

Organische und Polymersolarzellen

Einleitung

Photoeffekte und Photoleitung in organischen Materialien sind schon lange bekannt und werden in der Photographie und Xerographie technisch genutzt. Erste Untersuchungen des photovoltaischen Effekts in organischen Photoleitern in den sechziger Jahren waren aufgrund der schnellen Erfolge „klassischer“ anorganischer Solarzellen entmutigend, sodass intensive Anstrengungen zur Entwicklung organischer Solarzellen ausblieben.

In den letzten 20 Jahren wurden immer wieder kleine, meist universitäre Einzelprojekte zum Thema organische Solarzellen durchgeführt, die aber nicht zu zusammenhängenden Entwicklungsbemühungen geführt haben [1].

An der Polymersolarzelle wird erst seit ca. 10 Jahren intensiver geforscht [2]. Ihre Entwicklung ist eng an die Entdeckung halbleitender Polymere (konjugierte Polymere) und deren Anwendung in Polymerleuchtdioden gekoppelt.

Die Menge der realisierten und denkbaren organischen Halbleiter für Solarzellen ist sehr groß, da jede Änderung des Molekülbaus eines bekannten organischen Moleküls zu einem „neuen“ Material führt. Bei den bekannten Materialien handelt es sich im Wesentlichen um Farbstoffe oder um halbleitende, konjugierte Polymere.

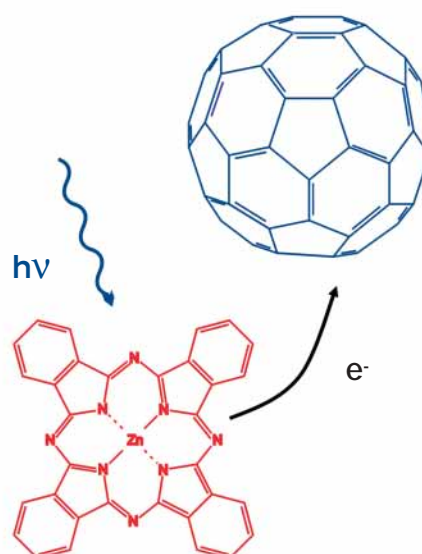
Obwohl anorganische Halbleiter (Silicium, amorphes Silicium, Galliumarsenid, Sulfide) im Fokus der Forschung und Entwicklung der Photovoltaik stehen, bieten sowohl die Photosensitivität als auch die photovoltaischen Effekte von konjugierten Polymeren und organischen Molekülen Alternativen an. Die Notwendigkeit kostengünstiger erneuerbarer Energiequellen zu entwickeln, fördert die Forschung und Entwicklung von neuen Lösungsansätzen für die Produktion von effizienten photovoltaischen Zellen.

Die potenziellen Vorteile von organischen bzw. Polymersolarzellen gegenüber herkömmlichen Siliciumsolarzellen liegen klar auf der Hand:

- geringe Herstellungskosten aufgrund billiger Produktionstechnologien und geringem Materialaufwand
- Herstellung flexibler und leichter Solarzellen
- hohe Umweltverträglichkeit (Kunststoffe auf Kohlenstoffbasis)
- farbige Solarzellen für Architektur und Design

Arbeitsprinzip, Aufbau und Herstellung

Das Arbeitsprinzip sowohl der organischen als auch der Polymersolarzelle beruht auf dem lichtinduzierten Elektronentransfer in einem so genannten Donor-Akzeptor-System (*Abb. 1*). Da der Elektronentransfer (Ladungsseparierung) in den verwendeten Systemen ungefähr 1000 mal schneller ist als alle anderen konkurrierenden strahlenden und nicht strahlenden Relaxations-



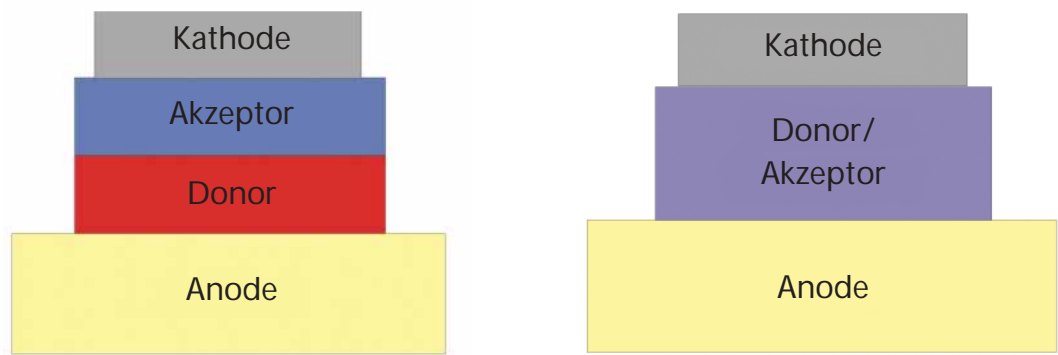
Dr. Markus Scharber
Konarka Austria,
Altenbergerstrasse 69,
A-4040 Linz, Österreich
Markus.scharber@jku.at

Dr. Andreas Hirsch
Fraunhofer ISE
andreas.hirsch@ise.fraunhofer.de

Dr. Konstantinos Fostiropoulos
HMI
fostiropoulos@hmi.de

Abbildung 1
Schematische Darstellung des lichtinduzierten Ladungstransfers in einem Donor-Akzeptor-System:
Zn-Phthalocyanin-Molekül (Donor) rot,
Fullerene-Molekül (Akzeptor) blau

Abbildung 2a und b
Typische Zellenstruktur
organischer und Poly-
mersolarzellen



a) Die besten organischen Solarzellen werden z. Z. als Donor-Akzeptor-Zweischichtsystem hergestellt. Die Schichten werden im Vakuum auf einer transparenten Elektrode thermisch aufgedampft.

b) Bei den Polymer-Solarzellen hat sich das Donor-Akzeptor-Mischsystem durchgesetzt. Die Mischung wird durch Aufschleudern oder einen Druckprozess aus einer Lösung aufgebracht.

prozesse, ist die Quanteneffizienz für diese optisch induzierte Ladungserzeugung nahezu 100 Prozent [3]. Die einzige Voraussetzung für diese außergewöhnlich hohen Quanteneffizienzen ist die räumliche Nähe der Donor- und Akzeptormoleküle.

Die photoaktiven Schichten in organischen und Polymersolarzellen bestehen normalerweise aus einem Elektronen-Donor- und einem Elektronen-Akzeptor-Material. Für organische Solarzellen werden häufig Farbstoffe aus der Gruppe der Phthalocyanine (Abb. 1) als Donoren und das Fulleren C_{60} (Abb. 1) oder verschiedene Perylen-derivate als Akzeptoren verwendet [1]. Für die besten bis heute hergestellten organischen Solarzellen wurden zwei Schichten bestehend aus reinem Donor- bzw. reinem Akzeptor-Material zwischen einer transparenten Anode und einer Kathode angeordnet (Abb. 2a) [1]. Diese Anordnung erlaubt eine einfache selektive Kontaktierung der aktiven Komponenten. Durch sorgsames Aufbringen der photoaktiven Materialien können geordnete molekulare Schichten mit hohen Ladungsträgermobilitäten erzeugt werden. Der Nachteil der Zweischichtstruktur ist die Limitierung der Ladungsträgergenerierung auf einen dünnen Bereich an der Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptorschicht.

Die aktiven Schichten organischer Solarzellen werden häufig durch Abscheidung der verschiedenen Materialien aus der Gasphase im Hochvakuum ($< 10^{-2}$ Pa) erzeugt. Diese Methode erlaubt eine präzise Kontrolle der Herstellungsparameter. Gleichzeitig erhält man sehr saubere und defektfreie Proben.

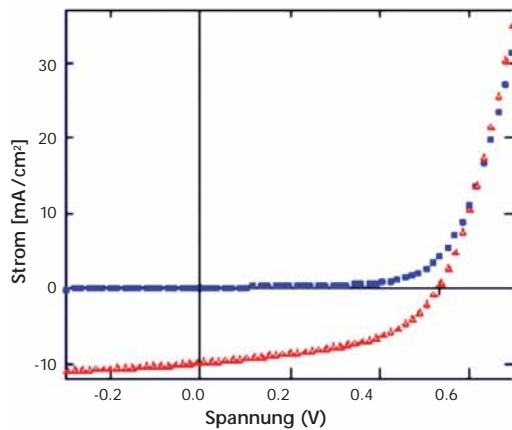
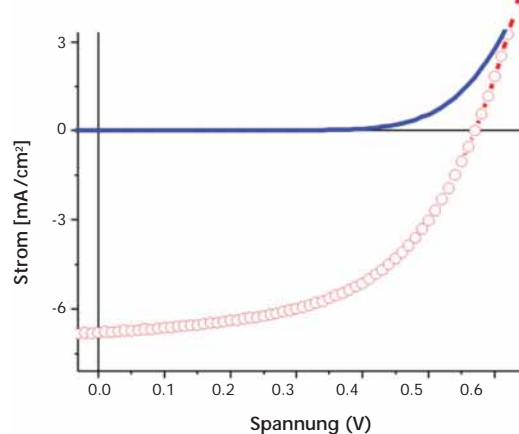
In Polymersolarzellen kommen konjugierte Polymere (Polyphenylene, Polyvinylphenylene, Polythiophene oder Polyaniline) als Donor, in einigen Fällen aber auch als Akzeptor zum Einsatz [1, 4]. Oft werden auch C_{60} -Derivate als Elektronen-Akzeptor eingesetzt. Der Aufbau der Polymersolarzelle ist ähnlich der organischen Solarzelle. Die photoaktive Schicht der Polymersolarzelle besteht jedoch jetzt aus einer statistischen Donor-Akzeptor-Mischung (Abb. 2b). Dadurch steht nun das gesamte Volumen der Schicht zur Ladungsträgergenerierung zu Verfügung. Andererseits wird die selektive Kontaktierung der aktiven Komponenten erschwert.

Die Herstellung der aktiven Schicht einer Polymersolarzelle ist sehr einfach. Zuerst werden die Donor- und Akzeptor-Materialien in einem Lösungsmittel aufgelöst und danach durch Auftragen, Aufschleudern oder auch Aufdrucken auf einem passenden Substrat deponiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels entsteht ein dünner homogener Film von ca. 100 nm Dicke. Durch die Einfachheit des Prozesses kann man mit sehr geringen Herstellungskosten rechnen. Außerdem könnte die Anwendung von bereits bekannten Drucktechnologien eine großtechnische Umsetzung erleichtern.

Effizienz und Stabilität

Die Effizienzen der organischen und Polymersolarzellen gemessen bei Sonneneinstrahlung (AM 1,5)¹ sind im Vergleich zu anorganischen Solarzellen eher bescheiden. Ein typischer Wert

¹ AM 1,5 bezeichnet die Luftmasse (air mass), die das Sonnenlicht durchqueren muss, bevor es auf die Solarzellen fällt.

a) $V_{OC}=530\text{ mV}$, $j_{SC}=9,8\text{ mA/cm}^2$
 $FF=0.49$, $=2.5\%$, $100\text{ mW/cm}^2\text{ AM 1.5}$

 b) $V_{OC}=560\text{ mV}$, $j_{SC}=6.95\text{ mA/cm}^2$
 $FF=0.64$, $=3.1\%$, $80\text{ mW/cm}^2\text{ AM 1.5}$

 Abbildung 3a und b
 Typische Strom-
 spannungskennlinien
 einer organischen
 Solarzelle (links) und
 einer Polymersolarzelle
 (rechts)

Strom-Spannungskennlinien gemessen im Dunkeln (blau) und unter Beleuchtung (rot) einer organischen Solarzelle (links) und einer Polymersolarzelle (rechts). Die aktive Schicht der organischen Solarzelle besteht aus 30 nm Zn-Phthalocyanin und 30 nm C₆₀. Die aktive Schicht (Schichtdicke ~ 100 nm) der Polymersolarzellen besteht aus einer Mischung auf Poly-3-Hexylthiophen und [6,6]-Phenyl C61 Buttersäuremethylester.

für kleinflächige Laborzellen ist ca. 3% sowohl für organische als auch für Polymersolarzellen. In Abb. 3 sind typische Strom-Spannungskennlinien einer am HMI hergestellten organischen Solarzelle und einer von Konarka Austria hergestellten Polymersolarzelle gezeigt. Die Hauptfaktoren für die niedrige Effizienz sind die kleine Klemmenspannung, die geringe Leitfähigkeit der photoaktiven Schicht und die nichtideale Anpassung der Absorption der aktiven Schicht an das Sonnenspektrum.

Die Stabilität der hier diskutierten Solarzellen ist noch nicht ausreichend untersucht worden. Für Polymersolarzellen wurden aber schon erste Stabilitätsversuche erfolgreich durchgeführt. So wurde die thermische Stabilität über 1000 Stunden bei 55 °C und 85 °C nachgewiesen. Außerdem konnten Polymersolarzellen für mehr als 1000 Stunden bei 85 °C und 60 mW/cm² Weißlichtbeleuchtung mit weniger als 20% Effizienzverlust (relativ zum Startwert) betrieben werden [5]. Prinzipiell sollten ähnliche Stabilitätswerte auch für organische Solarzellen möglich sein. Die heute hergestellten organischen Solarzellen sind aber noch sehr instabil, was manchmal eine vollständige Charakterisierung der Zellen ohne Degradationseinfluss nicht erlaubt [6].

Schlussfolgerungen

Trotz der bemerkenswerten Fortschritte bei der Entwicklung der organischen Solarzellen und der Polymersolarzellen sind beide Materialkonzepte noch nicht für die großflächige Markteinführung bereit. Neben der fehlenden Langzeitdaten und der unbekanntenen Produktionskosten erschwert die geringe Effizienz von ca. 3% eine konkrete Produktentwicklung. Derzeit ergeben sich nur Anwendungen in Nischenmärkten mit schwer abschätzbaren wirtschaftlichen Rahmenbedingungen.

Voraussetzungen für eine erfolgreiche Produktentwicklung sind:

- Kostengünstige Produktion mit einer etablierten Dünnschichttechnologie (z. B. Drucken)
- Effizienzen 5 – 10%
- Ausreichende Lebenszeit der Solarzelle (≥ Produktlebenszyklus)

Jeder dieser Punkte ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungen an verschiedenen Universitäten, Forschungseinrichtungen wie dem HMI aber auch kleinen Start-up Firmen (Konarka Austria). Es besteht die berechtigte Hoffnung, dass in einiger Zeit organische Solarzellen und/oder Polymersolarzellen, zumindest in einigen Marktsegmenten, eine wirkliche Konkurrenz zu den derzeit verwendeten PV-Technologien darstellen werden.

Literatur

- [1] J. Simon, J. J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag 1985;
G. A. Chamberlain, *Solar Cells* 8, 47, 1983;
C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183, 1986;
P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 93, 3693, 2003

- [2] G. Yu, C. Hummelen, F. Wudl and
A. J. Heeger, *Science* 270, 1789, 1995;
C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen,
Adv. Funct. Mat. 11, 15, 2001

- [3] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger
and F. Wudl, *Science* 258, 1474, 1992

- [4] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias,
A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend,
Nature 395, 257 1998

- [5] Diese Stabilitätstests wurden sowohl von
der Firma Konarka Austria als auch von
Siemens Erlangen (Materials & Manufactu-
ring, Innovative Electronics) durchgeführt.

- [6] P. Peumans, S. R. Forrest,
Appl. Phys. Lett. 80, 338, 2002