

Photovoltaik – Neue Konzepte



Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
dyakonov@physik.uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. Christoph Brabec
christoph.brabec@zae.uni-erlangen.de

Dr. Jens Hauch
Konarka Technologies GmbH, Nürnberg
JHauch@Konarka.com

Einführung

Mit der stetig steigenden Nachfrage nach Photovoltaik (PV) werden zunehmend produktivere PV-Herstellungsprozesse notwendig. Vor diesem Hintergrund stellt der Einsatz organischer Halbleiter in der Photovoltaik einen vielversprechenden Ansatz dar. Diese neuartigen Funktionsmaterialien vereinen wesentliche Eigenschaften konventioneller Halbleiter mit attraktiven Eigenschaften, wie mechanische Flexibilität und Transparenz. Organische Halbleiter, wie z. B. konjugierte Polymere und Moleküle, lassen sich mittels einfacher Druck- und Filmziehverfahren oder Vakuumsublimation zu großflächigen, dünnen Schichten (ca. 100 nm) auf flexiblen Trägerfolien verarbeiten. Im Forschungsverbund Erneuerbare Energien (FVEE) arbeiten mehrere Institute an der Entwicklung von organischen Solarzellen, darunter ZAE Bayern, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) und Forschungszentrum Jülich (FZJ).

Funktionsweise organischer Solarzellen

In einer klassischen anorganischen Solarzelle werden durch absorbiertes Licht Ladungsträgerpaare erzeugt, welche nur schwach aneinander gebunden sind. Durch den Einfluss eines p-n-Überganges und des damit verbundenen Potentialgefälles innerhalb der Solarzelle werden die Elektron-Loch-Paare getrennt und zu den jeweiligen Kontakten transportiert. In organischen Halbleitern sind die Rahmenbedingungen jedoch anders als in anorganischen Halbleitern [1].

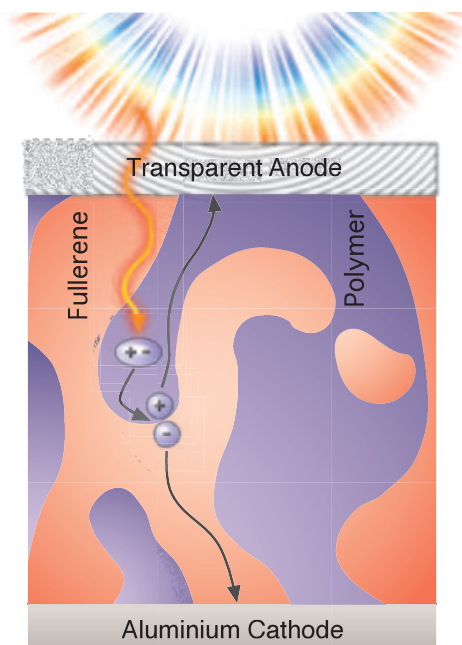
Organische Solarzellen nutzen für die Erzeugung von Elektrizität einen anderen Prozess, der ähnlich wie in der Photosynthese die Strahlungsenergie des Sonnenlichts in chemische Energie umwandelt. Dieser Mechanismus kann durch eine geeignete Kombination stark absorbierender Chromophore (z. B. halbleitende organische Moleküle oder Polymere) als Donatoren und starker Elektronenakzeptoren (z. B. Fullerene) für die photovoltaische Erzeugung von Ladungsträgern genutzt werden. Erste organische Solarzellen waren Zweischichtzellen. C. W. Tang, der eine solche Solarzelle 1986 mittels zweier konjugierter Moleküle realisierte, erreichte einen Wirkungsgrad von immerhin einem Prozent [2]. Limitierend ist, dass die für eine vollständige Absorption des einfallenden Lichts benötigte Schichtdicke (~100 nm) viel größer als die Diffusionslänge der Exzitonen (~10 nm) ist.

Anfang der 90er Jahre wurde ein Konzept vorgestellt, welches in Fachkreisen *bulk heterojunction solar cell* (BHJ) bezeichnet wird, eine Solarzelle mit einem verteilten Heteroübergang [3, 4]. In einer BHJ-Solarzelle durchdringen sich Donator- und Akzeptormaterial gegenseitig, so dass deren Grenzfläche nicht mehr zweidimensional, sondern räumlich verteilt ist. Eine solche Solarzelle ist in *Abbildung 1* dargestellt.

Dieses Konzept wurde ursprünglich mittels eines aufgeschleuderten Polymer-Fulleren-Gemisches realisiert, lässt sich aber auch bei Solarzellen aus

Abbildung 1
Schematische Darstellung einer Polymer-Fulleren BHJ-Solarzelle. Ein absorbiertes Photon erzeugt ein Exziton im Polymer, welches an die Grenzfläche diffundiert. Das Elektron wird auf das Fulleren transferiert, das resultierende Ladungsträgerpaar ist jedoch noch Coulomb gebunden. Nach erfolgreicher feldunterstützter Trennung können Elektron und Loch zu den jeweiligen Elektroden hüpfen.

Quelle: ZSW (Bildquelle: C. Deibel, Uni Würzburg)



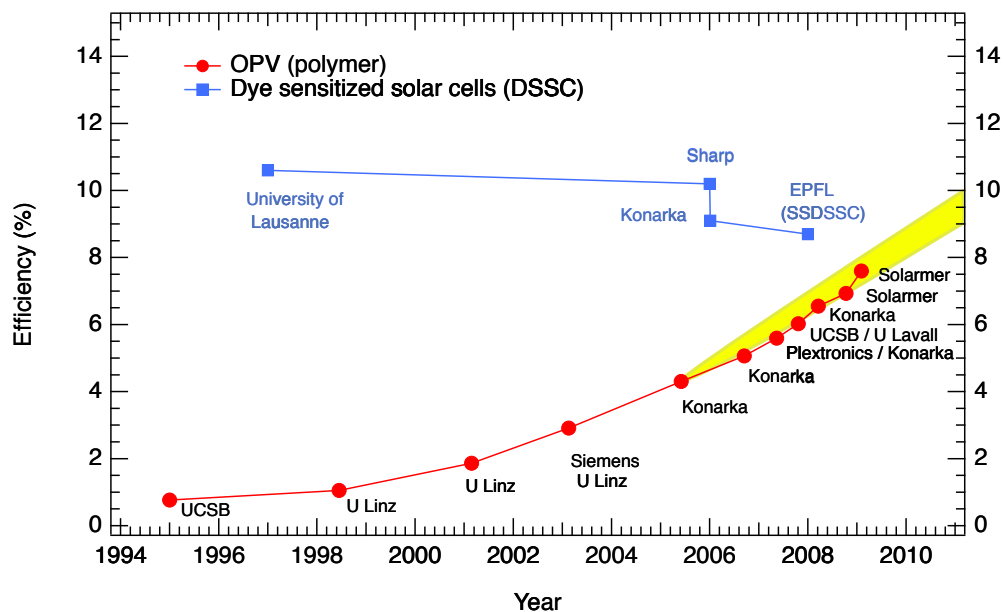


Abbildung 2

Wirkungsgradentwicklung OPV

(Bildquelle: A. Baumann, Uni Würzburg)

konjugierten Molekülen mittels Koverdampfung in einem Vakuumprozess umsetzen. Räumlich verteilte Grenzflächen haben den Vorteil, dass Exzitonen über die gesamte Ausdehnung der Solarzelle hinweg sehr effizient getrennt, und Ladungsträger generiert werden können. Nachteil ist jedoch, dass die getrennten Ladungsträger wegen der höheren Unordnung langsamer transportiert werden.

Des Weiteren ist die Abschirmlänge für Ladungsträger in organischen Halbleitern wesentlich größer als in anorganischen, was zu einer stärkeren Wechselwirkung der positiven und negativen Ladungsträger untereinander führt. Daher ist die primäre optische Anregung auch exzitonischer Natur, also ein stark gebundenes Elektron-Loch-Paar.

Der elektrische Transport in organischen Halbleitern findet aufgrund der fehlenden langreichweitigen Ordnung nicht als Bewegung eines quasi-freien Ladungsträgers im Band statt, sondern mittels Hüpfen von einem lokalisierten Zustand zum nächsten [5]. Diese Rahmenbedingungen haben Konsequenzen auf die Funktionsweise der organischen Solarzellen und auf deren konzeptionelle Realisierung.

Wirkungsgrade, Produktionstechnologie, Lebensdauer

Derzeit werden zwei Ansätze verfolgt, die sich auf die benutzte Materialklasse beziehen: Moleküle oder Polymere. Ersterer werden meist im Vakuumprozess thermisch verdampft letztere dagegen werden aus einer Lösung abgeschieden. In den letzten Jahren haben verstärkte

Forschungsanstrengungen zu beachtlichen Fortschritten geführt. Dadurch haben sich die Effizienz und die Lebensdauer dieser Technologie mittlerweile so weit verbessert, dass nun erste organische Solarmodule auf dem Markt sind [6]. Seit 2005 beträgt die absolute Steigerungsrate des Wirkungsgrades in etwa 0,8 % pro Jahr (Abb. 2), und in den nächsten Jahren (bis 2015) wird erwartet, dass Effizienzen von über 10 % erreicht werden.

Damit kommt die organische Photovoltaik mittlerweile in Effizienzbereiche, in denen sie durchaus mit den Dünnschichttechnologien der zweiten Generation konkurrieren kann. Durch die Verwendung von mehreren Absorberschichten in *Multispektralzellarchitekturen* können zukünftig auch Effizienzen deutlich über diesem Wert erreicht werden. Derzeitige Wirkungsgrade von Laborsolarzellen liegen bei 8.1 % in polymerbasierten [7] und bei 7.7 % in kleinemolekülbasierten Solarzellen [8].

Neue Technologien, wie die organische Photovoltaik, bieten neue Möglichkeiten, durch die Nutzung von hoch produktiven und leicht skalierbaren Druckprozessen für die Herstellung von Solarmodulen. Die Funktionsschichten polymerbasierter Solarzellen können dabei aus der Flüssigphase hergestellt werden. Hier ist es möglich, verschiedene großflächige Beschichtungstechniken, wie zum Beispiel Druck- und Filmziehverfahren, zum Einsatz zu bringen, welche insbesondere eine ausgezeichnete Kompatibilität zu kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle- (R2R) Prozessen anbieten (Abb. 3). Der hohe Flächendurchsatz in derartig betriebenen R2R-Beschichtungsanlagen, sowie die Material einsparenden Anwendungen verflüssigter Halbleiter bieten ein außerordentlich hohes Potenzial für die kostengünstige Massenproduktion flexibler und großflächiger Solarmodule. Neben der eigentlichen Halbleiternaufbringung lassen sich alle für die Modulherstellung relevanten Prozessschritte (Trocknung der Funktionsschichten, Metallisierung, Packaging) in ein R2R-Schema implementieren, wodurch weitere Kostensenkungspotenziale erkennbar werden. Ein Schwerpunkt bei der Entwicklung industriepro-

zessrelevanter Technologien liegt in der Rolle-zu-Rolle-Beschichtung sowohl mit Polymeren, als auch mit Kleinmolekülen. In den nächsten Jahren wird verstärkt an dem Transfer von Beschichtungen im Labormaßstab zu industrietauglichen Prozessen gearbeitet, aber auch an der Entwicklung einer optimierten Modulgeometrie und -herstellung (Verschaltung, Strukturierung), sowie der Entwicklung geeigneter und dabei günstiger Verkapselungsfolien geforscht. Zielsetzung dabei ist es, effiziente, langlebige und kostengünstige Module in einem industrietauglichen Herstellungsprozess zu realisieren. In 2008 hat Konarka Technologies eine ehemalige Beschichtungsanlage der Firma Polaroid übernommen, auf der zuvor Photofilme beschichtet wurden. Seit 2009 werden mit dieser Anlage Solarmodule gedruckt und in unterschiedlichen Größen angeboten.

Obwohl beeindruckende Fortschritte auf dem Weg zu stabilen organischen Solarzellen gemacht wurden (Lebensdauer von über 5000 Std.), ist die gegenwärtige Situation insgesamt noch unbefriedigend. Die erzielten Verbesserungen beruhen eher auf der Verpackung der Zellen und weniger auf der Verlängerung der intrinsischen Lebensdauer der photoaktiven Materialien [9]. Der Nachteil der Verkapselung besteht in der Steigerung der Produktionskosten, insbesondere für gedruckte Solarzellen.

Abbildung 3
Industrielle Rolle-zu-Rolle-Fertigung von organischen Solarmodulen.
(Bildquelle: Konarka)



Neue Konzepte

Um organische Solarzellen weiter zu verbessern, müssen neue Donator- und Akzeptormaterialien synthetisiert werden, die neben der Fähigkeit zur Selbstorganisation – wichtig für eine hohe Ordnung der resultierenden Schichten – ein möglichst breites Absorptionsspektrum bieten, um das Sonnenlicht besser nutzen zu können. Bisher wird das Licht meist nur im Donatormaterial effizient absorbiert. Es gibt hier also ein großes Potential zur Erhöhung des Photostromes. Zudem kann durch die Variation der relativen Energieniveaus von Donator- und Akzeptormaterial der Energieverlust beim Elektronentransfer verringert werden, was sich direkt positiv auf die Leerlaufspannung auswirkt. Aber auch auf Basis der bestehenden Zellen kann mittels eines schon von den anorganischen Solarzellen bekannten Konzepts ein erhöhter Wirkungsgrad erzielt werden: mit

sogenannten Tandem-Solarzellen. Dabei werden zwei oder mehr Solarzellen mit sich ergänzenden Absorptionsbereichen und möglichst ähnlichem Kurzschlussstrom übereinander prozessiert; die Leerlaufspannung addiert sich dann auf. So erhält man auf gleicher Fläche eine Solarzelle mit deutlich höherem Wirkungsgrad. Herausforderungen bei der Technologieentwicklung organischer Tandem-Solarzellen sind die optimale Abdeckung des Sonnenspektrums durch die Wahl geeigneter Halbleiter, sowie Elektroden und vor allem Elektrodenschichten und deren Realisierung in einer massentauglichen Technologie. In einer mittel- bis langfristige Entwicklung von gedruckten organischen Tandem-Solarzellen sollen Wirkungsgrade von bis zu 15 % realisiert werden.

Weiterhin gibt es sogenannte Hybridsolarzellen, bei denen – ähnlich der Farbstoff-Solarzelle – ein organisches Donormaterial mit einem anorganischen Akzeptor genutzt werden. Der Akzeptor ist dabei nanoporös oder besteht aus Nanoteilchen, z. B. CdSe [10] oder ZnO, und soll somit für eine günstige Morphologie für Ladungsgeneration und -transport bieten. So können die Vorteile von organischen und anorganischen Materialien vorteilhaft verbunden werden.

Forschungsbedarf

Im folgendem werden die Zielsetzungen definiert und Lösungsvorschläge, um die Ziele in Hinblick auf den Forschungsbedarf zu erreichen, diskutiert. Durch die synthetische Herstellung der Halbleiter ist eine gezielte Beeinflussung der Absorptionseigenschaften (Farbe) sowie der Transparenz der Solarzellen möglich. Daher wird die Entwicklung von maßgeschneiderten organischen p- und n-Materialien mit geeigneten opto-elektronischen Eigenschaften als wichtigste Aufgabe auf dem Weg zur Wirkungsgradsteigerung angesehen. Eine besondere Herausforderung besteht in der Kombination von Eigenschaften, wie optischer Absorption und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie der Prozessierbarkeit des Halbleiters und seiner Tauglichkeit für die Massenproduktion. Zu den konkreten Forschungsaufgaben gehört die Synthese neuartiger Polymere und Oligomere in ausreichender Menge mit breiter, rotverschobener Absorption, mit ausgeglichener Ladungsträgerbeweglichkeit von Elektronen und Löchern

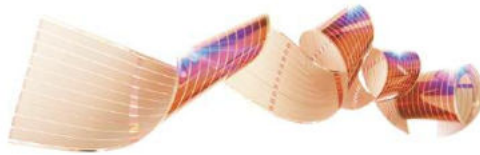
sowie ausreichend chemischer und photochemischer Umweltstabilität.

Eine höhere Lebensdauer kann sowohl intrinsisch über neu entwickelte Materialien, als auch extrinsisch mittels geeigneter – teils flexibler – Verkapselung erreicht werden. Eine Erhöhung der intrinsischen Lebensdauer von organischen Absorbermaterialien ist jedoch für die Entwicklung dieser Technologie absolut unabdingbar. Derzeit fehlt uns allerdings noch eine detaillierte photochemische und photophysikalische Erklärung der Degradationsprozesse von organischen Halbleitern in Solarzellen. In Zukunft müssen verschiedene Degradationspfade identifiziert werden. Eine Entwicklung neuer Materialien, Architekturen und Herstellungsprozesse für organische Solarzellen anhand dieser Erkenntnisse würde zweifellos zur Verlängerung der intrinsischen Lebensdauer organischer Solarzellen unter Umweltbedingungen führen, vor allem durch die Verbesserung der chemischen und strukturellen Stabilität der Materialien und deren Grenzflächen.

Eine weitere Herausforderung liegt in der Bestimmung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung komplexer Donator-Akzeptor Gemische, wobei eine Kontrolle über die Morphologie der Absorberschicht im Subnanometerbereich entscheidend ist. Anhand dieser ist eine Vorhersage der Effizienz des Ladungstransferprozesses möglich. Die Aufgaben für die kommenden Jahre sind die Aufklärung der molekularen Strukturen (molekulare Packung) mittels hochauflösender Strukturanalyse, mikros- und makroskopische Simulation des Exzitonen- bzw. Ladungstransports, die Entwicklung einer physikalisch-chemischen Toolbox zur Morphologiekontrolle, sowie die Entwicklung von Designregeln für die Tintenformulierung und -trocknung. Eine Idealvorstellung wäre eine zuverlässige Vorhersage der Morphologie einer BHJ-Solarzelle basierend auf der Kenntnis der Struktur der Einzelmaterialien.

Ein weiterer wichtiger technologischer Aspekt ist die Entwicklung von gedruckten Elektroden und Elektrodenschichten mit optimierter Leitfähigkeit, Transparenz und Stabilität. Es handelt sich dabei um Niedrigtemperaturprozesse (< 150 °C) zur drucktechnischen Herstellung von transparenten und reflektierenden Elektroden mit hoher Leitfähigkeit. Indium Engpässe in der

Abbildung 4
Konarka Power Plastic®
(Bildquelle: Konarka)



Zukunft definieren die Notwendigkeit der Entwicklung Indium-freier TCOs oder nanopartikulärer TCO-Schichten mit geringer Sintertemperatur bei der drucktechnischen Herstellung transparenter Elektroden.

Ausblick

Die organische Photovoltaik, welche noch vor wenigen Jahren in den „Kinderschuhen“ steckte, hat sich heute zu einer aussichtsreichen PV-Technologie für Applikationen im low-cost-Bereich entwickelt. Wirkungsgrade von über 8% und Lebensdauern von bereits mehreren tausend Stunden stützen die Erwartung, dass die organische Photovoltaik bereits in ein bis zwei Jahren den Meilenstein der Markteinführung erreichen wird. Um das Ziel der Kommerzialisierung mittelfristig erreichen zu können, ist künftig eine enge Verknüpfung interdisziplinärer Grundlagenforschung und anwendungsorientierter Entwicklungsarbeit sowie eine fruchtbare Zusammenarbeit mit der Industrie erforderlich. Erste Anwendungen sind bereits im alltäglichen Bereich zu finden. Power Plastic® (Abb. 4) ist aufgrund der Flexibilität, des geringen Gewichts und der geringen Dicke ausgezeichnet für die Integration in „Smarte“-Textilien für Kleidung oder Sonnenschutz geeignet, kann aber auch in sehr kleine Objekte wie z. B. Kreditkarten integriert werden. Viele Applikationen befinden sich derzeit in der Entwicklung. Einige davon sind speziell auf Märkte in der dritten Welt ausgerichtet, wo gerade die Energie-Autonomie extrem wichtig für die weitere Entwicklung ist. Besonders beliebt in Europa sind gegenwärtig Taschen mit integrierten organischen Solarmodulen, welche Pufferbatterien laden. Derzeitige Nischenanwendungen im Verbraucherelektronikbereich sind sehr wichtig und dienen der Markteinführung, sowie der Technologieoptimierung organischer Photovol-

taik. Weitere realistische Anwendungsmöglichkeiten für die organische PV erwartet man besonders im Wachstumsmarkt der gebäudeintegrierten Photovoltaik (GIPV). Hier profitieren die organischen Solarmodule zusätzlich von anderen Vorteilen wie z. B. Farbvariation bzw. Semitransparenz, sowie einem geringen Eigengewicht, einem sehr guten Schwachlichtverhalten, einer einfachen Anpassung der Größe und ihrer Flexibilität.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für finanzielle Unterstützung im Rahmen der BMBF „OPV-Initiative“. Die Arbeiten am ZAE Bayern wurden vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie finanziert.

Literatur

- [1] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics*, Springer (2003)
- [2] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett* 48, 183 (1986)
- [4] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 270, 1789 (1995)
- [3] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258, 1474 (1992)
- [5] H. Scher, E. W. Montroll, *Phys. Rev. B* 12, 2455 (1975)
- [6] Konarka Opens World's Largest Roll-to-Roll Thin Film Solar Manufacturing Facility with One Gigawatt Nameplate Capacity, Press Release 10-07-2008, www.konarka.com
- [7] Solarmer Energy, Inc. Breaks Psychological Barrier with 8.13% OPV Efficiency, Press release 07-27-10, www.forbes.com/feeds/businesswire/2010/07/27/businesswire142993163.html
- [8] Heliatek and IAPP achieve record efficiency levels for organic solar cells, Press Release 09-04-2010, www.heliatek.com/
- [9] F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 3633-3643
- [10] Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos, *Science* 295, 2425 (2002)