

wir haben uns hier manchmal echt doll  
verrechnet. Also nehmt diese Werte mit  
ein bisschen Skepsis entgegen

## Qualification of organic heterojunction solar cells

J. Marschner, J. Kluge  
Department of Physics, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany  
Emails: [jmarsch@physik.hu-berlin.de](mailto:jmarsch@physik.hu-berlin.de)  
[julien@physik.hu-berlin.de](mailto:julien@physik.hu-berlin.de)

15. Oktober 2017

### Abstract

In this work we show how to produce organic solar cells based on spincoating mixtures of *P3HT/PCBM* and *PEDOT:PSDD* on an aluminium cathode and *ITO* anode. Further we show how to analyze those cells and calculating key parameters like fill-factor and power conversion efficiency. We also investigate the efficiency in changing light powers and degradation time. We reach to the conclusion that, despite faulty produced solar cells, the standard cell without the *PEDOT:PSS* layer performed the best in respect to the power conversion efficiency.

In dieser Arbeit wird gezeigt, wie man organische Solarzellen auf Basis des Spincoating-Verfahrens aus *P3HT/PCBM* und *PEDOT:PSS* herstellen kann. Diese besitzen eine Aluminiumkathode und eine ITO Anode. Des Weiteren werden diese Zellen analysiert und Parameter wie der Füllfaktor oder die Leistungsumwandlungseffizienz werden berechnet. Die Effizienz unter veränderter Lichtintensität als auch mögliche Degradierung der Zellen sind Bestandteil der Untersuchung. Es hat sich gezeigt, dass bei den, trotz Mängel, hergestellten Solarzellen, die Standardzelle ohne *PEDOT:PSS* die beste Leistungseffizienz aufwies.

## 1 Physikalischer Hintergrund

Solarzellen sind ein enorm wichtiger Bestandteil für eine Energiewende hin zu ökologischem Strom. Nur allein durch Sonnenlicht lässt sich Strom herstellen, der frei von jeglicher Emission hergestellt wurde. Seit Jahren werden dafür anorganische Solarzellen verwendet. Diese können bisher eine Effizienz von 30% und mehr erreichen. Da Solarzellen auch aus organischen Materialien hergestellt werden können, sind auch diese von besonderem Interesse. Organische Solarzellen wiegen weniger, sind flexibel und bei der Herstellung nicht auf gewisse Größenordnungen beschränkt. Jedoch erreichen organische Solarzellen meist nur eine Effizienz von 12%.

Organische Solarzellen unterscheiden sich eben-

so in der Wirkungsweise zu anorganischen Solarzellen. Zeichnen sich anorganische Solarzellen durch den Übergang in der Bandlücke aus, ist bei organischen Solarzellen der Übergang zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbit (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbit aus. Dieser Übergang wird durch das Sonnenlicht überwunden. Die anorganischen Solarzellen baut man so auf, dass zwischen zwei Elektroden, von der eine durchsichtig ist, jeweils eine Schicht eines Donor- und eines Akzeptormaterials. Diese Materialien sind wichtig um freie Ladungsträger zu bekommen. Durch die Lichteinstrahlung entstehen Frenkel-Exzitonen, die sich an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor zu freien Ladungsträgern entwickeln.

## 2 Versuchsdurchführung

Bevor man mit der Fertigung der Solarzellen beginnen konnte, mussten die Glassubstrate gereinigt werden. Die Geschah in mehreren Schritten. Auf den genauen Ablauf wird hier verzichtet. Die Reinigung geschah mit ionisiertem Wasser, Aceton und Isopropanol. Der genaue Ablauf der Herstellung der Solarzellen kann dem Skript<sup>1</sup> entnommen werden. Um jedoch den Einfluss der Verschiedenen Produktionsschritte zu untersuchen, wurden zu Beginn gewisse Änderungen in den Parametern festgelegt. Eine Probe wurde zum Vergleich ganz normal hergestellt. Bei einer anderen Probe wurde anstatt Aluminium aufzudampfen eine flüssige Topelektrode verwendet. Die P3HT/PCBM Schicht einer anderen Probe wurde durch eine Umdrehungszahl von 25rps dünner als normal gemacht. Um den Einfluss der Bulk-Heterostruktur zu untersuchen, wurde bei einer Probe auf das Heizen der PEDOT:PSS Schicht verzichtet. Zusätzlich wurde bei einer Probe die PEDOT:PSS Schicht vollständig weggelassen, um deren Einfluss zu untersuchen. Nach der Fertigung der Zellen konnte die Strom-Spannungs-Kurve aufgenommen werden. Dies wurde für jede Probe an jede der acht Solarzellen gemacht. Bei der Probe mit flüssiger Topelektrode wurde ebenfalls so oft gemessen, jedoch haben nur zwei Messungen vernünftige Messwerte ergeben. Bei den anderen Messungen muss es sich um einen Kurzschluss gehandelt haben, da sowohl bei Licht als auch im Dunkeln immer eine lineare Strom-Spannungs-Kurve zu sehen war. Außerdem wurde die ohne PEDOT:PSS Schicht bei verschiedenen Lichtintensitäten an einer Zelle ausgemessen. Um etwaige Degradierung zu beobachten wurde zudem nochmal die Probe mit dünnerer P2HT/PCBM Schicht ausgemessen, da diese zuerst ausgemessen wurde.

## 3 Auswertung

Für die Auswertung der Messwerte wurden die Messungen der Strom-Spannungs-Messung interpoliert. Danach kann man durch Suchen der Achsenschnittpunkte  $j_{SC}$  und  $V_{OC}$  bestimmen. Das sind die Stromdichte bei Kurzschluss und

die Spannung, wenn der Photostrom den Dunkelstrom kompensiert. Danach wurde der Punkt auf der Kurve gesucht, für den das Produkt  $j \cdot V$  am größten wird. Der Punkt befindet sich im negativen Strom Bereich. Dies ist der Maximum-Power-Point (MPP). Teilt man dieses Produkt durch das Produkt  $j_{SC} \cdot V_{OC}$  erhält man den Füllfaktor  $FF$ . Mit der Lichtleistung  $P_{in} = 7.9 \cdot 10^1 \text{ mW}$  des Sonnengenerators, welche durch die Fläche der Solarzelle  $A = 3.2 \text{ mm}^2$  normiert wird, kann man den Wirkungsgrad der Solarzelle berechnen zu:

$$\eta_{PCE} = \frac{FF \cdot j_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}/A} \quad (1)$$

Im Folgenden wurden bei jeder Probe die Solarzellen ausgemessen und gemeinsam in einen Plot für die jeweilige Probe eingetragen. Die bestimmten Werte wurden für jede Probe gemittelt und sind als Tabelle zusammengefasst.

### 3.1 anorganische Referenzzelle

Für den Vergleich wurde eine anorganische Referenzzelle ausgemessen. Diese sollte bei Dunkelstrom das Verhalten eines Halbleiters aufweisen, wie in Abbildung 1 zu sehen ist.

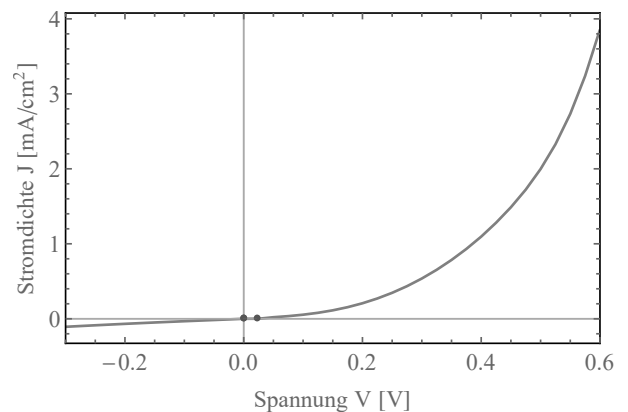


Abbildung 1: Stromdichte-Spannungskurven der anorganischen Referenzzelle bei ausgeschaltetem Licht

Die dafür bestimmten Werte sind hier zu sehen:

<sup>1</sup>Skript FPR - Organic Solar Cell, Version: 2014-10-06

$j_{SC}$	$-5.73961 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{OC}$	$2.27349 \cdot 10^{-2} \text{ V}$
$V_{MPP}$	$0 \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-5.73961 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$0 \%$
$\eta_{PCE}$	$0 \%$

Die Werte sind so, wie man es bei einer Solarzelle ohne Lichteinstrahlung erwarten würde. In Abbildung 2 sieht man den Verlauf bei eingeschaltetem Licht.

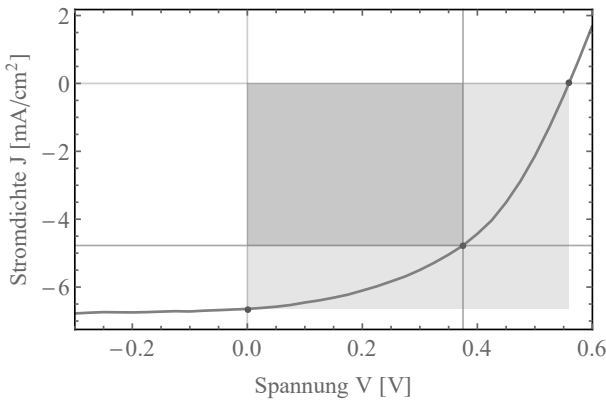


Abbildung 2: Stromdichte-Spannungskurven der anorganischen Referenzzelle bei eingeschaltetem Licht

Die bestimmten Werte für die Kurve sind im folgenden zu sehen:

$j_{SC}$	$-3.05587 \cdot 10^1 \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{OC}$	$5.59267 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$V_{MPP}$	$3.75 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-2.19652 \cdot 10^1 \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$48.1962 \%$
$\eta_{PCE}$	$47.962 \%$

Wie zu erwarten erreicht die anorganische Solarzelle einen sehr hohen Wirkungsgrad von 47.962%. Dies würde man auch von einer anorganischen Solarzelle erwarten.

### 3.2 organische Referenzzelle

Um die organischen Solarzellen untereinander zu vergleichen, wurde eine Solarzelle zur Referenz hergestellt. Deren Strom-Spannungsverlauf ist in Abbildung 3 zu sehen.

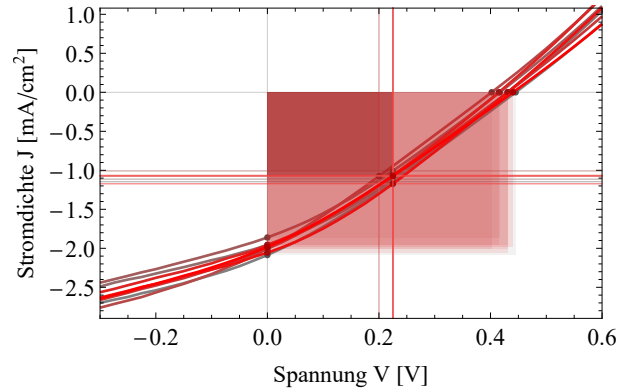


Abbildung 3: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 4. Diese wurde vollständig anhand der Angaben des Versuchsskripts erstellt.

Bei der Herstellung muss wohl ein Fehler passiert sein, der die Struktur der Schichten auf dem Substrat beschädigt haben muss. Dies würde diese schlechten Messungen erklären. Bestimmt man daraus dennoch die Werte erhält man:

$j_{SC}$	$-1.13945 \cdot 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{MPP}$	$1.875 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-6.1955 \cdot 10^{-4} \text{ V}$
$V_{OC}$	$4.03538 \cdot 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$21.7837 \%$
$\eta_{PCE}$	$6.25003 \cdot 10^{-6} \%$

Man erhält für den Wirkungsgrad  $\eta_{PCE} = 6.25003 \cdot 10^{-6} \%$ . Was anderes ist auch nicht zu erwarten, wenn die Solarzelle beschädigt ist.

### 3.3 Probe mit dünnerer P3HT/PCBM Schicht

Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve bei dünnerer P3HT/PCBM Schicht sind in Abbildung 4 zu sehen.

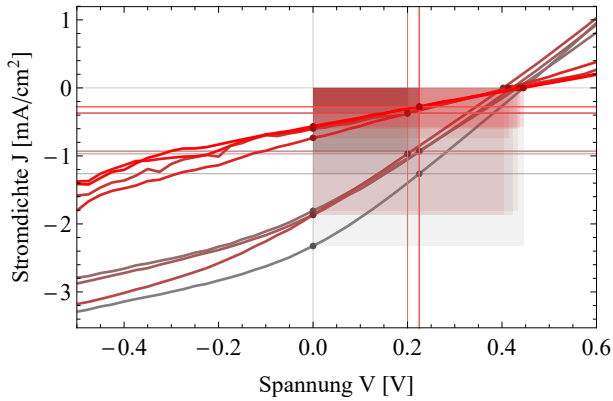


Abbildung 4: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 2. Die Dicke der P3HT/PCBM Schicht wurde durch eine höhere Drehzahl beim Spin Coating verringert.

Da die einzelnen Messungen nacheinander durchgeführt wurden, ist es beachtenswert, die die Kurven nicht beieinander liegen. Dies lässt zwei Schlüsse zu. Entweder variieren die Zellen in ihrer Qualität oder es gab eine zeitlich bedingte Degradierung. Dies wird später ausführlicher diskutiert. Die Werte für diese Probe sind hier zu sehen:

$j_{SC}$	$-1.98843 \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{MPP}$	$2.21875 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-1.09025 \text{ V}$
$V_{OC}$	$4.26405 \cdot 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$2.85311 \cdot 10^1 \%$
$\eta_{PCE}$	$5.92463 \cdot 10^{-3} \%$

### 3.4 Probe ohne Heizung der P3HT/PCBM Schicht

Da die Bildung einer Bulk-Heterostruktur wichtig ist für den Ladungstransport, ist das Heizen der P3HT/PCBM Schicht, da sich diese erst so bildet. Die Verlauf bei einer ungeheizten P3HT/PCBM Schicht ist in Abbildung 5 zu sehen.

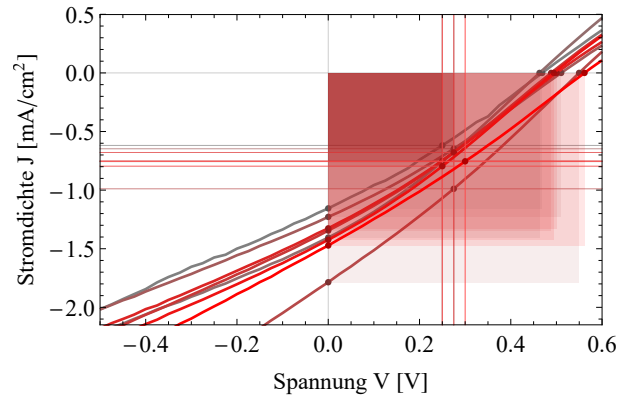


Abbildung 5: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 3. Die Heizung der P3HT/PCBM Schicht wurde weggelassen, um den Effekt der Bulk-Heterostruktur zu untersuchen.

Auch hier kann man wieder eine mögliche Degradierung beobachten. Die dazugehörigen Werte sind hier zu sehen:

$j_{SC}$	$-1.39277 \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{MPP}$	$2.65625 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-7.48839 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$V_{OC}$	$5.03537 \cdot 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$2.82575 \cdot 10^1 \%$
$\eta_{PCE}$	$8.06714 \cdot 10^{-3} \%$

### 3.5 Probe mit flüssiger Topelektrode

Bei den flüssigen Topelektroden sind nur zwei Messungen wirklich auswertbar, auch wenn sie nicht den Verlauf eines Halbleiters zeigen. Diese sind in Abbildung 6 zu sehen.

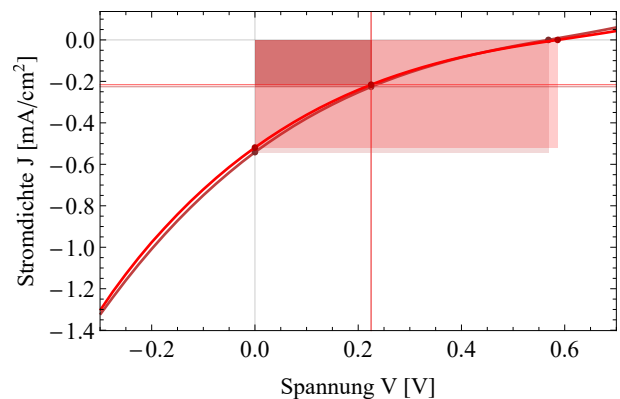


Abbildung 6: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 1. Statt aufgedampfter Aluminiemelektroden, wurde eine flüssige Elektrode verwendet.

Von den schlechten Messungen wurde nur eine aufgenommen. Diese ist in Abbildung 7 zu sehen. Dies zeigt bis  $2 \cdot 10^{-1}$  V einen linearen Zusammenhang, was man auch erwarten würde, wenn man eine Spannung anlegt und linear erhöht.

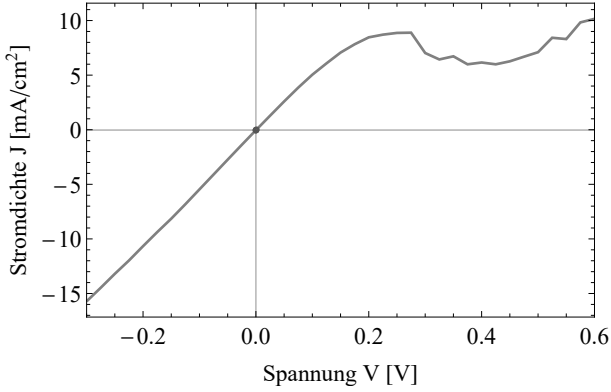


Abbildung 7: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 1 bei einer Zelle, bei der man einen Kurzschluss beobachten konnte.

Die Werte für die zwei guten Messungen sind hier zu sehen:

$j_{SC}$	$-5.30191 \cdot 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{MPP}$	$2.25 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-2.21023 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$V_{OC}$	$5.77392 \cdot 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$1.62487 \cdot 10^1 \%$
$\eta_{PCE}$	$2.01439 \cdot 10^{-3} \%$

Der Wert von  $\eta_{PCE} = 2.01439 \cdot 10^{-3} \%$  ist im Vergleich schlechter als die anderen. Dies könnte zum einen an der flüssigen Topelektrode liegen oder daran, dass die PEDOT:PSS Schicht trotz mehrfacher Versuche nicht gleichmäßig geworden ist.

### 3.6 Probe ohne PEDOT:PSS Schicht

Der Verlauf für die Probe ohne PEDOT:PSS sind in Abbildung 8 zu sehen.

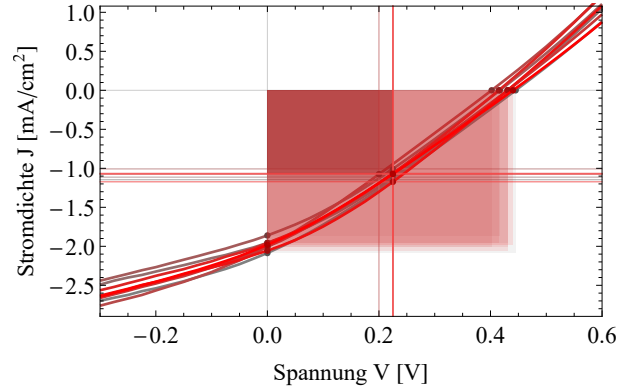


Abbildung 8: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 5. Bei der Herstellung wurde die PEDOT:PSS Schicht weggelassen.

Die dazu passenden Werte sind folgende:

$j_{SC}$	$-2.87373 \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{MPP}$	$1.25 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-1.62595 \text{ V}$
$V_{OC}$	$2.28701 \cdot 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$3.04793 \cdot 10^1 \%$
$\eta_{PCE}$	$8.50145 \cdot 10^{-3} \%$

Der Wirkungsgrad dieser Probe ist größer als der Probe mit der schlechten PEDOT:PSS Schicht. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine schlechte PEDOT:PSS Schicht schlechter für den Wirkungsgrad ist als keine PEDOT:PSS Schicht.

### 3.7 Änderung der Lichtintensität

Um den Einfluss der Lichtintensität zu untersuchen, wurde die beste Zelle der Probe ohne PEDOT:PSS Schicht ausgemessen. Dafür wurden verschiedene Graufilter genutzt. Der Verlauf der Kurven ist in Abbildung 9 zu sehen.

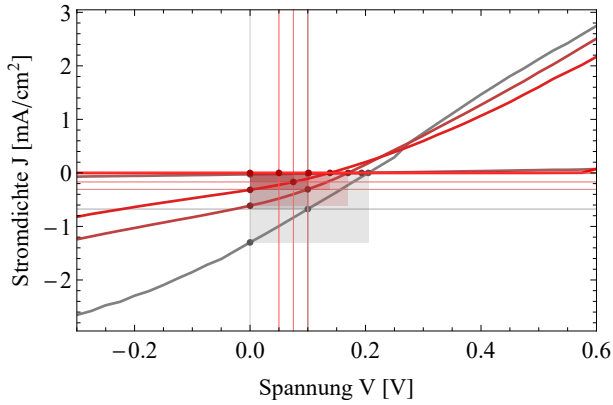


Abbildung 9: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 5 bei verschiedenen Intensitäten.

Für eine bessere Übersicht wurde der Wirkungsgrad in Abhängigkeit zur normierten Lichtleistung geplottet. Dieser Plot ist in Abbildung 10 zu sehen. Der Wirkungsgrad wurde in einer logarithmischen Skala eingetragen.

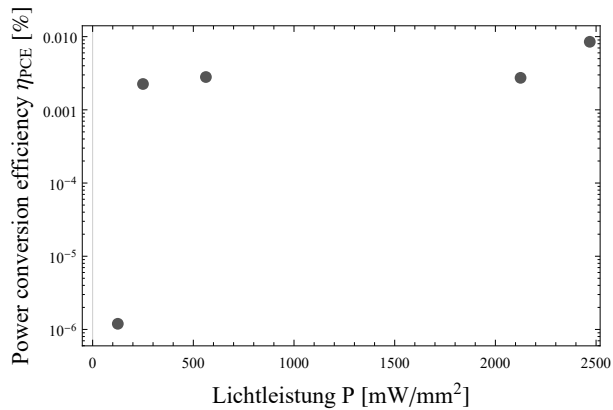


Abbildung 10: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 5 bei verschiedenen Intensitäten.

Wie zu erwarten nimmt der Wirkungsgrad mit kleinerer Lichtleistung ab. Jedoch nimmt der Wirkungsgrad unter einer Lichtleistung von  $200 \text{ mW mm}^{-2}$  über mehrere Zehnerpotenzen schlagartig ab. Das heißt, dass organische Solarzellen aber einer Lichtleistung von  $200 \text{ mW mm}^{-2}$  sinnvoll einzusetzen sind.

### 3.8 Wiederholte Probenmessung

Da eine Degradierung der Solarzellen untersucht werden muss, wurde die Probe mit dünnerer P3HT/PCBM Schicht nochmals ausgemessen. Diese Kurven sind ins Abbildung 11 zu sehen.

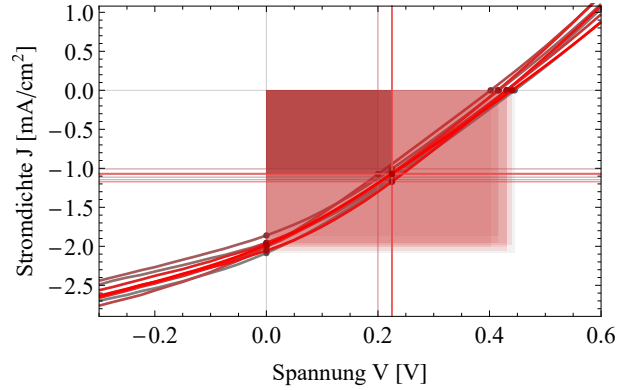


Abbildung 11: Stromdichte-Spannungskurven von Probe 2 nach Abschluss aller anderen Messungen.

Es fällt auf, dass die Kurven diesmal sehr nah beieinander liegen. Dies ist ganz anders als der vorherigen Messung der Probe. Damit sieht man eindeutig eine Degradierung der Zellen. Die Werte für diese Messung sind hier zu sehen:

$j_{SC}$	$-1.98843 \text{ mA cm}^{-2}$
$V_{MPP}$	$2.21875 \cdot 10^{-1} \text{ V}$
$j_{MPP}$	$-1.09025 \text{ V}$
$V_{OC}$	$4.26405 \cdot 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$
$FF$	$2.85311 \cdot 10^1 \%$
$\eta_{PCE}$	$9.80036 \cdot 10^{-3} \%$

Vergleicht man den Wirkungsgrad  $\eta_1 = 5.92463 \cdot 10^{-3} \%$  mit  $\eta_2 = 9.80036 \cdot 10^{-3} \%$ , sieht man, dass der Wirkungsgrad bei der späteren Messung besser war. Dies ist auch ersichtlich, wenn man Abbildung 11 mit Abbildung 4 vergleicht. Es lässt sich also nicht sagen, dass die Probe mit der Zeit degradiert ist. Da bei der ersten Messung nur ein Teil der Zellen einen guten Kurvenverlauf zeigen und bei der späteren Messung die Kurven besser beieinander liegen, kann man vermuten, dass es einen groben Messfehler gab. Somit lässt sich leider keine Aussage über eine mögliche Degradierung treffen.

## 4 Diskussion

Für einen besseren Überblick sind hier nochmal alle Wirkungsgrade für jede Probe aufgeführt:

Art der Probe	$\eta_{\text{PCE}}$
anorganische Referenzzelle	47.962 %
organische Referenzzelle	$6.250\,03 \cdot 10^{-6}$ %
flüssige Topelektrode	$2.014\,39 \cdot 10^{-3}$ %
dünnere P3HT/PCBM Schicht	$5.924\,63 \cdot 10^{-3}$ %
ohne Heizung P3HT/PCBM Schicht	$8.067\,14 \cdot 10^{-3}$ %
ohne PEDOT:PSS Schicht	$8.501\,45 \cdot 10^{-3}$ %
wiederholte Messung	$9.800\,36 \cdot 10^{-3}$ %

Wie zu erwarten ist der Wirkungsgrad viel größer, als der der organischen Zellen. Deren Wirkungsgrad befindet sich im Bereich von  $10^{-3}$  %. Dies ist jedoch so klein, als dass man den Gewonnenen Strom sinnvoll nutzen könnte. Aus den gewonnenen Ergebnissen lässt sich aber schließen, dass die PEDOT:PSS Schicht zur Verbesserung des Wirkungsgrades beiträgt. Zudem verschlechtert die fehlende Heizung der P3HT/PCBM Schicht den Wirkungsgrad. Dies war zu erwarten, da das Heizen der Bulk-Heterostruktur fördert. Durch die wiederholte Messung der Probe mit dünnerer P3HT/PCBM Schicht, lässt sich auch sagen, dass eine dünnere Schicht zu einem besseren Wirkungsgrad beiträgt. Um jedoch eine Grenze zu bestimmen, aber der eine dünnere Schicht den Wirkungsgrad wieder verschlechtert, wären erneute Messungen mit verschiedenen Schichtdicken notwendig. Es wird jedoch eine Dicke geben, aber der der Wirkungsgrad wieder schlechter wird. Leider ist die Messung der organischen

Referenzzelle zu schlecht, als dass man sie zum Vergleich der verschiedenen Parameter nutzen könnte.

Die flüssige Topelektrode als Parameter der Zelle sollte man vernachlässigen. Die Handhabung des Materials ist sehr schwierig und für den kommerziellen Gebrauch nicht zu empfehlen. Auch die entstandenen Messungen sind so schlecht, dass man immer die aufgedampfte Aluminiumelektrode verwenden sollte. Deren Gebrauch ist deutlich einfacher.

Bei der Herstellung der Zellen gab es zwei Substrate auf denen die PEDOT:PSS Schicht nicht gleichmäßig verteilt wurde. Die Substrate wurden zwar gründlich gereinigt, auch jedes mal nachdem eine schlechte PEDOT:PSS Schicht aufgetragen wurde, jedoch gab es immer wieder Ungleichmäßigkeiten. Auch waren die Proben sehr empfindlich. Durch die geringen Schichtdicken war es sehr einfach die Schichten zu zerstören. Für den kommerziellen Gebrauch sollten die organischen Solarzellen deutlich haltbarer sein.

## 5 Referenzen

1. Supramolekulare Systeme (SMS), *FPR – ORGANIC SOLAR CELL*, Okt. 2014
2. Wolfgang Brütting & Walter Rieß, *Grundlagen der organischen Halbleiter*, Wiley-VCH, Phys. Journal Nr. 5, 2008
3. Christoph J. Brabec, Gilles Dennler & Markus C. Scharber, *Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*, Wiley-VCH, Adv. Mater. 2009, 21, 1323–1338
4. Clare Dyer-Smith & Jenny Nelson, *Organic Solar Cells*, Elsevier, Practical Handbook of Photovoltaics., 2012