

Neue Donorpolymere und Elektrodenkonzepte für gedruckte semi-transparente Bulk- Heterojunction Solarzellen

im Verbundprojekt

Erforschung, Entwicklung und Integration materialeffizienter
Prozesstechnologien für zukünftige Anwendungen von semi-
transparenter Flex-OPV (EPOS)

Ausführende Institute:

Bergische Universität Wuppertal

*Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente
und Institut für Polymertechnologie*

Prof Dr. T. Riedl

Rainer-Gruenter-Str. 21

D-42119 Wuppertal

Tel.: +49 (0) 202 439 1411

E-Mail: t.riedl@uni-wuppertal.de

*Makromolekulare Chemie
und Institut für Polymertechnologie*

Prof. Dr. U. Scherf

Gaußstraße 20

D-42119 Wuppertal

Tel.: +49 (0) 202 439 2493

E-Mail: scherf@uni-wuppertal.de

Förderkennzeichen: 03EK3529E

Laufzeit: 01.09.2014 – 28.02.2018

Projektleiter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl
Prof. Dr. rer. nat. Ullrich Scherf

Autoren: M. Sc. Tobias Gahlmann
Dr. rer. nat. Michael Forster

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Wuppertal, 12. Oktober 2018

Inhalt

Zusammenfassung	- 3 -
1. Aufgabenstellung	- 4 -
2. Voraussetzungen	- 5 -
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	- 6 -
Meilensteinplanung	- 7 -
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	- 8 -
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	- 10 -
6. Ergebnisse	- 10 -
6.1. Lösungsmittelbasierte Elektronen- und Löcherextraktionsschichten	- 10 -
6.3. Neue Donorpolymere für gedruckte semitransparente BHJ-Solarzellen.....	- 33 -
7. Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	- 39 -
8. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten	- 40 -
9. Nutzen und Verwertbarkeit	- 41 -
10. Fortschritte Dritter	- 42 -
11. Veröffentlichungen.....	- 43 -
12. Referenzen	- 46 -

Zusammenfassung

Das Ziel des EPOS-Verbundprojektes bestand in der Erforschung produktionsstauglicher, material- und energieeffizienter Rolle-zu-Rolle-kompatibler Prozesstechnologien, für die komplett atmosphärische (vakuumfreie) Herstellung semi-transparenter OPV. Die Semitransparenz wird häufig als besonderes Alleinstellungsmerkmal organischer Solarzellen propagiert (z.B. *Strategische Forschungsagenda OLAE*, Dez 2009 und *Photonik Forschung in Deutschland*, 2011). Semitransparente Solarzellen sind für eine Vielzahl von Anwendungen besonders attraktiv, z.B. zur Integration in Gebäude, den öffentlichen Raum und in Fensterelemente von Verkehrsmitteln. Damit werden Anwendungsfelder erschlossen, welche für etablierte Photovoltaik nicht oder nur eingeschränkt zugänglich sind. Für diese neuartige Funktionalität wird zukünftig ein großes Marktpotential gesehen.

Durch die Teilnahme von Partnern entlang der Wertschöpfungskette des EPOS-Projektverbundes (s. Abbildung) konnten Ergebnisse der Grundlagenforschung im Bereich Material, Prozessierung und Systemaufbau der OPV unmittelbar auf die R2R-Prozess-/Fertigungstechnik übertragen werden. Dabei waren die Ausrichtung der OPV-Zelle auf die zukunftsweisenden End-Anwendungen in den Bereichen Architektur und Textil Voraussetzung für die erfolgreiche künftige Kommerzialisierung der OPV-Technologie.

Industrietriebene Kooperation von Unternehmen und Forschungsinstituten



Das Teilprojekt „Neue Donorpolymere und Elektrodenkonzepte für gedruckte semi-transparente Bulk-Heterojunction Solarzellen“ der Bergischen Universität Wuppertal (BUW) hat im Rahmen des Verbundes EPOS folgende spezifische Beiträge geleistet:

- Entwicklung von flüssigprozessierten Metalloxid Ladungsträgerextraktionsschichten
- Unterdrückung der Notwendigkeit zur UV-Aktivierung(Light Soaking) sowie der photoinduzierte Degradation(Photo Shunting)
- Synthese, Charakterisierung und Anwendung von konjugierten Polyelektrolyten für Ladungsträgerextraktionsschichten
- Entwicklung semitransparenter Elektroden auf Basis von Silbernanodrähten
- Herstellung einer vollständig flüssigprozessierten, semitransparenten organischen Solarzelle mit einer Effizienz > 5% und einer Transmission von mehr als 60% im sichtbaren Spektralbereich

1. Aufgabenstellung

Der Einsatz von Drucktechnologien ohne Vakuumtechnik und Lithographie ermöglicht die energieeffiziente und preiswerte Produktion organischer Photovoltaik mit hohem Durchsatz. Semi-transparente OPV adressiert neue Anwendungsszenarien, und tritt somit nicht in direkte Konkurrenz mit bereits gut entwickelter anorganischer Photovoltaik. Damit muss die OPV nicht erst etablierte PV aus bestehenden Anwendungen verdrängen, sondern es erschließen sich zusätzliche Anwendungsfelder für die Photovoltaik, die auch einen schnelleren Markteintritt für diese neue Technologie ermöglichen.

Die **Innovation des Verbundprojektes** bestand in der vollständigen **atmosphärischen R2R-Prozessierung** von **effizienten** und flexiblen **semi-transparenten** OPV Modulen einschließlich der Integration der erforderlichen Steuerelektronik in diese Module sowie in der Integration der semitransparenten OPV in die Anwendungsszenarien.

Die spezifischen Ziele des Teilvorhabens an der BUW waren:

(i) Entwicklung, Herstellung und Auswahl geeigneter, hocheffizienter Funktionspolymere (organische Halbleiterpolymere) als Donorkomponente in der aktiven Schicht von flüssigprozessierten, semi-transparenten organischen Solarzellen

(ii) Die Erforschung neuer Elektrodenmaterialien und -konzepte für semi-transparente Solarzellen sowie neuer hocheffizienter funktioneller Zwischenschichten zur verbesserten Ladungsträgerextraktion an den Elektroden.

Dabei sollte ein signifikanter Fortschritt hinsichtlich Effizienz, Verarbeitbarkeit und Langzeitstabilität erreicht werden. Die neu entwickelten Materialien und Konzepte wurden an der BUW im Labormaßstab in Bauelementen getestet. In Kooperation mit den Verbundpartnern wurden aussichtsreiche neuen Materialien und Prozesse auf R2R-Prozesstechnologien übertragen.

2. Voraussetzungen

Die geplanten Forschungsarbeiten bauen auf den Erkenntnissen auf, die in der ersten Phase der Innovationsallianz Organische Photovoltaik im Rahmen des Verbundprojektes „EPIO - Evaluierung und Erforschung von Konzeptionen für die Produktion und Integration von OPV in den Anwendungsbereichen Architektur, Life Science und Textilien“, FKZ: 13N10315 erforscht wurden.

Die Forschungsarbeiten haben einen Beitrag zu dem Schwerpunkt 2.2 „Organische Photovoltaik“ der Bekanntmachung „Organische Elektronik, insbesondere Organische Leuchtdioden und Organische Photovoltaik“ geleistet. Das Ziel der Kooperation aus Industrie und Akademie bestand in der Erforschung von Herstellungsverfahren für hoch-effiziente semi-transparente OPV. Dabei wurde im Projekt die gesamte Wertschöpfungskette vom Material bis zum Produkt abgebildet. Diese Forschungsarbeiten schlossen auch das elektronische Interface zur Anbindung der OPV an die spezifische Anwendung mit ein. Es wurde besonderer Wert auf die notwendige R2R-Anlagentechnik gelegt, die bei der Markteinführung die Rolle des Multiplikators durch Lieferung der Technik an die verschiedenen Anwender bildet.

Dabei wurden in Übereinstimmung mit den Inhalten dieses Schwerpunkts folgende Ziele angestrebt:

- Wirkungsgrad > 5% für semitransparente OPV auf flexiblen Substraten mit einer Transmission von > 60% durch die Entwicklung neuer kostengünstiger Donorpolymere für gedruckte BHJ-Solarzellen.
- Grundlegende Forschungsarbeiten, um die Voraussetzungen für eine Kommerzialisierung organischer Solarzellen zu schaffen - durch die Entwicklung neuer lösungsbasierter Elektronen- und Löcherextraktionsschichten für kostengünstig herzustellende Zwischenschichten für langzeitstabile Elektroden.
- Minimierung der Herstellungskosten durch die komplett atmosphärische Prozessierung der OPV.
- Hochskalierung der Produktionsprozesse, um die Kosten näher an die Marktreife zu bringen – durch Hochskalierung des Syntheseprozesses für neue Donorpolymere und durch die Erforschung der notwendigen Anlagentechnik und Technologie zur komplett atmosphärischen Erzeugung der OPV (Innovative Druck-, Trocknungs-, Annealing- und Laserstrukturierungsprozesse sowie In-Line Prozesskontrolle).

- Erforschung von Anwendungen, die zugeschnitten sind auf die besonderen Eigenschaften der OPV - indem neue Anwendungskonzepte in den Bereichen Architektur, Life Style und Sport erforscht werden unter Nutzung individualisierter OPV in Farbe, Transparenz und Form.
- Erschließung von künftigen Anwendungsmöglichkeiten im stationären Bereich durch die Erforschung der Architekturanwendung, die auf den künftigen Einsatz der semitransparenten OPV insbesondere im Bereich Fassade, Architekturglas, Fenster abzielt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitspakete (AP) des Arbeitsplans beschrieben. Die Struktur der Arbeitspakete, insbesondere deren Nummerierung, ist an die Gesamtverbundbeschreibung angelehnt. Hier werden die Arbeitspakete unter Beteiligung der BUW ausgeführt (Bezeichnung: **AP#XY-BUW**), dadurch ergibt sich eine nicht fortlaufende Nummerierung. In Klammern werden die Personalressourcen für die Gruppe Scherf bzw. Riedl als (PMS) bzw. (PMR) angegeben.

AP#1-BUW: Materialauswahl (1PMR; 1PMS)

Ziel: Materialauswahl, Konzeption, Versuchsplanung

AP#2-BUW: Neue Donorpolymere für gedruckte BHJ-Solarzellen (18 PMS)

Ziel: Selektion der zur Anwendung kommenden Donorpolymere (unter Einbeziehung neuartiger Leitstrukturen im Vergleich zu kommerziell verfügbaren Materialien). Auswahlkriterien: Erreichbare Effizienz (> 7.5%), Farbgebung, Materialkosten, Prozessierbarkeit im Druckprozess sowie die Lebensdauer der daraus hergestellten Solarzellen.

AP#3-BUW: Lösungsbasierte Elektronen- und Löcherextraktionsschichten (17 PMR; 17 PMS)

Ziel: Kostengünstig herzustellende Zwischenschichten für langzeitstabile Elektroden

Hocheffiziente OSCs benötigen neben einem hocheffizienten aktiven Donor/Akzeptor System auch dedizierte Zwischenschichten (Interlayer) zu den Elektroden hin, um eine optimale elektronische Anpassung der Transportniveaus der organischen Halbleiter an die jeweilige Elektrode (Kathode/Anode) und damit eine effiziente Extraktion der Ladungsträger zu gewährleisten (Abb. 3.2a).

Schwerpunkte dieses APs:

- **Kathodenseitige Interlayer**
- **Konjugierte Polyelektrolyte**
- **Anodenseitige Interlayer**
- **Stabilität**

AP#5-BUW: Hocheffiziente semitransparente Zellen (18 PMR)

Ziel: Hocheffiziente semitransparente Zellen (BUW, IAP) unter Verwendung von neuen Donor-Polymeren mit variabler Bandlücke (AP#2).

Schwerpunkte dieses APs:

- **Gedruckte semitransparente Topelektroden**
- **Topelektroden auf Basis von Nanodrähten**
- **Semitransparente Tandemzellen**

Meilensteinplanung

Meilenstein S1/R1- Monat 18:

Entwicklung und Bereitstellung von drei Donorpolymeren mit einem Molekulargewicht (M_n) ≥ 10.000 g/mol für semitransparente, R2R-prozessierte Solarzellen mit einer PCE >4 %. Chemische Struktur sowie optische/elektronische Eigenschaften aufgeklärt. Im sichtbaren Spektralbereich semitransparente Organische Solarzelle (Transparenz $\geq 50\%$) auf Basis von im Projekt entwickelten Materialien (Polymere, Zwischenschichten) mit einer Effizienz von $> 4\%$.

Meilenstein S2/R2- Monat 36

Entwicklung von fünf konjugierten Polyelektrolyten (CPEs) auf Polythiophen-Basis für effiziente, R2R-prozessierbare Ladungstransportschichten (Molekulargewicht (M_n) ≥ 10.000 g/mol). Chemische Struktur sowie optische/elektronische Eigenschaften aufgeklärt. Lösungsprozessierte semitransparente Solarzelle (Transparenz $\geq 60\%$) mit einer Effizienz von $\geq 5\%$. Der nachfolgend dargestellte Balkenplan bildet die personellen Ressourcen der BUW auf die jeweiligen Arbeitspakete und die Projektlaufzeit ab.

Arbeitspakete / PM	Projektjahr 1				Projektjahr 2				Projektjahr 3				PM /AP	
	Quartale	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12
AP#1 Planung	1,00	1,00												2,00
AP#2 Donorpolymere														
AP#2.1 Synthese der Monomere	1	2	1	1	1	1								7,00
AP#2.2 Synthese der Copolymere				1	1	1	1	1	1	1	0,50	0,50		8,00
AP#2.3 Charakterisierung der Monomere / Polymere	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	3,00
AP#3 Elektroden														
AP#3.1 Kathodenseitige Interlayer	1,25	1,00	0,50	0,25	0,25	0,25								3,00
AP#3.2 Conjugierte Polyelektrolyte (CPE)														
AP#3.2.1 Synthese der Monomere	1	1	1	1	1	1								6,00
AP#3.2.2 Synthese der Polyelektrolyte				1	1	1	1	1	1	1	0,50	0,50		8,00
AP#3.2.3 Charakterisierung der Monomere / Polymere	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	3,00
AP#3.2.4 OSCs auf Basis von CPE						0,25	0,25	1	1	1	1	1,00		5,50
AP#3.3 Anodenseitige Interlayer	1,25	0,50	0,50	0,50	0,50	0,25	0,25							3,75
AP#3.4 Stabilität								0,75	1	1	1	1		4,75
AP#5 Semitransparente Zellen														0,00
AP#5.1 Gedruckte semitransparente Topelektroden			2,00	0,50	0,50	0,25	1,00	0,75	0,50	0,50	0,50	0,50		7,00
AP#5.2 Topelektroden auf Basis von Nanodrähten			0,25	0,25	0,25	0,25	1,00	0,50	1	1,00	2,00	2,00		8,50
AP#5.3 Semitransparente Tandemzellen			0,25	0,25	0,25	0,25	1,00	0,50						2,50
PM / Quartal	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00		
PM / Jahr				24,0				24,0				24,0		72

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Im Bereich der flüssig prozessierten organischen Solarzellen wurden bereits vor Projektbeginn große Fortschritte erzielt und eine Effizienz von mehr als 10% berichtet.[48] Im Vakuum prozessierte organische Tandemzellen hatten im Labor sogar bereits eine Effizienz von 12% erreicht.[49] Die bei diesem Ansatz verwendeten „kleinen Moleküle“ waren jedoch nur bedingt für R2R-Prozesse bei Atmosphärendruck geeignet. Solarzellen auf Basis von Polymeren lassen sich demgegenüber tendenziell kostengünstiger aus Lösung unter Vermeidung von Hochvakuumprozessen herstellen.

Das Materialsystem P3HT:PCBM als „Fruchtfliege“ der organischen Photovoltaik hat sehr gut erforschte, materialspezifische Grenzen. Wie gezeigt wurde, ebnet jedoch

erst neue Donor-Polymere mit kleiner Bandlücke (<1.5 eV) den Weg zu oben genannten Effizienzrekorden jenseits der 10%. Neben der noch sehr hohen Kosten dieser Materialien, wurden auch erhebliche Zweifel an der Langzeitstabilität vieler dieser neuen Donor-Systeme geäußert.[50] Eine Bewertung dieser neuen Polymere unter dem Gesichtspunkt, dass damit nicht nur ein Effizienz-Weltrekord im Labor erzielt werden soll, sondern dass daraus ein Produkt entstehen soll, stand zu Projektbeginn von EPOS noch aus. Neben der Lebensdauer spielen der Materialpreis und die Prozessierbarkeit eine wichtige Rolle. Durch den Einsatz von *low-* und *medium-bandgap* Polymeren für semi-transparente Zellen kann ein großer Bereich im Farbkoordinatendiagramm adressiert werden und eine maßgeschneiderte Farbwiedergabe der Solarzelle erreicht werden.[51, 52] Bei semitransparenten Zellen liegt die Herausforderung in der Umsetzung bei der Erfordernis, das Bauelement mit zwei transparenten, leitfähigen Elektroden zu kontaktieren (anstelle von nur einer transparenten Elektrode bei konventionellen opaken Zellen). Semitransparente organische Solarzellen mit Effizienzen von 5-6 % wurden berichtet. Die mittlere Transmission lag in diesen Bauelementen allerdings bei lediglich 25% und die transparenten Elektroden wurden zudem in Vakuumprozessen hergestellt.[53, 54]. Besonders attraktiv erscheint die Erzeugung von transparenten Elektroden aus alkoholischen Dispersionen von metallischen Nanodrähten.[55, 56] Deren Einsatz für effiziente transparente Solarzellen und deren Verarbeitbarkeit in Druckprozessen waren zu Projektbeginn noch wenig erforscht. In ersten Arbeiten lagen die Effizienzen dieser flüssig prozessierten semi-transparenten Zellen nur bei 2-4%.[57, 58] Erkenntnisse zur Langzeitstabilität fehlten weitgehend.

Neben den aktiven Materialien sind Elektroden die wesentlichen Komponenten, die die Lebensdauer von OPV begrenzen. Daher müssen instabile Elektrodenmaterialien (Ca, Li, Al, etc.) durch stabile Elektrodenmaterialien mit geeigneten Zwischenschichten ersetzt werden. Anodenseitig konnte gezeigt werden, dass sich durch die Verwendung von Übergangs-Metalloxiden Instabilitäten, die sich bei der Verwendung von PEDOT:PSS ergeben, vermeiden lassen.[59] Trotz großer Erfolge, steckte die Flüssigphasenprozessierung dieser Oxide noch in den Kinderschuhen. Kathodenseitig werden Metalloxide mit geringer Austrittsarbeit (z.B. ZnO, TiO_x , etc.) und einer entsprechend guten Anpassung der Elektronenaffinität an die elektronische Struktur der jeweils verwendeten Akzeptor Materialien (PC_{60}BM , PC_{70}BM , ICBA) ausgewählt. Leider führen viele dieser Oxide im undotierten Zustand sehr häufig zu Extraktionsbarrieren für Ladungsträger.[60, 61] Alternativ können die entsprechend dotierten Metalloxide (z.B. Al:ZnO) eingesetzt werden.[62] Aufgrund limitierter Prozesstemperaturen ist die Dotierung in der Regel relativ ineffizient hinsichtlich erreichbarer Ladungsträgerdichten und elektrischer Leitfähigkeiten. Die limitierte chemische Stabilität von ZnO und Al:ZnO erforderte zudem die Suche nach geeigneten Alternativen, wie evtl. SnO_x . [63] Geeignete Flüssigphasenprozesse für dotierte Metalloxide mit kleiner Austrittsarbeit als stabile kathodenseitige Zwischenschichten waren zu Projektbeginn nur wenig erforscht.[64] Alternativ zu Metalloxiden wurden auf der Kathodenseite konjugierte Polyelektrolyte (CPE) als Zwischenschichten vorgestellt. Dünne CPE-Schichten lassen sich aus wässriger oder alkoholischer Lösung aufbringen und eignen sich daher auch für einen Druckprozess auf der aktiven Organik. Durch den Einsatz von CPE's können nun auch stabile Metalle als Kathoden verwendet werden.[65, 66]

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Teilprojekt wurde vom Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente (Prof. Thomas Riedl) und der Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie (Prof. Ullrich Scherf) der Bergischen Universität Wuppertal bearbeitet.

Es fanden zahlreiche Kooperationen auch mit Partnern außerhalb des Verbundvorhabens „EPOS“ statt. Hier sind vor allen Dingen die Zusammenarbeit mit den Gruppen von Prof. René Janssen (TU Eindhoven, Niederlande). Prof. Maria A. Loi (RU Groningen, Niederlande) im Bereich photo-aktiver Donorpolymere mit kleiner Energielücke, mit Dr. Thomas Mayer (Surface Science, TU Darmstadt) im Bereich der Grenzflächenanalytik mittels Photoelektronenspektroskopie, mit Dr. Enrico Da Como (U, Bath, Großbritannien) im Bereich organische Optoelektronik mit der Fa. Avantama (Schweiz) zu flüssig prozessierten Nanopartikeldispersionen (ZnO, AZO, SnO_x), und mit der BASF SE zu Silber-Nanodrähten zu nennen.

6. Ergebnisse

6.1. Lösungsmittelbasierte Elektronen- und Löcherextraktionsschichten

6.1.1. Kathodenseitige Zwischenschichten

Kathodenseitig wurden Metalloxide mit geringer Austrittsarbeit und einer entsprechend guten Anpassung an die elektronische Struktur (LUMO-level) der jeweils verwendeten Akzeptor Materialien (PC60BM, PC70BM, ICBA) ausgewählt.

Solarzellen mit zu Projektbeginn etablierten Materialien wie TiO_x und ZnO wiesen ohne vorherige UV-Aktivierung S-förmige I/V-Kennlinien mit einem niedrigen Füll-Faktor (FF) und somit insgesamt einer niedrigeren Effizienz auf. Im Rahmen des Projektes konnten wir Elektronenextraktionsschichten auf Basis von SnO_x realisieren, welche mittels Atomlagenabscheidung (ALD) bei niedrigen Temperaturen (80-100°C) abgeschieden werden, und keine UV-Aktivierung benötigen. Werden OSCs mit SnO_x und herkömmlichem TiO_x unter AM1.5 (ohne UV-Anteile) verglichen, so zeigen die Zellen mit SnO_x Schicht einen deutlich höheren Füllfaktor und eine deutlich höhere Effizienz (Abbildung 6.1-1).

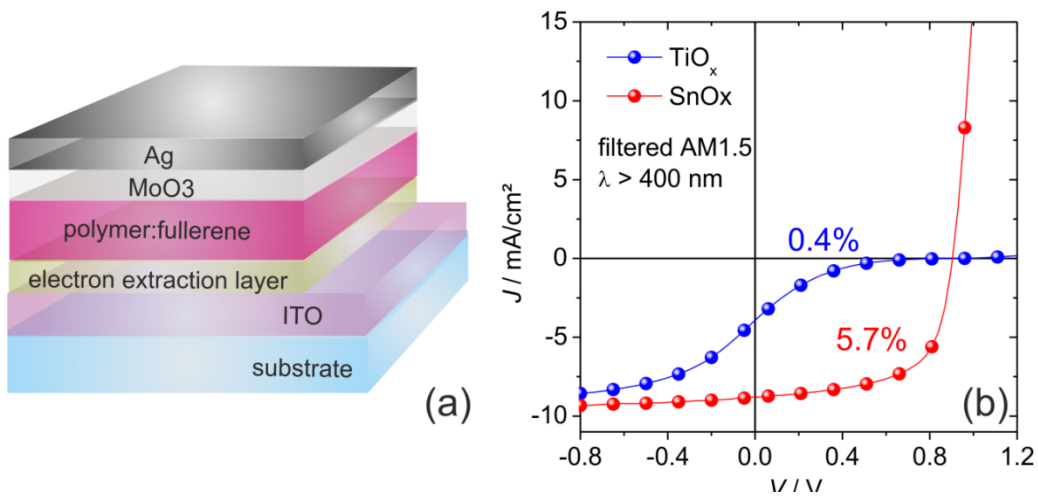


Abbildung 6.1-1:(a) Schichtabfolge einer invertierten organischen Solarzelle mit TiO_x oder SnO_x als Elektronenextraktionsschicht (b) zugehörige I/V Kennlinie unter AM1.5 Beleuchtung mit UV-Filter ($\lambda > 400 \text{ nm}$) (aktive Schicht: PCDTBT:PC70BM).

Um das unterschiedliche Verhalten bei Bestrahlungen mit und ohne UV-Licht zu untersuchen, wurde mittels Kelvin Probe eine Analyse der jeweiligen Austrittsarbeit durchgeführt (Abbildung 6.1-2).

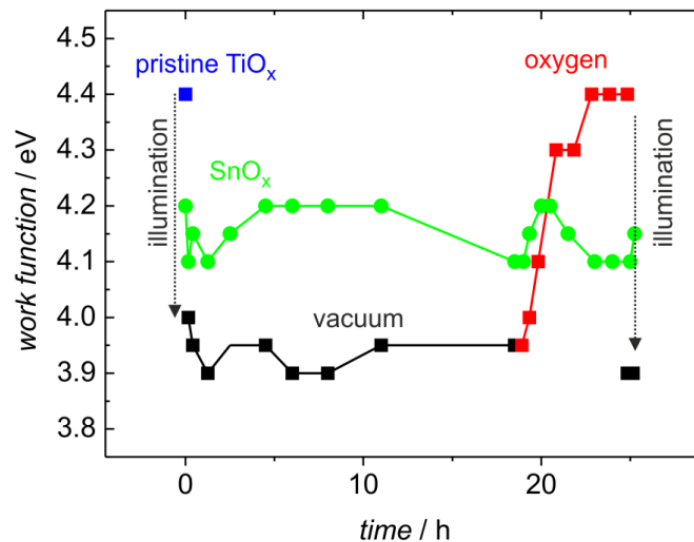


Abbildung 6.1-2:Veränderung der Austrittsarbeit unter UV-Licht in Abhängigkeit von Sauerstoff

Eine TiO_x - und eine SnO_x -Schicht wurden dazu mit AM1.5 Licht (inklusive UV-Anteilen) bestrahlt und anschließend in ein Vakuum gebracht (10^{-6} mbar). Ihre Austrittsarbeit wurde über einen Zeitraum von mehreren Stunden vermessen. Anschließend wurde die Kammer mit Sauerstoff geflutet und dabei ebenfalls die Austrittsarbeit gemessen. Abschließend wurden die Proben erneut beleuchtet. Im Vergleich wird deutlich, dass

sich die Austrittsarbeit bei TiO_x unter UV-Beleuchtung drastisch von 4.4 eV auf 4.0 eV verringert, sich im Vakuum dann nicht mehr ändert und erst bei Sauerstoff-Exposition wieder zum Ausgangswert vor Beleuchtung ansteigt. Bei SnO_x blieb hingegen die Austrittsarbeit weitgehend unverändert im Bereich von 4.1-4.2 eV.

Wir konnten zudem zeigen, dass sich auch mit Sol-Gel-Prozessen SnO_x Extraktionsschichten für OSCs mit gleicher Funktionalität abscheiden lassen. Dazu wird als Präkursor Tetrakis(diethylamino)tin(IV) verwendet. Dieser wird im Verhältnis 1:2 mit dem Stabilisator Acetylaceton vermischt, und anschließend im Volumenverhältnis 1:16 mit Isopropanol verdünnt. Die Lösung wird anschließend für 90 Minuten an Laboratmosphäre offen gerührt. Nachteilig für einen In-Line Rolle-zu-Rolle Prozess ist hierbei die erforderliche Hydrolyse- und Kondensationszeit von 20 Minuten nach Deposition.

In der Folge gelang es in enger Kooperation mit der Firma EXAKT und dem Fraunhofer-Institut IAP, die Vorhydrolyse der SnO_x -Präkursorlösung durch eine Behandlung im Dreiwalzwerk zu bewerkstelligen. Diese Vorbehandlung der Lösung bewirkt eine Partikelbildung, welche eine nachträgliche Hydrolyse und Kondensation unnötig macht. Daher kann unmittelbar nach Deposition der SnO_x Schicht die Organikschicht aufgebracht werden. Im Bauelement zeigt die so hergestellte SnO_x -Schicht die gleichen vorteilhaften Eigenschaften wie die mittels ALD abgeschiedenen Schichten. Abbildung 6.1-3 zeigt die J-V-Kurve der auf SnO_x abgeschiedenen Solarzellen. Es lässt sich erkennen, dass die Bauelemente im Rahmen der Mess- und Herstellungstoleranz vergleichbare Eigenschaften aufweisen.

Gemeinsam mit der Firma EXAKT wurde dieser Vorhydrolyseprozess weiter untersucht und eine stabile, besser reproduzierbare Prozessroute herausgearbeitet. Sowohl der Vorhydrolyseprozess als auch die Weiterverarbeitung im Bauelement wurde bereits am Fraunhofer IAP reproduziert und zeigten auch dort die gewünschten Eigenschaften.

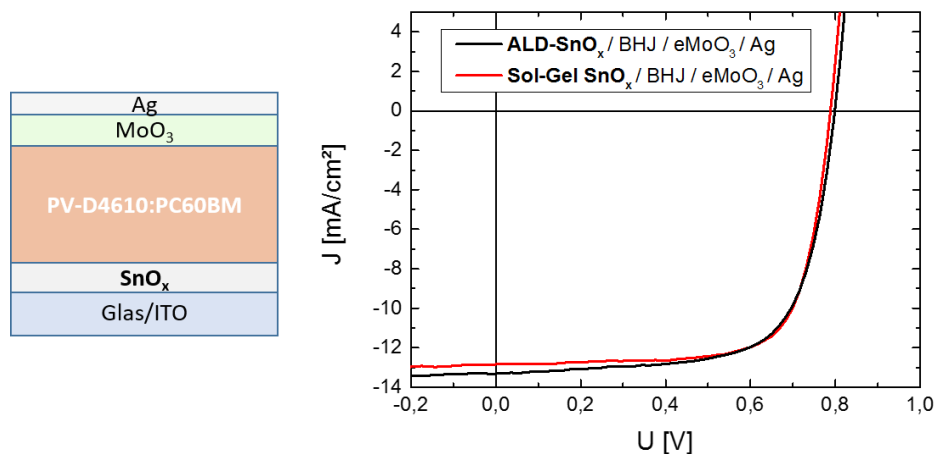


Abbildung 6.1-3: J-V Kennlinie der auf ALD- und Sol-Gel- SnO_x abgeschiedenen invertiert aufgebauten Solarzellen mit thermisch aufgedampften MoO_3 als Lochextraktionsschicht.

Tabelle 6.1-1: Solarzellencharakteristika der auf ALD und Sol-Gel-SnO_x abgeschiedenen invertierten Solarzellen.

EEL	PCE (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF
ALD-SnO _x	5,8	0,8	10,6	0,69
Sol-Gel SnO _x	5,9	0,8	10,2	0,73

Neben SnO_x, hat sich auch Al-dotiertes ZnO als vielversprechendes Material zur effizienten Elektronenextraktion ohne vorherige UV-Aktivierung erwiesen.[6, 7, 8] Neben Berichten, die Solarzellen mit ZnO basierten Zwischenschichten eine erhöhte Lebenszeit zusprechen [9], wird vermehrt über photo-induzierte Degradation unter kontinuierlicher Beleuchtung der ZnO-basierten Solarzellen berichtet [10] – [12]. Diese unerwünschten Effekte stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit der Beleuchtung der Zelle mit UV-Licht ($h\nu > E_g$ für ZnO oder AZO). Daraus resultiert ein signifikanter Einbruch des Parallelwiderstands (R_{SH}) (Photo-Shunt), des Füllfaktors und der Leerlaufspannung.

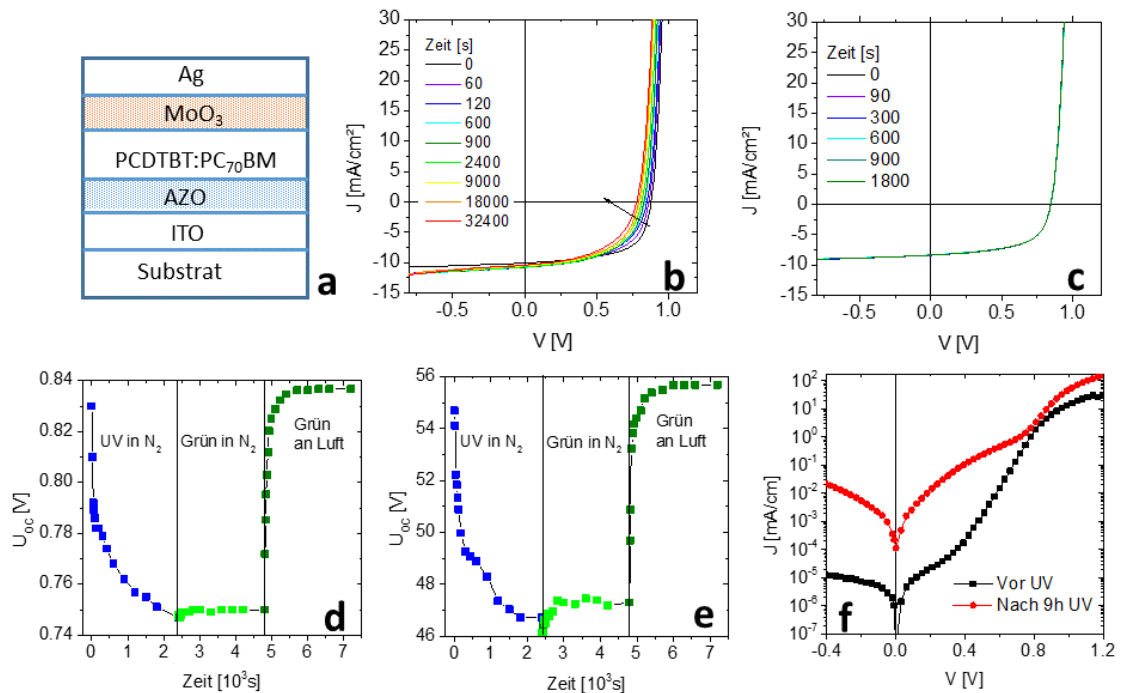


Abbildung 6.1-4: Schichtaufbau einer invertierten Solarzelle mit AZO Kathodenzwischenschicht (a) Veränderung der I/V Charakteristik einer invertierten organischen Solarzelle mit AZO-EEL unter Beleuchtung mit AM1.5 (b) unter AM1.5 mit UV-Blocking Filter (c). Zeitaufgelöste Änderung der V_{oc} und des FFs mit UV-LED (5 mW/cm², $\lambda=369$ nm) oder grüner LED (3 mW/cm², $\lambda=550$ nm) in inert Atmosphäre (d, e). Dunkelkennlinie vor und direkt nach Beleuchtung mit UV-Licht in inert Atmosphäre für 9h

Der für das nähere Studium dieses Phänomens verwendete Aufbau der invertierten Solarzellen ist in Abbildung 6.1-4a dargestellt. Im kontinuierlichen Betrieb fällt nach 9 Stunden Beleuchtung mit dem AM1.5 Sonnenspektrum die Leerlaufspannung von anfänglich 0,88 eV auf 0,78 eV bei gleichzeitigem Absinken des Füllfaktors von 62%

auf 51%. (Abbildung 6.1-4b) Jedoch bleibt die I/V Kennlinie konstant, wenn die UV-Anteile des AM1.5 Spektrums durch einen Filter ($\lambda < 400$ nm) geblockt werden (Abbildung 6.1-4c). Zu beachten ist, dass die Experimente, welche in Abbildung 6.1-4b, c gezeigt werden, in Umgebungsluft ohne Verkapselung der Bauelemente durchgeführt worden sind. Ein ähnlicher Einbruch der Leerlaufspannung und des Füllfaktors findet allerdings auch in inerter Umgebung (Glovebox) bei Beleuchtung mit UV-Licht statt (Abbildung 6.1-4d, e). In diesem Fall wurde eine UV-LED (5 mW/cm^2 , $\lambda = 369$ nm) als Lichtquelle verwendet. Dabei wurde die Intensität so gedrosselt, dass sie in etwa der UV-Menge entspricht, wie sie bei Bestrahlung mit AM1.5 auftritt ($4,6 \text{ mW/cm}^2$ für $\lambda = 400$ nm). Nach 40 Minuten unter UV-Beleuchtung ist die Leerlaufspannung um 83 mV und der FF um 10% gefallen (Abbildung 6.1-4d, e). Nachfolgend wurde das einfallende UV-Licht durch grünes Licht ersetzt (3 mW/cm^2 , $\lambda = 550$ nm). Nun bleiben die Werte für Leerlaufspannung und Füllfaktor auf dem niedrigen Niveau nach Degradation. Nur wenn die Zellen unter Luft mit grünem Licht oder nicht beleuchtet werden, kehren die Leerlaufspannung und der Füllfaktor innerhalb von 15 Minuten zu den Werten vor der Degradation zurück.

Anzumerken ist, dass die Dunkelkennlinie der Bauelemente unmittelbar nach UV-Exposition sichtlich verändert ist (Abbildung 6.1-4f). In der Dunkelkennlinie nach Beleuchtung ist eine signifikante „Shunt-Komponente“ erkennbar. In der frischen nicht degradierten Zelle beträgt der Parallelwiderstand $R_{SH} = 38 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Nach 9 Stunden Beleuchtung mit UV-Licht fällt er um drei Größenordnungen auf $R_{SH} = 43 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Abbildung 6.1-5 zeigt, dass eine direkte Korrelation zwischen dem Anstieg der Ladungsträgerdichte des AZOs von $2,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ vor Beleuchtung und $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nach 40 Minuten unter AM1.5 und dem Abfall der Leerlaufspannung bei den entsprechen Solarzellen besteht. Für ZnO als Elektronenextraktionsschicht in organischen Solarzellen geht damit eine verringerte Selektivität für Elektronen einher. Dies führt in der Folge zur parasitären Rekombination von Löchern an der ZnO/Organik Grenzfläche und äußert sich im Auftreten eines Shunts in der I/V-Charakteristik. [10]

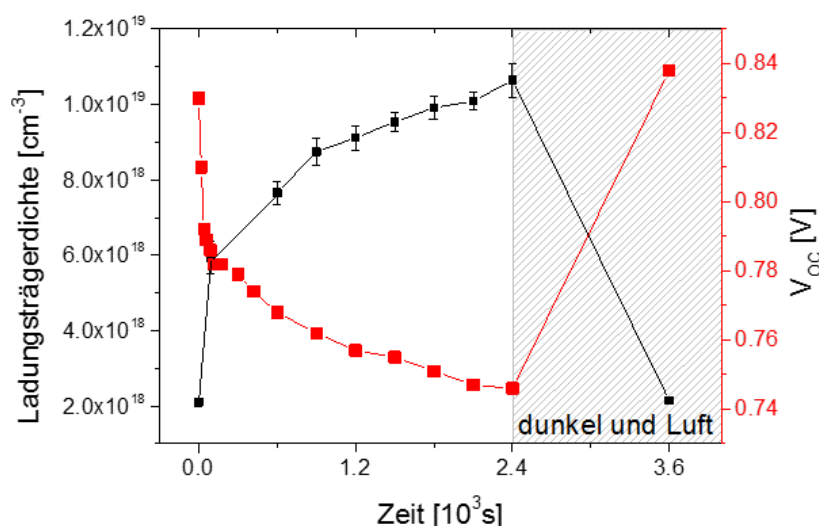


Abbildung 6.1-5: Anstieg der Ladungsträgerdichte von Al:ZnO (AZO) als EEL unter Beleuchtung mit AM1.5 über 40 Minuten (schwarze Symbole) und der begleitende Zerfall des V_{OC} einer OSC mit AZO EEL (rote Symbole). Die Regeneration der Ladungsträgerdichte und der erneute Anstieg der V_{OC} nach 20 Minuten in Dunkelheit ist ebenfalls dargestellt (Start bei $t=2400$ s)

Um den Effekt der ansteigenden Ladungsträgerdichte auf die I/V Charakteristik der invertierten Solarzelle weiter zu studieren, wurden AZO-Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen (100°C (AZO(100)) und 150°C (AZO(150))) via ALD prozessiert. Der wesentliche Unterschied der zwei Schichten ist die Ladungsträgerdichte (n), welche sich um eine Größenordnung unterscheidet ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für AZO(100) und $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für AZO(150)). Eine starke Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Prozesstemperatur bei ALD-Prozessen ist aus der Literatur bekannt. [15]

Wie bereits erwähnt, zeigen die AZO(100) basierten Solarzellen einen hohen Parallelwiderstand ($R_{SH}=38 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) bei einer frischen Zelle im Dunkeln, welcher auf $R_{SH} = 43 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ nach Beleuchtung mit UV-Licht fällt. Dabei zeigen Solarzellen mit AZO(150) Schicht auch bereits ohne UV-Einwirkung einen relativ niedrigen Parallelwiderstand von $R_{SH} = 55 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, welcher dem einer Solarzelle mit AZO(100) nach mehreren Stunden UV-Beleuchtung ähnlich ist. (Abbildung 6.1-4f) Die zugehörigen Kennlinien der Solarzellen mit AZO(100) und AZO(150) unter Beleuchtung werden in Abbildung 6.1-6b gezeigt. AZO(150) zeigt einen deutlich niedrigeren Füllfaktor und ein stark ausgeprägtes Shunting-Verhalten im Vergleich zu den Bauelementen mit AZO(100).

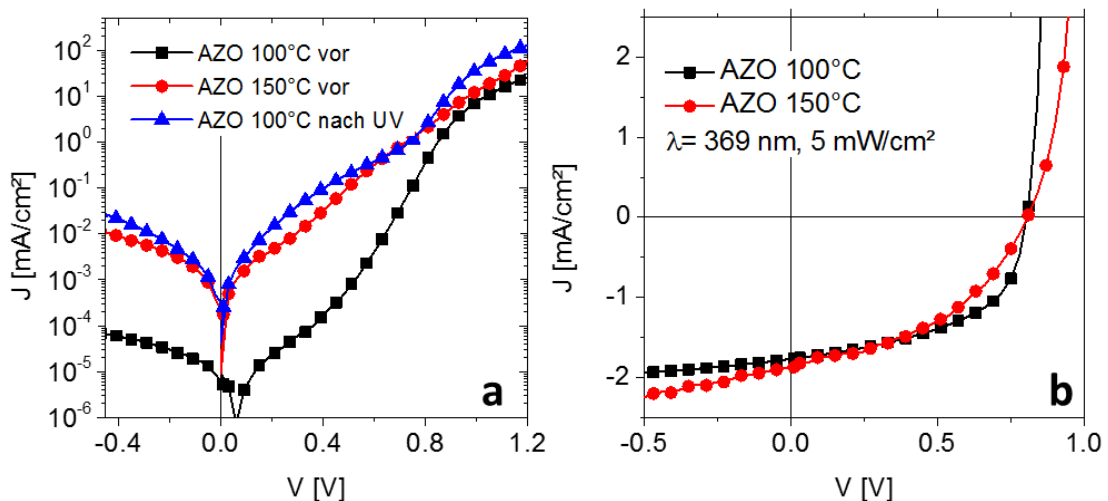


Abbildung 6.1-6: Dunkelkennlinien von Solarzellen mit AZO(100°C) und AZO(150°C) EEL mit unterschiedlichen Ladungsträgerdichten ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (a). I/V Kennlinien unter Beleuchtung mit UV-LED ($5 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $\lambda = 369 \text{ nm}$)

In Abbildung 6.1-7 sind alle ZnO basierten EELs dieser Experimentalreihe aufgeführt; unter anderem reines ZnO und dotiertes Material wie AZO und Gallium dotiertem ZnO (GZO). Bei allen Bauelementen konnte der beschriebene Degradationsprozess unter UV-Licht ($5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ für $\lambda = 369 \text{ nm}$, Exposition 1 Std.) in inert Atmosphäre beobachtet werden. Ein typischer Einbruch der Leerlaufspannung zwischen 60-110 mV (durchschnittlich 86 mV) und des Füllfaktor zwischen 6-16% (durchschnittlich 10%) ist ersichtlich. Dabei gibt es keine signifikanten Unterschiede ob die Schichten aus Nanopartikeldispersionen oder mittels ALD Verfahren hergestellt wurden. Dies bedeutet, dass ZnO basierte Elektronenextraktionsschichten erst dann erfolgreich in langlebigen Solarzellen eingesetzt werden können, wenn UV-Filter benutzt werden.

Dies würde zu erheblichen Problemen führen, wenn gleichzeitig eine UV-Aktivierung benötigt wird um eine funktionsfähige Solarzelle zu erhalten.

Zinnoxid (SnO_x) wurde im Rahmen des Projektes bereits erfolgreich als Elektronenextraktionsschicht eingesetzt und benötigt keine Aktivierung durch UV-Licht (wie beispielsweise TiO_x oder ZnO), um effizient Elektronen zu extrahieren und gute I/V Charakteristika mit hohem FF zu erreichen. [16] Im Gegensatz zu den ZnO basierten EELs zeigen Solarzellen mit SnO_x nur einen geringen Einbruch der Leerlaufspannung (10 mV) und des Füllfaktors (1%) unter identischen Bedingungen (Abbildung 6.1-7 und Abbildung 6.1-8).

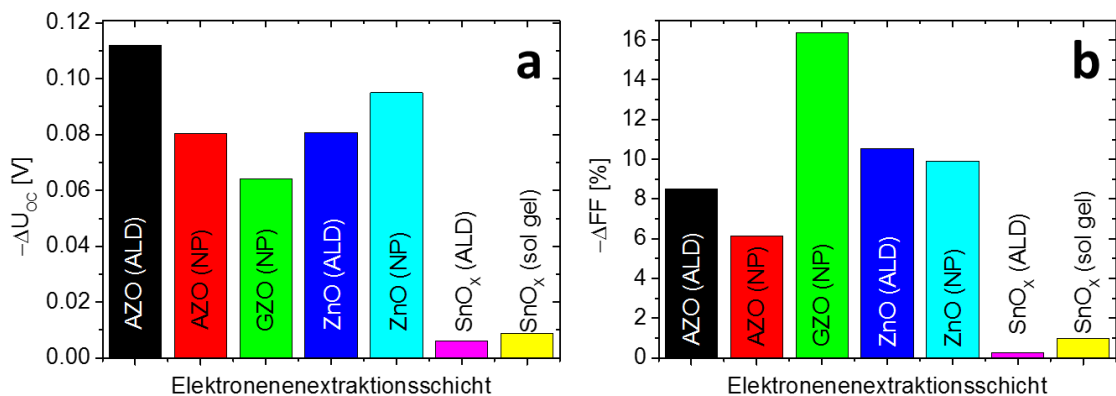


Abbildung 6.1-7: Absolute Veränderung von U_{oc} (a) und des FF (b) bei OSCs mit unterschiedlichen EELs nach Beleuchtung mit UV-Licht (5 mW/cm², $\lambda=369$ nm) für 1 Std. unter inert Atmosphäre. Die Schichten wurden mittels Atomic Layer Deposition (ALD), Flüssigprozess aus Nanodispersion (NP) oder via Sol-Gel (sol-gel) Verfahren aufgebracht.

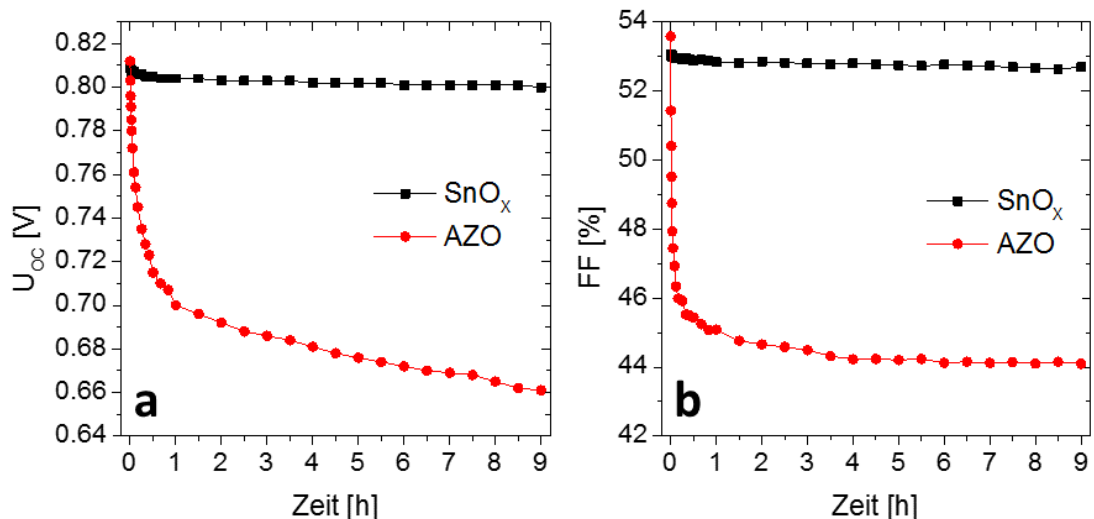


Abbildung 6.1-8: Zeitaufgelöste Veränderung der V_{oc} (a) und des FFs (b) von OSCs mit AZO und SnO_x EEL unter Beleuchtung mit UV-LED 5 mW/cm², $\lambda=369$ nm) in inert Atmosphäre

Um die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens von organischen Solarzellen mit ZnO und SnO_x basierten Extraktionsschichten zu verstehen, wurde eine Kelvin-Probe-

und XPS-Analyse durchgeführt, bei der die Austrittsarbeit unter kontrollierten Bedingungen (Beleuchtung und Umgebung) gemessen wurde (Abbildung 6.1-9). Bei AZO kann eine signifikante Verringerung der Austrittsarbeit nach Beleuchtung beobachtet werden. Die Austrittsarbeit von anfänglich 4,2 eV sinkt um 0,4 eV auf 3,8 eV unter Beleuchtung mit AM1.5 (inklusive UV-Anteilen). Dabei ist zu beachten, dass die Beleuchtung mit UV-Photonen ($h\nu > E_g$) essentiell für ein Absinken der Austrittsarbeit ist. Beleuchten der Schicht mit sichtbarem Licht ruft keine Veränderung hervor. [18]

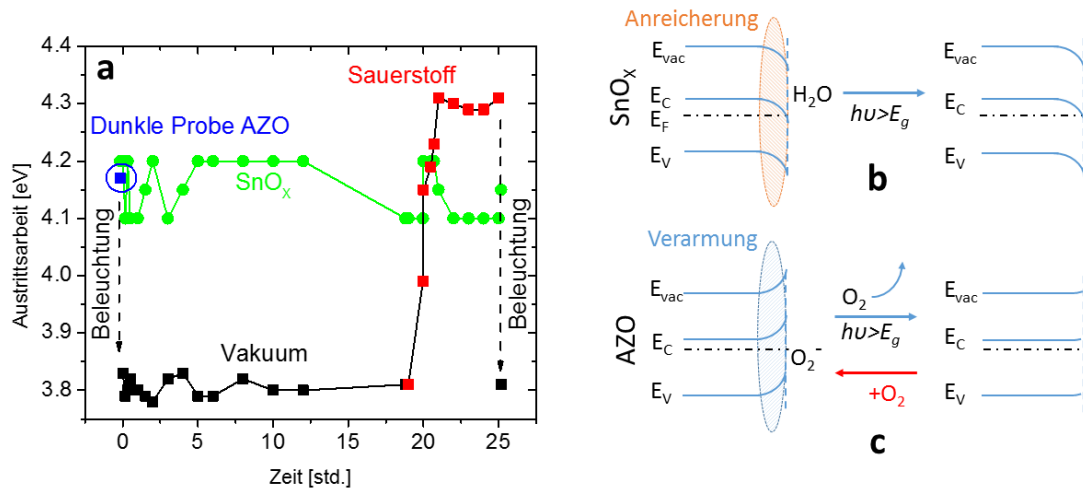


Abbildung 6.1-9: Austrittsarbeit der AZO-Schicht vor (blaue Quadrate) und nach Beleuchtung mit AM1.5 für 60 min im Vakuum (Druck: 10⁻⁶ mbar), anschließender Exposition an Sauerstoff Atmosphäre (rote Quadrate) und wiederholte Beleuchtung mit AM1.5 für 60 min im Vergleich zu eine SnO_x-Schicht (a). Schematische Darstellung der Bänder an der Oberfläche der SnO_x- (b) und der AZO Schichten (c) vor und nach UV-Beleuchtung. Das H₂O der SnO_x Darstellung zeigt adsorbiertes Wasser, welches als -OH, H₂O an der Oberfläche auftritt.

Im Gegensatz zu AZO bleibt die Austrittsarbeit von SnO_x unabhängig von Beleuchtung oder Umgebungsbedingungen konstant bei 4,1-4,2 eV. (Abbildung 6.1-9a) [16] Zudem ändert sich die Ladungsträgerdichte der SnO_x-Schicht unter Beleuchtung nicht und verbleibt bei $1,4(\pm 0,2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Mittels XPS konnte im Falle von SnO_x eine nach unten gerichtete Bandverbiegung an der Oberfläche ermittelt werden, was einer elektronischen Anreicherungsschicht entspricht (schematisch dargestellt in Abbildung 6.1-9b). In vorangegangenen Berichten wird eine ähnliche Bandverbiegung durch ein Sauerstoffdefizit an der Oberfläche des Zinnoxides erklärt. [23] – [25] Zusätzlich wurden Wasseradsorbate an der SnO_x Oberfläche als Grund für die Bildung einer Anreicherungsschicht ermittelt. [23] [26] Die Anreicherungsschicht der Oberfläche der SnO_x-Schicht steht im direkten Kontrast zu der elektrischen Oberflächenstruktur von ZnO-basierten Schichten, bei denen chemisorbierter Sauerstoff (z.B. O₂⁻) zu einer Verarmungszone führt. (Abbildung 6.1-9c) [27].

Um das Verständnis der unterschiedlichen Verhaltensweisen von Solarzellen mit SnO_x und AZO als Extraktionsschicht weiter zu vertiefen, wurden Bauelemente untersucht, in denen der Strom durch Löcher dominiert ist (Abbildung 6.1-10). Dabei wird die aktive Schicht, welche bei den Solarzellen aus einer Polymer-Fulleren Mischung

(PCDTBT:PC₇₀BM) besteht durch eine reine PCDTBT (nur Polymer) Schicht ersetzt. Durch die große Energiebarriere ist nun eine Elektroneninjektion ins PCDTBT über die Kathode mittels ITO/AZO (100 und 150°C) oder ITO/SnO_x nicht mehr möglich. Hingegen ist eine Löcherinjektion über den Topkontakt (die Anode) durch das Molybdänoxid besonders effizient. Vor der Beleuchtung mit UV-Licht zeigt sowohl das Bauelement mit AZO als auch das Bauelement mit SnO_x Extraktionsschicht eine sehr kleine Löcherstromdichte bei Betrieb in Vorwärtsrichtung. (Abbildung 6.1-10b,c)

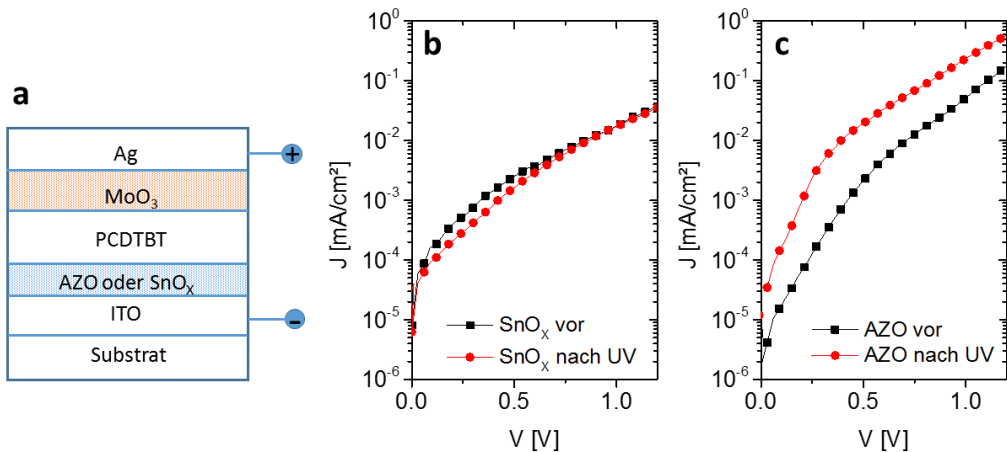


Abbildung 6.1-10: Unipolare Bauelemente (Hole only) bei denen PCDTBT als organische Schicht ohne Fulleren benutzt wird. (a) I/U Kennlinien im Dunkeln vor und nach UV-Beleuchtung 40 min, ($\lambda=369$ nm, 5 mW/cm²) von Bauelementen mit AZO (b) und SnO_x (c) Zwischenschicht. Während der Aufnahme der Kennlinie werden die Bauelemente nicht beleuchtet.

Der niedrige Löcherstrom resultiert aus den tiefen Valenzbandkanten von AZO und SnO_x ($E_{VB} \approx 7$ eV), die die Metalloxide zu Löcher-blockenden Schichten macht. [18] Nach UV-Beleuchtung ändert sich die aufgenommene I/V-Kurve bei den SnO_x - Bauelementen nicht. (Abbildung 6.1-10c) Hingegen wird bei AZO-Bauelementen unter Beleuchtung ein drastischer Anstieg des Löcherstroms beobachtet (Abbildung 6.1-10b). Diese Beobachtung unterstreicht die Hypothese, dass im Fall von AZO durch UV-Exposition eine Reduktion der Selektivität für Elektronen auftritt.

Im Interesse stabiler invertierter OSCs wird somit die Verwendung von SnO_x anstelle von ZnO oder AZO als EEL empfohlen.

6.1.2. Anodenseitige Zwischenschichten

MoO_x und VO_x sind aufgrund ihrer großen Austrittsarbeit besonders vielversprechende Metalloxide zur Löcherextraktion in organischen Solarzellen. Substanzielle Vorteile im Vergleich zu PEDOT:PSS ergeben sich etwa hinsichtlich der größeren erreichbaren Langzeitstabilität. Für beide Materialien haben wir in früheren Arbeiten Flüssigphasenprozesse entwickelt.

Nachfolgend werden nun Bauelemente mit unterschiedlichen Metalloxiden zur Löcherextraktion im Vergleich zu PEDOT:PSS gezeigt. Zu beachten ist hier, dass es sich zunächst um eine konventionelle Solarzellenarchitektur handelt. Dies bedeutet,

dass die Löcherextraktion über die Substratelektrode stattfindet (Abbildung 6.1-11, Tabelle 6.1-2). Wie aus Tabelle 6.1-2 ersichtlich ist, lassen sich mit den flüssigprozessierten Übergangsmetalloxiden Solarzellencharakteristika erreichen die mit denen einer PEDOT:PSS basierten Zelle vergleichbar oder besser sind.

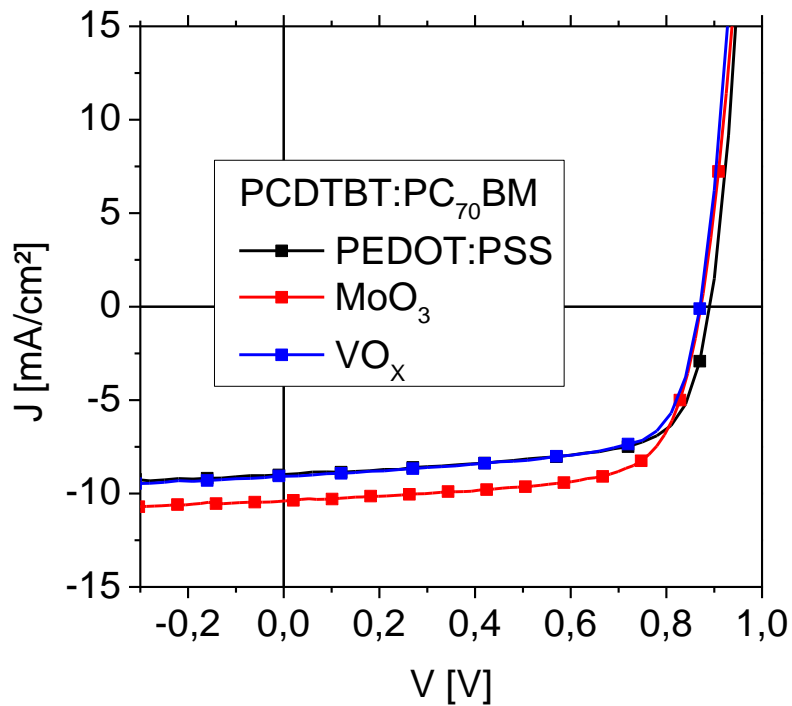


Abbildung 6.1-11: I/V-Kennlinie PCDTBT/PC70BM mit flüssigprozessierten Metalloxiden im Vergleich zu PEDOT:PSS

Tabelle 6.1-2: Charakteristika von Solarzellen bei Verwendung von Metalloxiden mit hoher Austrittsarbeit zur Lochextraktion im Vergleich zu PEDOT:PSS

	PCE [%]	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]
PEDOT:PSS	5,43	0,89	8,98	67,93
sVO _x	5,36	0,87	9,06	67,97
sMoO _x	6,22	0,88	10,39	68,22

Die im Projekt eingesetzten aktiven Materialien zeigen typischerweise im invertierten Aufbau eine deutlich höhere Effizienz, weshalb für eine vollständig flüssigprozessierte invertierte organische Solarzelle die Lochextraktionsschicht **auf** der Organik abgeschieden werden muss. Ein etablierter Ansatz aus flüssiger Phase basiert auf sol gel-VO_x. Hierbei wird Vanadium(V)oxytriisopropoxide mit Isopropanol vermischt für

90min an Laboratmosphäre vorhydrolysiert, und nach Deposition einer 20-minütigen Hydrolyse und Kondensation unterzogen. Übernimmt man den so für P3HT etablierten Prozess für die PV-D4610:PC60BM BHJ, so zeigt sich, dass die Extraktionsschicht keine mit thermisch aufgedampftem MoO_3 (eMoO_3) vergleichbaren Solarzellencharakteristika erreicht (vgl. Abbildung 6.1-12, sowie Tabelle 6.1-3). Verlängert man die Vorhydrolysezeit von 90 min auf bis zu 900 min, so zeigt sich, dass die Solarzellencharakteristik der von thermisch aufgedampften MoO_3 gleicht (vgl. Abbildung 6.1-13 und Tabelle 6.1-4). Die Nachhydrolyse und Kondensation ist unabdingbar.

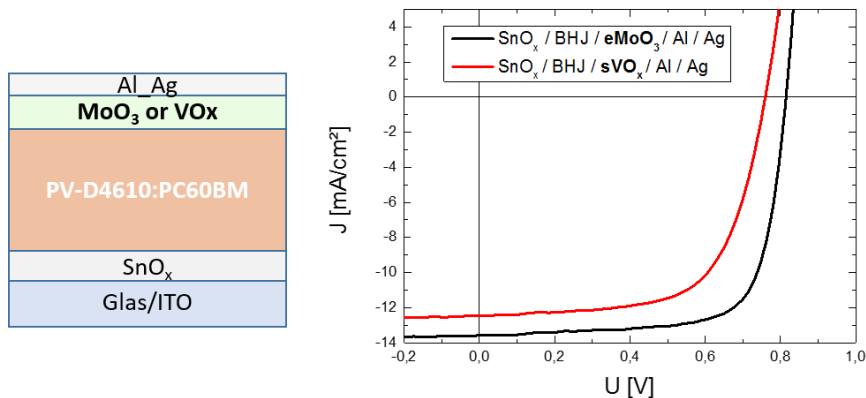


Abbildung 6.1-12: JV Kennlinie der auf SnO_x abgeschiedenen invertiert aufgebauten Solarzellen Sol-Gel- VO_x als flüssigprozessierter Lochextraktionsschicht nach etablierter Prozessroute. Als Referenz wird thermisch aufgedampftes MoO_3 (eMoO_3) verwendet.

Tabelle 6.1-3: Solarzellencharakteristik der auf SnO_x abgeschiedenen invertiert aufgebauten Solarzellen Sol-Gel- VO_x als flüssigprozessierter Lochextraktionsschicht nach etablierter Prozessroute

	PCE_{EQE} (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)
$\text{SnO}_x / \text{BHJ} / \text{eMoO}_3 / \text{Al} / \text{Ag}$	6,5	0,81	10,9	73,6
$\text{SnO}_x / \text{BHJ} / \text{sVO}_x / \text{Al} / \text{Ag}$	4,9	0,76	10,0	64,3

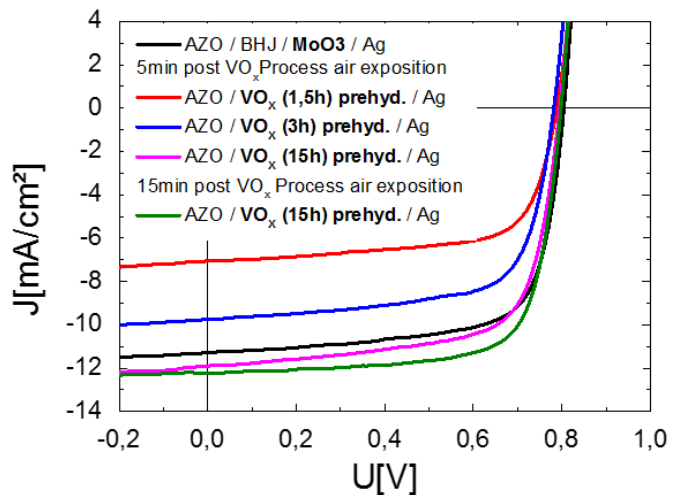


Abbildung 6.1-13: Variation der Hydrolyse- und Kondensationszeiten des Sol-Gel-VO_x

Tabelle 6.1-4: Solarzellencharakteristika der invertiert aufgebauten Solarzellen mit Variierter Hydrolyse- und Kondensationszeiten des SolGel-VO_x Lochextraktors

	PCE _{EQE} (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
AZO / BHJ / MoO ₃ / Al / Ag	5,1	0,80	8,6	73,8
5min post VO _x Process air exposition				
AZO / BHJ / VO _x (1,5h prehyd.) / Al / Ag	3,2	0,77	6,2	68,1
AZO / BHJ / VO _x (3h prehyd.) / Al / Ag	4,2	0,77	7,8	67,4
AZO / BHJ / VO _x (15h prehyd.) / Al / Ag	4,4	0,79	8,6	69,7
15 min post VO _x Process air exposition				
AZO / BHJ / VO _x (15h prehyd.) / Al / Ag	5,5	0,80	9,44	73,8

6.1.3. Konjugierte Polyelektrolyte

Neben Metalloxiden wurden auch Wasser- bzw. Methanol/Ethanol-lösliche konjugierte Polyelektrolyte (sogenannte CPEs) zur Verbesserung der Elektronenextraktion eingesetzt. [9] Polare Seitengruppen am CPE werden dabei genutzt, um die Austrittsarbeit der jeweiligen Elektrode gezielt zu verringern. Dünne CPE-Schichten lassen sich aus wässriger oder alkoholischer Lösung aufbringen und eignen sich daher auch für einen Druckprozess auf der aktiven Organik. Durch den Einsatz von CPE's können auch stabile Metalle als Kathoden verwendet werden. [28] [29]

Während der Projektlaufzeit wurden fünf konjugierte Polyelektrolyten (CPEs) auf Polythiophen-Basis synthetisiert, charakterisiert und für die Verwendung in Solarzellen zur Verfügung gestellt.

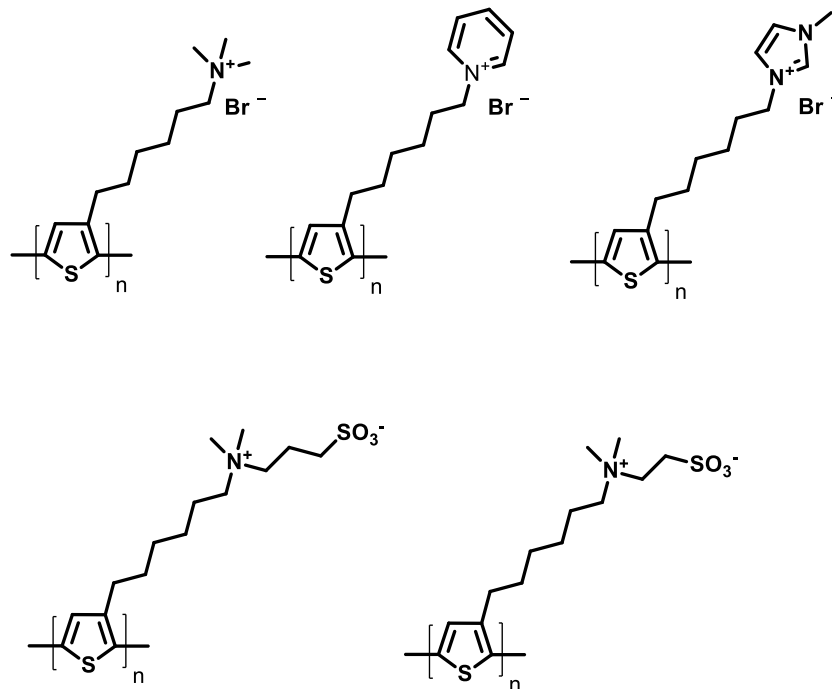


Abbildung 2-1: Chemische Strukturen der synthetisierten konjugierten Polyelektrolyten (**CPEs**) auf Polythiophen-Basis (oben kationische CPEs und zwitterionische CPEs)

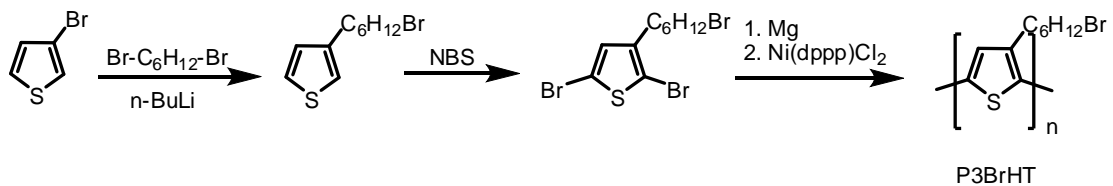


Abbildung 2-2: Syntheseroute zur Darstellung von **P3BrHT**

Dazu wurde zunächst in drei Stufen das neutrale Pre-Polymer **P3BrHT** hergestellt.[31] Im ersten Schritt wird mit n-Butyllithium und Dibromhexan 3-Bromthiophen alkyliert. Nach chromatographischer Aufreinigung konnte 3-(6-Bromhexyl)thiophen in 66 %iger Ausbeute erhalten werden. Darauf folgte eine Bromierung mit N-Bromsuccinimid, welche nach Säulenchromatographie eine Ausbeute von 87 % lieferte. Anschließend erfolgte eine Nickel (II)-katalysierte Polykondensation mittels Grignard-Metathese-Reaktion.[32], [33], [34] Dabei wurden Ausbeuten von etwa 60 % erzielt. Die Polymere besitzen ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von bis zu 12.000 g/mol mit einem Polydispersitätsindex (PDI) kleiner 1,1; dies entspricht einem Polymerisationsgrad von

bis zu 50 Wiederholungseinheiten. Die Polymere können im Gramm-Maßstab erhalten werden. Optische Untersuchungen der Polymere in Chloroform zeigen ein Absorptionsmaximum bei 435 nm und ein Emissionsmaximum bei 570 nm. Das Vorläuferpolymer **P3BrHT** ist in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform oder Toluol löslich.

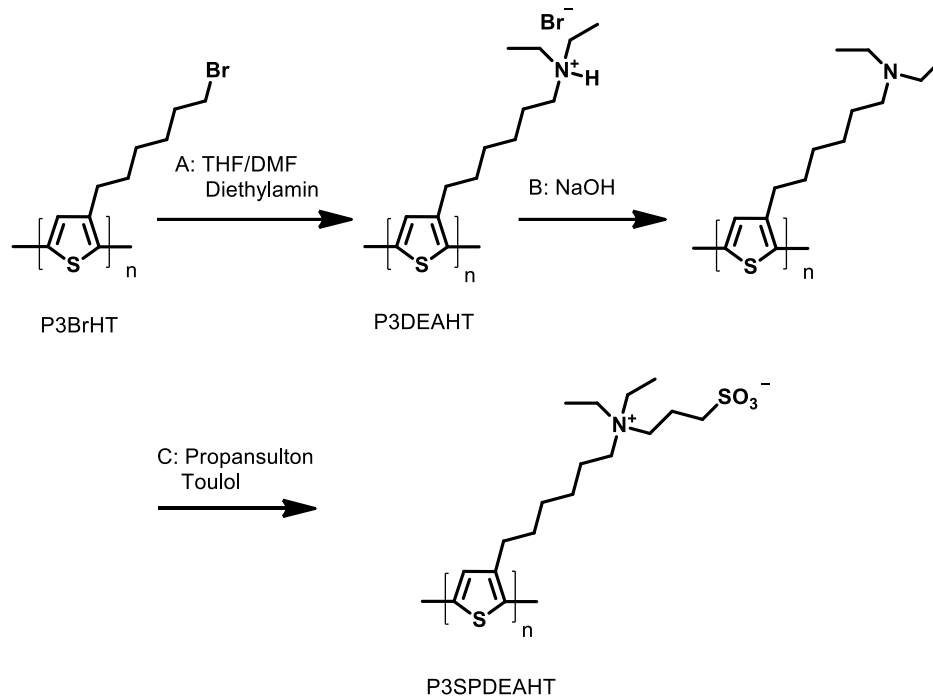


Abbildung 2-3: Syntheseroute zur Darstellung der zwitterionischen konjugierten Polyelektrolyten **P3SBDEAHT**

Die zwitterionischen Polymere wurden dadurch erhalten, dass nach Umsetzung des Ausgangspolymers **P3BrHT** mit Diethylamin **P3DEAHT** erst mit Natronlauge zum freien Amin umgewandelt und anschließend mit z.B. 1,3-Propansulton (γ -Sulton) umgesetzt wird. Die Reinigung der in Methanol löslichen, ionischen Polymere erfolgte durch Dialyse (Cutoff: 3.500 g/mol). Um den Abstand des Gegenions zu variieren, sollte diese Reaktionssequenz auf die Umsetzung mit β -Sulton übertragen werden. Da aber ein cyclisches Sulton mit zwei Methylen-Gruppen (β -Sulton) nicht zugänglich ist, wurde für das Ethyl-verbrückte zwitterionische Polymer **P3SEDEAHT** ein offenkettiges Sulfonat verwendet.

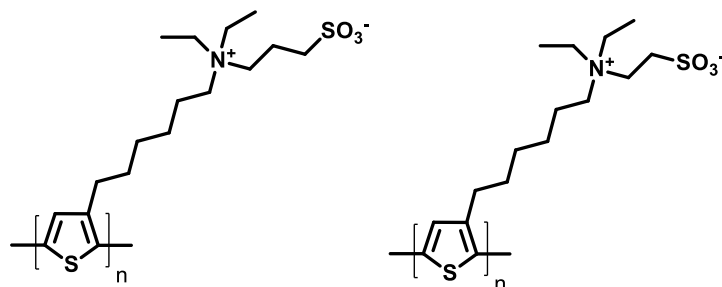


Abbildung 2-4: Chemische Strukturen der zwitterionischen Polymerelektrolyten **P3SPDEAHT** (links) und **P3SEDEAHT** (rechts)

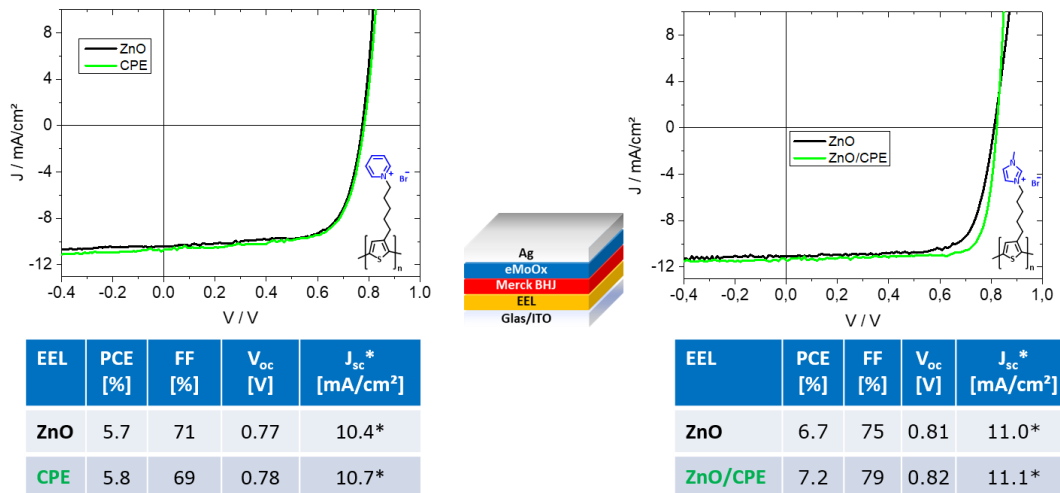


Abbildung 6.1-14: Verwendung von Polyelektrolyten in einer Organischen Solarzelle als Elektronenextraktionsschicht(links) sowie auf der Elektronenextraktionsschicht ZnO (rechts)

Abbildung 6.1-14 zeigt die Eigenschaften einer OPV-Zelle mit einem ausgewählten Polyelektrolyten als Elektronenextraktionsschicht bzw. auf ZnO.

6.2. Hocheffiziente semitransparente Zellen

Der Einsatz neuer Donor-Polymere mit variabler Bandlücke (AP#2) ebnete den Weg für hocheffiziente semitransparente OPV mit variablem Farbeindruck. In diesem Arbeitspaket wurden verschiedene Ansätze erforscht, um den für die Produktion bestmöglichen Aufbau einer semitransparenten Zelle zu evaluieren. Unabhängig vom jeweiligen Ansatz wurde dabei unter Beibehaltung einer hohen Transparenz (60%) ein Effizienz-Target von $\geq 5\%$ anvisiert. Die jeweilige Prozesstechnologie musste skalierbar sein so dass mit der Übergabe an die Partner auch große semi-transparente Module realisiert werden können.

6.2.1. Rückseitenelektroden auf Basis von Silber-Nanodrähten

Als flüssig-prozessierbare Alternative zu Metalloxiden wurden vermehrt metallische Nanodrähte zur Herstellung semitransparenter Elektroden betrachtet. Neben dem für einen Rolle-zu-Rolle Prozess etablierten Schlitzdüsendruck eignet sich auch die Sprühbeschichtung zur Abscheidung von Nanodrähten. Die Ultraschallsprühbeschichtung wurde im Rahmen dieses Projektes am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente etabliert. In den Arbeiten wurden überwiegende Nanodrähte der Firma BASF SE verwendet. Die BASF SE hat im März 2015 die Nanodraht-Technologie der Firma Seashell übernommen. Die verwendeten Silber-Nanodrähte mit einem Durchmesser von 20/30 nm sind somit auch in industriellem

Maßstab erhältlich. Als Dispersionsmedium wurde Isopropanol (IPA) oder H₂O verwendet.

Um eine homogene Elektrode mit gleichzeitig hoher Transmission und Leitfähigkeit zu realisieren, wurde ein mehrfacher Schichtauftrag bei geringer Flüssigkeitsmenge gewählt, wodurch sich die Gesamtmenge an deponierten Nanowires sehr genau kontrollieren lässt. Abbildung 6.1-15 zeigt den Vergleich von in IPA und H₂O dispergierten Nanodrähten im Transmissionsspektrum.

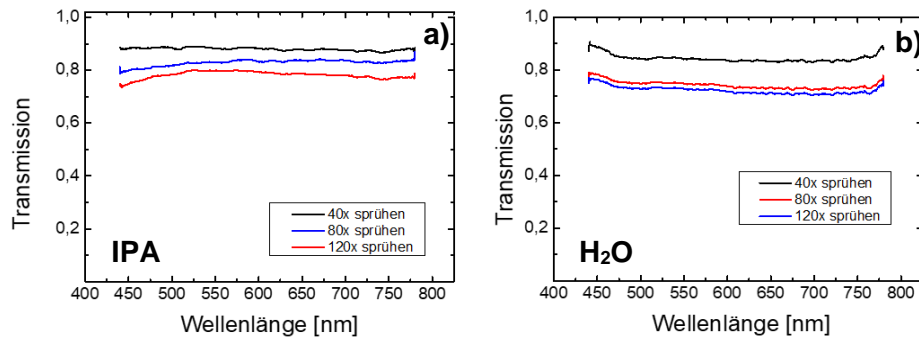


Abbildung 6.1-15: Transmissionsspektren der Nanodrahtelektroden auf Glas

Es zeigt sich, dass die für in Isopropanol etablierten Parameter, bei wässrigen Dispersionsmedien vergleichbare Schichtergebnisse liefern.

Die in Abbildung 6.1-16 gezeigten REM-Aufnahmen zeigen, dass die in Wasser dispergierten Nanodrähte eine homogenere Schicht bilden, was in einem geringeren Schichtwiderstand resultiert (vgl. Tabelle 6.1-5). Die so hergestellten Elektroden wurden als semitransparente Rückseitenelektroden in semitransparenten organischen Solarzellen genutzt.

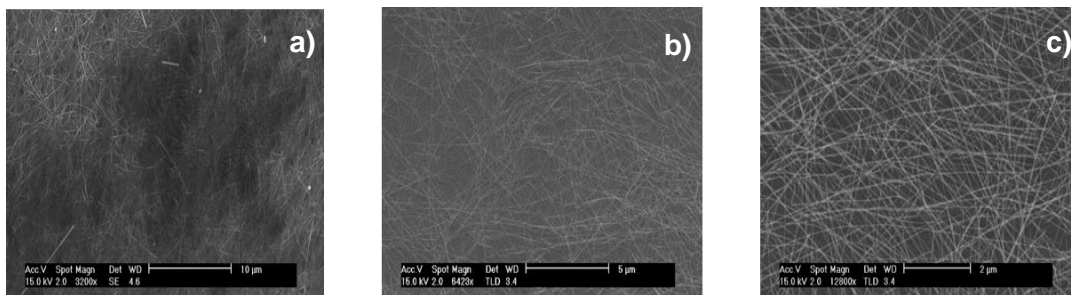


Abbildung 6.1-16: Rasterelektronenmikroskopie an Nanodrahtelektroden mit variiertem Anzahl von Austragsschritten a) zeigt die Inhomogenität bei 80-fachem Schichtauftrag aus Isopropanol b) und c) zeigen aus H₂O bei 80 bzw. 120-fachem Auftrag.

	R_{sh} [Ω/sq]	T_{av} [%]
40 x Schichtauftrag	45 ± 20	84
80 x Schichtauftrag	16 ± 6	74
120x Schichtauftrag	$6,5 \pm 1$	72

Tabelle 6.1-5: Schichtwiderstand (R_{sh}) und Transmission der Nanodrahtelektroden bei unterschiedlichen Schichtaufträgen aus wässriger Dispersion

6.2.2. Gedruckte semitransparente Topelektroden

Für semitransparente Zellen müssen beide Elektroden durchsichtig ausgeführt werden. Eine besondere Herausforderung ist die Topelektrode, die auf das organische Bauelement aufgetragen werden muss. Beim Aufdrucken einer semitransparenten Gitterelektrode mittels Ink-Jet oder Gavurdruck auf die Organik ist eine Schädigung zu vermeiden. Hierbei können die oben vorgestellten Metalloxide als Schutzschichten für die Organik fungieren. Neben Gitterelektroden können auch andere sog. „Busbar“-Geometrien eingesetzt werden und ggf. sogar zum ästhetischen Gesamteindruck der semitransparenten Zelle beitragen (Spinnennetzoptik, Penrose-Muster, etc.).

Um einen ersten Überblick über die vorhandenen Materialien im Zusammenspiel mit dem zu benutzenden Druck-System (Ink-Jet Fujifilm Dimatix) zu erhalten, wurden Gitterstrukturen aus Silbertinte (Ag-Tinte von Nano-Dimension Tech. Nanopartikelgröße ~ 100 nm) auf Glassubstrate aufgetragen. Die entstandenen Strukturen sind in Abbildung 6.1-17 dargestellt.

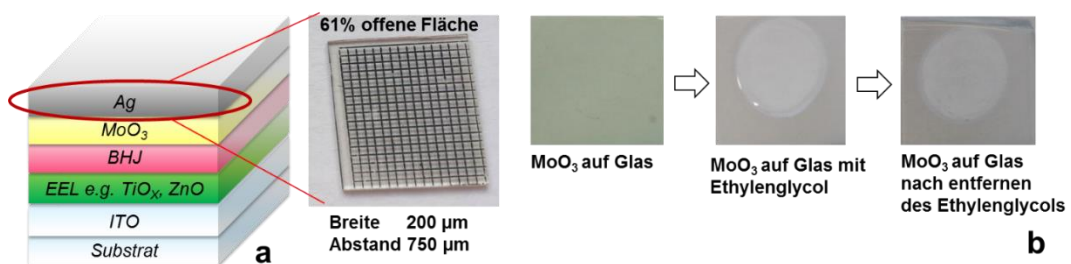


Abbildung 6.1-17: (a) Gitterstruktur gedruckt mit Ink-Jet aus Ag-Nanotinte auf Glas, (b) Reaktion von Ethylenglycol mit einer aufgedampften MoO₃-Schicht

Es wurden Linien mit 220 µm Breite in einem Abstand von 750µm aufgebracht. Die Linien stehen senkrecht zueinander, so dass ein gleichmäßiges Gitter mit einer offenen Fläche von 61% entsteht. Nach Aufbringen der Strukturen wurde das Substrat bei 80°C für 30 Minuten an Luft getempert. Zur Charakterisierung der Gitterfläche wurde der Flächenwiderstand mittels Vierpunktmessung bestimmt und mit einer gedruckten Silber-Vollfläche, welche bei den gleichen Prozessbedingungen gedruckt wurde,

verglichen. Die Silber-Vollfläche wies einen Flächenwiderstand von $2 \Omega/\text{sq}$ auf. Durch die Strukturierung der Fläche in ein Gitter erhöht sich der Flächenwiderstand auf $72 \Omega/\text{sq}$. Die Leitfähigkeit der Gitterstruktur kann durch Aufbringen von SnO_x unter dem Ag auf $40 \Omega/\text{sq}$ verbessert werden. Interessanterweise fällt die Leitfähigkeit bei Aufbringen der Gitterstruktur auf aufgedampftes MoO_3 drastisch in den nicht mehr adäquat messbaren Bereich. Dies hat zur Ursache, dass die Hybridstruktur mit MoO_3 für die Anwendung als Topelektrode nicht geeignet wäre. Bei der verwendeten Nanopartikeltinte ist Glycolether im verwendeten Dispergiermedium enthalten. Die Basiseinheit von Glycolether ist Ethylenglycol. Es wurde festgestellt, dass beim Auftrag von Ethylenglycol auf eine MoO_3 -Schicht eine Reaktion stattfindet, welche das MoO_3 stark beschädigt bzw. vom Substrat ablöst. Es wird vermutet, dass durch das Aufbringen der glycoletherhaltigen Silbertinte das darunterliegende MoO_3 zu einer isolierenden Ag-Molibdat-Verbindung reagiert. Diese zeichnet sich durch eine geringe Leitfähigkeit aus und wäre nicht geeignet zur Extraktion von Löchern in organischen Solarzellen. Um Gitterstrukturen auf MoO_3 aufzubringen ist es folglich notwendig auf Silbertinten zurückzugreifen die kein Glycolether enthalten. Im Rahmen dieses Projektes konnten keine Semitransparenten OPV-Zellen mit gedruckter Elektrode realisiert werden.

6.2.3. Selbstverkapselnde semitransparente Solarzellen

Als Meilenstein zur Projektmitte war eine semitransparente Solarzelle mit einer optischen Transparenz von 50% und einer Effizienz von mindestens 4% vorgesehen.

Da die transparente Topelektrode eine besondere technologische Herausforderung darstellt, wurde zum Erreichen des Meilensteins ein generelles Referenzsystem mit hoher Transparenz ausgewählt, das zunächst auf weniger gut reproduzierbare, flüssigprozessierte Prozessschritte verzichtet.

Das System für die Topelektrode ist eine mehrlagige Hybridschicht bestehend aus MoO_3 und einer 7 nm dicken Silberschicht. MoO_3 ist als transparentes Metalloxid im invertierten Aufbau der Solarzelle von Vorteil, weil es Energieniveaus aufweist um effektiv Löcher aus der darunterliegenden aktiven Schicht zu extrahieren und somit auf eine zusätzliche Löcherextraktionsschicht verzichtet werden kann. Die Silberschicht wird mittels Kathodenerstäubung aufgebracht, da so Agglomerate (sog. Inseln), welche beim Aufdampfen von dünnen Silberschichten typischerweise entstehen, weniger ausgeprägt auftreten und daher eine frühere Perkolation der Ag-Schicht erreicht wird. Der Aufbau und die zugehörigen I/V-Kennlinien mit Charakteristika der Solarzellen sind in Abbildung 6.1-18 zu sehen.

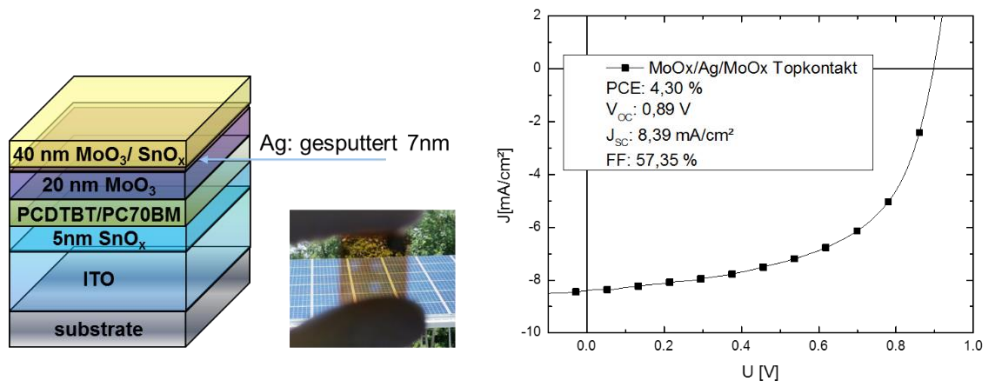


Abbildung 6.1-18: Aufbau einer semitransparenten Solarzelle mit MoO₃-Ag-Hybridschicht als Topelektrode und entsprechenden I/V Kennlinien und Charakteristika

Durch optische Simulation mittels eines Transfermatrixverfahrens wurden die Dicke der oberen MoO₃ Schicht für eine optimierte Photonenabsorption in der photo-aktiven Organik auf 40 nm bestimmt.

Zudem wurde die Transmission der Topelektrode ermittelt. Wie Abbildung 6.1-19 zeigt, besitzt die Topelektrode gemittelt über den sichtbaren Spektralbereich von 380 bis 740 nm eine Transmission von etwa 54 %. Durch die verwendete MoO₃ Schichten ist die Topelektrode weniger transparent. Deswegen wurde in der Folge auf eine Alternative mit SnO_x Hybridschicht und Silber zurückgegriffen. Diese Schichten sind nicht nur transparenter als Hybridschichten mit MoO₃ sondern haben zudem den Vorteil, dass sie eine verkapselnde Wirkung auf das Bauelement haben.

Die Solarzellen wurden für 20 Tage zunächst N₂-Inertgas und anschließend der Laboratmosphäre ausgesetzt. Abbildung 6.1-19 vergleicht die normierte Effizienz für die Bauteile mit MoO₃ sowie SnO_x. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich erwartungsgemäß nach 20 Tagen in N₂ Inertgas für keine der Solarzellen eine Degradation feststellen. Dagegen zeigt der anschließende Einfluss der Laboratmosphäre bereits nach 20 Tagen eine Abnahme der Effizienz auf 67% für die MoO₃ Topschicht. Die Verwendung der 40 nm SnO_x (ALD mit H₂O, 100°C) Topelektrode verhindert die korrosiven Einflüsse des Sauerstoffs bzw. der Feuchtigkeit vollständig, sodass die Effizienz im Rahmen der Messung unverändert bleibt

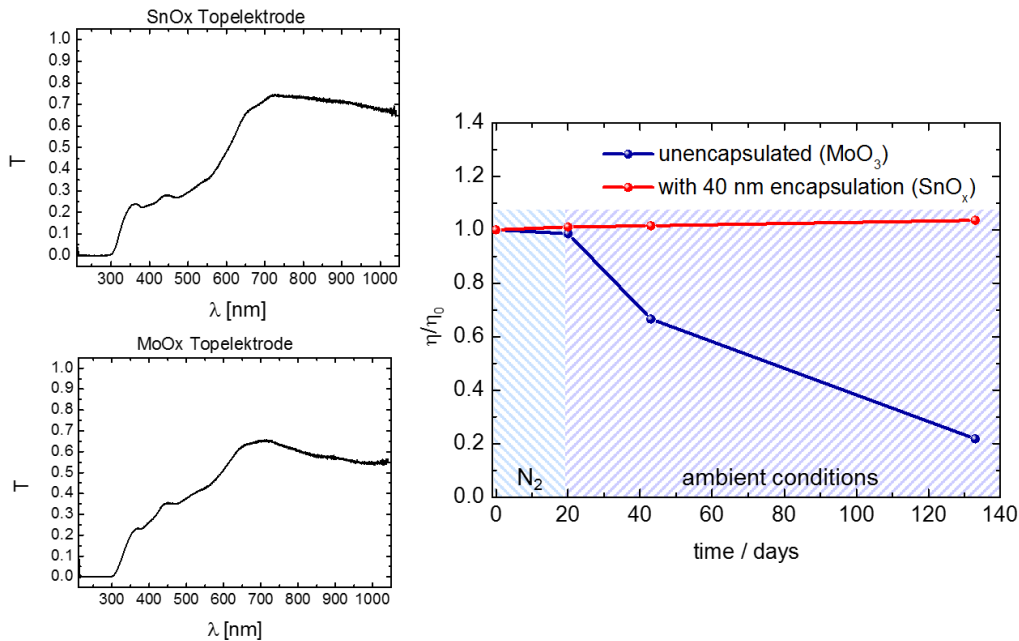


Abbildung 6.1-19: Transmission von MoO₃ und SnO_x –basierter Topelektrode mit Silber. Veränderung der Effizienz der Solarzelle mit der Zeit.

Die SnO_x Hybridschicht zeigt anschaulich, dass eine Topelektrode sowohl hochleitfähig und transparent sein kann und gleichzeitig eine verkapselnde Wirkung haben kann. Für die SnO_x Hybridschicht wurde eine WVTR (Water Vapor Transmission Rate) von $\approx 3 \times 10^{-4} \text{ gm}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ bei 70 °C/70% rF ermittelt.

6.2.4. Flüssigprozessierte semitransparente Solarzellen

Zu Beginn lag im Projekt EPOS der Fokus ausschließlich auf Fulleren-basierten photoaktiven Systemen. Allerdings wurden im Laufe des Vorhabens spektakuläre Ergebnisse mit Fulleren-freien Systemen berichtet. Inzwischen hat der weltweite Stand der Technik hier 17.3% erreicht [67].

Für unser das Ziel, bei 5% Effizienz eine Transmission von 60% im sichtbaren Bereich zu erzielen, wurde daher ebenfalls ein kommerziell erhältliches Fulleren-freies organisches Absorbersystem (PBDB-T und dem Non-Fulleren-Akzeptormaterial ITIC) [38] gewählt. Mit diesem konnten wir in opaquen Referenzzellen Effizienzen von 10% erzielen (vgl. Abbildung 6.1-20 und Tabelle 6.1-6). Mit der im Halbzeitmeilenstein bereits gezeigten semitransparenten Elektrode aus thermisch aufgedampftem Silber und MoO₃ zur optischen Anpassung lässt sich eine semitransparente organische Solarzelle realisieren. Diese Zelle zeigt eine Effizienz von 5,8% bei einer Transmission von über 60% in Bereichen des sichtbaren Spektrums, sowie eine durchschnittliche Transmission von 45% (vgl. Abbildung 6.1-20, Abbildung 6.1-21 und Tabelle 6.1-6).

Um eine Überführung auf einen Rolle-zu-Rolle-Prozess zu ermöglichen, muss die Lochextraktionsschicht, welche im etablierten Materialsystem aus thermisch aufgedampftem MoO₃ besteht, durch ein Rolle-zu-Rolle prozessierbares Material ersetzt werden. Da im Rahmen des Projektes bei 3DMM HTL-Solar PEDOT:PSS verwendet eingesetzt wird, wurde dies als Extraktionsmaterial im Schichtsystem untersucht. Als Lochextraktionsschicht wird das ebenfalls im Rolle-zu-Rolle Prozess eingesetzte ZnO von Infinity-PV als Nanopartikeldispersion aus Isopropanol verwendet.

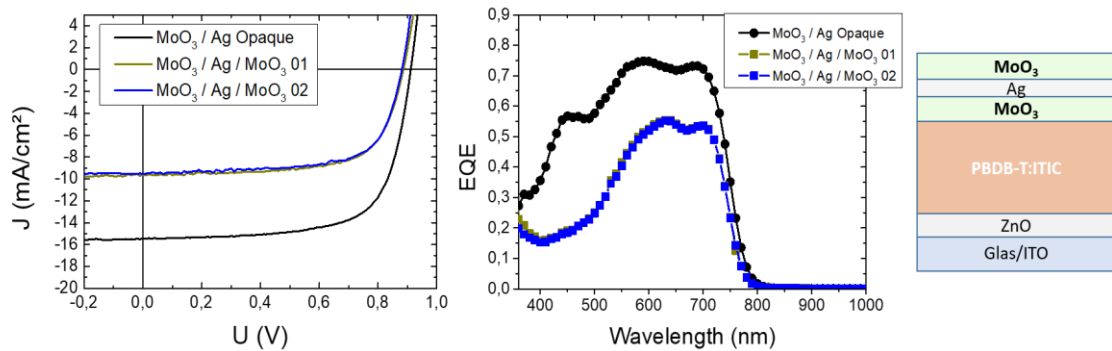


Abbildung 6.1-20: U-I Kennlinie und externe Quanteneffizienz (EQE) der opaquen und semitransparenten Solarzelle mit thermisch gedampfter Elektrode

Tabelle 6.1-6: Opaque und semitransparente non-Fullerene Solarzellen mit thermisch gedampfter Elektrode

	PCE _{EQE} (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
ZnO / BHJ / MoO₃ / Ag	9,8	0,91	15,4	70
ZnO / BHJ / MoO₃ / Ag / MoO₃	5,8	0,89	9,6	68
ZnO / BHJ / MoO₃ / Ag / MoO₃	5,7	0,88	9,5	68

Durch Verwendung von PEDOT:PSS (HTL-Solar) anstelle des thermisch aufgedampften MoO₃ lässt sich in der opaquen Referenz (dicke Silberelektrode) eine vergleichbare Solarzelle herstellen. (siehe Abbildung 6.1-22) Für eine vollständig flüssigprozessierte, semitransparente organische Solarzelle wird die thermisch aufgedampfte Silberelektrode durch eine, mittels Sprühbeschichtung abgeschiedene, Silber-Nanodrahtelektrode ersetzt. Abbildung 6.1-23 und Tabelle 6.1-7 zeigen die Charakteristika der so hergestellten Solarzelle.

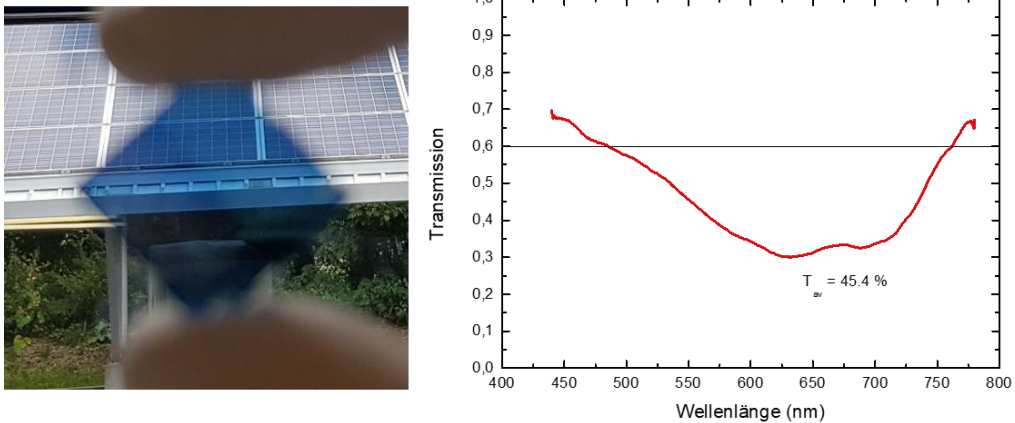


Abbildung 6.1-21: Transmissionsspektrum und Foto der semitransparenten Fulleren-freien Solarzelle

In Abbildung 6.1-21 ist das Transmissionsspektrum der semitransparenten Solarzelle mit Nanodrahtelektrode dargestellt. Durch die Anwendung der im Projekt entwickelten flüssigprozessierten Nanodrahtelektrode konnte eine vollständig flüssigprozessierte, semitransparente, organische Solarzelle mit einer PCE über 5% und einer Transmission im sichtbaren Spektralbereich von über 60% erreichen. Hierbei können als Extraktionsschichten kommerziell erhältliche Materialsysteme verwendet werden, welche bereits in den bei 3DMM untersuchten Prozessen verwendet werden. Durch die Verwendung von im Projekt etablierten Materialsystemen kann die Langzeitstabilität und die Effizienz weiter gesteigert werden.

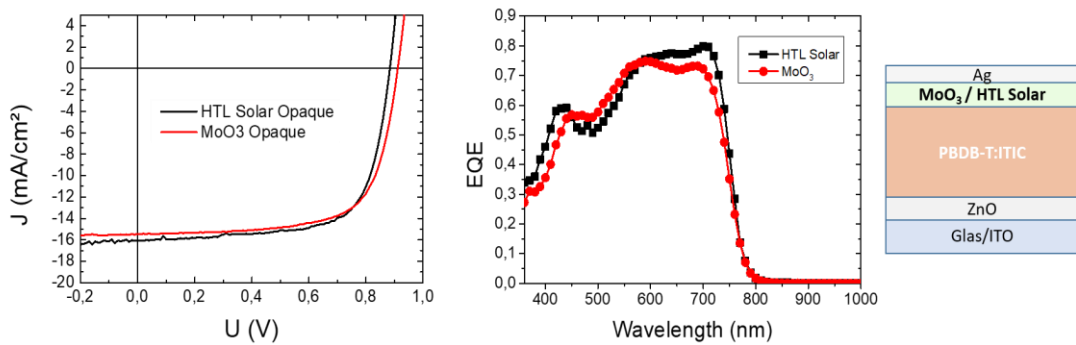


Abbildung 6.1-22: U-I Kennlinie und externe Quanteneffizienz(EQE) der Fulleren-freien Solarzelle mit thermisch aufgedampftem MoO₃ und flüssigprozessiertem PEDOT:PSS (HTL Solar)

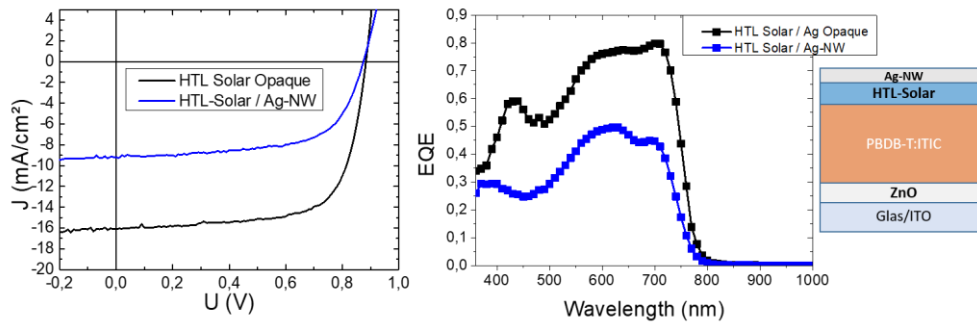


Abbildung 6.1-23: U-I Kennlinie und EQE der Solarzelle mit flüssigprozessierter Nanodrahtelektrode und HTL-Solar

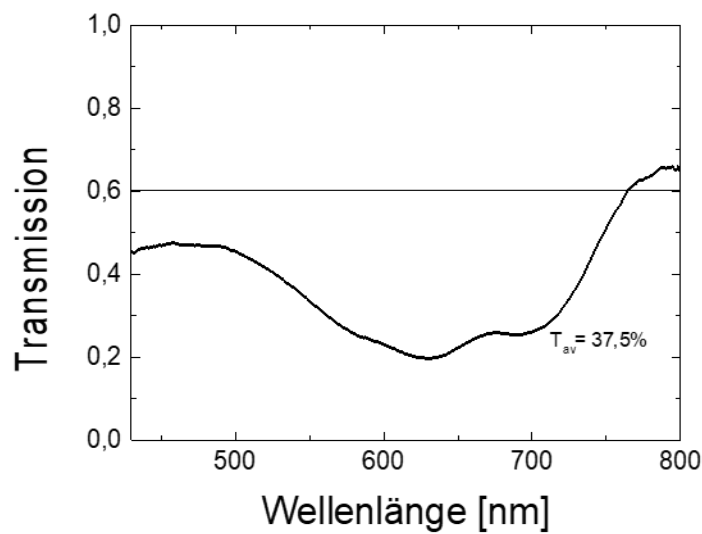


Abbildung 6.1-24: Transmissionsspektrum der semitransparenten Solarzelle mit Nanodrahtelektrode und Transmission über 60% im roten Wellenlängenbereich

Tabelle 6.1-7: Kenndaten der semitransparenten Solarzelle mit flüssigprozessierter Nanodrahtelektrode

	PCE_{EQE}	V_{oc}	J_{sc}	FF
	[%]	[V]	[mA/cm ²]	[%]
PEDOT/Ag – opaque	9.9	0.88	16.1	70
PEDOT/Ag - NW	5.1	0.87	9.2	64

6.3. Neue Donorpolymere für gedruckte semitransparente BHJ-Solarzellen

In AP#2 wurden Donorkomponenten aus verschiedenen, aussichtsreichen Klassen von (Hetero)arylen-Copolymeren hergestellt und systematisch verglichen. Die Synthesen der konjugierten Copolymere aus alternierenden elektronenreichen und elektronenarmen Bausteinen (sogenannte Donor-Akzeptor-Copolymere) werden zuerst im Labormaßstab erfolgen. Zielstrukturen der synthetischen Arbeiten an der BUW sind Vertreter ausgewählter Klassen von Donor-Akzeptor-Copolymeren, die meist bereits ein hohes Potential als aktive Donor-Komponente in organischen Solarzellen bewiesen haben. Die Synthese der Zielstrukturen nutzte zunächst Standard-Aryl-Aryl-Kupplungsprozeduren nach Suzuki oder Stille. In der Folge kamen auch neuartige Methoden (sogenannte Direktarylierung-Polykondensationen) zum Einsatz. Diese Methoden kommen ohne die Verwendung von aktivierten, metallorganischen Reagenzien (oder anderen Anionenäquivalenten) aus. Diese Reagenzien sind oft schwierig herzustellen und/oder zu reinigen und sind toxisch, was ihren industriellen Einsatz sehr erschwert (besonders gilt das für Organozinn-Verbindungen).[39]

Im Projekt wurden für die drei alternierenden Blockpolymere **PBTff4T-2OD**, **PffBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** mit elektronenreichen Quaterthiophen (4T-) und elektronenarmen Benzothiadiazol (BT)- Bausteinen mit unterschiedlichen Fluorsubstitutionsmustern (ff) Direktarylierung (DA)-Polykondensationsrouten entwickelt (Abbildung 6.3-1). Zur Kontrolle wurde diese Polymere auch über klassische Aryl-Aryl-Kupplungsprozeduren nach Suzuki oder Stille hergestellt. Zusätzlich wurde für das Blockcopolymer **PBDB-T** eine DA-Polymerisationsroute ausgearbeitet: In Arbeiten von Hue et al. [40] wurde berichtet, daß bei Verwendung von **PBDB-T** in Fulleren-freien Solarzellen Effizienzen von bis zu 11,3% erhalten werden können. Die Polymere wurden umfassend NMR-spektroskopisch charakterisiert und für die Verwendung in Solarzellen zur Verfügung gestellt.

Die Direktarylierung (DA)-Polykondensation stellt eine neuartige und vielversprechende Alternative zu den bekannten, konventionellen Aryl-Aryl-Kupplungen zur Synthese der konjugierten Copolymeren dar. Sie kombiniert hohe Ausbeuten mit der Verwendung niedriger Katalysatormengen. Dabei kann auf aufwendige Reinigungsprozesse der ansonsten verwendeten Metall-organischen Verbindungen verzichtet werden, was die Syntheseroute allgemein verkürzt und zu weniger unerwünschten Abfällen bei der Synthese von Polymeren führt. Jedoch zeigen sich bei dieser Art der Reaktionsführung einige Einschränkungen, wie z.B. unter bestimmten Reaktionsbedingungen auftretende Homokupplungen bzw. die geringe Reaktivität einiger Monomere. Eine allgemeingültige Reaktionsmethode existiert bis heute nicht. Aus diesem Grund war für jede Monomer-Paarung zuallererst ein Screening der Reaktionsbedingungen nötig. Hierbei wurden sowohl der verwendete Katalysator als auch die Liganden und das Lösemittel variiert. Für die DA-Polymerisation von **PBTff4T-2OD**, **PffBT4T-2OD** und **PffBTff4T-2OD** stellte sich ein Katalysatorsystem aus Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) als Katalysator, Tri(o-tolyl)phosphin als Ligand und Dimethylacetamid (DMAc) als Lösemittel als

erfolgvorsprechend heraus. Zusätzlich wurden die optischen Eigenschaften der Chloroform-Fraktion der drei Copolymere untersucht (Abbildung 6.3-2).

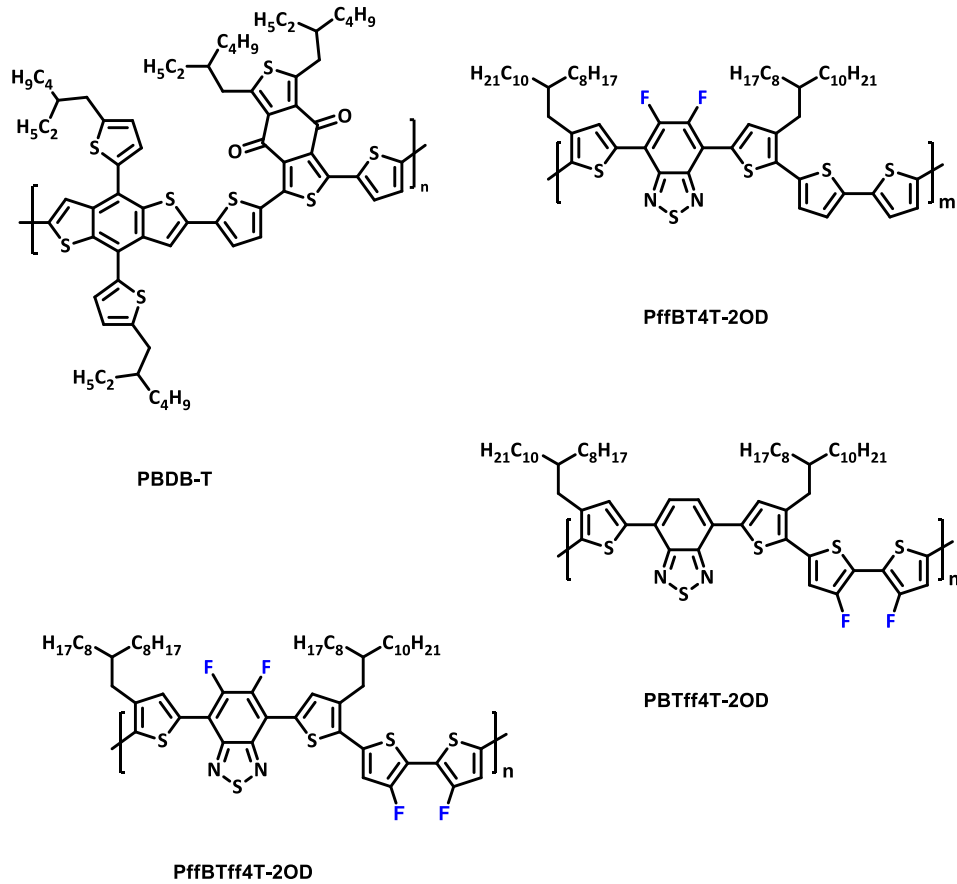


Abbildung 6.3-1: Chemische Strukturen der synthetisierten D-A-Polymere. Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-co-(1,3-di(5-thiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophen-4,8-dion)] (**PBDB-T**), Poly[(2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-4',3''-difluor-3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5''',2''''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (**PBTff4T-2OD**), Poly[(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-4',3''-difluor-3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5''',2''''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (**PffBTff4T-2OD**) und Poly[(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5''',2''''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (**PffBT4T-2OD**)

Tabelle 6.3-1: Mittlere Molekulargewichte der synthetisierten Polymere

Polymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
PffBT4T-2OD DAP	9.700	17.200	13.300	1,8
PffBT4T-2OD- Stille	29.800	45.400	46.000	1,5
PffBTff4T-2OD DAP	9.800	16.600	14.300	1,7
PBff4T-2OD DAP	12.200	31.400	18.400	2,2
PBff4T-2OD- Stille	25.000	39.200	38.100	1,5
PBff4T-2OD- Suzuki	23.800	36.200	31.100	1,5

Im Absorptionsspektrum aller drei Polymere zeigt sich jeweils nur ein Maximum bei 501 nm (**PffBT4T-2OD**), 490 nm (**PffBTff4T-2OD**) bzw. 511 nm (**PBTff4T-2OD**). Die letzten beiden Polymerspektren weisen zusätzlich noch eine Schulter bei 405 nm (**PffBTff4T-2OD**) und 406 nm (**PBTff4T-2OD**) auf.

Vergleicht man die aufgenommenen Absorptionsspektren mit publizierten UV/Vis-Spektren [41], fehlt diesen bei Raumtemperatur allerdings ein charakteristisches Maximum bei ca. 620 nm mit einer Schulter bei 700 nm. Daraus lässt sich schließen, dass hier durch zu viele Fehlverknüpfungen eine Aggregation in Lösung bzw. Film nicht möglich ist.

Wegen der geringen Löslichkeit der Polymere konnten keine aussagekräftigen NMR-Daten erhalten werden. Vor allem das Copolymer **PffBTff4T-2OD** zeigt durch sein Fluor-Substitutionsmuster eine sehr geringfügige Löslichkeit. Aus diesem Grund wurde die Synthese dieses Polymers nicht weiterverfolgt.

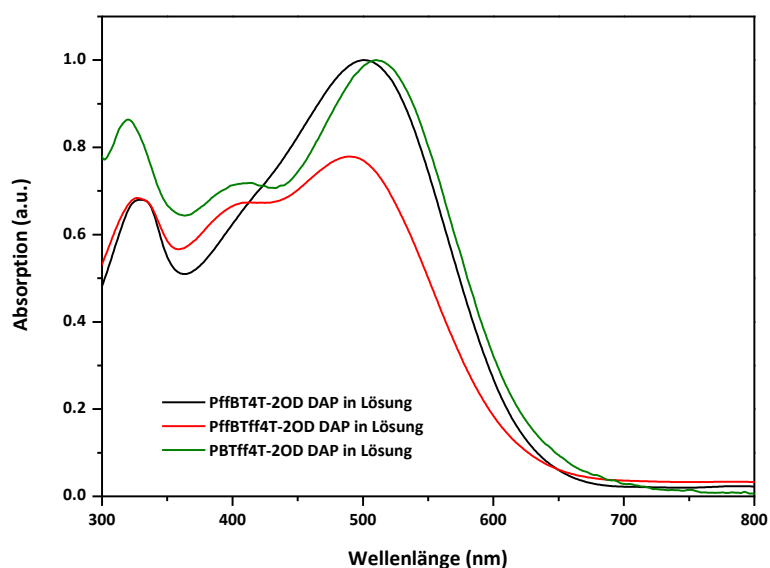


Abbildung 6.3-2: Absorptionsspektren der Chloroform-Fraktion von **PBTff4T-2OD**, **PffBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** synthetisiert via DAP in Lösung (CHCl_3)

Wie in Tabelle 1-1 zu sehen, sind die erreichten mittleren Molekulargewichte der DA-Polymerisation mit ca. 10.000 g/mol deutlich geringer als über den konventionellen Polymerisationsansatz nach Stille oder Suzuki. Um höhere Molekulargewichte der Polymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** in der Direktarylierungsreaktion zu erzielen, wurden 2 literaturbekannte, sterisch anspruchsvolle Liganden Tris(2-(cyclopentyloxy)-phenyl)phosphin (**L1**) und Tris(2-(cyclohexyloxy)phenyl)phosphin (**L2**) für den einzusetzenden Palladium(II)acetat-Katalysator synthetisiert und charakterisiert [4]

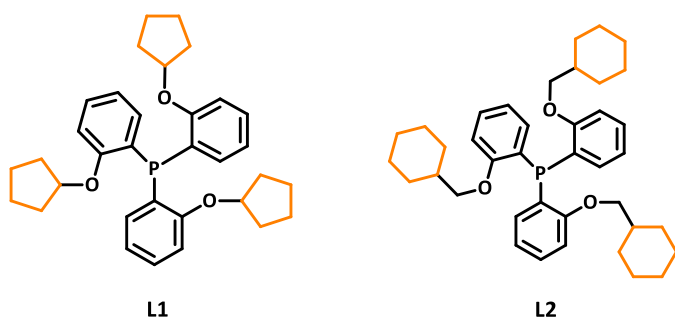


Abbildung 6.3-3: Chemische Struktur von Tris(2-(cyclopentyloxy)-phenyl)phosphin (**L1**) und Tris(2-(cyclohexyloxy)phenyl)phosphin (**L2**)

Hierbei konnten die in Tabelle 6.3-2 aufgelisteten Molekulargewichte generiert werden; sie liegen mit ihren Werten in gleicher Größenordnung wie die Resultate der klassischen Synthesewege. Mit Tris(2-(cyclohexyloxy)phenyl)phosphin (**L2**) wurden leicht höhere Werte erzielt.

Tabelle 6.3-2: GPC-Daten der synthetisierten Polymere via DAP

Polymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
PffBT4T-2OD L1	17.700	81.700	37.400	4.6*
PffBT4T-2OD L2	21.100	29.500	21.600	1.4
PBTff4T-2OD L1	16.300	40.800	18.600	2.5
PBTff4T-2OD L2	19.400	50.400	21.700	2.6

*Aggregation

Zur Charakterisierung wurden NMR-Spektren und Absorptionsspektren in Lösung und im Film aufgenommen.

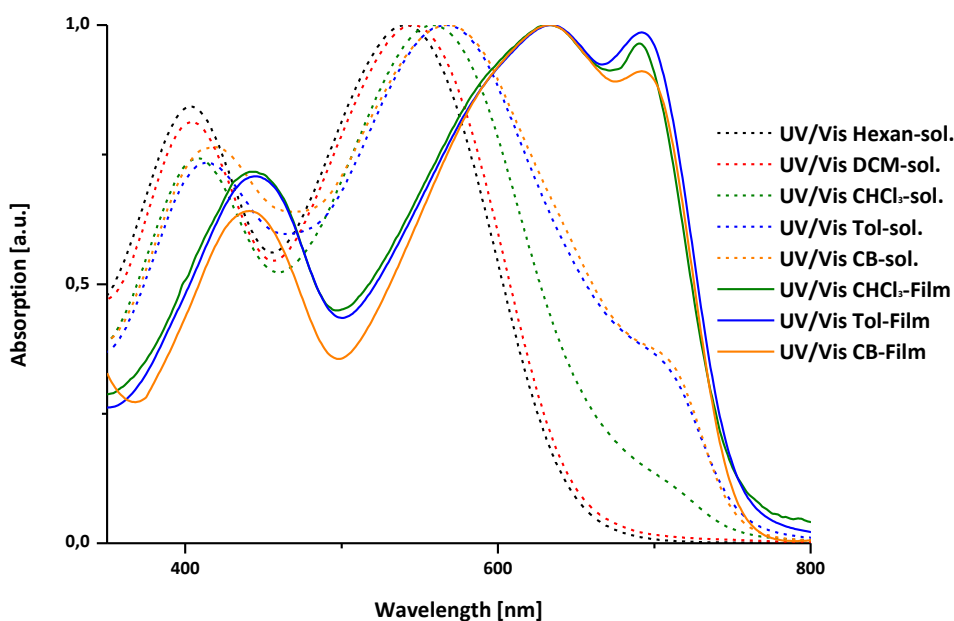


Abbildung 6.3-4: UV- Spektren von **PBTff4T-2OD** in verschiedenen Lösemitteln und im Film

Für **PBTff4T-2OD** sind die UV-Spektren in verschiedenen Lösemitteln und der daraus gewonnenen Filme abgebildet. (Abbildung 1-4). Es zeigt sich die gewünschte Aggregation durch eine bathochrome Verschiebung der Maxima wie in [41] publiziert.

Ein Vergleich der NMR-Spektren mit einem über die Stille-Kupplung synthetisierten Zielpolymer zeigt, daß im ¹H-NMR-Spektrum des über DA-Polymerisation hergestellten Polymeren, das ohne Liganden **L1** oder **L2** synthetisiert wurde, zusätzlich zu den erwarteten Signalen noch weitere Peaks zu erkennen sind, die den homogegekuppelten Quaterthiophen-Einheiten zugeordnet werden konnten.[41] [43] Dagegen werden bei

der Direktarylierungskupplung mit einem „sperrigen“ Liganden, wie **L2** weder Fehlverknüpfungen noch Homokupplungen detektiert.

In OSCs werden meist Fullerene bzw. deren Derivate als Elektronenakzeptoren verwendet.[44] Neben ihren Vorteilen, wie hohe Elektronenaffinitäten und hohe Elektronenmobilitäten, sowie einer isotropen Ladungsübertragung weisen Fullerene jedoch einige Nachteile auf. Beispielsweise zeigen sie eine schwache (Eigen-) Absorption im sichtbaren Bereich. Aufgrund dessen werden sog. Non-Fulleren-Akzeptoren für BHJ-OCS untersucht, wobei Systeme mit PCEs von 6 % [45] bis 13 % [46] realisiert werden konnten. Die Gruppe um Hou et al. [40] veröffentlichte 2016 eine Non-Fulleren-basierte OSC, bestehend aus dem Donor-Material **PBDB-T** und dem Akzeptor-Material **ITIC** mit einer Effizienz von 11 %.

Es galt für **PBDB-T** eine DA-Polykondensationsroute zu entwickeln. Dazu wurden die unten dargestellten Bausteine synthetisiert (Abb. 6.3-4). Diese wurden mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

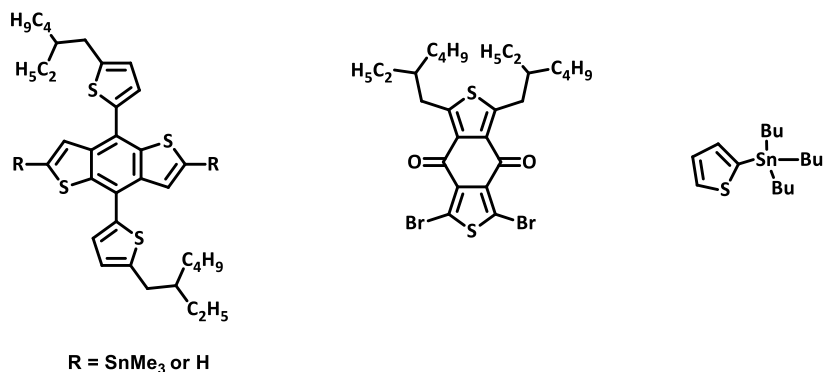


Abbildung 6.3-5: chemische Strukturen der Bausteine für die Herstellung von **PBDB-T**

Für die DA-polykondensation (DAP) wurden die Monomere 4,8-Bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen und 1,2-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)[benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophen-4,8-dion zur Reaktion gebracht. Als bestes Katalysatorsystem erwies sich Palladiumacetat (Pd(OAc)₂) mit Tris(2-(cyclohexylmethoxy)phenyl)phosphin (**L2**) als Phosphor-Ligand und Cäsiumcarbonat als Base.

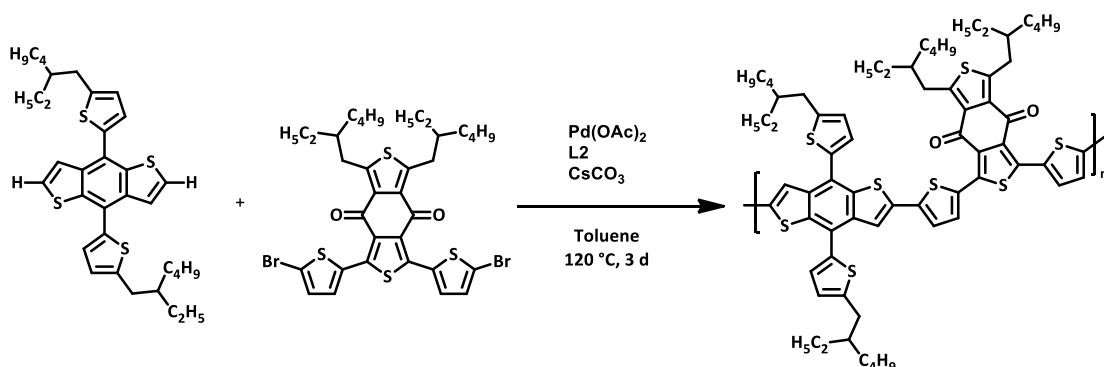


Abbildung 6.3-6: Syntheschema der Polykondensation zur Bildung von **PBDB-T** über die Direktarylierungspolykondensation

Nach Fällung des Rohpolymers wurde anschließend über eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, n-Hexan, Dichlormethan, Chloroform, Chlorbenzol und

o-Dichlorbenzol fraktioniert. Die Molekulargewichte der letzten drei Polymerfraktionen (Hochtemperatur-GPC) vermessen (siehe Tabelle 6.3-3).

Tabelle 6.3-3: mittlere Molekulargewichte verschiedener Polymerfraktionen von **PBDB-T**

Polymerfraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
Chloroform	7.600	43.300	5.300	5.7
Chlorbenzol	12.700	30.500	12.600	2.4
o-Dichlorbenzol	23.900	45.400	36.900	1.9

Im UV/Vis Spektrum zeigt **PBDB-T** in Lösung Maxima bei 526 nm (Chloroform Fraktion) und 543 nm (Chlorbenzol – und Dichlorbenzolfractionen). Im Film sind um ca. 35 nm bathochrom verschoben. Zusätzlich sind ausgeprägte Schultern bei ca. 615 nm zu erkennen.

7. Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die detaillierten Zahlen zu allen Positionen können dem "zahlenmäßigen Nachweis" in der Anlage zu diesem Bericht entnommen werden.

8. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Die beschriebenen Forschungsarbeiten waren angelegt, hinsichtlich der Produktion semi-transparenter organischer Solarzellen über weite Strecken wissenschaftlich-technisches Neuland zu erschließen und bargen dementsprechend erhebliche technische Risiken.

Die Arbeiten wurden sowohl am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente als auch in der Gruppe Makromolekulare Chemie durchgängig mit jeweils dem Äquivalent einer Vollzeit-Wissenschaftlerstelle (E13) durchgeführt. Die anderen Mitarbeiter der beteiligten Arbeitsgruppen waren und sind zum überwiegenden Anteil aus anderen Drittmittelprojekten finanziert und konnten daher für die Arbeiten nicht herangezogen werden. Die aus Landesmitteln bezahlten Mitarbeiter der Arbeitsgruppen sind üblicherweise mit Verwaltungsaufgaben, der Betreuung der Lehrveranstaltungen und eigenen Forschungsarbeiten ausgelastet. Ohne die gewährte Zuwendung wäre eine Bereitstellung von Personal für die Durchführung der Arbeiten daher nicht möglich gewesen. Ebenso waren die Zuwendungen für Sachmittel für das Vorhaben erforderlich.

Die Arbeiten im Teilprojekt der Bergischen Universität Wuppertal fanden in enger Abstimmung mit den Projektpartnern statt. Über den Fortschritt der Arbeiten und die geplanten weiteren Schritte wurde im Rahmen der regelmäßig stattfindenden Verbundtreffen berichtet. Ebenso wurde in den jeweiligen jährlichen Zwischenberichten an den Projektträger über den Fortgang informiert.

9. Nutzen und Verwertbarkeit

Die Ergebnisse des Teilprojektes haben einen wichtigen Beitrag zum Themenfeld der organischen Photovoltaik geleistet. Insbesondere die Perspektiven zur vollständigen Flüssigprozessierung effizienter und semi-transparenter OPV wurde durch die im Vorhaben erzielten Ergebnisse erheblich konkretisiert und im Hinblick auch auf eine industrielle Fertigung semitransparenter organischer Solarzellen substantiell weiterentwickelt. Semitransparente Solarzellen sind generell für eine Vielzahl von Anwendungen besonders attraktiv, z.B. zur Integration in Gebäude, den öffentlichen Raum und in Fensterelemente von Verkehrsmitteln. Damit werden Anwendungsfelder erschlossen, welche für etablierte Photovoltaik nicht oder nur eingeschränkt zugänglich sind. Für diese neuartige Funktionalität wird zukünftig ein großes Marktpotential gesehen. Die Frage, ob und in welchem Umfang die Verwertung dieser Technologie zukünftig am Standort Deutschland stattfinden wird, oder ob wie aktuell zu befürchten, die Umsetzung im Wesentlichen von Akteuren in Asien vorangetrieben wird, sollte auch seitens der Bundesregierung bewertet werden, und ggf. Anlass zu weiteren förderpolitischen Maßnahmen geben.

10. Fortschritte Dritter

Das in [38] berichtete Materialsystem konnte für die organische Photovoltaik eine deutliche Effizienzsteigerung ermöglichen. In der Folge konnte durch chemische Modifikation der aktiven Materialien inzwischen eine Effizienz von über 17,3% erzielt werden [67]. In [49] wird von semitransparenten organischen Solarzellen mit kommerziell erhältlichen Fulleren-freien Akzeptoren mit einer Effizienz von 5.1% bei 31% Transmission berichtet. Die transparente Elektrode wurde wie im Halbzeitmeilenstein des EPOS Projektes mit einem MoO₃, Silber, MoO₃ Schichtsystem realisiert. Diese lagen in Effizienz und Transparenz deutlich unter den in EPOS realisierten Solarzellen. Verbesserungen der Effizienz gegenüber den in [38], mittlerweile kommerziell erhältlichen, Materialien wurden durch Chemische modifikationen der aktiven Materialien erreicht. Durch addition von beispielsweise Fluoratomen wird die Absorption ins Infrarote verschoben, wodurch ein größeres Spektrum absorbiert werden kann. Als Ladungsträgerextraktionsschichten werden hierbei lediglich ZnO und MoO₃ berichtet.

Neben der organischen Photovoltaik, haben sich Solarzellen auf Basis von Blei-halid Perowskiten als hocheffizientes aktives Medium etabliert [68]. Die Effizienz der Perowskit-basierten Solarzellen hat sich in den letzten Jahren auf bis zu 23,3 % gesteigert. [69]

Insgesamt zeigt sich, dass durch den Einsatz von Fulleren-freien Akzeptoren in organischen Solarzellen die organische Photovoltaik wieder zu einer äußerst interessanten und ernstzunehmenden Technologie geworden ist. Daher liegt die Erwartung nahe, dass die im Projekt für Polymer-Fulleren Solarzellen gewonnenen Erkenntnisse, auch auf weitaus effizientere Fulleren-freien Solarzellen anwendbar sind.

11. Veröffentlichungen

Es sind folgende Veröffentlichung mit (teilweiser) Unterstützung durch das Vorhaben entstanden:

Dissertationen:

Dr.-Ing. Kirill Zilberberg

Solution-processed charge extraction interlayers and electrodes for organic solar cells (2014)

Dr.-Ing. Sara Trost

Elektronenextraktionsschichten für invertierte organische Solarzellen (2016)

M. Sc. Tina Keller

Abschluss der Dissertation geplant im WS 2018/2019

Buchkapitel:

T. Riedl:

Metal Oxide-Based Charge Extraction and Recombination Layers for Organic Solar Cells

In: *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, Elsevier, p. 159-181 (2018).

Journalartikel mit Peer-Review:

T. Becker, S. Trost, A. Behrendt, I. Shutsko, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, C. Das, T. Mayer, D. Di Carlo Rasi, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, and T. Riedl:

All-Oxide MoOx/SnOx Charge Recombination Interconnects for Inverted Organic Tandem Solar Cells

Adv. Energy Mater. 8, 1702533 (2018).

J. M. Salazar-Rios, W. Talsma, V Derenskyi, W. Gomulya, T. Keller, M. Fritsch, S. Kowalski, E. Preis, M. Wang, S. Allard, G. C. Bazan, U. Scherf, M. C. dos Santos, and M. A. Loi:

Understanding the Selection Mechanism of the Polymer Wrapping Technique toward Semiconducting Carbon Nanotubes

SMALL METHODS, 2018, 2, 1700335. (2018).

T. Tong, C. Tan, T. Keller, B. Li, C. Zheng, U. Scherf, D. Gao, and Wei Huang:

Two Anthracene-Based Copolymers as the Hole-Transporting Materials for High-Performance Inverted (p-i-n) Perovskite Solar Cells

Macromolecules, 51,7407 (2018).

M. Anderson, C. Ramanan, C. Fontanesi, A. Frick, S. Surana, D. Cheyins, M. Furno, T. Keller, S. Allard, U. Scherf, D. Beljonne, G. D'Avino, E. von Hauff, and E. Da Como:

Displacement of polarons by vibrational modes in doped conjugated polymers
Phys. Rev. Mater. 1, 055604. (2017).

K. Zilberberg and T. Riedl:

Metal-Nanostructures – A Modern and Powerful Platform to Create Transparent Electrodes for Thin-Film Photovoltaics
J. Mater. Chem. A 4, 14481 (2016).

S. Trost, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, M. F. Oszajca, N. A. Lüchinger, D. Rogalla, M. Weidner, P. Reckers, T. Mayer, and T. Riedl:

Avoiding photo-induced shunts in organic solar cells by the use of tin oxide (SnO_x) as electron extraction material instead of ZnO
Adv. Energy Mater. 6, 1600347 (2016).

A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl:

Highly robust transparent and conductive gas diffusion barriers based on tin oxide
Adv. Mater. 27, 5961 (2015).

S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn and T. Riedl:

Tin oxide (SnO_x) as universal "light-soaking" free electron extraction material for organic solar cells
Adv. Energy Mater. 5, 1500277 (2015).

T. Jakob, A. Polywka, L. Stegers, E. Akdeniz, S. Kropp, M. Frorath, S. Trost, T. Schneider, T. Riedl, and P. Görrn:

Transfer Printing of Electrodes for Organic Devices - Nanoscale Versus Macroscale Continuity
Appl. Phys. A 120, 503 (2015).

S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, P. Görrn and T. Riedl:

Plasmonically sensitized metal-oxide electron extraction layers for organic solar cells
Sci. Rep. 5, 7765 (2015).

Konferenzbeiträge:

T. Riedl:

Transparent Materials for Perovskite (Opto-)electronics (invited)
8th Forum on New Materials - CIMTEC 2018, Perugia (Italy), FJ-3:IL05 (2018)

A. Behrendt, T. Becker, S. Trost, T. Gahlmann, and T. Riedl:

Transparent and Conductive Thin-Film Permeation Barriers - Towards Self-Encapsulating Organic Opto-Electronics (Invited)
16th Int. Meeting Inf. Display (IMID 2016), A57-4, Jeju (Korea) (2016).

A. Behrendt, T. Gahlmann, S. Trost, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl:

Transparent conductive thin-film encapsulation layers
Proc. SPIE 9567, 95671C (2015).

S. Trost, P. Reckers, T. Mayer, T. Becker, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, R. Heiderhoff, and T. Riedl:
Overcoming the "light-soaking" issue in organic solar cells
SPIE Optics and Photonics, San Diego (USA), 9567-70 (2015).

T. Riedl:
Transparent Conductive Electrodes for Organic Optoelectronics (Invited)
E-MRS Fall Meeting, Warsaw (Poland), G 10.1 (2015).

T. Riedl:
Charge transport at interfaces in organic and perovskite solar cells (Invited)
ICTP summer school, Khiva, Uzbekistan (2015).

T. Riedl:
Overcoming Losses in Organic Lasers (Invited)
European Conference on Lasers and Electro-Optics - EQEC, Munich, Germany, CE 8.1 (2015).

T. Becker, S. Trost, A. Behrendt, P. Reckers, T. Mayer, D. Di Carlo Rasi, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, and T. Riedl:
All-oxide interconnects for inverted organic tandem solar cells
MRS Fall Meeting, Boston (USA) AA1.09 (2015).

S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl:
Tin oxide (SnO_x) as universal "light-soaking" free electron extraction material for organic solar cells
MRS Fall Meeting, Boston (USA) AA8.10 (2015).

T. Riedl:
Future Prospects of Organic and Perovskite Based Solid-State-Lasers (Invited)
20th Microoptics Conference (MOC '15), Fukuoka, Japan (2015)

T. Keller, S. Kowalski, S. Allard, K. Zilberberg, T. Riedl, and U. Scherf:
Poly(4,4-di(2-ethylhexyl)-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']-dithiophenealt-2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT)-type copolymers synthesized by Direct Arylation Polycondensation
GdCH Wissenschaftsforum Dresden, Germany (2015).

12. Referenzen

- [1] M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold, Tuning the oxide/organic interface: Benzene on SnO₂(101), *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 5766.
- [2] M. Batzill, K. Katsiev, J.M. Burst, Y. Losovyj, W. Bergermayer, I. Tanaka, U. Diebold, Tuning surface properties of SnO₂(101) by reduction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 1923-1929.
- [3] K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, P. Görrn, and T. Riedl, "Highly Robust Indium-Free Transparent Conductive Electrodes Based on Composites of Silver Nanowires and Conductive Metal Oxides," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 1671–1678, 2014.
- [4] S. Kowalski, S. Allard, and U. Scherf, "Synthesis of Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[2,1- b :3,4- b]dithiophene- alt -2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) in a Direct Arylation Scheme," *ACS Macro Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 465–468, Apr. 2012.
- [5] M. R. Lilliedal, A. J. Medford, M. V. Madsen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "The effect of post-processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2018–2031, 2010.
- [6] H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bülow, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 24, p. 243302, 2009.
- [7] S. Sista, M.-H. Park, Z. Hong, Y. Wu, J. Hou, W. L. Kwan, G. Li, and Y. Yang, "Highly Efficient Tandem Polymer Photovoltaic Cells," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 380–383, 2010.
- [8] J. Adams, G. D. Spyropoulos, M. Salvador, N. Li, S. Strohm, L. Lucera, S. Langner, F. Machui, H. Zhang, T. Ameri, M. M. Voigt, F. C. Krebs, and C. J. Brabec, "Air-processed organic tandem solar cells on glass: toward competitive operating lifetimes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 169–176, 2015.
- [9] J. You, C.-C. Chen, L. Dou, S. Murase, H.-S. Duan, S. A. Hawks, T. Xu, H. J. Son, L. Yu, G. Li, and [10]Y. Yang, "Metal Oxide Nanoparticles as an Electron-Transport Layer in High-Performance and Stable Inverted Polymer Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 38, pp. 5267–5272, 2012.
- [10] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt, and F. C. Krebs, "Electrical and Photo-Induced Degradation of ZnO Layers in Organic Photovoltaics," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 836–843, 2011.
- [11] Z. Kam, X. Wang, J. Zhang, and J. Wu, "Elimination of Burn-in Open-Circuit Voltage Degradation by ZnO Surface Modification in Organic Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 1608–1615, 2015.
- [12] M. Prosa, M. Tessarolo, M. Bolognesi, O. Margeat, D. Gedefaw, M. Gaceur, C. Videlot-Ackermann, M. R. Andersson, M. Muccini, M. Seri, and J. Ackermann, "Enhanced Ultraviolet Stability of Air-Processed Polymer Solar Cells by Al Doping of the ZnO Interlayer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 1635–1643, 2016.

- [13] S. Bai, Y. Jin, X. Liang, Z. Ye, Z. Wu, B. Sun, Z. Ma, Z. Tang, J. Wang, U. Würfel, F. Gao, and F. Zhang, "Thin Films: Ethanedithiol Treatment of Solution-Processed ZnO Thin Films: Controlling the Intragap States of Electron Transporting Interlayers for Efficient and Stable Inverted Organic Photovoltaics" *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 5, p. 1401606 **2015**.
- [14] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen, "Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle-polystyrene hybrid material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 10, p. 102103, **2006**.
- [15] W. J. Maeng, S.-J. Kim, J.-S. Park, K.-B. Chung, and H. Kim, "Low temperature atomic layer deposited Al-doped ZnO thin films and associated semiconducting properties," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 30, no. 3, p. 31210, **2012**.
- [16] S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl, "Tin Oxide (SnO₂) as Universal 'Light-Soaking' Free Electron Extraction Material for Organic Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 17, p. 1500277, **2015**.
- [17] D. A. Melnick, "Zinc Oxide Photoconduction, an Oxygen Adsorption Process," *J. Chem. Phys.*, vol. 26, no. 5, pp. 1136–1146, 1957.
- [18] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, J. Maibach, T. Mayer, and T. Riedl, "Overcoming the 'Light-Soaking' issue in inverted organic solar cells by the use of Al:ZnO electron extraction layers," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 1437–1444, **2013**.
- [19] M. Batzill, K. Katsiev, and U. Diebold, "Tuning the oxide/organic interface: Benzene on SnO₂(101)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 23, p. 5766, **2004**.
- [20] M. Batzill and U. Diebold, "Surface studies of gas sensing metal oxides," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 19, pp. 2307–2318, 2007.
- [21] M. Batzill, K. Katsiev, J. M. Burst, Y. Losovyj, W. Bergermayer, I. Tanaka, and U. Diebold, "Tuning surface properties of SnO₂(101) by reduction," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 9–10, pp. 1923–1929, **2006**.
- [22] A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl, "Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 39, pp. 5961–5967, **2015**.
- [23] S. Semancik and D. F. Cox, "Fundamental characterization of clean and gas-dosed tin oxide," *Sensors and Actuators*, vol. 12, no. 2, pp. 101–106, **1987**.
- [24] T. Nagata, O. Bierwagen, M. E. White, M.-Y. Tsai, and J. S. Speck, "Study of the Au Schottky contact formation on oxygen plasma treated n-type SnO₂ (101) thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 3, p. 33707, **2010**.
- [25] S. K. Vasheghani Farahani, T. D. Veal, J. J. Mudd, D. O. Scanlon, G. W. Watson, O. Bierwagen, M. E. White, J. S. Speck, and C. F. McConville, "Valence-band density of states and surface electron accumulation in epitaxial SnO₂ films," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 15, p. 155413, **2014**.
- [26] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, no. 2–4, pp. 47–154, **2005**.
- [27] W. H. Hirschwald, "Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor," *Acc. Chem. Res.*, vol. 18, no. 8, pp. 228–234, **1985**.

- [28] M. Kraft, S. Adamczyk, A. Polywka, K. Zilberberg, C. Weijtens, J. Meyer, P. Görrn, T. Riedl, U. Scherf, *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2014**, 6, 11758.
- [29] K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf, T. Riedl, *Org. Electron.*, **2013**, 14, 951.
- [30] A. Gutacker, S. Adamczyk, A. Helfer, L.E. Garner, R. C. Evans, S. M. Fonseca, M. Knaapila, G. C. Bazan, H. D. Burrows, U. Scherf, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 1423;
- [31] M. Knaapila, R. C. Evans, V. M. Garamus, L. Almásy, N. K. Székely, A. Gutacker, U. Scherf, H. D. Burrows, *Langmuir*, **2010**, 26, 15634 ;.
- [32] J. C. Brendel, M. M. Schmidt, G. Hagen, R. Moos, M. Thelakkat, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 1992.
- [33] Stokes K., Heuze K., McCullough R., *Macromolecules*, **2003**, 36, 7114.
- [34] Tu G., Li H., Forster M., Heiderhoff R., Balk L.J., Sigel R., Scherf U., *SMALL*, **2007**, 3, 1001.
- [35] W. Li, A. Furlan, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Efficient Tandem and Triple-Junction Polymer Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 15, pp. 5529–5532, Apr. **2013**.
- [36] C.-C. Chen, W.-H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, and Y. Yang, "An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11%," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 32, pp. 5670–5677, Aug. **2014**.
- [37] J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, and R. A. J. Janssen, "Poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for Ambipolar Logic and Photovoltaics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 46, pp. 16616–16617, Nov. **2009**.
- [38] W. C. Zhao, S. Q. Zhang, S. S. Li, J. H. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 4734–4739
- [39] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Letters* **2012**, 1, 465.
- [40] W. Zhao, S. Zhang, J. Hou, *Sci China Chem.* **2016**, 59, 1574. OK
- [41] Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H., *Nature Commun.*, **2014**, 5:5293.
- [42] T. Bura, S. Beaupre, M.-A. Legare, J. Quinn, E. Rochette, J. T. Blaskovits, F.-G. Fonatine, A. Pron, Y. Li, M. Leclerc, *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 3913.
- [43] Bura, T.; Morin, P.-O.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2015**, 48, 5614..
- [44] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3876.
- [45] Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, W. Wang, P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Xu, C.-Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y.-L. Loo, S. Xiao, F. Ng, X.-Y. Zhu, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 15215.
- [46] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7148.
- [47] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Amer. Chem. Soc.*, .. **2011**, 133, 8416.
- [48] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2012**, 20, 606.
- [49] www.heliatek.de.

- [50] M. Helgesen, T. J. Sorensen, M. Manceau, F. C. Krebs, *Polymer Chemistry* **2011**, 2, 1355.
- [51] J. Czolk, A. Puetz, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, A. Colsmann, *Adv Energy Mater* **2013**, 3, 386.
- [52] A. Colsmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, U. Lemmer, *Adv Energy Mater* **2011**, 1, 599.
- [53] C.-C. Chueh, S.-C. Chien, H.-L. Yip, J. F. Salinas, C.-Z. Li, K.-S. Chen, F.-C. Chen, W.-C. Chen, A. K. Y. Jen, *Adv Energy Mater* **2013**, 3, 417.
- [54] K.-S. Chen, J.-F. Salinas, H.-L. Yip, L. Huo, J. Hou, A. K. Y. Jen, *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 9551.
- [55] Y. Cui, L. B. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans, *Acs Nano* **2010**, 4, 2955.
- [56] M. D. McGehee, B. E. Hardin, W. Gaynor, I. K. Ding, S. B. Rim, P. Peumans, *Org Electron* **2011**, 12, 875.
- [57] J. Krantz, T. Stubhan, M. Richter, S. Spallek, I. Litzov, G. J. Matt, E. Spiecker, C. J. Brabec, *Adv Funct Mater* **2013**, 23, 1711.
- [58] C.-C. Chen, L. Dou, R. Zhu, C.-H. Chung, T.-B. Song, Y. B. Zheng, S. Hawks, G. Li, P. S. Weiss, Y. Yang, *Acs Nano* **2012**, 6, 7185.
- [59] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, T. Riedl, *Advanced Energy Materials* **2011**, 1, 377.
- [60] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flugge, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl Phys Lett* **2010**, 96.
- [61] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, C. J. Brabec, *Appl Phys Lett* **2006**, 89, 233517.
- [62] T. Stubhan, I. Litzov, N. Li, M. Salinas, M. Steidl, G. Sauer, K. Forberich, G. J. Matt, M. Halik, C. J. Brabec, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 6004.
- [63] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, T. Riedl, *J Mater Chem* **2012**, 22, 16224.
- [64] K. Zilberberg, J. Meyer, T. Riedl, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 4796-4815
- [65] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J Am Chem Soc* **2011**, DOI: 10.1021/ja2037673.
- [66] K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf, T. Riedl, *Org Electron* **2013**, 14, 951.
- [67] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* **2018**, Vol. 361, Issue 6407, pp. 1094-1098
- [68] Z. Shi, A. H. Jayatissa, *Materials* **2018**, 11(5), 729
- [69] <https://www.nrel.gov/pv/>