



Stephan Nestl

Neue Sauerstoffbarrierefolien zur Einkapselung von organischen Solarzellen

Masterarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Dipl.-Chem. Univ. Ass. Dr. rer.nat. Frank Wiesbrock
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

Juli 2011

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am
.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date
.....
(signature)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	3
3.	Bisheriger Kenntnisstand	5
3.1.	Grundlagen der organischen Photovoltaik	5
3.1.1.	Motivation	5
3.1.2.	Theoretische Grundlagen	6
3.2.	Einflussfaktoren auf die Lebensdauer organischer Solarzellen.....	7
3.3.	Barriermaterialien für organische Solarzellen	8
3.4.	Zwischenschichten und Elektrodenmaterialien	10
3.5.	Methoden zur Messung der Sauerstofftransmissionsrate	11
3.6.	Lumineszenzquenching als Methode zur Messung sehr geringer Sauerstoffkonzentrationen	12
3.6.1.	Theoretische Grundlagen	12
3.6.2.	Praktische Anwendung	13
3.7.	Oxazoline und Polyoxazoline	15
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	17
4.1.	Messung und Modifizierung der OTR kommerzieller Polymerfolien...	17
4.2.	Herstellung und Modifikation von Polyoxazolinschichten	22
4.2.1.	Vorversuche	22
4.2.2.	Polymerisation mittels Heizpresse	23
4.2.3.	Messung der Sauerstofftransmissionsrate	26
4.2.4.	Modifikation der OTR durch dünne Metallschichten	27
4.2.5.	Weitere Charakterisierungen der Polyoxazolinschicht	28
4.2.6.	Infrarot-Spektroskopie	31
4.2.7.	Ausblick und weiterführende Untersuchungen.....	32
4.3.	Untersuchung der Langzeitstabilität organischer Solarzellen.....	32
4.3.1.	Vergleich unterschiedlicher Systeme	33

4.3.2.	Vergleichsreihe Aluminium-Aluminium/Titan.....	39
4.3.3.	Messung der OTR von Elektrodenmaterialien	47
4.3.4.	Ausblick und weiterführende Untersuchungen.....	47
5.	Zusammenfassung.....	49
6.	Abstract.....	50
7.	Danksagung.....	51
8.	Experimenteller Teil.....	52
8.1.	Messung der Sauerstofftransmissionsraten	52
8.1.1.	Ablauf der Messungen.....	52
8.1.2.	Parameter und Materialien	53
8.2.	Sonstige Analysenmethoden und Geräte.....	53
8.2.1.	Infrarotspektroskopie	53
8.2.2.	UV-Vis Spektroskopie.....	53
8.2.3.	Kontaktwinkelmessungen	54
8.2.4.	AFM.....	54
8.2.5.	Lichtmikroskopie.....	54
8.3.	Herstellung, Modifikation und Charakterisierung einer Polyoxazolinschicht.....	54
8.3.1.	Verwendete Chemikalien.....	54
8.3.2.	Vorversuche	55
8.3.3.	Präparation der Monomerschicht auf Filterpapier und Viskose	56
8.3.4.	Polymerisation.....	59
8.3.5.	Oberflächenmodifikationen mittels physical vapour deposition	61
8.4.	Herstellung, Einkapselung und Charakterisierung organischer Solarzellen	61
8.4.1.	Chemikalien und sonstige Materialien	61
8.4.2.	Herstellung von organischen Solarzellen.....	62
8.4.3.	Aufnahme von Strom- Spannungskennlinien.....	64
8.4.4.	Einkapselung und Stabilitätsmessungen	64
8.4.5.	Messung der OTR von Elektrodenmaterialien	65
9.	Literaturverzeichnis.....	66

1. Einleitung

Polymere und Polymerverbundwerkstoffe sind Materialien, welche aufgrund ihrer Vielfalt an Eigenschaften beinahe unbegrenzte Verwendungsmöglichkeiten bieten. Einer dieser Anwendungsbereiche ist die Verpackungsindustrie.

Neben zahlreichen anderen Parametern stellt hier auch die Gasdurchlässigkeit eine oft entscheidende Kenngröße dar, wenn es darum geht, die Anwendbarkeit einzelner Materialien für bestimmte Zwecke zu eruieren.¹

Die Anforderungen diesbezüglich variieren dabei sehr stark mit dem Verwendungszweck. Diese reichen im Falle von Polymerfolien für die Verpackung von Lebensmitteln mit sehr moderaten Barriereanforderungen bis hin zur „Königsdisziplin“, der Einkapselung von organischen elektronischen Bauteilen wie zum Beispiel LEDs, Transistoren oder Solarzellen.

Die breite Anwendbarkeit dieser Technologien hängt aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf eng mit der Verfügbarkeit von geeigneten Barrierematerialien zusammen. Eine gängige Methode zur Verlängerung der Lebensdauer von organischen elektronischen Bauteilen stellt die Einkapselung mit Glas dar. Diese beraubt die organische Elektronik jedoch eines ihrer größten Vorteile gegenüber ihrer Konkurrenztechnologien, nämlich der Möglichkeit der Fertigung flexibler Produkte.^{2;3;4;5} Diese Produkteigenschaft kann nur durch die Verwendung flexibler Einkapselungsmaterialien erhalten bleiben.

Die hierfür geforderten Barriereigenschaften sind mit konventionellen Polymerfolien wie Poly(ethylenphthalat) oder Poly(ethylterephthalat) jedoch nicht zu realisieren.⁶ Aus diesem Grund werden für diese Zwecke in erster Linie Verbundwerkstoffe im Mehrschichtaufbau verwendet. Dabei fungieren Polymerschichten als Trägermaterial für dünne anorganische Schichten. Die ausgezeichneten Barriereigenschaften dieser Systeme beruhen dabei auf der Tatsache, dass die Permeation von Gasen durch Feststoffe in erster Linie durch Fehlstellen stattfindet. Durch den Mehrschichtaufbau wird dabei verhindert, dass Gasmoleküle auf direktem Weg entlang einer solchen Fehlstelle durch das Barrierematerial gelangen (Abbildung 1).

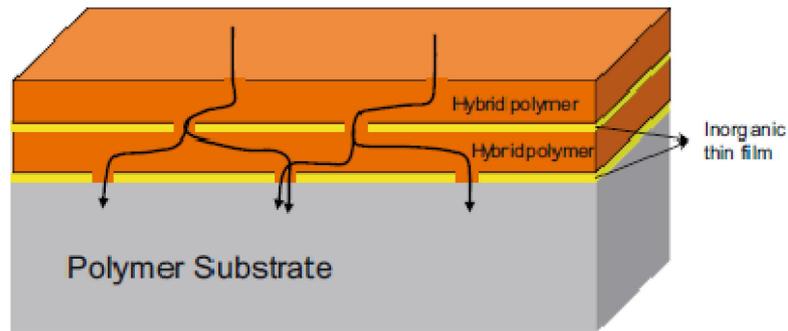


Abbildung 1: Permeationswege von Gasen durch Multilayer.⁶

Eine der größten Schwierigkeiten bei der Entwicklung neuer Materialien mit Barriereigenschaften, wie sie für elektronische Anwendungen erforderlich sind, liegt in der Messbarkeit der Gaspermeation. Für die Messung sehr niedriger Wasserdampftransmissionsraten steht mit dem „calcium degradation test“ zwar ein erprobtes Verfahren zur Verfügung, dieses ist für Routinemessungen jedoch sehr aufwendig. Des Weiteren ist diese Methode für die Bestimmung der Sauerstofftransmissionsrate wenig geeignet.⁷

Aus diesem Grund kann die Entwicklung eines zuverlässigen und nachweisstarken Messverfahrens, welches auf dem seit den Arbeiten von Otto Stern und Max Volmer bekannten Effekt der Lumineszenzlöschung beruht, als wichtiger Schritt in der Entwicklung von modernen Barrierematerialien betrachtet werden.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit finden Polymere mit verbesserten Gaspermeationseigenschaften in der medizinischen Forschung. Hier liegt das Interesse jedoch nicht in der Entwicklung von Materialien, welche vollständig undurchlässig für Gase sind. Vielmehr ist es von Bedeutung Werkstoffe verfügbar zu haben, welche für die jeweilige Anwendung geforderte Permeationsraten möglichst exakt einhalten. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Entwicklung atmungsaktiver Kontaktlinsen, um die Netzhaut mit der benötigten Sauerstoffmenge, welche im Bereich von $5 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ liegt, zu versorgen.⁸

Gerade in der medizinischen Forschung ist neben anderen Punkten vor allem darauf zu achten, dass von den entwickelten Materialien möglichst keine Gefahr für den Menschen ausgeht. Diese Anforderungen können von einigen Polyoxazolinien erfüllt werden.^{9;10;11;12}

2. Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung dieser Masterarbeit berücksichtigt mehrere Unterpunkte. Zum einen sollen eine Vielzahl von polymerbasierten Materialien auf ihre Sauerstofftransmissionsrate, kurz OTR, hin untersucht werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf Materialien gelegt, von welchen exzellente Barriereigenschaften zu erwarten sind. Dies liegt darin begründet, dass mit ausgewählten Materialien versucht wird, die Stabilität und damit auch die Lebensdauer von organischen elektronischen Bauteilen zu steigern. Da diese schon durch kleinste Mengen von Sauerstoff wie auch von Wasserdampf negativ beeinflusst werden, stellen sie sehr hohe Anforderungen an die Auswahl der Einkapselungsmaterialien.^{13;14}

Da die Sauerstoffnachweisgrenze aller momentan kommerziell erhältlichen Geräte für die Messung von solchen Barriermaterialien um Größenordnungen zu hoch liegt, wird ein von der *Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH* entwickeltes Messgerät für diese Untersuchungen verwendet.⁷

Da ein großer Vorteil organischer elektronischer Bauteile in der Möglichkeit liegt, diese auf flexiblen Substraten herzustellen, ist es des weiteren ein Ziel dieser Arbeit, mögliche Trägerfolien sowie denkbare Elektrodenmaterialien (wie etwa Silber oder Aluminium sowie das lichtdurchlässige Indium-Zinnoxid) auf ihre Sauerstoffdurchlässigkeit zu untersuchen.

Um zu ermitteln, ob und in welchem Ausmaß die Lebensdauer organischer elektronischer Bauteile mittels flexibler Einkapselungsmaterialien erhöht werden kann, ist es außerdem Teil dieser Masterarbeit, organische Solarzellen herzustellen und mit ausgewählten Materialien einzukapseln. Mittels eines speziell für die Untersuchung der Stabilitäten von organischen Solarzellen angefertigten Dauerteststandes soll dabei ein Zusammenhang zwischen Barriereigenschaften und Lebensdauer hergestellt werden. Um die Lebensdauer dieser Solarzellen weiter zu erhöhen, sind außerdem verschiedene Elektrodenmaterialien zu evaluieren.

Als weiterer Punkt ist eine Poly(2-oxazolin)-Schicht mittels lebender kationischer ringöffnender Polymerisation von Phenyl-1,3-bis(2-oxazolin) herzustellen und diese ebenfalls auf ihre Sauerstoffbarriereigenschaften hin zu untersuchen. Da sehr strenge Anforderungen bezüglich Abmessungen und

Homogenität der herzustellenden Schicht erfüllt werden müssen, ist es hierfür erforderlich, ein neues Verfahren der Probenherstellung zu erarbeiten.

Weiters ist die Anwendung diverser Analysemethoden wie etwa Lichtmikroskopie, IR-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie zur Charakterisierung der hergestellten Proben nötig. Um die Barriereigenschaften der hergestellten Poly(2-oxazolin)-Filme weiter zu optimieren, bietet sich die Aufbringung von einige hundert Nanometer dicken Metallschichten durch „physical vapour deposition“ an, was ebenfalls versucht werden soll.

Des Weiteren umfasst diese Masterarbeit eine ausführliche theoretische Komponente. Diese liegt unter anderem im Verständnis der unterschiedlichen Diffusionsmechanismen von Gasen durch Feststoffe sowie den Auswirkungen dieser Gase auf die Funktionsweise von organischen elektronischen Bauteilen.

3. Bisheriger Kenntnisstand

3.1. Grundlagen der organischen Photovoltaik

3.1.1. Motivation

Gegenwärtig werden 80% des weltweiten Bedarfs an Primärenergie von fossilen Rohstoffen gedeckt.¹⁵ Dieser Zustand ist aus verschiedensten Gründen nicht langfristig zu vertreten. Dazu zählt die Begrenztheit dieser Rohstoffe ebenso wie ihre geographische Verteilung auf einige wenige Länder, aber auch der Zusammenhang zwischen Treibhausgasemissionen und der globalen Erwärmung.¹⁶ Aus diesen Gründen ist die kontinuierliche Erforschung und Weiterentwicklung von erneuerbaren Energiequellen eine der größten Herausforderungen, denen sich die Wissenschaft dieses Jahrhunderts zu stellen hat. Eine vielversprechende Technologie, welche dazu beitragen kann, die Abhängigkeit von Kohle, Öl und Gas zu verringern, ist die organische Photovoltaik. Klassische Solarzellen haben im Vergleich zu anderen Energiequellen eine sehr ungünstige Kostenstruktur.¹⁷

Wenn gegenwärtige Probleme wie unter anderem niedrige Effizienz, geringe Stabilität und hohe Materialkosten gelöst sind, könnten organische Solarzellen eines Tages dazu in der Lage sein diesen Nachteil zu beseitigen.¹⁸ Dabei erscheinen die Entwicklungen der letzten Jahre betreffend die Effizienz organischer Solarzellen durchaus vielversprechend (Abbildung 2).

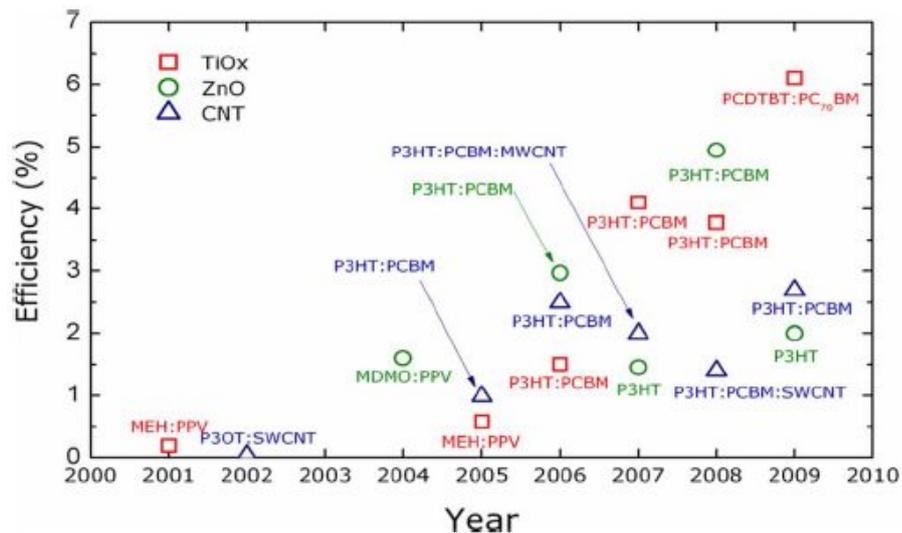


Abbildung 2: Entwicklung des Wirkungsgrades polymerbasierter Solarzellen in der vergangenen Dekade.¹⁹

3.1.2. Theoretische Grundlagen

Die Umwandlung von Licht in elektrische Energie erfolgt in organischen Solarzellen über eine Abfolge von einzelnen Vorgängen:

In einem ersten Schritt führt die Absorption von Licht zur Generierung von Excitonen. Diese diffundieren zur „charge transfer region“, wo es zur Ladungstrennung und anschließend zum Transport der Ladungsträger zu den Elektroden kommt.²⁰

Die Charakterisierung von organischen Solarzellen erfolgt über die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien (Abbildung 3).

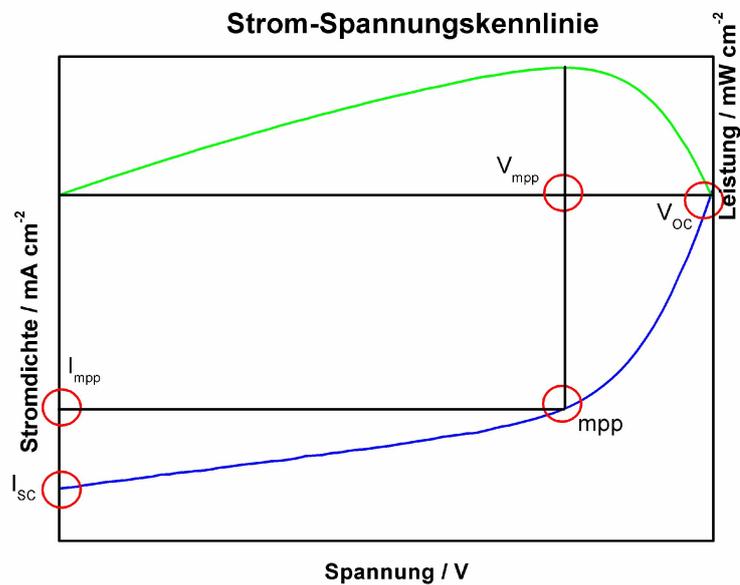


Abbildung 3: Strom-Spannungskennlinien (schematische Darstellung).

Wichtige Parameter sind dabei die offene Zellspannung V_{OC} und der Kurzschlussstrom I_{SC} . Der Wirkungsgrad von organischen Solarzellen wird am „maximum power point“, kurz mpp, berechnet (Formel 1). Dies ist der Punkt, an dem das Produkt aus Spannung und Strom ein Maximum erreicht.

Formel 1: Wirkungsgrad von Solarzellen.

$$\eta = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{P_{in}}$$

Dabei stehen V_{mpp} und I_{mpp} für Spannung und Strom am „maximum power point“. P_{in} bezeichnet die Lichtstärke in Watt.

Von Bedeutung für die Charakterisierung von Solarzellen ist auch der fill factor FF (Formel 2). Dieser beschreibt die Qualität der Diodencharakteristik von Solarzellen.

Formel 2: Berechnung des fill factors.

$$FF = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

3.2. Einflussfaktoren auf die Lebensdauer organischer Solarzellen

Neben der noch niedrigen Effizienz ist vor allem die geringe Lebensdauer einer der kritischsten Faktoren auf dem Weg zu einer breiten Anwendung organischer Solarzellen.²¹ Dabei erweisen sich verschiedene umweltbedingte Einflüsse als besonders nachteilig. Diese sind neben thermischen und mechanischen Einflüssen sowie ultravioletter Strahlung vor allem Sauerstoff und Wasserdampf, welche zur Degradation der aktiven Schicht und der transparenten Frontelektrode führen.²² Zusätzlich führen Sauerstoff und Wasserdampf in Kombination mit Licht zum photoaktiven Bleichen der Aktivschicht (Abbildung 4).²³

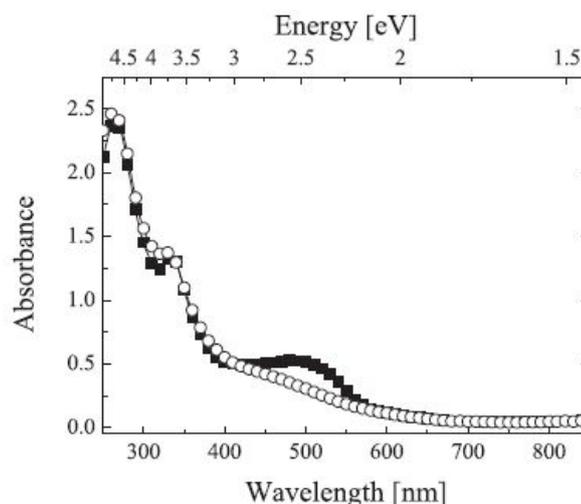


Abbildung 4: Absorption eines unbehandelten MDMO-PPV/PCBM Films (schwarz) und nach Beleuchtung mit $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ für 20 Stunden unter N_2 Atmosphäre mit 20% Sauerstoff und 4% RH (weiß).²⁴

Ein weiterer Schwachpunkt in Bezug auf die Lebensdauer ergibt sich aus der Wahl der Kathodenmaterialien. Um die offene Zellspannung zu maximieren,

werden bei organischen Solarzellen üblicherweise Metalle mit einer geringen Austrittsarbeit wie zum Beispiel Aluminium oder Calcium verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Metalle bei Kontakt mit Sauerstoff oder Wasserdampf sehr schnell oxidiert werden, was zur Bildung einer isolierenden Oxidschicht und damit zu großen Leistungsverlusten der Solarzelle führt.¹³ Des Weiteren kann Feuchtigkeit an der Grenzfläche zwischen organischer Schicht und Elektrode zu einer Delamination führen (Abbildung 5).^{13;14}

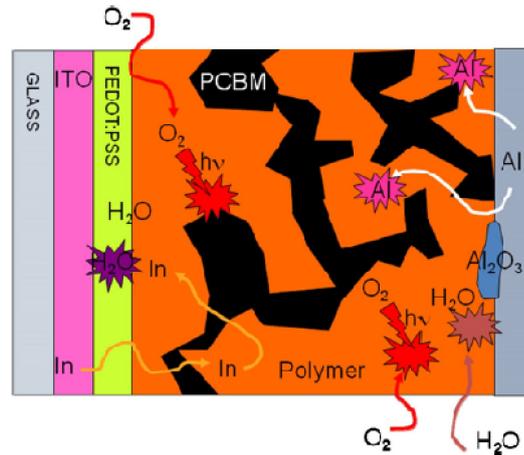


Abbildung 5: Schematische Darstellung diverser Degradationsvorgänge.²⁵

In der Vergangenheit wurden weiters verschiedene Einflussfaktoren wie Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit auf für organische Solarzellen charakteristische Parameter untersucht. Dabei zeigte sich der Trend, dass Sauerstoff in Kombination mit Licht vor allem zu einer Verringerung des Kurzschlussstromes führt, während Feuchtigkeit auch bei Dunkelheit die offene Zellspannung und den Fillfaktor negativ zu beeinflussen scheint.²⁶

3.3. Barrierematerialien für organische Solarzellen

Terrestrische Photovoltaikmodule werden für Langzeitanwendungen von mindestens 25 Jahren konzipiert.²² Dies lässt sich für organische Solarzellen nur erreichen, wenn Aktivschicht und Elektroden vor den oben genannten schädlichen Einflüssen geschützt werden. Aus diesem Grund ist es unumgänglich organische Solarzellen einzukapseln. Dabei muss das gewählte Einkapselungsmaterial einige Schlüsselparameter erfüllen:²²

- Barriere gegen Sauerstoff und Wasserdampf

- Hohe optische Transmission
- Mechanische Stabilität
- Thermische Stabilität

Die Anforderungen bezüglich Wasserdampf- bzw. Sauerstofftransmissionsraten (WVTR bzw. OTR) von Barrierematerialien liegen bei organischen elektronischen Bauteilen deutlich höher als etwa für Lebensmittelverpackungen.

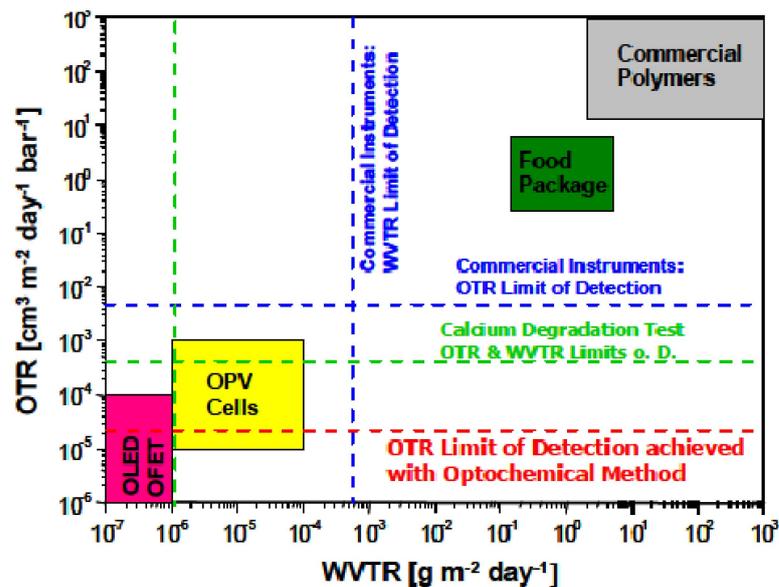


Abbildung 6: Barriereanforderungen für unterschiedliche Anwendungen sowie Nachweisgrenzen unterschiedlicher Messgeräte.⁷

Nach aktuellem Kenntnisstand liegen diese Anforderungen bei organischen Solarzellen LEDs und organischen Transistoren in einer Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-5} $\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ für Sauerstoff und 10^{-5} bis 10^{-7} $\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ für Wasserdampf (Abbildung 6).^{6;13;14;27}

Diese Barriereigenschaften können zwar sehr einfach durch Glas oder andere anorganische Barrierematerialien erreicht werden, was jedoch nicht mit der gewünschten Flexibilität dieser Bauteile vereinbar ist.¹ Um diese zu erreichen, werden polymerbasierte Einkapselungsmaterialien benötigt.

Die Barriereigenschaften von gewöhnlichen Polymerfolien reichen jedoch nicht aus, um die geforderten niedrigen Transmissionsraten zu erreichen.

Um flexible organische Solarzellen und andere elektronische Bauteile dennoch fertigen zu können, ist es daher nötig, diese Polymerfolien zu modifizieren.

Dabei zeigen vor allem Mehrschichtsysteme aus Polymerfolien und dünnen anorganischen Schichten sehr gute Barriereigenschaften.^{22;28}

Die Ursache hierfür liegt im Transportmechanismus von Gasen durch solche Systeme begründet (Abbildung 7). Die Festkörperdiffusion durch anorganische Schichten ist dabei um mehrere Größenordnungen kleiner als der Gastransport durch Defekte in den Schichten und daher vernachlässigbar.²²

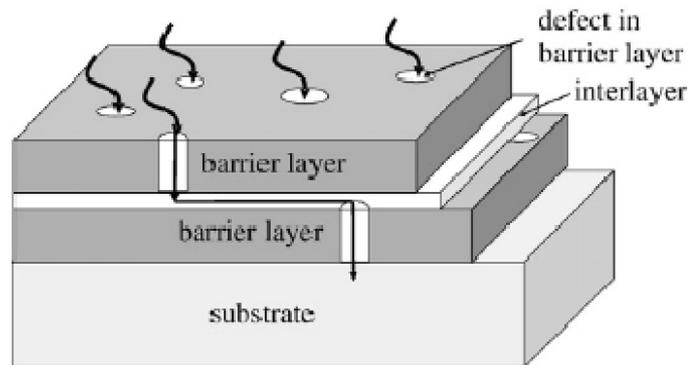


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Gastransportes durch Defektstellen.²²

Zusätzlich zu den Gasbarrierschichten kann auch eine Absorptionsschicht für ultraviolette Strahlung dazu beitragen, die Lebensdauer von organischen Solarzellen weiter zu verlängern.²¹

3.4. Zwischenschichten und Elektrodenmaterialien

Eine Möglichkeit, um unabhängig von zusätzlichen Einkapselungsmaterialien die Lebensdauer von organischen elektronischen Bauteilen zu verbessern, liegt in der Wahl geeigneter Elektrodenmaterialien. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass Solarzellen mit Aluminium- oder Kalziumkathoden sehr schlechte Stabilitätswerte aufweisen.^{13;29} Dies kann jedoch durch das Einbringen einer Zwischenschicht aus z.B. Titanoxid zwischen Aluminiumelektrode und Aktivschicht verbessert werden, ohne dass die übrigen Eigenschaften dabei negativ beeinflusst werden (Abbildung 8).²⁹

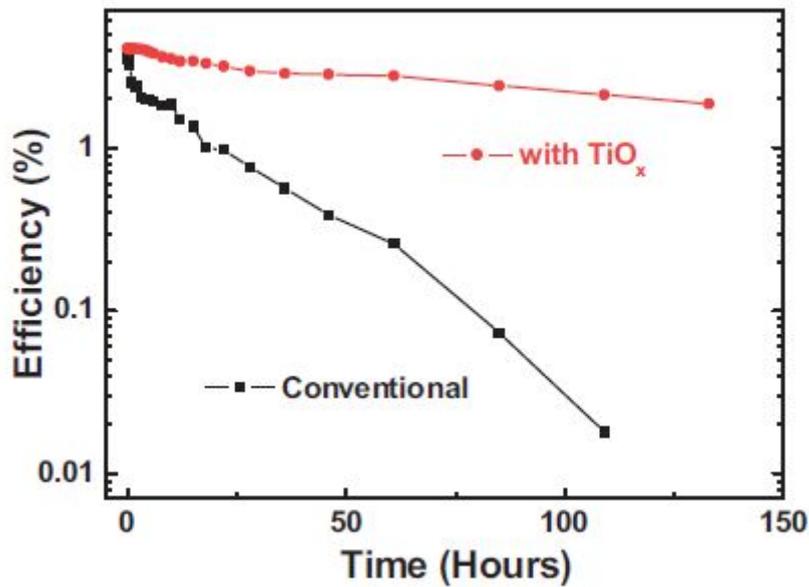


Abbildung 8: Verbesserung der Lebensdauer einer P3HT/PCBM-Solarzelle mit Aluminiumkathoden durch Aufbringen einer Zwischenschicht aus Titanoxid.²⁹

Im Zuge dieser Arbeit wurden unter anderem Versuche unternommen, Titanoxidschichten durch „physical vapor deposition“ aufzubringen und die Stabilität von Solarzellen auf diese Art zu verbessern. Weitere Zwischenschichten, welche ebenfalls Verwendung finden, sind Lithiumfluorid und C₆₀.^{23;25} Als Alternative zum Einsatz von Zwischenschichten wird Silber anstelle von Aluminium als Kathodenmetall verwendet.

3.5. Methoden zur Messung der Sauerstofftransmissionsrate

Die Kenntnis der Sauerstofftransmissionsrate von Materialien ist für verschiedenste Bereiche von Bedeutung. Dazu zählen unter anderem medizinische Anwendungen oder die Verpackung von Lebensmitteln. Hier liegen die Anforderungen, welche von den Barrierematerialien erfüllt werden müssen im Bereich von $0,3-0,5 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$.³⁰ Diese Werte liegen in einem Bereich, der von heute kommerziell verfügbaren Geräten sehr gut gemessen werden kann (Abbildung 6). Diese etablierten Geräte wie z.B. das Ox-Tran ® Modell 1/50 verwenden einen coulometrischen Sensor zur Messung der Sauerstofftransmissionsraten von Folien. Dabei diffundiert Sauerstoff durch die Probe zu dem Sensor und verursacht dort einen elektrischen Strom, welcher proportional zur Sauerstoffmenge ist.⁷ Ein Vorteil dieser Methode ist, dass

aufgrund der Proportionalität keine Kalibration nötig ist. Eine Methode zur Messung niedrigerer OTRs ist der sogenannte „Calcium Degradation Test“.³¹ Diese Testmethode, bei der die Degradation einer auf die Probe aufgedampften Kalziumschicht zur Bestimmung der Transmissionsraten herangezogen wird, wurde ursprünglich zur Bestimmung der Transmissionsraten von Wasserdampf entwickelt. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt daher für Wasserdampf deutlich niedriger als für Sauerstoff. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass der Aufwand in der Probenvorbereitung sehr hoch ist, was es für Routinemessungen ungeeignet erscheinen lässt.⁷ Aufgrund der bereits erwähnten Empfindlichkeit von organischen elektronischen Geräten sind zur Charakterisierung von geeigneten flexiblen Barrierematerialien Messmethoden erforderlich, welche deutlich niedrigere Nachweisgrenzen besitzen als die bereits genannten.

3.6. Lumineszenzquenching als Methode zur Messung sehr geringer Sauerstoffkonzentrationen

3.6.1. Theoretische Grundlagen

Ein Verfahren zur Messung von sehr geringen OTR Werten beruht auf dem Phänomen der Fluoreszenzlöschung, welches zuerst durch Stern und Volmer beschrieben und bereits vielfach in der Literatur behandelt wurde.^{7;32;33;34;35;36}

Lumineszenz entsteht, wenn ein strahlender Übergang von Elektronen aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand stattfindet. Neben diesem strahlenden Übergang existieren auch strahlungslose Übergänge in den Grundzustand.

Sauerstoff besitzt die Eigenschaft, die Lumineszenzeigenschaften verschiedener Gruppen von Verbindungen wie z.B. metallorganischen Komplexen zu verändern. Dabei wird sowohl die Intensität als auch die Lebensdauer der Fluoreszenz herabgesetzt oder gequenchet.

Der Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Intensität der Fluoreszenz mit der Sauerstoffkonzentration kann dabei durch die Stern-Volmer Gleichung beschrieben werden (Formel 3).

Formel 3: Stern-Volmer Gleichung.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q]$$

Dabei stellen τ_0 die Lebensdauer der Fluoreszenz, I_0 deren Intensität ohne vorhandenen Quencher dar; τ und I stehen für Lebensdauer und Intensität bei vorhandenem Quencher. K_{SV} bezeichnet die Stern-Volmer Konstante und $[Q]$ die Konzentration an Quencher.

3.6.2. Praktische Anwendung

Prinzipiell eignen sich sowohl die Intensität als auch die Lebensdauer der Fluoreszenz zur Messung der Sauerstoffkonzentration. Aus praktischen Gründen wird bei dem hier vorgestellten Messverfahren jedoch die Lebensdauer detektiert. Dabei wird zur Anregung des in einer Polymermatrix immobilisierten Sensormoleküls (Abbildung 9) eine in Sinusfunktion modulierte Lichtquelle verwendet. Das daraufhin entstehende Lumineszenzsignal zeigt dieselbe Modulation, ist jedoch von geringerer Intensität (ΔI) und um einen Phasenwinkel ϕ verzögert. Das Verhältnis zwischen ϕ und Sauerstoffkonzentration kann dabei durch eine Kalibration ermittelt werden.

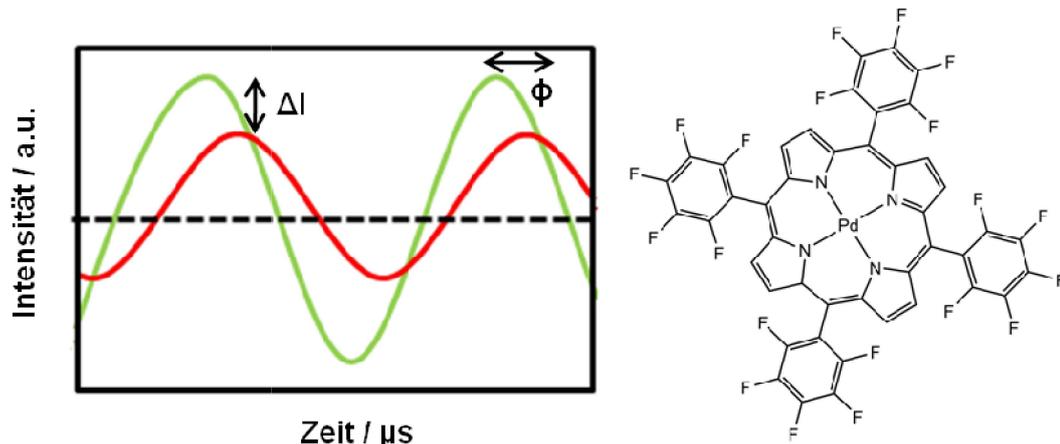


Abbildung 9: Zusammenhang zwischen Anregung und Lumineszenz (links); Sensorkomplex PdTFPP (rechts).

Um Proben auf ihre Sauerstoffdurchlässigkeit zu untersuchen, werden sie in die Permeationszelle (Abbildung 10) eingespannt, welche dadurch in zwei getrennte Kammern geteilt wird. Die Kammer, in der sich der Sensor befindet, wird vor der Messung mit Stickstoff gespült, die zweite Kammer mit Sauerstoff.

Während der Messung wird die Stickstoffspülung gestoppt, und der durch die Probe diffundierende Sauerstoff reichert sich in der Sensorkammer an.

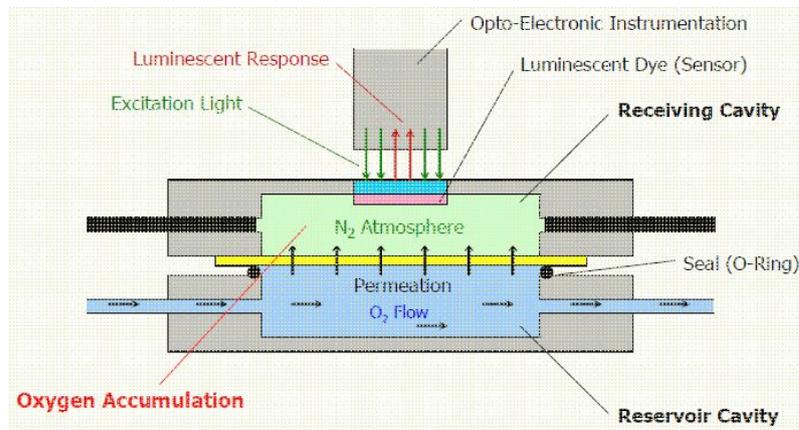


Abbildung 10: Sauerstoffmessung durch Lumineszenzlöschung.⁷

Diese Sauerstoffakkumulation wird über einen bestimmten Zeitraum (meist 60 Minuten) gemessen, bevor die Kammern erneut gespült werden. Über die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit von der Zeit errechnet sich die Sauerstofftransmissionsrate in $\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ (Formel 4). Der gesamte Vorgang wird dabei wiederholt, bis sich eine konstante OTR einstellt (Abbildung 11).

Formel 4: Berechnung der Sauerstofftransmissionsrate.

$$\text{OTR} = \frac{dp_{\text{O}_2}}{dt} \cdot \frac{V_{\text{receiving}}}{A_{\text{Probe}} \cdot p_{\text{Std}} \cdot p_{\text{reservoir}}}$$

Der erste Term steht dabei für die Änderung der Sauerstoffkonzentration während eines Messintervalls. Bei den Konstanten $V_{\text{receiving}}$, A_{Probe} und p_{Std} handelt es sich um das Volumen der Sensorkammer, die untersuchte Probenfläche und den atmosphärischen Standarddruck. Gemessen werden der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, die Zeit t und der Druck im Reservoir.

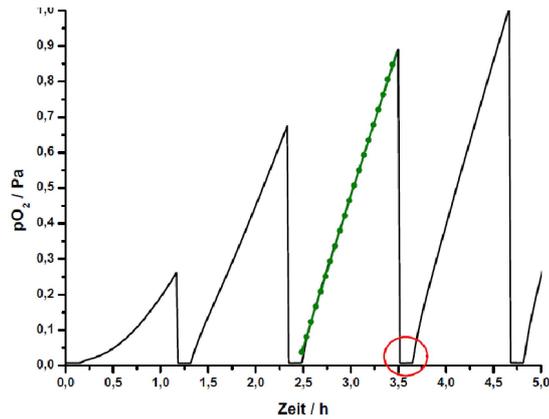


Abbildung 11: Darstellung mehrerer Messdurchgänge. Punktierte Linie: linearer Fit dp/dt ; Kreis: N_2 Spülung zwischen zwei Durchgängen.

3.7. Oxazoline und Polyoxazoline

Oxazoline oder Dihydrooxazole sind einfach ungesättigte Fünfringe mit den Heteroatomen Sauerstoff und Stickstoff an den Positionen eins und drei. Je nach Lage der Doppelbindung spricht man von 2-, 3- oder 4-Oxazolinen (Abbildung 12).

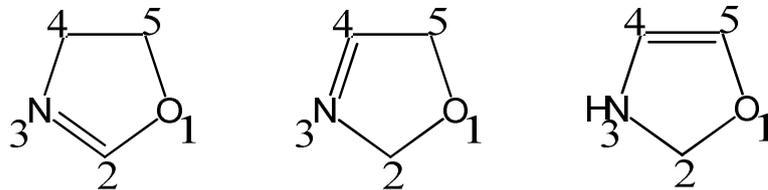
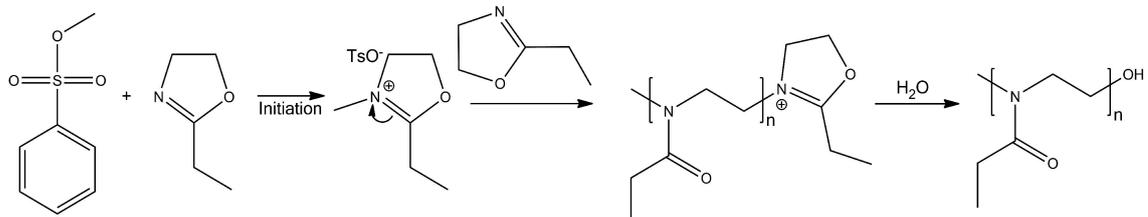


Abbildung 12: Strukturen von 2-, 3- und 4-Oxazolin (von links nach rechts).

Eine Vielzahl von substituierten 2-Oxazolinen kann sehr einfach durch die Umsetzung von 2-Aminoethanol mit Nitrilen synthetisiert werden.³⁷ Diese eignen sich hervorragend als Monomere für die lebende ringöffnende Polymerisation, welche bereits seit 1966 bekannt ist (Schema 1).¹¹

Schema 1: Mechanismus der Polymerisation von 2 substituiertem 2-Ethyl-2-Oxazolin.



Aufgrund der zahlreichen möglichen Anwendungen wie etwa als mizellare Katalysatoren, als Hydrogele oder zur kontrollierten Freisetzung von Medikamenten wurden eine Vielzahl an Versuchen unternommen, um die langen Reaktionszeiten dieser Umsetzung zu senken.³⁸ Jedoch erst durch die Verwendung von Mikrowellen Reaktoren konnte die Reaktion deutlich beschleunigt werden.³⁹

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Kenntnis über die Sauerstoffdurchlässigkeit von polymerbasierten Materialien ist für eine Vielzahl von Anwendungen von Bedeutung. Während beispielsweise für Lebensmittelverpackungen eine OTR von $1 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ kein Problem darstellt, müssen Einkapselungsmaterialien für organische Elektronik höchstmögliche Barriereigenschaften aufweisen.^{13;7}

4.1. Messung und Modifizierung der OTR kommerzieller Polymerfolien

Um die im Zuge dieser Arbeit selbst hergestellten Polymerschichten besser beurteilen zu können und Vergleichswerte zu erhalten, wurden verschiedene kommerziell erhältliche und noch in der Entwicklungsphase befindliche Materialien untersucht. Hierfür wurde ein sehr leistungsfähiges opto-chemisches Messverfahren angewendet.

Diese Untersuchungen dienten des Weiteren dazu, ein möglichst gut geeignetes Einkapselungsmaterial für selbst herzustellende organische Solarzellen zu finden (Tabelle 1; Abbildung 13-17).

Tabelle 1: Untersuchte Referenzmaterialien.

Bezeichnung	Anbieter/Entwickler	Materialstärke / mm	OTR / $\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$
PET	-	0,130	14
Barrierfolie ISO	Isovoltaic AG	0,052	5,8E-02
Barrierfolie ISO	Isovoltaic AG	0,052	9,0E-02
PV03357	Isovoltaic AG	0,259	2,8E-03
Al- Verbundfolie	Long Life for Art ^l	0,125	<2E-05
Escal TM Folie	Long Life for Art ^l	0,116	3,0E-05

^l <http://www.cwaller.de/deutsch.htm>; 23.06.2011

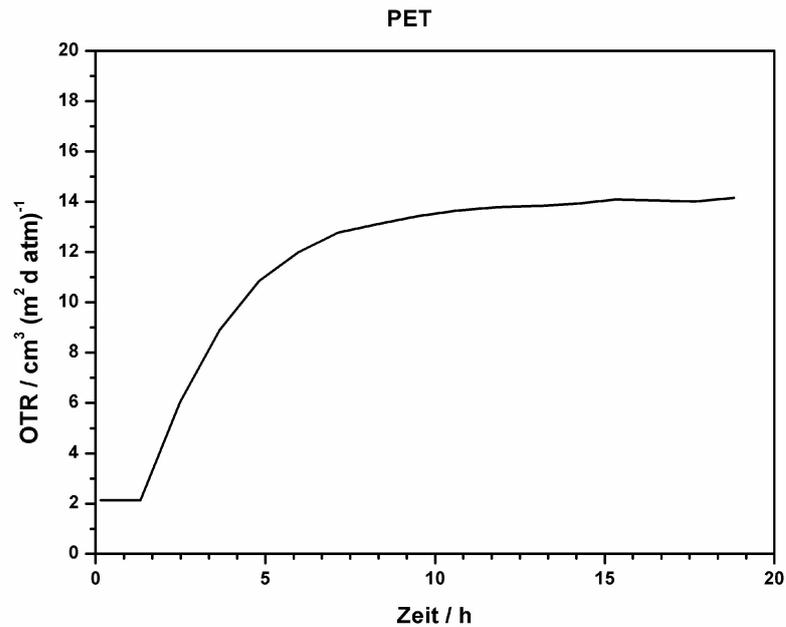


Abbildung 13: OTR-Messung einer PET-Referenz.

Unbehandeltes Poly(ethylterephthalat) zeigt eine sehr hohe OTR. Dies ist wenig überraschend und stimmt mit bekannten Literaturwerten überein (Abbildung 6). Aufgrund eben dieser hohen OTR-Werte eignet es sich jedoch als Referenz- und Trägermaterial um die Sauerstoffdurchlässigkeit dünner Metallfilme zu bestimmen. Versuche, organische Solarzellen mit unbehandeltem PET einzukapseln, wurden aufgrund der schlechten Barriereigenschaften nicht durchgeführt.

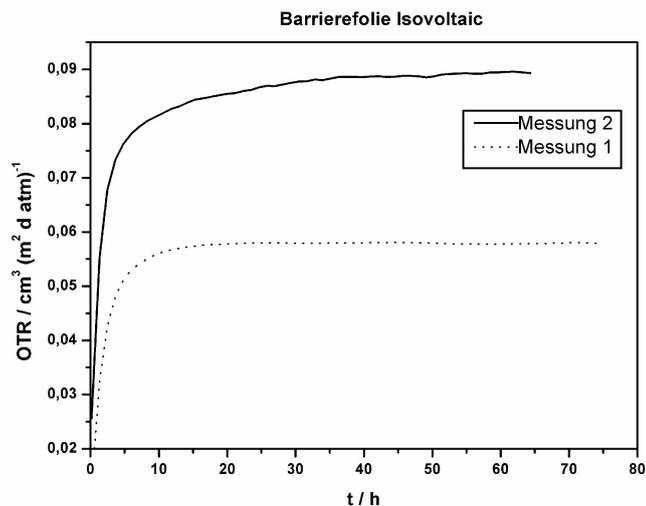


Abbildung 14: Doppelbestimmung der OTR-Werte der Isovoltaic Barrierefolie.

Bei der von der Isovoltaic AG zur Verfügung gestellten Barrierefolie handelt es sich um ein sich noch in der Entwicklung befindliches Barrierematerial. Die für Barrierematerialien zu hohen OTR-Werte lassen sich in erster Linie auf die geringe Materialstärke von nur 0,052 Millimeter zurückführen. Weiters ist anzumerken, dass der Vergleich der beiden Messungen für das Material zwei sehr unterschiedliche Ergebnisse liefert. Dies liegt vermutlich an Inhomogenitäten in der Probe.

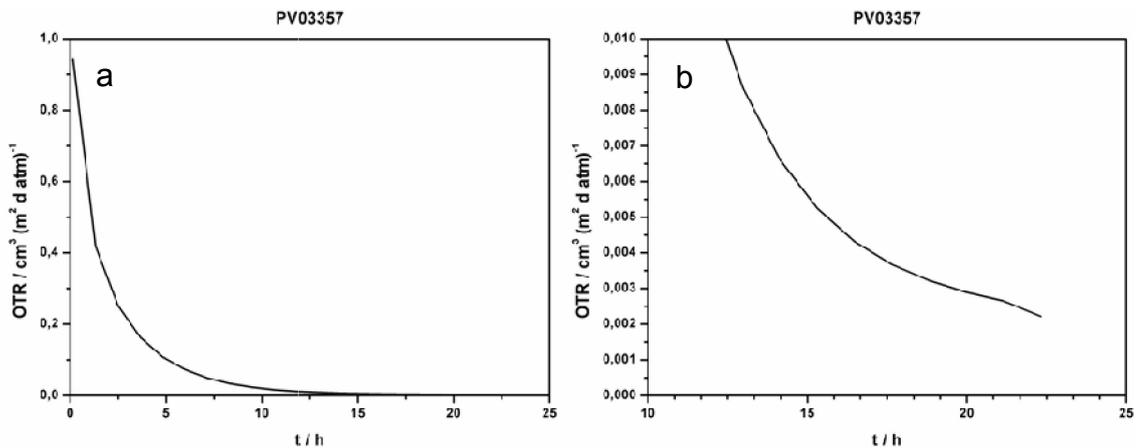


Abbildung 15a-b: OTR-Messung von PV03357 (a), Ausschnitt aus der OTR-Messung (b).

Bei PV03357 handelt es sich um eine mit Ethylvinylacetat beschichtete Folie, was das Einkapseln von Solarzellen sehr einfach gestaltet. Dieses Material hat die für diese Zwecke äußerst vorteilhafte Eigenschaft, dass es bei ca. 150°C schmilzt und dreidimensional vernetzt. Dadurch bildet sich ein stabiler transparenter Verbund aus Barrierefolie, Ethylvinylacetat und der Solarzelle selbst. In einigen Vorversuchen stellte sich diese Temperaturbelastung der Solarzellen jedoch als negativ heraus. Weiters liegt eine OTR von 10^{-3} noch immer deutlich über den angestrebten Werten.

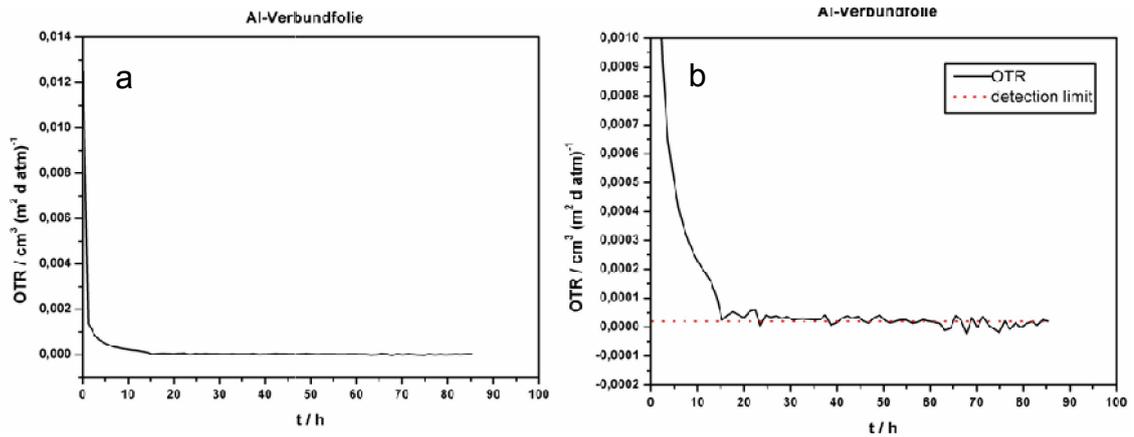


Abbildung 16a-b: OTR Messung der Al-Verbundfolie (a), Ausschnitt aus der OTR-Messung mit unterer Nachweisgrenze von $2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ als punktierte Linie (b).

Die vermessene Aluminium Verbundfolie zeigt eine OTR, welche selbst mit dem für diese Untersuchungen verwendeten Messverfahren nicht mehr detektierbar ist.⁷ Ursache hierfür ist die laut Hersteller mehrere Mikrometer dicke Aluminiumschicht.¹ Diese Folie zeigt die niedrigste gemessene OTR aller im Zuge dieser Arbeit untersuchten Materialien. Aufgrund der eingearbeiteten Aluminiumschicht ist sie allerdings völlig lichtundurchlässig und daher nur als Einkapselungsmaterial für die dem Licht abgewandte Seite der Solarzellen geeignet.

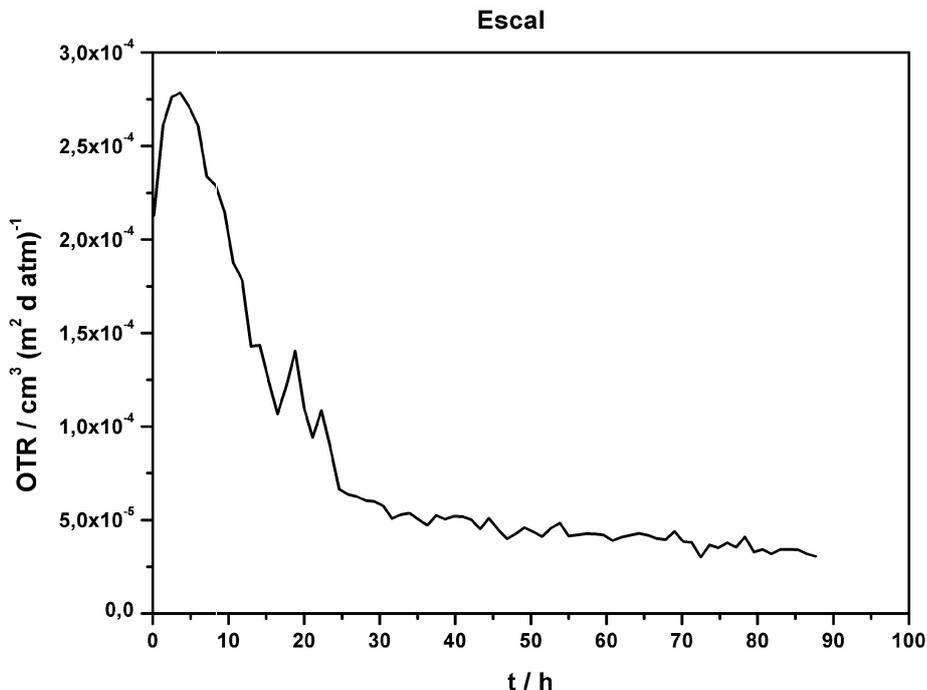


Abbildung 17: OTR-Messung der Escal™ Folie.

¹ <http://www.cwaller.de/deutsch.htm>; 23.06.2011

Bei der Escal™ Folie handelt es sich um ein Verbundmaterial aus Polypropylen, Polyethylen und mit Keramik beschichtetem PVA.¹ Es zeigte die zweitniedrigste OTR aller untersuchten Materialien. Aufgrund ihrer Transparenz wurde diese Folie in weiterer Folge als Einkapselungsmaterial für organische Solarzellen verwendet.

Eine denkbare Variante für flexible Solarzellen wäre auch eine Kombination aus Aluminium-Verbundfolie für die Rückseite und Escal™ Folie für die Vorderseite der Solarzellen. Aufgrund der dabei zu erwartenden Inkompatibilität an den Kontaktflächen der beiden Materialien wurde diese Überlegung jedoch wieder verworfen. Im Falle von Solarzellen auf Glas-ITO Substraten wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit ebenfalls ausschließlich Escal™ Folie als flexibles Einkapselungsmaterial verwendet.

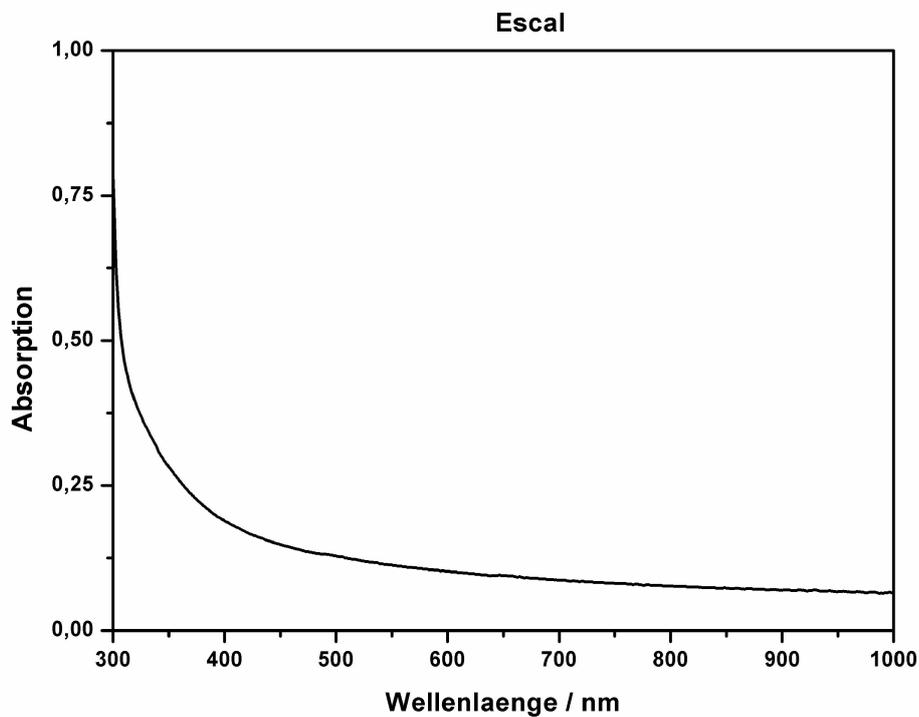


Abbildung 18: Absorptionsspektrum der Escal™ Folie.

Die Escal Folie zeigt ein relativ starkes Absorptionsverhalten zwischen 300 und 400 nm (Abbildung 18). Zwar befindet sich in diesem Bereich auch das Absorptionsmaximum des in den Solarzellen verwendeten [C₆₀]PCBMs, was zu

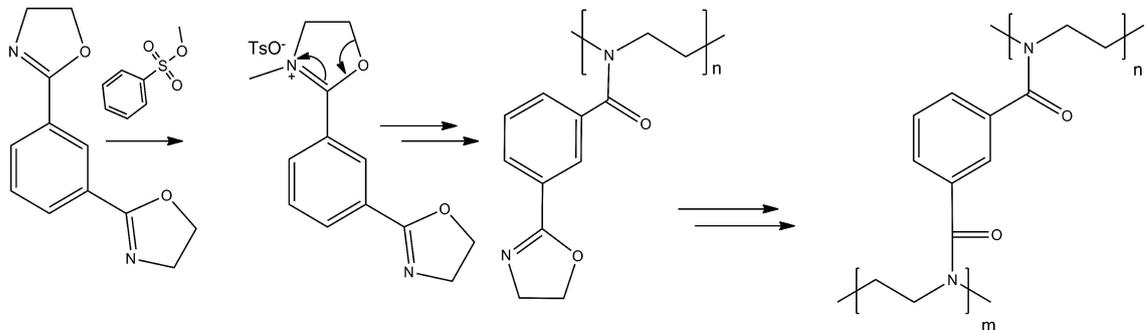
¹ <http://www.m-art-preserving.com/preserving/d/rpzubehoer/escalfolie.htm>; 23.06.2011

einem Verlust an Wirkungsgrad der Solarzellen führt, dies wurde jedoch aufgrund der hervorragenden Barriereigenschaften in Kauf genommen.^{40;41}

4.2. Herstellung und Modifikation von Polyoxazolinschichten

Als Teil dieser Masterarbeit sollte eine Schicht eines Polyoxazolins hergestellt, modifiziert und untersucht werden. Die Synthese dieses Polymers erfolgte mittels lebender kationischer ringöffnender Polymerisation von 1,3-Phenyl-bis-(2-oxazolin), kurz 1,3-PBO (Schema 2).

Schema 2: Polymerisation von 1,3-Phenyl-bis-(2-oxazolin).



Für die späteren Untersuchungen war es nötig, diese Polymerisation auf einem möglichst sauerstoffdurchlässigen Substrat durchzuführen, welches bereits den benötigten Durchmesser von 4,5 cm hatte.

4.2.1. Vorversuche

In ersten Vorversuchen zur Polymerisation wurden PET Substrate durch spincoating mit einer Lösung von 1,3-PBO und Methyltosylat in Chloroform überzogen. Nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels wurde versucht, die so aufgebraute pulverige Schicht aus Monomer und Initiator durch Erhitzen auf 130-140°C mittels Heizplatte zu polymerisieren.

Die Haftung der Lösung auf den PET Substraten war jedoch gering, wodurch nur sehr dünne Monomerschichten hergestellt werden konnten. Außerdem verformte sich das Substrat bereits bei 140°C.

Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Versuche unternommen, 1,3-PBO auf PET zu polymerisieren.

Als zweites Substrat wurde handelsübliches Backpapier ausgewählt. Es war jedoch weder durch spincoating noch durch dropcoating möglich, eine durchgehende Beschichtung zu erreichen.

Durch spincoating war es nur möglich, eine sehr dünne und nicht durchgängige Schicht von Monomer und Initiator aufzubringen. Das Aufbringen von mehreren Monomer/Initiator Schichten war nicht möglich, da die darunterliegende Schicht durch den erneuten Kontakt mit Lösungsmittel sofort abgelöst wurde. Auch das kontinuierliche Auftropfen von Lösung während des spincoating zeigte keinen Erfolg. Nachdem sich spincoating als wenig erfolgversprechende Methode herausstellte, wurde versucht, das Monomer- und Initiatorgemisch mittels dropcoating direkt auf das beheizte Substrat aufzubringen. Auch dies führte jedoch nicht zu einer durchgehenden Polymerschicht.

Aus diesem Grund wurde das Trägermaterial gewechselt. Anstelle des zuvor verwendeten gewöhnlichen Packpapiers wurden Versuche mit Filterpapier und einem Viskosevlies durchgeführt.

4.2.2. Polymerisation mittels Heizpresse

Nach mehreren Fehlversuchen konnten Papier- und Viskosesubstrate beschichtet werden (Abbildung 19).

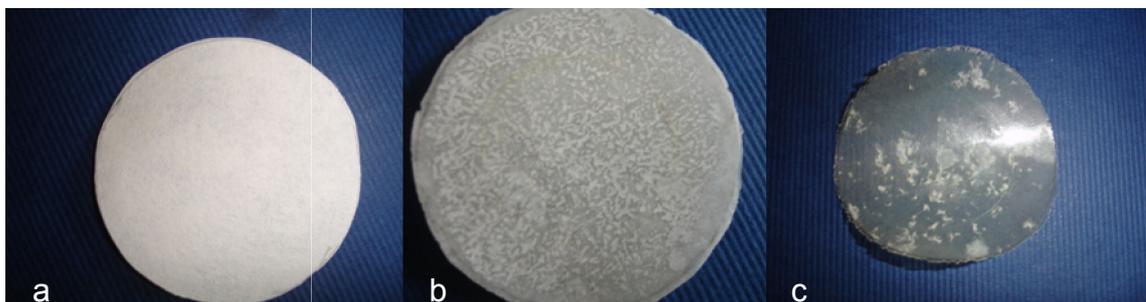


Abbildung 19a-c: Nicht beschichtetes Papiersubstrat (a), beschichtetes Viskosesubstrat (b), beschichtetes Papiersubstrat (c).

Versuch 1:

Erste Versuche, Monomer und Initiator auf das Viskosevlies aufzubringen, bestanden darin, beide gelöst in 6 mL Chloroform in zwei Portionen zu je 3 mL auf das Substrat zu tropfen. Dies führte nach Abdampfen des Lösemittels zu einer relativ hohen und durchgehenden Monomerschicht auf dem Substrat, welche für 15 Minuten bei 140 °C und 1 bar Pressdruck prozessiert wurde. Diese Bedingungen reichten jedoch nicht aus, um eine vollständige Polymerisation des Monomers zu erreichen. Ein erneutes Erhitzen der Probe auf 140 °C für 30 Minuten führte ebenfalls nicht zu einer vollständigen Polymerisation.

Ein Erhitzen der Probe bei 160 °C für eine Stunde führte schließlich zu einer durchgehenden Polymerschicht. Jedoch zeigte die Oberfläche der Probe deutliche Abdrücke der beim Pressen verwendeten Teflonfolie.

Versuch 2:

Um eine glatte Oberfläche zu bilden, wurde Aluminiumfolie anstelle des Teflons verwendet. Außerdem wurde der Pressdruck auf 5 bar erhöht. Das Ergebnis dieser Serie war eine deutlich glattere Oberfläche. Jedoch wurde ein klar erkennbarer Teil des Substrates nicht beschichtet. Ursache hierfür war vermutlich eine zu dünne Monomerschicht.

Versuch 3:

Da bei der Aufbringung der Lösung in den Serien 1 und 2 große Mengen an Monomer und Initiator nicht auf dem Substrat, sondern an der Wand der Kristallisierschale ausfielen, wurde eine andere Art der Aufbringung gewählt. Die Lösung wurde in Mengen von 500 µL bis 1mL aufgetropft. Erst wenn die Monomerschicht getrocknet war, wurde erneut Lösung aufgegeben. Auf diese Weise wurde weit mehr Monomer auf das Substrat gebracht, was zu sehr hohen Monomerschichten führte. Die Polymerisation führte zu einer durchgehenden, im Vergleich zu den vorherigen Versuchen recht hohen Schicht. Jedoch war bereits mit freiem Auge ein Sprung in der Polymerschicht erkennbar. Es wurde dennoch versucht, die OTR dieser Probe zu messen. Sie lag jedoch über $50 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ und war damit zu hoch, um mit dem verwendeten Messgerät bestimmt werden zu können.

Versuch 4:

Die Präparation dieser Probe erfolgte analog Versuch drei. Obwohl diese Probe keine mit freiem Auge erkennbaren Fehlstellen aufwies, war auch hier die OTR über dem noch messbaren Bereich.

Versuch 5:

Um die Bildung von Sprüngen in der Polymerschicht möglichst zu verhindern, wurde versucht, die Probe langsam und bei konstantem Pressdruck auf ca. 60°C abzukühlen. Erst anschließend wurde sie schnell auf Raumtemperatur gekühlt. Doch auch das führte nicht zu einer OTR im messbaren Bereich.

Versuch 6:

Nachdem die Serien 1-5 nicht zu den gewünschten Ergebnissen führten, wurde in Serie 6 Filterpapier anstelle des Viskosesubstrates verwendet, sowie, um eine verdichtete Polymerschicht zu erhalten, der Pressdruck auf 10 Bar erhöht. Dies führte nach der Polymerisation zu einer stark gebogenen, aber flexiblen, teilweise transparenten Probe mit relativ glatter Oberfläche. Die OTR dieser Probe konnte gemessen werden und lag bei $0,6 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ (Abbildung 21).

Versuch 7:

Der Versuch, die OTR einer unter den Bedingungen von Serie 6 auf einem Viskosesubstrat hergestellten Polymerschicht zu messen, war nur zum Teil erfolgreich. Zwar lag die OTR anfangs noch im messbaren Bereich, überschritt diesen jedoch nach einer Messdauer von etwa 15 Stunden (Abbildung 20). Eine mögliche Ursache für die deutlich höhere OTR der Polymerschicht auf dem Viskosesubstrat liegt eventuell in dessen sehr poröser Struktur. An den dadurch vorhandenen Kontaktflächen zwischen Polymer und Substrat könnte es zu Rissbildungen kommen. Diese Fehlstellen könnten sich dann bis zu Oberfläche der Polymerschicht fortsetzen und so zu der sehr hohen OTR führen. Es wurden jedoch keine weiterführenden Untersuchungen durchgeführt, welche diese Hypothese beweisen könnten.

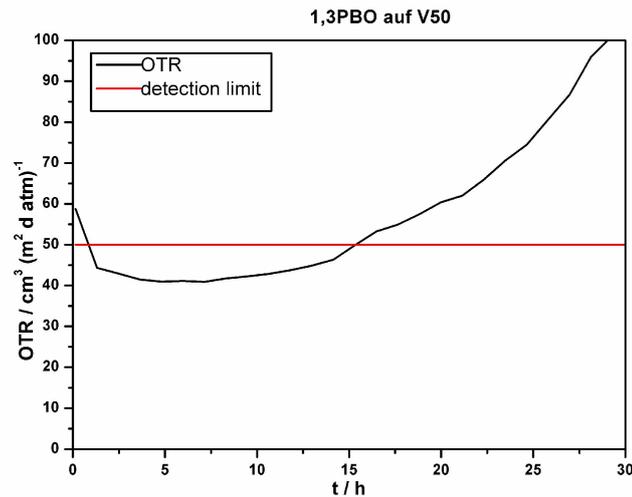


Abbildung 20: OTR von Polyoxazolin auf Viskosesubstrat (horizontale Linie = obere Nachweisgrenze).

4.2.3. Messung der Sauerstofftransmissionsrate

Die Sauerstofftransmissionsrate des auf einem Papiersubstrat hergestellten Polyoxazolins (Abbildung 21) lag deutlich unter jener von typischen, nicht modifizierten Polymeren wie PET oder PEN. Auffällig an der Messung der OTR der Polyoxazolinschicht ist außerdem, dass es im Vergleich zu den unter Punkt 4.1 vermessenen Proben deutlich länger dauerte, bis sich ein konstanter Wert einstellte. Die Ursache für den vor allem in der logarithmischen Darstellung deutlich erkennbaren Abfall der OTR in den ersten zweieinhalb Stunden der Messung liegt eventuell an noch in der Messzelle vorhandenen Sauerstoffspuren. Durch das Spülen der Messzelle mit hochreinem Stickstoff nach jedem Durchgang wurden diese Reste nach wenigen Messungen entfernt. Danach stieg die OTR für ca. 160 Stunden stark an. Zwischen 160 und 260 Stunden fiel der Anstieg bereits geringer aus, bis sich nach 260 Stunden ein konstanter Wert von $0,6 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ einstellte.

Ergänzend ist zu dieser Messung noch anzumerken, dass zwischen 176 und 240 Stunden aufgrund eines Computerfehlers keine Werte aufgezeichnet wurden. Dieser Bereich wurde in Abbildung 21 nachträglich mittels OriginLab eingefügt.

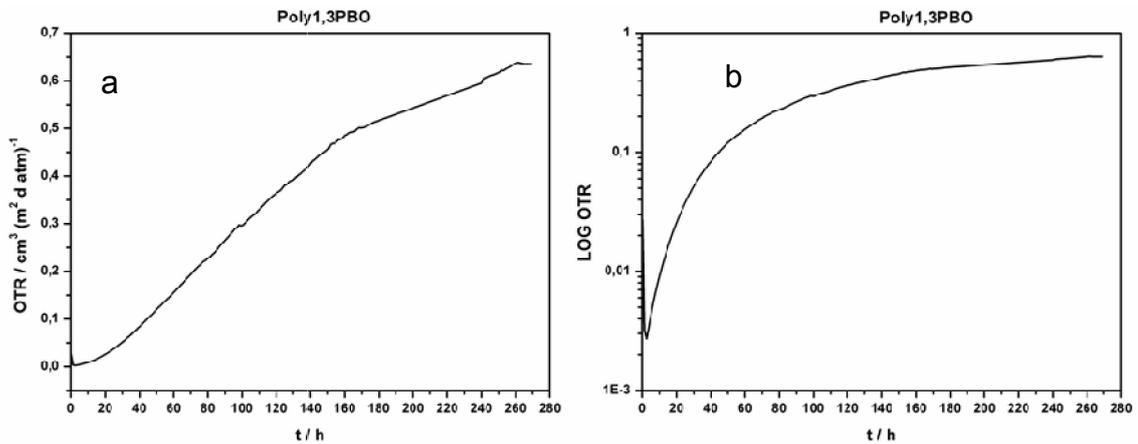


Abbildung 21a-b: OTR von Polyoxazolin auf Papiersubstrat (a) und logarithmische Darstellung (b).

Eine eventuelle Beeinflussung der OTR durch das Trägermaterial konnte durch die Vermessung eines nicht beschichteten aber ansonsten gleich behandelten Substrates ausgeschlossen werden. Die OTR dieser Referenzprobe war deutlich zu hoch, um gemessen zu werden.

4.2.4. Modifikation der OTR durch dünne Metallschichten

Ein gängiger Ansatz, um die Sauerstoffdurchlässigkeit von Polymerschichten zu verbessern, ist das Aufbringen von dünnen anorganischen Schichten durch Aufdampfen oder sputtern.⁴² Aus diesem Grund wurde versucht, die Barriereigenschaften der hergestellten Polyoxazolinschichten durch Aufdampfen von wenigen hundert Nanometer dicken Schichten von Silber oder Aluminium weiter zu verbessern. Jedoch zeigten die beiden modifizierten Proben nicht nur keine verbesserten Werte, sondern zeigten eine OTR, welche über dem noch messbaren Bereich lag.

Hierfür gibt es verschiedene mögliche Ursachen:

- Die Polymerschicht könnte bei der Herstellung bzw. nach dem Herausnehmen aus der Heizpresse nicht erkennbare Sprünge oder sonstige Fehlstellen aufgewiesen haben.
- Die Probe könnte aufgrund des Platzierens in der Bedampfungsanlage beschädigt worden sein.
- Der Vorgang des Aufdampfens der Metallschicht selbst könnte die Proben beschädigt haben. Um das Metall aufzudampfen, wurden die

Proben einem starken Unterdruck von 4,2 bzw. $4,8 \cdot 10^{-5}$ mbar ausgesetzt. Nach dem Aufdampfprozess wurde die Probenkammer innerhalb von weniger als einer Minute wieder auf Normaldruck gebracht. Eine Schädigung der Probe durch die daraus hervorgehenden mechanischen Belastungen wäre möglich.

- Auch könnte die Probe bei der Messung selbst beschädigt worden sein. Zahlreiche Proben zeigten durch das Einspannen in die Permeationszelle deutliche Abdrücke (Abbildung 22).



Abbildung 22: Ablösungen der Aluminiumschicht nach Entnahme aus der Permeationskammer (mit Aluminium beschichtetes Polyoxazolin auf Papiersubstrat).

4.2.5. Weitere Charakterisierungen der Polyoxazolinschicht

Zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften der hergestellten Polyoxazolinproben wurden Kontaktwinkelmessungen und AFM Untersuchungen durchgeführt. Weiters wurden die Proben mittels Lichtmikroskop betrachtet, sowie Masse und Dicke bestimmt.

AFM Aufnahmen

Um die Rauigkeit einer unbehandelten Polyoxazolinschicht, sowie einer mit Silber und einer mit Aluminium behandelten Probe zu untersuchen, wurden AFM Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 23, Tabelle 2).

Tabelle 2: Rauigkeitsmessung mittels AFM Ergebnisse.

	Polyoxazolin	Polyoxazolin/Silber	Polyoxazolin/Aluminium
Rq	$9,63 \pm 0,67$ nm	$14,45 \pm 1,63$ nm	$23,95 \pm 0,07$ nm
Ra	$9,88 \pm 0,32$ nm	$10,70 \pm 0,28$ nm	$19,15 \pm 0,35$ nm

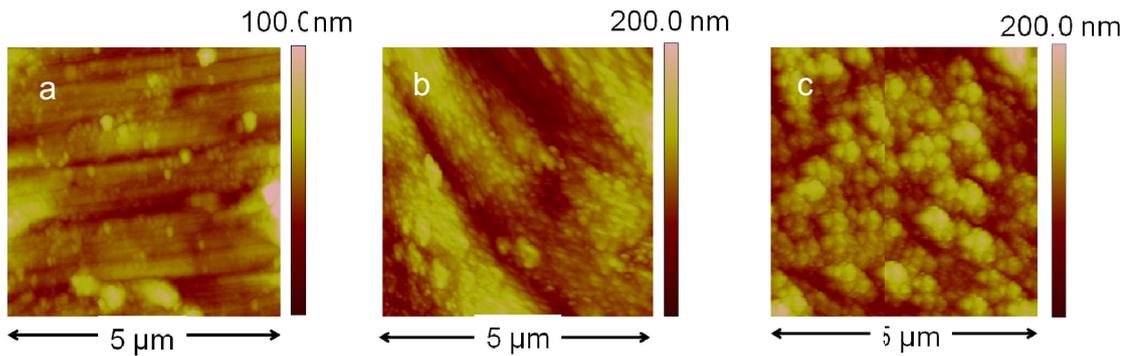


Abbildung 23: AFM Aufnahmen der hergestellten Oberflächen; Polymer (a), Silber (b), Aluminium (c).

Die Ermittlung der Rauigkeit erfolgte durch Doppelbestimmung und Bildung des arithmetischen wie auch des geometrischen Mittels. Es zeigte sich, dass durch das Aufdampfen von Metallschichten die Rauigkeit der Polymerschichten deutlich zunahm. Diese Zunahme war bei Aluminium deutlich größer als bei Silber. Abbildung 23c zeigt deutlich eine körnige Struktur der Aluminiumoberfläche. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Entstehen und Wachstum dieser Körner durch die bereits inhomogene Polymerschicht (Abbildung 23a) begünstigt wird.

Bestimmung der Oberflächenenergie

Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgte nach der Methode von Owen, Wendt, Rabel und Kaelble. Es wurde ein Wert von $44,17 \pm 1,02 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ errechnet, mit einem dispersen Anteil von $35,38 \pm 0,44 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einem polaren Anteil von $8,79 \pm 0,58 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Die Oberflächenenergie von Poly(2-phenyl-2-oxazolin) liegt im Bereich von $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.⁴³ Aufgrund der sehr ähnlichen Molekülstruktur erscheint die gemessene Oberflächenenergie von Poly(phenyl-1,3-bis-(2-oxazolin)) dadurch sehr plausibel.

Lichtmikroskopische Untersuchungen und Photos

Zur genaueren Untersuchung der Schichten wurden Mikroskopiebilder einzelner Proben aufgenommen. Dabei zeigte sich bei der auf Papiersubstrat hergestellten Probe ein deutlicher Unterschied zwischen dunkleren Regionen, in denen deutlich mehr Monomer umgesetzt wurde, und den helleren Regionen mit weniger Monomerumsatz (Abbildung 24).

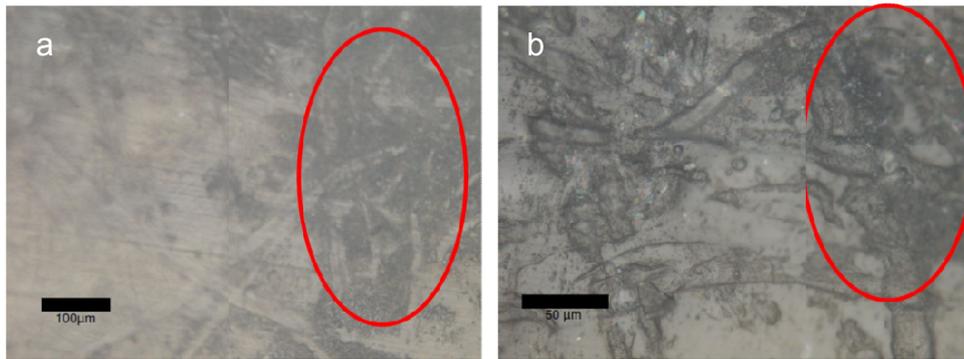


Abbildung 24: Beschichtetes Papiersubstrat 200-fache (a) 500-fache Vergrößerung (b).

Der Vergleich von Papiersubstrat und Viskosesubstrat zeigt deutliche Unterschiede (Abbildung 25). Während die Polymerschicht des Papiersubstrats zu großen Teilen eine relativ homogene Schicht bildete, zeigte das beschichtete Viskosesubstrat eine eher körnige Oberfläche.

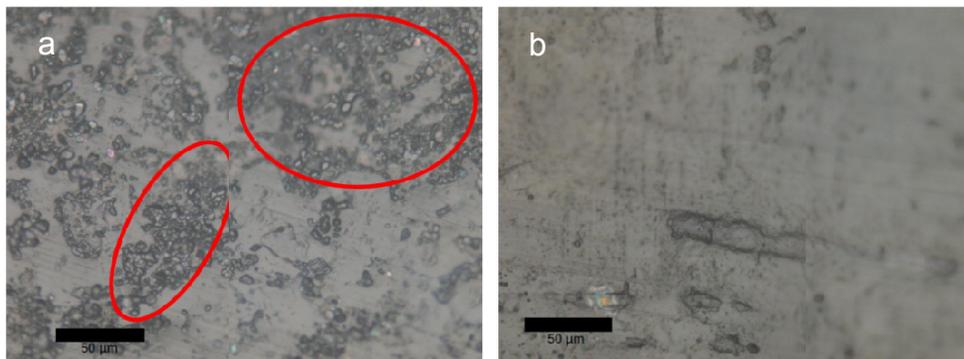


Abbildung 25: Beschichtetes Viskosesubstrat (a) und Papiersubstrat (b); 500-fache Vergrößerung.

Bestimmung von Masse und Höhe

Von ausgewählten Proben wurden mithilfe einer Mikrometerschraube die Höhe, sowie die Masse bestimmt (Tabelle 3). Hierbei war auffällig, dass die auf Viskose hergestellte Polymerschicht (Versuch 7) deutlich höher und schwerer war als die auf Papier hergestellten Schichten (Versuch 6 und 10). Dennoch lag der gemessene OTR-Wert dieser Probe deutlich über jenem von Versuch 6 (Abbildung 20). Der Vergleich der beiden auf Papier hergestellten Schichten zeigte deutliche Unterschiede bezüglich der Höhe und Masse der Schicht. Da beide Proben unter annähernd gleichen Bedingungen hergestellt wurden, zeigt dies, dass die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens noch Optimierungsbedarf aufweist.

Tabelle 3: Höhe und Masse von Polymerproben und Referenz (Versuch 6 und 10 auf Papier, Versuch 7 auf Viskose).

	Ref.-Papier	Versuch 6	Versuch 10	Ref.-Viskose	Versuch 7
d / cm	0,0116	0,02528	0,01524	0,00742	0,04174
m / g	0,109	0,530	0,322	0,066	0,900

4.2.6. Infrarot-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Polyoxazolinschicht wurden IR-Spektren mittels ATR aufgenommen (Abbildung 26).

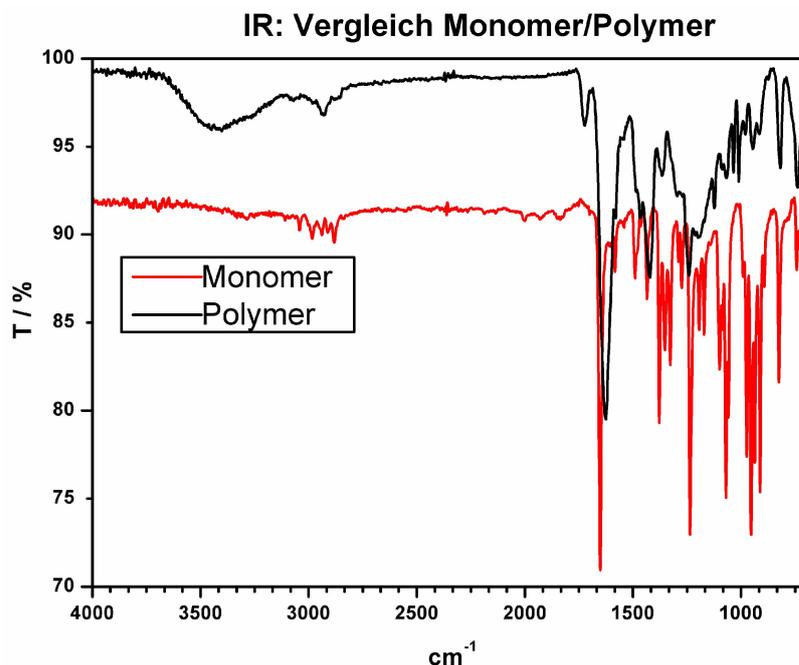


Abbildung 26: IR-Spektren von Monomer (oben) und Polymer (unten).

Die Ergebnisse der ATR-IR-Messungen von 1,3-Phenyl-bis-(2-oxazolin) lauten: 2881 w, str (C–H); 1651 s, str(C=N); 1583, 1490, 1435 w, str(Ar); 1352, 1274 w, str(C–N); 1236 s, asym str(C–O–C); 1069 m, def (C–H); 1058 m, sym(C–O–C); 954, 825, 743, rock(C-H).

Der Vergleich des IR-Spektrums einer polymerisierten Probe mit dem des Monomers zeigt einige Unterschiede. Auffällig ist vor allem das Auftauchen der Bande bei 1625 cm⁻¹ in der Polymerprobe. Dieser kann der C=O Streckschwingung eines Amides zugeordnet werden. Die ebenfalls nur im Polymerspektrum vorhandene Bande bei 1420 cm⁻¹ wurde der C-N Streckschwingung des Amides zugeordnet. Die im Monomer vorhandene Bande bei 1650 cm⁻¹ (C=N) ist in der Polymerprobe nicht mehr klar zu

erkennen. Jedoch weist die C=O Bande bei einer Wellenzahl von 1650 cm^{-1} eine Schulter auf. Dies deutet darauf hin, dass auch nach der Umsetzung noch Monomere beziehungsweise nicht reagierte Funktionalitäten vorhanden sind.

4.2.7. Ausblick und weiterführende Untersuchungen

Auch wenn es im Zuge dieser Arbeit gelungen ist, eine Polyoxazolinschicht mit relativ guten Barriereigenschaften herzustellen, bleibt Raum für weitere Optimierungsarbeiten. Allen voran ist anzumerken, dass die unter 8.3 (Experimententeil) präsentierten Schritte zur Herstellung einer Polyoxazolinschicht eine hohe Fehlerquote zeigten. Hier finden sich zahlreiche Parameter, welche untersucht und verändert werden können. Dazu zählen das Monomer zu Initiator-Verhältnis und die Gesamtmenge des verwendeten Monomers ebenso wie die Konzentration der hergestellten Lösung und das Lösungsmittel selbst. Auch könnte die Verwendung eines zweiten Monomers zur Synthese eines Copolymers mit verbesserten Eigenschaften führen.

Weiters gilt es auch die Polymerisation selbst zu untersuchen. Diese bietet mit den Parametern Temperatur, Heiz- wie auch Abkühlrate, Reaktionszeit und Pressdruck weitere Möglichkeiten der Optimierung.

4.3. Untersuchung der Langzeitstabilität organischer Solarzellen

Um die schädlichen Auswirkungen von Sauerstoff und Wasserdampf auf organische Solarzellen zu minimieren und damit deren Lebensdauer zu erhöhen, wurden unterschiedliche Einkapselungsmethoden sowie verschiedene Substrate und Kathodenmaterialien untersucht.

Aufgrund der verwendeten Parameter, welche der Messung zugrunde liegen, ergibt sich bei einigen Messungen ein zu niedriger Wirkungsgrad. Die Ursache hierfür ist, dass die maximal aufgezeichnete Spannung bei 500 mV liegt. Bei einigen Zellen lag jedoch die Spannung am maximum power point über diesen 500 mV. Da der Wirkungsgrad der Solarzellen am maximum power point errechnet wird, ergibt sich daraus ein zu niedriger Wert. Sowohl Fachartikel, wie auch selbst durchgeführte Messungen über einen weiteren Bereich zeigten

jedoch, dass der V_{mpp} maximal 20% über 500 mV liegen dürfte, was zu einem auch um maximal 20% höheren Wirkungsgrad führen würde (Abbildung 3).^{40,44} Zusätzlich wurde durch Überprüfungen mittels Pyranometer festgestellt, dass die verwendete Lichtquelle den Dauerteststand ungleichmäßig ausleuchtet. Aus diesem Grund führten bereits um wenige Zentimeter veränderte Positionen der Zellen zu deutlich veränderten Lichtstärken. Auch wenn vor allem während Messung der Serie Aluminium-Aluminium/Titan größtes Augenmerk darauf gelegt wurde, alle Zellen möglichst derselben Lichtstärke auszusetzen, sind geringe Abweichungen aufgrund der inhomogenen Beleuchtung dennoch nicht auszuschließen. Weiters wurden die Zellen im Dauerteststand nur mit einer Lichtstärke um $46 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ beleuchtet, die Solarkonstante liegt dagegen bei $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies war unumgänglich, da die mit einer Lichtstärke von $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ beleuchtete Fläche nicht groß genug war, um alle zu untersuchenden Zellen darin zu positionieren. Die nach Formel 1 berechneten Wirkungsgrade wurden aus diesem Grund auf $46 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ bezogen. Aus diesen Gründen sind die angegebenen Wirkungsgrade nicht als Absolutwerte zu verstehen, sondern dienen nur einer groben Einschätzung über die Qualität der hergestellten Solarzellen. Eine tatsächliche Aussage über die Stabilität erlauben jedoch die relativen Wirkungsgrade der einzelnen Serien. Einige Messungen (Abbildung 29) zeigten außerdem vereinzelt Wirkungsgrade von annähernd 0%, in anderen wiederum traten deutliche Schwankungen auf (Abbildung 31). Dies ist vermutlich auf Probleme bei der Kontaktierung zurückzuführen.

4.3.1. Vergleich unterschiedlicher Systeme

Um einen ersten Überblick über die Stabilitäten verschiedener Solarzellensysteme zu bekommen, wurden unterschiedliche Kombinationen von Substrat, Polymer, Kathodenmetall, Herstellungsparameter und Einkapselungsart untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden einzelne Systeme ohne Einkapselung vermessen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Untersuchte Systeme.

Seriennummer	Abbildung	Substrat	Polymer	Kath.	Einkapselung
2011_02_21	Abbildung 27	ITO-Glas	PCDTBT	Ag	Folienzange
2011_03_22_2	Abbildung 28	ITO-Glas	PCDTBT	Al/Ti	-
2011_03_22_1	Abbildung 29	ITO-Glas	PCDTBT	Al/Ti	Glas
2011_03_21	Abbildung 30	ITO-PET	PCDTBT	Al/Ti	467MP/Escal
2011_03_21	Abbildung 31	ITO-PET	PCDTBT	Al/Ti	-
2011_03_18	Abbildung 32	ITO-PET	PCDTBT	Ag/Ti	467MP/Escal
2011_03_10_1	Abbildung 33	ITO-PET	P3HT	Ag	467MP/Escal
2011_03_10_2	Abbildung 34	ITO-PET	P3HT	Al	-
2011_03_16	Abbildung 35	ITO-PET	P3HT	Al	467MP/Escal
2011_03_16	Abbildung 36	ITO-PET	P3HT	AgTi	467MP/Escal

Vergleich der drei Zellen auf ITO-Glas Substraten

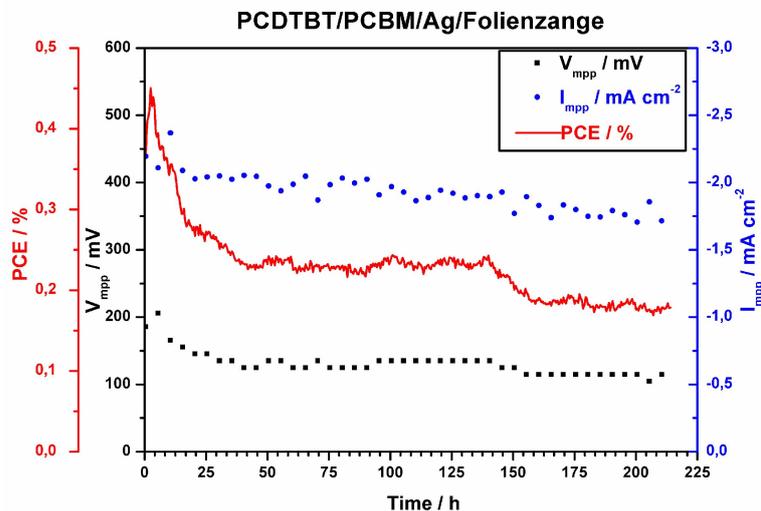


Abbildung 27: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle mittels Folienzange.

Abbildung 27 zeigt einen kurzen Anstieg des Wirkungsgrades, gefolgt von einem deutlichen Abfall in den ersten 50 Stunden. Danach ist die Zelle für den relativ langen Zeitraum von ca. 80 Stunden stabil bevor es erneut zu einem deutlichen Abfall des Wirkungsgrades kommt. Nach 190 Stunden ist die Zelle auf den halben Wirkungsgrad abgefallen.

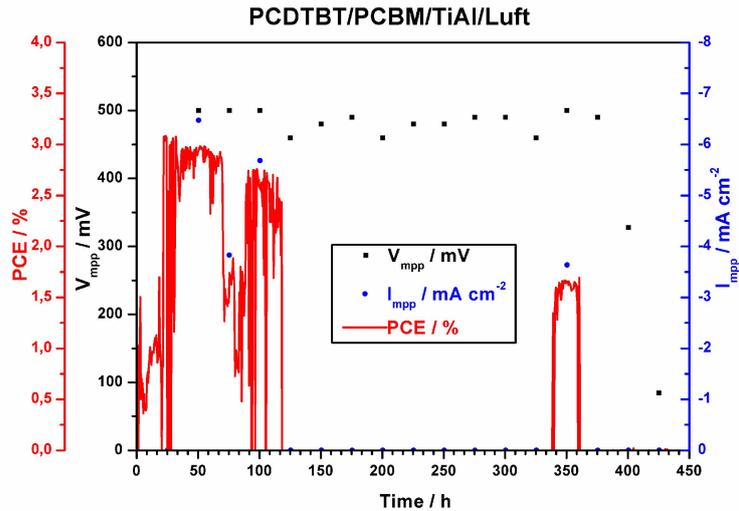


Abbildung 28: Nicht-eingekapselte ITO-Glas-Substrat Solarzelle.

Das Phänomen eines Anstieges des Wirkungsgrades zu Beginn der Messung zeigt auch Abbildung 28. Ursache hierfür könnte nicht die Solarzelle selbst sein, sondern ein Problem der Kontaktierung, ähnlich eines Wackelkontaktes. Erhärtet wird dieser Verdacht dadurch, dass nach über 100 Stunden Strom und Wirkungsgrad auf null abfallen und 200 Stunden später wieder auf einen Wert ansteigen, der dem Trend der Stunden vor diesem Abfall zu folgen scheint. Nach einer Gesamtzeit von 350 Stunden liefert die Zelle immer noch über 50% ihrer Anfangsleistung.

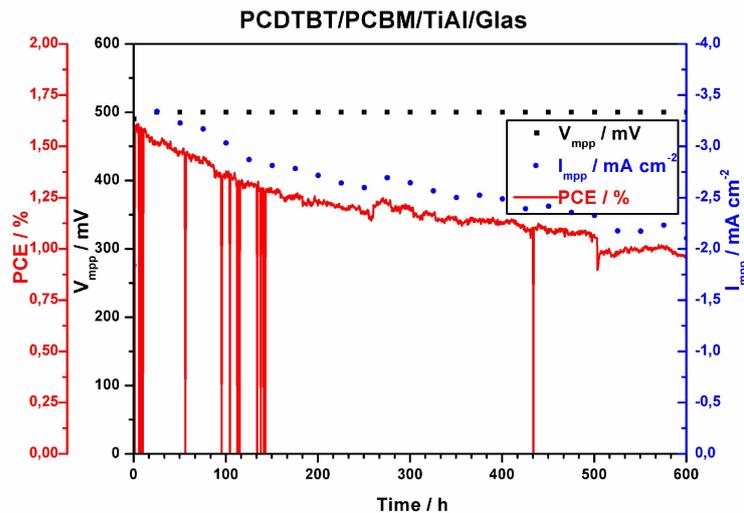


Abbildung 29: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle mittels Glas und 2K-Kleber.

Abbildung 29 zeigt eine Messung ohne große Schwankungen wie sie in den beiden anderen Messungen auftraten. Jedoch tritt hier das bereits erwähnte Problem, dass der V_{mpp} über 500 mV liegt, erstmals auf.

Im direkten Vergleich mit der nicht eingekapselten Zelle gleicher Bauart (Abbildung 28) zeigt sich eine deutlich bessere Stabilität. Dennoch ist ein Abfall des Stromes und damit des Wirkungsgrades deutlich erkennbar.

Vergleich der drei PCDTBT Zellen auf ITO-PET Substraten

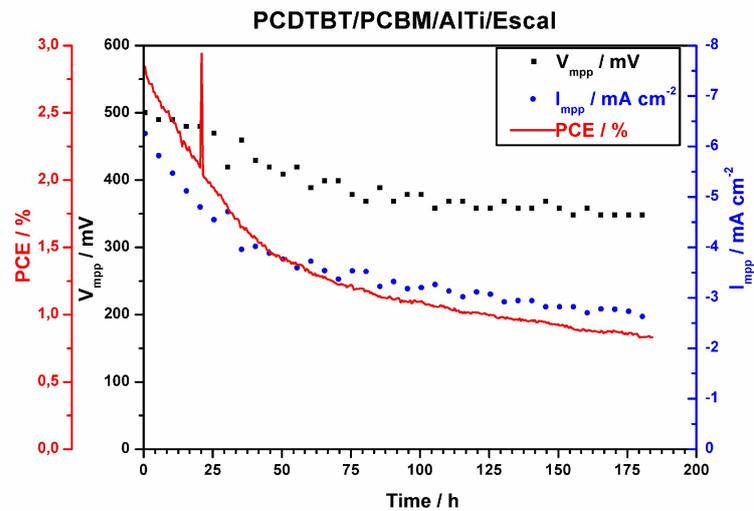


Abbildung 30: Einkapselung einer ITO-PET-Substrat Solarzelle mittels 467MPTM/EscalTM.

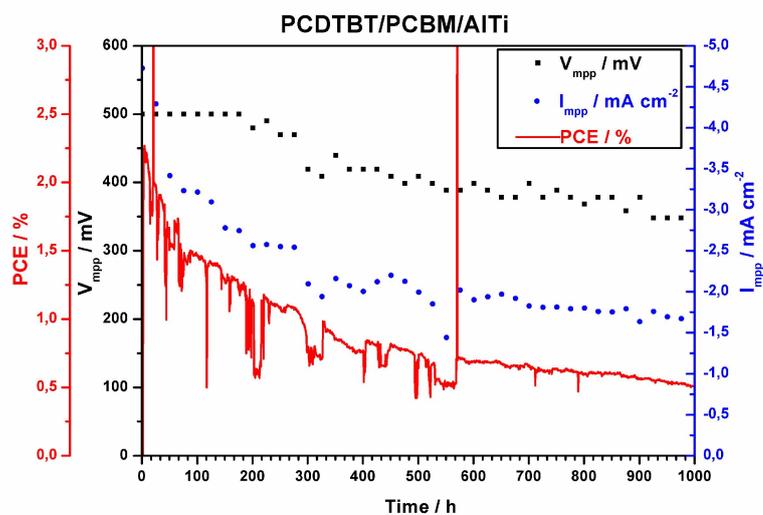


Abbildung 31: Nicht-eingekapselte ITO-PET-Substrat Solarzelle.

Der Vergleich von Abbildung 30 und 31 zeigt das sehr interessante Phänomen, dass eine nicht eingekapselte Zelle mit einer Zwischenschicht aus Titan zwischen Aktivschicht und Elektrode deutlich stabiler erscheint als eine mit dem flexiblen Barrierematerial Escal™ eingekapselte Zelle gleicher Bauart.

Während der I_{mpp} der nicht eingekapselten Zelle erst nach ca. 200 Stunden auf die Hälfte abgefallen ist, wurde dieser Abfall bei der eingekapselten Zelle nach bereits ca. 100 h erreicht.

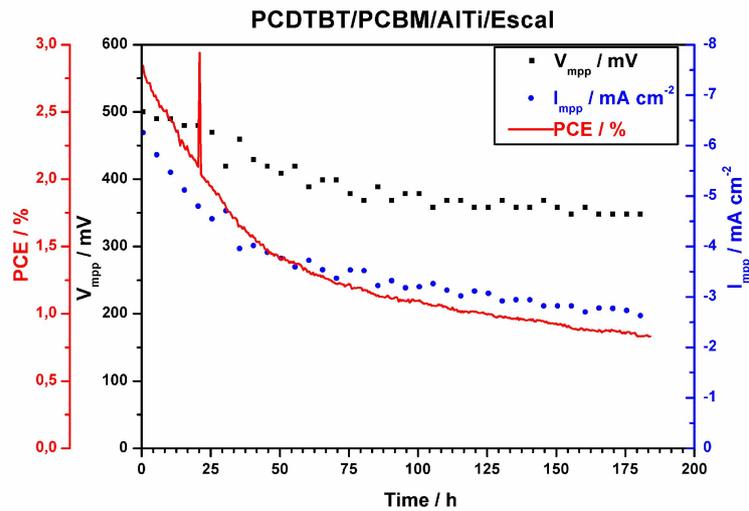


Abbildung 32: Einkapselung einer ITO-PET-Substrat Solarzelle mittels 467MP™/Escal™.

Das System aus Silber und Titan (Abbildung 32) zeigt hier im Vergleich zu den beiden anderen eine geringere Stabilität wobei vor allem der starke Abfall der V_{mpp} auffällig ist.

Vergleich der vier P3HT Zellen auf ITO-PET Substraten

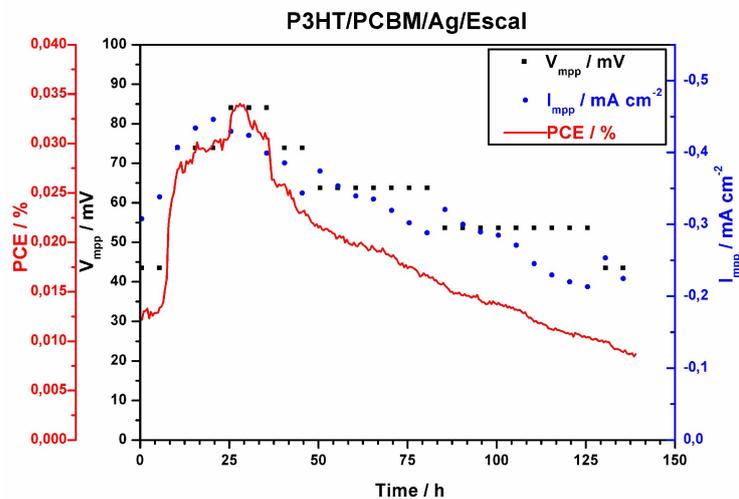


Abbildung 33: Einkapselung einer ITO-PET-Substrat Solarzelle mittels 467MP™/Escal™.

Abbildung 33 zeigt eine Solarzelle mit nur sehr geringem Wirkungsgrad. Aus diesem Grund lässt sie sich kaum mit den übrigen Zellen vergleichen.

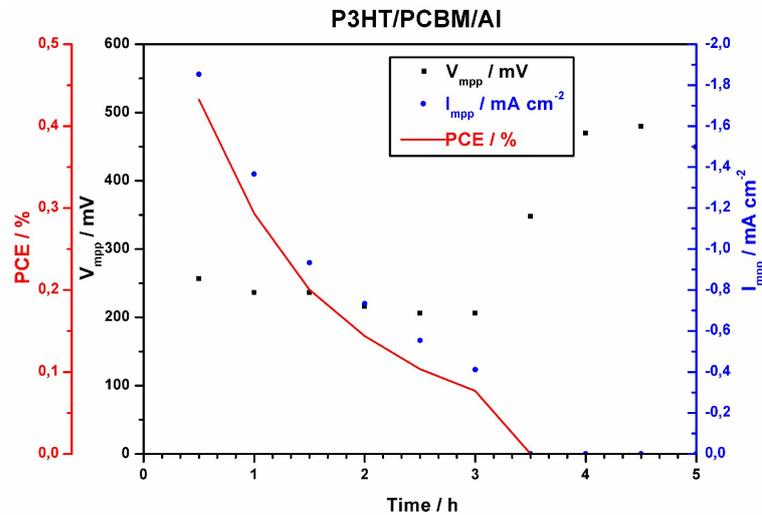


Abbildung 34: Nicht-eingekapselte ITO-PET-Substrat Solarzelle.

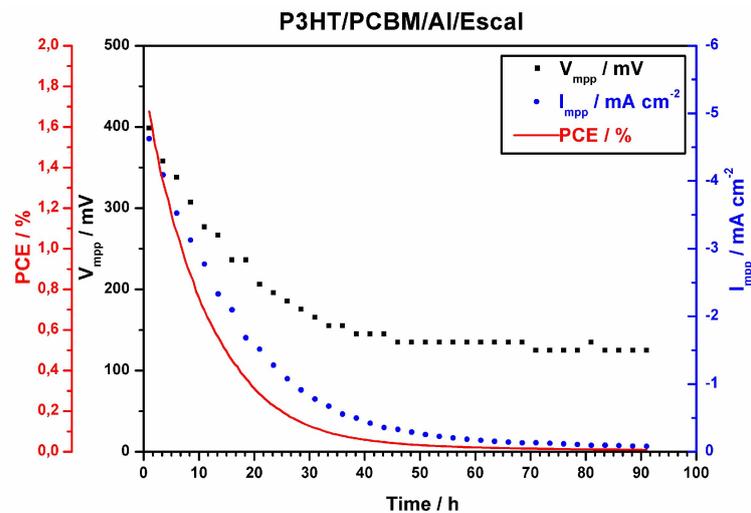


Abbildung 35: Einkapselung einer ITO-PET-Substrat Solarzelle mittels 467MPTM/EscalTM.

Abbildung 34 zeigt eine nicht eingekapselte Zelle mit Aluminiumelektrode. Diese zeigt die durchaus zu erwartenden schlechten Stabilitätseigenschaften^{13;29} Diese können, wie Abbildung 35 zeigt, durch Einkapselung zwar verbessert werden, doch geschieht der Leistungsverlust immer noch schneller als bei anderen Elektrodenmaterialien.

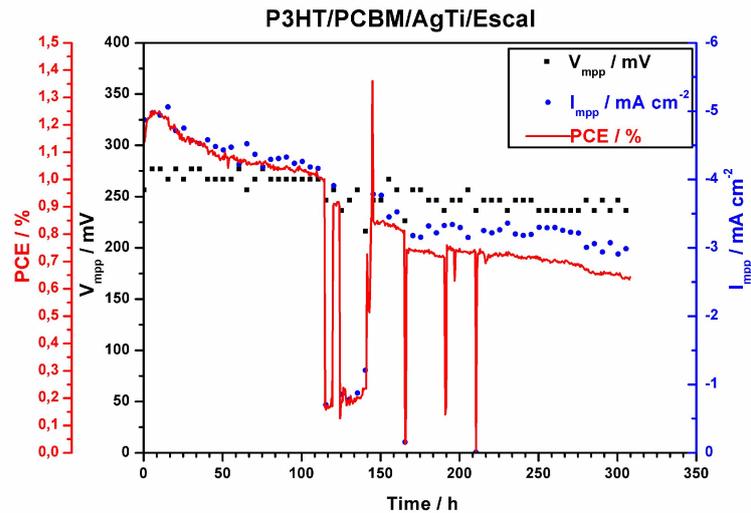


Abbildung 36: Einkapselung einer ITO-PET-Substrat Solarzelle mittels 467MPTM/EscaTM.

Abbildung 36 zeigt, dass das System aus Silber und Titan im Vergleich zu den anderen P3HT-Solarzellen eine gute Stabilität bei verhältnismäßig hohem Wirkungsgrad aufweist.

4.3.2. Vergleichsreihe Aluminium-Aluminium/Titan

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Einkapselungsmaterialien auf die Lebensdauer von organischen Solarzellen wurde eine umfangreiche Versuchsserie absolviert. Als Aktivschicht wurde dabei immer PCDTBT/[C₆₀PCBM] verwendet. Die Kathoden bestanden entweder ausschließlich aus Aluminium, oder aus Aluminium mit einer wenige Nanometer hohen Titanschicht zwischen Aktivmaterial und Elektrode. Untersucht wurde eine Serie mit reinen Aluminiumkathoden, sowie, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, zwei identisch hergestellte Serien mit Aluminium/Titan Kathoden. Einkapselt wurde jeweils mit EscaTM Folie und Glas. Zusätzlich wurde von jeder Serie jeweils eine nicht eingekapselte Zelle untersucht (Abbildung 37-48).

Serie Aluminium 1

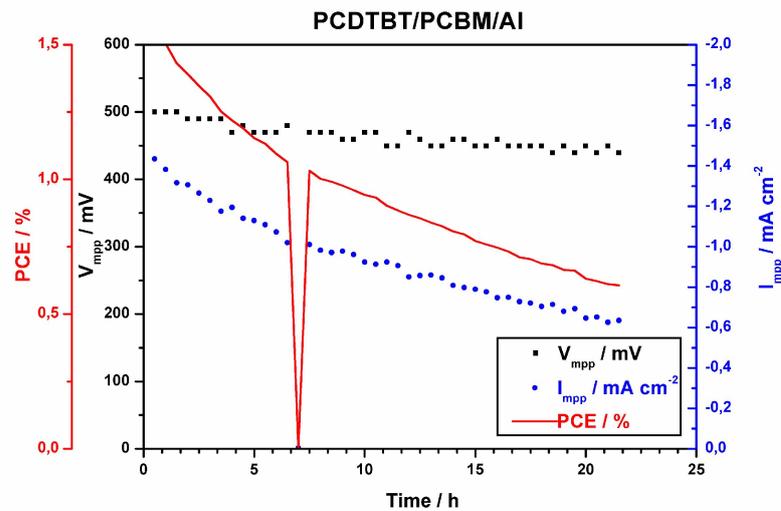


Abbildung 37: Nicht-eingekapselte ITO-Glas-Substrat Solarzelle.

Bei der nicht eingekapselten Solarzelle (Abbildung 37) zeigte sich erneut das bereits bekannte Verhalten von Solarzellen mit Aluminiumelektroden. Innerhalb weniger Stunden kam es zu einem deutlichen Abfall des Wirkungsgrades. Auffällig ist dabei, dass die Spannung dabei kaum abnahm, also der Wirkungsgradverlust beinahe ausschließlich durch eine Abnahme des Stroms verursacht wurde.

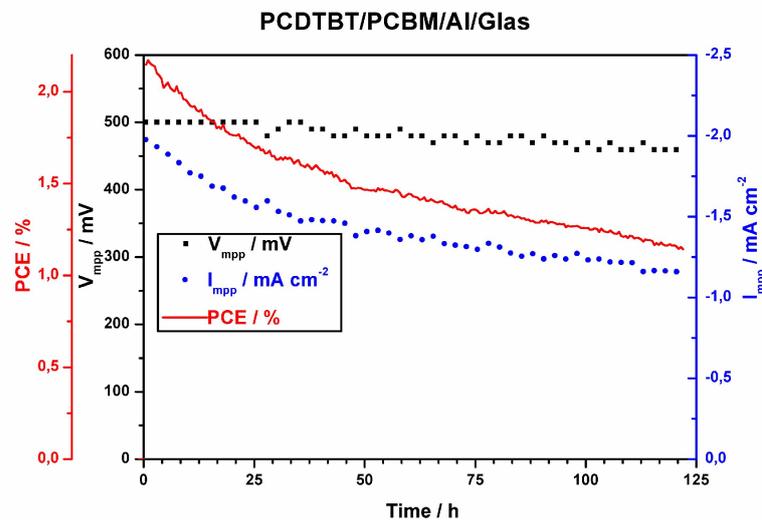


Abbildung 38: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle mittels Glas und 2K-Kleber.

Durch Einkapselung mit Glas konnte die Lebensdauer der Zellen deutlich verbessert werden (Abbildung 38). Auch hier führte beinahe ausschließlich die Abnahme des Stromes zum Leistungsverlust. Dabei ist die Abnahme der

Spannung noch einmal deutlich geringer als bei der nicht eingekapselten Zelle dieser Serie.

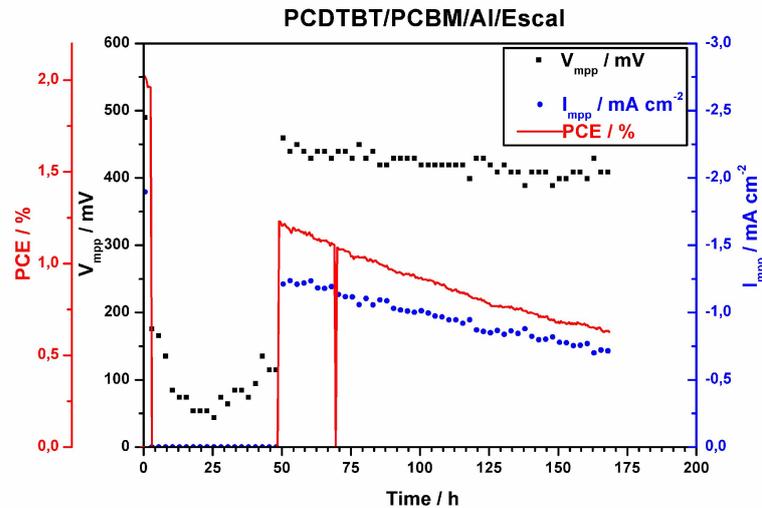


Abbildung 39: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle mittels 467MPTM/EscalTM.

Aufgrund einer fehlerhaften Kontaktierung der mittels EscalTM eingekapselten Zelle wurden kurz nach Beginn der Messung keine korrekten Werte aufgezeichnet. Aufgrund des weiteren Verlaufs der Messwerte zeigt sich jedoch, dass hier der Abfall der Spannung größer ist als bei der mit Glas eingekapselten Vergleichszelle (Abbildung 39).

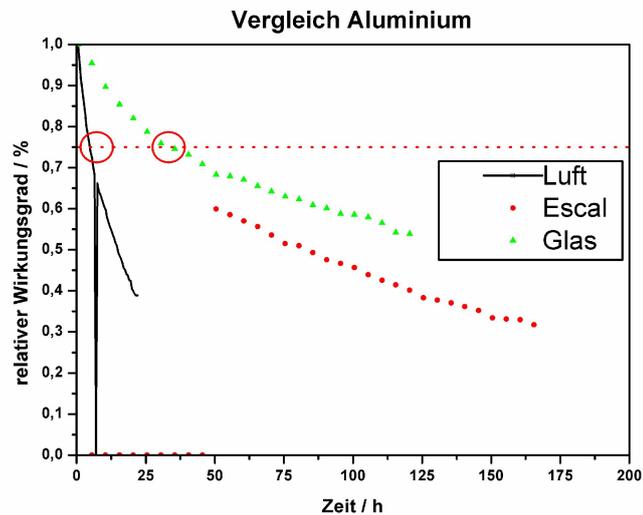


Abbildung 40: Vergleich der drei Einkapselungsarten der ITO-Glas-Substrat Solarzellen der Serie Aluminium 1.

Vergleicht man die relativen Wirkungsgrade der drei Zellen dieser Serie (Abbildung 40), zeigen sich deutliche Unterschiede. Der Abfall des

Wirkungsgrades der mit Glas eingekapselten Zellen ist dabei deutlich langsamer als jener der mit Escal™ Folie eingekapselten. Da die nicht eingekapselte Zelle innerhalb kürzester Zeit am stärksten an Leistung verliert, liegt hier die Vermutung nahe, dass die Einkapselung mit Escal™ weniger effektiv ist als jene mit Glas. Dies könnte an der für Polymerfolien zwar sehr niedrigen, aber im Vergleich zu Glas dennoch deutlich höheren Gasdurchlässigkeit der Escal™ Folie liegen.

Serie Aluminium-Titan 1

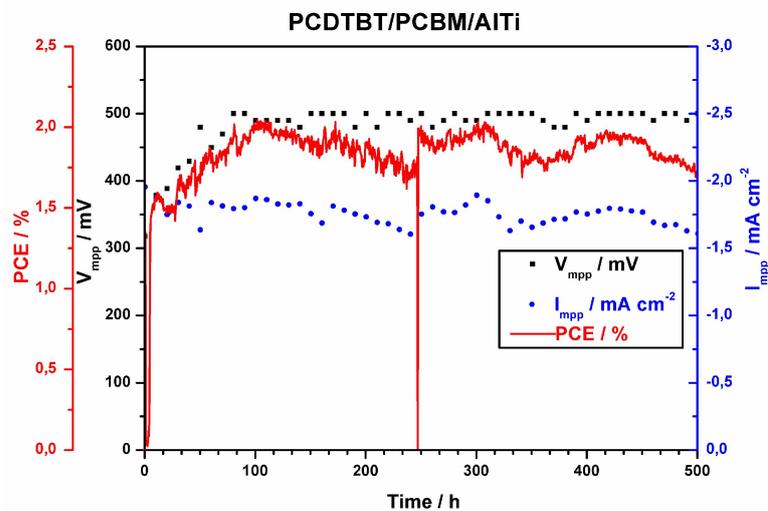


Abbildung 41: Nicht-eingekapselte ITO-Glas-Substrat Solarzelle der Serie Aluminium-Titan 1.

Die nicht eingekapselte Solarzelle mit einer dünnen Titanzwischen-schicht zeigt gänzlich andere Eigenschaften als eine Zelle mit reiner Aluminiumkathode. Die hier erreichte Stabilität lag sogar deutlich über der von mit Glas eingekapselten Solarzellen. Auffällig ist hier auch ein Abfall der V_{mpp} während der ersten Stunden, gefolgt von einem deutlichen Anstieg bei eher konstant bleibendem I_{mpp} . Dies führt zu einem deutlichen Anstieg des Wirkungsgrades innerhalb der ersten 100 Stunden. Erst durch einen darauf folgenden Abfall der Stromstärke ab diesem Punkt verschlechtert sich dieser wieder (Abbildung 41).

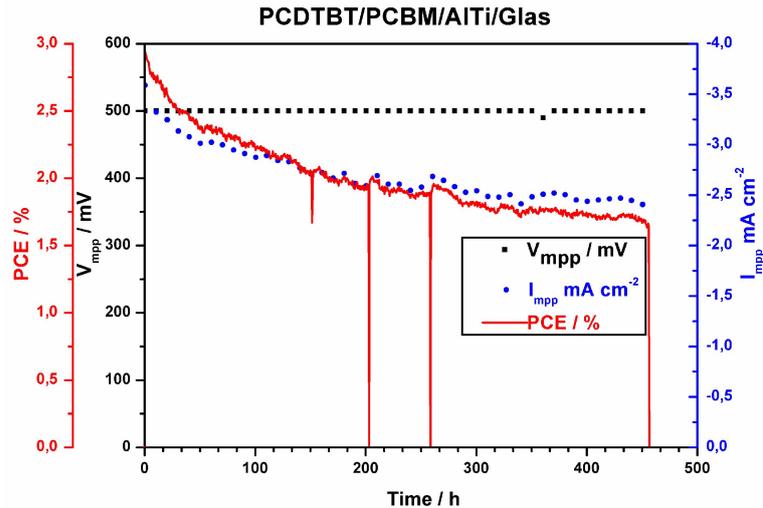


Abbildung 42: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle der Serie Aluminium-Titan 1 mittels Glas und 2K-Kleber.

Das mit Glas eingekapselte System Al/Ti zeigte eine deutlich erhöhte Stabilität im Vergleich zum System mit reiner Aluminiumkathode. Über eventuelle Änderungen des V_{mpp} lässt sich dagegen hier kaum etwas sagen. Die Tatsache, dass kaum ein Wert unter 500 mV liegt, deutet jedoch darauf hin, dass dieser im Laufe der Messung kaum gesunken ist (Abbildung 42).

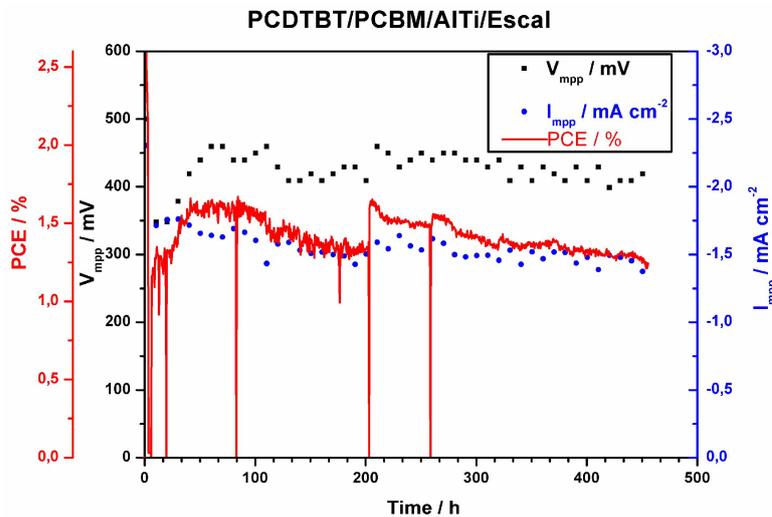


Abbildung 43: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle der Serie Aluminium-Titan 1 mittels 467MPTM/EscaITM.

Die mit EscaITM eingekapselte Zelle zeigte ein Verhalten, welches ähnlich dem der nicht eingekapselten ist. Auch hier ist ein Anstieg der V_{mpp} zu beobachten, der zu einer anfänglichen Erhöhung des Wirkungsgrades führt. Im Vergleich zum System ohne Titanschicht ist auch hier die Stabilität deutlich verbessert (Abbildung 43).

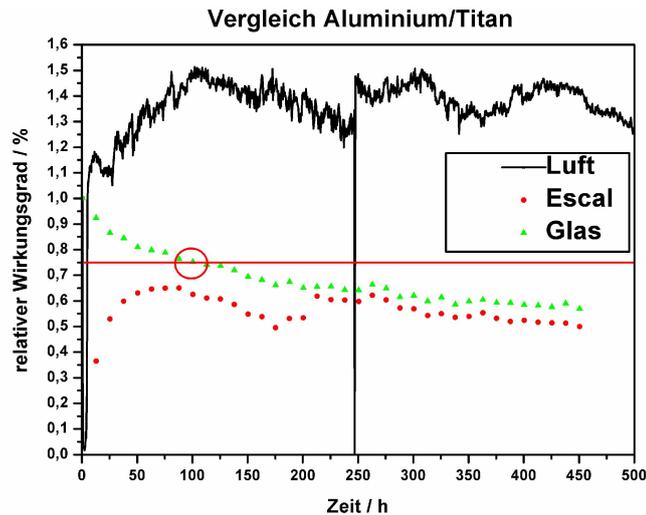


Abbildung 44: Vergleich der drei Einkapselungsarten der ITO-Glas-Substrat Solarzellen der Serie Aluminium-Titan 1.

Abgesehen von der generell im Vergleich zu Aluminium deutlich verbesserten Lebensdauer zeigt Abbildung 44, dass auch nicht eingekapselte Solarzellen sehr gute Stabilitätswerte erreichen können. Das Phänomen des von einem anfänglichen Abfallen des Wirkungsgrades gefolgt deutlichen Anstieges bei der mit Escal™ Folie eingekapselten und der nicht eingekapselten Zelle ist ohne weitere Untersuchungen nicht zu erklären. Die sprunghaften Anstiege des Wirkungsgrades, vor Stunde 250 bei der nicht eingekapselten Probe und kurz nach Stunde 200 bei der Escal™ Probe könnten mit einer unbeabsichtigten Verschiebung der Probe und damit geänderten Lichtverhältnissen zu erklären sein.

Serie Aluminium-Titan 2

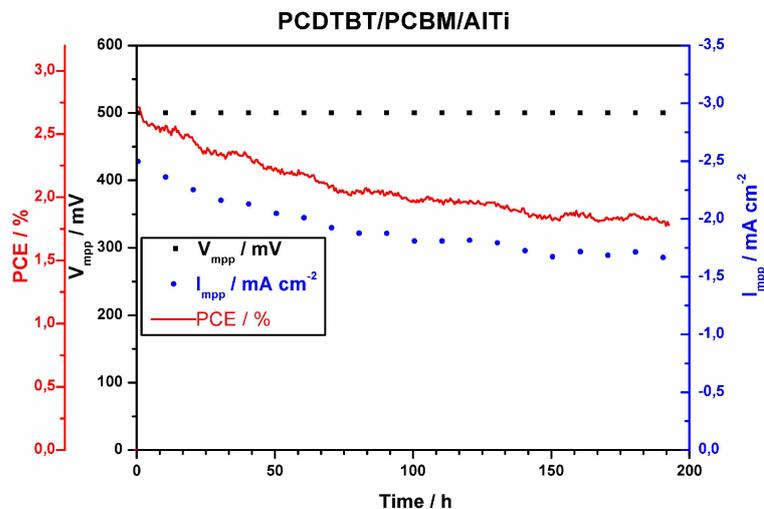


Abbildung 45: Nicht-eingekapselte ITO-Glas-Substrat Solarzelle der Serie Aluminium-Titan 2.

Auch diese nicht eingekapselte Zelle zeigt im Vergleich zu reinen Aluminiumzellen deutlich verbesserte Stabilitäten. Das Phänomen der Steigerung des Wirkungsgrades tritt hier jedoch nicht auf (Abbildung 45).

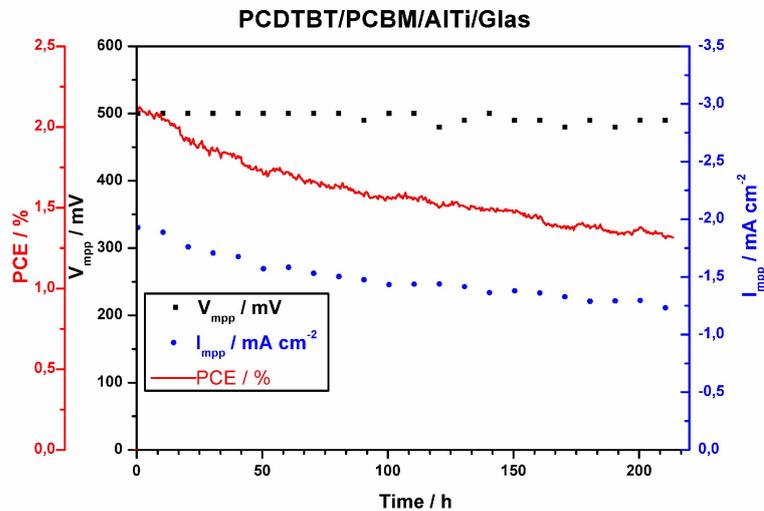


Abbildung 46: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle der Serie Aluminium-Titan 2 mittels Glas und 2K-Kleber.

Diese mit Glas eingekapselte Zelle zeigt zwar eine recht gute Stabilität, jedoch ist hier der leichte Abfall an Spannung zu erwähnen, der nach ca. 80 Stunden erkennbar ist (Abbildung 46).

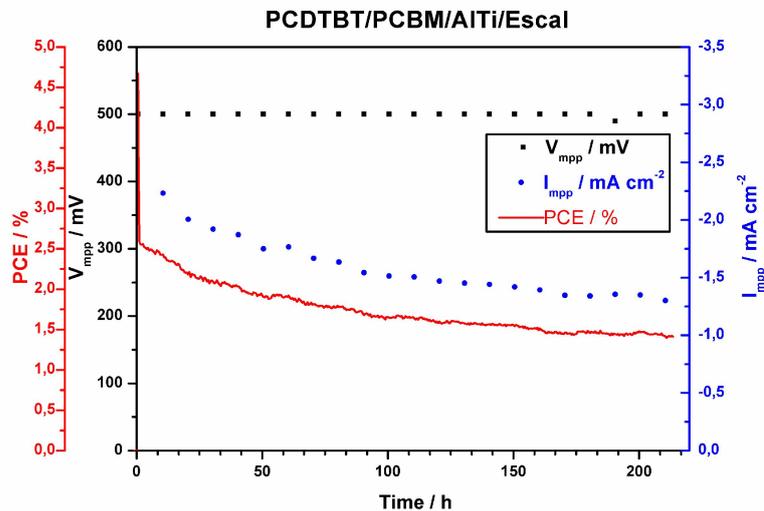


Abbildung 47: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle der Serie Aluminium-Titan 2 mittels 467MPTM/EscalIT^M.

Der deutliche Abfall des Wirkungsgrades nach der ersten Messung dieser mit Escal Folie eingekapselten Solarzelle kann hier nicht geklärt werden. Zur

Normierung des Wirkungsgrades wurde daher erst der zweite Messwert (2,59% Wirkungsgrad) verwendet (Abbildung 47).

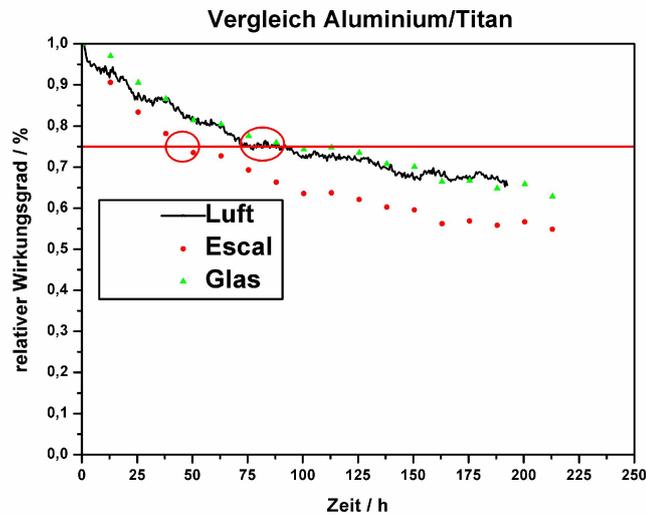


Abbildung 48: Vergleich der drei Einkapselungsarten der ITO-Glas-Substrat Solarzellender Serie Aluminium-Titan 2.

Wie in Abbildung 48 zu erkennen ist, zeigen alle drei Systeme deutliche Verluste an Wirkungsgrad während der Messungen. Anders als in der ersten Serie von Titan und Aluminium zeigt hier keine der Zellen eine Steigerung des Wirkungsgrades. Bemerkenswert ist hier auch, dass diese Zellen an Luft stabiler zu sein scheinen als eingekapselte.

Zusammenfassung der Versuchsreihe Al-Al/Ti

Zur besseren Übersicht zeigt Tabelle 5 zusammengefasst die Ergebnisse der gesamten Versuchsreihe.

Tabelle 5: Zeit bis zum Verlust von 25% Wirkungsgrad der untersuchten Solarzellen.

	Aluminium	Aluminium-Titan 1	Aluminium-Titan 2
Luft	5 h	-	76 h
Escal	-	-	48 h
Glas	35 h	110 h	92 h

Als großes Problem dieser Versuchsreihe ist zu erkennen, dass sich die beiden Aluminium-Titan Serien kaum vergleichen lassen. Einzig die beiden Werte für Glas ähneln sich. Was jedoch gesagt werden kann, ist dass die Verwendung einer über PVD zwischen Aktivmaterial und Aluminiumkathode aufgebracht

Schicht aus Titan dazu geeignet ist, die Lebensdauer von Solarzellen deutlich zu steigern.

4.3.3. Messung der OTR von Elektrodenmaterialien

Um die Anforderungen an Barrierematerialien für Solarzellen besser abschätzen zu können, gilt es unter anderem herauszufinden, inwieweit bereits die Elektrodenmaterialien Gasbarriereigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund wurden auf PET-Substrate Aluminium- und Silberschichten aufgedampft und vermessen. Diese Werte wurden anschließend mit nicht beschichtetem PET verglichen. Weiters wurde die OTR von kommerziell erhältlichem mit ITO beschichtetem PET gemessen (Abbildung 49).

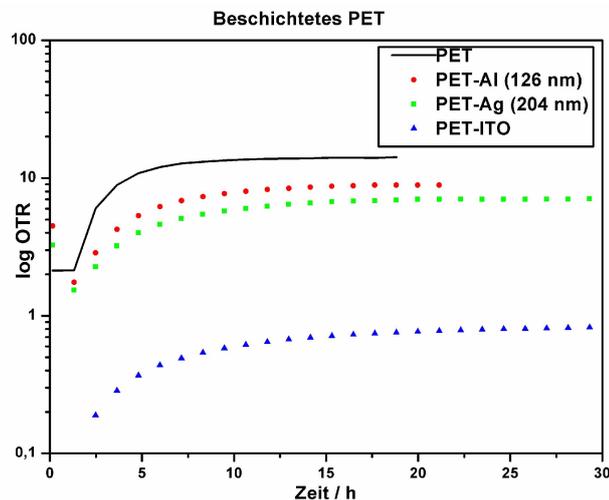


Abbildung 49: Vergleich unterschiedlicher Metallschichten auf PET.

Mit diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass das Aufdampfen dünner Metallschichten die OTR von PET merkbar reduziert. Der damit erreichte Wert liegt jedoch noch immer weit über jenen, die Einkapselungsmaterialien für organische Solarzellen erfüllen müssen. Das System PET-ITO, welches auch als Substrat für einige Solarzellen verwendet wurde, zeigte deutlich bessere Werte, liegt aber ebenfalls deutlich über den geforderten OTR-Werten.

4.3.4. Ausblick und weiterführende Untersuchungen

Neben den unter 4.3.2 untersuchten Kathodenmaterialien Aluminium und Titan zeigen auch Silber bzw. die Kombination Silber und Titan sehr gute

Stabilitätseigenschaften (Abbildung 50), welche weiter untersucht werden sollten. Auch sollte das System Aluminium-Titan weiter untersucht werden. Neben den bereits präsentierten Zellen dieser Bauart zeigte eine weitere relativ gute Stabilität (Abbildung 51). Dies widerspricht zum Teil den Ergebnissen der Versuchsreihe von Punkt 4.3.2.

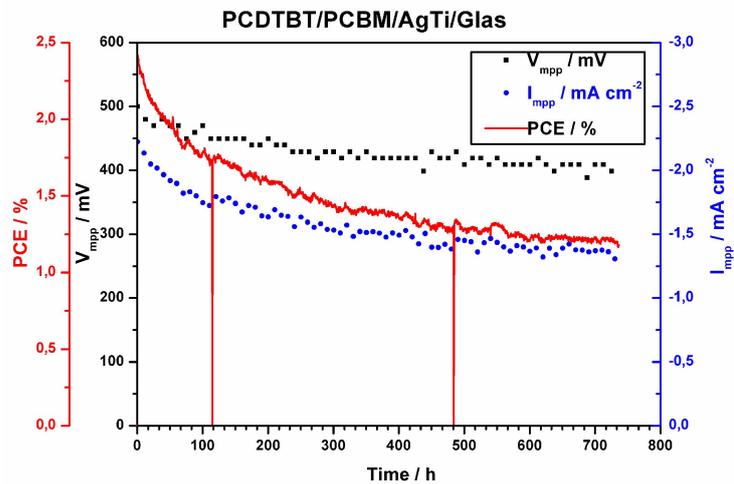


Abbildung 50: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle mit Silber-Titan 2 Kathode mittels Glas und 2k-Kleber.

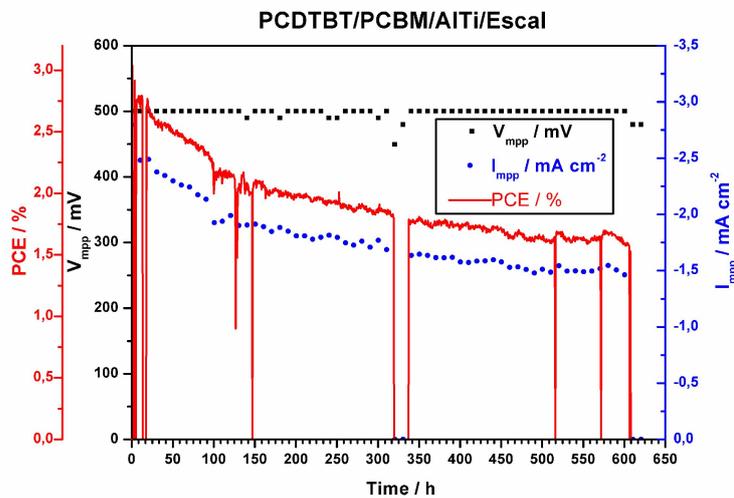


Abbildung 51: Einkapselung einer ITO-Glas-Substrat Solarzelle mit Aluminium-Titan Kathode mittels 467MP™/EscaIT™.

Weiters bieten die hier verwendeten Einkapselungsmethoden noch Verbesserungsmöglichkeiten. Als großer Schwachpunkt kann gesehen werden, dass einzelne Teilschritte der Einkapselung nicht in der Glovebox durchgeführt werden können und die Solarzellen deshalb, wenn auch nur für kurze Zeit, Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Masterarbeit war die Untersuchung des Einflusses von Sauerstoffbarrierematerialien auf die Lebensdauer und Stabilität von organischen Solarzellen. Die Gasdurchlässigkeit von Polymeren ist für eine Vielzahl von Anwendungen von Bedeutung, insbesondere für Photovoltaik-Anwendungen in organischen Solarzellen. Die dabei geforderten Sauerstofftransmissionsraten sind so niedrig, dass sie nur noch schwer messtechnisch zugänglich sind. Im Zuge dieser Masterarbeit wurde ein auf dem Prinzip der Fluoreszenzlöschung basiertes Messgerät zur Untersuchung der Sauerstoffdurchlässigkeit verschiedener Materialien, wie beispielsweise Poly(ethylenterephthalat) und dezidierter Barrierematerialien, verwendet. Ein großer Teil dieser Arbeit bestand in der Synthese eines Netzwerks aus Phenyl-1,3-bis(2-oxazolin) und der Bestimmung der Sauerstofftransmissionsrate dieses Films. Dieser Poly(2-oxazolin)-Film auf einem Papierträger war ein teilweise transparentes, biegsames Material, welches im Vergleich zu Standard-Kunststoffen wie Poly(ethylenterephthalat) mit einer OTR von $0,6 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ sehr gute Barriereigenschaften zeigte. Weiters wurde versucht, mit zuvor untersuchten flexiblen Barrierematerialien die Lebensdauer von organischen Solarzellen zu verbessern. Dazu wurden verschiedene Polymer-Fulleren Solarzellen in *bulk heterojunction* Bauweise hergestellt und zum einen mit Glas und zum anderen mit flexiblen Barrierefolien eingekapselt. An diesen Zellen wurden anschließend Langzeitmessungen durchgeführt. Als Referenzproben kamen nicht eingekapselte Solarzellen gleicher Bauweise zum Einsatz. Es zeigte sich, dass sowohl Einkapselungen aus Glas als auch aus flexiblen Materialien die Lebensdauer organischer Solarzellen deutlich erhöhten. Neben der Einkapselung bietet auch die Wahl der Elektrodenmaterialien eine Möglichkeit, die Lebensdauer von organischen Solarzellen zu erhöhen. Dabei zeigte sich, dass durch *physical vapour deposition* aufgebrachte, wenige Nanometer hohe Titanschichten die Empfindlichkeit nicht eingekapselter Solarzellen mit Aluminiumkathoden gegenüber Sauerstoff deutlich verringerten. Dadurch konnte die Zeitspanne bis zum Verlust von 25% Wirkungsgrad um das Zehnfache verlängert werden.

6. Abstract

This master thesis aimed at investigating the influence of oxygen barrier foils on the life time and the stability of organic solar cells.

Gas permeability of polymers is of key importance in various applications, in particular for photovoltaic applications in organic solar cells. The targeted transmission rates of oxygen are so low that they can be measured only in highly specialized devices, namely devices that rely on the principle of fluorescence quenching. The oxygen transmission rates of poly(ethylene terephthalate) and dedicated barrier materials were successfully measured on this device. Synthetic work in this thesis aimed at the preparation of a polymer network of phenyl-1,3-bis-(2-oxazoline), the oxygen transmission rate of which was determined to be $0.6 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})^{-1}$ and found to be lower than that of other standard plastics like poly(ethylene terephthalate). Furthermore, the superiority of these poly(2-oxazoline) films for applications in organic solar cells was also shown by its flexibility.

Further experiments aimed at enhancing the life time of dedicatedly prepared *bulk heterojunction* polymer fullerene solar cells with barrier materials, namely glass and flexible barrier foils. These encapsulated solar cells were tested in long-time studies against non-encapsulated solar cells of otherwise identical processing as reference materials. Both types of encapsulation materials significantly enhanced the life time of the solar cells.

In addition to encapsulation, also the choice of proper electrode materials enhanced the life time of organic solar cells. Physical vapor deposition of titanium layers with a height in the nanometer range decreased the sensibility of non-encapsulated solar cells against oxygen and increased the duration until 25% of performance loss by a factor of ten.

7. Danksagung

Diese Masterarbeit entstand in einer Zusammenarbeit des Instituts für Chemische Technologie von Materialien der Technischen Universität Graz (ICTM) mit dem Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL). Aus diesem Grund gilt mein Dank zuallererst dem Vorstand des ICTM *Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer* und den Geschäftsführern des PCCL *Herrn Mag. Martin Payer* und *Herrn Univ.-Prof. Mag.rer.nat.Dr.techn. Wolfgang Kern*.

Durchgeführt wurde diese Arbeit unter der Leitung von *Herrn Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock*. Für seine kompetente Betreuung und die fachlichen Hilfestellungen gebührt ihm mein besonderer Dank.

Außerordentlicher Dank gilt auch *Herrn Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gregor Trimmel* für hilfreiche Ratschläge und die langjährige ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Mein Besonderer Dank gilt *DI Dr. Christian Wolf* und *DI Martin Tscherner* von der *Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH* für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Messungen der Sauerstofftransmissionsraten.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen. Im Besonderen bei *Dipl.-Ing. Dr.techn Thomas Rath* für zahlreiche gute Ratschläge, bei *DI(FH) Sebastian Dunst* für die Unterstützung bei den Stabilitätsmessungen, bei *Dipl.-Ing. Thomas Bodner* für die Hilfe bei den AFM Untersuchungen, bei *Dipl.-Ing. Michael Edler* für fachlichen Rat und die moralische Unterstützung beim Verfassen dieser Seiten, sowie bei *Stefan Moscher* für die ausgesprochen angenehme Zusammenarbeit.

Abschließend gilt mein Dank meiner Familie und vor allem meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben und mir ständig unterstützend zur Seite standen.

8. Experimenteller Teil

8.1. Messung der Sauerstofftransmissionsraten

8.1.1. Ablauf der Messungen

Die Sauerstofftransmissionsraten wurden an der *Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH* gemessen.

Dazu wurden Proben mit einem Durchmesser von 4,5 cm angefertigt. Im Falle der kommerziell erhältlichen polymerbasierten Materialien, sowie den mit Aluminium oder Silber bedampften PET-Folien war diese Probengeometrie relativ einfach mittels eines Stanzeisens zu erreichen. Da dies bei den selbst-polymerisierten Polyoxazolinschichten aufgrund der Sprödigkeit des Materials nicht möglich war, musste hier anders vorgegangen werden (siehe 8.3).

Die Proben wurden anschließend in der Permeationszelle fixiert (Abbildung 52).

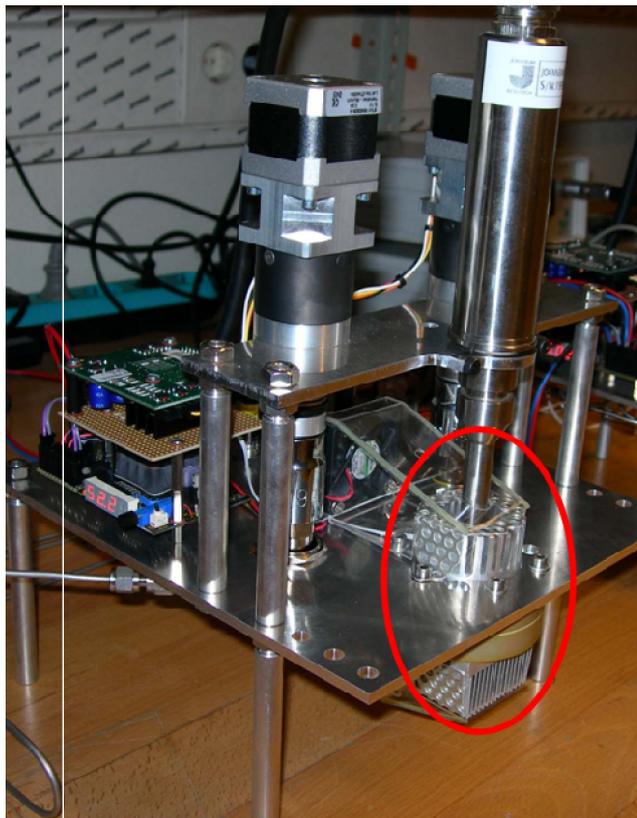


Abbildung 52: Messeinheit mit Permeationskammer.

Nachdem die Permeationszelle auf Dichtheit überprüft wurde, wurde die Zelle mit Stickstoff gespült und anschließend das Messprogramm gestartet. Falls die Permeabilität der Probe über der maximal messbaren des Messgerätes lag,

zeigte sich dies bereits innerhalb der ersten Minuten in Form von negativen Transmissionsraten. In diesem Fall musste die Messung abgebrochen werden. War dies nicht der Fall, wurde die Messung fortgesetzt. Dabei liefen die einzelnen Schritte der Messung weitestgehend automatisiert ab und mussten nur gelegentlich überprüft werden. Nachdem sich eine konstante OTR eingestellt hatte, was je nach Probe Tage bis Wochen dauern konnte, wurde die Messung beendet und die Probe wieder aus der Permeationszelle entfernt. Die OTR wurde durch Bildung des Mittelwertes der letzten 3 Messwerte errechnet.

8.1.2. Parameter und Materialien

Zur Messung der Sauerstoffpermeationsraten wurde Sauerstoff mit 99,998% Reinheit verwendet. Stickstoff mit 99,999% Reinheit (3,0 ppm H₂O/mol; 1,0 ppm O₂/mol) wurde zusätzlich durch eine Oxisorb Einheit gereinigt, um letzte Sauerstoffreste zu entfernen. Alle Messungen wurden bei Umgebungstemperatur (ca. 23 °C) durchgeführt. Die exakte Temperatur wurde von der Messzelle automatisch aufgezeichnet und für die Berechnung der OTR berücksichtigt. Der Druck in der Sauerstoffkammer betrug ca. 5 Bar und wurde ebenfalls automatisch aufgezeichnet und eingerechnet.

8.2. Sonstige Analysenmethoden und Geräte

8.2.1. Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden mit einem Gerät des Typs *PERKIN ELMER Spectrum One* mit ATR Aufsatz in einem Bereich von 700 bis 4000 cm⁻¹ mit jeweils 16 Scans aufgenommen.

8.2.2. UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden mit einem Gerät des Typs *SHIMADZU UV Spectrometer UV-1800* in einem Bereich von 300 bis 1000 nm aufgenommen.

8.2.3. Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurden mit einem Messgerät des Typs *KRÜSS DSA 100* mit ddH₂O 18MΩ und Diiodmethan Reagent Plus ® 99% GC durchgeführt. Ausgewertet wurde nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble.

8.2.4. AFM

AFM Messungen wurden mit einem Gerät des Typs *Digital Instruments Nanoscope V* durchgeführt. Cantilever: *Veeco TESP7 Antimon dotiertes Silizium*; 299 – 361 kHz. Es wurden Quadrate zu 5 µm im tapping mode gerastert. Dabei wurden alle Proben doppelt bestimmt. Scan rate: 1,5 Hz

8.2.5. Lichtmikroskopie

Mikroskopaufnahmen wurden mit einem Mikroskop des Typs *Olympus BX 69* mit 200- bzw. 500-facher Vergrößerung im Auflicht durchgeführt.

8.3. Herstellung, Modifikation und Charakterisierung einer Polyoxazolinschicht

8.3.1. Verwendete Chemikalien

1,3-Phenyl-bis(2-oxazolin) wurde zur Verfügung gestellt von Evonik (Hanau, Deutschland) und ohne weitere Behandlung verwendet. Methyltosylat wurde bestellt bei Sigma-Aldrich, vor der Verwendung über Natriumsulfat destilliert und unter Inertgas gelagert. Chloroform anhydrous mit einer Reinheit von ≥99% wurde bei Sigma-Aldrich bestellt und ohne weitere Behandlung verwendet. Aluminiumdrähte mit 1 mm Durchmesser und 99,98% Reinheit sowie Silberdrähte mit 1 mm Durchmesser und 99,99% Reinheit wurden bei Umicore bestellt und ohne weitere Behandlung verwendet.

8.3.2. Vorversuche

Spincoating auf PET-Substrat Versuch A

559 mg 1,3-PBO und 48,15 mg Methyltosylat wurden in 1,5 mL Chloroform gelöst. Die Hälfte dieser Lösung wurde mittels spincoating auf ein PET Substrat mit einem Durchmesser von 4,5 cm aufgebracht (Tabelle 6). Danach wurde diese Schicht auf einer Heizplatte für einige Sekunden auf 140 °C erhitzt und dadurch polymerisiert. Auf diese Schicht wurde die zweite Hälfte der Lösung aufgebracht und bei 130 °C polymerisiert.

Spincoating auf PET-Substrat Versuch B

324 mg 1,3-PBO und 29,45 mg Methyltosylat wurden in 1,5 mL Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde durch kontinuierliches Auftropfen während des spincoatings auf ein PET Substrat mit einem Durchmesser von 4,5 cm aufgebracht (Tabelle 6).

Tabelle 6: Spincoating Parameter PET.

Versuch	Schicht	Beschleunigung /	Geschwindigkeit / rpm	Zeit /
A	1	500	500	120
	2	500	500	60
B	1	500	500	-

Spincoating auf Papier-Substrat Versuch C

516 mg 1,3-PBO und 47 mg Methyltosylat wurden in 1,5 mL Chloroform gelöst und auf ein rotierendes Substrat getropft. Anschließend wurde für 30 Sekunden bei 140 °C polymerisiert. Auf diese Polymerschicht wurde eine zweite Lösung aus 530 mg 1,3-PBO und 49 mg Methyltosylat aufgebracht und für 4 Minuten bei 140 °C polymerisiert.

Spincoating auf Papier-Substrat Versuch D

1,149 g 1,3-PBO und 34 mg Methyltosylat wurden in 3 mL Chloroform gelöst. Die Hälfte dieser Lösung wurde mittels spincoating auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wurde für 30 Sekunden bei 140 °C polymerisiert. Auf diese Schicht wurde die zweite Hälfte der Lösung aufgebracht und für 4 Minuten bei 140 °C polymerisiert.

Spincoating auf Papier-Substrat Versuch E

2,001 g 1,3-PBO und 89,8 mg Methyltosylat wurden in 6 mL Chloroform gelöst. Zweimal 1 mL dieser Lösung wurde mittels spincoating auf das Substrat aufgebracht und jeweils 1 Minute lang bei 140 °C polymerisiert. 2 mL dieser Lösung wurden mittels dropcoating auf die Polymerschichten aufgebracht und für 4 Minuten bei 140 °C polymerisiert.

Spincoating auf Papier-Substrat Versuch F

1,215 g 1,3-PBO und 127 mg Methyltosylat wurden in 6 mL Chloroform gelöst. Viermal 1,5 mL dieser Lösung wurden mittels spincoating auf das Substrat aufgebracht und jeweils 1 Minute lang bei 140 °C polymerisiert.

Spincoating auf Papier-Substrat Versuch G

1,121 g 1,3-PBO und 95 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst, auf ein rotierendes Substrat getropft und bei 140 °C polymerisiert. Die spincoating Parameter der Versuche 1 bis 5 sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Spincoating Parameter Papier.

Versuch	Schicht	Beschleunigung /	Geschwindigkeit / rpm	Zeit /
C	1	500	500	60
	2	500	500	60
D	1	500	500	60
	2	500	500	60
E	1	1000	1000	60
	2	500	500	60
F	1	500	500	60
	2	500	500	60
	3	500	500	60
	4	500	500	60
G	1	1000	1000	60

8.3.3. Präparation der Monomerschicht auf Filterpapier und Viskose

Zur Herstellung der Monomerschicht wurden Scheiben aus Filterpapier (Schleicher und Schuell; S&S Rundfilter; 595 Ref.-No 311610;) und Viskosevlies (Bezeichnung V50, zur Verfügung gestellt von *Filtertechnik Jäger GmbH*) mit einem Durchmesser von 4,5 cm als Trägermaterial verwendet.

Das Trägermaterial wurde möglichst faltenfrei in eine Kristallisierschale mit 6 cm Durchmesser gelegt und 1,3-PBO und Methyltosylat, in Chloroform gelöst, aufgebracht. Alle Arbeitsschritte wurden im Abzug bei Raumtemperatur durchgeführt.

Versuch 1

2,044 g 1,3-PBO und 86 mg Methyltosylat wurden in 6 mL Chloroform gelöst. 3 mL Lösung wurden mittels Sampler auf das Viskosesubstrat aufgetropft. Nach 45 Minuten wurden die restlichen 3 mL aufgetropft. Da sich an der Wand der Kristallisierschale große Mengen an Monomer und Initiator absetzten, wurde dieser Rand zweimal mit je 2 mL Chloroform abgelöst. Diese Lösung wurde, um das Chloroform zu entfernen, über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde Monomer, welches über den Rand des Substrates auskristallisiert war, mittels Spatel entfernt und die Probe in der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 2

1,995 g 1,3-PBO und 84 mg Methyltosylat wurden in 6 mL Chloroform gelöst und mittels Sampler auf das Viskosesubstrat aufgetropft. Nach viereinhalb Stunden wurden weitere 2 mL Chloroform zugegeben. Nach 2 Stunden Trocknung wurde die Probe in der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 3

1,957 g 1,3-PBO und 82 mg Methyltosylat wurden in 4 mL Chloroform gelöst und 1 mL mittels Sampler auf das Viskosesubstrat aufgetropft. Nach 30 Minuten und nach einer Stunde wurden weitere 500 µL aufgetropft. Um die restliche Lösung zu verdünnen, wurde dieser ein weiterer Milliliter Chloroform zugegeben. Innerhalb von 3 Stunden wurde die restliche Lösung in Schritten zu 250 oder 500 µL aufgetropft. Nach 20 minütigem Trocknen wurde die Probe mit der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 4

2,043 g 1,3-PBO und 83 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst und 1 mL mittels Sampler auf das Viskosesubstrat aufgetropft. Innerhalb von 4

Stunden wurde die restliche Lösung in Schritten zu 500 μ L aufgetropft. Nach 50minütigem Trocknen wurde die Probe in der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 5

1,959 g 1,3-PBO und 83 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst und 1 mL mittels Sampler auf das Viskosesubstrat aufgetropft. Innerhalb von 4,5 Stunden wurde die restliche Lösung in Schritten zu 500 μ L aufgetropft. Nach 30 minütigem Trocknen wurde die Probe mittels Heizpresse polymerisiert.

Versuch 6

1,825 g 1,3-PBO und 74 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst und in Schritten zu 500 μ L innerhalb von 4 Stunden auf das Filterpapiersubstrat aufgetropft. Nachdem die Probe über Nacht getrocknet wurde, wurde sie in der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 7

1,822 g 1,3-PBO und 92 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst und 1 mL mittels Sampler auf das Viskosesubstrat aufgetropft. Innerhalb von 4 Stunden wurde die restliche Lösung in Schritten zu 500 μ L aufgetropft. Nach 15 minütigem Trocknen wurde die Probe in der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 8

1,826 g 1,3-PBO und 80 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst und in Schritten zu 500 μ L bzw. 1 mL innerhalb von 4 Stunden auf das Filterpapiersubstrat aufgetropft. Nachdem die Probe über Nacht getrocknet wurde, wurde sie in der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 9

1,827 g 1,3-PBO und 77 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst und in Schritten zu 500 μ L bzw. 1 mL innerhalb von 4 Stunden auf das Filterpapiersubstrat aufgetropft. Nachdem die Probe über Nacht getrocknet wurde, wurde sie in der Heizpresse polymerisiert.

Versuch 10

1,825 g 1,3-PBO und 75 mg Methyltosylat wurden in 5 mL Chloroform gelöst und in Schritten zu 500 µl bzw. 1 mL innerhalb von 4 Stunden auf das Filterpapiersubstrat aufgetropft. Nachdem die Probe über Nacht getrocknet wurde, wurde sie in der Heizpresse polymerisiert.

8.3.4. Polymerisation

Die Polymerisation der unter 8.3.3 hergestellten Schichten von Monomer und Initiator erfolgte in einer evakuierbaren Heizpresse des Typs *Collin P200 PV*. Dazu wurde das beschichtete Substrat zwischen zwei Metallplatten platziert. Um ein Verkleben der Probe mit diesen Pressplatten zu verhindern, sowie um die Heizpresse vor übermäßiger Verschmutzung zu bewahren, wurden zwischen Substrat und Platten zusätzlich je ein Blatt Aluminium- bzw. Teflonfolie positioniert. Anschließend wurde ein Pressdruck von 1-10 Bar angelegt und die Presskammer evakuiert. Die Polymerisationsreaktion erfolgte, indem die Probe innerhalb von fünf bis sieben Minuten auf eine Temperatur von 140-160 °C gebracht und für 15-60 Minuten auf dieser gehalten wurde.

Versuch 1

Die Polymerisation erfolgte durch Erhitzen des beschichteten Substrates innerhalb von 4 Minuten auf 140 °C unter Vakuum bei 1 Bar Pressdruck. Diese Bedingungen wurden für 15 Minuten gehalten. Das Abkühlen auf ca. 50 °C erfolgte mittels Wasserkühlung, unter Vakuum und aufrecht gehaltenem Pressdruck innerhalb von ca. 5 Minuten. Ab einer Temperatur von 50 °C wurde die Presskammer zum schnelleren Abkühlen belüftet. Da die Polymerisation der Monomerschicht nicht vollständig war, wurde die Probe unter denselben Bedingungen für weitere 30 Minuten erhitzt. Ein dritter Durchgang bei 160 °C für eine Stunde führte zu einer durchgehend polymerisierten Schicht. Das Abkühlen erfolgte wie bereits erwähnt. Als Trennmateriale zwischen Probe und Metallplatten wurde Teflonfolie verwendet.

Versuch 2

Die Polymerisation erfolgte durch Erhitzen des beschichteten Substrates innerhalb von 7 Minuten auf 160 °C unter Vakuum bei 5 Bar Pressdruck. Diese Bedingungen wurden für 60 Minuten gehalten. Das Abkühlen auf 42 °C erfolgte mittels Wasserkühlung, unter Vakuum und aufrecht gehaltenem Pressdruck innerhalb von ca. 5 Minuten. Danach wurde die Presskammer belüftet. Als Trennmateriale zwischen Probe und Metallplatten wurde Aluminiumfolie verwendet.

Versuch 3

Die Polymerisation erfolgte durch Erhitzen des beschichteten Substrates innerhalb von 6 Minuten auf 160 °C unter Vakuum bei 5 Bar Pressdruck. Das Abkühlen erfolgte wie bei Versuch 2. Als Trennmateriale zwischen Probe und Metallplatten wurde Aluminiumfolie verwendet.

Versuch 4

Die Polymerisation erfolgte durch Erhitzen des beschichteten Substrates innerhalb von 9 Minuten auf 160 °C.

Versuch 5

Die Polymerisation erfolgte durch Erhitzen des beschichteten Substrates innerhalb von 11 Minuten auf 160 °C unter Vakuum bei 5 Bar Pressdruck. Diese Bedingungen wurden für 60 Minuten gehalten. Das Abkühlen erfolgte zuerst durch Belüftung der Presskammer, was nach 90 Minuten zu einer Temperatur von 80 °C führte. Anschließend wurde mittels Wasserkühlung innerhalb von 4 Minuten auf 50 °C gekühlt und die Probe entnommen.

Versuch 6-10

Die Polymerisation erfolgte bei 160 °C und 10 Bar Pressdruck für eine Stunde unter Vakuum. Das Abkühlen erfolgte analog Versuch 5.

Die auf diese Art hergestellten Proben wurden anschließend auf mit freiem Auge erkennbare Fehler, wie etwa nicht vollständig beschichtete Stellen oder Risse in der Polymerschicht hin untersucht, und, wenn keine derartigen Mängel erkennbar waren, weiter modifiziert oder charakterisiert.

8.3.5. Oberflächenmodifikationen mittels physical vapour deposition

Die Abscheidung von Aluminium bzw. Silber erfolgte mit einer Anlage des Typs BAL TEC MED 020. Dazu wurde eine wie unter 8.3.3 und 8.3.4 hergestellte Probe in der Bedampfungsanlage fixiert und Aluminium bei $4,2 \cdot 10^{-5}$ mbar bzw. Silber bei $4,8 \cdot 10^{-5}$ mbar aufgedampft. Die Dicke der Metallschicht wurde mittels eingebautem Schwingquarz bestimmt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Hergestellte Polyoxazolinproben.

Probe	Masse Monomer / g	Masse Initiator / g	Metallbeschichtung
Versuch 6	1,825	0,074	-
Versuch 8	1,829	0,074	319 nm Al
Versuch 9	1,827	0,075	201 nm Ag

8.4. Herstellung, Einkapselung und Charakterisierung organischer Solarzellen

8.4.1. Chemikalien und sonstige Materialien

Die Polymere zur Herstellung der Solarzellen (Abbildung 53) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre gelagert und ohne weitere Behandlung verwendet. P3HT mit der exakten Bezeichnung Sepiolid P200 wurde bei BASF/Riecke Metals bestellt. PCDTBT mit der exakten Bezeichnung ADS 0901CS wurde bei ADS Inc. bestellt.

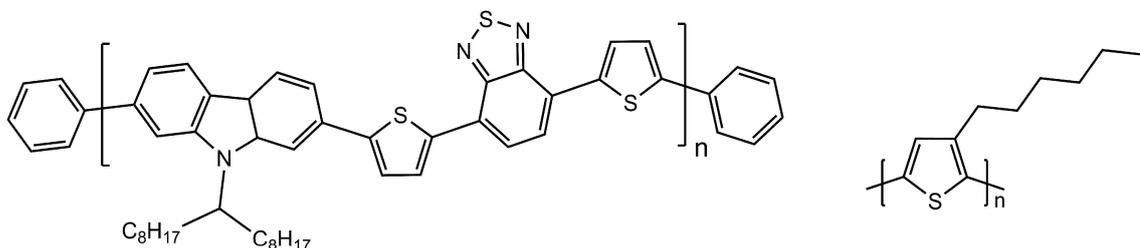


Abbildung 53: Strukturen von PCDTBT (links) und P3HT (rechts).

[60]PCBM 99,95% Reinheit wurde in einer Glovebox gelagert und ohne weitere Behandlung verwendet. PEDOT-PSS mit der exakten Bezeichnung P VP.AL 4083 wurde bei Clevios GmbH bestellt und, wenn nicht anders angegeben, unverdünnt und ohne weitere Behandlung verwendet. Aluminiumdrähte 99,98% Reinheit und Silberdrähte 99,99% Reinheit, jeweils mit 1 mm Durchmesser,

wurden bei Umicore bestellt und ohne weitere Behandlung verwendet. Titandrähte 99,99% bzw. 99,999% Reinheit mit 1 mm Durchmesser wurden bei ABCR und Sigma-Aldrich bestellt und ohne weitere Behandlung verwendet. Chloroform anhydrous mit einer Reinheit von $\geq 99\%$ wurde bei Sigma-Aldrich bestellt, in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre gelagert und ohne weitere Behandlung verwendet. Glas ITO Substrate R_s 15-25 Ω stammten von Delta-Technologies Stillwater, PET ITO Substrate R_s 45 Ω von Sigma-Aldrich.

8.4.2. Herstellung von organischen Solarzellen

Es wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Kombinationen von Aktivschicht und Kathodenmaterial sowie unterschiedliche Beschichtungsmethoden untersucht (Tabelle 9).

Tabelle 9: Untersuchte Kombinationen von Polymer, Akzeptor und Kathodenmaterialien.

Polymer	Akzeptor	Kathodenmaterial 1	Kathodenmaterial 2
P3HT	[C ₆₀]PCBM	Al	-
P3HT	[C ₆₀]PCBM	Al	Ti
P3HT	[C ₆₀]PCBM	Ag	-
PCDTBT	[C ₆₀]PCBM	Al	-
PCDTBT	[C ₆₀]PCBM	Al	Ti
PCDTBT	[C ₆₀]PCBM	Ag	-
PCDTBT	[C ₆₀]PCBM	Ag	Ti

Unabhängig von der Art des Substrates und den aufgetragenen Aktivschichten und Kathodenmaterialien erfolgte das Herstellen der organischen Solarzellen nach einigen grundlegenden Schritten

Reinigung der ITO-Substrate:

ITO-beschichtete Glassubstrate wurden jeweils 15 Minuten in deionisiertem Wasser und Isopropanol mittels Ultraschallbad bei 45 °C gereinigt und anschließend plasmabehandelt. ITO-beschichtete PET-Substrate wurden mit Isopropanol abgespült und anschließend mittels Stickstoffstrom getrocknet.

Aufbringung einer Schicht PEDOT-PSS

Auf die getrockneten und gereinigten ITO Substrate wurde durch spincoating (*KARL SUSS TECHNIQUE S.A*) eine Schicht PEDOT-PSS aufgebracht. Die

dazu verwendeten spincoating Parameter waren eine Beschleunigung von 300 rpm·s⁻¹ auf 2500 rpm und ein Halten dieser Umdrehungszahl für 30 Sekunden. Aufgebracht wurde die PEDOT-PSS Lösung mittels Spritze und Filter (CHROMAFIL ® Xtra; PVDF-45/25 0,45 µm). Im Anschluss an das Spincoating erfolgte in der Stickstoffatmosphäre einer Glovebox ein zehninütiges Ausheizen der PEDOT-PSS Schicht bei 150 °C.

Aufbringung der Aktivschicht

Alle hergestellten Solarzellen waren nach dem Bulk Heterojunction Design aufgebaut. Hierbei wurden Polymer und Akzeptormaterial gemeinsam eingewogen und gelöst. Anschließend erfolgte das Auftragen der Aktivschicht auf die zuvor gereinigten und mit PEDOT-PSS beschichteten Substrate. Dabei kamen zwei verschiedene Methoden zur Anwendung, spincoating (*KARL SUSS TECHNIQUE S.A*) und rakeln (*ERICHSEN Model 509 MCI*). Während das Spincoating unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt wurde, erfolgte das Rakeln in der Glovebox. Konzentrationen: P3HT/PCBM-Zellen: 10 mg/mL P3HT; 8 mg/mL PCBM; PCDTBT/PCBM-Zellen: 4 mg/mL Polymer; 16 mg/mL PCBM.

Bei den Lösungen, welche für die unter Punkt 4.3.1 „Vergleich unterschiedlicher Systeme“ hergestellten Solarzellen verwendet wurden, wurden Polymer und PCBM an Luft eingewogen und anschließend in die Glovebox überführt. Die Zugabe des Lösungsmittels erfolgte dort. In der Versuchsreihe Aluminium/Aluminium-Titan (4.3.2) wurde für alle hergestellten Proben eine gemeinsame Lösung verwendet, welche in der Glovebox hergestellt und gelagert wurde. Mengen: 8,4 mg PCDTBT; 32,4 mg PCBM; 2 mL Chloroform.

Aufdampfen des Kathodenmaterials

Die Aufbringung der unterschiedlichen Kathodenmaterialien erfolgte durch „physical vapour deposition“ in Bedampfungsanlagen des Typs BALZERS UNION MED 010 bzw. BAL TEC MED 020. Als Kathodenmaterialien kamen Aluminium, Silber und Titan zur Anwendung. Die Geometrie der Elektrodenfläche wurde durch Aluminiummasken vorgegeben. Dabei wurden Aluminium bzw. Silber in Schichtdicken von ca. 150 bis 210 nm bei Drücken der Größenordnung 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Titan wurde in Schichtdicken

um 5 nm bei einem Druck um $9 \cdot 10^{-4}$ mbar aufgedampft. Im Anschluss an das Bedampfen wurde, um das darunterliegende ITO freizulegen, ein Teil der Aktivschicht mechanisch entfernt. Nach dem Überziehen dieser Regionen mit Silberleitlack, um das spätere Kontaktieren der Zellen zu erleichtern, erfolgte eine Überführung der nun fertigen Zellen in die Glovebox.

8.4.3. Aufnahme von Strom- Spannungskennlinien

Nach dem Einschleusen der Solarzellen in die Glovebox wurden zur ersten Charakterisierung Strom-Spannungskennlinien in beleuchtetem und unbeleuchtetem Zustand aufgenommen, woraus anschließend der Wirkungsgrad ermittelt werden konnte.

Beleuchtet wurden die Zellen der Serie Al/TiAl mit einer Lampe des Typs *dedolight 400D*, alle übrigen mit einer Lampe des Typs *Phillips Focus Line 150W* bei einer Lichtstärke von 100 mW/cm^2 . Der Messbereich lag zwischen +0,8 und -0,3 V.

8.4.4. Einkapselung und Stabilitätsmessungen

Um Strom-Spannungskennlinien der hergestellten Solarzellen über einen längeren Zeitraum hinweg aufnehmen zu können, war es nötig, diese möglichst luftdicht einzukapseln. Dazu wurden die Zellen in einem ersten Schritt entweder mit selbstklebenden Kupferstreifen oder mit Aluminiumstreifen und leitfähigem 2-Komponentenkleber (circuit works® von ITW Chemtronics) kontaktiert. Dieser Vorgang wurde nicht wie die übrigen Arbeitsschritte der Einkapselung in der Glovebox durchgeführt. Das Barrierematerial wurde mithilfe eines Adhäsives mit der Aktivschicht der nach dem Kontaktieren wieder in die Glovebox eingeschleusten Zellen verklebt. Je nach verwendetem Barrierematerial kamen als Adhäsiv entweder UHU® 2-Komponenten Epoxidharzkleber im Falle von Glas, oder 467MP von 3M bei der Verwendung von Escal™-Folie zum Einsatz. Zur Abdichtung der Ränder der Zellen wurde auch bei dem System aus Escal-Folie und 467MP auf ITO-Glas Substraten zusätzlich ebenfalls UHU® 2 Komponentenkleber verwendet. Nach dem zumindest einige Stunden dauernden Aushärten des Klebstoffes wurde die Kontaktierung überprüft.

Danach erfolgte ein Anbringen der Zellen im Dauerteststand. Von den dort permanent beleuchteten Zellen (Lampe: *Plasma Lightning System 730W; LG Electronics*) wurden in bestimmten Zeitintervallen automatisch Strom-Spannungskennlinien aufgenommen und somit die Langzeitstabilität der Zellen untersucht. Messparameter: Alle 30 Minuten Aufnahme einer Kennlinie von +500 mV bis -200 mV. Lichtstärke: Variabel je nach Position der Zellen unter der Lampe von 40 bis 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (überprüft mittels Pyranometer *KIPP ZONEN CMP11*).

8.4.5. Messung der OTR von Elektrodenmaterialien

Die PET Substrate wurden mit Isopropanol gereinigt. Mittels Bedampfungsanlage (*BAL TEC MED 020*) wurden 126 nm Aluminium bzw. 204 nm Silber bei einem Druck von $3,4\cdot 10^{-6}$ bzw. $9,7\cdot 10^{-6}$ mbar aufgedampft und anschließend die OTR gemessen. Nicht beschichtetes PET sowie PET-ITO wurden mit Isopropanol gereinigt und anschließend wurde die OTR gemessen.

9. Literaturverzeichnis

1. Logothetidis, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. *Materials Science and Engineering: B* **152**, 96-104 (2008).
2. Chiu, P.-H., Huang, C.-J., Yang, C.-F., Meen, T.-H. & Wang, Y.-H. Enhanced lifetime characteristics in flexible polymer light-emitting devices by encapsulation of epoxy / silica-coated gold nanoparticles resin (ESGR). *Materials Science & Engineering B* **172**, 317-320 (2010).
3. Choi, M.-C., Kim, Y. & Ha, C.-S. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. *Progress in Polymer Science* **33**, 581-630 (2008).
4. Cros, S. et al. Definition of encapsulation barrier requirements: A method applied to organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 65-69 (2011).
5. Georgiou, D. et al. Optical properties of hybrid polymers as barrier materials. *Applied Surface Science* **255**, 8023-8029 (2009).
6. Logothetidis, S. et al. Ultra high barrier materials for encapsulation of flexible organic electronics. *The European Physical Journal Applied Physics* **51**, 33203 p1-5 (2010).
7. Tscherner, M. et al. Opto-chemical method for ultra-low oxygen transmission rate measurement. *2009 IEEE Sensors* 1660-1665 (2009).
8. Compan, V., Andrio, A., Lopez-Aleman, A., Riande, E. & Refojo, M.F. Oxygen permeability of hydrogel contact lenses with organosilicon moieties. *Biomaterials* **23**, 2767-2772 (2002).
9. Sosnik, A., Gotelli, G. & Abraham, G.A. Progress in Polymer Science Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. *Progress in Polymer Science* **36**, 1050-1078 (2011).
10. Adams, N. & Schubert, U.S. Poly (2-oxazolines) in Biological and Biomedical Application Contexts. *Advanced Drug Delivery Reviews* **59**, 1504-1520 (2007).
11. Hoogenboom, R. Poly(2-oxazoline)s: A Polymer Class with Numerous Potential Applications. *Angewandte Chemie (International Edition)* **48**, 7978-7994 (2009).
12. Chujo, Y., Yoshifuji, Y., Sada, K. & Saegusa, T. A Novel Nonionic Hydrogel from 2-Methyl-2-oxazoline. *Macromolecules* **22**, 1074-1077 (1989).

13. Dennler, G. et al. A new encapsulation solution for flexible organic solar cells. *Thin Solid Films* **511-512**, 349-353 (2006).
14. Lewis, J. Material challenge for flexible organic devices. *Materials Today* **9**, 38-45 (2006).
15. Zerta, M., Schmidt, P.R., Stiller, C. & Landinger, H. Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 3021-3025 (2008).
16. Florides, G.A. & Christodoulides, P. Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environment International* **35**, 390-401 (2009).
17. Brabec, C.J. Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83**, 273-292 (2004).
18. Krebs, F.C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 394-412 (2009).
19. Damitha, A.A. et al. Organic-Inorganic Solar Cells: Recent Developments and Outlook. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **16**, 1595-1606 (2010).
20. Nunzi, J.-M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique* **3**, 523-542 (2002).
21. Sun Ryu, M., Jin Cha, H. & Jang, J. Improvement of operation lifetime for conjugated polymer:fullerene organic solar cells by introducing a UV absorbing film. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 152-156 (2010).
22. Fahlteich, J., Fahland, M., Schönberger, W. & Schiller, N. Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films* **517**, 3075-3080 (2009).
23. Gao, D. et al. C60:LiF Blocking Layer for Environmentally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **22**, 5404-5408 (2010).
24. Pacios, R. et al. Effects of Photo-oxidation on the Performance of Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]:[6,6]-Phenyl C 61-Butyric Acid Methyl Ester Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **16**, 2117-2126 (2006).
25. Jorgensen, M., Norrman, K. & Krebs, F.C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 686-714 (2008).
26. Seemann, A. et al. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Solar Energy* **85**, 1238-1249 (2011).

-
27. Priolo, M.A., Gamboa, D., Holder, K.M. & Grunlan, J.C. Super Gas Barrier of Transparent Polymer-Clay Multilayer Ultrathin Films. *Nano Letters* **10**, 4970-4974 (2010).
 28. Miesbauer, O., Schmidt, M. & Langowski, H.-C. Stofftransport durch Schichtsysteme aus Polymeren und dünnen anorganischen Schichten. *Vakuum in Forschung und Praxis* **20**, 32-40 (2008).
 29. Lee, K. et al. Air-Stable Polymer Electronic Devices. *Advanced Materials* **19**, 2445-2449 (2007).
 30. Roberts, A.P. et al. Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. *Journal of Membrane Science* **208**, 75-88 (2002).
 31. Kumar, R.S., Auch, M., Ou, E., Ewald, G. & Jin, C.S. Low moisture permeation measurement through polymer substrates for organic light emitting devices. *Thin Solid Films* **417**, 120-126 (2002).
 32. Rharbi, Y., Yekta, A. & Winnik, M.A. A Method for Measuring Oxygen Diffusion and Oxygen Permeation in Polymer Films Based on Fluorescence Quenching. *Analytical Chemistry* **71**, 5045-5053 (1999).
 33. Stubenrauch, K. et al. Poly(norbornene)s as matrix materials for platinum tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin based optical oxygen sensors. *European Polymer Journal* **44**, 2558-2566 (2008).
 34. Potyrailo, R.A. & Hieftje, G.M. Oxygen detection by fluorescence quenching of tetraphenylporphyrin immobilized in the original cladding of an optical fiber. *Analytica Chimica Acta* **370**, 1-8 (1998).
 35. Mills, A. Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **51**, 60-68 (1998).
 36. Estella, J., Wencel, D., Moore, J.P., Sourdaine, M. & McDonagh, C. Fabrication and performance evaluation of highly sensitive hybrid sol-gel-derived oxygen sensor films based on a fluorinated precursor. *Analytica chimica acta* **666**, 83-90 (2010).
 37. Wiesbrock, F. et al. Microwave-Assisted Synthesis of a 4 -Membered Library of Diblock Copoly(2-oxazoline)s and Chain-Extended Homo Poly(2-oxazoline)s and Their Thermal Characterization. *Macromolecules* **38**, 7957-7966 (2005).
 38. Wiesbrock, F., Hoogenboom, R., Abeln, C.H. & Schubert, U.S. Single-Mode Microwave Ovens as New Reaction Devices: Accelerating the Living Polymerization of 2-Ethyl-2-Oxazoline. *Macromolecular Rapid Communications* **25**, 1895-1899 (2004).

39. Wiesbrock, F., Hoogenboom, R., Leenen, M.A.M., Meier, M.A.R. & Schubert, U.S. Investigation of the Living Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Nonyl-, and 2-Phenyl-2-oxazoline in a Single-Mode Microwave Reactor. *Macromolecules* **38**, 5025-5034 (2005).
40. Wakim, S. et al. Highly efficient organic solar cells based on a poly(2,7-carbazole) derivative. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 5351 (2009).
41. Shrotriya, V., Ouyang, J., Tseng, R.J., Li, G. & Yang, Y. Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films. *Chemical Physics Letters* **411**, 138-143 (2005).
42. Leterrier, Y. Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Progress in Materials Science* **48**, 1-55 (2003).
43. Wijnans, S., De Gans, B.-J., Wiesbrock, F., Hoogenboom, R. & Schubert, U.S. Characterization of a Poly (2-oxazoline) Library by High-Throughput, Automated Contact-Angle Measurements and Surface-Energy Calculations. *Macromolecular Rapid Communications* **25**, 1958-1962 (2004).
44. Blouin, N., Michaud, A. & Leclerc, M. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials* **19**, 2295-2300 (2007).