vergleich verschiedener ETM (A) sowie die in der Elektronentransportschicht enthaltenen Materialien (B): a) HATNA-Cl₆, b) C₆₀, c) HATCN, d) Bis-HFI-NTCDI, e) NTCDA, f) der in allen ETM verwendete Dotand W₂(hpp)₄.

7.1.2D zeigen über den gesamten Messzeitraum von bis zu 3000 h keine signifikante Änderung. Schwankungen dieses Parameters reflektieren Oszillationen der Temperatur, die um bis zu ± 5 K variieren. Der Verlauf des Füllfaktors in Abbildung 7.1.2C weist bereits auf ein instabiles Material hin. Während für die Solarzellen mit C₆₀, NTCDA, HATCN und Bis-HFI-NTCDI keine Abnahme über den Messzeitraum sichtbar ist, zeigt der Füllfaktor der Solarzelle mit HATNA-Cl₆ eine vergleichsweise rasche Abnahme bis auf 30% des Startwertes. Beim letzten Messpunkt nach 3193 h beträgt der Füllfaktor absolut nur noch 17,5% und weist damit auf eine S-Knick im vierten Quadranten hin.

Neben den Verlusten im Füllfaktor erkennt man auch in der Kurzschlussstromdichte J_{SC} dieser Solarzelle in Abbildung 7.1.2B eine leichte Abnahme um etwa 40%. Ebenso wie die Solarzelle mit HATNA-Cl₆ erkennt man auch für jene mit NTCDA als ETM einen Verlust in diesem Parameter, der etwa 12% des Startwertes in knapp 1900 h beträgt. Hier zeigt sich zusätzlich für die Solarzelle, in der Bis-HFI-NTCDI eingesetzt wird, eine Abnahme von etwa 5% im selben Zeitraum.

Die Änderungen aller drei Parameter lassen sich im zeitlichen Verhalten der Effizienz η in Abbildung 7.1.2A zusammengefasst ablesen. Deutlich sticht hervor, das HATNA-Cl₆ hier das instabilste aller untersuchten Materialien ist. Auch NTCDA zeigt stärkere Degradation als die Mehrheit der Materialien, bedingt durch die Abnahme in der Kurzschlussstromdichte. Dagegen sind bei den Materialien HATCN, C₆₀ und Bis-HFI-NTCDI keine signifikanten Verluste der Effizienz im Messzeitraum zu erkennen. Bei dem zuletzt genannten Material wird die geringere Abnahme in der Kurzschlussstromdichte durch einen leichten Anstieg des Füllfaktors kompensiert. Aus der Erkenntnis, dass drei Solarzellen mit verschiedenen ETM unter diesen Bedingungen gleich stabil sind, lässt sich eine gute intrinsische Stabilität der Bauelemente inklusive der gewählten ETM ableiten. Das Molekül HATNA-Cl₆ dagegen scheint dieses Kriterium nicht zu erfüllen. Die Abnahme im Füllfaktor und der Vergleich mit anderen Materialien belegen, dass die Degradation hier innerhalb der Elektronentransportschicht stattfindet. Der genaue Prozess

			Erstcharakterisierung				Alterungsmessung	
Substrat	ETM	D.	J _{SC}	U _{OC}	FF	η	Zeit	rel. Verlust η
		wt%	mA cm ⁻²	V	%	%	h	%
SZ 1	NTCDA	6	8,0	0,55	58,3	2,5	1843	17
SZ 2	Bis-HFI-NTCDI	7	7,8	0,54	57,8	2,5	1843	1,5
SZ 3	HATCN	7	7,8	0,54	51,4	2,2	1843	7,5
SZ 4	HATNA-Cl ₆	5	8,2	0,54	57,7	2,6	3193	83
SZ 5	C ₆₀	3	7,2	0,54	57,7	2,4	1843	3,0

Tabelle 7.1: Übersicht über die wichtigsten Charakteristika der fünf Solarzellen mit verschiedenen ETM während der Erstcharakterisierung bei 100 mW cm⁻² unter Berücksichtigung eines MM-Faktors von 0,80 sowie eine kurze Zusammenfassung der Effizienzabnahme während der Alterung. Die mit „D.“ bezeichnete Spalte gibt die Konzentration des Dotanden W₂(hpp)₄ in Gewichtsprozent im jeweiligen ETM an.

wird im folgenden Abschnitt untersucht.

Neben der Messung bei 200 mW cm⁻² wurden identische Bauelemente auch bei 500 mW cm⁻² und ansonsten identischen Bedingungen untersucht. Durch die höhere Beschleunigung der Messung waren Unterschiede zwischen den drei stabilen Solarzellen erwartet wurden. Hier zeigte sich für die Solarzelle mit HATCN eine Abnahme von etwa 7,5% in der Effizienz über 1900 h, während die Bauelemente mit C₆₀ und Bis-HFI-NTCDI unverändert blieben. Die deutlichen Degradation bei Verwendung von NTCDA als ETM und noch viel stärker für HATNA-Cl₆ konnte auch bei 500 mW cm⁻² beobachtet werden. Im Vergleich mit pin-Solarzellen mit BPhen, bei denen unter diesen Bedingungen keine Degradation messbar ist, zeigen sich die pin-Bauelemente mit C₆₀ und Bis-HFI-NTCDI gleichwertig hinsichtlich der Lebensdauer.

Aus den Ergebnissen dieser Abschnitte lässt sich die klare Empfehlung formulieren, für pin-Solarzellen, die vergleichbaren Bedingungen ausgesetzt werden, C₆₀ oder Bis-HFI-NTCDI oder mit Abstrichen bei langen Zeiten oder hoher Beschleunigung auch HATCN als Elektronensportmaterial zu verwenden. Auch der Dotand W₂(hpp)₄ zeigte unter diesen Bedingungen keinen negativen Einfluss. Es lässt sich jedoch hieraus keine Aussage über die Stabilität der Solarzelle bei Alterung an Luft treffen. Dies wird in Abschnitt 7.1.4 untersucht.

7.1.3 Chemische Analyse

Da die Solarzelle mit HATNA-Cl₆ im vorigen Abschnitt eine drastische Degradation im Vergleich zu anderen untersuchten ETM zeigte, soll nun eine chemische Untersuchung mit LDI-TOF-MS die Ursache dessen aufdecken. Die Laserdesorption und -ionisation generiert viele Signale, so dass eine Analyse dieser Solarzelle allein nicht aussagekräftig ist. Somit wird, ebenso wie schon in Abschnitt 6.5, eine ungealterte Referenzprobe mit vermessen. Da während der Alterung des Bauelementes mit HATNA-Cl₆ Produkte entstehen können, die keinen signifikanten Einfluss auf dessen Funktion haben, werden zusätz-

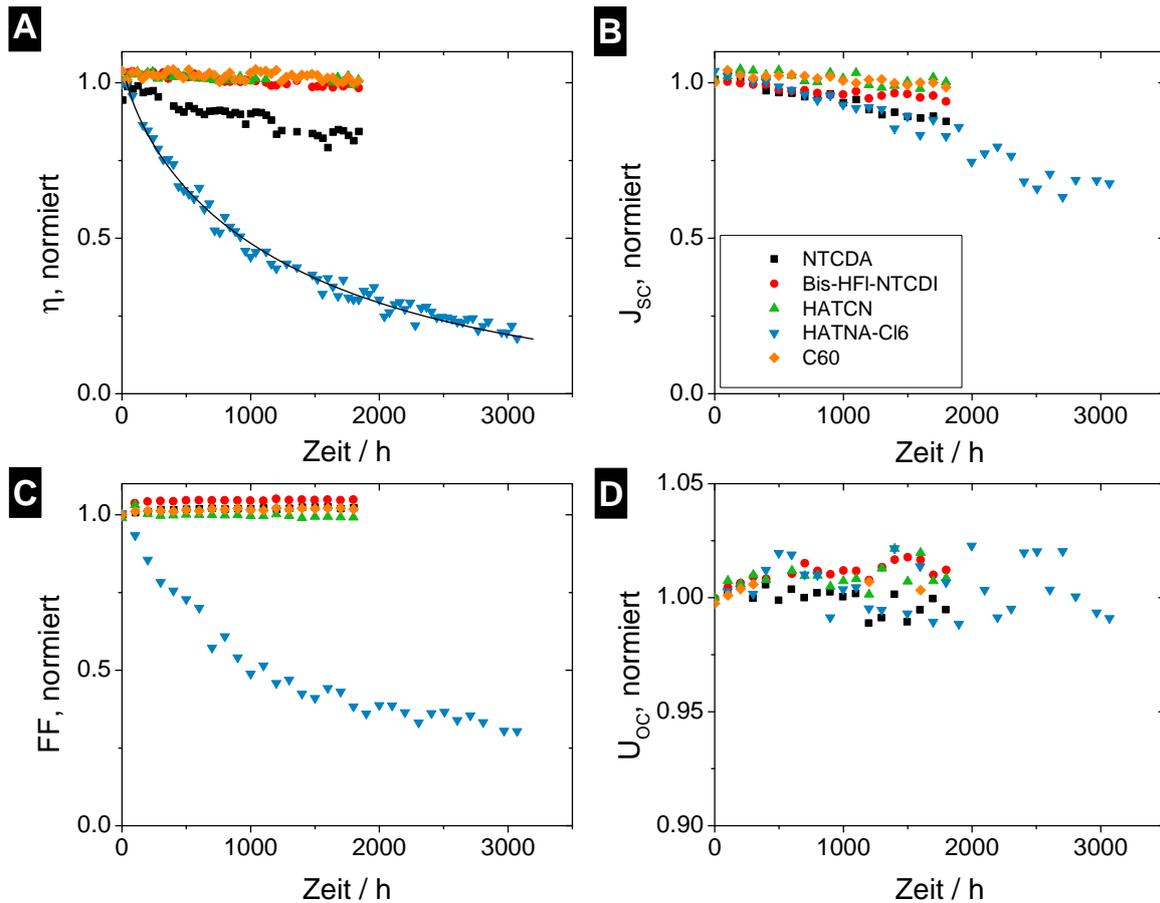


Abbildung 7.1.2: Übersicht über das Alterungsverhalten der fünf Solarzellen mit verschiedenen ETM. Die Solarzellen wurden verkapselt bei 50°C und einer LED-Intensität von 200 mW cm^{-2} untersucht. Die Daten wurden für eine bessere Sichtbarkeit auf $1/50$ ausgedünnt. Gezeigt sind normierte Werte der Effizienz (Unterabbildung A), Kurzschlussstromdichte (B), Füllfaktor (C) und Leerlaufspannung (D). Letztere ist aufgrund der minimalen Änderung anders skaliert. Die schwarze Linie in Unterabbildung A zeigt die SED-Anpassung der Solarzelle mit n-HATNA-Cl₆.

lich zwei weitere Solarzellen mit untersucht. Einerseits die gealterte Probe SZ 5 mit n-C₆₀ als ETM, andererseits eine identische, ungealterte Referenzprobe mit n-C₆₀. Auf den Substraten mit den gealterten Bauelementen wurden jeweils zwei Solarzellen ausgewählt, die hier zur Auswertung herangezogen wurden: Eine, gealtert bei 30 mW cm^{-2} , die andere, bereits im vorigen Abschnitt gezeigte Solarzelle, die bei 500 mW cm^{-2} beschleunigt degradiert wurde. Die übrigen Bedingungen wie Temperatur, elektrische Last und Verkapselung waren dieselben.

Tabelle 7.2 zeigt eine kurze Zusammenfassung zur Alterung der Bauelemente. Für Solarzellen mit n-C₆₀ war, unabhängig von der eingestrahlten Beleuchtungsintensität, keine Abnahme der Effizienz innerhalb des Messzeitraumes von 1843 h messbar. Das Bauelement bei höchster Intensität zeigte sogar eine Zunahme von etwa 5%, relativ zum Startwert. Im Gegensatz dazu ist bei Verwendung von HATNA-Cl₆ als ETM auch hier die Degradation erkennbar, wie sie im vorigen Abschnitt bereits besprochen wurde. Diese ist zudem deutlich intensitätsabhängig. Während das Bauelemente bei 30 mW cm^{-2} nur etwa 15% der

	Intensität / mW cm^{-2}	rel. Verlust η %
n-C ₆₀	30	2
	500	etwa -5
n-HATNA-Cl ₆	30	15
	500	87

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Alterung der vier gealterten, in LDI-TOF-MS untersuchten Bauelemente. Je zwei Solarzellen mit n-C₆₀ beziehungsweise n-HATNA-Cl₆ wurden ausgewählt, von denen wiederum je eine bei 30 mW cm^{-2} und eine bei 500 mW cm^{-2} degradiert wurde. Die Bauelemente mit n-C₆₀ zeigten nur minimale Abnahme beziehungsweise sogar eine Zunahme der Effizienz, während für die Bauelemente mit n-HATNA-Cl₆ eine Abhängigkeit des Alterungsgrades von der Beleuchtungsintensität deutlich erkennbar ist.

relativen Effizienz innerhalb von etwa 3200 h verliert, sind es bei 500 mW cm^{-2} fast 90%. Dies soll als Grundlage dienen, um beim Vergleich der LDI-TOF-MS-Spektren Hinweise auf das Degradationsprodukt zu finden, welches für die Verluste der photovoltaischen Leistung verantwortlich ist, oder zumindest mit dieser einher geht.

Die insgesamt sechs Substrate (zwei bei 30 mW cm^{-2} gealterte, zwei bei 500 mW cm^{-2} gealterte sowie zwei ungealterte) werden in gleicher Verfahrensweise wie zuvor vermessen: Nach der Alterung (sofern durchgeführt) werden alle Solarzellen in der Glovebox von der Glas-Glas-Verkapselung befreit und die Aluminiumelektrode wird mit Tesafilm entfernt. Nach dem Einbau in den Probenhalter wird dieser unter Inertatmosphäre zum LDI-TOF-MS-Gerät transportiert. Dort werden die Bauelemente im Probenhalter beim Einschleusen in die Messkammer für etwa fünf Minuten Luft ausgesetzt, bis der Druck der Transfer- und Analysechamber etwa 10^{-5} mbar beträgt. Die Analyse wird dann für alle Proben in identischer Sequenz durchgeführt. Aufgrund technischer Probleme des Gerätes war es nicht möglich, den negativen Modus zu nutzen, so dass hier nur Informationen, die aus positiv geladenen Ionen gewonnen werden können, zugänglich sind. Da Elektronentransportmaterialien wie HATNA-Cl₆ durch Elektronenaufnahme wahrscheinlicher im negativen Modus detektierbar sind, ist hier nur die Messung der protonischen Addukte möglich [139].

Die gezeigten Messungen wurde bei einer Laserintensität von 102 μJ pro Puls, bei 60 Pulsen mit einer Frequenz von 25 Hz durchgeführt. Auch in dieser Messung wurde das Signal des ZnPc-Moleküls bei $m/z=576$ zur Normierung gewählt, wenngleich in einzelnen Spektren höhere Signale auftraten. Aus der Vielzahl an gemessenen Signalen wurden jene selektiert, die durch Degradation hervorgerufene Veränderungen und Unterschiede zwischen den Bauelementen mit n-C₆₀ beziehungsweise n-HATNA-Cl₆ zeigen. Tabelle 7.3 gibt einen Überblick über die Signale sowie die Abbildungen, in welchen die zugehörigen Spektren gezeigt sind. Für einen übersichtlichen Vergleich wurden die Spektren auf zwei Abbildungen, 7.1.3 und 7.1.4, aufgeteilt.

Die Tabelle dient dabei nur der Übersicht. Die einzelnen gefundenen Signale sollen anhand der Grafiken diskutiert werden. In Abbildung 7.1.3 sind für die Solarzellen mit n-C₆₀ (links) und n-HATNA-Cl₆ (rechts) jeweils drei spektrale Bereiche abgebildet. Der erste Bereich enthält ein Fragment des n-

m/z	Zuordnung	Spektrum in Abbildung	Kommentar
132	[AlCl ₃] ⁺	7.1.3B	nur bei HATNA-Cl ₆ als ETM
134	[Cl ₂ O ₄] ⁺	7.1.3B	nur bei HATNA-Cl ₆ als ETM
140	[hpp+H] ⁺	7.1.3 A/B	
166	[Cl ₂ O ₆] ⁺	nicht gezeigt	nur bei HATNA-Cl ₆ als ETM
266	[Al ₂ Cl ₆] ⁺	7.1.3D	nur bei HATNA-Cl ₆ als ETM
476	[W(hpp) ₂ +O] ⁺	7.1.3 E/F	
556	[HATNA-Cl ₅ +H] ⁺	7.1.4C	
590	[HATNA-Cl ₆ +H] ⁺	7.1.4D	
921	[W ₂ (hpp) ₄ +H] ⁺	7.1.4 A/B	verschwindet bei Alterung und nur bei HATNA-Cl ₆ als ETM
938	[W ₂ (hpp) ₄ +OH ₂] ⁺	7.1.4A	nur bei C ₆₀ als ETM, entsteht bei Alterung
940	[W ₂ (hpp) ₄ +F+H] ⁺	7.1.4A	nur bei C ₆₀ als ETM
956	[W ₂ (hpp) ₄ +Cl+H] ⁺	7.1.4B	nur bei HATNA-Cl ₆ als ETM
961 / 963	[W ₂ (hpp) ₄ +X] ⁺	7.1.4A	nur bei C ₆₀ als ETM
972	[W ₂ (hpp) ₄ +ClO+H] ⁺	7.1.4B	nur bei HATNA-Cl ₆ als ETM

Tabelle 7.3: Liste der relevanten Signale der im positiven Modus aufgenommenen LDI-TOF-MS-Spektren der Solarzellen mit dotierten Schichten von C₆₀ und HATNA-Cl₆ als ETM.

Dotanden W₂(hpp)₄, das „hpp“-Fragment. Als protonisches Addukt ist es bei m/z=140 detektierbar. Überraschend ist hier, dass die Stärke dieses Signals in der Referenzzelle mit n-C₆₀ eine extrem hohe Intensität zeigt, die größer als das zur Normierung verwendete ZnPc-Signal ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Solarzelle mit HATNA-Cl₆ eine Intensität, die nur etwa ein Achtel beträgt (man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der y-Achsen der Unterabbildungen A und B). Die Detektion des Signals ist jedoch kein Beleg für das Vorhandensein dieses Fragmentes in der untersuchten Schicht, möglich ist auch eine laserinduzierte Fragmentation des Ausgangsmaterials. Da die ungealterten Solarzellen vergleichbar gute Effizienzen haben, erscheint diese Erklärung plausibel. Unklar ist jedoch, wieso bei Dotierung von C₆₀ mehr Fragmentation von W₂(hpp)₄ durch den Laser hervorgerufen wird, als wenn der Dotand in HATNA-Cl₆ verwendet wird. Möglicherweise kann der zuvor diskutierte Matrixeffekt, hier durch massereiche und stabile C₆₀-Moleküle, die Ursache sein. Die relativen Abnahmen der hpp-Signale durch die Alterung sind in beiden Materialien vergleichbar, so dass hier keine Ursache der Degradation gefunden werden kann. Interessant sind jedoch die Signale, die durch die Alterung in Abbildung 7.1.3B im m/z-Bereich von 132 bis 138 auftauchen. Diese können, zum Teil durch Ausschluss anderer Fragmente, den Molekülen AlCl₃ (m/z=132) und Cl₂O₄ (m/z=134) zugeordnet werden. Als Quelle des für die Bildung dieser anorganischen Molekülen notwendigen Chlors kommt nur das ETM HATNA-Cl₆ in Frage, was erklärt, wieso diese in Zellen mit n-C₆₀ nicht auftauchen. Offenbar fragmentiert das Molekül HATNA-Cl₆, oder bereits vorher abgespaltenes Chlor reagiert mit der Aluminiumelektrode und Sauerstoff. Eine externe Quelle für Sauerstoff kann durch Verwendung der Glasverkapselung ausgeschlossen werden. Jedoch ist bekannt, dass selbst bei Verwendung von Ultra-Hochvakuum während der Herstellung Sauerstoff in den Bauelementen eingelagert wird [138]. Beide Moleküle zeigen ausgeprägte Mehrfachsignale,

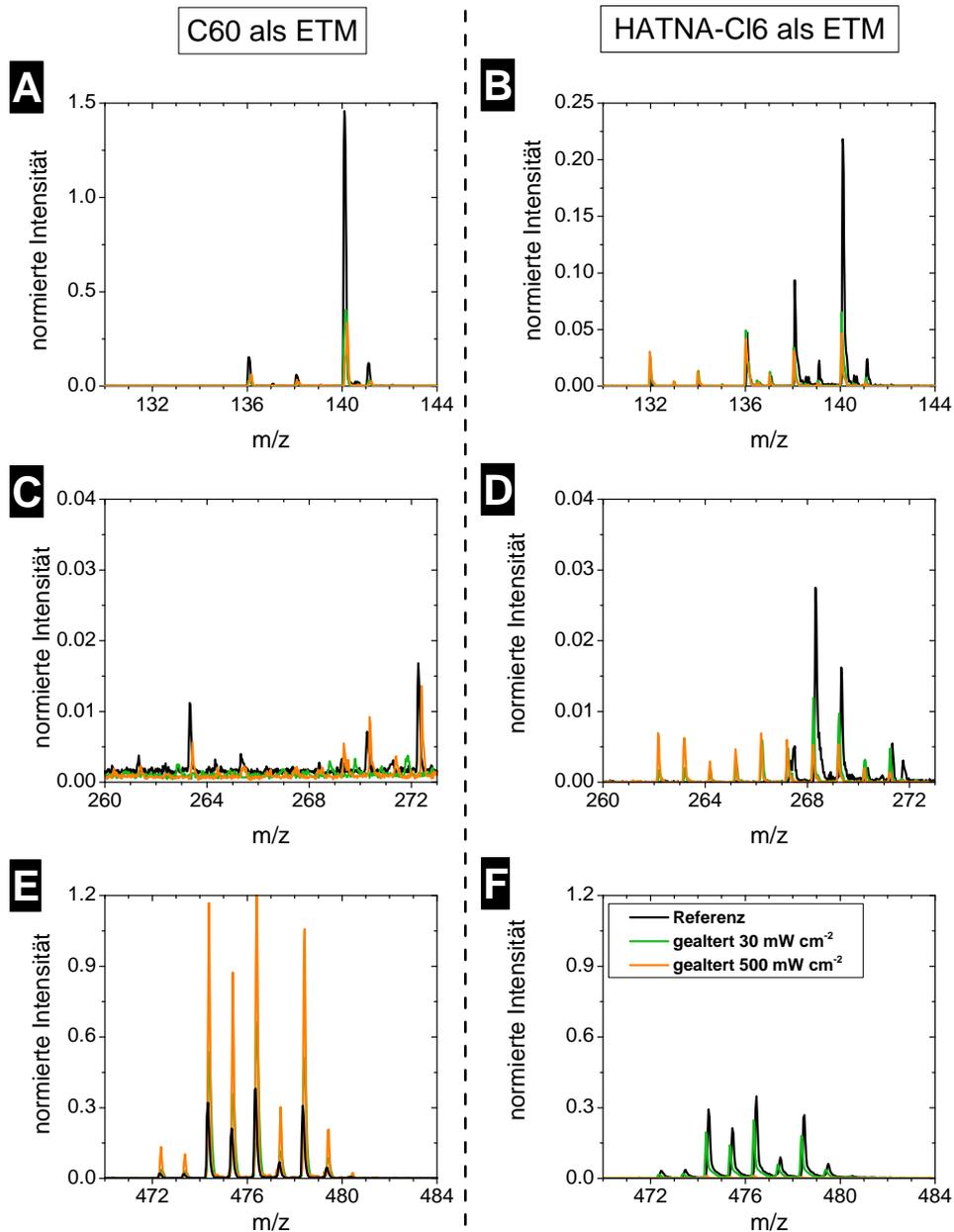


Abbildung 7.1.3: LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter Spektralbereiche für positiv geladene Ionen, gemessen an je drei Solarzellen mit n-C₆₀ beziehungsweise n-HATNA-Cl₆ als Elektronentransportschicht. Verglichen werden jeweils eine ungealterte Referenzzelle (in schwarz), eine bei geringer Beleuchtungsintensität (30 mW cm⁻² LED-Weißlicht, in grün) gealterte und eine bei hoher Intensität gealterte Solarzelle (500 mW cm⁻² LED-Weißlicht, in orange). Die Bilder auf der linken Seite (A, C, E) zeigen die Messungen der Solarzellen mit n-C₆₀, auf der rechten Seite (Bilder B, D, F) sind jene mit n-HATNA-Cl₆ gezeigt, wobei diese die selben Spektralbereiche abbilden. Die Bilder C und D sowie E und F haben jeweils identische Skalierungen der y-Achse. Bei A und B wurde darauf für eine verbesserte Erkennbarkeit kleiner Signale verzichtet. Die Zuordnung der Signale zu Molekülen beziehungsweise Degradationsprodukten ist im Text und in Tabelle 7.3 zu finden. Die Legende in Unterabbildung F bezieht sich auch auf alle anderen Unterabbildungen.

hervorgerufen durch die Isotopenverteilung vor allem von Chlor und Aluminium. Abbildung 7.1.5 auf Seite 182 zeigt die Isotopenverteilungen von AlCl_3 (Unterabbildung A) und Cl_2O_4 (Unterabbildung B) sowie weiteren, im folgenden Verlauf diskutierten Molekülen und Fragmenten. So lässt sich das Signal bei $m/z=136$, welches mit keinem der häufigsten Isotope der Moleküle übereinstimmt, durch eine Überlagerung der Isotopenverteilungen erklären.

Komplementär zu den Signalen von AlCl_3 und Cl_2O_4 ist auch das Signal um $m/z=266$, welches in Al_2Cl_6 einem weiteren Reaktionsprodukt mit Chlor zugeordnet werden kann. Der betreffende Bereich des Spektrums ist in den Abbildungen 7.1.3C und 7.1.3D. Auch hier zeigt sich kein Signal bei Verwendung von $n\text{-C}_{60}$. Jedoch das Erscheinen und eine Zunahme mit der Alterung, wenn $n\text{-HATNA-Cl}_6$ in der Solarzelle enthalten ist. Anhand der berechneten Isotopenverteilung des Materials (siehe Abbildung 7.1.5E auf Seite 182) wird jedoch deutlich, dass nur die Signale um $m/z=264, 266, 268$ und 270 erklärt werden können. Ein weiteres Degradationsprodukt, das plausibel begründet und in diesem Spektralbereich zu finden ist, konnte nicht gefunden werden. Da jedoch AlCl_3 nachgewiesen und durch die Detektion von Cl_2O_4 auch die temporäre Anwesenheit ungebundener Chloratome bestätigt wurde, erscheint Al_2Cl_6 als legitime Erklärung der genannten Signale.

Die Bilder E und F in Abbildung 7.1.3 zeigen das Signal von $\text{W}(\text{hpp})_2+\text{O}$, einem oxidiertem Fragment des Dotanden. Die Identifikation ist durch die charakteristische Isotopenverteilung des Wolframatoms (man vergleiche dazu die Verteilung von $\text{W}_2(\text{hpp})_4$ in Abbildung 7.1.5G auf Seite 182) möglich. Bei Alterung der Solarzelle mit $n\text{-HATNA-Cl}_6$ unter geringer Beleuchtung ändert sich die Intensität der Signale fast nicht, jedoch führt die Alterung unter hoher Beleuchtungsintensität zu einem Verschwinden dieser. Ganz anders sieht das bei den Solarzellen mit $n\text{-C}_{60}$ aus. In der ungealterten Referenzzelle sind die Signalstärken vergleichbar zu denen in der Messung der $n\text{-HATNA-Cl}_6$ -Solarzelle. Durch die Alterungsmessung, die bei $n\text{-C}_{60}$ -Solarzellen nur zu minimalen oder keinen Verlusten der Effizienz führt, steigt jedoch die Intensität dieses Fragmentes um etwa einen Faktor vier an. Offensichtlich ist dieses Molekül Produkt der chemischen Degradation der $n\text{-C}_{60}$ -Solarzellen, führt aber nicht oder nur in vernachlässigbarem Maße zu Verlusten in deren Effizienz.

Da sich die Signale des oxidierten Fragmentes von $\text{W}_2(\text{hpp})_4$ für die Bauelemente mit verschiedenen ETM stark ändern, ist es unumgänglich, einen Blick auf die zeitlichen Änderungen der LDI-TOF-MS-Spektren des Dotanden selbst zu werfen. Diese sind in Abbildung 7.1.4A für C_{60} und 7.1.4B für HATNA-Cl_6 als ETM dargestellt. Der Dotand hat eine Masse von $m=920$ u und zeigt durch die beiden Wolframatomme eine ausgeprägtes Isotopenspektrum (vergleiche dazu Abbildung 7.1.5G auf Seite 182). In den LDI-TOF-MS-Spektren liegt das größte Signal bei $m/z=921$. Das heißt, man misst mit der Methode das protonische Addukt $[\text{W}_2(\text{hpp})_4+\text{H}]^+$. Die Intensitäten in den Referenzzellen mit beiden ETM haben nur sehr geringe Stärken. Bei der Messung der gealterten Bauelemente zeigt sich bei C_{60} als ETM, wie schon zuvor bei $[\text{W}(\text{hpp})_2+\text{O}]^+$, eine starke Zunahme des Signales um den Faktor vier bei niedriger Beleuchtungsintensität und etwa den Faktor fünf bei hoher Beleuchtungsintensität während der Alterung. Im Gegensatz dazu erkennt man bei den HATNA-Cl_6 -Solarzellen eine starke Abnahme nach Alterung bei niedriger Intensität und ein komplettes Verschwinden des Signales bei hoher Intensität. Dieses Verhalten, im Vergleich zur ungealterten Referenzzelle mit HATNA-Cl_6 und den untersuchten C_{60} -Zellen, zeigt die

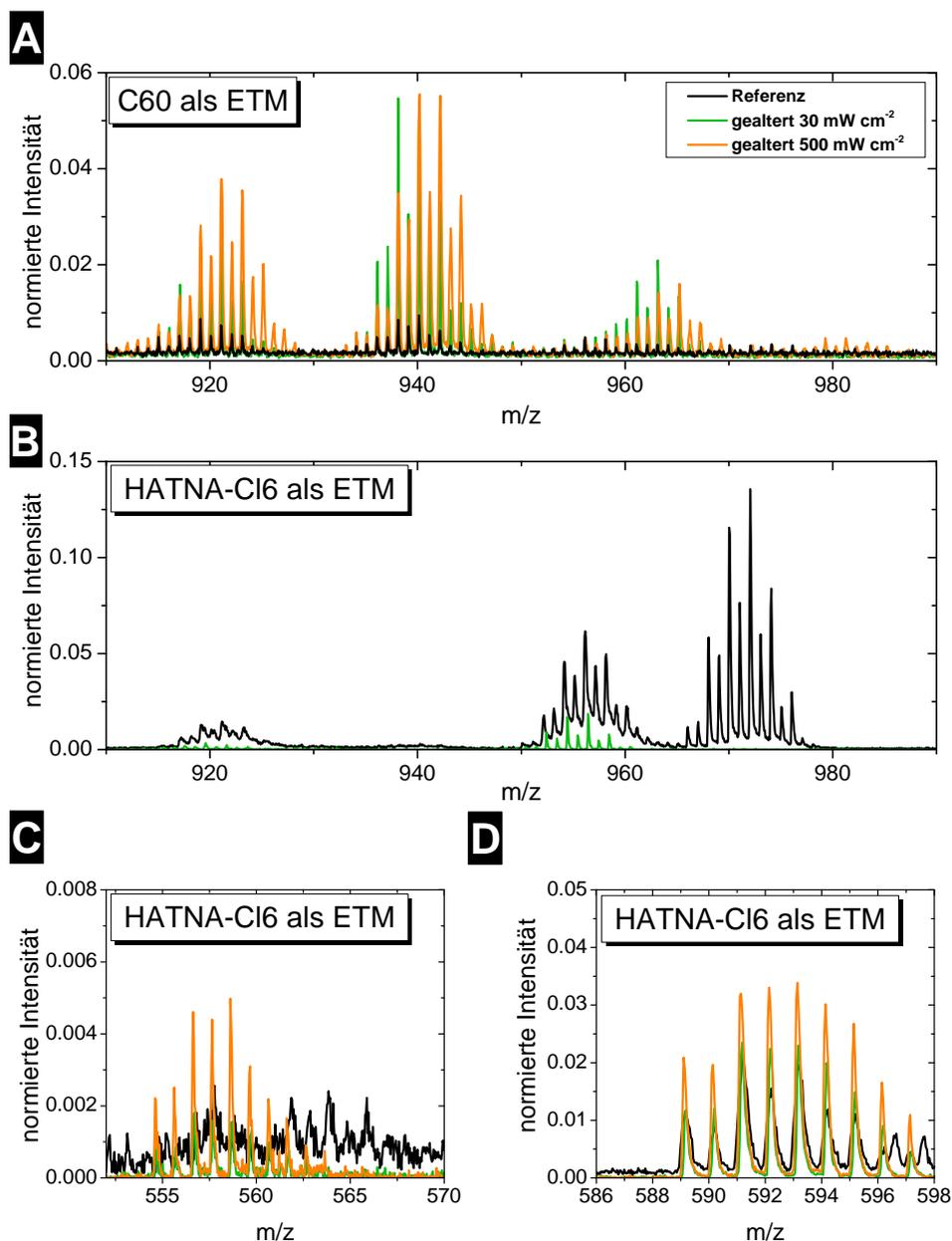


Abbildung 7.1.4: LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter Spektralbereiche für positiv geladene Ionen, gemessen an je drei Solarzellen mit n-C₆₀ beziehungsweise n-HATNA-Cl₆ als Elektronentransportschicht. Verglichen werden jeweils eine ungealterte Referenzzelle (in schwarz), eine bei geringer Beleuchtungsintensität (30 mW cm⁻² LED-Weißlicht, in grün) gealterte und eine bei hoher Intensität gealterte Solarzelle (500 mW cm⁻² LED-Weißlicht, in orange). Die Bilder A und B zeigen vergleichend denselben Spektralbereich, gemessen für Solarzellen mit n-C₆₀ beziehungsweise n-HATNA-Cl₆. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der y-Achse. Die Abbildungen B und C hingegen zeigen lediglich die Messungen der Solarzelle mit HATNA-Cl₆, da die ausgewählten Bereiche die Signale von HATNA-Cl₅ (C) und HATNA-Cl₆ (D) enthalten. Die Zuordnung der Signale zu Molekülen beziehungsweise Degradationsprodukten ist auch für diesen Graph im Text und in Tabelle 7.3 zu finden. Die Legende in Unterabbildung A bezieht sich auch auf alle anderen Unterabbildungen.

Ursache der Degradation bei Verwendung von HATNA-Cl₆. Die Degradation des Dotanden W₂(hpp)₄ kann nur durch Vorhandensein von HATNA-Cl₆ selbst verursacht werden. In Kombination mit den zuvor gezeigten Reaktionsprodukten mit Chlor kann vermutet werden, dass auch hier Chlor von HATNA-Cl₆ an der Reaktion beteiligt ist.

Zur Untersuchung dieser These sind in den Abbildungen 7.1.4A und B die LDI-TOF-MS-Spektren bis m/z=990 abgebildet. Dabei ergeben sich weitere Addukte, ausgehend von W₂(hpp)₄: Für die Solarzellen mit n-C₆₀ als ETM ist um m/z=938 für die Referenz- und die schwach gealterte Solarzelle beziehungsweise um m/z=940 für die stark gealterte Solarzelle ein zusätzliches Addukt erkennbar. Wie schon in Tabelle 7.3 dargestellt, lässt sich das erstgenannte Signal durch die Oxidation des Dotanden und anschließende Formung des protonischen Adduktes während der Laserdesorption/-ionisation erklären. Dieses Signal nimmt demnach, ebenso wie das des Dotanden selbst um m/z=921, mit der Alterung bei 30 mW cm⁻² zu. Jedoch kommt bei Alterung unter verstärkter Beleuchtungsintensität von 500 mW cm⁻² das Signal um m/z=940 dazu, welches durch das Reaktionsprodukt [W₂(hpp)₄+F] erklärt werden kann. Offenbar spielt hier auch die schon zuvor gefundene Fragmentierung des p-Dotanden C₆₀F₃₆ inklusive der Diffusion ungebundener Fluoratome eine Rolle. Jedoch kann auch dieses, sich während der Alterungsmessung bildende Produkt, nicht oder nur in geringem Maße als „Degradationsprodukt“ deklariert werden, da die Effizienz der n-C₆₀-Solarzelle nur minimal sinkt.

Ein zusätzliches Produkt, welches durch Degradation entsteht, aber in seiner Signalstärke nicht direkt mit der Intensität korreliert, findet sich um m/z=961 (ausschlaggebend hier ist das erste der beiden höchsten Maxima). In Tabelle 7.3 ist das zugehörige Degradationsprodukt als [W₂(hpp)₄+X] bezeichnet, da eine eindeutige Identifikation unsicher ist. Auch hier zeigt sich bei der unter einer Intensität von 500 mW cm⁻² gealterten Solarzelle eine Verschiebung der Signale zu einem größerem m/z-Verhältnis von 963. Mathematisch würde der Komplex mit X=AlO passen, was der zuvor geäußerten Vermutung, dass Fluor hier Sauerstoff ersetzt, widerspricht. Eine abschließende Erklärung kann hier leider nicht gegeben werden. Eine Drift des Massenspektrometers kann ausgeschlossen werden, da das Signal des W₂(hpp)₄-Moleküls nicht verschoben ist.

Bei den Solarzellen mit HATNA-Cl₆ in Abbildung 7.1.4B ist mit dem stärksten Signal bei m/z=956 ein vergleichbares Isotopenmuster wie bei W₂(hpp)₄ zu erkennen (vergleiche dazu auch Abbildung 7.1.5H). Aus der Massendifferenz findet man das Addukt [W₂(hpp)₄+Cl+H]. Dieses nimmt ab beziehungsweise verschwindet mit der Degradation ebenso wie der Dotand selbst, wodurch belegt ist, dass die Bildung dieses Komplexes entweder bei der Schichtherstellung geschieht oder Folge der Laserdesorption ist. Die Bildung von [W₂(hpp)₄+Cl] während der Alterung kann damit aber ausgeschlossen werden. In der selben Abbildung zeigt sich ein weiteres Addukt mit nahezu identischem Isotopenmuster um m/z=972, welches die oxidierte Form des gerade besprochenen Komplexes darstellt. Diese kann jedoch ausschließlich in der Referenzzelle detektiert werden, zerfällt also im Verlauf der Alterungsmessung und ist für die Degradationsuntersuchungen daher irrelevant. In geringem Maße kann zudem auch [W₂(hpp)₄+Cl] in der Solarzelle mit n-C₆₀ in Abbildung 7.1.4A nachgewiesen werden, was ein deutliches Zeichen für Kreuzkontamination verschiedener Solarzellen auf einem Leskersubstrat während des Herstellungsprozesses ist.

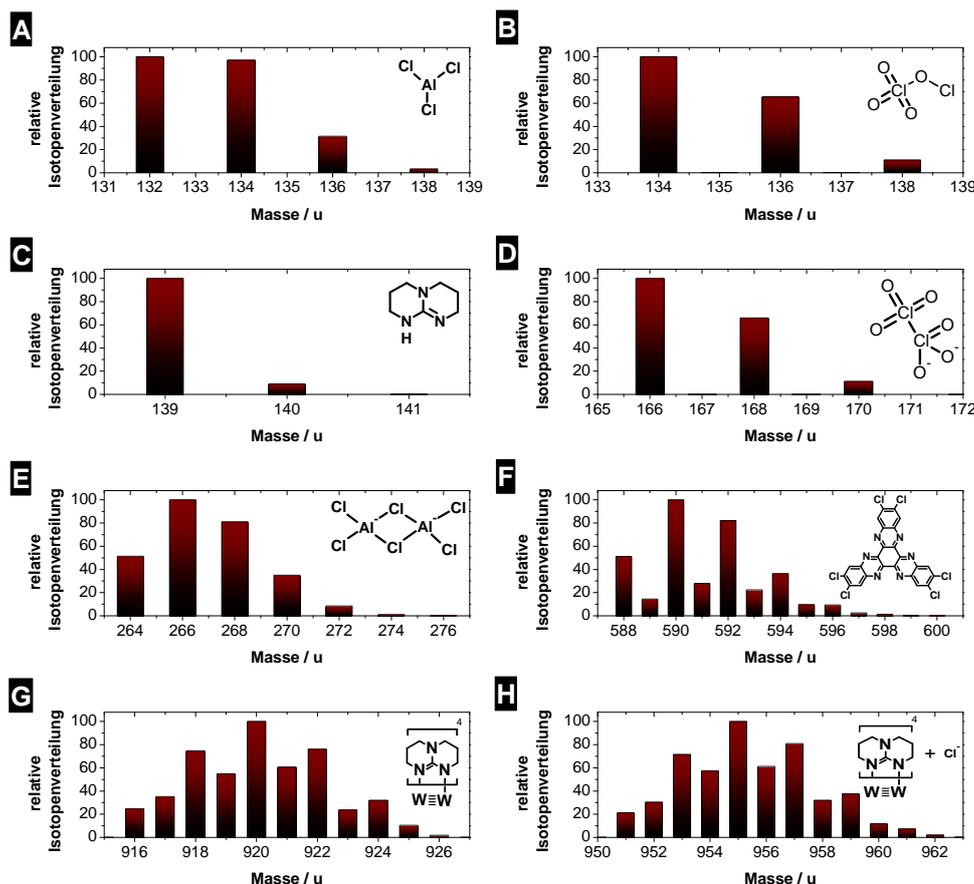


Abbildung 7.1.5: Isotopenverhältnisse ausgewählter Moleküle für die LDI-TOF-MS-Messungen an Solarzellen mit n-HATNA- Cl_6 . Die Strukturformel des Moleküls ist oben rechts in jeder Unterabbildung enthalten. Die einzelnen Moleküle sind: A) $AlCl_3$; B) Cl_2O_4 ; C) hpp; D) Cl_2O_6 ; E) Al_2Cl_6 ; F) HATNA- Cl_6 ; G) $W_2(hpp)_4$ und H) $(W_2(hpp)_4+Cl)$. Die Verteilungen sind auf die Intensität des jeweils höchsten Signals normiert.

Die zuvor beschriebene Reaktion verschiedener Atome und Moleküle mit Chloratomen und die dabei aufgestellte Vermutung der Quelle dieser lässt sich am besten anhand der Abbildungen 7.1.4C und D untersuchen. Letzteres enthält das protonische Addukt von HATNA- Cl_6 bei $m/z=590$ mit einem charakteristischen Isotopenspektrum (vergleiche Abbildung 7.1.5F), hervorgerufen durch die Chloratome. Wie auch schon bei einigen anderen Signalen erkennt man hier eine leichte Zunahme der Signalstärken mit der Alterung. Bild 7.1.4C zeigt hingegen um $m/z=556$ ein Degradationsprodukt, welches sich erst bei den gealterten Solarzellen signifikant vom Rauschen des Hintergrundsignals abhebt. Dieses kann anhand der Isotopenverteilung HATNA- Cl_5 zugeordnet werden. Aus der zeitlichen Zunahme ist nun auch die Quelle der an den Degradationsreaktionen beteiligten Chloratome belegt. Durch die Alterung degradiert HATNA- Cl_6 durch Abspaltung einzelner Chloratome zu HATNA- Cl_5 . Die Chloratome sind es, die durch Reaktionen mit Aluminium, Sauerstoff und vor allem dem n-Dotanden $W_2(hpp)_4$ zur Abnahme der Solarzellenleistung führen. Weitere Abspaltungen von Chloratomen, zum Beispiel zu HATNA- Cl_4 , konnten nicht detektiert werden.

Zusammenfassung

Die LDI-TOF-MS-Messungen der insgesamt sechs Solarzellen ergeben wieder eine Vielfalt von chemischen Produkten und Reaktionen, die während der Alterung der Solarzellen, zum Teil aber auch schon im Herstellungsprozess oder der in Analyse selbst entstehen beziehungsweise ablaufen. Die meisten davon sind nur von geringer Relevanz für die Degradation der Solarzellenleistung. Als wesentliche Reaktionen, die zur Abnahme der photovoltaischen Leistung führen, zählen die Fragmentation von HATNA-Cl₆ und das daraus resultierende Vorhandensein von ungebundenem Chlor, die damit verbundene Degradation des Dotanden W₂(hpp)₄ und die Bildung anorganischer Produkte wie AlCl₃, Cl₂O₄ oder Al₂Cl₆.

Die Tatsache, dass mit der Alterung einige Materialien mehr Intensität im LDI-TOF-MS-Spektrum zeigen, belegt, dass LDI-TOF-MS keine quantitative Methode ist. Die gestiegene Intensität, die keineswegs mit mehr Material korreliert, kann auch nur zum Teil schlüssig durch einen Matrixeffekt erklärt werden. Zwar belegen Hinweise in der Literatur, dass das Vorhandensein einzelner Elemente wie zum Beispiel auch Chlor die Ionisationswahrscheinlichkeit anderer Moleküle erhöht, jedoch sollte in der Solarzelle mit n-C₆₀ nur sehr wenig Chlor präsent sein [197].

7.1.4 Alterung unverkapselter pin-Solarzellen

Nach dem die vorigen Abschnitte der Stabilität und Degradation verkapselter pin-Solarzellen gewidmet waren, soll nun untersucht werden, ob sich Unterschiede ergeben, wenn diese Solarzellen Luft ausgesetzt werden. Besonders in Hinblick auf die dominanten Degradationsmechanismen an der Grenzfläche Organik-Aluminiumelektrode, die im vorigen Kapitel identifiziert wurden, kann das ETM in einer pin-Solarzelle als oberste organische Schicht eine entscheidende Rolle spielen.

Zu diesem Zweck wurden die in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Materialien im identischen Solarzellenaufbau nach Entfernen der Glasverkapselung degradiert. Dafür wurde der Alterungs-Sonnensimulator (siehe Abschnitt 4.4.5) mit einer Intensität von 100 mW cm⁻², einer geregelten Temperatur von etwa 65°C, jedoch ohne Kontrolle der Luftfeuchte, verwendet. Je eine Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI, C₆₀, HATCN, HATNA-Cl₆ und NTCDI wurde parallel gemessen. Aufgrund des gleichen Messzeitraumes sind die klimatischen Bedingungen dieser fünf Solarzellen identisch (siehe dazu Tabelle 7.4). Da die Messung mit C₆₀ als ETM durch Kontaktierungsprobleme vorzeitig abbrach, wurde zeitlich versetzt eine zweite Messung einer identischen Solarzelle (C₆₀ B) durchgeführt. Die Luftfeuchtigkeit wird im Aufbau durch äußere Einflüsse bestimmt, so dass die relative Luftfeuchte dieser Messung im Vergleich zu den anderen mit 5,1% deutlich höher ist. Eine tendenzielle Aussage ist trotzdem möglich. Um die verschiedenen pin-Solarzellen mit den in den vorigen Kapitel ausführlich diskutierten pin-Solarzellen mit undotiertem BPhen zu vergleichen, wird hier zusätzlich eine Messung unter nahezu identischen Bedingungen, die bereits in Abschnitt 6.3 gezeigt wurde, verglichen. Diese hat, da sie parallel nahezu im gleichen Zeitraum durchgeführt wurde, einen nur gering abweichenden Wert der relativen Luftfeuchte. Die Abweichung der Temperatur spielt hier nur eine untergeordnete Rolle (man vergleiche dazu die Diskussion in Abschnitt 5.2.2).

Probe / ETM	T / °C	rH / %	T ₅₀ / h	relative Abnahme FF bei T ₅₀
Bis-HFI-NTCDI	65,5±0,7	2,2±1,3	762	6%
C ₆₀ A	65,5±0,7	2,2±1,3	–	–
C ₆₀ B	63,5±0,8	5,1±1,3	480	16%
HATCN	65,5±0,7	2,2±1,3	650	39%
HATNA-Cl ₆	65,5±0,7	2,2±1,3	56	25%
NTCDA	65,5±0,7	2,2±1,3	111	19%
pii: BPhen	64,1±1,5	2,4±0,6	198	ca. 10%

Tabelle 7.4: Übersicht über die untersuchten ETM und die klimatischen Bedingungen während der Alterung von pin-Solarzellen sowie die gemessene Lebensdauer T₅₀. Als Vergleich wurde die in Abschnitt 6.3 untersuchte pii-Solarzelle mit BPhen hinzugefügt. Die Alterung wurde am Alterungssonnensimulator bei einer Intensität von etwa 100 mW cm⁻² durchgeführt, die Temperatur wurde aktiv gesteuert. Die relative Luftfeuchte (rH) variiert durch jahreszeitliche Schwankungen und die in diesem Aufbau fehlende Steuerungsmöglichkeit. Für die spätere Diskussion ist zusätzlich die relative Abnahme des Füllfaktors jeder Solarzelle zum Zeitpunkt T₅₀ eingefügt.

Die Lebensdauern in Tabelle 7.4 sind aus den Kurven der normierten Effizienz über der Zeit der einzelnen Solarzellen, die in Abbildung 7.1.6 gezeigt sind, ermittelt. Deutlich zeigen sich hier Unterschiede bei der Verwendung verschiedener ETM. So haben die Solarzellen mit HATNA-Cl₆ (T₅₀=56 h) und NTCDA (T₅₀=111 h) die mit Abstand schlechtesten Langzeitstabilitäten. Minimal besser zeigt sich die zum Vergleich mit einbezogene pii-Solarzelle mit 6 nm undotiertem BPhen anstelle der 30 nm dicken, dotierten Elektronentransportschicht. Diese zeigt eine Lebensdauer von knapp 200 h. Deutlich stabiler unter Einfluss von Luft sind die Solarzellen mit dotierten Schichten von C₆₀, HATCN und vor allem Bis-HFI-NTCDI. Letzter hat die größte Lebensdauer dieses Experimentes mit 762 h. Vergleicht man die beiden Bauelemente mit C₆₀, sieht man eine vergleichsweise starke Diskrepanz. Diese lässt sich klar durch die verschiedenen Luftfeuchtwerte während der Messung erklären. Nutzt man die in Abschnitt 5.2.2 eingeführte Peck-Formel, um die Lebensdauer der Solarzelle C₆₀ B auf die Bedingungen von C₆₀ A umzurechnen, so würde man einen Wert T₅₀=1522 h erhalten. Als Abschätzung genügt dieser, sollte aber nur als grober Richtwert dienen, da die Messung der relativen Luftfeuchte im Bereich unter 10% stark fehlerbehaftet ist (siehe dazu Abschnitt 4.4.6).

Im Gegensatz zur Alterung von pii-Solarzellen sieht man bei pin-Solarzellen, dass der Anteil des Füllfaktors an der Abnahme der Effizienz zum Teil deutlich stärker ist. Um diesen Effekt zu quantifizieren, enthält Tabelle 7.4 neben den Werten für T₅₀ zusätzlich prozentuale Werte für die Abnahme des Füllfaktors zum Zeitpunkt T₅₀. Signifikante Unterschiede sind auch hier erkennbar. Den kleinsten Anteil an der Degradation hat der Füllfaktor bei der stabilsten Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI, bei der dieser lediglich um 6% im Vergleich zum auf 1 normierten Startwert abnimmt. Der übrige Anteil der Degradation (die zum Zeitpunkt T₅₀ gerade 50% der Effizienz beträgt) ist damit auf die Abnahme der Kurzschlussstromdichte zurück zu führen. Die Leerlaufspannung hat in dieser und keiner anderen der untersuchten Solarzellen eine signifikante Abnahme gezeigt. Bei BPhen ist die Abnahme der Kurzschlussstromdichte ähnlich groß, auch wenn sie aufgrund der in dieser Messung auftretenden Schwankungen von Intensität und Temperatur nicht exakt bestimmt werden kann. Der wesentliche Anteil der Degradation der Solar-

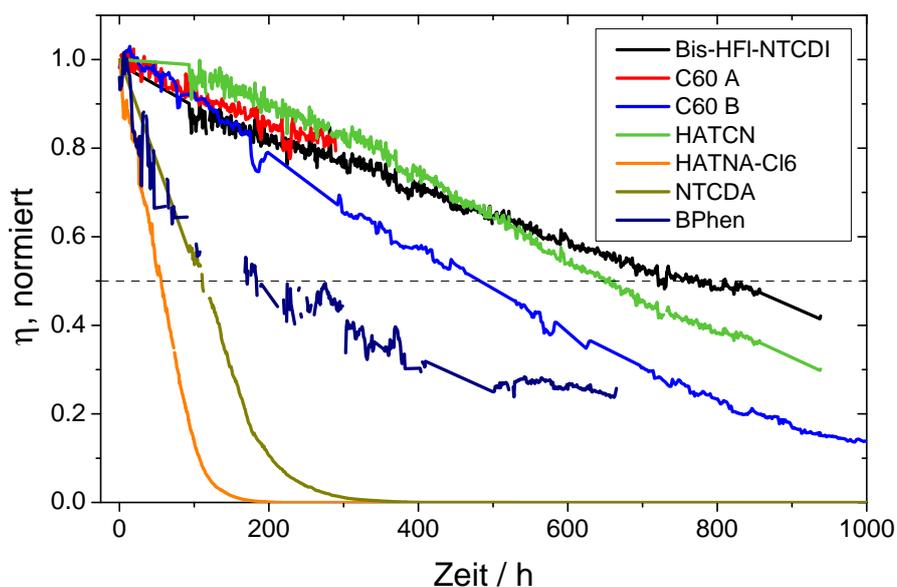


Abbildung 7.1.6: Alterungsverhalten der pin-Solarzellen mit verschiedenen dotierten ETM sowie einer pii-Solarzelle mit BPhen. Alle Bauelemente wurden unverkapselt am Sonnensimulator (ca. 100 mW cm^{-2}) bei etwa 65°C und 2-5% relativer Luftfeuchte degradiert.

zellen mit BPhen und Bis-HFI-NTCDI lässt sich mit der Oxidation und der damit verbundenen Bildung einer Barriere an der Grenzschicht Organik-Aluminium erklären. Bei HATNA-Cl₆ hingegen nimmt der Füllfaktor innerhalb der sehr kurzen Zeit $T_{50}=56 \text{ h}$ relativ um 25% ab und trägt damit etwa die Hälfte der Degradation. Hier kann die chemische Instabilität dieses ETM der Grund sein, der zur Degradation des Dotanden sowie durch die Anwesenheit ungebundener Chloratome zur Bildung weiterer Degradationsprodukte wie AlCl₃ oder Cl₂O₄ führen. Dies wurde im Fall der Degradation mit Verkapselung gezeigt (siehe Abschnitt 7.1.3) und wird offensichtlich durch die Präsenz von Sauerstoff und Wasser verstärkt. Überraschend ist die hohe Abnahme des Füllfaktors bei der Solarzelle mit HATCN. Während der 650 h bis zum Erreichen von T_{50} sinkt dieser relativ zum normierten Startwert um 39% und begründet damit den Hauptteil der Degradation. Dies ist insofern unerwartet, da das Material bei Alterung mit Glas-Verkapselung eine mit C₆₀ und Bis-HFI-NTCDI vergleichbare Stabilität zeigte. Da auch der gleiche Dotand verwendet wurde, zeigt sich hier die Instabilität des Materials bei Kontakt mit Luft. Somit offenbart sich hier ein Beispiel für ein Material, das unter Verkapselung stabil, ohne diese jedoch deutlich schneller degradiert, als es bei vergleichbaren Materialien der Fall ist. Dies unterstreicht auch die Wichtigkeit von Alterungsuntersuchungen unter „realen“ Bedingungen, die den Einfluss von Wasser und Sauerstoff mit einbeziehen.

Somit zeigen sich hier für die verschiedenen Materialien diverse Pfade der Degradation unter Einfluss der Atmosphäre. Das Material Bis-HFI-NTCDI ist hinsichtlich der Alterung in verkapselten oder unverkapselten Solarzellen neben C₆₀ das erfolgversprechendste. Da bei diesen, ebenso wie in den pii-Solarzellen mit BPhen, die Abnahme der Kurzschlussstromdichte dominiert, lohnt sich hier wieder ein Blick auf das

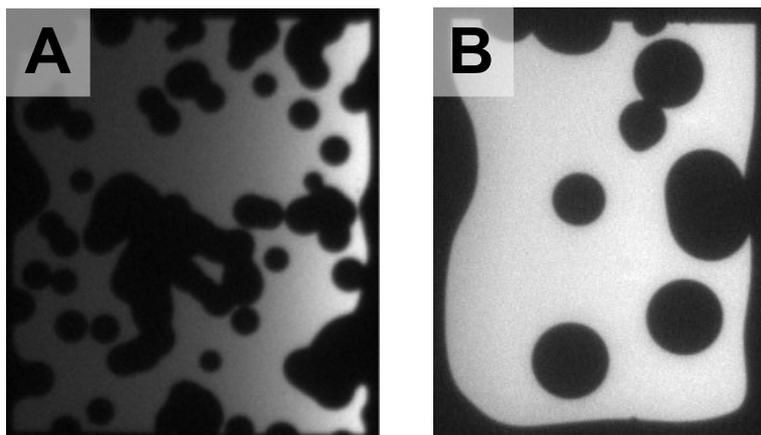


Abbildung 7.1.7: Elektrolumineszenzbilder von degradierten Solarzellen: Unterabbildung A zeigt eine p-i-i-Solarzelle mit BPhen, die zu Zeitpunkt der Messung bis auf etwa 51% des Startwertes der Effizienz degradiert wurde. In Unterabbildung B ist eine p-i-n-Solarzelle mit dotiertem Bis-HFI-NTCDI abgebildet, welches noch 42% der Anfangseffizienz besitzt. Beide Messungen wurden von Roland Rösch (TU Ilmenau) durchgeführt.

EL-Bild der degradierten Solarzelle.⁷ Dafür wurde die Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI direkt nach der Alterung entnommen und zur EL-Messung nach Ilmenau transportiert. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Effizienz der Solarzelle 42% vom Startwert der Alterungsmessung. Für den Transport wurde sie unter Inertatmosphäre dreifach in Folie eingeschweißt, um zusätzliche Degradation zu vermeiden. Das aufgenommene EL-Bild ist in Abbildung 7.1.7B dargestellt. Zum Vergleich mit einer p-i-i-Solarzelle zeigt Bild A die Messung der Probe T40, wie sie bereits in Abschnitt 6.3, Abbildung 6.3.1 zu sehen war. Diese Solarzelle wurde unter identischen Bedingungen degradiert und hatte zum Zeitpunkt der EL-Messung eine Effizienz von etwa 51%, bezogen auf den Startwert der Alterungsmessung.

Deutlich sind im Vergleich beider Bilder Unterschiede feststellbar. So sieht man in der Aufnahme der p-i-i-Solarzelle (A) viele schwarze Flecken, die mit einer hohen Dichte von pinholes assoziiert werden können. Im Gegensatz dazu zeigt die p-i-n-Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI (B) deutlich weniger solcher Flecken, die dafür größere Flächen einnehmen. Auch die Ränder sind bei dieser stärker angegriffen, als es bei der p-i-i-Solarzelle der Fall ist. Die aus den Bildern extrahierten effektiven Flächen, die noch nicht degradiert sind, betragen 52% beziehungsweise 42% der Anfangswerte. Somit entsprechen sie nahezu exakt den relativen Abnahmen in der Kurzschlussstromdichte.

Die Größe der schwarzen Flecken und die stärkere Degradation an den Rändern der Solarzelle erklären sich durch die längere Messzeit der p-i-n-Solarzelle (938 h gegenüber 240 h bei der p-i-i-Solarzelle). Dabei war der Zeitraum, der für die Diffusion von Sauerstoff und vor allem Wasser zur Verfügung stand, fast viermal länger. Für die niedrigere Anzahl sichtbarer Flecken kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Durch die Dotierung der Elektronentransportschicht können Elektronen, die unter bereits oxidierten Schichten generiert wurden, horizontal unter diese in Bereiche transportiert werden, die nicht

⁷Dieses wurde, wie auch die zuvor gemessenen, wieder von Roland Rösch aus der Arbeitsgruppe von Harald Hoppe an der TU Ilmenau aufgenommen.

oxidiert sind. Dort erfolgt eine problemlose Extraktion über die Aluminiumschicht. In diesem Fall wäre aber zu erwarten, dass die Ränder der schwarzen Kreise in Bild 7.1.7B verschmiert wären, da Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus degradierten in nicht-degradierte Bereiche transportiert wurden. Dies kann jedoch im vorliegenden Fall nicht festgestellt werden.

2. Die Aluminiumelektrode hat im Fall von Bis-HFI-NTCDI weniger pinholes. Dies kann direkt mit der Rauigkeit der darunter liegenden organischen Schicht erklärt werden [198]. Dazu würde passen, dass für BPhen allgemein ein hoher Grad an Kristallinität und die damit verbunden Oberflächenrauigkeit bekannt ist. Zudem ist auch NTCDA für seine hohe Kristallinität bekannt, so dass auch die schlechte Stabilität der pin-Solarzelle mit NTCDA durch ein schlechtes Wachstum der Aluminiumschicht und der damit verbundenen hohen Anzahl an Eintrittspfaden für Wasser und Sauerstoff erklärt wäre.

An dieser Stelle kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, welche der beiden aufgezählten Möglichkeiten die Ursache für die bessere Stabilität der Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI, aber auch mit C₆₀ und HATCN, im Vergleich zur pii-Zelle mit BPhen oder einer pin-Solarzelle mit NTCDA ist. Dies soll anhand zweier zusätzlicher Experimente im nächsten Abschnitt untersucht werden.

7.1.5 Erklärung der Stabilität unverkapselter Solarzellen mit dotierten ETM

Die eben aufgezeigten Möglichkeiten sollen nun detaillierter betrachtet werden, um die hohe Stabilität einiger unverkapselter pin-Solarzellen, wie jene mit Bis-HFI-NTCDI, C₆₀ oder auch HATCN als ETM, zu erklären. Um zu prüfen, ob die höhere Querleitfähigkeit durch die dotierte Elektronentransportschicht Ursache der besseren Stabilität von pin-Solarzellen gegenüber einer pii-Solarzelle ist, wird im ersten Abschnitt eine Serie von pin-Solarzelle mit verschiedenen Dotierkonzentrationen hinsichtlich ihrer Stabilität verglichen. Andererseits soll anhand von Calcium-Tests im zweiten Abschnitt gemessen werden, inwiefern die Barriereigenschaften der Aluminium-Deckelektrode verbessert werden können, wenn das Metall auf glattere Schichten aufgedampft wird.

7.1.5.1 Dotierung

Die These, dass dotierte Schichten unter der degradierenden Grenzschicht die Langzeitstabilität der Solarzellen verbessern, lässt sich leicht überprüfen, indem Solarzellen mit verschieden stark dotierten Schichten verglichen werden. Dafür wurden pin-Solarzellen, wie sie in Abbildung 7.1.1 gezeigt waren, mit n-C₆₀ ausgewählt. Die Konzentration des Dotanden W₂(hpp)₄ wurde dabei von 1 wt% bis 15 wt% variiert. Der Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen vor Beginn der Alterungsmessung blieb dabei im Rahmen der Messgenauigkeit; lediglich die Solarzellen mit nur 1 wt% hatten einen leicht reduzierten Füllfaktor von etwa 46%, im Vergleich zu 51-52 % bei allen anderen Solarzellen.

Im Anschluss an die Herstellung und Erstcharakterisierung wurden die Glasverkapselungen der Solarzellen entfernt und der Alterungssonnensimulator zur Untersuchung der Langzeitstabilität genutzt. Die

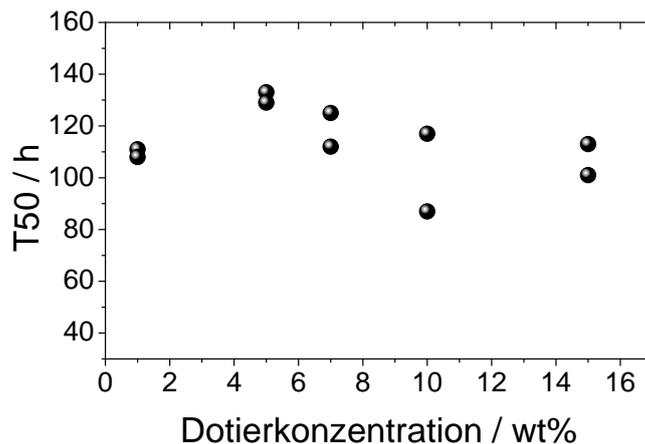


Abbildung 7.1.8: Abhängigkeit der Lebensdauer von pin-Solarzellen von der Dotierkonzentration in der Elektronentransportschicht am Beispiel von C_{60} -Schichten (mit $W_2(hpp)_4$ als Dotand) bei Beleuchtung mit 100 mW cm^{-2} simulierten Sonnenlichtes sowie einer Temperatur $T=(64,2\pm 1,0)^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte $rH=(7,0\pm 1,1)\%$.

Intensität betrug etwa 100 mW cm^{-2} , die Temperatur wurde auf $(64,2\pm 1,0)^\circ\text{C}$ geregelt und die relative Luftfeuchte betrug, durch den Einfluss der Außenwitterung auf die Laborluft, $(7,0\pm 1,1)\%$. Aus den Kurven der Effizienz über die Zeit wurden direkt die Lebensdauern (T_{50}) von je zwei Solarzellen pro Dotierkonzentration ermittelt, welche in Abbildung 7.1.8 dargestellt sind.

Ein systematischer Zusammenhang ist hier nicht erkennbar. Bei linearer Regression der Daten erhält man nahezu eine horizontale Linie, welche den optischen Eindruck unterstreicht. In Anlehnung an die oben formulierte These wäre zu erwarten gewesen, dass die Lebensdauer mit zunehmender Dotierkonzentration steigt, da Elektronen, die sich in der Elektronentransportschicht unter bereits oxidierten Grenzflächen befinden, durch Transport quer zur Extraktionsrichtung unter nicht-oxidierte Grenzflächen transportiert und dort über den Kontakt die Solarzelle verlassen können.

Wie auch schon oben erwähnt wurde, wäre in diesem Fall zu erwarten gewesen, dass die schwarzen Bereiche in der EL-Aufnahme (siehe Abbildung 7.1.7B) an den Rändern weniger scharfe Übergänge zu leuchtenden Bereichen aufwiesen. Da dies und der Einfluss der Dotierkonzentration auf die Lebensdauer der untersuchten pin-Solarzellen experimentell nicht nachweisbar sind, kann die besprochene These als widerlegt gelten.

7.1.5.2 Rauigkeit

Eine weitere Möglichkeit, die höhere Lebensdauer von unverkapselten Solarzellen mit ETM wie C_{60} und Bis-HFI-NTCDI im Vergleich zu pin-Solarzellen mit NTCDa oder des pii-Bauelementes mit BPhen zu erklären, ist der Zusammenhang mit der Rauigkeit. So sind Materialien wie BPhen oder NTCDa für ihre hohe Kristallinität bekannt. Während für NTCDa in der Literatur eine rms-Rauigkeit⁸ von 10,9 nm bei

⁸ „rms“ ist die Abkürzung für „root mean square“, also die englische Bezeichnung des quadratischen Mittelwertes.

ETM	Rauigkeit rms / nm	WVTR / g m ⁻² d ⁻¹
NTCDA	10,9	1,9·10 ⁻³
Bis-HFI-NTCDI	2,4	2,8·10 ⁻³
		3,0·10 ⁻²
		7,9·10 ⁻³
C ₆₀	1,65	9,8·10 ⁻⁴
		7,0·10 ⁻⁴
BPhen	–	3,4·10 ⁻³
		7,9·10 ⁻²
nur Ca	–	1,4·10 ⁻⁴

Tabelle 7.5: Übersicht über die fünf untersuchten Typen von Ca-Tests mit dem Aufbau Ca (60 nm) / C₆₀ (10 nm) / ETM (30 nm) / Al (100 nm). Die Werte der WVTR wurden aus den linearen Regressionen der in Abbildung 7.1.9 farblich markierten Bereiche gewonnen.

einer Schichtdicke von lediglich 22 nm berichtet wird, ist für BPhen kein Wert bekannt [199]. Jedoch wurde für das chemische sehr ähnliche Material BCP beschrieben, dass die Kristallisation unter Einfluss von Wasser beziehungsweise Luftfeuchtigkeit stark zunimmt [25]. Für Materialien wie C₆₀⁹, Bis-HFI-NTCDI, HATCN und auch das chemisch instabile HATNA-Cl₆ liegen die rms-Rauigkeit 50 nm dicker Schichten im Bereich von 1 bis 2 nm [190].

Bereits in Abschnitt 5.2.3 wurde die Eigenschaft der Aluminiumdeckelektrode als Barriere für die Permeation von Sauerstoff und vor allem Wasser diskutiert. Der Einfluss von Unterschichten auf das Wachstum organischer oder anorganischer Schichten ist in der Literatur hinreichend belegt [94, 198, 200]. Denkbar und Grundlage des vermuteten Effektes ist daher die These, dass die Morphologie der obersten organischen Schicht als Substrat für das Aufdampfen des Aluminiumkontaktes Einfluss auf die Defektdichte und damit die Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit dieser hat.

Zur Untersuchung der Vermutung soll die Wasserpermeationsrate (WVTR) mit Hilfe elektrischer Ca-Test untersucht werden. Der genutzte Aufbau ist in der Literatur beschrieben [133]. Mit diesem kann die Barrierewirkung von Aluminiumschichten, die auf verschiedene organische Schichten gedampft wurden, direkt gemessen werden. Dafür wird die folgende Schichtstruktur verwendet: Ca (60 nm) / C₆₀ (10 nm) / ETM (30 nm) / Al (100 nm). Die über dem Ca befindliche C₆₀-Schicht dient als Substrat für die darauffolgende ETM-Schicht, so wie es auch in der organischen Solarzelle der Fall ist. Damit soll verhindert werden, dass sich durch Aufwachsen des ETM direkt auf Ca eine abweichende Morphologie ausbildet. Als ETM werden die als rau angenommenen Materialien NTCDA und BPhen sowie die sehr glatt aufwachsenden Materialien C₆₀ und Bis-HFI-NTCDI genutzt. Zum Vergleich wird ein Ca-Test mit 10 nm C₆₀, jedoch ohne zusätzliches ETM unter der Aluminiumschicht mit vermessen. Alle Messungen wurden parallel bei einer mittleren Temperatur T=(43,3±0,3)°C und einer Luftfeuchte rH=(15,5±2,7)% durchgeführt. Tabelle 7.5 gibt eine Übersicht der untersuchten Proben und enthält auch, sofern verfügbar, am IAPP ermittelte Daten für die Rauigkeit der Materialien.

⁹Ein Wert von (1,65±0,19) nm wurde für 25 nm und 50 nm dicke Schichten auf Glas von Chris Elschner mit XRR am IAPP gemessen.

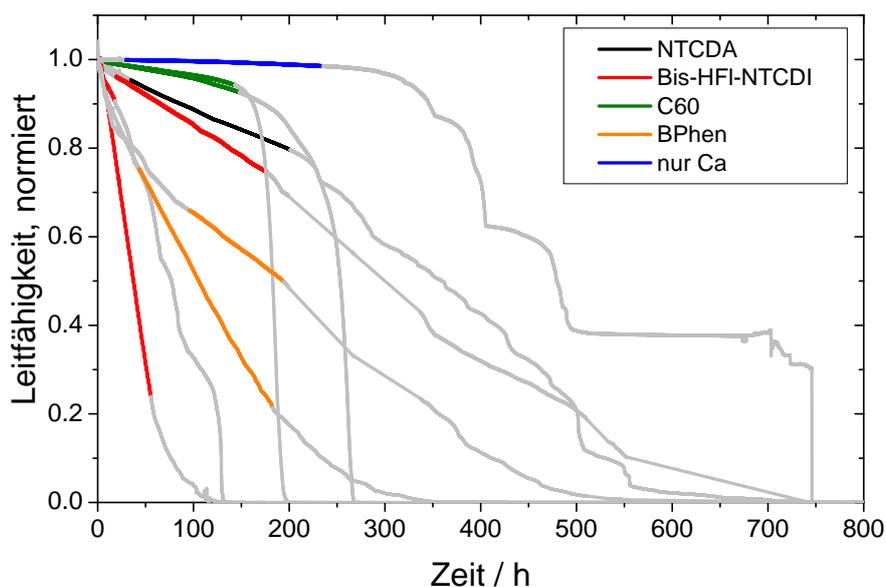


Abbildung 7.1.9: Normierte Leitfähigkeiten als Funktion der Zeit für verschiedene Ca-Test-Proben mit dem Aufbau Ca (60 nm) / C₆₀ (10 nm) / ETM (30 nm) / Al (100 nm). Die Messungen wurden ohne zusätzliche Verkapselung bei $T=(43,3\pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ und $rH=(15,5\pm 2,7)\%$ durchgeführt. Die farbigen Bereiche jeder Kurve geben einerseits die Art des verwendeten ETM, andererseits den Bereich der linearen Anpassung für die Ermittlung der WVTR an.

Die Alterungskurven in Abbildung 7.1.9 beinhalten die auf den Startwert normierten Leitfähigkeiten der Ca-Test-Proben. Aus diesen wurde mithilfe des Anstiegs der linearen Regression eines typischen Bereiches die WVTR berechnet [133]. Dafür sind die farbigen Bereiche jeder Kurve gewählt worden. Die nicht betrachteten Bereiche sind grau dargestellt.

Jedoch zeigt, mit zwei Ausnahmen, keine der Proben jenes Verhalten, wie es typisch ist und bei homogener Degradation der Ca-Schicht zu erwarten wäre. Diese Ausnahmen sind die zwei grün markierten Kurven der Ca-Test auf C₆₀. Die Ursache für den großen Unterschied zwischen jenen und dem Rest der Proben ist unklar. Bis-HFI-NTCDI sollte eine ähnliche Morphologie aufweisen und daher auch vergleichbare Ca-Tests liefern. Jedoch zeigen sich bei diesen, und auch bei den deutlich rauer erwarteten Proben mit BPhen und NTCDA, untypische Kurvenverläufe. Wasserpermeationsraten wurden zwar berechnet (siehe Tabelle 7.5), sind jedoch aufgrund der Kurvenverläufe wenig glaubwürdig. Einerseits ist die Wahl des Bereiches für die lineare Anpassung und damit die Berechnung der WVTR willkürlich, andererseits zeigen die Kurven mehrere Stufen, die nicht mit der Theorie zur Berechnung der WVTR aus der Veränderung der Leitfähigkeit von Ca-Schichten durch flächige Degradation übereinstimmen. Die in Abbildung 7.1.9 farblich markierten Bereiche für die Ermittlung der WVTR sind für alle Kurven in der Anfangszeit der Messung vorgenommen, bevor unerwartete Kurvenverläufe einsetzen. Die in der Literatur verwendete „Lag-time“, also eine Zeit, in der keine oder nur eine geringe Degradation der Ca-Schicht stattfindet, weil zuvor Sauerstoff und Wasser bis zur Sättigung in der Verkapselung eingelagert wird, kann hier nicht erwartet werden [176, 201]. So ergibt sich auch, dass die WVTR der Probe ohne

30 nm ETM die beste WVTR zeigt, da die daraus resultierende, geringere Höhe der Probe unter der als Barriere wirkenden Aluminiumschicht eine geringere Angriffsfläche für Diffusion von den Seiten her bietet.

Eine Wiederholung dieses Experimentes zur Verifizierung der Theorie wäre sinnvoll, kann aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Zudem wäre in Betracht zu ziehen, den Ca-Test anstelle der elektrischen Charakterisierung optisch durchzuführen [133]. Dieser ist weniger sensitiv auf inhomogene Degradation, wie sie bei raueren Materialien zu erwarten ist. Auch eine Überprüfung der Oberflächentopographie, zum Beispiel mit AFM, wäre an dieser Stelle sinnvoll.

7.1.6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zum Vergleich verschiedener Materialien in der dotierten Elektronentransportschicht von pin-Solarzellen haben ergeben, dass die Wahl des Materials erheblichen Einfluss auf die Langzeitstabilität des Bauelements haben kann. So hat sich ergeben, dass HATNA-Cl₆ chemisch instabil ist, was sich in einer starken Degradation selbst bei Alterung mit Verkapselung zeigte. Die Instabilität konnte in LDI-TOF-MS durch das Auftreten von Degradationsprodukten mit Chloratomen sowie in einer direkten Degradation des Dotanden W₂(hpp)₄ nachgewiesen werden. In der Vergleichsprobe mit C₆₀ als ETM ließ sich keine Abnahme der Intensität des Dotandensignals erkennen. Ein Zusammenhang zwischen der Instabilität von HATNA-Cl₆ und der Degradation von W₂(hpp)₄, vermutlich ebenfalls in Verbindung mit reaktiven Chloratomen, kann damit hergestellt werden. Materialien wie C₆₀, Bis-HFI-NTCDI und HATCN sind bei Alterung mit Verkapselung ähnlich stabil. Eine signifikante Degradation innerhalb des Messzeitraumes von fast 2000 h konnte unter den verwendeten Bedingungen und selbst bei verstärkter Intensität (500 mW cm⁻²) nicht festgestellt werden.

Große Unterschiede zeigten sich auch bei Alterung ohne Verkapselung. Die Degradation war auch hier bei HATNA-Cl₆ am stärksten und resultierte in einer Lebensdauer T₅₀=56 h, jedoch zeigte auch die Solarzelle mit NTCDA (T₅₀=111 h) eine schlechte Stabilität. Wenig besser war die zum Vergleich herangezogene pii-Solarzelle mit BPhen mit T₅₀=198 h. Eine erhöhte Stabilität wiesen in diesem Experiment die Solarzellen mit n-C₆₀, n-HATCN und vor allem mit n-Bis-HFI-NTCDI auf, wobei letztere mit T₅₀=762 h die stabilste war.

Die Vermutung, die erhöhte Querleitfähigkeit einer dotierten Elektronentransportschicht trägt zur Verlängerung der Lebensdauer bei, konnte im Experiment widerlegt werden. Die Ursache für die schlechte Stabilität, vor allem der Solarzellen mit BPhen und NTCDA, liegt höchst wahrscheinlich an der Barrierewirkung des Aluminiumdeckkontaktes, die durch Aufwachsen auf ein raues organisches Material signifikant verschlechtert wird. So erkennt man im EL-Bild der Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI deutlich weniger Degradation um pinholes, als im Bild einer vergleichbar gealterten pii-Solarzelle mit BPhen (siehe Abbildung 7.1.7). Zwar zeigt die Untersuchung der Ca-Test-Proben keine signifikante Tendenz zu einer besseren WVTR der Aluminiumschicht bei glatteren ETM, jedoch war diese Messung stark fehlerbehaftet und damit nicht aussagekräftig. Die gemessenen Kurven sowie die optische Inspektion der Proben nach der Alterung lieferten Anzeichen inhomogener Degradation, bei welcher der elektrische

Ca-Test in der Regel keine genauen Ergebnisse ausgibt. Aufgrund des Ausschlusses der anderen Möglichkeit für die Erklärung der verbesserten Lebensdauer bei tendenziell glatter aufwachsenden Materialien und der bereits in Abschnitt 5.2.3 dargestellten Wichtigkeit der WVTR der Deckelektrode, erscheint die Erklärung durch die Morphologie und die damit zusammenhängende Anzahl an Defekten in dieser Barriere weiterhin als schlüssig. Ein experimenteller Beweis hierfür kann aber im Rahmen dieser Arbeit nicht geliefert werden.

7.2 Invertierte Struktur: pin vs. nip

Die invertierte Solarzelle ist eine zuerst für Polymersolarzellen eingeführte Variation der konventionellen Struktur, bei der die Reihenfolge der organischen Schichten vertauscht ist, so dass die Extraktion der Elektronen über den unteren und die Extraktion der Elektronen über den Deckkontakt geschieht [202]. Je nach verwendeten Materialien kann sich dies positiv auf die Effizienz oder Prozessierbarkeit auswirken und die Materialauswahl erweitern.

In der Literatur finden sich für Polymersolarzellen zudem einige Beispiele, in denen invertierte Solarzellen im Vergleich zu Bauelementen der klassischen Struktur bessere Langzeitstabilitäten an Luft aufweisen [116, 203, 204]. Diese Verbesserung wird der Verwendung von Metallen mit besserer Luftstabilität aufgrund einer höheren Austrittsarbeit zugeschrieben. In der Regel werden edlere Metalle wie zum Beispiel Gold in invertierten Bauelementen verwendet, um die Energieniveaus des Deckkontaktes an jene der oberen organischen Materialien anzupassen. Auch für Solarzellen mit kleinen Molekülen wurden erste Beispiele gezeigt, ohne jedoch zu einer schlüssigen Aussage hinsichtlich der Luftstabilität zu gelangen [108].

Bauelement	Erstcharakterisierung				T / °C	rH / %	Alterung T ₅₀ / h
	V _{OC} / V	J _{SC} / mA cm ⁻²	FF / %	η / %			
nip	0,54	8,2	56,4	2,5	65,7±2,7	2,8±0,6	180
pin	0,54	7,2	57,9	2,3	65,5±0,7	2,2±1,3	762

Tabelle 7.6: Vergleich der Erstcharakterisierung der im Text besprochenen nip- und pin-Solarzellen sowie der Lebensdauer ohne Verkapselung unter simuliertem AM1.5G bei 100 mW cm⁻². Die Erstcharakterisierung wurde ebenfalls bei 100 mW cm⁻² durchgeführt. Jedoch wurde für verschiedene MM-Faktoren angenommen: die nip-Solarzelle 0,75, für die pin-Solarzelle 0,80. Bei Korrektur der Intensität für die pin-Solarzelle beträgt J_{SC} 8,4 mA cm⁻², die Effizienz wäre dann mit 2,5 % nahezu identisch mit der Effizienz der nip-Solarzelle.

Um die nip-Solarzelle mit einem pin-Bauelement zu vergleichen, wird die mit den selben Materialien ausgestattete Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI aus Abschnitt 7.1 verwendet.¹⁰ Aus diesem Grund wird vorerst auch darauf verzichtet, die Deckelektrode aus Aluminium durch Silber oder Gold zu ersetzen. Im

¹⁰Noch besser vergleichbar wäre die Solarzelle mit n-C₆₀, jedoch lief bei einer der dort gezeigten die Messung nicht lang genug. Die andere wurde bei abweichenden Bedingungen, vor allem einer anderen Luftfeuchte, durchgeführt. Daher ist hier die Solarzelle mit Bis-HFI-NTCDI die beste verfügbare Wahl.

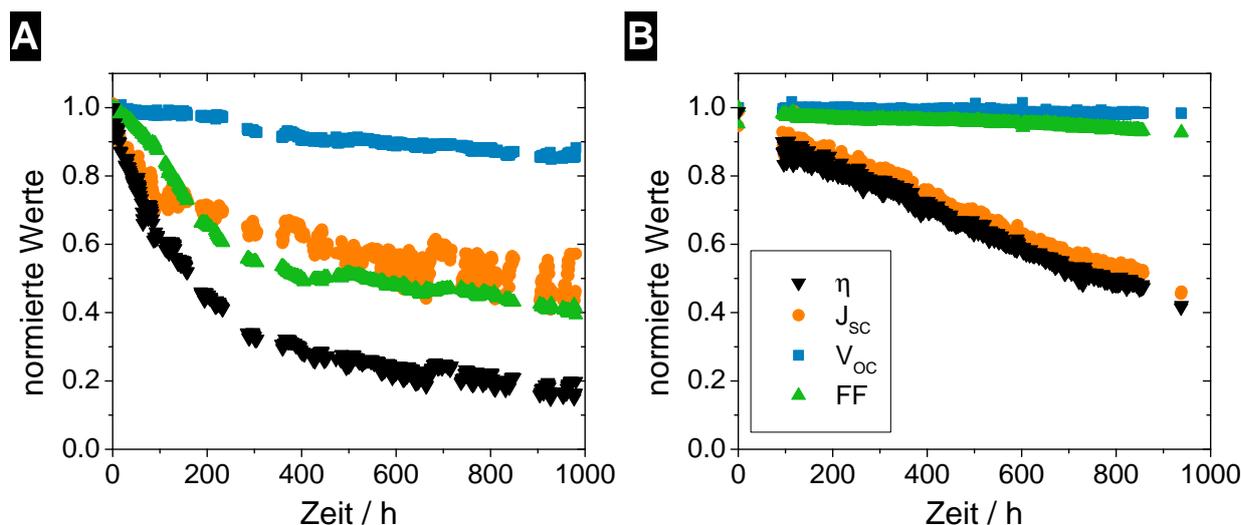


Abbildung 7.2.1: Vergleich der Alterung einer nip-Solarzelle (Unterabbildung A) mit einer pin-Solarzelle (B). Die Alterung wurde unter simuliertem Sonnenlicht mit etwa 100 mW cm^{-2} durchgeführt, die Temperatur betrug 65°C und die relative Luftfeuchte lag bei 2,8% für die nip-Solarzelle und etwa 2,2% für die pin-Solarzelle. Die Legende in Bild B bezieht sich ebenso auf Bild A.

Fokus soll hier vorerst die Inversion der organischen Schichten und der mögliche Effekt auf die Langzeitstabilität stehen. Verschiedene Materialien in der Deckelektrode werden in Abschnitt 7.3 auf der nächsten Seite untersucht.

Die nip-Solarzelle hat die folgende Struktur: ITO / $\text{C}_{60}:\text{W}_2(\text{hpp})_4$ (30 nm, 2 wt%) / C_{60} (30 nm) / $\text{ZnPc}:\text{C}_{60}$ (30 nm, 1:1) / $\text{BF-DPB}:\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (30 nm, 10 wt%) / $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (1 nm) / Al (100 nm). Die Daten der Erstcharakterisierung beider untersuchter Solarzellen gibt Tabelle 7.6 an. Zu beachten ist, dass durch Nutzung unterschiedlicher MM-Faktoren nicht absolut vergleichbare Intensitäten eingestellt wurden. Bei Korrektur von J_{SC} und der Effizienz der pin-Solarzelle auf den selben MM-Faktor, wie er für die nip-Solarzelle verwendet wurde, sind beide Bauelemente nahezu identisch.

Auch die Alterungsbedingungen sind, obwohl die Messungen zu verschiedenen Zeiträumen durchgeführt wurden, nahezu gleich. Die Intensität des verwendeten Sonnensimulators betrug in beiden Fällen 100 mW cm^{-2} , die Temperatur schwankte um $65,7^\circ\text{C}$ beziehungsweise $65,5^\circ\text{C}$. Die relative Luftfeuchte war bei der nip-Solarzelle minimal höher.

Die Alterung beider Bauelemente zeigt Abbildung 7.2.1. Abgebildet sind jeweils die normierten zeitlichen Verläufe der Effizienz η , der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Leerlaufspannung V_{OC} und des Füllfaktors FF. Dabei sind deutliche Unterschiede im Alterungsverhalten ersichtlich: Während für die pin-Solarzelle, wie zuvor schon ausführlich diskutiert, lediglich die Kurzschlussstromdichte degradiert, sind es im Fall des nip-Bauelemente sowohl der Füllfaktor als auch J_{SC} , die in etwa gleichem Maße zu Verlusten der Effizienz führen. Auch die Leerlaufspannung trägt über den Messzeitraum von etwa 1000 h zur Degradation bei. Die Werte von FF und J_{SC} erfahren zu Beginn rapide Abnahmen, an welche sich jeweils ein verlangsamer Prozess anschließt. Aus dem Verhalten des Füllfaktors, der absolut auf einen

Wert von etwa 22% sinkt, lässt sich auf die Ausbildung eines S-Knickes schließen, der sich bei Inspektion der Strom-Spannungs-Kennlinien im vierten Quadranten findet. Die Abnahme der Kurzschlussstromdichte scheint unabhängig davon stattzufinden, so dass diese, ähnlich wie bei p-i-i- oder p-i-n-Solarzellen, durch die Oxidation der Grenzfläche Organik-Aluminium hervorgerufen werden kann. Die Ursache der Degradation des Füllfaktors kann hier nicht geklärt werden. Möglicherweise ist die Luftstabilität der obersten organischen Schicht, die sich hier aus BF-DPB und dem p-Dotanden $C_{60}F_{36}$ zusammensetzt, die begrenzende Größe. Beide Materialien liegen hinsichtlich ihrer Energieniveaus (man vergleiche dazu Abschnitt 3.2.1) in Bereichen, in denen sie gegenüber Oxidationen beziehungsweise Reduktionen in Verbindung mit Atmosphärgasen anfällig sind. So kann zum Beispiel BF-DPB durch Wasser und Sauerstoff oxidiert und $C_{60}F_{36}$ als sehr starker Akzeptor durch Wasser und Sauerstoff reduziert werden.

Somit zeigt die nip-Solarzelle eine vergleichsweise geringe Lebensdauer T_{50} von 180 h, während die pin-Solarzelle mit 762 h etwa viermal größer ist. Eine schnelle Degradation der Kurzschlussstromdichte sowie zusätzliche Verluste im Füllfaktor spielen hier die wesentliche Rolle. Hinweise aus der Literatur, die automatisch eine höhere Luftstabilität invertierter Solarzellen implizieren, können für die untersuchten Bauelemente damit nicht bestätigt werden.

7.3 Variation des Deckkontaktes

Bereits im vorigen Abschnitt wurden Arbeiten anderer Arbeitsgruppen erwähnt, die eine Verbesserung der Lebensdauer von organischen Solarzellen an Luft durch die Verwendung von Metallen mit größeren Austrittsarbeiten erklärten. Dies wurde mehrfach beim Invertieren der Solarzellenstruktur und dem dadurch notwendigen Tausch des Elektrodenmaterials zum Anpassen der Energieniveaus beobachtet [116, 203, 204]. Auch die Arbeit von Reese *et al.* zeigt eine breite Streuung von Lebensdauern der untersuchten Bauelemente bei Verwendung unterschiedlicher Elektrodenmaterialien [205].

Eine frühere Arbeit am IAPP ergab, dass die Wahl des Materials in der Deckelektrode bei Alterung verkapselter Solarzellen keine Rolle für die Lebensdauer der Bauelemente spielt [164]. Hier soll nun untersucht werden, inwiefern das Material der obersten Schicht in der unverkapselten organischen Solarzelle Einfluss auf die Stabilität hat. Bereits früher, in Abschnitt 5.2.3, wurde gezeigt, dass die Barriere der Deckelektrode essentiell für die Lebensdauer ist.

Auf Basis der genannten Hinweise aus der Literatur soll auch hier an nip-Solarzellen eine Variation des Deckelektrodenmaterials untersucht werden. Es werden neben Aluminium auch Gold und Silber verwendet. Während die Austrittsarbeit von Silber (4,26 eV) nahezu identisch zu der von Aluminium (4,28 eV) ist, hat Gold (5,1 eV) einen deutlich größeren Wert und ist damit auch chemisch stabiler [206]. In Bezug auf diese Energieniveaus und die Überlegungen in Abschnitt 3.2.1 ist daher zu erwarten, dass Solarzellen mit Silber ähnlich stabil wie solche mit Aluminium sind, während bei Verwendung von Gold eine höhere Stabilität zu erwarten ist. Dabei wird jedoch nicht in Betracht gezogen, wie sich die Wahl des Materials auf das Schichtwachstum der Elektrode auswirkt, die die Defektdichte und damit die

Barrierewirkung gegenüber Wasser und Sauerstoff bestimmt. Auch dieser Einfluss soll hier untersucht werden.

Dafür wurden mehrere nip-Bauelemente mit dem selben Aufbau organischer Schichten wie im vorigen Abschnitt hergestellt. Als Deckelektrode wurden dann entweder Silber (100 nm), Gold (40 nm) oder Aluminium (100 nm) eingesetzt. Im Rahmen einer Verkapselungsserie mit verschiedenen, auch schon in Abschnitt 5.2.3 verwendeten Verkapselungen wurde je ein Bauelement pro Elektrode und Verkapselung hergestellt. Zur Auswertung sollen hier lediglich die Solarzellen mit der Verkapselung „PET triple“ genutzt werden. Diese sind ein repräsentatives Beispiel der Serie und die WVTR ist klein genug, um den Einfluss der Atmosphäre in messtechnisch sinnvollen Zeiten zu beobachten. Die verwendete Verkapselungsfolie ist eine 125 µm dicke PET-Folie Melinex ST 504, die mit 100 nm ZTO, einer 500 nm dicken $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ Plasma-Polymer Zwischenschicht und erneut 100 nm ZTO beschichtet wurde [174]. Für diese Folie wurde eine WVTR von $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ für $T=45^\circ\text{C}$ und $\text{rH}=5,5\%$ gemessen.

Zur Alterung wurde der Alterungssonnensimulator verwendet, bei dem im Messzeitraum eine Temperatur $T=(64,9\pm 1,0)^\circ\text{C}$ und eine relative Luftfeuchte $\text{rH}=(5,4\pm 2,0)\%$ herrschte. Bei Annahme einer Arrhenius'schen Temperaturabhängigkeit der WVTR der Barrierefolie mit einer Aktivierungsenergie¹¹ $E_A=3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und unter Vernachlässigung der minimalen Abweichung der Luftfeuchte ergibt sich für die Wasserpermeationsrate unter den hier verwendeten Alterungsbedingungen eine $\text{WVTR}=4,0 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Die im Folgenden gezeigte Alterung ist aufgrund der Verkapselung und der Bedingungen nicht mit früher gezeigten Messungen vergleichbar. Die Gegenüberstellung der drei gezeigten Proben untereinander ist jedoch möglich.

Die Alterung der drei Solarzellen mit verschiedenen Elektrodenmetallen zeigt Abbildung 7.3.1. Die Kurven für die jeweilige Solarzelle mit Gold, Silber und Aluminium sind mit schwarz, blau beziehungsweise grün markiert. Unterabbildung A stellt die normierte Effizienz als Funktion der Zeit dar. Hier zeigt sich schon, dass die Lebensdauer weder durch Einsatz von Silber ($T_{50}=159 \text{ h}$), noch durch die Verwendung von Gold ($T_{50}=61 \text{ h}$) verbessert wird, wenn man die Aluminiumelektrode ($T_{50}=213 \text{ h}$) als Vergleich nimmt. Interessant ist es bei diesen Proben, auf die Ursachen der Effizienzabnahme zu schauen. Dafür sind zusätzlich die Verläufe der Kurzschlussstromdichte (Unterabbildung B), der Leerlaufspannung (C) und des Füllfaktors (D) abgebildet. Wie vielfach zuvor gezeigt, ist auch hier die Abnahme der Effizienz bei Verwendung der Aluminiumelektrode bedingt durch Verluste im Kurzschlussstrom. Dieses Phänomen wurde im vorigen Kapitel ausführlich untersucht und kann einer Reduktion der effektiven Fläche durch Oxidation an der Organik-Aluminium-Grenzfläche zugeschrieben werden. Etwas überraschend ist festzustellen, dass die Abnahme des Kurzschlussstromes bei Verwendung von Gold noch schneller als bei Aluminium stattfindet. Bei Silber hingegen ist eine signifikant langsamere Degradation in J_{SC} erkennbar, so dass es mehr als 2500 h benötigt, um auf 50% des Startwertes zu degradieren. Dies ist um den Faktor 10 länger als eine vergleichbare Abnahme bei Verwendung von Aluminium. Diese vermeintliche Verbesserung der Stabilität bei Nutzung von Silber in der Deckelektrode wird durch Abnahmen in der Leerlaufspannung und dem Füllfaktor, die bei Solarzellen mit Aluminium nicht auftreten, deutlich

¹¹Dieser Wert wurde von John Fahlteich am FEP Dresden gemessen.

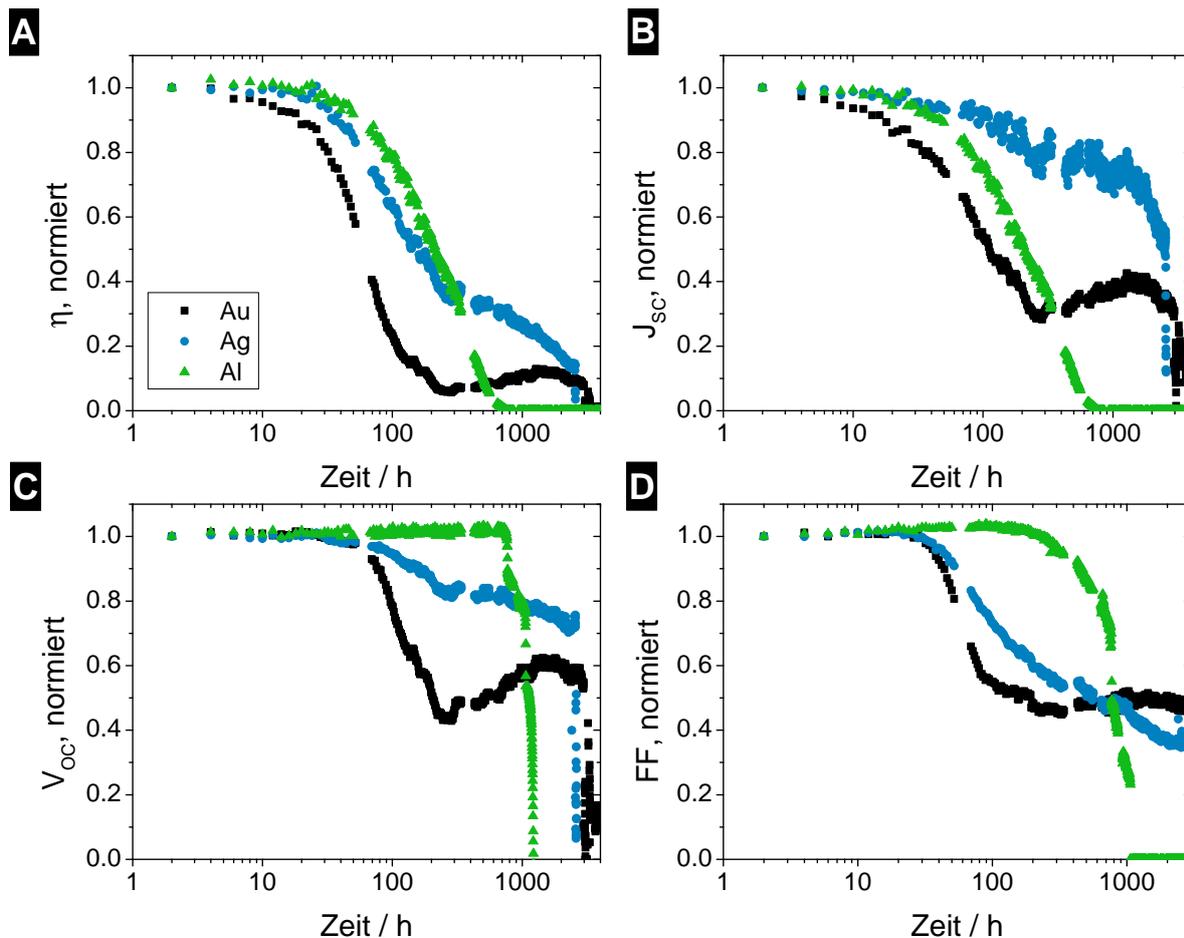


Abbildung 7.3.1: Übersicht über die Alterung von Effizienz (A), Kurzschlussstromdichte (B), Leerlaufspannung (C) und Füllfaktor (D) für nip-Solarzellen mit verschiedenen Metallen als Deckelektrode. Die Alterung wurde unter Simulation von AM1.5G bei etwa 100 mW cm^{-2} , einer gezielten Temperatur von $64,9^\circ\text{C}$ und einer mittleren relativen Luftfeuchte von $5,4\%$ durchgeführt. Die Solarzelle sind dabei mit der Verkapselung „PET triple“ verkapselt, die unter den angegebenen Bedingungen eine $\text{WVTR}=4,0 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ hat. Als Elektroden wurden dabei Gold (40 nm), Silber (100 nm) und Aluminium (100 nm) verglichen.

überkompensiert. Beide Werte zeigen etwa 100 h nach Beginn der Alterung erste deutliche Zeichen der Abnahmen und verlieren bis zum finalen Zusammenbruch der Solarzellen etwa 30% (V_{OC}) beziehungsweise 65% (FF) des jeweiligen Startwertes. Die Ursache für die insgesamt schlechtere Langzeitstabilität der Silberelektrode gegenüber der Verwendung von Aluminium ist in diesen beiden Faktoren zu suchen. Auch bei der Solarzelle mit der Goldelektrode tragen beide Faktoren neben der Kurzschlussstromdichte zur Degradation bei, die Degradation der Leerlaufspannung setzt hier aber erst nach Erreichen von T_{50} bei etwa 61 h ein, während der Füllfaktor im etwa gleichem Maße wie J_{SC} die Degradation bestimmt.

Die Ursache für die schlechtere Langzeitstabilität kann mit Arbeiten der Gruppe um Franz Faupel erklärt werden, die bereits vor einigen Jahren veröffentlicht wurden [207–211]. Diese berichten, dass Metalatome wie Gold, Silber oder Kupfer beim Herstellungsprozess und auch anschließend in organische Schichten hinein diffundieren. Etwas widersprüchlich ist die von Dürr *et al.* veröffentlichte Arbeit, die

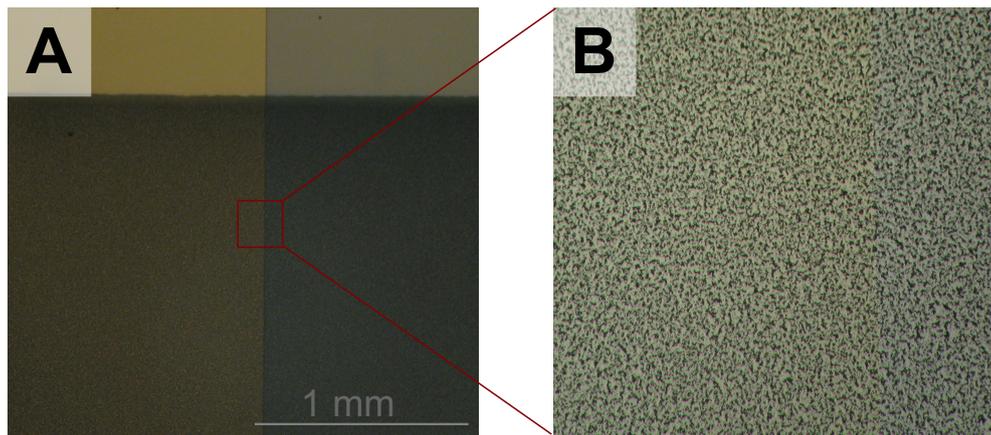


Abbildung 7.3.2: Mikroskopbilder in verschiedenen Vergrößerungen einer gealterten Solarzelle mit Silber als Deckkontaktmaterial. Deutlich erkennt man eine Agglomeration des Silber, die vor der Alterung (nicht abgebildet) nicht erkennbar ist. Für Bild B kann keine genaue Größenskalisierung angegeben, die Vergrößerung ist in Vergleich zu Bild A etwa um den Faktor 8 größer.

die Stabilität von Gold- und Silberschichten bis zu Temperaturen von 100°C auf DIP-Schichten zeigt [212]. Eine nachträgliche Diffusion selbst bei den höchsten untersuchten Temperaturen konnte nicht gefunden werden. Diese Arbeit behandelt jedoch kristalline Schichten. Dies ist in der Regel bei organischen Solarzellen und so auch im hier behandelten Fall nicht zutreffend. Interessant ist auch die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Gold und Silber. Willecke und Faupel konnten typisches Arrhenius'sches Verhalten nachweisen und die Aktivierungsenergien zu 1,02 eV für Silber und 1,13 eV für Gold bestimmen [211]. Alle genannten Studien wurden an Metallschichten auf einzelnen organischen Schichten, nicht aber an kompletten Bauelementen, die zudem noch elektrisch betrieben werden, durchgeführt. Soweit bekannt, existieren dazu noch keine veröffentlichten Untersuchungen. Durch den Aufbau eines kompletten Bauelementes inklusive eines Gradienten im elektrochemischen Potential wird eine zusätzliche treibende Kraft für die Diffusion von Ionen erzeugt, die zu abweichendem Verhalten im Vergleich zu organischen Einzelschichten führen kann.

Trotz unvollständiger Untersuchung in Experiment und Literatur ist die Diffusion von Gold- und Silberatomen eine plausible Erklärung für die schlechtere Stabilität der hier gezeigten Solarzellen im Vergleich zur Verwendung der Aluminiumelektrode. So erklärt sich auch, dass im Gegensatz zu Solarzellen mit Aluminium die Degradation auch in Füllfaktor und Leerlaufspannung sichtbar wird. Diffusion von Metallatomen in die aktiven Schichten kann zu Verlusten in der Leerlaufspannung, bei dotierten Transportschichten auch zur Abnahme des Füllfaktors führen [213].

Zusätzlich entdeckt man einen weiteren Degradationsprozess bei Verwendung von Silber als Elektrodenmaterial, wenn man eine optische Inspektion der Solarzelle nach der Alterung durchführt. Während ein ungealterter Deckkontakt metallischen Glanz hat, ist der Kontakt der gealterten Silberelektrode eher milchig. Um dies bildlich festzuhalten, wurden mit einem Lichtmikroskop (Carl Zeiss, Jena) Bilder aufgezeichnet. Die Aufnahmen in zwei verschiedenen Vergrößerungen stellt Abbildung 7.3.2 dar.

Bereits im weniger stark vergrößerten Bild A ist eine granuläre Struktur der gealterten Elektrode sichtbar. Bei 8-fach stärkerer Vergrößerung (Bild B) ist zu erkennen, dass die vor der Alterung geschlossene Silberschicht zu einer Ansammlung nicht-zusammenhängender Agglomerate degradiert ist. Dies erklärt einen anfänglich ansteigenden Serienwiderstand, der auch den Füllfaktor verschlechtert und so hier vermutlich die Degradation dominiert. Durch ohmsche Verluste, die bei lateralem Transport entstehen, sinkt dann auch die Kurzschlussstromdichte. Zusätzlich besitzt eine dermaßen degradierte Elektrode vermutlich nahezu keine Barrierewirkung mehr, so dass Wasser und Sauerstoff ungehindert in die organischen Schichten gelangen können. Eine kürzlich erschienene Publikation von Suh *et al.* hat eine vergleichbare Agglomeration bei Nutzung einer Silberelektrode auf einer invertierten Polymersolarzelle nachgewiesen, die ebenfalls durch den Einfluss von Wasser auf das Bauelement induziert wurde [214]. Eine schlüssige Erklärung sowie systematische Studien zur Vermeidung dieses Phänomens sind bisher nicht bekannt.

Zusammenfassend hat sich ergeben, dass die Nutzung anderer, vermeintlich stabilerer Metalle keine Verbesserung der Lebensdauer der untersuchten Solarzelle unter den gewählten Bedingungen mit sich brachte. Dabei wurden zwei zusätzliche Degradationsprozesse ermittelt. Einerseits zeigte sich die in Bild 7.3.2 dargestellte Agglomeration der Silberelektrode, die weder für Gold noch für Aluminium beobachtet werden konnte. Zum Anderen wird die Degradation der Solarzelle mit Goldelektrode einer Diffusion von Gold in die organischen Schichten zugeschrieben. Dieser Effekt wurde bereits in älteren Publikationen an organischen Einzelschichten beobachtet, bisher jedoch nicht an organischen Bauelementen direkt nachgewiesen. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Publikation von Thran *et al.*, die beschreibt, dass eine dünne Schicht aus Chrom zwischen Organik und Gold ausreicht, um die Diffusion von Gold zu vermeiden [215]. Dieser Ansatz wäre eine Möglichkeit, den hier gezeigten Degradationsprozess in Solarzellen zu umgehen.

Eine bisher nicht besprochene Möglichkeit ist die Reduzierung der Wasserpermeationsrate einer Elektrode durch Erhöhen der Schichtdicke. Auch dies wurde in einer separaten Serie mit Schichtdicken zwischen 100 und 340 nm untersucht. Dabei wurde für diese Spanne keine Verbesserung der Lebensdauer der untersuchten Solarzellen beobachtet, so dass sich auch die WVTR nicht verbessert hat. Aus dem Grund werden diese Daten hier nicht abgebildet. Bekannt ist jedoch, dass beim Aufwachsen von Metallschichten durch Verdampfen zu Beginn bestehende Defekte mit der Schicht mitwachsen. Das heißt, pinholes werden ab einer gewissen Schichtdicke dabei nicht geschlossen [64]. Dies wird auch hier der Fall sein, so dass eine dickere Elektrode wohl nur bei sehr kleinen Schichtdicken, wie sie zum Beispiel bei semi-transparenten Metallschichten verwendet werden, zur Verbesserung der Stabilität führt [216].

7.4 Variationen in der Lochtransportschicht

Bereits zu Beginn, als die Strukturen der untersuchten Solarzellen für Messungen an verkapselten und unverkapselten Bauelementen festgelegt wurden, wurden Unterschiede in der Lebensdauer für zwei verschiedene Materialien in der Lochtransportschicht (bei gleicher Wahl des Dotanden) gefunden (siehe Abschnitt 4.5). Für MeO-TPD wurde anschließend eine morphologische Instabilität für die Degradation

in Abwesenheit von Luft verantwortlich gemacht, während Solarzellen mit BF-DPB eine hohe Stabilität bei Messungen mit Glasverkapselung aufweisen.

Bei LDI-TOF-MS-Messungen gealterter Solarzellen mit BF-DPB wurden zwar Fragmente dieses Materials gefunden, diese konnten jedoch nicht in Zusammenhang mit der Degradation gebracht werden. Allerdings stellte sich heraus, dass wenig bis überhaupt kein Signal des verwendeten p-Dotanden $C_{60}F_{36}$ in degradierten Solarzellen mit LDI-TOF-MS detektiert werden konnte. Zudem zeigten sich einige Degradationsprodukte mit Fluor, welche nur aus der Fragmentierung dieses ausschließlich in der Lochtransportschicht eingesetzten Materials stammen können. So konnte nachgewiesen werden, dass Fluor von der p-Schicht durch das aktive Bauelement diffundiert und an der Oberfläche der Organik mit Aluminium zu AlF_3 reagiert. Dieses Material ist nicht elektrisch leitend und kann daher zur (elektrischen) Barriere Wirkung der an der selben Stelle entstehenden Aluminiumoxidschicht beitragen. So ist zu vermuten, dass neben der Wahl des Matrixmaterials in der Lochtransportschicht auch der Dotand Einfluss auf die Langzeitstabilität der Solarzelle haben kann. Da in BF-DPB bereits ein intrinsisch stabiles Lochtransportmaterial gefunden wurde, welches auch in unverkapselt gealterten Solarzellen deren Lebensdauer nicht begrenzt, folgt nun ein Vergleich verschiedener Dotanden.

Variation des Dotanden in der Lochtransportschicht

Für die p-Dotierung stehen momentan am IAPP drei verschiedene Materialien zur Wahl. Der am längsten untersuchte Dotand, F_4 -TCNQ¹², wurde bereits vor 15 Jahren für die ersten Experimente zur Dotierung organischer Schichten verwendet [112]. In den vergangenen Jahren konnte in $C_{60}F_{36}$ ein weiterer Dotand erfolgreich synthetisiert und in organischen Bauelementen eingesetzt werden [113]. Da F_4 -TCNQ den Nachteil hat, sowohl die zur Prozessierung genutzte Vakuumkammer zu verschmutzen, als auch in den organischen Schichten zu diffundieren und nur begrenzt thermisch stabil zu sein, wurde $C_{60}F_{36}$ als Standarddotand in dieser Arbeit verwendet [113]. Seit kurzem wird zudem ein weiterer Dotand, F_6 -TCNNQ¹³, untersucht [191].

verwendeter Dotand	Alterungsbedingungen		
	T / °C	rH / %	T ₅₀ / h
$C_{60}F_{36}$	50,7±0,5	46,8±0,4	67,0
F_6 -TCNNQ	50,9±0,3	46,7±0,5	58,5
ohne Lochtransportschicht	51,6±1,1	45,8±1,7	31,0

Tabelle 7.7: Vergleich der Lebensdauerbedingungen von pii-Solarzellen mit verschiedenen p-Dotanden, gemessen ohne Verkapselung bei ähnlichen klimatischen Bedingungen und etwa 100 mW cm^{-2} (LED-Weißlicht).

Früher durchgeführte Messungen ergaben, dass Solarzellen mit F_4 -TCNQ bei Alterung Glas-verkapselter Solarzellen deutlich instabiler sind als solche mit $C_{60}F_{36}$ oder F_6 -TCNNQ. Die Ursache dessen kann

¹²2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan

¹³2,2'-(Perfluoronaphthalen-2,6-diyliden)Dimalononitril, auch als F_6 -TNAP bezeichnet

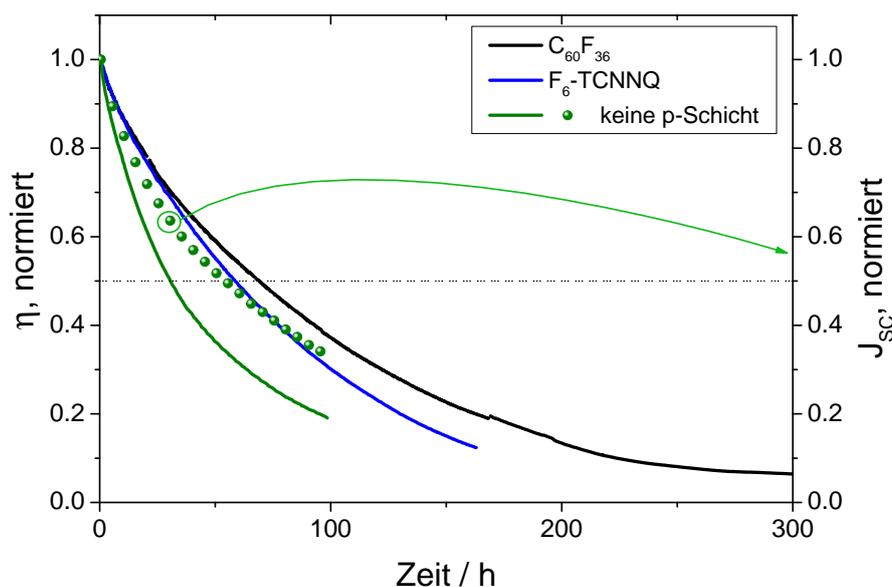


Abbildung 7.4.1: Lebensdauerermessung unverkapselter pii-Solarzellen mit $C_{60}F_{36}$ (schwarz) und F_6 -TCNNQ (blau) als p-Dotanden in der Lochtransportschicht mit BF-DPB. Dazu sind Effizienz (Linie) und Kurzschlussstromdichte (Kreise) einer ansonsten identischen Solarzelle ohne dotierte Lochtransportschicht in grün abgebildet. Alle Messungen wurde bei etwa 51°C und einer relativen Luftfeuchte von 47% sowie 100 mW cm^{-2} Weißlicht-Beleuchtung durchgeführt.

vermutlich in der Volatilität des Materials gesucht werden. Deshalb werden im Folgenden nur die Dotanden $C_{60}F_{36}$ und F_6 -TCNNQ miteinander verglichen. Mit Hinblick auf die exzellente Stabilität einer verkapselten Solarzelle mit $C_{60}F_{36}$, die sich unter den gewählten Bedingungen als sehr stabil erwiesen (vergleiche Abschnitte 4.5 und 5.3), kann hier keine Verbesserung messbar sein, so dass auf einen Vergleich mit Glasverkapselung verzichtet wird. Im Folgenden werden ansonsten identische Solarzellen mit den beiden Dotanden unter Einfluss von Sauerstoff und Wasser verglichen.

Dafür wird eine Solarzelle mit F_6 -TCNNQ hergestellt, die, ausgehend vom Standard SZ II (siehe Abschnitt 4.5) anstelle von $C_{60}F_{36}$ (mit einer Dotierkonzentration von 10 wt% in BF-DPB) nun F_6 -TCNNQ (ebenfalls 10 wt%) in der Lochtransportschicht enthält. Zudem wird eine Solarzelle ohne Lochtransportschicht verglichen, bei der also die aktive Schicht, beginnend mit 5 nm ZnPc direkt auf den semi-transparenten Grundkontakt ITO aufgedampft ist. Damit kann der mögliche Einfluss von Fluoratomen aus den Dotanden auf die Langzeitstabilität untersucht werden. Alle drei Solarzellen wurden unter nahezu identischen Bedingungen bei etwa 50°C und 47% relativer Luftfeuchte sowie LED-Weißlichtbeleuchtung mit 100 mW cm^{-2} . Die genauen Bedingungen enthält Tabelle 7.7.

Die dazugehörigen Kurven des zeitlichen Verlaufs der Effizienzen der Solarzellen zeigt Abbildung 7.4.1. Gut sichtbar ist, dass beide Solarzellen mit dotierter p-Schicht bei nahezu identischen Bedingungen ähnlich, aber nicht absolut gleich degradieren. Die Solarzelle mit F_6 -TCNNQ hat eine Lebensdauer von 58,5 h, während jene mit $C_{60}F_{36}$ mit 67,0 h etwas stabiler ist. Ebenso wie bei den zuvor ausführlich diskutierten Zellen mit $C_{60}F_{36}$ zeigen auch die Bauelemente mit F_6 -TCNNQ bei Alterung ohne Ver-

kapselung eine Degradation, die lange Zeit lediglich durch die Verluste in der Kurzschlussstromdichte dominiert wird. In beiden Solarzellen sind auch hier die Änderungen in Füllfaktor und Leerlaufspannung über mehr als 90% der Effizienzdegradation vernachlässigbar. Demnach kann auf die Oxidation der Aluminium-Organik-Grenzschicht als primäre Ursache der Degradation geschlossen werden. Der Unterschied beider Bauelemente kann damit nicht begründet werden, da jene an dieser Stelle absolut identisch sein sollten. Eine messtechnische Schwankung, sei es bei der Probenherstellung oder bei der Alterung, kann hier die Ursache sein. Denkbar sind Unterschiede zum Beispiel bei der Morphologie der Aluminiuelektrode, so dass die Defektdichte verändert ist. Interessant ist nun aber der Vergleich der beiden Bauelemente mit der Solarzelle ohne dotierte Lochtransportschicht. Diese zeigt einen deutlich schnelleren Abfall der Effizienz, so dass T_{50} bereits nach 31 h erreicht ist. Jedoch ist dieser nicht allein durch die Abnahme der Kurzschlussstromdichte bestimmt, vielmehr nimmt auch der Füllfaktor ab. Dieser hat zu T_{50} bereits 23% des Startwertes verloren, während J_{SC} nur auf 66% gesunken ist. Die Verluste in der Kurzschlussstromdichte der Solarzelle ohne Lochtransportschicht, die in Abbildung 7.4.1 als grüne Kreise dargestellt sind, sind in guter Näherung vergleichbar mit der Degradation der beiden anderen Solarzellen. Die Degradation des Füllfaktors weist auf die Ausbildung einer Barriere an der Grenzfläche zwischen ITO und der Organik hin. Möglich ist, dass Indium- oder Sauerstoffdiffusion dabei eine Rolle spielen [106, 217].

Da die Alterung in der Kurzschlussstromdichte bei Verwendung beider Dotanden und auch ohne p-Schicht ähnlich verläuft, lassen sich - auch mit Hinblick auf die früher gezeigte Fragmentation von $C_{60}F_{36}$ - folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Degradation der Kurzschlussstromdichte ist bei allen drei Solarzellen unabhängig von der verwendeten Lochtransportschicht. Damit kann der Einfluss der früher nachgewiesenen AlF₃-Schicht, welches bei Degradation von pii-Solarzellen mit $C_{60}F_{36}$ nachgewiesen wurde, als vernachlässigbar betrachtet werden. Die primäre Degradationsursache ist damit in der Bildung der Aluminiumoxidschicht und, damit einhergehende, der Ausbildung einer Barriere für den Elektronentransport an der Grenzschicht Organik-Aluminium zu finden.
- Die nachgewiesene Fragmentation von $C_{60}F_{36}$ ist damit ein sekundärer Prozess der Alterung. Dies zeigt auch der Vergleich zur Solarzelle ohne Lochtransportschicht, die zwar eine vergleichbare Degradationsrate in der Kurzschlussstromdichte hat, aber zusätzlich im Füllfaktor nachlässt.

7.5 Zusammenfassung: Optimierung der Lebensdauer

Die dargestellten Ergebnisse geben einen Einblick in die Möglichkeiten, die Lebensdauer organischer Solarzellen durch Änderungen im Aufbau oder den Austausch von Materialien zu verbessern. Die erste Optimierung durch Materialtausch wurde bereits zu Beginn der Arbeit vorgestellt. Während für die Untersuchungen bei verschiedenen Degradationsbedingungen die geringe Stabilität von Solarzellen mit MeO-TPD in der Lochtransportschicht explizit gewünscht war, ist sonst eine lange Lebensdauer, wie sie bei Verwendung von BF-DPB gemessen wurde, das Ziel. Pii-Solarzellen mit diesem Lochtransportma-

terial zeigen mit Glasverkapselung auch unter Außenbedingungen über mehr als ein Jahr eine hervorragende Stabilität.

Da pii-Solarzellen mit derzeit untersuchten Materialien hinsichtlich der Effizienz stark begrenzt sind, macht es Sinn, in pin-Bauelementen eine weitere dotierte Transportschicht einzuführen. In dieser Konfiguration befindet sich dann die dotierte Elektronentransportschicht als oberstes organisches Material an der Grenzschicht zur Aluminiumelektrode. Da bei der Alterung von pii-Solarzellen an Luft gerade an dieser Stelle die Degradation durch Bildung einer elektrisch isolierten Oxidschicht lokalisiert ist, kann ein großer Einfluss durch Materialänderungen erwartet werden. So ergeben auch die Lebensdaueruntersuchungen mit verschiedenen ETM erhebliche Unterschiede. Bei verkapselten Zellen ergab sich, dass das Material HATNA-Cl₆ offenbar chemisch instabil ist. Die Suche nach Degradationsprodukten mit LDI-TOF-MS bestätigt, dass vor allem die Chlor-Atome des Materials zu chemischen Reaktionen führen. Zudem zeigt sich ein vermutlich durch diese Atome verursachter Zerfall des Dotanden W₂(hpp)₄, der bei Verwendung von C₆₀ anstelle von HATNA-Cl₆ nicht zu beobachten ist. Auch anorganische Degradationsprodukte wie AlCl₃ oder Cl₂O₆ konnten detektiert werden. Vor allem die Solarzellen mit C₆₀, HATCN und Bis-HFI-NTCDI in der Elektronentransportschicht zeigten bei Alterung mit Glasverkapselung keine signifikanten Degradationserscheinungen unter den gewählten Bedingungen.

Daraufhin wurden identische Solarzellen während der Alterung ohne Verkapselung zusätzlich den Atmosphären gasen ausgesetzt. Hier erweist sich, dass neben dem chemisch instabilen HATNA-Cl₆ auch NTCDA zu äußerst kurzlebigen Solarzellen mit Lebensdauern von 56 h beziehungsweise 111 h führt. Auch die als Referenz verwendete pii-Solarzelle mit undotiertem BPhen zeigte eine vergleichbar kurze Lebensdauer. Demgegenüber stehen erneut die drei Materialien C₆₀, HATCN und Bis-HFI-NTCDI, die mit vergleichsweise langen Lebensdauern glänzen konnten. Der beste Wert wurde bei 65°C und einer mittleren relativen Luftfeuchte von 2,2% mit T₅₀=762 h für Bis-HFI-NTCDI in der dotierten Elektronentransportschicht gefunden. Die verbesserte Langzeitstabilität dieser pin-Zelle, im Vergleich zum pii-Bauelement, macht sich in der EL-Messung durch eine geringere Anzahl an pinholes aus. Daraus kann man eine geringere Defektdichte der Aluminiumelektrode ableiten. Obwohl der experimentelle Beweis durch die Ca-Test-Proben aufgrund von Problemen der Messmethode nicht erbracht werden konnte, ist die Ursache verbesserter Stabilität in der reduzierten Defektdichte der Aluminiumelektrode zu finden, wenn diese auf Materialien mit geringer Rauigkeit aufgedampft wird. Dies erklärt auch die geringe Stabilität von Solarzellen mit BPhen und NTCDA. Eine Erhöhung der Dotierkonzentration führte im Beispiel von C₆₀ in der Elektronentransportschicht zu keiner signifikanten Verbesserung der Langzeitstabilität.

Pin-Solarzellen, so wie sie hier gezeigt wurden, verwenden als Dotanden in der Elektronentransportschicht in W₂(hpp)₄ ein Material, welches an Luft nicht stabil ist [84]. Umso überraschender ist es, dass pin-Solarzellen mit diesem Dotanden stabiler sind als ein pii-Bauelement ohne Dotand. Die Vermutung ist hier, dass das Material nach Elektronenabgabe an das ETM nicht mehr stark genug oxidiert, um eine Reduktion von Wasser oder Sauerstoff zu initiieren. Um eine Verbesserung der Lebensdauer zu erreichen, wurden auch invertierte Bauelemente hergestellt und unter identischen Bedingungen degradiert. Dabei zeigt sich jedoch sogar eine Verschlechterung der Lebensdauer um etwa den Faktor vier. Hier spielt ein bisher nicht näher identifizierter, zweiter Degradationsprozess neben der Oxidation der Aluminium-

Organik-Grenzschicht eine wichtige Rolle. Dieser führte zu massiven Verlusten im Füllfaktor. Möglich ist, dass eine Degradation in der Lochtransportschicht, und hier speziell des Dotanden $C_{60}F_{36}$, dabei einschränkend ist.

Auch bei der Verwendung verschiedener Metalle als Deckkontakt in pin-Solarzellen konnte durch Ersetzung der zuvor verwendeten Aluminiumelektrode keine Verbesserung erzielt werden. Zwar konnte der primäre Einfluss der Degradation von Solarzellen mit Aluminium, der Abnahme der Kurzschlussstromdichte, bei Verwendung von Silber auf eine deutlich längere Zeitskala (um etwa den Faktor zehn) verlängert werden. Durch eine einsetzende Degradation von Füllfaktor und Leerlaufspannung degradiert aber dieses Bauelement insgesamt schneller als die Referenzzelle mit Aluminium. In Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop ist deutlich zu erkennen, dass durch die Alterung eine Agglomeration der Silberelektrode stattfindet. Diese führt letztlich zum Verlust der Querleitfähigkeit und damit zum totalen Ausfall des gesamten Bauelementes.

Analog ist es bei Verwendung von Gold, welches resistent gegenüber Oxidation ist, aber zu keiner Verbesserung der Langzeitstabilität führt. Hier degradieren alle drei Faktoren der Effizienz schneller als bei Verwendung von Aluminium. In der Literatur lassen sich konkrete Hinweise auf die Diffusion von Gold in organische Schichten finden, so dass dies hier die dominante Ursache der Degradation ist. Zukünftige Experimente können darauf ausgelegt werden, dünne Schichten als Diffusionsbarrieren einzusetzen, um so diese Diffusion zu verhindern.

Abschließend wurde eine Variation des Dotanden in der Lochtransportschicht von pin-Solarzellen untersucht. Bei Verwendung von F_6 -TCNNQ konnte keine Verbesserung gegenüber $C_{60}F_{36}$ festgestellt werden. Da die Solarzelle ohne dotierte Lochtransportschicht eine zu diesen Bauelementen vergleichbare Abnahme in der Kurzschlussstromdichte zeigte, ist eine zusätzliche Erkenntnis, dass die früher nachgewiesene Fragmentierung von $C_{60}F_{36}$ und die Bildung von AlF_3 nicht primäre Degradationsursache von pin-Solarzellen mit diesem Material ist. Dementsprechend ist auch der Austausch dieses Dotanden durch F_6 -TCNNQ nicht notwendig und zeigt damit auch keine Verbesserung der Lebensdauer.

Zur zukünftigen Verbesserung der Lebensdauern organischer Solarzellen wurden bereits Experimente zur Einführung von Diffusionsbarrieren zur Stabilisierung von Solarzellen mit Gold- oder Silberelektroden genannt. Gerade Silber scheint aufgrund der deutlich langsameren Abnahme der Kurzschlussstromdichte ein vielversprechendes Material zu sein. Weiterhin sollten in nip-Bauelementen verschiedene Lochtransportmaterialien und Dotanden auf der p-Seite verglichen werden. In pin-Solarzellen stellt weiterhin der Übergang zwischen der Organik und der Deckelektrode die Schwachstelle des Systems dar, so dass dieser erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelte Tandemsolarzellen stellen aufgrund der Vielzahl organischer Schichten sowie des zusätzlichen Konversionskontaktes eine weitere Herausforderung an die Stabilität einzelner Materialien und des gesamten Bauelementes.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Langzeitstabilität organischer Solarzellen in ihren verschiedenen Facetten zu untersuchen. Gegenstand der Experimente waren dabei Solarzellen bestehend aus kleinen Molekülen, die per thermischer Verdampfung im Vakuum prozessiert wurden. Als einfache Teststruktur wurde dabei die p-i-n-Bauweise genutzt. Die aktiven Materialien waren dabei C_{60} als Akzeptor und ZnPc als Donator. Bei der Wahl der dotierten Lochtransportschicht wurde eine Unterscheidung getroffen: Für Kapitel 5, in dem die Degradation der Solarzellen explizit erwünscht war, um den Einfluss verschiedener Degradationsbedingungen zu untersuchen, wurde mit $C_{60}F_{36}$ dotiertes MeO-TPD in der Lochtransportschicht genutzt. Für die Analyse der Degradationsursache unverkapselter Bauelemente bei Alterung an Luft in Kapitel 6 wurde dagegen mit $C_{60}F_{36}$ dotiertes BF-DPB verwendet. Dieses ist bei vergleichbaren Bedingungen und vor allem bei Temperaturen über $60^{\circ}C$ deutlich stabiler als MeO-TPD.

Vor den verschiedenen Experimenten galt es, die nötige Alterungsinfrastruktur aufzubauen. Dafür beschreibt Abschnitt 4.4.1 die in den letzten Jahren geschaffenen, empfohlenen ISOS-Prozeduren für die vergleichbare Durchführung von Alterungsmessungen an organischen Solarzellen. An diesen orientieren sich auch die für diese Arbeit verwendeten Aufbauten. Neben Lebensdauermeßboxen, die bereits früher aufgebaut und während der Bearbeitungszeit dieser Arbeit lediglich in der Anzahl erweitert wurden, beinhaltet diese Arbeit die Entwicklung und Realisierung von drei weiteren Aufbauten zur Durchführung von Alterungsexperimenten unter kontrollierten/gemessenen Bedingungen:

1. Der *Alterungssonnensimulator* bietet eine Plattform für Experimente, in denen bis zu 96 Solarzellen parallel unter identischen Bedingungen degradiert werden können. Dabei werden diese einem simuliertem Sonnenspektrum mit entsprechendem UV-Anteil sowie einer Temperatur von $65^{\circ}C$ ausgesetzt. Eine Kontrolle der relativen Luftfeuchte ist nicht möglich. Sie schwankt im Jahresverlauf zwischen 2% und 10%, ist aber auf kurzen Zeitskalen im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant. Mit diesen Spezifikationen entspricht der Alterungssonnensimulator dem Standard ISOS-L2.
2. Zur Messung bei definierter Luftfeuchte sind die sogenannten *Klimaboxen* konstruiert. In diesen ist es durch wässrige Salzlösungen möglich, den Luftfeuchtwert durch Auswahl des Salzes zu kontrollieren. Zwar sind nur diskrete Werte stabil einstellbar, jedoch erlaubt diese kostengünstige Lösung die Abdeckung von 0% bis 100% relativer Feuchte. Verglichen mit den empfohlenen Prozeduren kommt der Klimaboxenaufbau dem Standard ISOS-L3 nahe, ohne jedoch die Alterung

und Charakterisierung mit dem Sonnensimulator anzubieten. Dabei müsste ein entsprechendes Salz gewählt werden, so dass sich eine relative Luftfeuchte von etwa 50% einstellt. Zur Beleuchtung der Solarzellen werden LEDs genutzt, die zwar im optischen Bereich gut den photo-aktiven Bereich der organischen Materialien abdecken, jedoch kein UV-Licht beinhalten. Für die untersuchten Bauelemente ist dies von untergeordneter Bedeutung, da die Degradation klar von der Luftfeuchte dominiert wird. Jedoch kann bei anderen Materialsystemen oder Solarzellen, bei deren Degradation die UV-Dosis relevant ist, ein von der Außenmessung abweichendes Verhalten auftreten.

3. Der dritte Aufbau, der in dieser Arbeit konstruiert wurde, ist der *Außenmessplatz*, der dem Standard ISOS-O2 entspricht. Dieser kann verwendet werden, um das Alterungsverhalten der Solarzellen unter „realen“ Bedingungen zu messen und mit den im Labor durchgeführten Versuchen zu vergleichen beziehungsweise zu korrelieren. Dabei ist es notwendig, die variablen äußeren Bedingungen zu messen. Dafür wurden ein Pyranometer sowie ein komplexer Wettersensor angeschafft. Der Aufbau erlaubt die periodische Messung von bis zu 100 einzelnen Solarzellen, die sowohl im typischen IAPP-Layout, als auch in jeder anderen Form sein können und dann über Messleitungen angeschlossen werden können.

Alle drei Aufbauten nutzen dabei am IAPP aufgebaute Relaismatrizen zur Umschaltung zwischen den einzelnen Bauelementen. Neben diesen, die zur Herbeiführung und Messung der Alterung organischer Solarzellen konstruiert wurden, werden in dieser Arbeit verschiedene Charakterisierungsmethoden genutzt, um die Ursachen der Degradation zu finden. Hier stechen insbesondere die Kooperationen mit dem RISØ DTU in Roskilde sowie der TU Ilmenau hervor, die es erlauben, Zugang zu Methoden zu erlangen, die am IAPP nicht zur Verfügung standen.

Diese Alterungsaufbauten und Charakterisierungsmethoden bilden das Fundament, auf dem die Experimente aufbauen und ermöglichen erst die im Folgenden zusammengefassten, wichtigsten Resultate.

Kapitel 5 fasste eine breite Reihe an Experimenten zusammen, in denen die Alterungsbedingungen der *pii*-Solarzellen variiert wurden. Begonnen wurde mit einer Parametermatrix aus vier Temperaturen und vier Beleuchtungsintensitäten, wobei weiße LEDs zur Verwendung kamen. In Abwesenheit von Luft zeigten die Solarzellen, die knapp 10.000 h und damit länger als ein Jahr kontinuierlich gemessen wurden, vor allem bei Intensitäten von 100 mW cm^{-2} nur geringe Degradationserscheinungen, obwohl mit MeO-TPD ein instabiles Lochtransportmaterial verwendet wurde. Der Einfluss der Temperaturen im Intervall $[45^\circ\text{C}, 75^\circ\text{C}]$ ließ sich durch ein Arrhenius'sches Verhalten beschreiben. Hier konnte eine Aktivierungsenergie $E_A=712 \text{ meV}$ für die thermische Beschleunigung der Degradation von MeO-TPD in der Solarzelle bestimmt werden. Die Steigerung der Intensität von 100 mW cm^{-2} auf 500 mW cm^{-2} beschleunigte die Degradation bei 75°C etwa um den Faktor acht. Aus dem Temperaturverhalten bei höchster Intensität und der Lebensdauer bei $(75^\circ\text{C}, 100 \text{ mW cm}^{-2})$ ließ sich für das Parameterpaar $(45^\circ\text{C}, 100 \text{ mW cm}^{-2})$, welches typischen Außenbedingungen nahe kommt, eine Lebensdauer T_{50} von etwa 62.000 h (etwa 9 a) extrapolieren. Diese Messzeit überstieg damit bei weitem die Bearbeitungszeit dieser Arbeit.

Separate Untersuchungen des Einflusses der Intensität bei zum Teil noch höheren Beleuchtungsstärken

zeigten, dass der Grad der Degradation der Solarzelle, ausgedrückt durch die relative Abnahme der Effizienz η , als Funktion der extrahierten Ladungsträgerdichte Q für die untersuchten Solarzellen gleich war, unabhängig von der jeweiligen Intensität. Die Berechnung der Ladungsträgerdichte über die Integration der Kurzschlussstromdichte kann daher als Instrument für die Vorhersage von Lebensdauern, ausgehend von beschleunigten Messungen genutzt werden, sofern die Beleuchtungsintensität zur Beschleunigung verwendet wird.

Bei der Variation der Beleuchtungsspektren, umgesetzt durch verschiedene monochromatische LEDs, zeigte sich eine klare Zunahme der Degradationsgeschwindigkeit mit der Energie der Photonen. Auch über diesen Weg ließ sich in einem gewissen Intervall eine Beschleunigung erzielen. Die Grenzen lagen hier einerseits in der Stabilität des Verkapselungsklebers, der bei 365 nm absorbiert und damit auch für Licht dieser Wellenlänge anfällig ist. Dies zeigte auch die Messung der Solarzellen. Andererseits musste natürlich berücksichtigt werden, dass Bindungen in organischen Molekülen bei Anregung im UV-Bereich aufbrechen, so dass zusätzliche Degradationsprozesse einsetzen.

Als letzte Messung an verkapselten Solarzellen ergab eine Variation der elektrischen Last der Bauelemente keinen Einfluss auf die Degradationsgeschwindigkeit.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels waren Solarzellen unter Einfluss von Luft Gegenstand der Untersuchung. Die Messung dreier Solarzellen ohne Verkapselung und verschiedenen Temperaturen offenbarte hier die überraschende Erkenntnis, dass steigende Temperaturen im Intervall [50°C, 90°C] zu längeren Lebensdauern führten. Die Ursache konnte schnell in der exponentiellen Abnahme der relativen Luftfeuchte bei steigender Temperatur gefunden werden. Hier konnte nun der Klimaboxen-Aufbau Verwendung finden, um eine Variation der Temperatur bei konstanter Luftfeuchte und umgekehrt zu messen. Die Messung einer Parametermatrix aus fünf Luftfeuchten und drei Temperaturen zeigte, dass die Luftfeuchte die Degradation gegenüber der Temperatur klar dominiert. Für die Temperaturabhängigkeit wurde wieder ein Arrhenius'sches Verhalten mit einer Aktivierungsenergie um etwa 700 meV gefunden. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Lebensdauer der *pii*-Solarzellen ließ sich am Besten mit einem Exponentialgesetz beschreiben. Der Exponent n lag hier bei etwa -1,5.

Durch Anwendung eines in der Literatur bekannten Modells, dem Peck-Modell, gelang es zusätzlich, die Lebensdauer der Solarzellen in Abhängigkeit der Kombination von Temperatur und relativer Luftfeuchte zu beschreiben. Die beste Übereinstimmung ergab sich in Berücksichtigung des schwachen Einflusses der Temperatur auf die Lebensdauer mit den Parametern $E_A=525$ meV und $n=-1,5$. Sind einmal die beiden Parameter bestimmt, erlaubt die Nutzung dieses Modells die Vorhersage der Lebensdauer bei beliebigen Werten für Temperatur und Feuchte. Zu beachten ist aber, dass die zwei Parameter abhängig von der dominanten Degradationsursache, sprich dem Solarzellenaufbau und den verwendeten Materialien sind.

Der dritte Abschnitt von Kapitel 5 widmete sich einer Messreihe bei festen Werten für Temperatur und Luftfeuchte (45°C, 5,5%rH), aber verschiedenen Verkapselungen ansonsten identischer Solarzellen. Die Wasserpermutationsrate wurde dabei von $6,9 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bei einer unverkapselten Solarzelle bis zu $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ variiert. Die Lebensdauer der Solarzellen verbesserte sich dabei erst, wenn ein Wert von etwa $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ unterschritten wurde. Mit der bekannten Wasserpermutationsrate und der benötigten Zeit

konnte zusätzlich die Lebensdauer als Funktion der eingedrungen Wassermenge berechnet werden. Ohne zusätzliche Korrektur zeigte sich hier keine Kongruenz. Überlegungen zum Aufbau des gesamten Bauelementes ergaben, dass sich eine zweite Barriere für das Eindringen von Wasser oberhalb der Organik befindet, wobei diese von der Verkapselung durch einen gasgefüllten (Stickstoff) Zwischenraum getrennt ist. Nur so ließ sich eine Analogie zu einer seriellen Verschaltung ohmscher Widerstände im elektrischen Schaltkreis ziehen. Somit konnte die Deckelektrode aus Aluminium als diese zusätzliche Barriere identifiziert werden. Im untersuchten Experiment konnte sich dieser eine Wasserpermutationsrate von $8 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ zugeordnet werden. Dieses Ergebnis erklärt sofort, wieso bei der Variation der Verkapselungen der Wert von etwa $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ unterschritten werden musste, um eine Verbesserung der Stabilität zu bewirken. War die Verkapselung schlechter als $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, so ist die Aluminiumelektrode die Barriere, die die Geschwindigkeit der Wasserpermeation bestimmte. Aus der Berechnung der Wasserpermutationsrate von Aluminium ließ sich zudem ausrechnen, wie viel Wasser die organischen Schichten unterhalb des Aluminiums erreichen muss, um in einer Degradation von 50% zu resultieren: Dieser Wert beträgt 10 mg m^{-2} . Nimmt man dieses Resultat und gibt man eine gewünschte Lebensdauer von zum Beispiel 10 a bei den Untersuchungsbedingungen (45°C , 5,5%rH) vor, so wird eine Barriere mit einer WVTR von $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ benötigt. Verkapselungen dieser Güte sind derzeit, zumindest zu ausreichend niedrigen Preisen und mit der für die Rolle-zu-Rolle-Produktion nötigen Flexibilität, nicht verfügbar. So kann aus diesen Überlegungen klar die Notwendigkeit nach einer Desensibilisierung der organischen Solarzellen gegenüber Wasser und potentiell auch Sauerstoff formuliert werden.

Der letzte Abschnitt des Kapitels befasste sich einem kurzen Vergleich von Labor- mit Außenbewitterungsexperimenten. Für verkapselte Solarzellen ließ sich die Beobachtung wiederholen, dass Solarzellen mit MeO-TPD in der Lochtransportschicht signifikant kürzere Lebensdauern zeigen, als bei Verwendung von BF-DPB. Dies war auch dann der Fall, wenn die Glasübergangstemperatur von MeO-TPD nicht überschritten wurde. Für die Solarzelle mit BF-DPB konnte innerhalb der Messzeit von bisher etwa 11.000 h keine signifikante Degradation festgestellt werden. Dies unterstreicht die hervorragende Stabilität dieser Solarzellen in Abwesenheit von Atmosphäregasen.

Die Lebensdauer T_{50} einer unverkapselten p-i-n-Solarzelle unter Außenbedingungen mit BF-DPB wurde zu etwa 109 h bestimmt. Die mittlere Temperatur lag dabei bei $8,8^\circ\text{C}$, die mittlere relative Luftfeuchte bei 63,2%. Diese Lebensdauer sowie weitere, im Labor an anderen Aufbauten gemessene Werte, zeigten trotz verschiedener Lichtquellen und bei der Außenmessung stark variierenden Werten für Temperatur und Luftfeuchte eine gute Übereinstimmung mit dem Peck-Modell und den zuvor ermittelten Parametern.

Dieses erste experimentelle Kapitel überspannte eine breite Vielfalt an untersuchten Degradationsbedingungen und Resultaten. Gleichzeitig ergaben sich daraus mögliche Verbesserungen oder weitere Experimente, die hier nicht bearbeitet werden konnten. Die Datenlage zur Verifikation der Peck-Formel ist einerseits nicht besonders umfänglich, reicht aber für eine erste Extrapolation aus. Hier würde eine Durchführung weiterer Messungen, vor allem bei Bedingungen niedrigerer Beschleunigung, also vornehmlich niedrigen relativen Luftfeuchten, zur Verbesserung der Anpassungsparameter sowie der Genauigkeit der Daten und Vorhersage anderer Lebensdauern beitragen. Zudem sind Messungen von Solarzellen, die Ver-

kapselungen mit Wasserpermutationsraten zwischen der unverkapselten und der glasverkapselten besitzen, unter Außenbedingungen interessant und auch notwendig. Diese Messungen finden dann unter Einfluss der Atmosphäregase statt, andererseits sind die Bauelemente aber stabil genug, um mögliche Effekte, die im Labor nicht untersucht wurden, wie etwa die Tag-Nacht-Zyklen, zu untersuchen. In einem solchen Fall ist zusätzlich zu erwarten, dass sich die Solarzelle zwischen den beiden Extrema hinsichtlich der beobachteten Intensitätsabhängigkeit der Lebensdauer verhalten: Während bei dem gezeigten Experiment für verkapselte Solarzellen ein starker Einfluss festgestellt wurde, der in der Formulierung zur Theorie über extrahierte Ladungsträger mündete, wurde für schlecht beziehungsweise gar nicht verkapselte Bauelemente keine Intensitätsabhängigkeit festgestellt.

Das zweiten Kapitel zu experimentellen Ergebnissen, **Kapitel 6**, bot eine umfassende Charakterisierung der pii-Solarzellen, die so an organischen Solarzellen noch nicht durchgeführt wurde. Die erste Messung war die Charakterisierung mit TOF-SIMS, die in Kooperation mit den Kollegen am RISØ Roskilde durchgeführt wurde. Die Alterung mit isotopisch markierten Gasen ermöglichte hier die Trennung von Degradationsprodukten und bereits früher vorhandenen chemischen Produkten und Fragmenten. Auch hier zeigte sich, dass die Alterung in Anwesenheit von Wasser deutlich schneller stattfand, als in Präsenz von Sauerstoff, und dass in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff eine hohe Stabilität erreicht werden kann. Die TOF-SIMS-Oberflächenaufnahmen der BPhen-Aluminium-Grenzschicht offenbarten, dass Sauerstoff vor allem durch pinholes in der Deckelektrode eindringt, während eingedrungenes Wasser deutlich homogener verteilt war. Zudem wurde sich eine Anhäufung von AlF_4^- -Ionen gefunden, die nur durch Fragmentation des p-Dotanden $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ gebildet werden kann. Bemerkenswert ist die Diffusion von Fluor durch die gesamte Organik bis an deren Oberfläche. Bei der Tiefenprofilierung der Solarzellen durch Sputterbeschuss führte ein Matrixeffekt, vermutlich verursacht durch Indiumatome, zu unerwarteten Resultaten. Darüber hinaus spielte die Diffusion von Ionen aus einer der beiden Elektroden keine die Degradation bestimmende Rolle. Die Analyse der organischen Schichten in der Tiefenprofilierung zeigte, dass vor allem ZnPc Wasser einlagert. Ob dies durch Physi- oder Chemisorption geschieht, konnte hier nicht geklärt werden. An der Oberfläche von BPhen konnte direkt nachgewiesen werden, dass dieses Material mit Wasser und/oder Sauerstoff an einem der beiden Stickstoffatome im Molekül reagiert. Dies sowie der Nachweis von Aluminiumoxid an der Grenzschicht Organik-Aluminium sind die wesentlichen Degradationsprozesse, die sich aus den TOF-SIMS-Messungen ergaben.

Der anschließende Abschnitt konzentrierte sich auf die zerstörungsfreie elektro-optische Charakterisierung degradiert Solarzellen mit Strom-Spannungskennlinien, EQE- und Absorptionsmessungen. In der Solarzellenkennlinie war die Degradation untersuchter pii-Solarzellen an Luft immer durch die Abnahme in der Kurzschlussstromdichte dominiert. Die spektral aufgelöste Messung der EQE zeigte eine annähernd homogene Verteilung der Verluste der Kurzschlussstromdichte über das gesamte Spektrum. Geringe Unterschiede traten hier vor allem zu Beginn der Messung auf. Diese betrafen beide photo-aktiven Materialien. Interessant ist, dass die Messung ohne zusätzlichen Licht-BIAS für degradierte Solarzellen zu große Werte in der EQE beziehungsweise der daraus durch Integration gewonnenen Kurzschlussstromdichte lieferte. Nur bei Verwendung einer starken Hintergrundbeleuchtung, hier etwa 57 mW cm^{-2} , ergab die EQE-Messung zur Messung der Strom-Spannung-Kennlinien vergleichbare Werte. Die Ab-

nahme der EQE beziehungsweise Kurzschlussstromdichte kann jedoch nicht mit einem Nachlassen der Absorption einer oder mehrerer organischer Schichten erklärt werden.

Einen direkten Bezug der Degradation der Kurzschlussstromdichte zu einem physischen Effekt lieferten die EL-Messungen, durchgeführt an der TU Ilmenau. Diese wiesen nach, dass die Degradation ein Flächeneffekt ist, der sich vor allem um pinholes zirkular ausbreitet. Zusätzlich zeigte sich auch eine Degradation der aktiven Fläche von den Seiten her. Die Methode, die sensitiv für die Grenzflächen zwischen Elektroden und der Organik ist, deutet damit, in Verbindung mit den chemischen Analysen, direkt auf die Organik-Aluminium-Grenzfläche, an der sich durch Oxidation der Elektrode eine elektrisch isolierende Schicht bildet. Die verbleibende Fläche der untersuchten Solarzellen ist damit nahezu identisch zum Anteil der Kurzschlussstromdichte, der noch messbar ist. Die Degradation der Bauelemente konnte damit zu großen Teilen diesem Degradationsprozess zugeordnet werden.

Die elektrische Simulation, durchgeführt von Wolfgang Tress, konnte das zeitliche Verhalten der Strom-Spannung-Kennlinien durch Ausbildung einer elektrischen Barriere für die Extraktion von Elektronen, die um 0,4 eV höher als beim nicht-degradierten Bauelement ist, beschreiben. Das Fortschreiten der Degradation mit der Zeit wurde auch hier sehr gut durch Änderungen im Verhältnis zwischen degradiertes und nicht-degradiertes Fläche wiedergegeben.

Eine umfassende chemische Charakterisierung gealterter und ungealterter Solarzellen konnte auch durch Messungen mit LDI-TOF-MS erreicht werden. Als Degradationsprodukte zeigten sich neben Fragmenten und Adukten von BPhen vor allem solche, die in Verbindung mit Fluor gebildet werden. So überrascht auch nicht, dass die Signalintensität von $C_{60}F_{36}$ mit der Alterung nahezu vollständig zurück ging. Fluor fand sich dann vor allem in Verbindung mit Aluminium, aber auch mit Zink. Die Degradation des p-Dotanden unter Einfluss der Atmosphäre konnte daher als weiterer bedeutsamer Degradationsprozess identifiziert werden.

Dass Aluminiumoxid nicht klar mit den chemischen Analysemethoden detektiert werden konnte, lag an der Vorbereitung der Proben vor der Messung, bei der die Aluminiumelektrode entfernt wurde. Bei identischen degradierten Solarzellen konnte durch Entfernen und Wieder-Aufdampfen der Elektrode eine Wiederherstellung der photovoltaischen Eigenschaften erreicht werden. Diese war zwar nicht vollständig, das Prinzip zeigte aber, dass zumindest große Teile der Aluminiumoxidschicht mit der Elektrode entfernt und damit nicht detektierbar sind.

Das dritte und letzte Kapitel zur Beschreibung experimentell gewonnener Ergebnisse, **Kapitel 7**, widmete sich überwiegend empirisch der Untersuchung verschiedener Möglichkeiten zur Verbesserung der Lebensdauer, vor allem unverkapselter Solarzellen. Begonnen wurde dabei mit einer Einführung der pin-Struktur durch dotierte Elektronentransportschichten sowie der Variation des Elektronentransportmaterials. Bei Messungen mit fünf verschiedenen ETM kristallisierte sich vor allem HATNA- Cl_6 als besonders instabil heraus. Die anschließend durchgeführte Messung mit LDI-TOF-MS offenbarte auch den dominanten Degradationspfad: Die chemische Instabilität des Materials führte zur Fragmentation und Abspaltung von Chlor-Atomen. Diese reagierten mit dem beigemischten Dotanden, $W_2(hpp)_4$. Die Degradation beider Materialien führte zum Verlust der elektronenleitenden Eigenschaft dieser Schicht und damit zur Abnahme der Effizienz. Die Ausbildung eines S-Knickes machte sich dabei vor allem im

FF bemerkbar. Bei vergleichbar gealterten Solarzellen mit C_{60} und $W_2(hpp)_4$ blieb der Dotand vollständig erhalten. Zusätzlich konnten in Verbindung mit Chlor auch anorganische Degradationsprodukte wie $AlCl_3$, Cl_2O_4 und Al_2Cl_6 detektiert werden.

Setzte man pin-Solarzellen mit den verschiedenen ETM unverkapselt der Atmosphäre und simulierter Sonnenstrahlung aus, war es sowohl HATNA- Cl_6 , als auch NTCDA, welches sich negativ auf die Langzeitstabilität des Bauelementes auswirkte. Bei Verwendung dotierter Schichten von C_{60} , HATCN und Bis-HFI-NTCDI konnten Lebensdauern (T_{50}) über 500 h gemessen werden, die damit deutlich besser sind als die einer pii-Solarzelle, die unter identischen Bedingungen eine Lebensdauer von knapp 200 h zeigte. Die Einordnung dieser Lebensdauern ist nicht möglich, da Resultate bei vergleichbaren Bedingungen nicht existieren. Die Ursache der Stabilitätsverbesserung gegenüber der pii-Solarzelle und der Verwendung von NTCDA liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Morphologie der ETM, sofern sie chemisch stabil sind. Während NTCDA und BPhen als Materialien mit hoher Rauigkeit bekannt sind, wachsen HATCN, C_{60} und Bis-HFI-NTCDI ausreichend glatt auf (Rauigkeit $rms \cong 1$ nm) und ermöglichen so ein defektarmes Wachstum der darauf gedampften Aluminiumschicht. Dies bestätigten auch die EL-Bilder, die für die Solarzellen mit Bis-HFI-NTCDI eine sehr geringe Anzahl an pinholes nachwiesen. Dafür war die Degradation von den Seiten her, die für alle pin-Solarzellen gleich sein sollte, über längere Zeiträume dominanter. Der experimentelle Beweis für den Zusammenhang mit der Rauigkeit schlug aufgrund messtechnischer Probleme fehl und sollte daher Aufgabe für zukünftige Messungen sein, um den vollständigen Beweis zu erbringen.

Im Gegensatz zu mehreren Arbeiten in der Literatur war es am untersuchten Materialsystem nicht möglich, die Stabilität durch Invertierung der Schichtfolge zu verbessern. Pin-Solarzellen zeigten bei identischen Bedingungen eine etwa vierfache Lebensdauer im Vergleich zu nip-Bauelementen. Zusätzliche Degradationsprozesse im Füllfaktor und der Leerlaufspannung können aus der schnelleren Degradation des p-Dotanden resultieren, der in invertierter Bauweise schneller in Kontakt mit Wasser und Sauerstoff kommt.

Eine Variation des p-Dotanden, allerdings in pin-Bauweise durchgeführt, zeigte nahezu keine Veränderung der Degradationsgeschwindigkeit. Auch wenn keine dotierte p-Schicht vorhanden war, war die Degradation der Kurzschlussstromdichte vergleichbar. Dies weist eindeutig nach, dass die Bildung von Aluminiumfluorid an der Organik-Aluminium-Grenzfläche nur sekundärer Degradationsprozess ist. Jedoch zeigte die Solarzelle ohne dotierte Lochtransportschicht eine Abnahme im Füllfaktor und unterstreicht die vorteilhaften Eigenschaften einer Lochtransportschicht an der Grenzschicht zum ITO.

Eine Änderung des Metalls in der oberen Elektrode, wie sie in der Literatur als Ursache für die verbesserte Stabilität invertierter Polymersolarzellen genannt wird, hatte hier bei pin-Solarzellen keinen positiven Effekt. Die Solarzelle mit Silberelektrode zeigte zwar eine vielversprechende Verlangsamung der Degradation der Kurzschlussstromdichte. Dem standen jedoch zusätzliche Abnahmen in den beiden anderen Parametern, die in die Effizienz einfließen, gegenüber. Bei Verwendung von Gold zeigten alle Parameter der Strom-Spannungs-Kennlinien rapide Abnahmen, so dass auch hier keine Verbesserung erzielt wurde. Ursache war bei beiden Materialien vermutlich die Diffusion in die organischen Schichten, die dort zu Störstellen führte. Zudem konnte mit optischer Mikroskopie eine Agglomeration der Silberato-

me visualisiert werden, die auf die morphologische Instabilität und den damit verbundenen Verlust der Serienleitfähigkeit hinweist.

Die wesentliche Verbesserung, die in diesem Kapitel erreicht wurde, gelang mit dem Ersetzen von BPhen durch eine dotierte Elektronentransportschicht mit Bis-HFI-NTCDI und $W_2(\text{hpp})_4$ als Dotand, die die Lebensdauer um fast den Faktor vier auf $T_{50}=762$ h bei (45°C, 2,2%rH) erhöhte. Dies zeigt, dass Verbesserung durch reine Materialvariation möglich ist. Auch der Einsatz von Silber scheint aussichtsreich. Eine Verbesserung wurde jedoch hier durch die Diffusion der Atome zunichte gemacht. Helfen können hier Diffusionsbarrieren wie dünne Chromschichten, die in der Literatur publiziert wurden.

8.2 Ausblick

Die großen Unterschiede der gemessenen Lebensdauern in Abhängigkeit von den Degradationsbedingungen zeigen symbolisch die Schwierigkeiten, die bei der Bestimmung der Lebensdauer von organischen Solarzellen und einer Einordnung anhand der Ergebnisse anderer Gruppen oder Technologien bestehen. Viele Parameter nehmen Einfluss und die Verwendung mehrerer bis vieler verschiedener Materialien und Schichtstrukturen trägt noch zur Vielfalt der Ergebnisse bei. Seit der Einführung der empfohlenen ISOS-Prozeduren ist die Hoffnung groß, dass diese in zukünftigen Veröffentlichungen von Arbeitsgruppen und vor allem Industrievertretern berücksichtigt werden. Ohne diese Standardisierung, aber auch die Kenntnisse über die Einflüsse verschiedener Parameter, sind vergleichbare Messungen schlichtweg nicht möglich. Die hier, vor allem in Kapitel 5, gezeigten Einflüsse verschiedener Parameter sind so auch nur für dieses Materialsystem, sogar nur für diesen exakten Schichtaufbau gültig. Mittlerweile ist das Donator-Akzeptor-System ZnPc:C₆₀ als Modellsystem hinsichtlich der möglichen Solarzelleneffizienz nicht mehr aktueller Stand der Dinge, so dass vergleichbare Messungen für aktuellere und vielversprechendere Materialsysteme durchgeführt werden müssen. Nichtsdestotrotz kann den gezeigten Messungen Relevanz zugesprochen werden, bilden sie doch das Fundament, auf dem Experimente am IAPP und hoffentlich auch darüber hinaus durchgeführt werden. Kenntnis der für die Degradation relevanten Parameter und der zugehörigen Beschleunigungsfaktoren sowie Modelle zur Extrapolation der Lebensdauer auf Basis beschleunigter Messungen sind jetzt und noch mehr in Zukunft mit zunehmender Kommerzialisierung der organischen Photovoltaik unumgänglich. Die Anwendung des Peck-Modells, welche in dieser Arbeit erstmalig für Solarzellen gezeigt wird, erlaubt zukünftig die Einordnung von Ergebnissen, die bei verschiedenen Bedingungen gemessen wurden, und, noch viel wichtiger, eine Vorhersage der Lebensdauer des untersuchten Materialsystems bei beliebigen Bedingungen.

Eine weitere Charakterisierung der untersuchten Bauelemente mit dem aktiven Materialsystem ZnPc:C₆₀ erscheint vorerst nicht sinnvoll. Die Degradationsprozesse wurden in großem Umfang analysiert, wobei die Oxidation der Aluminiumelektrode hier der dominante Prozess ist. Dabei ist die bildgebende Methode der EL-Messung eine gute Möglichkeit zur Überwachung der Degradation. Eine zukünftige Erweiterung durch komplementäre Methoden, wie die PL- oder LBIC-Messung („Light-Beam-Induced-Current“) kann für Solarzellen zusätzliche Erkenntnisgewinne liefern. Die invasiven Methoden LDI-TOF-MS und TOF-SIMS können auch weiterhin für die Analyse chemischer Degradationsprodukte

empfohlen werden, vor allem letztere erlaubt mit seiner Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten komplexe Einblicke in die Vorgänge in Solarzellen während der Alterung.

Eine Untersuchung der Diffusion von Elektrodenmetallen, die als Ursache der Degradation von Solarzellen mit Gold und Silber genannt wurde, kann zukünftig weitere Einblicke in dieses Geschehen liefern. So gibt es beispielsweise die Radiotracer-Methode, die die Detektion selbst kleiner Metallpartikel in den organischen Schichten möglich macht. Eine Untersuchung von Wegen, diese Diffusion zu verlangsamen oder gar zu stoppen, wie zum Beispiel das Einfügen dünner Schichten aus Chrom oder MoO_3 , sollte zusätzlich erwägt werden.

Weiter muss natürlich, auch bei Verwendung neuer aktiver Materialien, an der Verbesserung der Stabilität organischer Solarzellen gearbeitet werden. Erste Versuche, wie der Austausch des Lochtransportmaterials, zeigen hier Erfolge. Auch das Ersetzen der undotierten BPhen-Schicht durch ein dotiertes Elektronentransportmaterial, führt zu einer Verbesserung der Lebensdauer um den Faktor vier. Dabei ist es weniger die chemische Stabilität des Materials selbst, die diesen Effekt hervorruft. Vielmehr ist es als sekundärer Einfluss die Morphologie der Elektronentransportschicht, die die Defektdichte der Aluminiumelektrode senkt. Auch solche Prozesse müssen in weiteren Optimierungen berücksichtigt werden. Die Beobachtung, dass Folienverkapselungen mit Wasserpermeationsraten über etwa $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ keine Verbesserung der Langzeitstabilität erzielen, ergibt sich aus der experimentellen Tatsache, dass sich zwischen dieser, und der darauf folgenden zweiten Barriere für die Wasserpermeation, der Aluminiumschicht, Stickstoff befindet. Gelingt es, die Folienverkapselung flächig und ohne Zwischenraum auf die obere Elektrode zu bringen, zum Beispiel durch Lamination, so können auch weniger gute Folienverkapselungen Fortschritte bringen. Alternativ sind auch Dünnschichtverkapselungen denkbar, die momentan noch nicht zu einem ausreichend niedrigen Preis hergestellt werden können.

Ideal wären natürlich organische Solarzellen, die ganz ohne den Schutz von Verkapselungen vor Atmosphären gasen auskämen. Mit Hinblick auf die Wassermenge, die zur Degradation bis T_{50} benötigt wird, und die für das hier untersuchte System auf 10 mg m^{-2} bestimmt wurde, beziehungsweise der WVTR von $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, die daraus für das Erreichen einer Lebensdauer von 10 a folgt, ist klar, dass dafür die generelle Resistenz gegenüber Atmosphären gasen steigen muss. Hier können die Überlegungen, die in Abschnitt 3.1 angestellt wurden, große Fortschritte bringen.

Die dort gezeigten Reaktionen bewirken jeweils entweder eine Oxidation oder eine Reaktion der organischen Materialien. Dabei sind es bei Betrachtung typischer organischer Materialien nur vier Reaktionen, die wichtig für die Stabilität organischer Solarzellen sind. Gelingt es nun, die Energieniveaus der organischen Materialien in Bereiche zu schieben, in denen Redoxreaktionen mit Wasser und Sauerstoff nicht stattfinden, so ist ein wesentlicher Teil des Weges zur Luftstabilität beschritten. Abbildung 8.2.1 zeigt im linken Teil das Energieniveauschema einer typischen organischen pin-Solarzelle bei Verwendung von ZnPc und C_{60} als aktive Materialien und dotierten Transportschichten.

Zur weiteren Betrachtung muss geklärt werden, in welchen Bereichen sich Ladungsträger überhaupt befinden. Die Exzitonenseparationszeit im Donator-Akzeptor-System kann als klein genug betrachtet werden, so dass sich in diesem Elektronen nur im LUMO des Akzeptors und Löcher nur im HOMO des Donators befinden. Ebenso tragen nur Löcher im HOMO der Lochtransportschicht und Elektronen

im LUMO der Elektronentransportschicht zur Effizienz der Solarzelle bei. Unter Berücksichtigung der energetischen Unschärfe der HOMO- und LUMO-Niveaus kann auch immer davon ausgegangen werden, dass sich die Transportniveaus der einzelnen Ladungsträger nicht erheblich (Größenordnung <100 meV) von den HOMOs/LUMOs unterscheiden.

Befinden sich nach optischer Anregung und Exzitonenseparation Elektronen im LUMO des Akzeptors, so stehen diese prinzipiell zur Oxidation des organischen Materials bereit. Existiert nun ein energetisch tiefer liegendes Niveau, kann der Reaktionspartner reduziert werden. Bei Reaktionen mit Wasser und/oder Sauerstoff sind es hier die Reaktionen IX und VII, die in Frage kommen. In Abbildung 8.2.1 sieht man, dass eine Redoxreaktion stattfinden kann, wenn das LUMO des Akzeptors über einer Energieniveau von $-4,84$ eV liegt. In diesem Fall würde die Reduktion von Wasser und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid, Reaktion IX, stattfinden. Oberhalb von Energien von $-4,36$ eV ist zusätzlich die Reduktion beider Stoffe zum Radikal Hydroperoxyl (HO_2^\cdot) möglich, bei der gleichzeitig nur zwei statt zuvor vier Elektronen (Donatormoleküle) nötig sind. Akzeptormaterialien wie C_{60} , deren LUMO-Niveaus über dem Wert von $-4,84$ eV liegen, sind damit immer anfällig für Oxidation, wenn Wasser und Sauerstoff anwesend sind. Gleiches gilt auch für Elektronentransportmaterialien. Will man nun den Weg hin zu luftstabilen Akzeptormolekülen gehen, muss das LUMO unter diese Grenze verschoben werden. Bei gleichbleibender Absorption (Energielücke) schiebt sich auch das HOMO im selben Maße zu tieferen Energien.

Analoge Überlegungen kann man auch für den Donator und die Lochtransportschicht anstellen. Diese müssen, da sie Löcher im Bereich des HOMOs transportieren, über den in Abbildung 8.2.1 grün gezeichneten Niveaus für die Reduktion der Organik liegen. Durch Elektronenaufnahme können Donatoren Wasser oxidieren. Im Solarzellenaufbau, wie er aktuell verwendet wird, liegen die HOMOs hoch genug, dass dies nicht möglich ist. Allerdings müssen bei Absenkung der Energieniveaus für das Erreichen der Luftstabilität des Akzeptors und des Elektronentransportmaterials auch die Werte von Donator und Lochtransportschicht angepasst werden. Letzteres muss somit unter Berücksichtigung der Energiewerte für die Oxidation von Wasser geschehen.

Eine einfache Absenkung von Energieniveaus organischer Materialien ist natürlich ohne weiteres nicht möglich. Hier gibt es zwei Wege. Einerseits den simplen Austausch durch Materialien mit den gewünschten Energiewerten. Andererseits können die Niveaus bestehender Materialien mit geringen Änderungen der sonstigen Eigenschaften modifiziert, zum Beispiel durch das „Anhängen“ von Fluoratomen oder -gruppen [113, 218]. Beide Wege erfordern eine konsequente Zusammenarbeit chemischer und physikalischer Forschung an organischen Molekülen und den damit hergestellten Bauelementen. Das Resultat kann nach den hier gezeigten Überlegungen eine luftstabile Solarzelle analog dem Schema im rechten Teil von Abbildung 8.2.1 sein.

Hinsichtlich der jeweils zwei aufgeführten Reaktionen für Oxidation und Reduktion soll noch eine weitere kurze Anmerkung gemacht werden. Die jeweils kritischere Reaktion, das heißt Reaktion IX für die Reduktion von Wasser und Sauerstoff und Reaktion VI für die Oxidation von Wasser, läuft unter Beteiligung von jeweils vier Elektronen ab. Das heißt, entweder sind vier organische Moleküle nötig, die je ein Elektron abgeben bzw. aufnehmen, oder weniger als vier Moleküle müssen entsprechend mehr

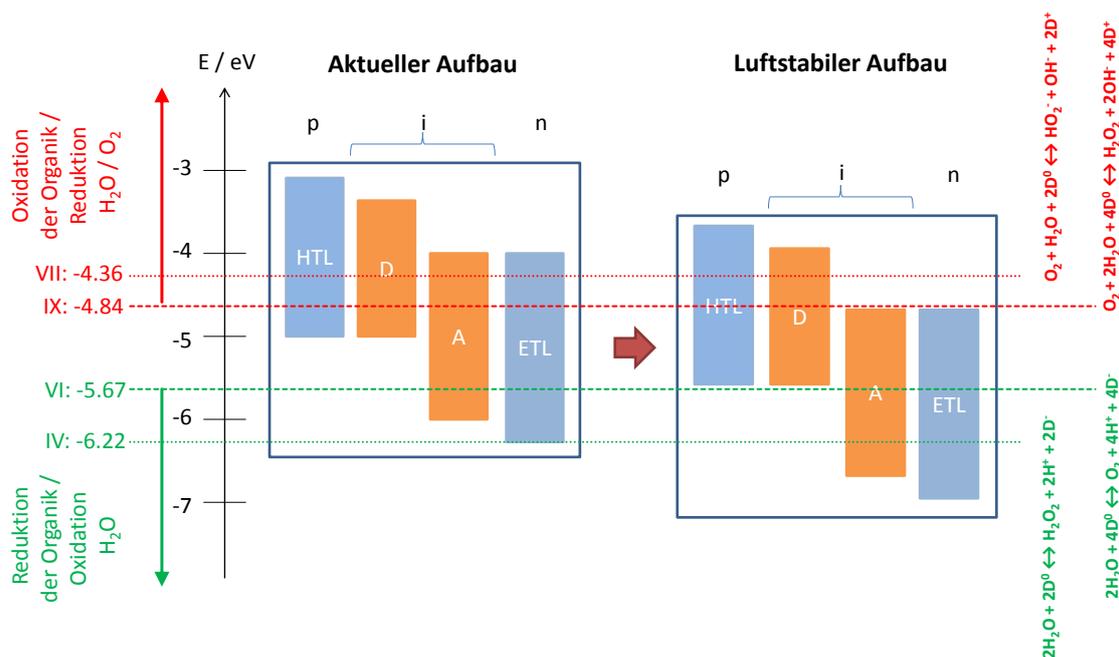


Abbildung 8.2.1: Energieniveauschema eines Solarzellenaufbaus, wie er in dieser Arbeit verwendet wird (links) sowie eines theoretischen luftstabilen Bauelementes (rechts.) Für letzteren müssen die Energie (im hier gezeigten Beispiel bei gleich bleibenden Energielücken) zu tieferen Energien verschoben werden. Links neben der Energieachse sind die Energiewerte der kritischen Oxidations- beziehungsweise Reduktionsreaktionen eingefügt, die Reaktionen selbst sind am rechten Rand zu finden. Als Abkürzungen zur Bezeichnung der organischen Schichten werden verwendet: HTL (Lochtransportschicht), D (Donator), A (Akzeptor) und ETL (Elektronentransportschicht).

Elektronen abgeben/aufnehmen. Bei den weniger kritischen Reaktionen VII beziehungsweise IV sind es nur zwei. Hier wäre es interessant zu messen, welche Reaktionen wahrscheinlich und damit wichtiger für die Stabilität der Organik sind. Womöglich ist die Wahrscheinlichkeit für die Beteiligung von vier Elektronen während der Reaktion zu gering für praktische Relevanz. Dann würde es reichen, die LUMOs elektronentransportierender Materialien unter den Wert von Reaktion VII (-4,36 eV) zu bringen, und der HOMO-Wert löcherleitender Materialien müsste über dem von Reaktion IV (-6,22 eV) bleiben. Dies würde somit die zu investierende Arbeit zur Absenkung der Energieniveaus beziehungsweise der Suche nach neuen Materialien reduzieren.

Eine oft gestellte Frage ist: „Wie groß ist die Lebensdauer organischer Solarzellen?“ Leider ist diese Frage, auch nach der Bearbeitung oder dem Lesen dieser Arbeit, ohne weiteres nicht zu beantworten. Sie unterstreicht die Wichtigkeit der Degradationsbedingungen, wobei hier vor allem die Verkapselung und die relative Luftfeuchte genannt werden müssen. Daher kann nur wiederholt werden, dass das Einhalten von Standards, die derzeit durch die ISOS-Prozeduren realisiert werden, bei der Durchführung und Veröffentlichung von Langzeitmessungen unverzichtbar ist. Die in der Arbeit untersuchten pii- und pin-Solarzellen zeigen bei Alterung mit Glas-Glasverkapselung, die richtige Wahl der Elektronen- und Lochtransportmaterialien vorausgesetzt, keine signifikanten Degradationserscheinungen in Messzeiträu-

men von 10.000 h. Dies ist ein vielversprechendes Resultat, welches derzeit kein vergleichbares in der Literatur findet. Bei der Alterung ohne Verkapselung wurde durch den Einsatz von Bis-HFI-NTCDI eine Steigerung der Lebensdauer auf fast 800 h bei den gewählten Bedingungen [$T=65^{\circ}\text{C}$, $rH=2,2\%$] erreicht. Dieser Wert lässt sich nur schwer einordnen, da Vergleichswerte bei ähnlichen Bedingungen nicht existieren. Diese Problematik fehlender Vergleichbarkeit kann einerseits durch die strikte Anwendung der ISOS-Prozeduren erreicht werden, andererseits zeigen hier „Inter-Laboratory-Studies“ großes Potential, der Solarzellen mehrerer Gruppen unter identischen Bedingungen degradiert und analysiert werden können [100].

Abschließend bleibt noch auf der Grundlage der Resultate dieser Arbeit zu klären, welche Lebensdauern organischer Solarzellen mittel- und langfristig möglich sind. Bei hinreichend guter Verkapselung steht stabilen Bauelementen nichts im Wege. Diese wurden hier, auch am Beispiel von Außenbedingungen, gezeigt. Die Überlegungen in Abschnitt 5.1.2.2 zu der Anzahl der Molekülanregungen organischer Materialien ergaben auf Basis extrem langlebiger OLED-Materialien keine Limitierung der Lebensdauer. Der Unterschied zu OLEDs ist, dass diese derzeit vorrangig unter Glasverkapselung betrieben werden. Das ist unter Berücksichtigung der Kosten möglich, da Vergleichsprodukte der Display- und Beleuchtungsmärkte ebenfalls im Hochpreissegment zu finden sind.

Für Solarzellen hingegen ist die Nutzung von Glas schlichtweg zu teuer, da im Markt konkurrierende Solarzellen, vorrangig auf Basis von Silizium, günstig zu produzieren sind. Für die Kommerzialisierung organischer Solarzellen ist daher die Rolle-zu-Rolle-Produktion auf flexiblen Substraten unabdingbar. Da für die Rolle-zu-Rolle-Produktion nach derzeitigen Stand der Technik weder Glas noch andere Verkapselungsmaterialien mit Wasserpermeationsraten unter $10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ zu Preisen verfügbar sind, die organische Photovoltaik konkurrenzfähig zu anorganischen Solarzellen machen, muss weiterhin an der Verbesserung der Luftstabilität gearbeitet werden. Der in diesem Abschnitt gezeigte Ansatz zur Luftstabilität organischer Materialien ist ein weiterer Schritt zu diesem Ziel.

A Lebensdauer als Funktion der absoluten Luftfeuchte

In Abschnitt 5.2.2 wurde die Abhängigkeit der Lebensdauer von der relativen Luftfeuchte im empirischen Peck-Modell diskutiert. Die relative Luftfeuchte gibt an, welchen Teil der maximal möglichen Menge Wasser in der Luft enthalten ist. Diese maximale Menge ist temperaturabhängig und wird durch den Sättigungsdampfdruck E beschrieben. In guter Näherung kann für den untersuchten Temperaturbereich die Magnus-Formel zur Berechnung verwendet werden:

$$E(t) = 6,112hPa \cdot \exp \left[\frac{17,62 \cdot t}{243,12^\circ C + t} \right] \quad (A.0.1)$$

In diesen fließt die Temperatur t mit der Einheit $^\circ C$ ein. Kennt man den Sättigungsdampfdruck, kann man die relative Luftfeuchte rH einfach mit dem bekannten Dampfdruck e berechnen:

$$rH = \frac{e}{E} \cdot 100\% \quad (A.0.2)$$

Aus dem Sättigungsdampfdruck lässt sich aus der allgemeinen Gasgleichung die absolute Luftfeuchte ρ

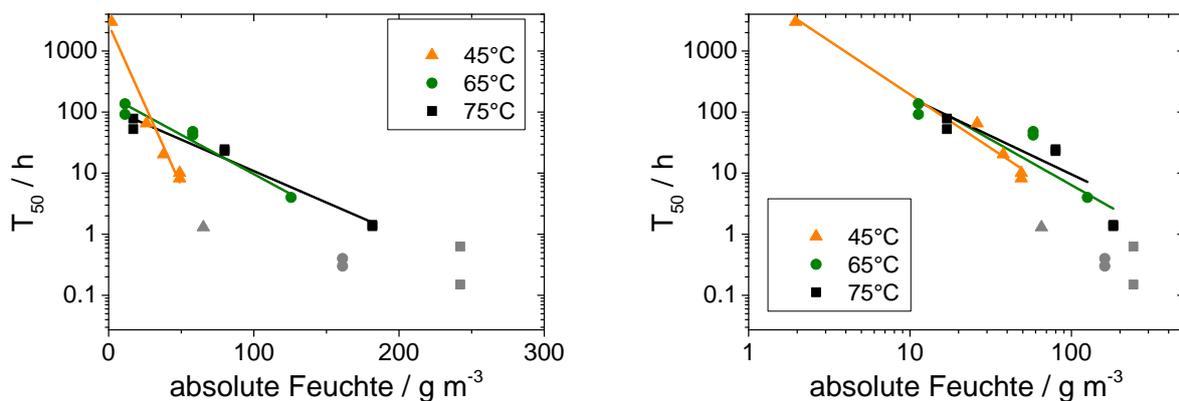


Abbildung A.0.1: Lebensdauerdaten der unverkapselten Solarzellen bei verschiedenen Temperatur-Luftfeuchte-Werten, aufgetragen über die absoluten Feuchte, die linear (linke Abbildung) beziehungsweise logarithmisch (rechte Abbildung) aufgetragen ist.

berechnen:

$$\rho = \frac{e}{R_w \cdot T} \quad (\text{A.0.3})$$

Diese enthält die Gaskonstante für Wasser $R_w = 461,52 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die absolute Temperatur T . Die Lebensdauerdaten aus Abschnitt 5.2.2, aufgetragen über die so berechnete absolute Feuchte zeigt Abbildung A.0.1.

Dabei sind zwei Darstellungsmöglichkeiten gezeigt: einmal die feuchte in linearer Skala, einmal in logarithmischer Skala. In beiden Fälle wurden lineare Regressionen durchgeführt, wobei wie zuvor Daten bei mit Wasser gesättigter Luft ausgeschlossen wurde. Eine erklärbare Übereinstimmung lässt sich nicht ablesen, auch zeigen die Anstiege der Regressionsgeraden kein systematisches Verhalten oder sind für verschiedenen Temperaturen gleich. Daher wird in Berücksichtigung der Darstellung in Abschnitt 5.2.2 zusammengefasst, dass die Beschleunigung der Alterung durch eine Kombination von Temperatur und Luftfeuchte durch das Peck-Modell beschrieben werden kann, welches die relative Luftfeuchte als Parameter enthält.

B Parameter der elektrischen Simulation

Größe	Parameter		Schichten				
	Bedeutung	Einheit	BF-DPB:C ₆₀ F ₃₆	ZnPc	ZnPc:C ₆₀	C ₆₀	BPhen
d	Schichtdicke	nm	30	5	30	30	6
HOMO		eV	-5,2	-5,0	-5,11	-6,4	-6,4
E _g	effektive Bandlücke		3,0	2,1	1,08	2,3	2,4 / 2,8
μ _n	Elektronenmobilität	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷
μ _p	Löchermobilität	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹
N _C	Zustandsdichte n	m ⁻³	10 ²⁷	10 ²⁷	10 ²⁷	10 ²⁷	10 ²⁷
N _V	Zustandsdichte p	m ⁻³	10 ²⁷	10 ²⁷	10 ²⁷	10 ²⁷	10 ²⁷
N _D	Dotierkonzentration n	m ⁻³	0	0	0	0	0
N _A	Dotierkonzentration p	m ⁻³	5·10 ²⁴	0	0	0	0
ε _r	Dielektrizitätszahl		4	4	4,9	4	4
β	Rekombinationskonstante	m ³ s ⁻¹	1,6·10 ⁻¹⁸	1,6·10 ⁻¹⁸	1,6·10 ⁻¹⁸	1,6·10 ⁻¹⁸	1,6·10 ⁻¹⁸
σ _{HOMO}	Breite d. Zustandsdichte	eV	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
σ _{LUMO}	Breite d. Zustandsdichte	eV	5·10 ⁷	5·10 ⁷	5·10 ⁷	5·10 ⁷	5·10 ⁷
L _D	Exzitonendiffusionslänge	nm	5	5	5	15	5

Tabelle B.1: Übersicht über die Parameter der elektrischen Simulation, durchgeführt von Wolfgang Tress.

Der rote Wert ist der einzige Unterschied der vollständig degradiertes Zelle zur funktionsfähigen Solarzelle.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Calvin, J. Edmonds, B. Bond-Lamberty, L. Clarke, S. H. Kim, P. Kyle, S. J. Smith, A. Thomson, and M. Wise, “2.6: Limiting climate change to 450 ppm CO₂ equivalent in the 21st century,” *Energy Economics*, Vol. 31, S. S107–S120, Dez. 2009.
- [2] J. H. Williams, A. DeBenedictis, R. Ghanadan, A. Mahone, J. Moore, W. R. Morrow, S. Price, and M. S. Torn, “The technology path to deep greenhouse gas emissions cuts by 2050: the pivotal role of electricity,” *Science*, Vol. 335, S. 53–9, Jan. 2012.
- [3] J. C. Kaiser, “Empirical Risk Analysis of Severe Reactor Accidents in Nuclear Power Plants after Fukushima,” *Science and Technology of Nuclear Installations*, Vol. 2012, S. 1–6, 2012.
- [4] J. Lelieveld, D. Kunkel, and M. G. Lawrence, “Global risk of radioactive fallout after major nuclear reactor accidents,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 12, S. 4245–4258, May 2012.
- [5] H. C. Jenkins-Smith, U. Strandberg, and S. R. Trouset, “New Perspectives on Nuclear Waste Management,” *Risk, Hazards & Crisis in Public Policy*, Vol. 1, S. 1–11, Jan. 2010.
- [6] S. Pacala and R. Socolow, “Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies,” *Science*, Vol. 305, S. 968–72, Aug. 2004.
- [7] F. N. von Hippel, “The radiological and psychological consequences of the Fukushima Daiichi accident,” *Bulletin of the Atomic Scientists*, Vol. 67, S. 27–36, Sept. 2011.
- [8] G. Masson, M. Latour, and D. Biancardi, “Global Market Outlook for Photovoltaics until 2016,” tech. rep., EPIA, 2012.
- [9] H. C. J. Godfray, J. R. Beddington, I. R. Crute, L. Haddad, D. Lawrence, J. F. Muir, J. Pretty, S. Robinson, S. M. Thomas, and C. Toulmin, “Food security: the challenge of feeding 9 billion people,” *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 327, S. 812–8, Feb. 2010.
- [10] Mario Berger, M. Welsch, M. Fischer, J. Müller, A. Krtschil, T. Spiess, K. Petter, P. Engelhart, H. Küsters, A. Metz, C. Lemke, N. Lenck, R. Martin, H. Neuhaus, O. Storbeck, C. Seifert, M. v. d. D. Martin Fleuster, Mario Copelli, Carlo Copetti, M. P. Sovello, Raithe, A. Boueke, S. Malkowski, A. Blauärmel, M. Lemke, H. Schramm, S. Pingel, O. Frank, T. Bartel, J. Szlufcik, P. Vanlaeke, L. Nwofa, T. Vlasenko, I. Buchovska, O. Anspach, P. van den Oever, A. Tischer, J.-W. Jeong, F. Suarez, and Y. Liu, “Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series - Solar Photovoltaics.” 2012.

- [11] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, S. 394–412, Apr. 2009.
- [12] F. C. Krebs, "Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, S. 465–475, Apr. 2009.
- [13] F. C. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, and J. Kristensen, "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*, Vol. 93, S. 422–441, Apr. 2009.
- [14] C. J. Brabec, J. A. Hauch, P. Schilinsky, and C. Waldauf, "Production Aspects of Organic Photovoltaics and Commercialization of Devices," *MRS Bulletin*, Vol. 30, Nr. January, S. 50–52, 2005.
- [15] M. Hermenau, M. Riede, and K. Leo, "Degradation of Small Molecule Based OPV," in *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells* (F. C. Krebs, ed.), Kap. 5, John Wiley & Sons Inc, 2012.
- [16] D. Kearns and M. Calvin, "Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 29, Nr. 4, S. 950–951, 1958.
- [17] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, Vol. 48, Nr. 2, S. 183–185, 1986.
- [18] M. Pfeiffer, A. Beyer, B. Plönnigs, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, D. Schlettwein, S. Hiller, and D. Wöhr, "Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 63, S. 83–99, June 2000.
- [19] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cell: Enhanced efficiency via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Science*, Vol. 270, Nr. 5243, S. 1789, 1995.
- [20] M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [21] G. H. Wannier, "The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals," *Physical Reviews*, Vol. 52, S. 191–197, Aug. 1937.
- [22] J. Frenkel, "On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors," *Physical Reviews*, Vol. 54, Nr. 8, S. 647–648, 1938.
- [23] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors," *Organic Electronics*, Vol. 10, S. 515–520, May 2009.

- [24] M. Riede, B. Lüssem, and K. Leo, "Organic Semiconductors," in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, volume 4 (P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. Kamimura, eds.), S. 448–507, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [25] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, Nr. 7, S. 3693–3723, 2003.
- [26] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, "Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching," *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, Nr. 5, S. 53711, 2009.
- [27] J. Meiss, M. Hermenau, W. Tress, C. Schuenemann, F. Selzer, M. Hummert, J. Alex, G. Lackner, K. Leo, and M. Riede, "Tetrapropyl-tetraphenyl-diindenoperylene derivative as a green absorber for high-voltage stable organic solar cells," *Physical Review B*, Vol. 83, S. 1–9, Apr. 2011.
- [28] W. Warta, R. Stehle, and N. Karl, "Ultrapure, High Mobility Organic Photoconductors," *October*, Vol. 36, S. 163–170, 1985.
- [29] H. Bäessler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors," *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 175, Nr. 1, S. 15, 1993.
- [30] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo, "Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, Nr. 22, S. 3202–3204, 1998.
- [31] M. Pfeiffer, T. Fritz, J. Blochwitz, A. Nollau, B. Ploennigs, A. Beyer, and K. Leo, "Controlled Doping of Molecular Organic Layers: Physics and Device Prospects," *Advances in Solid State Physics*, Vol. 39, S. 77–90, 1999.
- [32] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, and J. Blochwitz-Nimoth, "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes," *Organic Electronics*, Vol. 4, S. 89–103, Sept. 2003.
- [33] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers.," *Chemical reviews*, Vol. 107, S. 1233–71, Apr. 2007.
- [34] R. Schueppel, R. Timmreck, N. Allinger, T. Mueller, M. Furno, C. Uhrich, K. Leo, and M. Riede, "Controlled current matching in small molecule organic tandem solar cells using doped spacer layers," *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, S. 44503, Feb. 2010.
- [35] M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W.-M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sudharka, P. Erk, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Efficient Organic Tandem Solar Cells based on Small Molecules," *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, S. 3019–3028, June 2011.
- [36] C. L. Uhrich, G. Schwartz, B. Maennig, W. M. Gnehr, S. Sonntag, O. Erfurth, E. Wollrab, K. Walzer, J. Foerster, A. Weiss, O. Tsaryova, K. Leo, M. Riede, and M. Pfeiffer, "Efficient and long-term

- stable organic vacuum deposited tandem solar cells,” *Library*, Vol. 7722, S. 77220G–77220G–8, 2010.
- [37] M. a. Green, “Photovoltaic principles,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 14, S. 11–17, Apr. 2002.
- [38] A. Goetzberger, B. Voß, and J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*. Teubner Studienbücher: Physik, 2. auflage ed., 1997.
- [39] C. Breyer and A. Gerlach, “Global Overview on Grid-Parity Event Dynamics,” *Proceedings of the 25th EU-PVSEC, Valencia, Spain*, Nr. September, S. 5283–5304, 2010.
- [40] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, “Accurate measurement and characterization of organic solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 16, S. 2016–2023, Oct. 2006.
- [41] C. S. Tao, J. Jiang, and M. Tao, “Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, Nr. 12, S. 3176–3180, 2011.
- [42] EPIA, “EPIA Market Report 2011,” tech. rep., 2011.
- [43] BP, “BP Statistical Review of World Energy - June 2011,” Tech. Rep. June, 2011.
- [44] O. Inganäs, “Organic photovoltaics: Avoiding indium,” *Nature Photonics*, Vol. 5, S. 201–202, Apr. 2011.
- [45] P. Wuerfel, “Photovoltaic principles and organic solar cells,” *CHIMIA*, Vol. 61, Nr. 12, S. 770–774, 2007.
- [46] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, “Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments,” *Applied Physics Letters*, Vol. 58, Nr. 10, S. 1062, 1991.
- [47] S. Pfuetzner, A. Petrich, J. Meiss, M. Riede, and K. Leo, “Thick C60:ZnPc bulk heterojunction solar cells with improved performance by film deposition on heated substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, S. 253303, 2009.
- [48] D. Wynands, M. Levichkova, K. Leo, C. Urich, G. Schwartz, D. Hildebrandt, M. Pfeiffer, and M. Riede, “Increase in internal quantum efficiency in small molecular oligothiophene: {C60} mixed heterojunction solar cells by substrate heating,” *APPLIED Physics Letters*, Vol. 97, S. 73503, Aug. 2010.
- [49] D. Wynands, M. Levichkova, M. Riede, M. Pfeiffer, P. Baeuerle, R. Rentenberger, P. Denner, and K. Leo, “Correlation between morphology and performance of low bandgap oligothiophene:C60 mixed heterojunctions in organic solar cells,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, S. 14517, Jan. 2010.
- [50] T. Tsuzuki, Y. Shirota, and D. Meissner, “The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanyl phthalocyanine and a perylene pigment,” *Solar Energy Materials*, Vol. 61, S. 1–8, 2000.

- [51] D. Meissner and J. Rostalski, "Photovoltaics of interconnected networks," *Synthet. Metal.*, Vol. 121, S. 1551–1552, 2001.
- [52] S. Pfuetzner, A. Petrich, C. Malbrich, J. Meiss, M. Koch, M. K. Riede, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Characterisation of different hole transport materials as used in organic p-i-n solar cells - art. no. 69991M," *Organic Optoelectronics and Photonics Iii*, Vol. 6999, S. M9991—M9991, 2008.
- [53] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, S. N. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, and J. Parisi, "Organic p-i- n solar cells," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 79, Nr. 1, S. 1–14, 2004.
- [54] C. Falkenberg, S. Olthof, R. Rieger, M. Baumgarten, K. Muellen, K. Leo, and M. Riede, "The role of energy level matching in organic solar cells—Hexaazatriphenylene hexacarbonitrile as transparent electron transport material," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, Nr. 3, S. 927–932, 2011.
- [55] A. Mishra and P. Bäuerle, "Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Vol. 51, S. 2020–67, Feb. 2012.
- [56] B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, and J. Poortmans, "Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 15, Nr. 8, S. 659–676, 2007.
- [57] D. De Leeuw, M. Simenon, A. Brown, and R. Einerhand, "Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices," *Synthetic Metals*, Vol. 87, S. 53–59, Feb. 1997.
- [58] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, "Solar cell efficiency tables (version 36)," *Progress In Photovoltaics*, Vol. 18, S. 346–352, Aug. 2010.
- [59] F. C. Krebs, T. Tromholt, and M. Jorgensen, "Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing," *Nanoscale*, Vol. 2, Nr. 6, S. 873–886, 2010.
- [60] F. C. Krebs, "Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, S. 715–726, July 2008.
- [61] S. R. Forrest, "Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques.," *Chemical reviews*, Vol. 97, S. 1793–1896, Oct. 1997.
- [62] M. Shtein, H. F. Gossenberger, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, "Material transport regimes and mechanisms for growth of molecular organic thin films using low-pressure organic vapor phase deposition," *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, Nr. 2, S. 1470, 2001.
- [63] J. Lewis, "Material challenge for flexible organic devices," *Materials Today*, Vol. 9, Nr. 4, S. 38–45, 2006.

- [64] L. Müller-Meskamp, J. Fahlteich, and F. C. Krebs, "Barrier Technology and Applications," in *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells* (F. C. Krebs, ed.), Kap. 10, John Wiley & Sons Inc, 2012.
- [65] J. Lewis and M. Weaver, "Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 10, S. 45–57, Jan. 2004.
- [66] J. Fahlteich, M. Fahland, S. Straach, S. Günther, and N. Schiller, "Transparente Barrierschichten auf flexiblen Polymersubstraten," *Vakuum in Forschung und Praxis*, Vol. 23, S. 29–37, Aug. 2011.
- [67] D. R. Lide, "Section 8 - Analytical Chemistry," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 87th ed., 2006.
- [68] M. Koehl, M. Heck, D. Philipp, K.-A. Weiss, C. Ferrara, and W. Herrmann, "Indoor and outdoor weathering of PV-modules," *Proceedings of SPIE*, Vol. 7048, Nr. 2008, S. 704806–704806–8, 2008.
- [69] M. Koehl, M. Heck, S. Wiesmeier, and J. Wirth, "Modeling of the nominal operating cell temperature based on outdoor weathering," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, S. 1638–1646, Feb. 2011.
- [70] K. L. BRISTOW and G. S. CAMPBELL, "On The Relationship Between Incoming Solar Radiation And Daily Maximum And Minimum Temperature," *Agricultural and Forest Meteorology*, Vol. 31, Nr. 0427, S. 159–166, 1984.
- [71] P. Sullivan and T. S. Jones, "Pentacene/fullerene (C60) heterojunction solar cells: Device performance and degradation mechanisms," *Organic Electronics*, Vol. 9, Nr. 5, S. 656–660, 2008.
- [72] M. Joergensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, S. 686–714, July 2008.
- [73] M. Joergensen, K. Norrman, S. a. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs, "Stability of polymer solar cells.," *Advanced Materials*, Vol. 24, S. 580–612, Feb. 2012.
- [74] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen, and P. W. M. Blom, "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices," *ORGANIC ELECTRONICS*, Vol. 13, S. 432–456, Dez. 2012.
- [75] B. Andreasen, D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, U. Würfel, R. Andriessen, R. Rösch, H. Hoppe, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. S. Germack, M. Hösel, H. F. Dam, M. Joergensen, S. a. Gevorgyan, M. V. Madsen, E. Bundgaard, F. C. Krebs, and K. Norrman, "TOF-SIMS investigation of degradation pathways occurring in a variety of organic photovoltaic devices - the ISOS-3 inter-laboratory collaboration," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Vol. 14, S. 11780–11799, July 2012.
- [76] F. C. Krebs and K. Norrman, "Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic

- during 10 000 h of testing,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 15, Nr. 8, S. 697–712, 2007.
- [77] M. Manceau, E. Bundgaard, J. E. Carlé, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Soendergaard, M. Joergensen, and F. C. Krebs, “Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb,” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, Nr. 12, S. 4132, 2011.
- [78] S. Trasatti, “International Union Of Pure And Applied Chemistry Commission On Electrochemistry - The Absolute Electrode Potential : An Explanatory Note,” *Pure Appl. Chem.*, Vol. 58, Nr. 7, S. 955–966, 1986.
- [79] H. T. Nicolai, M. Kuik, G. a. H. Wetzelaer, B. de Boer, C. Campbell, C. Risko, J. L. Brédas, and P. W. M. Blom, “Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers,” *Nature Materials*, Vol. 11, Nr. 8, S. 1–6, 2012.
- [80] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître, “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*, Vol. 94, S. 1572–1577, Oct. 2010.
- [81] S. Scholz, C. Corten, K. Walzer, D. Kuckling, and K. Leo, “Photochemical reactions in organic semiconductor thin films,” *Organic Electronics*, Vol. 8, S. 709–717, Dez. 2007.
- [82] H. Kleemann, A. Zakhidov, M. Anderson, T. Menke, K. Leo, and B. Lüssem, “Direct structuring of C60 thin film transistors by photo-lithography under ambient conditions,” *Organic Electronics*, Vol. 13, S. 506–513, Mar. 2012.
- [83] H. Kleemann, S. Schumann, U. Jörges, F. Ellinger, K. Leo, and B. Lüssem, “Organic pin-diodes approaching ultra-high-frequencies,” *Organic Electronics*, Vol. 13, S. 1114–1120, June 2012.
- [84] T. Menke, D. Ray, J. Meiss, K. Leo, and M. Riede, “In-situ conductivity and Seebeck measurements of highly efficient n-dopants in fullerene C 60,” *Applied Physics Letters*, Vol. 093304, Nr. 100, S. 239–242, 2012.
- [85] P. Wei, T. Menke, B. D. Naab, K. Leo, M. Riede, and Z. Bao, “2-(2-Methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1H-benzoimidazol-3-ium Iodide as a New Air-Stable n-Type Dopant for Vacuum-Processed Organic Semiconductor Thin Films,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, Nr. 9, S. 3999–4002, 2012.
- [86] M. K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs, W. Krätschmer, and K. Fostiropoulos, “Optical transitions of C60 films in the visible and ultraviolet from Spectroscopic ellipsometry,” *Physical Review B*, Vol. 46, Nr. 8, S. 4963, 1992.
- [87] T. Matsushima, M. Yahiro, and C. Adachi, “Estimation of electron traps in carbon-60 field-effect transistors by a thermally stimulated current technique,” *Applied Physics Letters*, Vol. 91, Nr. 10, S. 103505, 2007.
- [88] R. Taylor, M. P. Barrow, and T. Drewello, “C60 degrades to C1200,” *Chemical Communications*, Nr. 22, S. 2497–2498, 1998.

- [89] P. C. Eklund, Y. Wang, J. M. Holden, A. M. Rao, and P. Zhou, "Photochemical transformation of C60 and C70 films," *Thin Solid Films*, Vol. 257, Nr. 257, S. 185–203, 1995.
- [90] A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao, R. L. Meng, and P. H. Hor, "Effects of oxygen and illumination on the in situ conductivity of C60 thin films," *Physical Review B*, Vol. 47, S. 10873–10880, Apr. 1993.
- [91] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers," *Chemical Reviews*, Vol. 107, Nr. 4, S. 1233–1271, 2007.
- [92] S. F. Shkirman, K. N. Solovev, T. F. Kachura, A. Arabei, and E. D. Skakovskii, "Interpretation Of The Soret Band Of Porphyrins Based On The Polarization Spectrum Of N-methyltetraphenylporphin Fluorescence," *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 66, Nr. 1, S. 65–72, 1999.
- [93] M. Wojdyla, B. Derkowska, Z. Lukasiak, and W. Bala, "Absorption and photoreflectance spectroscopy of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films grown by thermal evaporation," *Materials Letters*, Vol. 60, S. 3441–3446, Dez. 2006.
- [94] B. P. Rand, D. Cheyins, K. Vasseur, N. C. Giebink, S. Mothy, Y. Yi, V. Coropceanu, D. Beljonne, J. Cornil, J.-L. Brédas, and J. Genoe, "The Impact of Molecular Orientation on the Photovoltaic Properties of a Phthalocyanine/Fullerene Heterojunction," *Advanced Functional Materials*, S. n/a–n/a, Apr. 2012.
- [95] T. Sueyoshi, H. Kakuta, M. Ono, K. Sakamoto, S. Kera, and N. Ueno, "Band gap states of copper phthalocyanine thin films induced by nitrogen exposure," *Applied Physics Letters*, Vol. 96, S. 093303, Mar. 2010.
- [96] A. Twarowski, "Temperature dependence of the Schottky barrier capacitance in alpha- and beta-zinc phthalocyanine," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 77, Nr. 9, S. 4698–4703, 1982.
- [97] T. D. Anthopoulos and T. S. Shafai, "Influence of oxygen doping on the electrical and photovoltaic properties of Schottky type solar cells based on [alpha]-nickel phthalocyanine," *Thin Solid Films*, Vol. 441, S. 207–213, Sept. 2003.
- [98] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M. R. Willis, and K. Seki, "Atmospheric doping effect on the interfacial electronic structure of titanyl phthalocyanine film," *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS*, Vol. 455, S. 227–233, 2006.
- [99] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M. R. Willis, and K. Seki, "Oxygen effects on the interfacial electronic structure of titanyl phthalocyanine film: p-type doping, band bending and Fermi level alignment," *Chemical Physics*, Vol. 325, S. 121–128, June 2006.
- [100] D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, M. Hösel, H. F. Dam, M. Joergensen, S. A. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, U. Würfel, R. Andriessen, R. Rösch, H. Hoppe, G. Teran-Escobar, M. Lira-cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norrman, F. C. Krebs, H. F.

- Dami, R. S. C. Advances, M. Ho, U. Wu, and R. Ro, "The ISOS-3 inter-laboratory collaboration focused on the stability of a variety of organic photovoltaic devices," *RSC Advances*, Vol. 2, S. 882–893, 2011.
- [101] H. Y. Kim, C. Sachse, M. Hermenau, K. Fehse, M. Riede, L. Mueller-Meskamp, and K. Leo, "Improved efficiency and lifetime in small molecule organic solar cells with optimized conductive polymer electrodes," *Applied Physics Letters*, Vol. 99, Nr. 11, S. 113305, 2011.
- [102] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, and M. Pfeiffer, "High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures," *Thin Solid Films*, Vol. 451-452, S. 515–517, 2004.
- [103] R. Franke, B. Maennig, A. Petrich, and M. Pfeiffer, "Long-term stability of tandem solar cells containing small organic molecules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, S. 732–735, July 2008.
- [104] J. Louie, J. F. Hartwig, P. O. Box, N. Haven, and A. J. Fry, "Discrete High Molecular Weight Triarylamine Dendrimers Prepared by Palladium-Catalyzed Amination," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 7863, Nr. 97, S. 11695–11696, 1997.
- [105] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, and Y. Taga, "Thermal stability in oligomeric triphenylamine/tris(8-quinolinolato) aluminum electroluminescent devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 70, Nr. 15, S. 1929, 1997.
- [106] S. Schäfer, A. Petersen, T. Wagner, R. Kniprath, D. Lingenfelser, A. Zen, T. Kirchartz, B. Zimmermann, U. Würfel, X. Feng, and T. Mayer, "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*, Vol. 83, S. 1–13, Apr. 2011.
- [107] Y. Kanai, T. Matsushima, and H. Murata, "Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer," *Thin Solid Films*, Vol. 518, S. 537–540, Nov. 2009.
- [108] Q. L. Song, F. Y. Li, H. Yang, H. R. Wu, X. Z. Wang, W. Zhou, J. M. Zhao, X. M. Ding, C. H. Huang, and X. Y. Hou, "Small-molecule organic solar cells with improved stability," *Chemical Physics Letters*, Vol. 416, S. 42–46, Nov. 2005.
- [109] H. R. Wu, Q. L. Song, M. L. Wang, F. Y. Li, H. Yang, Y. Wu, C. H. Huang, X. M. Ding, and X. Y. Hou, "Stable small-molecule organic solar cells with 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene as an organic buffer," *Thin Solid Films*, Vol. 515, Nr. 20-21, S. 8050–8053, 2007.
- [110] Y. Lare, B. Kouskoussa, K. Benchouk, S. Ouro Djobo, L. Cattin, M. Morsli, F. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, and M. del Valle, "Influence of the exciton blocking layer on the stability of layered organic solar cells," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 72, S. 97–103, Feb. 2011.
- [111] H. Aziz, Z. D. Popovic, S. Xie, A.-M. Hor, N.-X. Hu, C. Tripp, and G. Xu, "Humidity-induced crystallization of tris 8-hydroxyquinoline ... aluminum layers in organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 72, Nr. 7, S. 756–758, 1998.

- [112] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo, "Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, S. 3202, Nov. 1998.
- [113] R. Meerheim, S. Olthof, M. Hermenau, S. Scholz, A. Petrich, N. Tessler, O. Solomeshch, B. Lüsssem, M. Riede, and K. Leo, "Investigation of C60F36 as low-volatility p-dopant in organic optoelectronic devices," *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, Nr. 10, S. 103102, 2011.
- [114] H. Shiokawa, M. Yokoyama, and M. Hiramoto, "Long-term operation tests of organic solid-state solar cells.," *Surface Review & Letters*, Vol. 14, Nr. 4, S. 539–542, 2007.
- [115] C.-H. Hsieh, Y.-J. Cheng, P.-J. Li, C.-H. Chen, M. Dubosc, R.-M. Liang, and C.-S. Hsu, "Highly Efficient and Stable Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Cross-Linked Fullerene Material as an Interlayer," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, S. 4887–4893, Apr. 2010.
- [116] Y. Sahin, S. Alem, R. de Bettignies, and J.-M. Nunzi, "Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure," *Thin Solid Films*, Vol. 476, Nr. 2, S. 340–343, 2005.
- [117] A. a. Gorodetsky, M. Cox, N. J. Tremblay, I. Kymissis, and C. Nuckolls, "Solar Cells from a Solution Processable Pentacene with Improved Air Stability," *Chemistry of Materials*, Vol. 21, S. 4090–4092, Sept. 2009.
- [118] S. Bertho, I. Haeldermans, A. Swinnen, W. Moons, T. Martens, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, A. Senes, and A. Bonfiglio, "Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells," *Solar Energy Materials And Solar Cells*, Vol. 91, S. 385–389, Mar. 2007.
- [119] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, and D. Vanderzande, "Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, Nr. 7, S. 753–760, 2008.
- [120] B. Conings, S. Bertho, K. Vandewal, A. Senes, J. D'Haen, J. Manca, and R. A. J. Janssen, "Modeling the temperature induced degradation kinetics of the short circuit current in organic bulk heterojunction solar cells," *Applied Physics Letters*, Vol. 96, S. 163301, Apr. 2010.
- [121] R. Lessmann, *Ageing of ZnPc:C60 solar cells*. Dissertation, TU Dresden, 2009.
- [122] H. B. Yang, Q. L. Song, C. Gong, and C. M. Li, "The degradation of indium tin oxide/pentacene/fullerene/tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum/aluminum heterojunction organic solar cells: By oxygen or moisture?," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 94, S. 846–849, May 2010.
- [123] DuPont, "DuPonts OLED material hits million-hour lifetime," *Nature Photonics*, Vol. 3, S. 441, 2009.

- [124] S. C. Xia, R. C. Kwong, V. I. Adamovich, M. S. Weaver, and J. J. Brown, "OLED Device Operational Lifetime: Insights and Challenges," in *2007 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 45th Annual*, S. 253–257, Ieee, Apr. 2007.
- [125] H. Aziz and Z. D. Popovic, "Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices," *Chemistry of Materials*, Vol. 16, Nr. 4, S. 4522–4532, 2004.
- [126] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, and L. Zuppiroli, "Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes," *Advanced Functional Materials*, Vol. 11, S. 116–121, Apr. 2001.
- [127] L. S. Liao, J. He, X. Zhou, M. Lu, Z. H. Xiong, Z. B. Deng, X. Y. Hou, and S. T. Lee, "Bubble formation in organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, Nr. 5, S. 2386, 2000.
- [128] C. Fery, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, and S. Cina, "Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, Vol. 87, Nr. 21, S. 213502, 2005.
- [129] R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers," *Applied Physics Letters*, Vol. 89, Nr. 6, S. 061111, 2006.
- [130] W. Zhang, Z. Wu, S. Liang, B. Jiao, X. Zhang, D. Wang, X. Hou, Z. Chen, and Q. Gong, "Study on scalable Coulombic degradation for estimating the lifetime of organic light-emitting devices," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 44, S. 155103, Apr. 2011.
- [131] H. Aziz, Z. D. Popovic, and N.-X. Hu, "Organic light emitting devices with enhanced operational stability at elevated temperatures," *Applied Physics Letters*, Vol. 81, Nr. 2, S. 370, 2002.
- [132] S. Schubert, *Optimierung des Calciumdegradationstests zur Bewertung von Verkapselungssystemen für organische Solarzellen*. Diplomarbeit, TU Dresden, 2010.
- [133] S. Schubert, H. Klumbies, L. Mueller-Meskamp, and K. Leo, "Electrical calcium test for moisture barrier evaluation for organic devices," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 82, Nr. 9, S. 094101, 2011.
- [134] "Standard ASTM E 1021-95: Standard Test Methods for Measuring Spectral Response of Photovoltaic Cells." 1995.
- [135] "ASTM Standard G173, Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface."
- [136] "Standard IEC 60904-8: Photovoltaische Einrichtungen - Teil 8: Messung der spektralen Empfindlichkeit einer photovoltaischen (PV) Einrichtung." 1998.
- [137] S. Scholz, "Chemische Prozesse der OLED-Degradation," 2008.

- [138] S. Scholz, Q. Huang, M. Thomschke, S. Olthof, P. Sebastian, K. Walzer, K. Leo, S. Oswald, C. Corten, and D. Kuckling, "Self-doping and partial oxidation of metal-on-organic interfaces for organic semiconductor devices studied by chemical analysis techniques," *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, S. 104502, Nov. 2008.
- [139] S. Scholz, K. Walzer, and K. Leo, "Analysis of Complete Organic Semiconductor Devices by Laser Desorption / Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry **," *Advanced Materials*, Vol. 18, S. 2541–2547, 2008.
- [140] S. Scholz, R. Meerheim, B. Lüssem, and K. Leo, "Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: A predictive tool for the lifetime of organic light emitting devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 94, Nr. 4, S. 681–684, 2009.
- [141] I. R. D. Moraes, S. Scholz, B. Lüssem, and K. Leo, "Analysis of chemical degradation mechanism within sky blue phosphorescent organic light emitting diodes by laser-desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry," *Organic Electronics*, Vol. 12, S. 341–347, Feb. 2011.
- [142] I. R. de Moraes, S. Scholz, B. Lüssem, and K. Leo, "Role of oxygen-bonds in the degradation process of phosphorescent organic light emitting diodes," *Applied Physics Letters*, Vol. 99, Nr. 5, S. 053302, 2011.
- [143] I. R. de Moraes, S. Scholz, B. Lüssem, and K. Leo, "Chemical degradation processes of highly stable red phosphorescent organic light emitting diodes," *Organic Electronics*, Vol. 13, S. 1900–1907, Oct. 2012.
- [144] K. Norrman, J. Alstrup, M. Joergensen, and F. C. Krebs, "Lifetimes of organic photovoltaics: photooxidative degradation of a model compound," *Surface and interface analysis*, Vol. 38, S. 1302–1310, Sept. 2006.
- [145] K. Norrman and F. C. Krebs, "Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and O-18(2) isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms," *Solar energy materials and solar cells*, Vol. 90, Nr. 2, S. 213–227, 2006.
- [146] 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*, Vol. 90, S. 2793–2814, Nov. 2006.
- [147] K. Norrman, S. Gevorgyan, and F. C. Krebs, "Water-induced degradation of polymer solar cells studied by H₂(18)O labeling.," *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 1, S. 102–112, Jan. 2009.
- [148] F. C. Krebs, "Encapsulation of polymer photovoltaic prototypes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 90, S. 3633–3643, Dez. 2006.
- [149] M. Seeland, R. Roesch, and H. Hoppe, "Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation," *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, Nr. 6, S. 064513, 2011.
- [150] R. Rösch, D. M. Tanenbaum, M. Joergensen, M. Seeland, M. Bärenklau, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, U. Würfel, M. Hösel, H. F. Dam, S. a. Gevorgyan,

- S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Andriessen, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norrman, H. Hoppe, and F. C. Krebs, "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*, Vol. 5, Nr. 4, S. 6521–6540, 2012.
- [151] M. O. Reese, S. Gevorgyan, M. Joergensen, E. Bundgaard, S. R. Kurtz, D. S. Ginley, D. C. Olson, M. T. Lloyd, P. Morvillo, E. A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T. R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S. J. Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D. M. DeLongchamp, R. Rösch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.-B. Bonekamp, A. J. van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, and F. C. Krebs, "Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, S. 1253–1267, Mar. 2011.
- [152] S. A. Gevorgyan, A. J. Medford, E. Bundgaard, S. B. Sapkota, H.-F. Schleiermacher, B. Zimmermann, U. Würfel, A. Chafiq, M. Lira-Cantu, T. Swonke, M. Wagner, C. J. Brabec, O. Haillant, E. Voroshazi, T. Aernouts, R. Steim, J. A. Hauch, A. Elschner, M. Pannone, M. Xiao, A. Langzettel, D. Laird, M. T. Lloyd, T. Rath, E. Maier, G. Trimmel, M. Hermenau, T. Menke, K. Leo, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, T. J. Nagle, K. B. Burke, C. J. Fell, D. Vak, T. Singh, S. E. Watkins, Y. Galagan, A. Manor, E. A. Katz, T. Kim, K. Kim, P. M. Sommeling, W. J. Verhees, S. C. Veenstra, M. Riede, M. G. Christoforo, T. Currier, V. Shrotriya, G. Schwartz, and F. C. Krebs, "An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, S. 1398–1416, Feb. 2011.
- [153] E. A. Katz, S. Gevorgyan, M. S. Orynbayev, and F. C. Krebs, "Out-door testing and long-term stability of plastic solar cells," *The european physical journal applied physics*, Vol. 36, S. 307–311, 2007.
- [154] S. Schuller, P. Schilinsky, J. A. Hauch, and C. J. Brabec, "Determination of the degradation constant of bulk heterojunction solar cells by accelerated lifetime measurements," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 79, S. 37–40, June 2004.
- [155] O. Haillant, D. Dumbleton, and A. Zielnik, "An Arrhenius approach to estimating organic photovoltaic module weathering acceleration factors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, S. 1889–1895, Mar. 2011.
- [156] M. Bliss, T. R. Betts, and R. Gottschalg, "Advantages in using LEDs as the main light source in solar simulators for measuring PV device characteristics," in *Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems* (N. G. Dhere, ed.), vol. 7048, S. 704807, SPIE, 2008.
- [157] A. Schneider, "Neue Diagramme zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit über gesättigten wässrigen Salzlösungen und wässrigen Schwefelsäurelösungen bei verschiedenen Temperaturen," *HOLZ als Roh- und Werkstoff*, Vol. 18, Nr. 7, S. 269–272, 1960.

- [158] L. Greenspan, "Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions," *Journal of the National Bureau of Standards A, Physcs and Chemsitry*, Vol. 81A, Nr. 1, S. 89–96, 1977.
- [159] S. Gevorgyan, M. Joergensen, and F. C. Krebs, "A setup for studying stability and degradation of polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, S. 736–745, July 2008.
- [160] S. Gevorgyan, M. Joergensen, F. C. Krebs, and K. O. Sylvester-Hvid, "A compact multi-chamber setup for degradation and lifetime studies of organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, S. 1–10, Feb. 2011.
- [161] W. Tress, S. Pfuetzner, K. Leo, and M. Riede, "Open circuit voltage and IV curve shape of ZnPc:C60 solar cells with varied mixing ratio and hole transport layer," *Journal of Photonics for Energy*, Vol. 1, Nr. 1, S. 011114, 2011.
- [162] B. M. Weon and J. H. Je, "Stretched exponential degradation of oxide cathodes," *Applied Surface Science*, Vol. 251, S. 59–63, Sept. 2005.
- [163] M. Rusu, J. Strotmann, M. Vogel, M. C. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos, "Effects of oxygen and illumination on the photovoltaic properties of organic solar cells based on phtalocyanine:fullerene bulk heterojunction," *Applied Physics Letters*, Vol. 90, Nr. 15, S. 153511, 2007.
- [164] M. Hermenau, *Untersuchung der Langzeitstabilität von organischen Solarzellen*. Diplomarbeit, TU Dresden, 2009.
- [165] I. D. Parker, Y. Cao, and C. Y. Yang, "Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, Nr. 4, S. 2441, 1999.
- [166] EuropeanCommission, "Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS)," 2011.
- [167] G. P. Smestad, F. C. Krebs, C. M. Lampert, C. G. Granqvist, K. Chopra, X. Mathew, and H. Takakura, "Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, S. 371–373, Apr. 2008.
- [168] D. S. Peck, "Comprehensive Model for Humidity Testing Correlation," in *Reliability Physics Symposium, 1986. 24th Annual*, vol. 18104, S. 44–50, 1986.
- [169] R. Blish and N. Durrant, "Semiconductor Device Reliability Failure Models," tech. rep., International SEMATECH Reliability Technology Advisory Board, 2000.
- [170] O. Hallberg and D. S. Peck, "Recenet humidity accelerations, a base for testing standards," *Quality and Reliability Engineering International*, Vol. 7, S. 169–180, 1991.
- [171] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri, R. Müller, D. Di Nuzzo, and P. Heremans, "Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer:fullerene solar cells," *Organic Electronics*, Vol. 12, S. 736–744, Feb. 2011.
- [172] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, and N. Schiller, "Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates," *Thin Solid Films*, Vol. 517, S. 3075–3080, Mar. 2009.

- [173] J. Fahlteich, W. Schönberger, M. Fahland, and N. Schiller, "Characterization of reactively sputtered permeation barrier materials on polymer substrates," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, S. S141–S144, Jan. 2011.
- [174] J. Fahlteich, S. Barth, M. Fahland, and N. Schiller, "All-in-Vacuum deposited transparent multilayer barriers on polymer substrates," *Vakuum in Forschung und Praxis: Best of Glass*, S. 30–34, 2011.
- [175] G. L. Graff, R. E. Williford, and P. E. Burrows, "Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation," *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, Nr. 4, S. 1840–1849, 2004.
- [176] S. Cros, R. de Bettignies, S. Berson, S. Bailly, P. Maisse, N. Lemaitre, and S. Guillerez, "Definition of encapsulation barrier requirements: A method applied to organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, S. 65–69, May 2011.
- [177] N. Kim, W. J. Potscavage, A. Sundaramoorthi, C. Henderson, B. Kippelen, and S. Graham, "A correlation study between barrier film performance and shelf lifetime of encapsulated organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 101, S. 140–146, June 2012.
- [178] J. R. D. E. Laeter, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, and P. D. P. Taylor, "Atomic weights of the elements: Review 2000," *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, Nr. 6, S. 683–800, 2003.
- [179] F. C. Krebs and K. Norrman, "Analysis of the Failure Mechanism for a Stable Organic Photovoltaic During 10 000 h of Testing," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 15, Nr. September, S. 697–712, 2007.
- [180] P. Sigmund, "Mechanisms and Theory of physical sputtering by particle impact," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 27, Nr. 5, S. 1–20, 1987.
- [181] R. Lessmann, Z. Hong, S. Scholz, B. Maennig, M. Riede, and K. Leo, "Aging of flat heterojunction zinc phthalocyanine/fullerene C60 organic solar cells," *Organic Electronics*, Vol. 11, S. 539–543, Apr. 2010.
- [182] P. M. Thompson, "Quantitative surface analysis of organic polymer blends using a time-of-flight static secondary ion mass spectrometer," *Analytical Chemistry*, Vol. 63, S. 2447–2456, Nov. 1991.
- [183] A. Benninghoven, "Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)," *Angew. Chem. Intern. Edit.*, Vol. 33, S. 1023–1043, Aug. 1994.
- [184] W. Tress, *Device Physics of Organic Solar Cells - Drift-Diffusion Simulation in Comparison with Experimental Data of Solar Cells Based on Small Molecules*. PhD thesis, TU Dresden, 2012.
- [185] W. Tress, K. Leo, and M. Riede, "Influence of Hole-Transport Layers and Donor Materials on Open-Circuit Voltage and Shape of I-V Curves of Organic Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, S. 2140–2149, Apr. 2011.

- [186] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo, and M. Riede, "Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells," *Applied Physics Letters*, Vol. 98, Nr. 6, S. 063301, 2011.
- [187] R. Cozzolino, O. Belgacem, T. Drewello, and R. Herzschuh, "Laser desorption/ionisation of fluorinated fullerenes," *European Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 414, S. 407–414, 1997.
- [188] A. V. Streletskiy, I. V. Kouvitcko, S. E. Esipov, and O. V. Boltalina, "Application of sulfur as a matrix for laser desorption/ionization in the characterization of halogenated fullerenes.," *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, Vol. 16, S. 99–102, Jan. 2002.
- [189] M. P. Barrow, N. J. Tower, R. Taylor, and T. Drewello, "Matrix-assisted laser-induced gas-phase aggregation of C 60 oxides," *Chemical Physics Letters*, Vol. 293, S. 302–308, 1998.
- [190] C. Falkenberg, *Optimizing Organic Solar Cells - Transparent Electron Transport Materials for Improving the Device Performance*. PhD thesis, TU Dresden, 2011.
- [191] P. K. Koech, A. B. Padmaperuma, L. Wang, J. S. Swensen, E. Polikarpov, J. T. Darsell, J. E. Rainbolt, and D. J. Gaspar, "Synthesis and Application of 1,3,4,5,7,8-Hexafluorotetracyanonaphthoquinodimethane (F6-TNAP): A Conductivity Dopant for Organic Light-Emitting Devices," *Chemistry of Materials*, Vol. 22, S. 3926–3932, July 2010.
- [192] K. Leo, M. Hummert, C. Falkenberg, M. Hermenau, M. Riede, and S. Olthof, "Organische Solarzelle," *Patent*, Vol. 10 2011 01, 2011.
- [193] C. Falkenberg, C. Uhrich, B. Maennig, M. K. Riede, and K. Leo, "1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride as transparent electron transport material in organic p-i-n solar cells - art. no. 69990S," *Organic Optoelectronics and Photonics Iii*, Vol. 6999, S. S9990—S9990, 2008.
- [194] C. Falkenberg, C. Uhrich, S. Olthof, B. Maennig, M. Riede, and K. Leo, "Efficient p-i-n type organic solar cells incorporating 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride as transparent electron transport material," *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, Nr. 3, S. 034506, 2008.
- [195] F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. a. Murillo, L. O. Van Dorn, and C. C. Wilkinson, "Closed-shell molecules that ionize more readily than cesium.," *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 298, S. 1971–4, Dez. 2002.
- [196] F. A. Cotton, J. P. Donahue, D. L. Lichtenberger, C. a. Murillo, and D. Villagrán, "Expeditious access to the most easily ionized closed-shell molecule, W2(hpp)4.," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, S. 10808–9, Aug. 2005.
- [197] K.-s. Park, S.-t. Kim, Y.-m. Kim, Y. Kim, and W. Lee, "The Matrix Effect of Biological Concomitant Element on the Signal Intensity of Ge , As , and Se in Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometry," *Bull. Korean Chem. Soc. 2002.*, Vol. 23, Nr. 10, S. 1389–1393, 2002.

- [198] C. Schuenemann, C. Elschner, A. Levin, M. Levichkova, K. Leo, and M. Riede, "Zinc phthalocyanine - Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology," *Thin Solid Films*, Vol. 519, S. 3939–3945, Mar. 2011.
- [199] C. Falkenberg, C. Uhrich, B. Maennig, M. K. Riede, and K. Leo, "1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride as transparent electron transport material in organic p-i-n solar cells," *Proceedings of SPIE*, Vol. 6999, Nr. 0, S. 69990, 2008.
- [200] H. Huang, S. L. Wong, W. Chen, and A. T. S. Wee, "LT-STM studies on substrate-dependent self-assembly of small organic molecules," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 44, S. 464005, Nov. 2011.
- [201] S. Cros, S. Guillerez, R. de Bettignies, N. Lemaître, S. Bailly, and P. Maise, "Relationship between encapsulation barrier performance and organic solar cell lifetime," in *Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems* (N. G. Dhere, ed.), vol. 7048, S. 70480U, SPIE, 2008.
- [202] M. Glatthaar, M. Niggemann, B. Zimmermann, P. Lewer, M. Riede, a. Hinsch, and J. Luther, "Organic solar cells using inverted layer sequence," *Thin Solid Films*, Vol. 491, S. 298–300, Nov. 2005.
- [203] B. Zimmermann, U. Würfel, and M. Niggemann, "Longterm stability of efficient inverted P3HT:PCBM solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, Nr. 4, S. 491–496, 2009.
- [204] M. T. Lloyd, D. C. Olson, P. Lu, E. Fang, D. L. Moore, M. S. White, M. O. Reese, D. S. Ginley, and J. W. P. Hsu, "Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, Nr. 41, S. 7638, 2009.
- [205] M. O. Reese, M. S. White, G. Rumbles, D. S. Ginley, and S. E. Shaheen, "Optimal negative electrodes for poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction photovoltaic devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 92, Nr. 5, S. 53307, 2008.
- [206] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *Journal of Applied Physics*, Vol. 48, Nr. 11, S. 4729, 1977.
- [207] F. Faupel, "Diffusion in Non-Crystalline Metallic and Organic Media," *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 134, S. 9–59, Nov. 1992.
- [208] F. Faupel, R. Willecke, and A. Thran, "Diffusion of metals in polymers," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 22, S. 1–55, Mar. 1998.
- [209] M. Scharnberg, J. Hu, J. Kanzow, K. Rätzke, R. Adelung, F. Faupel, and J. Pflaum, "Ag-Diffusion in the Organic Semiconductor Diindenoperylene," *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 237-240, S. 993–997, 2005.
- [210] M. Scharnberg, J. Hu, J. Kanzow, K. Rätzke, R. Adelung, F. Faupel, C. Pannemann, U. Hilleringmann, S. Meyer, and J. Pflaum, "Radiotracer measurements as a sensitive tool for the detection of

- metal penetration in molecular-based organic electronics,” *Applied Physics Letters*, Vol. 86, Nr. 2, S. 024104, 2005.
- [211] R. Willecke and F. Faupel, “Diffusion of Gold and Silver in Bisphenol A Polycarbonate,” *Macromolecules*, Vol. 9297, Nr. 95, S. 567–573, 1997.
- [212] B. A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen, and H. Dosch, “Morphology and Thermal Stability of Metal Contacts on Crystalline Organic Thin Films,” *Advanced Materials*, Vol. 14, Nr. 13, S. 961–963, 2002.
- [213] S. O. Jeon and J. Yeob, “Improved lifetime in organic solar cells using a bilayer cathode of organic interlayer / Al,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 101, S. 160–165, 2012.
- [214] Y. Suh, N. Lu, S. H. Lee, W.-s. Chung, K. Kim, B. Kim, M. J. Ko, and M. J. Kim, “Degradation of a Thin Ag Layer Induced by PEDOT : PSS in a TEM Specimen of an Inverted Polymer Solar Cell Degradation of a Thin Ag Layer Induced by PEDOT : PSS in a TEM Specimen of an Inverted Polymer Solar Cell,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012.
- [215] A. Thran, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, “Evidence of noble metal diffusion in polymers at room temperature and its retardation by a chromium barrier,” *Applied Physics Letters*, Vol. 81, Nr. 2, S. 244, 2002.
- [216] J. Meiss, M. K. Riede, and K. Leo, “Optimizing the morphology of metal multilayer films for indium tin oxide (ITO)-free inverted organic solar cells,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, Nr. 6, S. 063108, 2009.
- [217] M. Hermenau, M. Riede, K. Leo, S. Gevorgyan, F. C. Krebs, and K. Norrman, “Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, S. 1268–1277, Feb. 2011.
- [218] J. Meiss, A. Merten, M. Hein, C. Schuenemann, S. Schäfer, M. Tietze, C. Urich, M. Pfeiffer, K. Leo, and M. Riede, “Fluorinated Zinc Phthalocyanine as Donor for Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 22, S. 405–414, Jan. 2012.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

EL	Elektrolumineszenz
EQE	Externe Quanteneffizienz
ETM	Elektronentransportmaterial
FF	Füllfaktor
FWHM	Halbwertsbreite
HTL	Lochtransportschicht
HTM	Lochtransportmaterial
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
MM	Mismatch
PL	Photolumineszenz
U_{oc}	Leerlaufspannung
rH	relative Luftfeuchte
WVTR	Wasserpermeationsrate

Abbildungsverzeichnis

2.1.1	Dreidimensionale Strukturformel und Energieniveauschema von Benzen	6
2.1.2	Wannier-Mott-, Frenkel- und Ladungsträgertransfer-Exzitonen	7
2.1.3	Schema der Coulombpotentiale für anorganische und organische Halbleiter	8
2.1.4	Schematische Beschreibung des Dotierprozesses in organischen Materialie	11
2.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle	14
2.3.1	Grundlegende Prozesse in Solarzellen: Absorption, Streuung an Phononen und Thermalisierung	18
2.3.2	Schema einer idealen Solarzelle nach dem Würfel-Modell	19
2.4.1	Schema und Energiediagramm einer pin-Solarzelle	21
3.2.1	Übersicht über mögliche elektrochemische Reaktionen, an denen ein organischer Donator, im Sinne eines Elektronen-spendenden Materials, beteiligt ist.	32
3.2.2	Übersicht über mögliche elektrochemische Reaktionen, an denen ein organischer Akzeptor als Elektronen-aufnehmendes Material beteiligt ist.	33
3.2.3	Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Temperatur für eine OLED	39
3.2.4	Chemische Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten p-Dotanden: A: F ₄ -TCNQ; B: C ₆₀ F ₃₆ ; C: F ₆ -TCNNQ	42
4.1.1	Foto einer Beispielsolarzelle	50
4.4.1	Lebensdauermissboxen: Schema (A) und Fotografie (B) einer einzelnen Box	63
4.4.2	Außenmessplatz: Schema (A) und Fotografie (B)	67
4.5.1	Vergleich der UI-Kennlinien der Solarzellen mit MeO-TPD und BF-DPB, gemessen am Sonnensimulator mit einem MM-Faktor von 0,80.	68
4.5.2	Vergleich der Langzeitstabilität von Aufbau I mit MeO-TPD und Aufbau II mit BF-DPB als dotiertes HTL	69
4.5.3	Aufbau der in Kapitel 5 und 6 verwendeten Solarzellen mit A) MeO-TPD (SZ I) beziehungsweise B) BF-DPB als HTM	70
5.1.1	Übersicht über die Degradation der normierten Effizienz in Abhängigkeit von Temperatur und Beleuchtungsintensität	73
5.1.2	Veränderung der Strom-Spannungs-Kennlinien von SZ I-4 Pixel 1 bei 75°C und 480 mW cm ⁻²	75
5.1.3	Arrheniusdarstellung bei Variation der Temperatur	76

5.1.4	Alterung unter Weißlichtbeleuchtung	79
5.1.5	Lebensdauer als Funktion der Beleuchtungsintensität	80
5.1.6	Alterung unter weißem Licht, dargestellt über eingestrahlte Energiedichte und extrahierte Ladungsträgerdichte	81
5.1.7	Effizienz über Zeit und Ladungsträgerdichte bei Beleuchtung mit 670 und 470 nm	85
5.1.8	Effizienz über Zeit und Ladungsträgerdichte bei Beleuchtung mit 430 nm	86
5.1.9	Effizienz über Zeit und Ladungsträgerdichte bei Beleuchtung mit 365 nm	87
5.1.10	UI-Kennlinien und charakteristische Parameter bei Beleuchtung mit 365 nm	88
5.1.11	LED-Spektren und Zusammenfassung der Alterung	89
5.1.12	Alterung mit verschiedenen elektrischen Lasten	91
5.2.1	Degradation unverkapselter Solarzellen bei verschiedenen Temperaturen und ohne Regulierung der Luftfeuchte	96
5.2.2	Verhalten der relativen Luftfeuchte (rH) als Funktion der Temperatur	97
5.2.3	Zeitlicher Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzelle bei 50°C, 6,4% rH und einer Beleuchtungsintensität von 154 mW cm ⁻²	98
5.2.4	Entwicklung der Effizienz identischer Zellen bei 45°C und variiertes Luftfeuchte	100
5.2.5	Lebensdauer als Funktion der relativen Luftfeuchte bei drei Temperaturen	101
5.2.6	Lebensdauer in Abhängigkeit der Temperatur für unverkapselte Solarzellen bei zwei verschiedenen Luftfeuchten	102
5.2.7	Arrheniusdarstellung bei Variation der Temperatur für unverkapselte Solarzellen bei etwa 40% und 75%rH	103
5.2.8	Peck-Darstellung der Messungen unverkapselter Solarzellen bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten	105
5.2.9	Entwicklung der UI-Kennlinien einer unverkapselten Solarzelle bei 45°C und 5,5%rH	108
5.2.10	Entwicklung von J _{SC} einer unverkapselten Zelle bei 45°C und 5,5%rH für vier verschiedene Intensitäten	109
5.2.11	Kurzschlussstromdichte als Funktion der Zeit mit verschiedenen Verkapselungen und T ₈₀ und T ₅₀ in Abhängigkeit der WVTR	110
5.2.12	Darstellung der Kurzschlussstromdichte über die Wassermenge m _{H2O} , die in Abhängigkeit der Zeit und der WVTR durch die Verkapselung diffundiert	111
5.2.13	Findung von WVTR _{Al} und Degradation von J _{SC} über die tatsächliche Wassermenge	113
5.3.1	Langzeitmessung unter Außenbewitterung für Solarzellen vom Typ SZ I und II	116
5.3.2	Entwicklung der UI-Kennlinien und der UI-Parameter bei Außenbewitterung unverkapselter Solarzellen	118
6.1.1	Degradation der beleuchteten Solarzellen unter verschiedenen Atmosphären für TOF-SIMS	127
6.1.2	¹⁸ O ⁻ -Tiefenprofilanalyse der BPhen-Al-Grenzschicht	129
6.1.3	Kalibration von TOF-SIMS mit Hilfe von XPS	130
6.1.4	Atomarer Anteil des isotopisch markierten Sauerstoffes ¹⁸ O für vier Solarzellen	131

6.1.5	TOF-SIMS Oberflächenbilder der BPhen-Aluminium-Grenzschicht	132
6.1.6	Tiefenprofilanalyse der Verteilung von Indium und Aluminium	134
6.1.7	TOF-SIMS-Tiefenprofil der ungealterten Solarzelle „N ₂ dunkel“	135
6.1.8	Normierte ¹⁸ O ⁻ -Intensitäten für die Schichten C ₆₀ , ZnPc:C ₆₀ und MeO-TPD:C ₆₀ F ₃₆ .	136
6.2.1	Alterungsverhalten der Solarzellen für die sequenzielle Messung der EQE	141
6.2.2	Veränderung der externen Quanteneffizienz (EQE) während der Alterung bei Mes- sung mit BIAS-Beleuchtung	142
6.2.3	Vergleich der externen Quanteneffizienz (EQE), gemessen mit und ohne BIAS-Beleuchtung, während der Alterung	145
6.2.4	Alterung der pii-Solarzelle bei konstanter Temperatur (51°C), Luftfeuchte (47%) und Intensität (LED-Weißlicht, 100 mW cm ⁻²) in Unterabbildung A sowie die zu ver- schiedenen Zeitpunkten gemessene Absorption des gesamten Bauelementes (B). . .	146
6.3.1	Elektrolumineszenzbilder von Solarzellen mit verschiedenen Fortschritten der De- gradation	148
6.3.2	Vergleich der aus den Elektrolumineszenzbildern ermittelten noch aktiven Flächen der teilweise degradierten Solarzellen mit den Werten der Kurzschlussstromdichte J _{SC} aus der UI-Messung und der EQE-Messung.	150
6.3.3	Vergleich der Elektrolumineszenzbilder der Probe T20, aufgenommen zwei (Bild A) beziehungsweise 14 Tage nach Entnahme aus dem Alterungsaufbau	152
6.4.1	Vergleich von Messung und Simulation der Strom-Spannungskennlinien zu verschie- denen Alterungsfortschritten	155
6.4.2	Kennlinien einer Solarzelle, bei der die Aluminiumdeckelektrode nach der Alterung erneuert wurde	156
6.5.1	LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter Spektralbereiche für positiv geladene Ionen von drei verschieden behandelten pii-Solarzellen	160
6.5.2	LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter Spektralbereiche für negativ geladene Ionen von drei verschieden behandelten pii-Solarzellen	164
7.1.1	Aufbau der Solarzellen zum Vergleich verschiedener ETM (A) sowie die in der Elektronentransportschicht enthaltenen Materialien (B): a) HATNA-Cl ₆ , b) C ₆₀ , c) HATCN, d) Bis-HFI-NTCDI, e) NTCDI, f) der in allen ETM verwendete Dotand W ₂ (hpp) ₄	173
7.1.2	Übersicht über die Degradation von verkapselten pin-Solarzellen mit verschiedenen ETM	175
7.1.3	LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter positiver Spektralbereiche für Solarzellen mit n-C ₆₀ und n-HATNA-Cl ₆ (Teil 1)	178
7.1.4	LDI-TOF-MS-Spektren ausgewählter positiver Spektralbereiche für Solarzellen mit n-C ₆₀ und n-HATNA-Cl ₆ (Teil 2)	180
7.1.5	Isotopenverhältnisse ausgewählter Moleküle für die LDI-TOF-MS-Messungen an Solarzellen mit n-HATNA-Cl ₆	182

7.1.6	Alterungsverhalten unverkapselter pin-Solarzellen mit verschiedenen dotierten ETM sowie einer pii-Solarzelle mit BPhen	185
7.1.7	Elektrolumineszenzbilder von degradierten Solarzellen: Vergleich pii und pin	186
7.1.8	Abhängigkeit der Lebensdauer von pin-Solarzellen von der Dotierkonzentration	188
7.1.9	Normierte Leitfähigkeiten als Funktion der Zeit für verschiedene Ca-Test-Proben	190
7.2.1	Vergleich der Alterung einer nip-Solarzelle mit einem pin-Bauelement	193
7.3.1	Alterung von nip-Solarzellen mit verschiedenen Elektrodenmaterialien	196
7.3.2	Mikroskopbilder mit verschiedenen Vergrößerungen einer gealterten Solarzelle mit Silber als Deckkontaktmaterial	197
7.4.1	Lebensdauerermessung unverkapselter pii-Solarzellen mit C ₆₀ F ₃₆ und F ₆ -TCNNQ als p-Dotanden	200
8.2.1	Energieniveauschema eines typischen Solarzellenaufbaus sowie eines theoretischen luftstabilen Bauelementes	215
A.0.1	Lebensdauerdaten der unverkapselten Solarzellen bei verschiedenen Temperatur-Luftfeuchte-Werten, aufgetragen über die absoluten Feuchte	217

Tabellenverzeichnis

2.1	Limitierung der Produktion anorganischer Solarzellen durch das Gesamtvorkommen einzelner Elemente	16
2.2	Limitierung der Produktion anorganischer Solarzellen durch Jahresproduktion	17
3.1	Typische Bindungsenergien in organischen Molekülen	28
3.2	Prinzipiell mögliche Redoxreaktionen von Sauerstoff und Wasser	31
3.3	Vergleich der wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten HTM MeO-TPD und BF-DPB	40
3.4	Vergleich der wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Dotanden. Die Werte sind der IAPP-Datenbank entnommen.	42
4.2	Übersicht über die empfohlenen Prozeduren zur Alterung organischer Solarzellen (ISOS)	59
5.1	Übersicht über die Bedingungen für die Alterungsuntersuchungen zur Bestimmung des Effektes verschiedener Temperaturen	72
5.2	Lebensdauern der bei 100 mW cm^{-2} und 500 mW cm^{-2} gealterten Solarzellen	77
5.3	Übersicht über die Bedingungen für die Alterungsuntersuchungen zur Bestimmung des Effektes der Intensität weißen Lichtes	78
5.4	Übersicht über die Bezeichnungen und Wellenlängen sowie die spektralen Halbwertsbreiten der monochromatischen Leuchtdioden	84
5.5	Übersicht über die Bedingungen für die Alterungsuntersuchungen zur Bestimmung des Effektes verschiedener Lasten während der Alterung	90
5.6	Übersicht über Daten der Strom-Spannungs-Messungen der drei Solarzellen, die bei 50°C , 70°C und 90°C gealtert werden	95
5.7	Übersicht über die untersuchten Bedingungen zur Bestimmung der Effekte von Temperatur und Luftfeuchte auf die Lebensdauer	99
5.8	Übersicht über die mit verschiedenen Verkapselungen versehenen Substrate und die Ergebnisse der Erstcharakterisierung	107
5.9	Übersicht über die ausgewählten Solarzellen für den Vergleich von Labor- und Außenbewitterung	119
6.1	Übersicht über die unter verschiedenen Atmosphären gealterten Solarzellen	125

6.2	Übersicht über die zur sequentiellen Messung von EQE, Absorption und EL degradierten Solarzellen	140
6.3	Übersicht über die UI-Charakterisierung der gealterten Solarzellen unmittelbar vor der EL-Messung	149
6.4	Reduktion der effektiven Flächen der vier degradierten Solarzellen bei Lagerung in Inertatmosphäre	151
6.5	Übersicht über die drei ausgewählten Solarzellen, die mit LDI-TOF-MS analysiert wurden	158
6.6	Liste der relevanten Signale der im positiven Modus aufgenommenen LDI-TOF-MS-Spektren.	161
6.7	Liste der relevanten Signale der im negativen Modus aufgenommenen LDI-TOF-MS-Spektren.	165
7.1	Übersicht über die wichtigsten Charakteristika der fünf Solarzellen mit verschiedenen ETM während der Erstcharakterisierung	174
7.2	Zusammenfassung der Alterung der vier gealterten, in LDI-TOF-MS untersuchten Bauelemente	176
7.3	Liste der relevanten Signale der im positiven Modus aufgenommenen LDI-TOF-MS-Spektren der Solarzellen mit dotierten Schichten von C ₆₀ und HATNA-Cl ₆ als ETM.	177
7.4	Übersicht über die untersuchten ETM und die klimatischen Bedingungen während der Alterung von pin-Solarzellen	184
7.5	Übersicht über die fünf untersuchten Typen von Ca-Tests	189
7.6	Vergleich der Erstcharakterisierung von nip- und pin-Solarzellen sowie deren Lebensdauern	192
7.7	Vergleich der Lebensdauermessungen von pii-Solarzellen mit verschiedenen p-Dotanden	199
B.1	Übersicht über die Parameter der elektrischen Simulation, durchgeführt von Wolfgang Tress. Der rote Wert ist der einzige Unterschied der vollständig degradiertes Zelle zur funktionsfähigen Solarzelle.	219

Danksagung

Diese Arbeit würde so nicht vorliegen, wäre sie nicht durch viele hilfsbereite Menschen unterstützt worden. Im Folgenden möchte ich bei der langen und vermutlich unvollständigen Liste eben dieser Menschen bedanken.

Beginnen möchte ich mit Prof. Karl Leo, der mir die Möglichkeit gab, am IAPP zu lernen, zu arbeiten und in mittlerweile mehr als sieben Jahren den Weg vom HiWi zum fast-Post-Doc zu gehen.

Prof. Christoph Brabec danke ich für die bereitwillige Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit sowie für die freundliche Einladung nach Erlangen.

Zu besonderen Dank bin ich natürlich auch Dr. Moritz Riede verpflichtet, der sich immer sehr für die Langzeitstabilität eingesetzt hat. Ohne ihn wären zum Beispiel die so aufschlussreichen Messungen in Roskilde nicht zustande gekommen.

Der gesamten Gruppe „Organische Solarzellen“ am IAPP, mit allen Mitgliedern, die ich im Wandel der Zeit erleben durfte :-), danke ich für die äußerst entspannte, kollegiale und immer diskussionsoffene Atmosphäre. Ich denke, diese Atmosphäre ist die Basis für die vielen guten Ergebnisse, die in den letzten Jahren erarbeitet wurden.

Ohne die vielen Menschen, die mehr oder weniger im Hintergrund am IAPP arbeiten, könnte keiner der Diplomanden, Doktoranden oder Post-Docs zu guten Ergebnissen kommen. Bei Sven Kunze bedanke ich mich für die unzähligen Stunden, die er gelötet, geschraubt, konstruiert, gesägt, gefeilt, und was-auch-immer-gemacht hat, damit ich ohne Probleme mit einer funktionierenden Alterungsinfrastruktur arbeiten konnte. Auch Carsten Wolf war immer eine große Hilfe, beim ersten Aufbau der Lebensdauermeßboxen und ähnlichen Dingen.

Dem gesamten Leskerteam danke ich für die immerwährende Bereitschaft, uns die gewünschten Proben mit immer neuen Sonderwünschen herzustellen und dies mitunter auch noch sehr kurzfristig. Namentlich danke ich hier Tobias Günther, Andreas Wendel, Carolin Walde, Sandro Egert und Jan Förster.

Auch Annette Petrich, Sylke Furkert und Tina Träger danke ich für all die Sachen, die sie tun, wenn sie im KOE rumwuseln und sicherstellen, dass unsere Proben aus funktionierenden, hochreinen Materialien auf blitzblanken Wafern bestehen.

Zusätzlich sei jenen gedankt, die den reibungslosen Betrieb am IAPP so gut am laufen halten/hielten. Dies sind bzw. waren (nachdem sie nicht mehr am IAPP sind): Eva Schmidt, Jutta Hunger, Hartmut Fröb, Julia Barth und Johanna Katzschner.

Den studentischen Hilfskräfte, die mich in den letzten Jahren in verschiedenen Tätigkeiten unterstützen, gilt mein Dank ebenso: Dimitri Benke, Sebastian Winkler, Fabian Heiße und Anton Fjodorov.

Mein Dank für den Wartungs- und Installationsaufwand am EQE- und IV-Roboter geht an Rico Schüppel, André Merten, Toni Meyer, Johannes Widmer und Ronny Timmreck.

Sebastian Scholz, Ines Rabelo de Moraes und Florian Wölzl danke ich für die Einführung in die Methode LDI-TOF-MS, die gemeinsame Messung, Auswertung und langwierige Diskussion der Ergebnisse. Zudem danke ich dem Institut für Makromolekulare Chemie der TU Dresden für die Möglichkeit, das Messgerät zu nutzen.

Der Solar Energy Group in Roskilde danke ich für die Bereitstellung ihrer Ressourcen, welche zum Beispiel die TOF-SIMS- und XPS-Analysen, die Alterung über mehrere Wochen sowie der Möglichkeit, isotopisch markierte Gase zur Alterung zu nutzen, beinhalten. Kion Norrman, Suren Gevorgyan und vor allem Frederik Krebs danke ich für die so freundlich Aufnahme.

Den Ilmenauer Kollegen Harald Hoppe und Roland Rösch danke ich für die Durchführung der EL-Messungen.

Die elektrische Simulation verdanke ich Wolfgang Tress, der so freundlich war, diese durchzuführen und die Ergebnisse mit mir zu teilen.

Ebenso muss ich der gesamten ISOS-Kollaboration danken. Diese, vor allem angetrieben durch Frederik Krebs, schaffte es, einen Grundstein für wirklich ein tiefes und umfassendes Degradationsverständnis zu legen. Initiativen wie dieses sind es, die Wissenschaft und die untersuchten Technologien nach vorn bringen können, um so letztlich Träume wahr werden zu lassen.

Bei all jenen, denen ich nun nicht namentlich gedankt habe, möchte ich mich für dieses Versehen entschuldigen. Zu den oben aufgeführten Menschen haben noch viele weitere am IAPP und außerhalb zu meiner Arbeit beigetragen. Danke!

Neben all diesen Menschen, die mir mehr oder weniger direkt wissenschaftlich geholfen haben, trugen auch solche zum Gelingen bei, die abseits der wissenschaftlichen Arbeit Unterstützung geleistet haben. Vor allen meinen Eltern danke ich dafür, dass Sie mir die Möglichkeit gaben, die Grundlagen für das vorliegende Ergebnisse zu erlernen. Mir ist klar, dass das nicht selbstverständlich war.

Linda, dir danke ich für die akribischen Korrekturen, die zumindest Teile meiner Arbeit wenigstens sprachlich nahezu perfekt aussehen lassen. Die nächste Doktorarbeit bekommst Du früher zum Korrekturlesen.

Emilia, Du hast diese Zeit einfach nur unvergesslich gemacht. Diana, danke dass Du diesen Weg mit mir gemeinsam gegangen bist und ihn um so vieles leichter und schöner gemacht hast. Ich hoffe, ich kann dich irgendwann in einem Deiner Projekte so unterstützen, wie Du mich unterstützt hast. Danke!

Erklärung

Diese Dissertation wurde am Institut für Angewandte Physik/Photophysik der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Karl Leo angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere weiterhin, dass bislang keine Promotionsverfahren stattgefunden haben. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden vom 20.03.2000, in der Fassung der vom Fakultätsrat am 19.06.2002 und 12.07.2002 beschlossenen und mit Erlass des Sächsischen Staatsministeriums für Wissenschaft und Kunst vom 18.03.2003 genehmigten Änderungen gemäß Satzung vom 16.04.2003 sowie gemäß der Änderungssatzung vom 17.07.2008 an.

Datum, Unterschrift

