

Organische Photovoltaik

Egon Reinold, Peter Bäuerle

**Dr. Egon Reinold, Prof. Dr. Peter Bäuerle,
Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien,
Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, D-89081 Ulm
Tel.: +49 (0)731 50-22850, Fax: +49 (0)731 50-22840**

E-Mail: egon.reinold@uni-ulm.de, peter.baeuerle@uni-ulm.de

Link: <http://www.uni-ulm.de/nawi/nawi-oc2.html>

Trotz zahlreicher Bemühungen zur Einsparung und rationellen Energieverwendung steigt der weltweite Energiebedarf von Jahr zu Jahr. Die Ressourcen an fossilen Brennstoffen (Kohle, Erdöl, Erdgas) und das natürliche Vorkommen von Erzen für die Gewinnung nuklearer Brennstoffe sind begrenzt. Diese Tatsache sowie auch das Bestreben zur Einführung umweltschonender Verfahren und Technologie zwingt dazu, erneuerbare Energiequellen in zunehmendem Maße zu nutzen. Dies betrifft insbesondere die Nutzung der riesigen und für menschliche Zeitplanung unerschöpflichen Energie der Sonneneinstrahlung. In Form von Licht und Wärme steht uns diese Energie direkt, in Form von Wind, Wasserkraft und Biomasse indirekt zur Verfügung. Mit Hilfe der Photovoltaik lässt sich Sonnenenergie ohne thermische oder mechanische Umwege in elektrische Energie überführen. Solarzellen liefern elektrischen Strom, der in vielfältiger Weise genutzt, umgewandelt oder gespeichert werden kann. Elektrizität wird gegenwärtig hauptsächlich aus mechanischer Energie generiert, der Anteil an elektrischer Energie aus Photovoltaikanlagen ist noch gering. Dies liegt in erster Linie daran, dass die heutzutage erhältlichen und verwendeten Solarzellen in der Herstellung noch sehr aufwändig und teuer sind.

Organische Materialien für Solarzellen

Solarzellen werden gegenwärtig überwiegend aus anorganischen Materialien, insbesondere aus teuren Halbleitermaterialien auf Silizium-Basis hergestellt. Neben der Weiterentwicklung anorganischer Solarzellen bietet die Entwicklung preiswerter organischer Solarzellen eine Möglichkeit, die Kosten für Strom aus Photovoltaikanlagen zu senken. Organische Solarzellen bestehen im Wesentlichen aus Werkstoffen der organischen Chemie, das heißt aus synthetisch hergestellten Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die zudem sehr häufig auch Heteroatome wie Schwefel oder Stickstoff enthalten. Die Entwicklung und Erforschung elektrisch leitfähiger organischer Materialien ist gegenwärtig ein viel beachtetes und interdisziplinäres Arbeitsgebiet für Chemiker und Physiker. Analog zu anorganischen Halbleitermaterialien lassen sich mit organischen Halbleitern nicht nur Solarzellen, sondern auch elektronische Bauelemente wie beispielsweise Transistoren herstellen. In Umkehrung der Photovoltaik, der Umwandlung von Licht in elektrischen Strom, lässt sich elektrische Energie mittels LED-Technologie (Licht emittierende Dioden) direkt in Licht umwandeln. LEDs können bei sehr niedriger Spannung betrieben werden und arbeiten mit hohem Wirkungsgrad. Gegenüber den üblichen Beleuchtungen lässt sich mit der effektiven LED-Technologie viel Energie sparen.

Organische Halbleitermaterialien gehorchen einem einheitlichen Bauprinzip und bestehen aus Molekülen mit ausgedehntem konjugierten π -Elektronensystem. Sie können einerseits oxidiert, andererseits auch reduziert werden. Elektronenentzug (Oxidation) aus Donormaterialien erfolgt aus dem energetisch höchsten mit Elektronen besetzten Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und führt zur Bildung eines „Elektronenlochs“, das innerhalb des delokalisierten Elektronensystems im Molekül wandern kann. Man spricht hierbei von einem p-Leiter, wobei „p“ für den Transport positiver Ladungsträger steht. Bei Akzeptormaterialien erfolgt die Aufnahme eines Elektrons (Reduktion) in das energetisch tiefste unbesetzte Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). In Analogie zum Elektronenloch ist auch das Elektron als negativer Ladungsträger innerhalb des delokalisierten Elektronensystems im Molekül relativ frei beweglich. Diese Eigenschaft charakterisiert einen n-Leiter.

Organische Halbleitermaterialien im Vergleich zu anorganischen Halbleitern

In anorganischen Halbleitermaterialien wie Silizium als Element der vierten Hauptgruppe werden zur Dotierung die im Periodensystem benachbarten Elemente der dritten und fünften Hauptgruppe in sehr geringer Menge zugesetzt. In reinem Silizium sind die Atome analog einer Diamantstruktur dreidimensional verknüpft. Im Kristallverbund ist jedes Siliziumatom tetraederförmig von vier Nachbaratomen umgeben (sp^3 -Hybridisierung). Der kovalente Einbau von Fremdatomen in das Si-Gitter führt zwangsläufig zu Fehlstellen. So bewirkt beispielsweise Dotierung mit Bor einen Elektronenmangel unter Ausbildung von Elektronenlöchern, man erhält p-leitendes Silizium. Dotierung mit Phosphor hingegen ergibt einen Überschuss negativer Ladungsträger und somit einen n-Leiter. Durch die kovalent verknüpfte dreidimensionale Kristallstruktur sind die positiven beziehungsweise negativen Ladungsträger in dotiertem Silizium in allen drei Raumrichtungen beweglich. Im Gegensatz hierzu können sich in organischen Halbleitermaterialien die Ladungsträger nur in Richtung des delokalisierten π -Elektronensystems innerhalb eines Moleküls frei bewegen. Ladungstransport von Molekül zu Molekül ist nur durch Hüpfen der Ladungsträger möglich. Diese so genannten „Hopping-Prozesse“ sind bislang wenig verstanden und Gegenstand aktueller Forschung. Es steht jedoch fest, dass die relative räumliche Anordnung der Moleküle zueinander beim Übergang der Ladungsträger von Molekül zu Molekül eine entscheidende Rolle spielt. Hohe Mobilität der Ladungsträger erfordert definierte Ordnung im Molekülverbund. Kann aufgrund zwischenmolekularer Kräfte eine geeignete räumliche Anordnung der Moleküle erzwungen werden, so ist die Mobilität der Ladungsträger deutlich höher als im amorphen Festkörper. Demnach kann die Mobilität der Ladungsträger bei vergleichsweise kleinen Molekülen in Festkörpern hoher Kristallinität weitaus größer sein als bei Makromolekülen, bei denen zwar der Ladungstransport innerhalb der Molekülkette über relativ weite Strecken erfolgen kann, der Ladungstransport von Molekül zu Molekül jedoch zum Hemmschuh wird.

Organische Feststoff-Solarzellen

Die Umwandlung von solarer Strahlungsenergie in elektrische Energie findet in organischen Feststoff-Solarzellen an der Grenzfläche von Donor- und Akzeptormaterial statt. Organische

Feststoff-Solarzellen werden deshalb in der internationalen Fachsprache als „Heterojunction Solar Cells“ bezeichnet. Man unterscheidet „Small Molecule Solar Cells“, abgekürzt SMSCs, bei denen relativ kleine Moleküle zum Einsatz kommen, und Solarzellen mit Molekülen großer Masse, meist makromolekulare Materialien. Zur Herstellung von SMSCs werden die niedermolekularen Verbindungen in der Regel durch Hochvakuum-Sublimation in dünnen Schichten auf den Träger aufgebracht. Beim Einsatz makromolekularer Materialien ist dieses Verfahren aufgrund der geringen Flüchtigkeit generell nicht möglich und die Makromoleküle werden in Lösung auf dem Substrat abgeschieden. Hierbei wird häufig das Spin-Coating-Verfahren eingesetzt, bei dem die Lösung auf ein rotierendes Substrat getropft wird. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man eine sehr gleichmäßig beschichtete Oberfläche. Weiterhin kommen auch verschiedene Druckverfahren zum Einsatz, die sowohl strukturierte als auch großflächige Materialabscheidung erlauben.

In SMSCs wird heute als Akzeptormaterial meist das „Fußballmolekül“ Fulleren C_{60} verwendet, das sich problemlos und zersetzungsfrei sublimieren lässt. Gelegentlich kamen auch Perylenderivate wie PTCBI zum Einsatz (Strukturformeln siehe Abb. 1). Häufig verwendete Donormaterialien sind Phthalocyanine, metallfrei oder als Metallkomplex (z.B. mit Kupfer oder Zink). Seit dem Jahr 2006 werden auch Oligothiophene als Donoren verwendet. In Abb. 1 ist die Valenzstruktur eines typischen Vertreters dieser Substanzklasse aufgeführt, DCV-5T, ein pentameres Oligothiophen mit terminalen Dicyanovinylgruppen. Abb. 2 zeigt ein DCV-Oligothiophen in Form dunkelviolett gefärbter Kristallnadelchen, die sich bei der sublimativen Aufreinigung in einem Glasrohr abscheiden. Intensive Färbung aufgrund des delokalisierten π -Elektronensystems ist eine typische und essentiell wichtige Eigenschaft der verwendeten organischen Halbleitermaterialien. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ liegen sehr hoch, im Falle von DCV-5T beispielsweise bei $53000 \text{ L Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im Absorptionsmaximum der Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}$ (Absorptionsspektrum siehe Abb. 3). Hohe ϵ -Werte erlauben den Bau von Solarzellen, bei denen die für die Photovoltaik-Funktion wichtigen Materialien im „intrinsischen Bereich“ in sehr dünner Schicht aufgebracht werden können. Silizium-Solarzellen erfordern hingegen viel dickere Schichten, der Materialbedarf ist im Falle organischer Solarzellen wesentlich geringer. Intensive Lichtabsorption ist essentiell für effektiv arbeitende Solarzellen, denn nur die Strahlungsenergie, die im Halbleitermaterial absorbiert wird, kann letztendlich in elektrische Energie umgewandelt werden. Dies soll im folgenden Abschnitt erläutert werden.

Abbildung 1: Strukturformeln kleiner sublimierbarer Moleküle für die Anwendung in Organischen Solarzellen (A = Akzeptor, D = Donor)

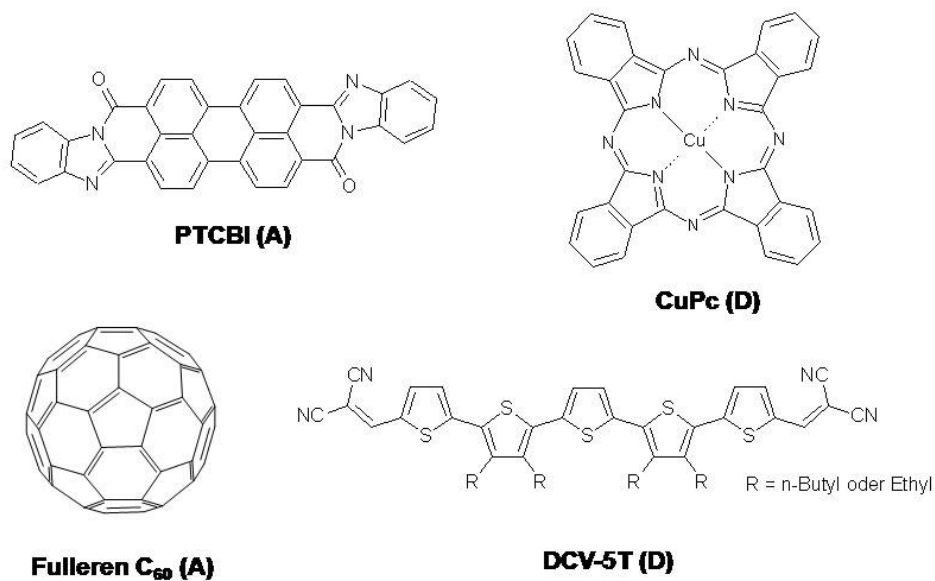


Abb. 1: Strukturformeln kleiner sublimierbarer Moleküle für die Anwendung in Organischen Solarzellen (A = Akzeptor, D = Donor).



Abb. 2: Durch Sublimation gereinigtes Donormaterial hoher Kristallinität (DCV-Oligothiophen, Universität Ulm).

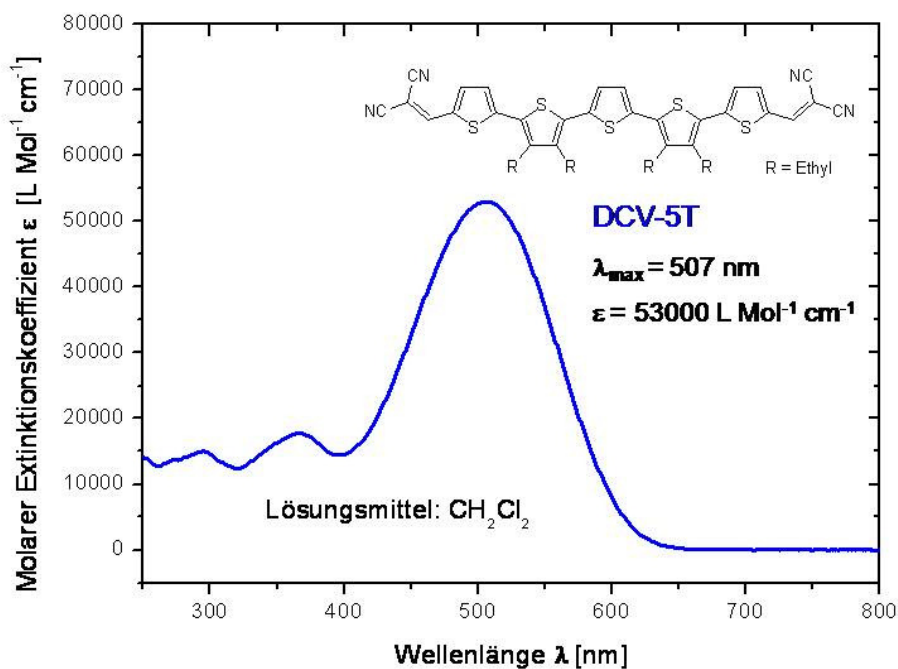


Abb. 3: Absorptionsspektrum eines DCV-Oligothiophens (DCV-5T).

Aufbau und Funktionsprinzip einer organischen Feststoff-Solarzelle

Aufbau und Funktionsprinzip einer Feststoff-Solarzelle wird in Abb. 4 am Beispiel einer SMSC in p-i-n Technologie veranschaulicht. Der photovoltaisch aktive intrinsische Bereich aus Donor- und Akzeptormaterial wird hierbei eingebettet in zwei Schichten aus p-dotiertem beziehungsweise n-dotiertem Organik-Halbleitermaterial. Diese Schichten weisen gute Leitfähigkeit auf und dienen dem Transport der im intrinsischen Bereich getrennten Ladungsträger zu Anode und Kathode. Die Anode ist transparent, so dass einfallendes Sonnenlicht bis zur intrinsischen Schicht gelangen kann. Zur Herstellung transparenter Elektroden wird häufig Indium-Zinn-Oxid (Indium-Tin-Oxide, ITO) verwendet, das in dünner Schicht auf einem Trägermaterial aufgebracht wird. Als Träger kann eine Glasplatte verwendet werden, aber auch flexible Folien aus Kunststoff, beispielsweise Polycarbonat. Die Kathode besteht aus einer aufgedampften Metallschicht, beispielsweise Aluminium. Im intrinsischen Bereich wird an der Grenzfläche von Donor und Akzeptor die Strahlungsenergie des Lichts in elektrische Energie umgewandelt. Im einfachsten Fall besteht der intrinsische

Bereich einer SMSC aus dünnen Schichten von Donor und Akzeptor, die nacheinander aufsublimiert werden. Durch zeitgleiche Sublimation beider Materialien lassen sich auch so genannte „Bulk Heterojunction Solar Cells, BHJSCs“ herstellen, bei denen sich Donor und Akzeptor in idealer Weise so anordnen, dass eine vergleichsweise große D/A-Grenzfläche realisiert wird. BHJSCs entstehen auch, wenn die Materialien aus Lösung auf das Substrat aufgebracht werden. Die D/A-Mikroseparation unter Ausbildung großer D/A-Grenzflächen ist für die Herstellung leistungsfähiger Solarzellen von entscheidender Bedeutung.

Trifft nun Licht auf den intrinsischen Bereich einer organischen Solarzelle, so werden in den Donormolekülen Elektronen aus dem Grundzustand (HOMO) in einen energetisch höher liegenden Zustand (LUMO) angeregt. Dieser energetisch angeregte Zustand wird als „Exciton“ bezeichnet. Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen (z.B. Siliziumzellen), bei denen eine unmittelbare Anregung der Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband erfolgt, ist das Elektron im Exciton noch an das Molekül gebunden. Erst in Wechselwirkung mit einem Akzeptormolekül kann das Elektron übertragen werden. Damit diese Elektronenübertragung (Redox-Reaktion) möglich wird, muss das energetische Potential des LUMOs im Akzeptor tiefer liegen als das LUMO-Potential des Donors. Im Molekülverbund können Excitonen nicht über weite Strecken diffundieren. Die Grenzfläche zum Akzeptor sollte sich also möglichst in unmittelbarer Nähe befinden. Nach erfolgter Ladungstrennung werden Elektronen und Elektronenlöcher zu Kathode bzw. Anode transportiert. Bei geöffnetem Stromkreis (open circuit) wird die Klemmspannung zwischen den beiden Polen mit dem Kürzel V_{oc} bezeichnet. Bei Verwendung von C_{60} als Akzeptor kann mit Phthalocyaninen ein V_{oc} von maximal 0,6 V, mit DCV-Oligothiophenen ein V_{oc} von ca. 1,0 V realisiert werden.

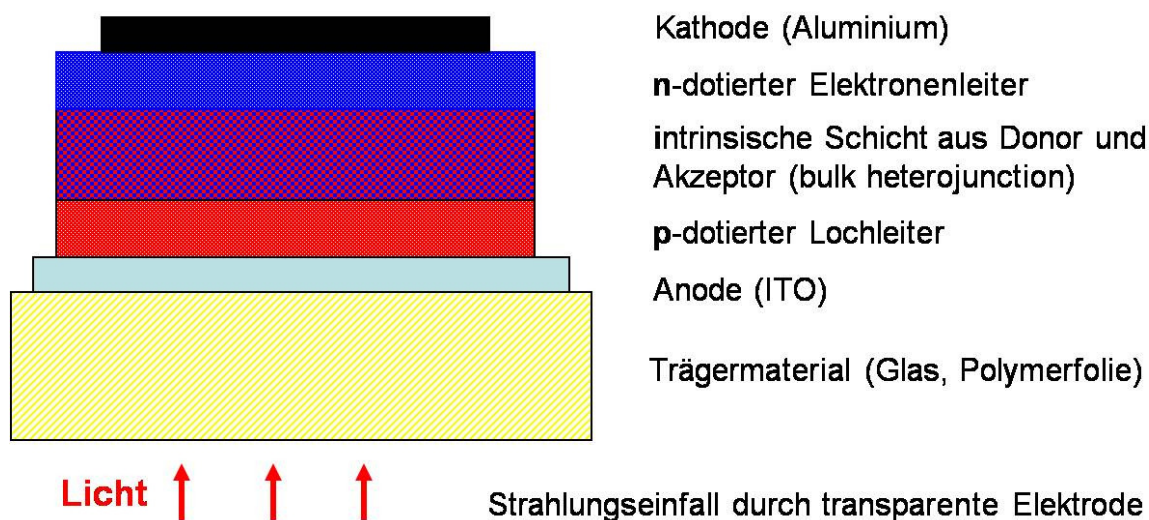


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer Feststoff Solarzelle (p-i-n Technologie)

Derzeitiger Stand, weitere Optimierung

Organische Feststoff-Solarzellen erreichen nach heutigem Stand für die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie einen Wirkungsgrad von knapp 8 %. Bei handelsüblichen anorganischen Solarzellen liegt der Wirkungsgrad gut doppelt so hoch, Spitzentechnologie erreicht das Dreifache. Dennoch stehen organische Solarzellen kurz vor der Markteinführung. Ein wesentlicher Aspekt ist, dass große Flächen vergleichsweise preisgünstig mit organischer Photovoltaik beschichtet werden können. Intrinsische Schichten sind in der Regel nicht dicker als 100 nm. Der Materialbedarf hierfür ist äußerst gering. Bei organischen Solarzellen handelt es sich um eine vergleichsweise junge Technologie, die noch voll in der Phase der Grundlagenforschung und Entwicklung steckt. Mit weiteren signifikanten Fortschritten hinsichtlich Wirkungsgrad und Energieeffizienz ist zu rechnen.

Die Optimierung organischer Solarzellen erfordert vielfältige Zusammenarbeit aus unterschiedlichen Fachbereichen, insbesondere aus Chemie und Physik. Neue organische Halbleitermaterialien müssen entwickelt werden, deren HOMO- und LUMO-Energien noch besser aufeinander abgestimmt sind. Die Materialien sollten über einen möglichst breiten Wellenlängenbereich absorbieren, insbesondere muss auch der Energieanteil im nahen Infrarot genutzt werden, den uns die Sonne reichlich zur Verfügung stellt. Elementarprozesse in Zusammenhang mit der Bildung von Excitonen, Excitonendiffusion, Ladungstrennung und Ladungstransport müssen weiter erforscht und besser verstanden werden, um nennenswerte

Fortschritte zu erzielen. Von entscheidender Bedeutung ist auch die Langzeitstabilität der Solarzellen. Organische Halbleitermaterialien sind häufig gegen Sauerstoff, teilweise auch gegen Feuchtigkeit empfindlich. Die Solarzellen müssen demzufolge in der Regel verkapselt und gut gegen Umwelteinflüsse geschützt werden. Der Schichtaufbau organischer Solarzellen kann prinzipiell auf verschiedensten Trägermaterialien, insbesondere auch auf flexiblen Trägern aufgebracht werden (siehe Abb. 5). Somit können durch organische Photovoltaik Einsatzgebiete erschlossen werden, die der Silizium-Technologie verschlossen bleiben.

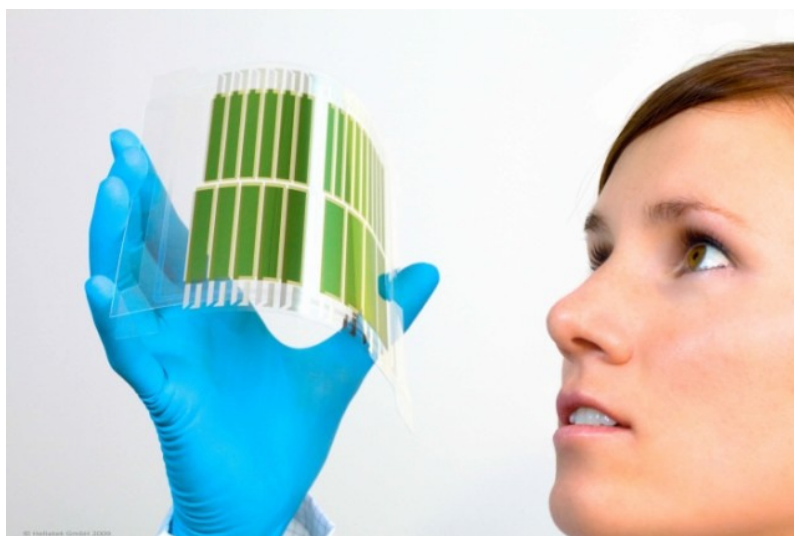


Abb. 5: Demonstrator-Solarzelle auf flexiblem Trägermaterial
(© Heliatek GmbH, Dresden)

Weitere Entwicklungen auf dem Gebiet organischer Photovoltaik

Um die Strahlungsenergie möglichst effizient und über einen breiten Wellenlängenbereich nutzen zu können, sind Tandemzellen in Entwicklung, bei denen die Schichten von mindestens zwei Elementarzellen aufeinander abgeschieden werden. So können verschiedenartige und sich ergänzende D/A-Halbleiterpaare in einer Zelle zum Einsatz kommen.

Neben den organischen Feststoff-Solarzellen hat sich eine weitere Photovoltaik-Technologie etabliert, die ebenfalls Lichtabsorption durch organische Moleküle nutzt. Es handelt sich hierbei um Photosensibilisierungszellen, im internationalen Sprachgebrauch „Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs“ genannt. Anorganische Nanopartikel, meist Titandioxid, übernehmen die

Rolle des Elektronenakzeptors. Organische Farbstoffmoleküle sind an der Oberfläche der Nanopartikel verankert. Nach energetischer Anregung der Elektronen werden diese vom Farbstoff auf den anorganischen Partner übertragen. Das LUMO des als Photosensibilisator verwendeten Farbstoffs muss energetisch höher liegen als das Leitungsband des Titandioxids, damit dieser Elektronentransfer erfolgen kann. Im Vergleich zu organischen Feststoff-Solarzellen erreichen DSSCs nach derzeitigem Stand höhere Wirkungsgrade von mehr als 11 %. Hierfür muss jedoch ein flüssiger Elektrolyt mit dem Redoxpaar Iodid/Iod für den Ladungstransport innerhalb der Zelle eingesetzt werden, wodurch zahlreiche technologische Probleme bei der angestrebten großflächigen Verwendung entstehen. Wird ein fester Elektrolyt benutzt, so sind die Ladungsträger nicht mehr ausreichend beweglich, was zu einer deutlichen Abnahme des Wirkungsgrads auf Werte von 5 % und kleiner führt.

Zusammenfassung und Ausblick

Zur Darstellung elektronischer Bauteile wie Transistoren, LEDs oder Solarzellen nehmen organische Halbleitermaterialien eine Schlüsselposition ein und werden die Realisierung vielfältiger Zukunftstechnologien ermöglichen. Im Bereich der Photovoltaik ist intensive Lichtabsorption essentiell für effektiv arbeitende Solarzellen. Das für organische Halbleiter typischerweise hohe Lichtabsorptionsvermögen erlaubt es, Solarzellen mit sehr dünnen intrinsischen Schichten zu realisieren. Der Materialverbrauch hierbei ist minimal und kein wesentlicher Kostenfaktor. Die Schichten können großflächig und auf verschiedensten Trägermaterialien aufgebracht werden, auch auf flexiblen Substraten. An die Beschichtung von Polymerfolien, Autos, Gebäudefassaden und ähnliches ist zu denken. Organische Photovoltaik ist eine vergleichsweise junge Technologie mit weiterhin hohem Bedarf an Grundlagenforschung. Neue, noch besser aufeinander abgestimmte Halbleitermaterialien müssen gefunden, optimiert und zum Einsatz gebracht werden. Der Wirkungsgrad und die Langzeitstabilität von organischen Solarzellen muss weiter verbessert werden. Dennoch steht die organische Photovoltaik kurz vor der Markteinführung, erste Anwendungen sind bereits kommerzialisiert. Das Arbeitsgebiet „Organische Photovoltaik“ ist längst über das Stadium universitärer Forschung und Entwicklung hinaus gewachsen und hat sich bereits in Firmen wie beispielsweise Heliatek (Dresden, Deutschland), Konarka Technologies (Lowell, USA und Nürnberg, Deutschland), Solarmer (El Monte, USA) und G 24 Innovations (Cardiff, Großbritannien) etabliert.

Literatur:

- [1] Übersichtsartikel „*Recent Advances in Organic Solar Cells*“:
T. Kietzke, *Advances in Optoelectronics* **2007**, 40285.
- [2] Übersichtsartikel „*Small-molecule solar cells – status and perspectives*“:
M. Riede, T. Müller, W. Tress, R. Schüppel, K. Leo, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424001.



Prof. Dr. Peter Bäuerle



Dr. Egon Reinold



ulm university universität
uulm