

Sonnenstrom aus Plastik

Vielfversprechende Solarzellen aus Molekülen oder Polymeren

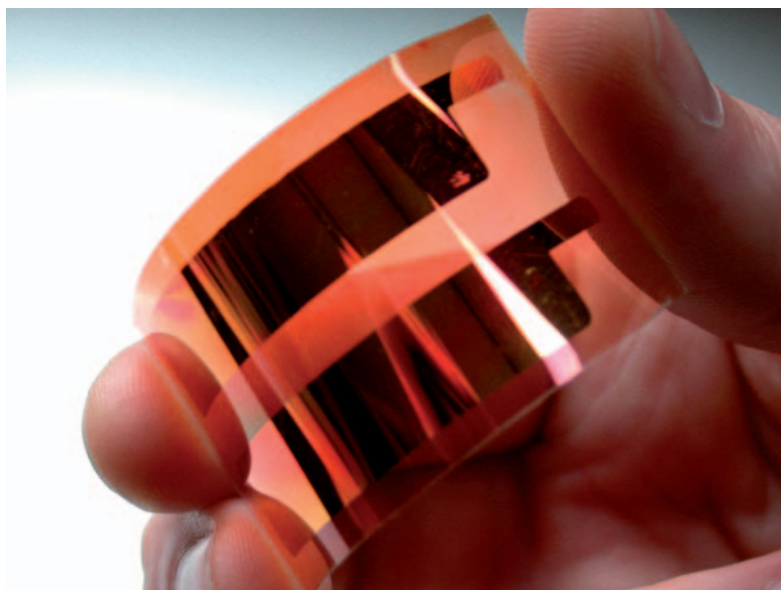
Carsten Deibel und Vladimir Dyakonov

Durch den Erfolg organischer Leuchtdioden beflügelt, entwickeln sich auch organische Solarzellen zu interessanten Anwendungen, die das Potenzial haben, die Anwendungsbereiche anorganischer Systeme zu ergänzen und zu erweitern. Neue Materialien und Konzepte für Solarzellen sollen dafür sorgen, den Wirkungsgrad und die Lebensdauer zu erhöhen, um den organischen Solarzellen zur kommerziellen Anwendung zu verhelfen.

Günstige, effiziente und flexible Solarzellen, die sich mittels eines Druckprozesses bei Raumtemperatur herstellen lassen – ist das nur eine schöne Zukunftsvision? Die aktuellen Entwicklungen in der organischen Photovoltaik zielen genau in diese Richtung. Viele organische Materialien erlauben es, sie bei niedrigen Temperaturen zu verarbeiten. Daher eignen sich auch flexible Plastikfolien, die nicht so temperaturstabil sind, als Substrate (Abb. 1). Organische Solarzellen lassen sich somit sehr gut mit dem bereits etablierten Rolle-zu-Rolle-Verfahren fertigen, welches es zulässt, Substrate kontinuierlich durch die Herstellungsanlage zu ziehen. Zudem zeichnen sich organische Halbleiter durch hohe Absorptionskoeffizienten aus, die tausendmal größer sind als bei indirekten Halbleitern wie Silizium. Daher reichen sehr dünne Schichten von wenigen 100 Nanometern, um praktisch alle Photonen innerhalb der Absorptionsbandbreite zu absorbieren.

In den letzten Jahren haben verstärkte Forschungsanstrengungen zu beachtlichen Fortschritten geführt, nichtsdestotrotz sind organische Solarzellen derzeit weder in Hinblick auf die Effizienz – erreicht sind sowohl bei Molekülen als auch bei Polymeren bisher rund 5 % Wirkungsgrad – noch auf die Lebensdauer mit anorganischen Solarzellen konkurrenzfähig. Die Effizienz wird voraussichtlich auch mittelfristig unterhalb der von anorganischen Hochleistungszellen bleiben. Doch die kostengünstige und energiesparende Herstellung sowie die flexiblere Einsetzbarkeit machen dies wett. Mit anderen Worten: Organische Solarzellen sollen die derzeitigen Technologien nicht ersetzen, können sie aber ergänzen und neue Anwendungsgebiete erschließen.

In einer klassischen anorganischen Solarzelle (Infokasten) erzeugt absorbiertes Licht Ladungsträgerpaare, also ein Elektron und ein Loch, die nur schwach an-



Uni Würzburg

Abb. 1 Diese organische Polymer-Fulleren-Solarzelle wurde auf ein flexibles Substrat gedruckt.

einander gebunden sind. Das mit dem pn-Übergang verbundene Potentialgefälle trennt innerhalb der Solarzelle die dissoziierten Elektron-Loch-Paare und bewirkt ihren Transport zu den jeweiligen Kontakten. Ganz anders ist hingegen die Situation in organischen Halbleitern [1]: Die wesentlich geringere Dielektrizitätskonstante führt zu einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung der positiven und negativen Ladungsträger miteinander. Daher ist die primäre optische Anregung exzitoner Natur, also ein stark gebundenes Elektron-Loch-Paar. Zudem sind für technische Anwendungen meist nicht Einkristalle relevant, sondern vielmehr amorphe und polykristalline Strukturen. Der elektrische Transport findet aufgrund der fehlenden

KOMPAKT

- Die Herausforderung bei organischen Solarzellen besteht darin, die optisch erzeugten, stark gebundenen Elektron-Loch-Paare (Frenkel-Exzitonen) zu trennen, damit ein elektrischer Strom fließen kann.
- Dies gelingt durch die Kombination aus einem Donator und einem stark elektronenanziehenden Akzeptor (z. B. dem Fulleren C_{60}), insbesondere, wenn sich beide Materialien gegenseitig durchdringen und einen verteilten Heteroübergang bilden.
- Die bislang erreichten Wirkungsgrade von rund 5 % lassen sich durch die Kombination mehrerer Einzelzellen, deren Absorptionsbereiche sich ergänzen, noch steigern (Tandem-Solarzelle).

Dr. Carsten Deibel und Prof. Dr. Vladimir Dyakonov, Experimentalphysik VI, Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

langreichweitigen Ordnung durch Hüpfen von einem lokalisierten Zustand zum nächsten statt [2] (vgl. den Artikel von W. Brüttung und W. Rieß). Diese Rahmenbedingungen haben Konsequenzen für die Funktionsweise der organischen Solarzellen und ihre konzeptionelle Realisierung.

Die ersten organischen Solarzellen bestanden aus einem einzelnen Material. Bei der Absorption von Licht entstehen aufgrund der geringen Abschirmung stark gebundene Elektron-Loch-Paare, sog. Singulett-Exzitonen. Damit letztlich ein Photostrom fließen kann, müssen die Ladungsträger entweder an den Kontakten getrennt werden, oder die thermische Energie muss die Bindungsenergie überwinden. Wie sich herausstellte, sind beide Prozesse sehr ineffizient: Die Temperatur ist im normalen Betrieb nicht hoch genug, und die Probendicke ist viel größer als die Exzitondiffusionslänge. Als Konsequenz werden die Exzitonen nicht getrennt, sondern sie rekombinieren. Dies führt meist zu Lumineszenz, doch leuchtende Solarzellen generieren keinen nennenswerten Strom und sind daher nicht besonders effizient.

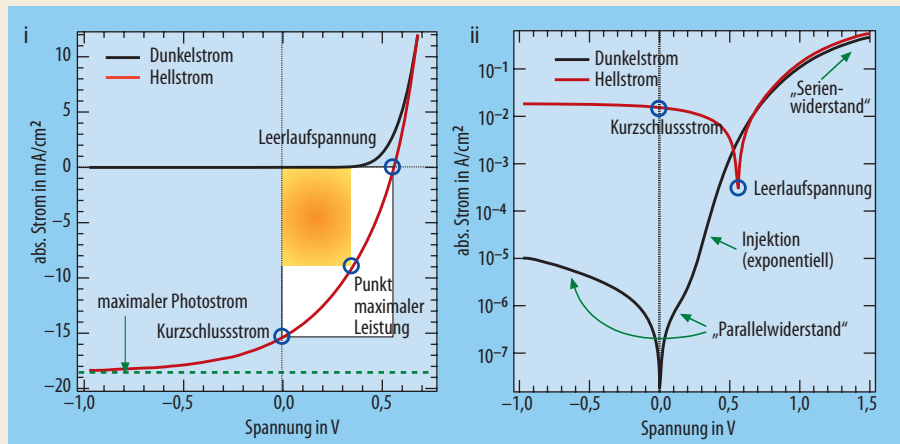
Erst die Einführung von Zweilagenschichten Mitte der 80er-Jahre brachte eine Besserung [3]. Die in einem der beiden Materialien, z. B. dem Donator, optisch angeregten Exzitonen können zu der Grenzfläche beider Materialien diffundieren. Das andere Material, der Akzeptor, sollte dann stark elektronenanziehend sein; ein prominentes Beispiel ist das Buckminsterfulleren C_{60} . Die Energiedifferenz zwischen dem Elektronenniveau

des Donators und dem entsprechenden Akzeptorniveau muss dabei größer sein als die Bindungsenergie des Exzitons. Bewegt sich also ein Exziton – durch Diffusion, da es keine Nettoladung hat – an einem solchen Donator-Akzeptor-Heteroübergang, ist es energetisch günstiger, wenn das Elektron auf das Akzeptormolekül übergeht. Dieser Trennungsprozess ist sehr schnell (an Grenzflächen zwischen Polymer und Fulleren schneller als 100 Femtosekunden) und daher effizient, weil alternative Verlustprozesse deutlich langsamer vonstatten gehen [4]. Bei diesem Elektronentransfer verbleibt das Loch auf dem Polymer: Die Ladungsträger sind getrennt und befinden sich jetzt auf verschiedenen Materialien. Dennoch sind beide noch immer über die Coulomb-Kraft aneinander gebunden und somit lokalisiert, sie rekombinieren aber nicht mehr so schnell wie ein Exziton. Die endgültige Trennung setzt einen weiteren Schritt und ein elektrisches Feld voraus. Diese Abhängigkeit manifestiert sich später in einem für organische Solarzellen typischen feldabhängigen Photostrom, der sowohl den Füllfaktor als auch den Kurzschlussstrom der Solarzellen beeinflusst. Wenn kein oder nur ein niedriges elektrisches Feld anliegt, ist die monomolekulare Rekombination des Ladungsträgerpaares sehr wahrscheinlich. Nur wenn die feldunterstützte Trennung des Ladungsträgerpaares erfolgreich ist, können sowohl Elektron als auch Loch zu den jeweiligen Elektroden hüpfen, um dort den Photostrom zu generieren. Ching Wan Tang von Eastman Kodak, der diese Solarzelle 1986 mittels zweier konjugierter

DIE SOLARZELLE

Die wichtigsten Kennzahlen, die die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle beschreiben, sind die Leerlaufspannung, der Kurzschlussstrom, der Füllfaktor und der Wirkungsgrad. Der **Füllfaktor** ist gegeben durch den Quotienten aus der maximalen Leistung (Abb. i, gelbes Rechteck) und dem Produkt aus **Leerlaufspannung** und **Kurzschlussstrom** (weißes Rechteck); er beschreibt somit die „Rechteckigkeit“ der Strom-Spannungs-Charakteristik. Der **Wirkungsgrad** ist der Quotient aus maximaler elektrischer Leistung und eingestrahelter Lichtleistung. Bei organischen Solarzellen hängt der Photostrom wegen der feldunterstützten Ladungsträgertrennung von der Spannung ab. Daher wird der maximale Photostrom oftmals erst bei negativen Spannungen erreicht; dies verkleinert den Füllfaktor und den Kurzschlussstrom.

Oft beschreibt die Shockley-Gleichung die Strom-Spannungs-Charakteristik anorganischer Solarzellen. Eine positive Spannung führt dabei zu der Injektion von Ladungsträgern in die Solarzelle, welche die Eigenschaften einer Diode aufweist. Im Idealfall hängt der Strom dann exponentiell von der Spannung ab. In einer realen Solarzelle kommt es jedoch zu Verlusten, welche sich durch die Erweiterung der Shockley-Gleichung um zwei Widerstände berücksichtigen lassen. Der in Serie zur Diode geschaltete „Serienwiderstand“ beschreibt unter anderem



Kontaktwiderstände wie Injektionsbarrieren und Flächenwiderstände. Der „Parallelwiderstand“ hingegen berücksichtigt den Einfluss lokaler Kurzschlüsse der beiden Elektroden, also Strompfade, die an der Diode vorbei führen. Bei der Charakterisierung organischer Solarzellen bekommt man jedoch Probleme: der „Parallelwiderstand“ hängt plötzlich von der Spannung und der Lichtleistung ab, der „Serienwiderstand“ ist spannungsabhängig. Hell- und Dunkelstrom schneiden sich (Abb. ii), d. h. der Photostrom hängt ebenfalls von der Spannung ab. Während es bisher noch keine analytische Gleichung gibt, welche die Strom-Spannungs-Charakteristik organischer Solar-

zellen beschreibt, sind doch die meisten Ursachen für die beschriebenen Unterschiede bekannt. Da organische Materialien nicht so leitfähig sind wie anorganische, bilden sich bei hohen Spannungen Raumladungszonen, die zu einem scheinbar spannungsabhängigen „Serienwiderstand“ führen. Zudem können auch hier die auf Inseln gefangenen Ladungsträger eine Raumladungszone bewirken. Beides führt zu dem scheinbar licht- und spannungsabhängigen „Parallelwiderstand“. Und Kurzschlüsse bzw. Kontaktwiderstände gibt es natürlich auch in organischen Solarzellen.

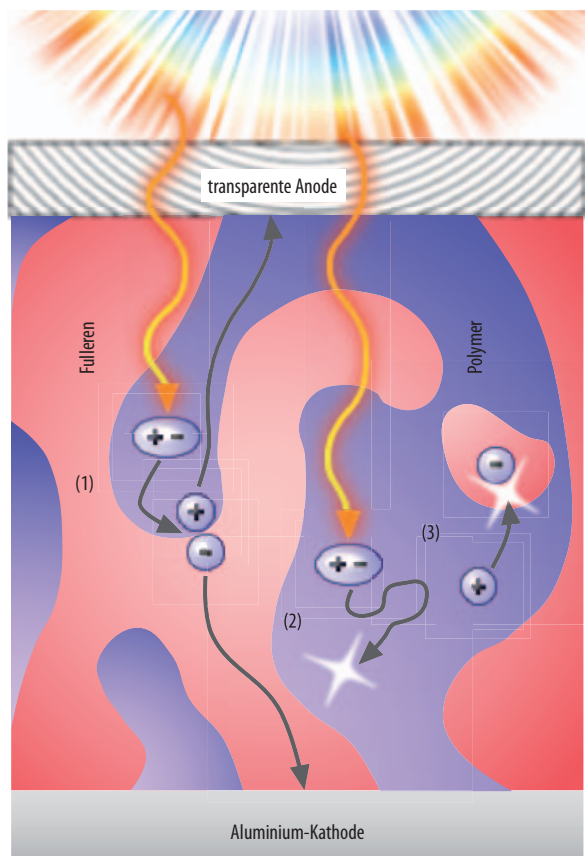


Abb. 2 In einer Polymer-Fulleren-Solarzelle erzeugt ein absorbiertes Photon ein Exziton im Polymer, das an die Grenzfläche diffundiert (1). Das Elektron wird auf das Fulleren transferiert, das resultierende Ladungsträgerpaar ist noch Coulomb-gebunden. Nach erfolgreicher feldunterstützter Trennung können Elektron und Loch zu den jeweiligen Elektroden hüpfen. Wenn das generierte Exziton innerhalb seiner Diffusionslänge keine Grenzfläche erreicht hat, zerfällt es (2). Ein photogeneriertes, schon freies Loch driftet Richtung Anode, trifft aber auf ein gefangenes Elektron und rekombiniert bimolekular (3).

Moleküle realisierte, erreichte einen Wirkungsgrad von immerhin einem Prozent. Da die für eine vollständige Absorption des einfallenden Lichts benötigte Schichtdicke von rund 100 nm viel größer als die Diffusionslänge der Exzitonen (ca. 10 nm) ist, wird das Potenzial der Zweilag-Solarzellen nicht ausgeschöpft.

Anfang der 90er-Jahre kam ein neues Konzept auf, das sowohl der geringen Exzitonendiffusionslänge als auch der benötigten Schichtdicke Rechnung trägt: die als „bulk heterojunction solar cell“ bezeichnete Solarzelle mit einem verteilten Heteroübergang [5]. Dabei durchdringen sich Donator- und Akzeptormaterial gegenseitig, sodass deren Grenzfläche nicht mehr zweidimensional ist, sondern räumlich verteilt. Dieses Konzept wurde ursprünglich mittels eines aufgeschleuderten Polymer-Fulleren-Gemisches realisiert, lässt sich aber auch bei Solarzellen aus konjugierten Molekülen mittels Ko-Verdampfung erhalten. Verteilte Grenzflächen haben den Vorteil, dass sich Exzitonen über die gesamte Solarzelle hinweg sehr effizient trennen und Ladungsträger generieren lassen. Nachteil ist jedoch, dass die getrennten Ladungsträger wegen der höheren Unordnung langsamer transportiert werden.

Zudem können sie in tiefen Störstellen oder Materialbereichen gefangen sein, welche nicht durch Perkolations mit der entsprechenden Elektrode verbunden sind, und so mit mobilen Ladungsträgern rekombinieren (bimolekulare Rekombination). **Abb. 2** zeigt die wichtigsten Prozesse.

Für eine effiziente Solarzelle mit verteilter Grenzfläche ist es also sehr wichtig, die Morphologie sehr genau zu kontrollieren. Vergleichsweise einfache Möglichkeiten, die Solarzelle zu optimieren, kommen dabei erst seit ein paar Jahren erfolgreich zur Anwendung. Die Wahl des Lösungsmittels [6] sowie das Tempern von flüssig prozessierten Polymer-Fulleren-Solarzellen [7] führten zu einer günstigeren inneren Struktur sowohl für die Ladungsträgertrennung als auch den Transport. Dadurch vervielfachte sich der Wirkungsgrad, im Fall des Temperns stieg er von 0,5 auf über 3 %. Inzwischen hat man die Solarzellen mit den verteilten Grenzflächen weiter verbessert; bei aufgedampften Kupferphthalocyanin/Fulleren-Zellen liegt der Wirkungsgrad nun bei 5 % [8], bei flüssig prozessierten Polythiophen-Fulleren-Zellen sogar bei 5,8 % [9].

Der Trend geht zum Tandem

Um organische Solarzellen weiter zu verbessern, sind neue Donator- und Akzeptormaterialien notwendig. Diese müssen neben der Fähigkeit zur Selbstorganisation, die wichtig ist für eine hohe Ordnung der resultierenden Schichten, ein möglichst breites Absorptionsspektrum bieten, um das Sonnenlicht besser nutzen zu können. Bisher absorbiert meist nur das Donatormaterial Licht effizient, sodass es hier großes Potenzial gibt, den Photostrom zu erhöhen. Zudem lassen sich die relativen Energieniveaus von Donator- und Akzeptormaterial so variieren, dass sich der Energieverlust beim Elektronentransfer verringert; dies wirkt sich direkt positiv auf die Leerlaufspannung aus. Aber auch auf Basis der bestehenden Zellen ermöglicht das schon von den anorganischen Solarzellen bekannte Konzept der Tandem-Solarzellen einen höheren Wirkungsgrad. Dabei werden zwei oder mehr Solarzellen mit sich ergänzenden Absorptionsbereichen und möglichst ähnlichem Kurzschlussstrom übereinander prozessiert; die Leerlaufspannung addiert sich dann auf. So erhöht sich bei gleicher Fläche der Wirkungsgrad einer Solarzelle deutlich. Bei diesem Konzept gibt es noch viel Optimierungspotenzial, aber die Anfänge sind gemacht: Solarzellen, die aus immerhin sechs Einzelzellen bestehen, sind schon vorgestellt worden. Vorteilhaft ist allerdings, dass sich die Schichten zwischen den Einzelzellen auch aus der Flüssigphase, und somit kostengünstig, prozessieren lassen. **Abb. 3** zeigt eine Abschätzung der maximalen Effizienz organischer Tandem-Solarzellen. Allerdings sind verglichen mit den bekannten Abschätzungen anorganischer Solarzellen – Wirkungsgrad versus Bandlücke – wesentlich mehr Parameter einzustellen, daher ist dies keine Maximalabschätzung.

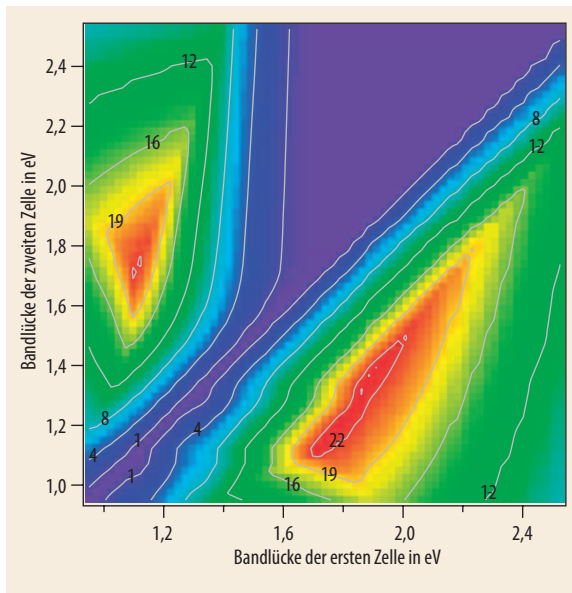


Abb. 3 Eine Abschätzung des Wirkungsgrades (in Prozent) für eine Tandemzelle aus zwei übereinandergeschalteten Polymer-Fulleren-Solarzellen mit unterschiedlichen Bandlücken. Hierfür wurde u. a. angenommen, dass beide Solarzellen jeweils nur in einem 250 nm breiten Absorptionsband Ladungsträger generieren. Das absorbierte Licht wird direkt in einen Photostrom umgerechnet. Die Leerlaufspannung lässt sich mit dem Modell von Koster et al. [10] abschätzen. Die Exzitonenbindungsenergie wurde mit 300 meV angesetzt, der Füllfaktor mit 80 %. Der Strom der beiden Zellen wird vereinfacht als $\min(\text{Strom}_1, \text{Strom}_2)$ angesetzt, die Spannungen werden aufaddiert.

Weiterhin gibt es Hybridsolarzellen, die – ähnlich der Farbstoffsolarzelle – ein organisches Donatormaterial mit einem anorganischen Akzeptor nutzen. Dieser ist dabei nanoporös oder besteht aus Nanoteilchen, z. B. CdSe [11] oder ZnO, und soll somit eine günstige Morphologie für Ladungsgeneration und -transport bieten. So lassen sich die Vorteile von organischen und anorganischen Materialien vorteilhaft verbinden.

Der Weg zum kommerziellen Produkt

Noch gibt es organische Solarmodule nicht zu kaufen. Als Eingangsschwelle für kommerzielle Spartenanwendungen gilt ein Wirkungsgrad von 10 % für einzelne Zellen bzw. 5 % für Module sowie eine Lebensdauer von drei bis fünf Jahren [12]; diese Kriterien sind bisher noch nicht erreicht. Eine höhere Lebensdauer ist intrinsisch über neu designte Materialien sowie extrinsisch mittels geeigneter – teils flexibler – Verkapselung möglich. Dabei lässt sich teilweise auf die Erfahrungen aus der OLED-Industrie zurückgreifen. Wege zu höheren Wirkungsgraden sind oben schon beschrieben worden. Der Einstieg bei schon 5 % Modulwirkungsgrad wird erst ermöglicht durch die voraussichtlich günstigen Herstellungskosten der organischen Solarzellen. Die Aufbringung durch Tintenstrahldrucker oder Niedrigvakuumverfahren, wie die „organic vapor

phase deposition“, erlauben es, die einzelnen Schichten während der Materialabscheidung zu strukturieren sowie auf großen Flächen homogen abzuscheiden. Da der Produktionsprozess nicht für Lithographieschritte unterbrochen werden muss, sind höhere Produktionsvolumina möglich.

Insgesamt wurden in Hinblick auf die eingangs erwähnte Vision der günstigen, effizienten und flexiblen Solarzellen aus organischen Materialien schon beachtliche Fortschritte erzielt. Bis zum kommerziellen Produkt ist es allerdings erforderlich, das grundlegende Verständnis der organischen Solarzelle zu erlangen und somit die Voraussetzung zu schaffen, diese weiter zu optimieren.

*

Die Autoren danken Ingo Riedel für die wertvolle Zusammenarbeit. V. D. bedankt sich außerdem beim Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie sowie beim ZAE Bayern für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi und N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics*, Springer (2003)
- [2] H. Scher und E. W. Montroll, *Phys. Rev. B* **12**, 2455 (1975)
- [3] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986)
- [4] N. S. Sariciftci et al., *Science* **258**, 1474 (1992)
- [5] G. Yu et al., *Science* **270**, 1789 (1995)
- [6] S. E. Shaheen et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 841 (2001)
- [7] F. Padinger, R. S. Rittberger und N. S. Sariciftci, *Adv. Func. Mater.* **13**, 1 (2003)
- [8] J. Xue et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 124903 (2005)
- [9] J. Peet et al., *Nat. Mater.* **6**, 497 (2007)
- [10] L. J. A. Koster et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123509 (2005)
- [11] W. U. Huynh et al., *Science* **295**, 2425 (2002)
- [12] C. J. Brabec, J. A. Hauch, P. Schilinsky und C. Waldauf, *MRS Bulletin* **30**, 50 (2005)

DIE AUTOREN

Carsten Deibel (FV Halbleiterphysik) hat an den Unis Bochum und Sussex (UK) Physik studiert und dann in Oldenburg promoviert. Nach einem zweijährigen Aufenthalt als Postdoc bei Paul Heremans am imec in Leuven (Belgien) ist er seit 2005 wissenschaftlicher Assistent von Vladimir Dyakonov an der Uni Würzburg. Er beschäftigt sich mit Photophysik und Ladungstransport in organischen Materialien.



Vladimir Dyakonov (FV Chemische Physik) studierte Physik an der Universität Sankt-Petersburg in Russland und promovierte am dortigen A. F. Ioffe-Physiko-Technischen Institut. Nach Forschungsaufenthalten in Bayreuth, Antwerpen (Belgien) und Linz (Österreich) sowie der Habilitation an der Uni Oldenburg leitet er seit 2004 einen Lehrstuhl für Experimentelle Physik am Physikalischen Institut der Fakultät für Physik und Astronomie der Uni Würzburg sowie die Abteilung „Funktionsmaterialien der Energietechnik“ am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e. V. (ZAE Bayern).

