



(12)

# PATENT SCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 735/2000  
(22) Anmeldetag: 27.04.2000  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2002  
(45) Ausgabetag: 25.07.2003

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **H01L 51/30**  
H01L 31/04, 31/0256

(56) Entgegenhaltungen:  
JP 60-149177A US 5009958A US 5171373A  
US 5178980A US 5185208A US 5247190A  
US 5331183A US 5350459A US 5454880A  
US 5470910A US 5670791A US 5698048A  
US 5986206A WO 94/05045A1

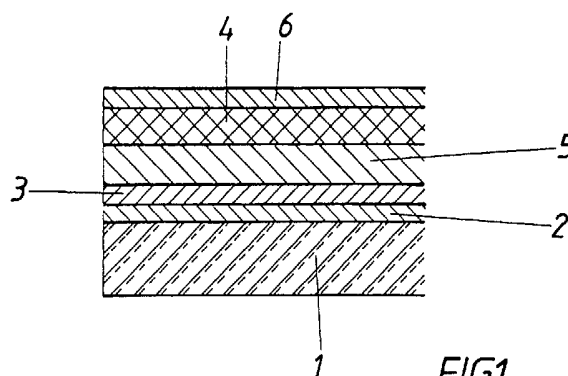
(73) Patentinhaber:  
QSEL - QUANTUM SOLAR ENERGY LINZ  
FORSCHUNGS- UND  
ENTWICKLUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.  
A-4010 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:  
SHAHEEN SEAN DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
BRABEC CHRISTOPH DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
FROMHERZ THOMAS DR.  
LEONDING, OBERÖSTERREICH (AT).  
PADINGER FRANZ DIPL.ING.  
ST. FLORIAN, OBERÖSTERREICH (AT).  
SARICIFTCI N. SERDAR DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
GLOETZL ERHARD DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) PHOTOVOLTAISCHE ZELLE MIT EINER PHOTOAKTIVEN SCHICHT AUS ZWEI MOLEKULAREN ORGANISCHEN KOMPONENTEN

AT 410 729 B

(57) Es wird eine photovoltaische Zelle mit einer photoaktiven Schicht (4) aus zwei molekularen organischen Komponenten, nämlich einer konjugierten Polymerkomponente als Elektronendonator und einer Fullerenkomponente als Elektronenakzeptor, mit zwei beidseits der photoaktiven Schicht (4) vorgesehenen metallischen Elektroden (2, 6) und mit einer Zwischenschicht (5) zwischen der photoaktiven Schicht (4) und wenigstens einer Elektrode (2 bzw. 6) beschrieben. Um den Ladungstransport zwischen der photoaktiven Schicht (4) und den Elektroden (2, 6) zu verbessern, wird vorgeschlagen, daß die Zwischenschicht (5) zwischen der photoaktiven Schicht (4) und wenigstens einer Elektrode (2, 6) aus einem konjugierten Polymer mit einer dem Elektrodenpotential entsprechenden Dotierung besteht und daß das Polymer der Zwischenschicht (5) hinsichtlich der Elektronenenergiebänder eine Bandlücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband von wenigstens 1,8 eV aufweist.



**FIG1**

Die Erfindung bezieht sich auf eine photovoltaische Zelle mit einer photoaktiven Schicht aus zwei molekularen organischen Komponenten, nämlich einer konjugierten Polymerkomponente als Elektronendonator und einer Fullerenkomponente als Elektronenakzeptor, mit zwei beidseits der photoaktiven Schicht vorgesehenen metallischen Elektroden und mit einer Zwischenschicht zwischen der photoaktiven Schicht und wenigstens einer Elektrode.

Kunststoffe mit ausgedehnten p-Elektronensystemen, bei denen abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen aufeinanderfolgen, werden als konjugierte Kunststoffe bezeichnet. Diese konjugierten Kunststoffe weisen hinsichtlich der Elektronenenergie mit Halbleitern vergleichbare Energiebänder auf, so daß sie auch durch ein Dotieren aus dem nichtleitenden in den metallisch leitenden Zustand überführt werden können. Beispiele für solche konjugierten Kunststoffe sind Polyphe-  
nylene, Polyvinylphenylene (PPV), Polythiophene oder Polyaniline. Der Wirkungsgrad der Energie-  
umwandlung von photovoltaischen Polymerzellen aus einem konjugierten Polymer liegt allerdings typischerweise zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-2}$  %. Zur Verbesserung dieses Wirkungsgrades wurden zwar bereits heterogene Schichten aus zwei konjugierten Polymerkomponenten vorgeschlagen  
(US 5 670 791 A), von denen eine Polymerkomponente als Elektronendonator und die andere Polymerkomponente als Elektronenakzeptor dienen. Durch den Einsatz von Fullerenen, also von Kohlenstoff-Clustern mit einer sterischen Gerüststruktur aus Kohlenstoffatomen, insbesondere Buckminsterfullerenen  $C_{60}$ , als Elektronenakzeptoren (US 5 454 880 A) konnte die sonst übliche Ladungsträgerrekombination weitgehend vermieden werden, was zu einer erheblichen Wirkungs-  
gradsteigerung führte. Für das Erreichen eines guten Wirkungsgrades ist eine gute Ladungstrennung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung, weil zusätzlich dafür gesorgt werden muß, daß die getrennten Ladungen auch zu den entsprechenden Elektroden der photovoltaischen Zelle gelangen. Bei üblichen photovoltaischen Zellen dieser Art haben sich eine lochsammelnde Elektrode aus Indium/Zinn-Oxid (ITO) und eine elektronensammelnde Elektrode aus Aluminium bewährt.

Bei einer photovoltaischen Zelle mit einer mehrlagigen photoaktiven Schicht aus organischen Komponenten ist es zur Steigerung der Leerlaufspannung und des Kurzschlußstromes bekannt (US 5 350 459 A), zwischen einer einen Elektronenakzeptor bildenden Lage der photoaktiven Schicht und der anschließenden Elektrode eine Zwischenschicht aus einem anorganischen Halbleiter vorzusehen, der einen Elektronenüberschuß aufweist. Eine solche Zwischenschicht bedingt allerdings den Einsatz von anorganischen Halbleitern.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine photovoltaische Zelle der eingangs geschilderten Art so auszugestalten, daß der Ladungstransport zwischen der photoaktiven Schicht und den Elektroden im Sinne einer Steigerung des Kurzschlußstromes vergrößert werden kann, ohne anorganische Halbleiterschichten einsetzen zu müssen.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, daß die Zwischenschicht zwischen der photoaktiven Schicht und wenigstens einer Elektrode aus einem konjugierten Polymer mit einer dem Elektrodenpotential entsprechenden Dotierung besteht und daß das Polymer der Zwischenschicht hinsichtlich der Elektronenenergiebänder eine Bandlücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband von wenigstens 1,8 eV aufweist.

Da das konjugierte Polymer der Zwischenschicht im Sinne des Elektrodenpotentials dotiert ist, was im Bereich der lochsammelnden Elektrode eine oxidative und im Bereich der elektronensammelnden Elektrode eine reduktive Dotierung bedeutet, stellt das konjugierte Polymer im Bereich der lochsammelnden Elektrode einen Lochüberschuß, im Bereich der elektronensammelnden Elektrode jedoch einen Elektronenüberschuß sicher, so daß im Bereich des oxidativ dotierten Polymers die Lochleitung und im Bereich eines reduktiv dotierten Polymers die Elektronenleitung unterstützt wird. Da jedoch das konjugierte Polymer der jeweiligen Zwischenschicht so aufgebaut ist, daß es hinsichtlich der Elektronenenergiebänder eine vergleichsweise große Bandlücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband von zumindest 1,8 eV aufweist, ergibt sich eine entsprechend hohe Aktivierungsenergie für die Eigenleitung, was dazu führt, daß im Falle einer oxidativ dotierten Polymerschicht die Elektronenleitung von der photoaktiven Schicht zur lochsammelnden Elektrode und im Falle der reduktiv dotierten Zwischenschicht die Lochleitung von der photoaktiven Schicht zur elektronensammelnden Elektrode behindert werden. Mit Hilfe dieser besonderen Zwischenschichten kann somit eine Ventilwirkung erzielt werden, die die Leitung der an der jeweils anliegenden Elektrode zu sammelnden Ladungsträger von der photoaktiven Schicht

zur Elektrode unterstützt, eine gleichgerichtete Diffusion gegenpoliger Ladung jedoch behindert. Als Ergebnis dieser besonderen Schichten kann die Ladungsleitung zu den Elektroden entsprechend verbessert werden, was sich unmittelbar in einer Vergrößerung des Kurzschlußstromes auswirkt. Je nach Anwendungsfall können photovoltaische Zellen mit einer solchen Zwischenschicht aus einem konjugierten Polymer zwischen der lochsammelnden Elektrode und der photoaktiven Schicht, zwischen der elektronensammelnden Elektrode und der photoaktiven Schicht oder im Bereich beider Elektroden eingesetzt werden.

Obwohl unterschiedliche konjugierte Polymere zur Ausbildung der Zwischenschichten entsprechend oxidativ oder reduktiv dotiert werden können, ergeben sich besonders vorteilhafte Verhältnisse, wenn die Zwischenschicht aus einem dotierten Polythiophen-Derivat, beispielsweise Poly-3-hexylthiophen, besteht.

In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand beispielsweise dargestellt. Es zeigen

Fig. 1 eine erfindungsgemäße photovoltaische Zelle ausschnittsweise in einem schematischen Schnitt und

Fig. 2 die Strom-Spannungskennlinie einer herkömmlichen und einer erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle.

Die photovoltaische Zelle gemäß der Fig. 1 weist einen lichtdurchlässigen Glasträger 1 auf, auf dem eine Elektroden-schicht 2 aus einem Indium/Zinn-Oxid (ITO) aufgebracht ist. Diese Elektroden-schicht 2 bildet im allgemeinen eine vergleichsweise rauhe Oberflächenstruktur, so daß sie mit einer Glättungsschicht 3 aus einem durch eine entsprechende Dotierung elektrisch leitfähigen Polymer, üblicherweise PEDOT (Polyäthylendioxythiophen), abgedeckt wird. Im Gegensatz zu herkömmlichen photovoltaischen Zellen dieser Art wird nach der Erfindung die photoaktive Schicht 4 nicht unmittelbar auf die Glättungsschicht 3 aufgebracht, sondern auf eine Zwischenschicht 5, die aus einem konjugierten Polymer, vorzugsweise aus einem Poly-3-alkylthiophen, besteht, das nach dem Aufbringen auf die Glättungsschicht 3 mit Nitrosonium-Tetrafluorborat oxidativ dotiert wurde, um einen entsprechenden Lochüberschuß zu erhalten.

Die photoaktive Schicht 4, die auf die Zwischenschicht 5 in Form einer Lösung aufgebracht wird, besteht aus einem konjugierten Polymer, vorzugsweise einem Polythiophen-Derivat, als Elektronendonator und einem Fulleren, insbesondere funktionalisiertes Fulleren PCBM ([6.6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butylsäuremethylester), als Elektronenakzeptor. Unter dem Begriff Polymer sind dabei sowohl Hochpolymere als auch Oligomere zu verstehen. Die elektronensammelnde Elektrode 6 besteht aus Aluminium, das im Falle des dargestellten Ausführungsbeispiels auf die photoaktive Schicht 4 ohne Zwischenschaltung einer weiteren Zwischenschicht aufgedampft wird, was jedoch durchaus möglich wäre. In diesem Fall wäre das konjugierte Polymer der Zwischenschicht entsprechend dem negativen Potential der elektronensammelnden Elektrode 6 reduktiv zu dotieren, um einen entsprechenden Elektronenüberschuß sicherzustellen.

Aufgrund der ausgewählten Zwischenschicht 5, die zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband eine Bandlücke von wenigstens 1,8 eV aufweist, die im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern durch bekannte chemische Maßnahmen eingestellt werden kann, wird wegen dieser vergleichsweise breiten Bandlücke der Eintritt von Elektronen aus der photoaktiven Schicht 4 in die Zwischenschicht 5 erschwert, ohne die Lochleitung zwischen der photoaktiven Schicht 4 und der lochsammelnden Elektrode 2 zu beeinträchtigen. Das Leitungsband des konjugierten Polymers der Zwischenschicht 5 liegt z. B. im Gegensatz zu der PEDOT-Schicht 3 auf einem deutlich höheren Energieniveau als das Energieband des Elektronenakzeptors der photoaktiven Schicht 4. Dies bedeutet einen unipolaren Ladungsübergang von der photoaktiven Schicht 4 zur lochsammelnden Elektrode 2, was sich in einer entsprechenden Vergrößerung des Kurzschlußstromes bemerkbar macht, wie dies der Fig. 2 entnommen werden kann. In der Fig. 2 ist die Stromdichte  $I$  über der Spannung  $U$  bei einer Anregungsenergie von  $80 \text{ mW/cm}^2$  unter simulierten AM 1,5 Bedingungen (Durchstrahlung der 1,5-fach größeren Luftmasse aufgrund einer Sonneneinstrahlung unter einem Winkel von  $41,5^\circ$ ) für eine erfindungsgemäße photovoltaische Zelle im Vergleich zu einer mit Ausnahme der Zwischenschicht 5 übereinstimmend aufgebauten Zelle aufgetragen. Es zeigt sich, daß die der erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle zugehörige Kennlinie 7 einen bei der Spannung  $U = 0 \text{ V}$  gemessenen Kurzschlußstrom ergibt, der etwa doppelt so groß wie der Kurzschlußstrom der Vergleichszelle gemäß der Kennlinie 8 ist.

Es braucht wohl nicht näher ausgeführt zu werden, daß bei einer Anordnung der Zwischen-

schicht 5 zwischen der photoaktiven Schicht 4 und der elektronensammelnden Elektrode 6 der Abstand der Valenzbänder und nicht der Leitungsbänder ausschlaggebend ist.

5

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Photovoltaische Zelle mit einer photoaktiven Schicht aus zwei molekularen organischen Komponenten, nämlich einer konjugierten Polymerkomponente als Elektronendonator und einer Fullerenkomponente als Elektronenakzeptor, mit zwei beidseits der photoaktiven Schicht vorgesehenen metallischen Elektroden und mit einer Zwischenschicht zwischen der photoaktiven Schicht und wenigstens einer Elektrode, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (5) zwischen der photoaktiven Schicht (4) und wenigstens einer Elektrode (2, 6) aus einem konjugierten Polymer mit einer dem Elektrodenpotential entsprechenden Dotierung besteht und daß das Polymer der Zwischenschicht (5) hinsichtlich der Elektronenenergiebänder eine Bandlücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband von wenigstens 1,8 eV aufweist.
2. Photovoltaische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (5) aus einem dotierten Polythiophen-Derivat besteht.

20

#### HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

25

30

35

40

45

50

55

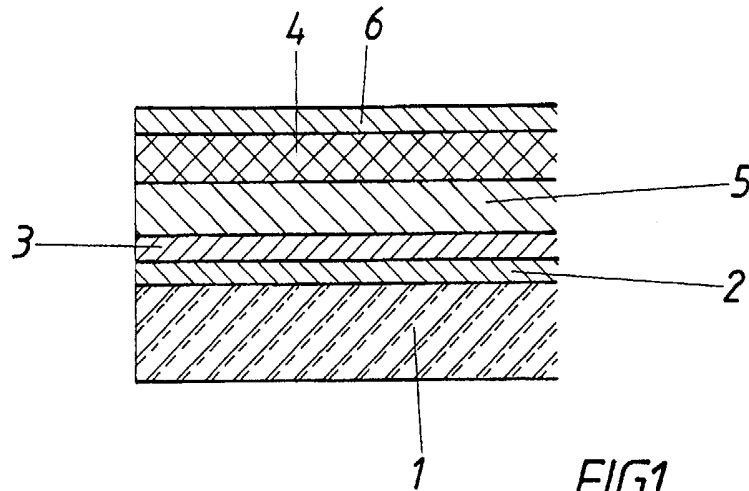


FIG.1

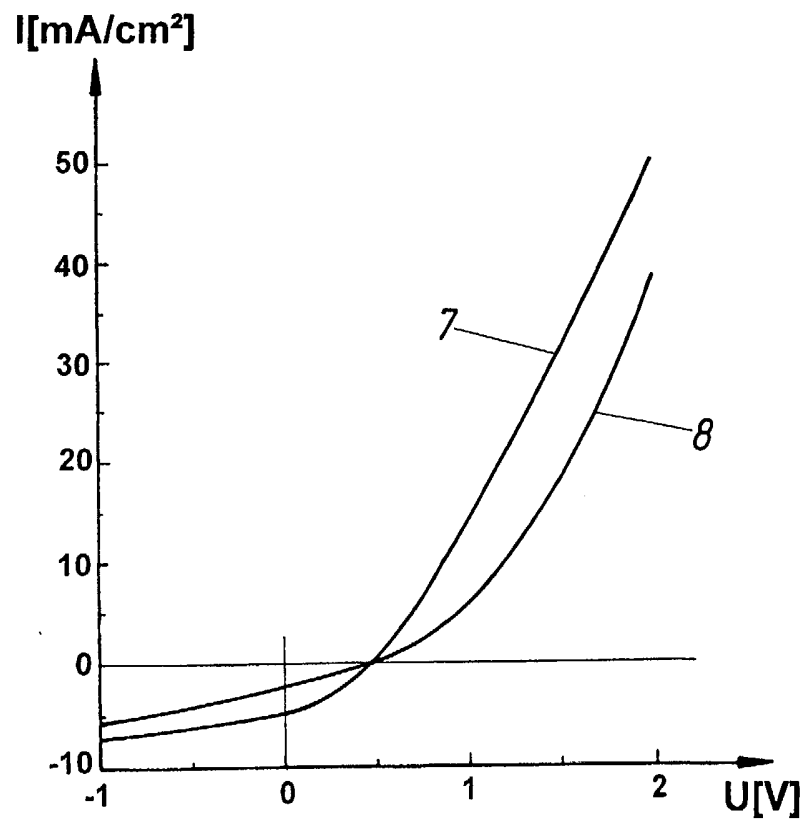


FIG.2