

# Abstract

In this dissertation, bulk heterojunction (BHJ) organic solar cells based on merocyanine (MC) colorants in combination with [6.6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) were investigated with an emphasis on understanding the physics at the interfaces of the layers of the organic solar cell. In this context, the influence of the atmosphere during cell fabrication on the performance of the solar cells was systematically studied. In order to evaluate the potential of this solar cell type for industrial mass production, solar cells were fabricated by gravure printing.

## Cell physics and the influence of the atmosphere during the production process

By fabricating single organic layers of merocyanine solar cells in nitrogen atmosphere and in ambient air, it was found that the efficiency of these solar cells increases if the production of the absorber layer takes place in ambient air. To further explore the role of water and oxygen in this process, the atmosphere during solar cell production (gas composition and relative humidity) was varied. The ideal processing conditions were determined to be 40% to 50% relative humidity in ambient air, as both water and oxygen have a positive effect on the initial solar cell performance. This improvement in solar cell performance is most likely a result of a shift in the energy levels of the absorber layer and the metal cathode after contact.

However, it was shown that humidity in ambient air is also responsible for the degradation of merocyanine solar cells after long exposure times (hours). The degradation can be significantly reduced by encapsulating the solar cells in dry nitrogen. The fact that only the encapsulation must take place in nitrogen, while the production of the solar cell can be carried out under ambient air, would result in a substantial cost advantage compared to solar cells that must be fabricated under vacuum or nitrogen.

Aside from atmospheric effects, the influence of the anode on the performance of merocyanine solar cells was also investigated. Therefore, the work function of the anode ( $\Phi_{\text{PEDOT}}$ ) was decreased with the help of a uv/ozone treatment. From solar cell performance measurements, it was concluded that the open circuit voltage ( $V_{\text{OC}}$ ) and the short circuit current ( $J_{\text{SC}}$ ) of merocyanine solar cells correlate with  $\Phi_{\text{PEDOT}}$ . For merocyanine solar cells, an increase in these solar cell

parameters is possible by lowering  $\Phi_{\text{PEDOT}}$ . To further investigate the reason for this increase, the influence of the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level of the MC dye was analyzed. This was achieved by measuring the cell parameters of six merocyanine solar cells with different merocyanine HOMO energy levels, and in each case, with different anode work functions. The results show that the energetic position of the HOMO of the merocyanine dye does not play an important role in this context. Instead, the lowering of  $\Phi_{\text{PEDOT}}$  results in a reduction of the recombination currents, which in turn leads to an increase in  $V_{\text{OC}}$ .

As a result of the investigations described above, the performance of the merocyanine solar cells could be significantly improved by adjusting the work function of the anode. Consequently, in combination with ambient air treatment of the absorber layer, the power conversion efficiency of a merocyanine solar cell could be increased by 56%.

### Evaluation of printing technology

In this dissertation, single organic layers were fabricated by gravure printing and integrated into merocyanine solar cells. By adjusting the rheology and the surface tension of a commercially available PEDOT:PSS ink, the PEDOT:PSS layer could be printed with the required film quality and successfully integrated into a merocyanine solar cell. Furthermore, it was demonstrated that the results obtained with laboratory processes can be transferred to the industrial production technique gravure printing.

In contrast to this, printing of the absorber ink resulted in layers that were thinner than required. In terms of function and film quality, the printed films were comparable to spin coated absorber layers. As a result of the lower film thickness, the performance of the solar cells with printed absorber layers is reduced compared to solar cells with ideal absorber thickness.

In a further experiment, a thin n-type amorphous titanium oxide ( $\text{TiO}_x$ ) layer was printed on top of the absorber layer without affecting the performance of the solar cells. This successful printing experiment on top of the 55 nm thin absorber layer clearly demonstrates that fabrication of a multi-layer organic device is possible with the help of the gravure printing technique.

To conclude, the experiments described in this dissertation show that organic layers fabricated by gravure printing have similar film quality as films fabricated by laboratory processes, and can be integrated into organic solar cells. With the help of additives, even a water-based printing ink could be successfully processed. Additionally, the thin organic films are not damaged by the printing process.

# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden organische Bulk Heterojunction (BHJ) Solarzellen auf Basis von Merocyaninfarbstoffen (MC) in Kombination mit [6.6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Buttersäuremethylester (PCBM) untersucht. Schwerpunkte der Arbeit waren einerseits die Untersuchung der Eignung dieses Solarzellentyps hinsichtlich der industriellen Massenproduktion und andererseits das Verständnis der physikalischen Prozesse an den Grenzflächen der einzelnen Schichten der Solarzelle. Die Untersuchungen fokussieren dabei insbesondere den Tiefdruck als Fertigungsverfahren und Betrachtungen zum Einfluss der Umgebungsbedingungen während der Herstellung der Solarzellen.

## Zellverständnis und der Einfluss der Umgebungsbedingungen während der Fertigung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Effizienz von Merocyaninsolarzellen bei Herstellung der Absorberschicht an Luftatmosphäre im Vergleich zu einer Herstellung unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) verbessert werden kann. Dazu wurde der Einfluss der Atmosphäre (Gaszusammensetzung und relative Feuchte) während der Herstellung der Absorberschicht der Merocyaninsolarzellen untersucht. Als ideale Herstellungsbedingung ist eine relative Feuchte von 40% bis 50% bei Luftatmosphäre anzustreben, da sowohl Wasser als auch Sauerstoff einen positiven Effekt auf die initiale Zellfunktion haben. Die Verbesserung der Zellfunktion durch die Luftbehandlung ist vermutlich auf Verschiebungen in den Energieniveaus bei Kontakt der Absorberschicht und der Metallkathode zurückzuführen.

Bei Lagerung der Merocyaninsolarzellen an Luft über den Zeitraum von Stunden ist eine Degradation zu beobachten. Es konnte gezeigt werden, dass diese durch Feuchtigkeit in der Luft verursacht wird. Mit Hilfe einer labortechnischen Verkapselung der Solarzellen unter trockener Stickstoffatmosphäre konnte die Degradationsgeschwindigkeit stark vermindert werden. Die Tatsache, dass die Produktion der Solarzellen unter Umgebungsbedingungen und lediglich die Verkapselung unter trockener Schutzatmosphäre erfolgen muss, stellt einen entscheidenden Kostenvorteil für eine industrielle Fertigung gegenüber der Produktion im Vakuum oder komplett unter Schutzatmosphäre dar.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Anode auf die Funktion der Merocyaninsolarzelle erforscht. Mit Hilfe einer UV/Ozonbehandlung wurde die Austrittsar-

beit der Anode ( $\Phi_{\text{PEDOT}}$ ) abgesenkt und die Auswirkungen auf die Zellfunktion gemessen. Es konnte eine Abhängigkeit der Leerlaufspannung ( $V_{\text{OC}}$ ) und der Kurzschlussstromdichte ( $J_{\text{SC}}$ ) der Merocyaninsolarzelle von  $\Phi_{\text{PEDOT}}$  aufgezeigt werden. Anhand von sechs MC-Derivaten mit unterschiedlichen HOMO (höchste besetzte Molekülorbitale) Energieniveaus wurde die Bedeutung der energetischen Lage des HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) der MC-Farbstoffe hinsichtlich der Zellreaktion nach Verschiebung von  $\Phi_{\text{PEDOT}}$  untersucht. Die Auswertung zeigt, dass  $E_{\text{HOMO}}$  in diesem Zusammenhang nicht der bestimmende Parameter ist. Vielmehr werden durch die Verschiebung von  $\Phi_{\text{PEDOT}}$  die Rekombinationsströme in der Solarzelle reduziert, was wiederum zu einer Erhöhung von  $V_{\text{OC}}$  führt.

Durch gezieltes Anpassen von  $\Phi_{\text{PEDOT}}$  konnte auf Basis dieser Betrachtungen die Funktion der Merocyaninsolarzellen signifikant verbessert werden. In Kombination mit der Herstellung der Solarzelle an Luft konnte bei einer Merocyaninsolarzelle eine Verbesserung der Effizienz um 56% erreicht werden.

## Evaluation der Drucktechnik

Im Rahmen der Arbeit konnte demonstriert werden, dass einzelne organische Schichten mit Hilfe des Tiefdrucks aufgebaut und in Merocyaninsolarzellen integriert werden können. Durch Anpassen der Rheologie und der Oberflächenspannung einer kommerziellen PEDOT:PSS-Tinte an die für den Tiefdruck erforderlichen Parameter konnte die PEDOT:PSS-Schicht mit der angestrebten Qualität gedruckt werden und erfolgreich in die Solarzelle integriert werden. Somit wurde der Beweis für die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Laborprozess auf das fertigungstaugliche Verfahren Tiefdruck erbracht.

Das Verdrucken der Absorbentinte lieferte hingegen zu dünne Absorberschichten. Diese sind in der Schichtqualität und in der Funktion in organischen Solarzellen (OSZ) vergleichbar mit gespincoateden Referenzzellen mit gleicher Schichtdicke. Aufgrund der nicht optimalen Schichtdicke sind die Zellparameter der Solarzellen jedoch geringer als bei Solarzellen mit idealer Absorberschichtdicke.

In einem weiteren Experiment gelang es, die Absorberschicht mit einer n-Leiterschicht aus amorphen Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ ) zu überdrucken, wodurch die Funktion der Solarzellen nicht beeinträchtigt wurde. Dieses erfolgreiche Druckexperiment auf der ca. 55 nm dünnen Absorberschicht belegt eindrucksvoll die Möglichkeit zum Aufbau von organischen Mehrschichtbauteilen mittels Tiefdruck.

Anhand der oben beschriebenen Experimente konnte demonstriert werden, dass mit dem verwendeten Tiefdruckverfahren organische Schichten mit einer vergleichbaren Qualität wie bei Herstellung mit Laborverfahren (Spincoating) hergestellt und in OSZ integriert werden können. Durch Zugabe von Additiven konnten so selbst wasserbasierte Drucktinten erfolgreich verarbeitet werden. Eine mechanische Beschädigung der zu bedruckenden Schichten durch das Druckverfahren tritt hingegen nicht auf.