

Organische Nanopartikel zum Aufbau photoaktiver Schichten Organischer Solarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für

Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Stefan Gärtner, M. Sc.

aus Kassel

KIT-Dekan:	Prof. Dr. Willem Klopper
Hauptreferent:	Prof. Dr. Stefan Bräse
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann
Tag der mündlichen Prüfung:	21.10.2016



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Juli 2013 bis zum 07. September 2016 am Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Stefan Bräse, Institut für Organische Chemie, KIT durchgeführt. Die wissenschaftliche Betreuung lag bei Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann, LTI, KIT.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

Kurzzusammenfassung

Zum Erreichen des auf der 21. UN-Klimakonferenz in Paris verabschiedeten 2 °C-Ziels [1] darf die Weltbevölkerung ab 2011 aufsummiert nur noch 1000 Gt CO₂-Äquivalente emittieren [2]. Im Rahmen der Elektrizitätserzeugung rücken in diesem Zusammenhang erneuerbare Energien in den Fokus, bei denen unter Berücksichtigung von Herstellung, Wartung, etc. pro erzeugter Kilowattstunde elektrischer Energie deutliche weniger CO₂-Äquivalente freigesetzt werden als bei der Nutzung fossiler Energieträger [3]. Die Organische Photovoltaik könnte hier mit potentiell besonders kurzen Energierücklaufzeiten, sowie geringen Emissionen von CO₂-Äquivalenten pro erzeugter Kilowattstunde einen Beitrag leisten [4, 5]. Zusätzlich eröffnen sich durch die besonderen Eigenschaften Organischer Solarzellen wie Flexibilität, Semitransparenz sowie einem geringeren Gewicht neue Anwendungsperspektiven. Aufgrund der Möglichkeit Schichten Organischer Halbleiter aus der Flüssigphase herzustellen, können Organische Solarzellen über günstige Druckverfahren hergestellt werden. Für die Kommerzialisierung dieser Technologie müssen jedoch noch Laborwirkungsgrade auf Module transferiert, Organische Halbleiter mittels kostengünstiger Syntheserouten hergestellt und die Herstellung unter Labor- auf industriennahe Bedingungen übertragen werden [6]. Der Einsatz Organischer Nanopartikel könnte ein Schritt in diese Richtung sein, da so die Möglichkeit der Flüssigprozessierung von der Bedingung der Löslichkeit entkoppelt wird und umweltfreundliche Applikationsmedien wie Wasser oder Alkohole eingesetzt werden können.

In dieser Arbeit wurde neben der in der Literatur etablierten Miniemulsionsmethode [7] die Fällung Organischer Halbleiter zur Herstellung Organischer Nanopartikel genutzt. Mit Wirkungsgraden von $\approx 4\%$ konnten mit gefällten Nanopartikeln aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) und Inden-C₆₀-bisaddukt jene Wirkungsgrade nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung der Miniemulsionsmethode deutlich übertroffen [8] und damit erstmals Wirkungsgrade nah an jenen lösungsprozessierter P3HT:ICBA-Solarzellen erhalten werden. Messungen des Rekombinationsverhaltens, der Phasenseparation und der Lochmobilität bestätigen die Ähnlichkeit dieser P3HT:ICBA-Solarzellen aus alkoholischen Nanopartikel-dispersionen im Vergleich zu Referenzsolarzellen aus chlorierten Lösungsmitteln. P3HT und ICBA sind innerhalb der gefällten Nanopartikel homogen verteilt, sodass sich deren innere Struktur deutlich von der Core-Shell-Struktur per Miniemulsion hergestellter P3HT:ICBA-Nanopartikel unterscheidet [8, 9]. Durch thermische Behandlung nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten schließen sich Hohlräume und Nanopartikelgrenzflächen werden verbunden, sodass photogenerierte Ladungsträger extrahiert werden können. Mit der Übertragung auf produktionsnahe Applikationsverfahren und der Integration in semitransparente oder flexible Architekturen konnte die prinzipielle Skalierbarkeit nanopartikulärer Solarzellen gezeigt, sowie ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten demonstriert werden. Auch die gezielte Beeinflussung der Materialverteilung innerhalb photoaktiver Schichten mit Hilfe von Organischen Nanopartikeln - neben der Flüssigprozessierung aus umweltfreundlichen Lösungsmitteln ein weiterer Vorteil nanopartikulärer Organischer Solarzellen - konnte anhand eines vertikalen P3HT:ICBA-Materialgradienten und der damit verbundenen verbesserten Ladungsträgerextraktion aufgezeigt werden. Wenn die Übertragung des Fällungsprozesses auf andere Materialsysteme gelingt, könnte damit der nanopartikuläre Ansatz für den Aufbau photoaktiver Schichten Organischer Solarzellen zu deren Kommerzialisierung beitragen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	iii
1. Einleitung	1
2. Organische Solarzellen	5
2.1. Organische Halbleiter	5
2.1.1. Struktur und optoelektronische Eigenschaften	5
2.1.2. Materialien für Organische Solarzellen	7
2.1.3. Syntheserouten	10
2.2. Funktionsweise Organischer Solarzellen	11
2.2.1. Aufbau	11
2.2.2. Ladungsträgergeneration und -extraktion	13
2.2.3. Solarzellenkenngrößen	15
2.3. Nanopartikuläre Organische Solarzellen	18
3. Präparationstechniken	23
3.1. Herstellung organischer Nanopartikeldispersionen	23
3.2. Techniken zur Schichtabscheidung	26
3.3. Solarzelligeometrie und -architektur	27
3.4. Verwendete Materialien und deren Prozessierungsparamter	29
4. Charakterisierungsmethoden	33
4.1. Dynamische Lichtstreuung	33
4.2. Bestimmung des Zeta-Potentials Organischer Nanopartikel	35
4.3. Kleinwinkelstreuung von Neutronen	36
4.4. UV/Vis-Spektroskopie	39
4.5. Transiente Absorptionsspektroskopie	40
4.6. Rasterkraftmikroskopie	41
4.7. Röntgenphotoelektronenspektroskopie	44
4.8. MIS-CELIV zur Bestimmung von Ladungsträgermobilitäten	45
4.9. Messung einer Spannungs-Strom-Kennlinie	46
5. Stabilisierte Organische Nanopartikel aus Miniemulsionen	47
5.1. Wässrige Dispersionen stabilisierter P3HT:ICBA-Nanopartikel	47
5.2. Schichtbildung stabilisierter P3HT:ICBA-Nanopartikel	50
5.3. Solarzellen aus stabilisierten P3HT:ICBA-Nanopartikeln	52
5.3.1. Variation des SDS-Gehalts	52
5.3.2. Schichtdickenabhängigkeit	55
5.4. Übertragung auf andere Materialsysteme	57

6. Stabilisator-freie Organische Nanopartikel durch Fällung	65
6.1. Charakterisierung von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in Dispersion	66
6.1.1. Größenverteilung	66
6.1.2. Absorptionsverhalten	68
6.1.3. Materialverteilung innerhalb der Nanopartikel	70
6.2. Schichtbildung von P3HT:ICBA-Nanopartikeln	75
6.2.1. Iterativer Applikationsprozess	75
6.2.2. Thermische Nachbehandlung	78
6.3. Integration von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in Organische Solarzellen	80
6.3.1. Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung	80
6.3.2. Abhängigkeit von der Schichtdicke	86
6.3.3. Abhängigkeit vom Nicht-Lösungsmittel	87
6.3.4. Abhängigkeit von der P3HT-Charge	89
6.3.5. Vergleich mit Referenzbauelementen	92
6.3.6. Übertragung auf produktionsnahe Verfahren	94
6.3.7. Integration in verschiedene Bauteilarchitekturen	95
6.4. Nanopartikel zum Aufbau eines P3HT:ICBA-Materialgradienten	97
6.4.1. Beeinflussung und Untersuchung der vertikalen Materialverteilung	97
6.4.2. Optoelektronische Eigenschaften von Solarzellen mit Materialgradienten	100
6.5. Direkte Übertragung auf andere Materialsysteme	103
7. Anwendung von Stabilisierungskonzepten auf gefällte Organische Nanopartikel	107
7.1. SDS in gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln in EtOH	107
7.2. Stabilisierung von gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln mit SDS in H ₂ O	109
7.3. Stabilisierung von BTR:PC ₇₁ BM-Nanopartikel in H ₂ O durch Änderung des pH-Werts	111
8. Zusammenfassung und Ausblick	115
Proben- und Messungsverzeichnis	119
Literaturverzeichnis	137
Abbildungsverzeichnis	153
Tabellenverzeichnis	157
Abkürzungen	159
A. Publikationen	161
B. Betreute studentische Arbeiten	163
Danksagung	165

1. Einleitung

Ende 2015 fand in Paris die 21. UN-Klimakonferenz statt. Nach dem dort geschlossenen Abkommen verpflichteten sich 177 Staaten und die Europäische Union den Anstieg der durchschnittlichen Erdtemperatur auf deutlich unter 2 °C über dem vorindustriellen Niveau zu halten und sogar Anstrengungen zu unternehmen, den Temperaturanstieg auf 1,5 °C zu begrenzen [1]. Dazu soll durch national festgelegte Beiträge möglichst schnell der Scheitelpunkt globaler Treibgasemissionen erreicht werden [1]. Wissenschaftliche Grundlage der Konferenz war der 5. Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses über Klimaveränderung (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) der Vereinten Nationen aus dem Jahre 2014, welcher wissenschaftliche Literatur zum Klimawandel zusammenfasst und bewertet, sowie Folgen und Möglichkeiten zur Abschwächung des Klimawandels aufzeigt. Nach diesem Bericht dürfen zum Erreichen des in Paris vereinbarten 2 °C-Ziels die seit 1870 aufsummierten Treibhausgasemissionen aus anthropogenen Quellen den Wert von 2900 Gt CO₂-Äquivalenten (CO₂eq) nicht überschreiten [2]. Bis zum Jahre 2011 wurden bereits 1900 Gt CO₂-Äquivalente emittiert [2], sodass zum Erreichen dieses Ziels von 2011 an nur noch 1000 Gt CO₂-Äquivalente emittiert werden dürfen [2]. Zur Zeit werden jährlich ca. 50 Gt CO₂-Äquivalente emittiert [10]. Wie schon in der Pariser Erklärung mit Bedenken festgehalten wurde, führen die derzeit national festgelegten Beiträge zur Reduzierung der Treibhausgasemission zu einer geschätzten Emission von 55 Gt im Jahre 2030, was nicht mit den vom IPCC erarbeiteten Szenarien minimaler Vermeidungskosten in Einklang steht, welche eine Reduktion auf ca. 40 Gt CO₂-Äquivalente im Jahre 2030 vorsehen [1]. Deswegen soll jede Vertragspartei alle fünf Jahre seine nationalen Beiträge neu bewerten und ambitioniertere Emissionsreduktionen definieren [1].

Der IPCC bewertet unter Minimierung der Vermeidungskosten im 5. Sachstandsbericht Szenarien, die zu einer entsprechenden Reduktion der Treibhausgasemissionen führen [11]. Unter Berücksichtigung möglicher technologischer Entwicklung resultieren daraus mögliche Reduktionsbeiträge für verschiedene Sektoren wie die Industrie, den Transport, Gebäude oder den Agrarsektor [12]. Im Zusammenhang dieser Arbeit ist das Potential zur Reduzierung von Treibhausgasemissionen in der Elektrizitätserzeugung von besonderem Interesse. Mögliche Entwicklungen der dafür nötigen Treibhausgasemissionen sind in Abbildung 1.1 für unterschiedliche Limitierungen an CO₂eq-Konzentrationen in der Atmosphäre zu sehen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, werden zur Zeit jährlich knapp über 10 Gt CO₂-Äquivalente zur Elektrizitätserzeugung emittiert [3]. Im Baseline-Szenario (grau), welches keine weiteren Vermeidungsstrategien beinhaltet, steigen die zur Elektrizitätsgewinnung nötigen Treibgasemissionen im Laufe des Jahrhunderts weiter an. Das in Paris beschlossene Ziel, die Erderwärmung im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter unter 2 °C zu halten, korrespondiert mit einer CO₂eq-Konzentration von 480 - 530 ppm (siehe dunkelblau) [2]. Diese Szenarien beinhalten eine klimaneutrale Elektrizitätserzeugung bereits vor dem Jahre 2050. Dabei können insbesondere erneuerbare Energien einen Beitrag leisten, deren nach Lebensdaueranalyse aufsummierten CO₂eq-Emissionen pro Kilowattstunde (kWh) erzeugter Elektrizität deutlich geringer im Vergleich zur Nutzung fossiler Energieträger sind (z. B. Verbrennung von Kohle mit ca. 800 gCO₂eq/kWh) [3].

Aufgrund der enormen Energiemenge des auf die Erde eingestrahltten Sonnenlichts ($\approx 10^{21}$ Wh pro Jahr, berechnet aus der Solarkonstante unter Berücksichtigung des Erdquerschnitts) sticht das Potential der Photovoltaik, die direkte Umwandlung von Sonnenlicht zu elektrischer Energie, unter den erneuerbaren Energien zur Elektrizitätserzeugung besonders hervor. Selbst unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade

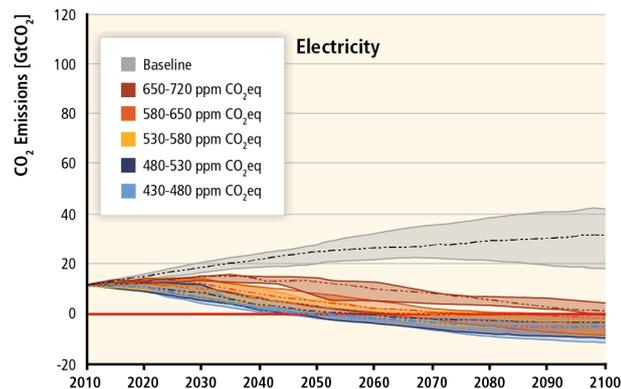


Abbildung 1.1.: Weltweite zur Elektrizitätserzeugung verursachte Emissionen von CO₂-Äquivalenten im Jahre 2010 sowie Projektionen verschiedener vom IPCC erarbeiteten Szenarien minimaler Vermeidungskosten, die zu den angegebenen CO₂eq-Konzentrationen in der Erdatmosphäre führen. In Grau ist das Baseline-Szenario gegeben, welches keine weiteren Vermeidungsstrategien beinhaltet. Das nach dem Abkommen der Klimakonferenz ausgegebene Ziel, die Erderwärmung unter 2 °C zu halten, entspricht einer CO₂eq-Konzentration von 480 - 530 ppm [2]. Abbildung entnommen aus Referenz [3].

verschiedener Photovoltaiktechnologien übersteigt diese den jährlichen weltweiten Elektrizitätsbedarf (2015: $24,1 \cdot 10^{15}$ Wh [13]) um ein Vielfaches. Die Menge weltweit mit Photovoltaik erzeugter Energie ist in den letzten Jahren kontinuierlich gestiegen und trug mit $253 \cdot 10^{12}$ Wh im Jahre 2015 immerhin ca. 1 % zum weltweiten Elektrizitätsverbrauch bei [13]. Laut einer Technologieanalyse der internationalen Energieagentur (engl. International Energy Agency, IEA) könnte die Photovoltaik im Jahre 2050 bis zu 16 % des weltweiten Elektrizitätsbedarfs decken und damit bis zu 4 Gt CO₂-Emissionen jährlich vermeiden [14].

Die bisher mit Abstand am häufigsten eingesetzte Photovoltaiktechnologie basiert auf Silizium als photoaktivem, halbleitendem Material. Typische Wirkungsgrade (Quotient aus abgegebener elektrischer Leistung zu eingestrahelter optischer Leistung) dieser seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts erforschten Technologie sind für mono- bzw. polykristalliner Si-Module ≈ 20 % bzw. ≈ 15 % [15]. Im Labormaßstab wurde mit monokristallinem Silizium ein Wirkungsgrad von 25,6 % erreicht [16]. Silizium kommt in der Form von Quarzsand (SiO₂) in der Natur sehr häufig vor, muss jedoch zunächst bei 1800 °C reduziert werden und durch aufwendige Prozesse bei ebenfalls sehr hohen Temperaturen aufgereinigt werden. Unter anderem dadurch ergeben sich relativ hohe Energierücklaufzeiten - jene Zeit, die es braucht bis die Solarzelle die Energie, welche für ihre Herstellung benötigt wurde, wieder zurück gewonnen hat - von 1,5 - 3,5 Jahre [17]. Nicht zuletzt deswegen verursacht auch eine per siliziumbasierter Photovoltaik erzeugte kWh noch Emissionen von 23 - 45 g CO₂eq [17]. Neben dieser Technologie gibt es Dünnschichtphotovoltaiktechnologien, deren photoaktive Schicht aus anderen anorganischen Halbleitern besteht, wie z. B. Cadmiumtellurid oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (engl. Copper Indium Gallium Selenide, CIGS). Im Labormaßstab erreichen diese mit 22,3 % für CIGS und 22,1 % für CdTe [16] Wirkungsgrade knapp unter monokristallinem Silizium. Die Energierücklaufzeiten (1,45 - 2,2 Jahren für CIGS und 0,75 - 2,1 Jahren für CdTe [17]) sind, wie auch die erzeugten Emissionen pro kWh (10,5 - 46 gCO₂eq/kWh für CIGS und 14 - 35 gCO₂eq/kWh für CdTe [17]), etwas geringer als im Fall von Si-Solarzellen.

Neben diesen mittlerweile etablierten Technologien gibt es neu aufkommende Photovoltaiktechnologien, an denen meist noch in universitärem Maßstab geforscht wird. Darunter fällt die Organische Photovoltaik,

deren Wirkungsgrade insbesondere in den 2000er Jahren einen steilen Anstieg auf mittlerweile 11,5 % verzeichneten [16]. Durch die Möglichkeit, Organische Halbleiter aus Lösungen abzuscheiden, ergeben sich potentiell kostengünstige Herstellungsverfahren wie das Drucken auf Rolle-zu-Rolle-Druckmaschinen. Dadurch entfallen energieintensive Herstellungsschritte wie bei Si-Solarzellen, sodass bereits beim Stand der Technik aus dem Jahre 2013 für Organische Solarzellen Energierücklaufzeiten von weniger als einem halben Jahr möglich sind [4]. Während in einer Langzeitperspektive von >10 Jahren die Energierücklaufzeiten von kristallinen Si-Solarzellen nicht unter 0,75 Jahre fallen werden [18], könnten für Organische Solarzellen in diesem Zeitraum Energierücklaufzeiten in der Größenordnung von wenigen Tagen realisiert werden [4, 5]. Ähnliches gilt für die CO₂eq-Emission pro erzeugter kWh: Liegt diese beim Stand der Technik aus dem Jahre 2013 für Organische Photovoltaik noch bei ca. 80 gCO₂eq/kWh [4], so könnte sie innerhalb der Langzeitperspektive auf ca. 1 gCO₂eq/kWh sinken [4], während für kristallines Silizium keine Reduktion unterhalb von 10 gCO₂eq/kWh möglich ist [18]. Zusätzlich eröffnen sich durch die besonderen Eigenschaften Organischer Halbleiter neue Anwendungsperspektiven, die mit den etablierten Photovoltaiktechnologien nicht so leicht adressiert werden können. Beispielhaft ist dies an einer Pilotinstallation Organischer Solarzellen auf der EXPO 2015 in Mailand in Abbildung 1.2 gezeigt.



Abbildung 1.2.: Pilotinstallation Organischer Photovoltaik beim deutschen Pavillon auf der EXPO 2015 in Mailand. Organische Solarmodule auf Folien konnten aufgrund ihres leichten Gewichts und der mechanischen Flexibilität in „Solarbäume“ integriert werden. Fotografie entnommen aus Referenz [19], verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 4.0 International (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Durch hohe Absorptionskoeffizienten [20] weisen Schichten Organischer Halbleiter zur Lichtabsorption in Organischen Solarzellen nur Schichtdicken von typischerweise 50 - 200 nm auf. So können sie auf mechanisch flexible Folien prozessiert werden und zeigen dann selbst unter Dehnung und Biegung nur geringe Verluste im Wirkungsgrad [21]. Zusätzlich weisen sie dadurch ein sehr geringes Gewicht auf, sodass sie in sehr filigrane Architekturen integriert werden können. Dies zeigten die Firmen Belectric OPV und Merck Chemicals, die Organische Solarmodule auf flexiblen Folien mit einem Wirkungsgrad von 4,5 % herstellten [19], sodass diese in die in Abbildung 1.2 gezeigten „Solarbäume“ des deutschen Pavillons auf der EXPO 2015 integriert werden konnten. Aufgrund der Vielfalt Organischer Halbleiter und deren unterschiedlicher Bandlücken kann eine Vielzahl an Farben für Organische Solarzellen realisiert werden [22], wodurch sich neue Gestaltungsspielräume insbesondere bei der Integration von Solarzellen in Gebäudefassaden (engl. Building Integrated Photovoltaics, BIPV) eröffnen. Durch die Möglichkeit, zwei transparente Elektroden zu verwenden, können auch semitransparente Organische Solarzellen hergestellt werden [23], sodass die Integration in Fenster realisiert werden kann.

Neben diesen Vorteilen, die Organische Solarzellen gegenüber den etablierten Technologien bieten, gibt es noch einige Herausforderungen zu meistern, die zur Zeit einem Transfer vom Labor zur Fabrik noch

im Wege stehen: Die Materialforschung muss den Fokus von der Optimierung der Materialien im Labormaßstab auf die Prozessskalierung im industriellen Maßstab legen [6], sodass die bereits gezeigten hohen Wirkungsgrade auch auf Modulebene realisiert werden können. Daneben müssen die verwendeten Organischen Halbleiter durch einfache Syntheserouten aus günstigen Startverbindungen synthetisiert werden [6]. Auch müssen die derzeitigen Herstellungsbedingungen im Labor unter Stickstoffatmosphäre und Verwendung halogenierter, häufig umweltgefährdender Lösungsmittel weiterentwickelt werden hin zu industrienahen Bedingungen unter normaler Atmosphäre und der Verwendung umweltfreundlicher Lösungsmittel [6, 24].

An diesem letzten Punkt setzt die vorliegende Arbeit an, in der Organische Nanopartikel zum Aufbau der photoaktiven Schicht genutzt werden. Durch die Verwendung von Dispersionen anstatt von Lösungen der Organischen Halbleiter wird die Möglichkeit der Flüssigprozessierung von der Bedingung der Löslichkeit entkoppelt, sodass umweltfreundliche Nicht-Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole als Prozessierungsmedien eingesetzt werden können. Der Einsatz in Forschungslaboren üblicher, umweltgefährdenden, halogenierten aromatischen Lösungsmittel wie Dichlorbenzol kann so während des Druckprozesses vermieden werden. Um die schon erwähnten dünnen Schichten Organischer Solarzellen auch mit Dispersionen realisieren zu können, müssen die Partikel kleiner als die gewünschte Schichtdicke sein, sodass hier nur Dispersionen von Nanopartikeln eingesetzt werden können. Neben der in der wissenschaftlichen Literatur etablierten Miniemulsionsmethode [7] zur Herstellung Organischer Nanopartikel wird hier auch die Fällung des organischen Materials untersucht, sowie der Einsatz beider Herstellungsarten zur Integration von Organischen Nanopartikeln in Organische Solarzellen evaluiert. Zur Trennung von Ladungsträgerpaaren und deren Extraktion besteht die photoaktive Schicht Organischer Solarzellen aus einem komplexen Gemisch zweier Materialien. Neben dem Vorteil der Flüssigprozessierung aus umweltfreundlichen Lösungsmitteln könnten Organische Nanopartikel zum Aufbau dieser Struktur gezielt beitragen. Dieser weitere mögliche Vorteil wird hier anhand des Aufbaus eines vertikalen Materialgradienten innerhalb der photoaktiven Schicht unter der Verwendung Organischer Nanopartikel untersucht.

2. Organische Solarzellen

An Kristallen von z. B. Perylen-Brom-Komplexen [25] und Anthracen [26] wurden elektrisch halbleitende Eigenschaften organischer Materialien bereits in den 1950er Jahren entdeckt. 1977 gelang es dann A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa erstmals, leitfähige Polymere herzustellen [27]. Durch die Dotierung mit Halogenen konnte die Leitfähigkeit von Polyethin um mehrere Größenordnungen gesteigert werden. Die vorher nur für ihre isolierenden Eigenschaften bekannten Kunststoffe bekamen dadurch ganz neue Anwendungsgebiete, wodurch das neue Forschungsgebiet der Organischen Elektronik begründet wurde. Dafür wurden A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa mit dem Nobelpreis für Chemie im Jahre 2000 ausgezeichnet [28].

In Kapitel 2.1 werden zunächst strukturelle und optoelektronische Eigenschaften Organischer Halbleiter, sowie die Synthese der in dieser Arbeit am häufigsten eingesetzten organischen Materialien beschrieben. Unter einer Vielzahl elektronischer Bauteile, welche auf organischen Materialien basieren, wie Organische Leuchtdioden (engl. Organic Light Emitting Diode, OLED) oder Organische Feldeffekttransistoren (OFET) beschränkt sich Kapitel 2.2 auf die Erklärung des Aufbaus und der Funktionsweise der für diese Arbeit relevanten Organischen Solarzellen. Die Entwicklung der dafür häufig genutzten Materialsysteme wird kurz skizziert, sowie in die zur Charakterisierung nötigen Solarzellenkenngrößen eingeführt. Zum Abschluss folgt in Kapitel 2.3 ein Literaturabriss über den Einsatz Organischer Nanopartikel zum Aufbau der photoaktiven Schicht Organischer Solarzellen, an dessen Entwicklung diese Arbeit anknüpft.

2.1. Organische Halbleiter

2.1.1. Struktur und optoelektronische Eigenschaften

Allen Organischen Halbleitern gemein ist ein konjugiertes π -Elektronensystem, das für die optischen sowie elektronischen Eigenschaften Organischer Halbleiter verantwortlich ist. In den meisten Fällen handelt es sich um Kohlenwasserstoffverbindungen mit einzelnen Heteroatomen. Die Bindungssituation von Kohlenstoffatomen in organischen Verbindungen lässt sich mit dem Modell der Hybridisierung beschreiben [29]. Im Fall von konjugierten Systemen liegt am Kohlenstoff eine sp^2 -Hybridisierung vor, sodass durch drei sp^2 -Hybridorbitale drei σ -Bindungen zu benachbarten Atomen im Bindungswinkel von 120° in einer Ebene realisiert werden können [29]. Das einfach besetzte p_z -Orbital steht dann senkrecht zu dieser Ebene, sodass durch Überlappung mit p_z -Orbitalen benachbarter Atome π -Bindungen geknüpft werden können [29]. Durch Linearkombination der p_z -Orbitale können mögliche Molekülorbitale erzeugt werden (LCAO-Methode, engl. Linear Combination of Atomic Orbitals) [30]. Dabei variiert das Vorzeichen eines jeden p_z -Orbitals: Besitzen alle p_z -Orbitale das gleiche Vorzeichen, so entsteht ein vollständig bindendes Molekülorbital. Dies ist in Abbildung 2.1a beispielhaft für ein Benzolmolekül gezeigt. Wechselt jedoch das Vorzeichen jedes Mal zwischen benachbarter p_z -Orbitale, so entsteht ein Molekülorbital mit Knotenebenen zwischen allen benachbarten Kohlenstoffatomen, ein vollständig antibindendes Orbital. Nach der LCAO-Methode entstehen aus der Kombination von sechs Atomorbitalen auch sechs Molekülorbitale [30]. Je nach Anzahl der Knotenebenen variieren die entstehenden Molekülorbitale in ihrer Energie. Um die Energie der

Molekülorbitale abzuschätzen, kann die Methode von Frost und Musulin angewendet werden [31]: Die Struktur zyklischer Verbindungen wird mit einer Ecke, also einer Atomposition, nach unten gezeichnet. Dann ergeben sich aus den Atompositionen die Energien der Molekülorbitale. Im Fall von Benzol ist dies in Abbildung 2.1b veranschaulicht. Es ergibt sich die niedrigste Energie bzw. die höchste Energie für das schon erwähnte vollständig bindende (keine Knotenebene) bzw. vollständig antibindende Molekülorbital (drei Knotenebenen). Dazwischen liegen noch zwei entartete Molekülorbitalpaare mit einer bzw. zwei Knotenebenen. Diese Molekülorbitale werden nun mit den sechs Elektronen der sechs p_z -Orbitale nach der Hund'schen Regel besetzt [29]: Dadurch werden in diesem Fall die drei Orbitale mit bindendem Charakter doppelt besetzt, wohingegen die drei antibindenden Orbitale unbesetzt bleiben, was die besondere Stabilität des Benzols erklärt.

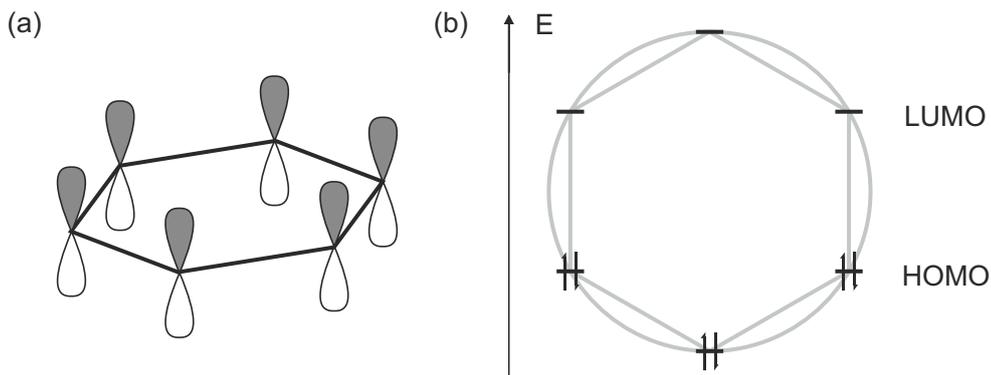


Abbildung 2.1.: (a) Vorzeichen der p_z -Orbitale im vollständig bindenden Molekülorbital des Benzolmoleküls. (b) Energetische Veranschaulichung der Molekülorbitale des Benzolmoleküls nach Frost und Musulin mit den Grenzorbitalen HOMO und LUMO.

Für optoelektronische Materialien sind nun die Grenzorbitale (engl. Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO und engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) von besonderem Interesse, da durch Absorption von Licht Elektronen zwischen ihnen übergehen können. Die Energieniveaus der Grenzorbitale sind Eigenwerte von Ein-Elektronenwellenfunktionen. Die Differenz zwischen HOMO und LUMO wird als fundamentale Bandlücke E_{fund} bezeichnet [32]. Unter Vernachlässigung der Veränderung von Energieniveaus durch Ionisierung ist nach Koopmans Theorem das Ionisationspotential (IP) eines Moleküls gerade die Differenz zwischen HOMO und Vakuumniveau und die Elektronenaffinität (EA) des Moleküls die Differenz zwischen LUMO und Vakuumniveau [33], sodass E_{fund} experimentell durch die Differenz zwischen IP und EA bestimmt werden kann. Die fundamentale Bandlücke E_{fund} ist nicht mit der optischen Bandlücke $E_{\text{opt, Mol}}$ des Moleküls zu verwechseln, die die Differenz zwischen den Eigenwerten der beiden N-Elektronenwellenfunktionen des Grundzustands S_0 und des ersten angeregten Zustands S_1 darstellt [32]. Damit ist die optische Bandlücke gerade diejenige minimale Energie, die ein Photon für die Absorption durch ein Molekül besitzen muss. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron zwar vom HOMO in das LUMO angehoben, sodass ein Loch auf dem HOMO verbleibt. Dieses Loch bleibt jedoch elektrostatisch an das Elektron gebunden, sodass die Differenz zwischen E_{fund} und $E_{\text{opt, Mol}}$ gerade die Bindungsenergie des Elektronen-Loch-Paars ist [32].

Die bisherigen Ausführungen gelten auf molekularer Ebene, also für einzelne, isolierte Moleküle. Auf Materialebene müssen weitere intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden, wodurch sich die Energieniveaus einzelner Molekülorbitale zu elektronischen Bändern verbreitern [32]. Damit kann als Äquivalent zur Bandlücke E_G zwischen Valenz- und Leitungsband anorganischer Halbleiter die Differenz

zwischen IP und EA des Materials angegeben werden. E_{fund} auf molekularer Ebene entspricht also E_G auf Materialebene. Da Ladungen durch Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen stabilisiert werden, gilt $E_G < E_{\text{fund}}$ [32]. Für die optische Bandlücke auf Materialebene $E_{\text{opt, Mat}}$ gilt das gleiche wie schon auf Molekülebene: Die Differenz zwischen E_G und $E_{\text{opt, Mat}}$ ist die Bindungsenergie zwischen Loch und Elektron. Auf Materialebene bezeichnet man diese als Exzitonen, und die Energiedifferenz damit als Exzitonenbindungsenergie E_B [32].

Für den Absorptionsbereich eines Organischen Halbleiters, wie er in optoelektronischen Bauteilen eingesetzt wird, ist also die optische Bandlücke des Materials entscheidend. Wie oben skizziert, hängt diese zwar von der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ab, zusätzlich müssen jedoch die Exzitonenbindungsenergie und die Stabilisierung von Ladungen durch benachbarte Moleküle berücksichtigt werden. Durch die Vielzahl an Bausteinen und Modifikationsmöglichkeiten organischer Verbindungen kann auch die optische Bandlücke Organischer Halbleiter stark variieren. Für den Einsatz in Organischen Solarzellen ist die Absorption sichtbaren oder nahinfraroten Lichts von besonderem Interesse, sodass Materialien mit optischen Bandlücken von 1,5 - 3 eV in Frage kommen.

Neben der Absorption ist das konjugierte π -Elektronensystem auch wesentlich für den Ladungstransport Organischer Halbleiter verantwortlich. Innerhalb eines defektfreien, planaren π -konjugierten Systems sind Elektronen delokalisiert, sodass ein effektiver Ladungstransport entlang der Konjugation gewährleistet ist. Da jedoch immer wieder Defekte auftreten, ist die effektive Konjugationslänge in halbleitenden Polymeren meist stark reduziert. Typischerweise liegt sie im Bereich von 10 Monomereinheiten [34]. Um Ladungen zwischen Konjugationseinheiten eines Moleküls sowie intermolekular zu transportieren, ist ein Tunnelprozess nötig, der die Mobilität μ von Ladungsträgern in Organischen Halbleitern drastisch reduziert. Die höchsten Mobilitäten Organischer Halbleiter wurden mit $\mu = 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an geordneten Kristallen gemessen [35]. Gebräuchliche Mischsysteme für Organische Solarzellen weisen jedoch deutlich mehr Unordnung und Defekte auf, sodass typische Mobilitäten im Bereich von $10^{-7} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen [36]. Die Mobilität hängt mit der oben für dotiertes Polyethin angegebenen Leitfähigkeit σ über die Ladungsträgerdichte n und dessen Ladung q zusammen:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu \quad [37]. \quad (2.1)$$

Durch die geringen Leitfähigkeiten Organischer Halbleiter können nur Schichten mit maximal einigen 100 nm Dicke in optoelektronische Bauteile integriert werden. Diese Limitierung kann aber durch die sehr hohen Absorptionskoeffizienten Organischer Halbleiter im Bereich von 10^5 1/cm [20] kompensiert werden, sodass dünne Schichten bereits einen substantiellen Anteil des eingestrahnten Sonnenspektrums absorbieren können.

2.1.2. Materialien für Organische Solarzellen

Organische Halbleiter lassen sich in niedermolekulare Systeme und polymere Materialien unterteilen. Frühe Arbeiten zur Integration Organischer Halbleiter in Organische Solarzellen setzten auf niedermolekulare Systeme, da durch Aufdampfprozesse im Vakuum dünne Schichten dieser Materialien relativ einfach hergestellt werden konnten. Zusätzlich bietet dieser Vorgang den Vorteil der Aufreinigung des Materials durch Sublimation. Ein dafür sehr häufig verwendetes Materialsystem ist Kupferphthalocyanin (CuPc) und das Fulleren C_{60} [38], deren Strukturformeln in Abbildung 2.2 abgebildet sind.

Die für die Aufdampfprozesse nötigen Vakuumanlagen sind jedoch relativ teuer. Da Organische Halbleiter auch aus der Flüssigphase abgeschieden werden können, eröffnet sich hier die Möglichkeit einer

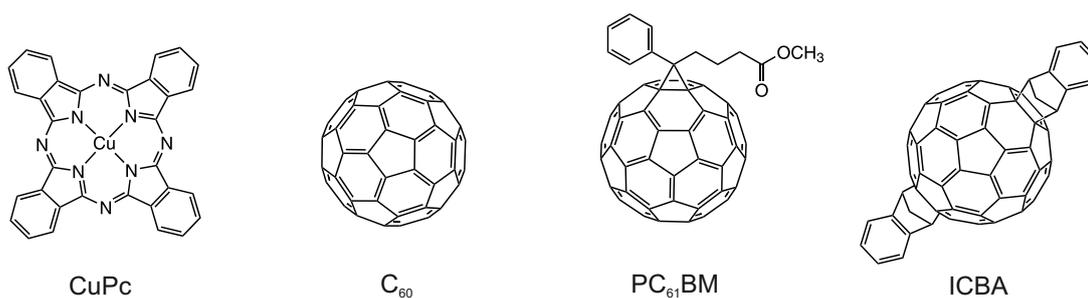


Abbildung 2.2.: Strukturformeln niedermolekularer Verbindungen, die in Organischen Solarzellen eingesetzt werden: Das häufig verwendete Materialsystem CuPc und C₆₀, sowie die funktionalisierten Fullereene PC₆₁BM und ICBA.

kostengünstigeren Herstellung Organischer Solarzellen. Allerdings zeigen nur wenige niedermolekulare Verbindungen dabei gute Filmbildungseigenschaften, da diese häufig aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen zu Aggregation und Kristallisation neigen [39]. Neben einer geringen Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln besteht dieses Problem auch bei C₆₀, sodass modifizierte Varianten davon synthetisiert wurden [40]. Mit [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PC₆₁BM) und Inden-C₆₀-bisaddukt (ICBA) sind zwei Beispiele dafür in Abbildung 2.2 gezeigt. Auch rückten Polymere in den Fokus der Forschung, die aufgrund der Vielzahl an Konformationsmöglichkeiten weniger zur Kristallisation neigen und somit tendenziell homogenere Schichten durch Abscheidung aus der Flüssigphase bilden. Die Löslichkeit von konjugierte Polymeren mit großen Molekulargewichten ist jedoch begrenzt, sodass Alkylseitenketten zur Verbesserung der Löslichkeit genutzt werden [41]. In Kombination mit Fullerenen bilden sie ein sehr häufig verwendetes Materialsystem in der Organischen Photovoltaik. Auch diese Arbeit basiert auf Polymer:Fulleren-Solarzellen, sodass eine Skizze der Polymerentwicklung für Polymer:Fulleren-Solarzellen in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Die Abbildung sowie die Ausführungen dazu beruhen auf Kapitel 1 aus Referenz [42], das die Entwicklungen bis 2010 beschreibt, und wurden entsprechend weitergeführt. Es handelt sich hierbei um eine Auswahl, die jeweils wichtige Schritte in der Konzeption organischer, halbleitender Polymere darstellt, sodass diese entsprechend häufig eingesetzt wurden. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl weiterer Polymere, die für die Organische Photovoltaik synthetisiert wurden [43], hier aber keine Erwähnung finden. Auch werden niedermolekulare Verbindungen mit entsprechenden Seitenketten, die die Kristallisation unterdrücken, in Kombination mit Fullerenen [44–46] sowie Polymer-Polymer-Materialsysteme [47–49] im Bereich flüssig prozessierter Organische Solarzellen eingesetzt, die hier aufgrund des fehlenden Bezugs zu dieser Arbeit auch nicht näher diskutiert werden.

Erste halbleitende Polymere, die mit Fullerenen in Organischen Solarzellen eingesetzt wurden, waren Derivate von Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV). Mit Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MDMO-PPV) erreichte diese Materialklasse Wirkungsgrade von 2,5 % [50], welche wesentlich durch die geringen Lochmobilitäten dieser Materialien limitiert waren [57]. Aufgrund dessen wandte sich die Forschung in Richtung von Polythiophenen, die für ihre guten Ladungstransporteigenschaften bekannt waren [58]. Mit Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT), das Wirkungsgrade um 5 % erreicht [51], war ein „Arbeitspferd“ gefunden, das lange Zeit sehr häufig eingesetzt wurde. Die Ladungstransporteigenschaften von P3HT hängen jedoch stark von der Regioregularität (RR) der verwendeten P3HT-Charge ab [59], sodass die Synthese und die Aufreinigung eine große Rolle spielen. Die Regioregularität von P3HT gibt an, wie viel Prozent der Verknüpfungen zwischen Monomereinheiten gewünschte 2,5-Verknüpfungen darstellen. Insbesondere bei 2,2-Verknüpfungen kommt es zu sterischen Wechselwirkungen zwischen Hexylseitenketten, die eine Verkippung der Monomereinheiten

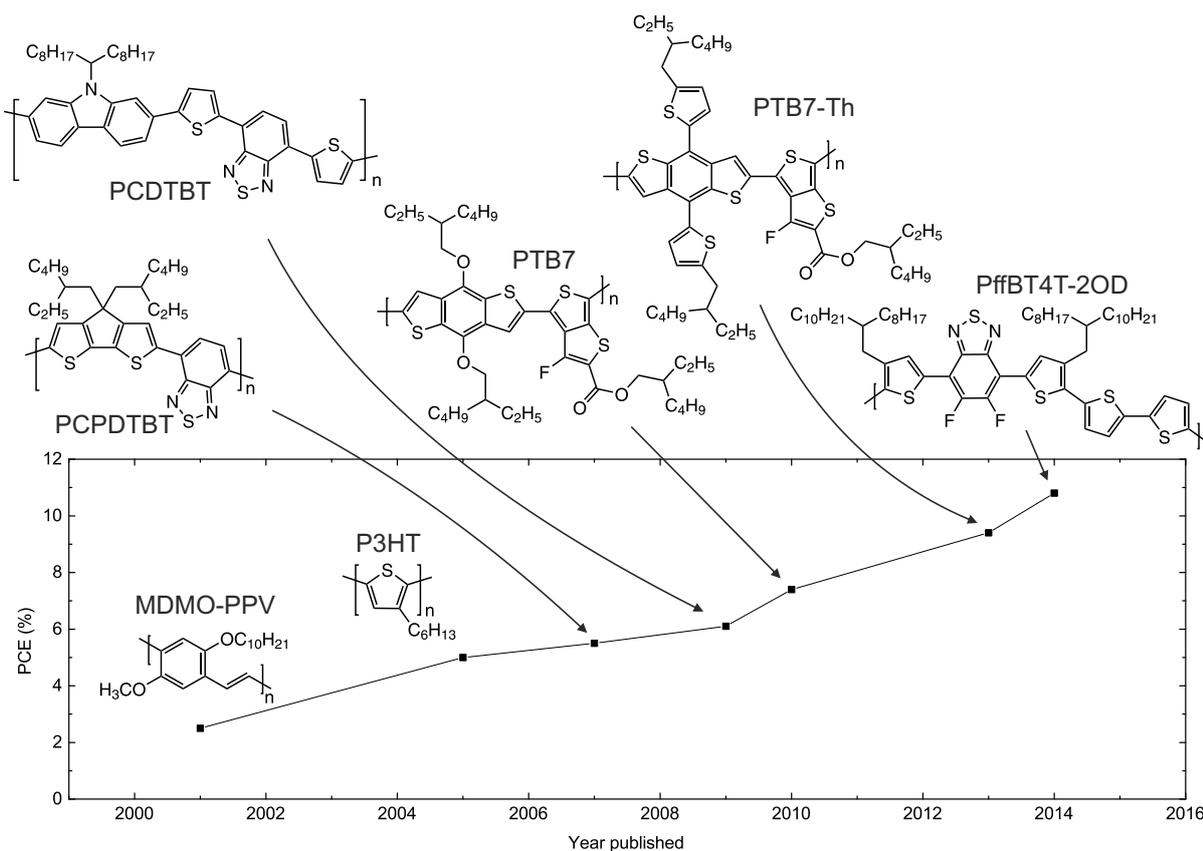


Abbildung 2.3.: Entwicklung der Polymere für Polymer:Fulleren-Solarzellen mit publiziertem Wirkungsgrad und Erscheinungsjahr der Publikation: Von MDMO-PPV (2,5 % [50]) über P3HT (5 % [51]), PCPDTBT (5,5 % [52]), PCDTBT (6,1 % [53]), PTB7 (7,4 % [54]), PTB7-Th (9,4 % [55]) zu PffBT4T-2OD (10,8 % [56]). Die Abbildung beruht auf einer Abbildung aus [42] und wurde entsprechend aktualisiert.

aus der Molekülebene nach sich ziehen, sodass die Konjugation unterbrochen wird [60]. Allerdings leidet auch hochregioreguläres P3HT noch unter der relativ großen optischen Bandlücke des Materials von $E_{\text{opt, Mat}} \approx 1,9 \text{ eV}$ [61], die lediglich eine Absorption von Licht bis zu einer Wellenlänge von 650 nm erlaubt. Die Suche richtete sich also nach einem Material mit geringerer optischer Bandlücke, das auch eine Absorption von längeren Wellenlängen erlaubt. Heteropolymere aus unterschiedlichen Monomereinheiten versprachen hier eine bessere Kontrolle der Energieniveaus, insbesondere fanden Donator-Akzeptor-Copolymere mit Monomereinheiten, welche durch Substituenten reich bzw. arm an Elektronendichte sind, Anwendung [62]. Die Entwicklung startete in 2007 mit einem Heteropolymer aus einer Cyclopentadithiophen- und einer Benzothiadiazol-Einheit: Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT), welches Wirkungsgrade von 5,5 % erreichte [52]. Der Austausch der elektronenreichen Cyclopentadithiophen-Einheit gegen eine Carbazol-Einheit umgeben von zwei Thiophenmolekülen brachte mit Poly[*N*-9'-heptadecanyl-2,7-carbazol-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)] (PCDTBT) einen Wirkungsgrad von 6.1 % [53]. Eine weitere sehr beliebte Serie von Heteropolymeren besteht aus einer Benzodithiophen- und einer fluorierten Thienothiophen-Einheit: Mit Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-*b*]thiophendiyl)] (PTB7) wurde eine Absorption bis ca. 750 nm

und ein Wirkungsgrad von 7,4 % erreicht [54]. Durch eine unterschiedliche Verknüpfung zu den Seitenketten der Benzodithiophen-Einheit konnte die Absorption nochmals zu längeren Wellenlängen von bis zu 785 nm verschoben und so mit Poly[(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-*b*]thiophendiyl)] (PTB7-Th) ein Wirkungsgrad von 9,4 % erreicht werden [55]. Mit der Absorption ist hier lediglich beispielhaft ein Einflussfaktor auf den Wirkungsgrad von Polymer:Fulleren-Solarzellen herausgegriffen. Natürlich hängt dieser noch von weiteren Faktoren, wie z. B. den Ladungsträgermobilitäten [63] oder der räumliche Anordnung von Polymer und Fulleren ab [64], die sich für die verschiedenen Materialsysteme im Laufe der Entwicklung auch unterscheiden können. Dies zeigt sich auch am Beispiel von dem zur Zeit effizientesten Polymer Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-*alt*-(3,3''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (PffBT4T-2OD), welches mit einer Absorption bis zu 750 nm einen Wirkungsgrad von 10,8 % erreicht [56]. Die hier angegebene Literatur und die damit verbundenen Wirkungsgrade stehen insofern repräsentativ für ein Polymer, da es sich entweder um wesentliche Optimierungsschritte oder um die erste Publikation zu einem Materialsystem handelt. Es gibt für jedes Polymer, insbesondere P3HT, natürlich eine Vielzahl weiterer Publikationen, deren angegebene Wirkungsgrade durch unterschiedliche Fullerene oder Prozessierungsverfahren von den hier gegebenen abweichen können.

2.1.3. Syntheserouten

Diese Arbeit basiert hauptsächlich auf dem Materialsystem P3HT:ICBA, sodass hier kurz auf mögliche Syntheserouten für Poly-3-alkylthiophene (P3AT) und ICBA eingegangen wird. P3ATs können per Polykondensation durch metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen dargestellt werden. 1986 synthetisierte Elsenbaumer so erste P3ATs mit Hilfe der Kumada-Kreuzkupplung [65]. 2,5-Diodo-3-alkylthiophen (**1**) wurde dabei mit einem Äquivalent Mg in THF zu Grignard-Reagenzien umgesetzt, siehe Abbildung 2.4. Mg kann dabei in beide Thiophen-Iod-Bindungen insertieren, sodass aufgrund der fehlenden Symmetrie von P3AT-Molekülen eine Mischung der beiden Grignard-Reagenzien **2** und **3** entsteht. Durch Kumada-Kreuzkupplung mit einem Ni-Katalysator entstehen dementsprechend neben 2,5-Kupplungen auch 2,2- und 5,5-Kupplungen, sodass regioirreguläres P3AT (**4**) entsteht.

Anfang der 1990er Jahre gelang es McCullough [66] und Rieke [67] erste regioreguläre P3ATs herzustellen. Die Methode von McCullough beruht darauf die Grignard-Verbindung **7** regioselektiv herzustellen. Dies geschieht über selektive Metallierung von 2-Brom-3-alkylthiophen (**5**) mit Lithiumdiisopropylamin (LDA) zu der Organolithium-Verbindung **6**. Die 2,5-Austauschreaktion findet nur zu 1-2% statt, sodass nach Kumada-Kreuzkupplung P3AT mit RR = 98-100% (**8**) erhalten werden kann. Bei der Methode von Rieke wird 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen (**9**) mit reaktiven Zink umgesetzt. Dabei entsteht 2-Brom-5-bromzink-3-alkylthiophen (**11**) bevorzugt (Raumtemperatur, **10:11** = 10:90), sodass nach nickelkatalysierter Kreuzkupplung regioreguläres P3AT (**12**) hergestellt werden kann.

Inden-C₆₀-bisaddukt ist, wie der Name schon sagt, ein Addukt von zwei Inden-Molekülen an ein C₆₀-Fulleren. Wie in Abbildung 2.5 gezeigt, muss dafür 1H-Inden thermisch zu 2H-Inden isomerisiert werden, sodass eine Diels-Alder-[4+2]-Cycloaddition mit C₆₀ unter Rückbildung des benzoiden Systems stattfinden kann [68]. Je nach Reaktionsbedingungen entstehen dabei Mischungen aus Mono-, Bis- und Multiaddukten, sodass eine Aufreinigung über Säulenchromatographie stattfinden muss [69]. Beispielsweise ergibt sich nach 12 h unter Reflux bei 220 °C, einem molaren Verhältnis Inden zu C₆₀ von 20:1 und der Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel eine ICBA-Ausbeute von 34% [69].

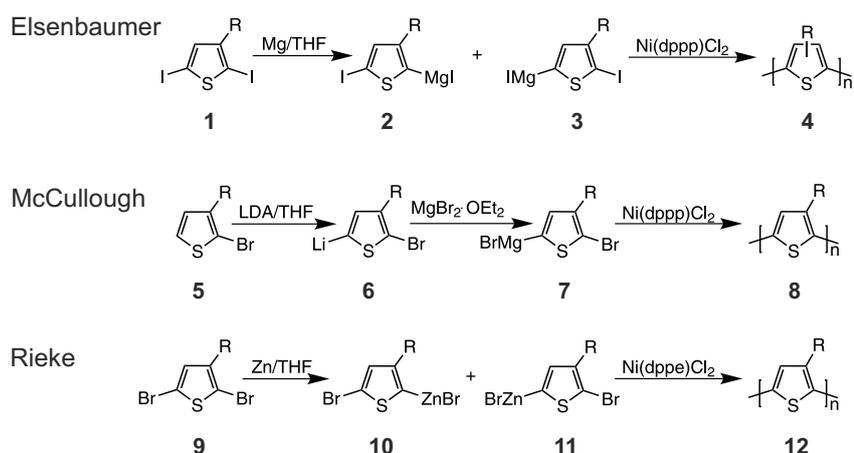


Abbildung 2.4.: Syntheserouten für P3ATs: Die Methode von Elsenbaumer führt zu regioirregulärem P3AT, wohingegen McCullough und Rieke durch selektive Reaktionsschritte regioreguläres P3AT herstellen konnten. Die Liganden der nickelkatalysierten Kumada-Kupplung sind dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan.

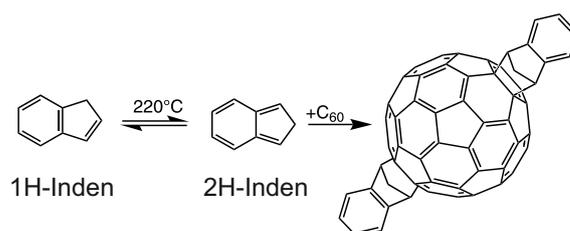


Abbildung 2.5.: Syntheseroute für ICBA: Durch Isomerisierung von 1H-Inden zu 2H-Inden kann eine [4+2]-Cycloaddition an C_{60} unter Rückbildung des benzoiden Systems stattfinden.

2.2. Funktionsweise Organischer Solarzellen

2.2.1. Aufbau

Zur Realisierung Organischer Solarzellen müssen Organische Halbleiter als Schichten in optoelektronische Bauteile integriert werden. Solche Bauteile bestehen aus einer Abfolge mehrerer Schichten (der sog. Architektur) mit unterschiedlichen Funktionen. Eine mögliche Schichtabfolge ist beispielhaft in Abbildung 2.6a gezeigt. Als Trägersubstrat der verschiedenen Schichten kann Glas oder mechanisch flexible Folie eingesetzt werden. Zur Abführung der Ladungsträger sind, wie bei Solarzelle, zwei Elektroden nötig. Da jedoch die Leitfähigkeit Organischer Halbleiter gering ist, kann die sonnenzugewandte Elektrode nicht nur aus Kontaktfingern wie bei Si-Solarzellen bestehen, sondern muss flächig aufgebracht werden. Damit noch Licht die Schicht des Organischen Halbleiters erreichen kann, muss mindestens eine Elektrode eine hohe Transmission im Bereich der Absorption des Organischen Halbleiters aufweisen. Dazu werden häufig transparente, leitfähige Metalloxide, wie Indiumzinnoxid (ITO) eingesetzt, aber auch

hochleitfähige Polymere wie Poly(3,4-ethyldioxythiophen):poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) finden hier Anwendung. Zur selektiven Extraktion von Löchern und Elektronen an jeweils einer Elektrode, werden Anpassungsschichten mit hoher Austrittsarbeit zur Lochextraktion (Anode) und mit niedriger Austrittsarbeit zur Elektronenextraktion (Kathode) verwendet. In beiden Fällen werden häufig bis zu einige 10 nm dicke Schichten aus Metalloxiden, wie z.B. Molybdän-(VI)-oxid (MoO_3) mit einer Austrittsarbeit von $\Phi = 5,9 \text{ eV}$ [70] (Lochextraktion) oder Zinkoxid (ZnO) mit einer Austrittsarbeit von $\Phi = 4,3 \text{ eV}$ [71] (Elektronenextraktion), verwendet. PEDOT:PSS mit einer Austrittsarbeit von $5,1 \text{ eV}$ [72] bietet sich hier ebenfalls als Lochextraktionsschicht an. Die eigentliche Absorption von Licht sowie die Umwandlung von Strahlungs- zu elektrischer Leistung findet in der Schicht des Organischen Halbleiters statt, sodass diese auch als photoaktive Schicht bezeichnet wird. Wie schon in Kapitel 2.1.1 erwähnt, ist diese photoaktive Schicht in Organischen Solarzellen typischerweise einige 100 nm dick.

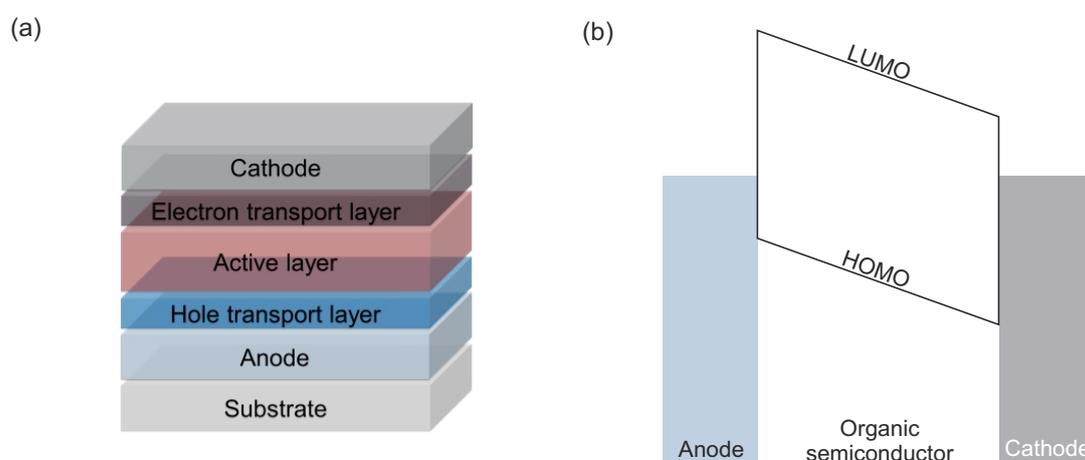


Abbildung 2.6.: (a) Beispielhafte Schichtabfolge einer Organischen Solarzelle sowie (b) Schema der Energieniveaubiegung im Organischen Halbleiter durch Verwendung von Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit im Kurzschlussfall.

Die direkt auf dem Trägersubstrat applizierte Elektrode wird auch als Bottom-Kontakt, und die zuletzt applizierte Elektrode auch als Top-Kontakt bezeichnet. Entspricht der Bottom-Kontakt der Anode und der Top-Kontakt der Kathode, wie es in Abbildung 2.6a der Fall ist, wird von einer regulären Architektur gesprochen. In einer invertierten Architektur hingegen bildet der Bottom-Kontakt die Kathode und der Top-Kontakt die Anode. Solarzellen in regulärer Architektur waren lange gebräuchlich. Durch die häufig eingesetzte Kalziumelektrode und die einfache Oxidation von Kalzium in Gegenwart von Sauerstoff waren diese Solarzellen jedoch nicht langzeitstabil. Deswegen gewann die invertierte Architektur unter Verwendung von Metalloxidschichten in letzter Zeit an Bedeutung.

Im Bauteil und damit im Kontaktfall der unterschiedlichen Materialien, findet ein Angleich der Fermi-niveaus statt. Durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Anpassungsschichten verkippen die Energieniveaus des Organischen Halbleiters und es entsteht ein elektrisches Feld zwischen Kathode und Anode, was den gerichteten Transport der Ladungsträger zu den entsprechenden Elektroden ermöglicht. Ein vereinfachtes Banddiagramm einer Organischen Solarzelle ist in Abbildung 2.6b gezeigt.

Die Ausführungen in diesem Kapitel beschränken sich auf Bauteile mit lediglich einer photoaktiven Schicht (engl. single junction), da in dieser Arbeit im Wesentlichen solche Architekturen genutzt wurden. Zur

besseren Ausnutzung des Sonnenspektrums können auch mehrere Absorberschichten unterschiedlicher oder auch gleicher Materialien zu sogenannten Tandem- oder Multi-Junction-Solarzellen kombiniert werden.

2.2.2. Ladungsträgergeneration und -extraktion

Im einfachsten Fall einer Organischen Solarzelle besteht die photoaktive Schicht aus nur einem halbleitenden, organischen Material. Frühe Versuche mit solchen Bauteilen in den 1970er Jahren lieferten Wirkungsgrade von deutlich unter 1 % [73]. Beispielhaft sei hier ein Bauteil mit einer dotierten Polyethinschicht zwischen zwei Metallelektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit genannt [74]. Selbst wenn man die geringe Transmission der Metallelektrode, durch die der Organische Halbleiter beleuchtet wurde, bei der Berechnung des Wirkungsgrades berücksichtigt, beträgt dieser nur 0,2 %. Die Gründe für die geringen Wirkungsgrade werden offensichtlich, wenn man sich die ablaufenden Prozesse zusammen mit den Materialeigenschaften Organischer Halbleiter bewusst macht: Wie schon in Kapitel 2.1.1 beschrieben, wird durch Lichtabsorption im Organischen Halbleiter ein Elektron vom HOMO ins LUMO angeregt, wodurch ein Elektronen-Loch-Paar entsteht. Aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 3-4$ Organischer Halbleiter [75] ist dieses jedoch stark gebunden. Die Bindungsenergie solcher sogenannter Frenkel-Exzitonen liegt im Bereich von einigen 100 meV [76]. Im Gegensatz dazu kann im Falle von Silizium mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 11,9$ [77] das Exziton einfach durch thermische Energie ($k_B T \approx 25$ meV für $T = 298$ K) in freie Ladungsträger gespalten werden. Das Exziton muss hier also an einer Grenzfläche gespalten werden, an der ein Ladungsträger auf ein energetisch günstigeres Niveau übergehen kann (Heteroübergang, engl. hetero junction). Dieser Prozess ist an Grenzflächen zu Metallelektroden jedoch nicht sonderlich effizient [74], sodass nur wenige freie Ladungsträger generiert werden. Hinzu kommt, dass die Diffusionslänge von Exzitonen in Organischen Halbleitern typischerweise nur im Bereich von einigen 10 nm liegt [78], sodass auch nur sehr wenige Exzitonen, die im Randbereichen der organischen Halbleiterschicht erzeugt werden, überhaupt eine Grenzfläche erreichen können. Der Großteil der photogenerierten Exzitonen rekombiniert daher wieder vor dem Erreichen einer Grenzfläche unter Aussendung von Strahlung, der sogenannten Photolumineszenz, ohne zum Strom des Bauteils beitragen zu können (monomolekulare Rekombination).

Durch Einführung einer zweiten organischen Halbleiterschicht, deren Energieniveaus auf die erste Schicht angepasst waren, gelang es Tang 1986 erstmals, eine Organische Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 1 % zu realisieren [79]. Durch einen Offset zwischen den LUMO-Energien der beiden Organischen Halbleiter, welcher größer ist als die Exzitonenbindungsenergie, können diese nun effizient an der Grenzfläche beider Materialien getrennt werden. Nach Lichtabsorption geht dabei das angeregte Elektron des Materials mit dem höher liegenden LUMO (Donator) auf das Material mit dem tiefer liegenden LUMO (Akzeptor) über. Wegen der hohen Elektronenaffinität und dem damit verbundenen tief liegenden LUMO von Fullerenen [80], werden diese gerne als Akzeptoren eingesetzt. Das für Aufdampfprozesse häufig eingesetzte und auch schon in Kapitel 2.1.2 vorgestellte Materialsystem besteht aus dem Donator CuPc und dem Akzeptor C₆₀. Nach Elektronenübergang vom Donator zum Akzeptor verbleibt ein Loch im Donatormaterial. Durch die örtliche Nähe der Elektronen und Löcher nach Exzitonendissoziation sind diese jedoch noch über Coulomb-Kräfte aneinander gebunden, sodass ein Charge-Transfer-Zustand (CT-Zustand) entsteht. Dieser kann energetisch niedriger liegen, als der Zustand der beiden separierten Ladungsträger (engl. charge separated state, CS-Zustand). Die zu Grunde liegenden Mechanismen zur Trennung der beiden Ladungsträger aus dem CT-Zustand werden in der Literatur noch kontrovers diskutiert [81, 82]. Eine Möglichkeit besteht in der Bildung von energetisch angeregten CT-Zuständen, die über eine Kaskade von angeregten CS-Zuständen zu den finalen getrennten Ladungsträgern schneller übergehen, als die Relaxation des angeregten CT-Zustandes stattfinden kann (im Bereich von Pikosekunden) [83]. Die Möglichkeit

der elektronischen Delokalisation begünstigt die Entstehung angeregter CT-Zustände [83], sodass an der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor Exzitonen effizient in getrennte Ladungsträger überführt werden können. Dennoch wird dieses Zweischicht-Bauteil (engl. Bilayer) weiterhin limitiert durch die geringe Exzitonendiffusionslänge in Organischen Halbleitern, sodass nur die grenzflächennah erzeugten Exzitonen zum Strom beitragen können.

Mit der Herstellung eines durchdringenden Donator-Akzeptor-Netzwerks (engl. bulk heterojunction, BHJ) konnten Heeger et al. 1995 das Problem der geringen Dissoziationswahrscheinlichkeit erzeugter Exzitonen durch Vergrößerung der Grenzfläche im Vergleich zu einem planaren Heteroübergang lösen [40]. Mit einem PPV-Derivat und PC₆₁BM bauten sie eine der ersten Polymer:Fulleren-Solarzellen, bei denen das Polymer den Donator und das Fulleren den Akzeptor darstellt. Auch die in Kapitel 2.1.2 vorgestellte Entwicklung von Polymeren für Polymer:Fulleren-Solarzellen basiert auf der Ausbildung solcher Donator-Akzeptor-Netzwerke. Die Skizze einer BHJ ist in Abbildung 2.7 gezeigt, inkl. der örtlichen (Abb. 2.7a) und energetischen (Abb. 2.7b) Zusammenfassung aller Prozesse von der Absorption des Lichts (i) bis zur Extraktion der Ladungsträger (vi).

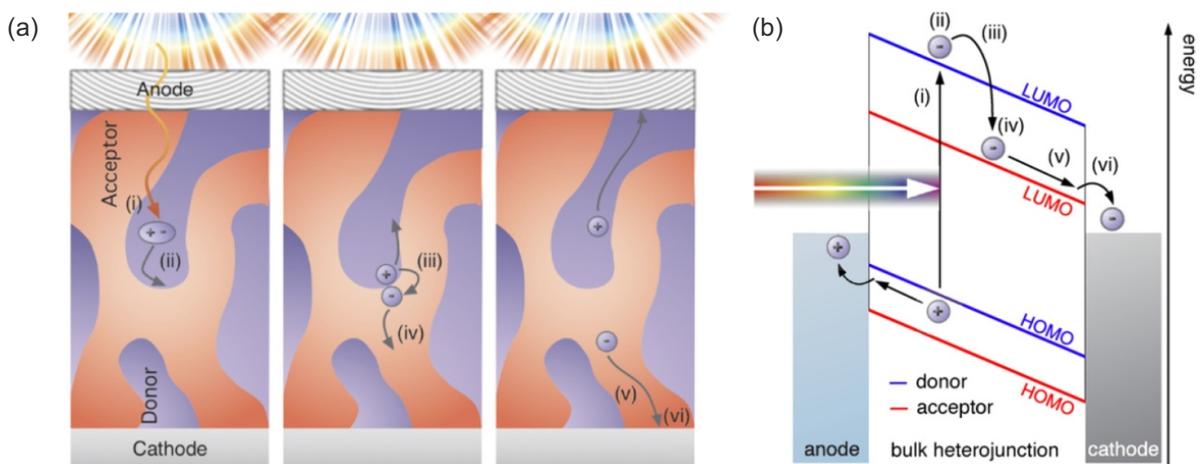


Abbildung 2.7.: (a) Örtliche und (b) energetische Veranschaulichung der ablaufenden Prozesse in einer BHJ: Zunächst folgt auf die Absorption von Licht in der Donatorphase die Bildung eines Exzitons (i), welches zur Donator-Akzeptor-Grenzfläche diffundieren muss (ii). Dort kann das Elektron auf das energetisch tiefer liegenden LUMO des Akzeptors übergehen und somit das Exziton getrennt werden (iii). Nach Überwindung des CT-Zustandes (iv), können die getrennten Ladungsträger abtransportiert (v) und an den Elektroden extrahiert (vi) werden. Abbildung entnommen aus Ref. [84]. © IOP Publishing. Reproduziert mit Genehmigung. Alle Rechte vorbehalten.

In dem Netzwerk einer BHJ ist es wichtig, dass beide Phasen kontinuierliche Pfade zu den entsprechenden Elektroden aufweisen, sodass Löcher im Donator bis zur Anode und Elektronen im Akzeptor bis zur Kathode transportiert werden können (Abb. 2.7 (v)). Domäneninseln erzeugen hingegen gefangene Ladungsträger, die durch Rekombination mit einem gegenteilig geladenen freien Ladungsträger wieder rekombinieren und so auch nicht zum Strom des Bauteils beitragen können (bimolekulare Rekombination). Die Herstellung einer BHJ ist daher immer ein Gegenspiel aus möglichst kleinen Domänen zur effizienten Exzitonentrennung (Domänengröße kleiner Exzitonendiffusionslänge) und der Sicherstellung kontinuierlicher Pfade zum Abtransport der freien Ladungsträger zu den Elektroden, sodass diese dort auch extrahiert werden können. Sind diese Erfordernisse an die Morphologie einer BHJ nicht erfüllt, eröffnen sich mit der oben erwähnten

mono- und bimolekularen Rekombination Verlustmechanismen, die insbesondere den extrahierbaren Strom Organischer Solarzellen reduzieren [85]. Eine solche Morphologie für ein Zweiphasensystem zweier Organischer Halbleiter aus der Flüssigphase sicherzustellen, ist nicht immer einfach, sodass verschiedene Prozessschritte zur Optimierung der BHJ Anwendung finden [86]. Einige Materialsysteme neigen zur Entmischung, sodass durch Zugabe von hochsiedenden Lösungsmitteln die Morphologie eines kinetischen Fallenzustands erzeugt werden muss [87]. Bei anderen Materialsystemen liegt die optimale Morphologie näher am Gleichgewichtszustand, sodass eine einfache thermische Nachbehandlung der Schicht ausreichen kann [88]. Es gilt zu beachten, dass die Darstellung in Abbildung 2.7 mit zwei Phasen, die zu 100 % rein sind, immer noch eine Vereinfachung der Morphologie einer BHJ darstellt. Neben diesen reinen Phasen kann es auch noch Mischphasen geben, in denen Donator und Akzeptor auf molekularer Ebene miteinander vermischt sind [89].

Die hier kurz dargestellte Entwicklung der Herstellung Organischer Solarzellen von der Integration nur eines organischen, halbleitenden Materials über eine Bilayer-Architektur hin zur BHJ ging einher mit einer entsprechenden Materialentwicklung im Bereich der Organischen Halbleiter (siehe Kap. 2.1.2), sodass heute ein Wirkungsgrad von 10,8 % für eine Single-Junction- [56] und von 13,2 % für eine Triple-Junction-Solarzelle [90] realisiert werden konnten.

2.2.3. Solarzellenkenngrößen

Zur Beschreibung und Quantifizierung der Funktionsweise Organischer Solarzellen ist ein wichtiger Parameter der Wirkungsgrad (engl. power conversion efficiency, PCE), der Quotient aus generierter elektrischer Leistung $P_{\text{el, out}}$ und eingestrahelter optischer Leistung $P_{\text{opt, in}}$. Letztere ist abhängig von Sonnenstand und Aufstellungsort der Solarzelle sowie der Bewölkung. Um allgemein gültige Testbedingungen zu definieren, bezieht man sich jedoch auf feste Normen, z. B. die Norm ASTM E948-15 (American Society for Testing and Materials) [91]. Von dieser Norm ist in Abbildung 2.8a in schwarz das Normspektrum G173-03 der Sonne außerhalb der Erdatmosphäre gezeigt. Es kann durch das Spektrum eines Schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von 5785 K angenähert werden [92]. Die Bezeichnung AM beschreibt dabei den Air-Mass-Index, der die Luftmasse zwischen der Sonne und dem Beobachter bzw. der Solarzelle beschreibt. AM 0 bezieht sich also auf das Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre. Integriert man dieses Spektrum über alle Wellenlängen, erkennt man, dass die Bestrahlungsstärke außerhalb der Erdatmosphäre 1370 W/m^2 erreicht (Solarkonstante) [92]. Durch die Absorptionsbanden bestimmter in der Erdatmosphäre vorhandener Gase (H_2O , CO_2 , O_2) bewirkt der Durchlauf des Lichts durch die Atmosphäre eine Reduktion der Bestrahlungsstärke bei bestimmten Wellenlängen (siehe Zuordnung in Abb. 2.8a). Das gebräuchlichste Referenzspektrum AM 1.5 global nach ASTM G173-03 ist in Abbildung 2.8a in blau gezeigt. Dabei durchläuft das Licht durch einen schrägen Einfall auf die Erdatmosphäre 1,5 Atmosphärenmassen. Die Bezeichnung global bedeutet dabei, dass direkte Einstrahlung sowie an der Atmosphäre gestreutes Licht berücksichtigt wird. Die Integration über alle Wellenlängen liefert hier eine Bestrahlungsstärke von etwa 1000 W/m^2 [91].

Die generierte elektrische Leistung einer Solarzelle lässt sich durch Messung einer Spannungs-Strom-Kennlinie unter entsprechender Beleuchtung ermitteln. Eine solche Kennlinie ist in Abbildung 2.8b gezeigt. Ohne eine angelegte Spannung (engl. voltage, $V = 0$) kann der sogenannte Kurzschlussstrom (engl. short circuit current, I_{SC}) oder bezogen auf die Fläche die sogenannte Kurzschlussstromdichte (engl. short circuit current density, j_{SC}) extrahiert werden. Durch die fehlende Spannung kann jedoch noch keine Leistung entnommen werden. Folgt man der Kurve in Richtung positiver Spannungen, so beginnt die extrahierte Leistung zu steigen. Es folgt der Punkt, an dem das Strom-Spannungs-Produkt und damit die extrahierte Leistung ihr Maximum erreicht (engl. maximum power point, MPP). Danach sinkt die

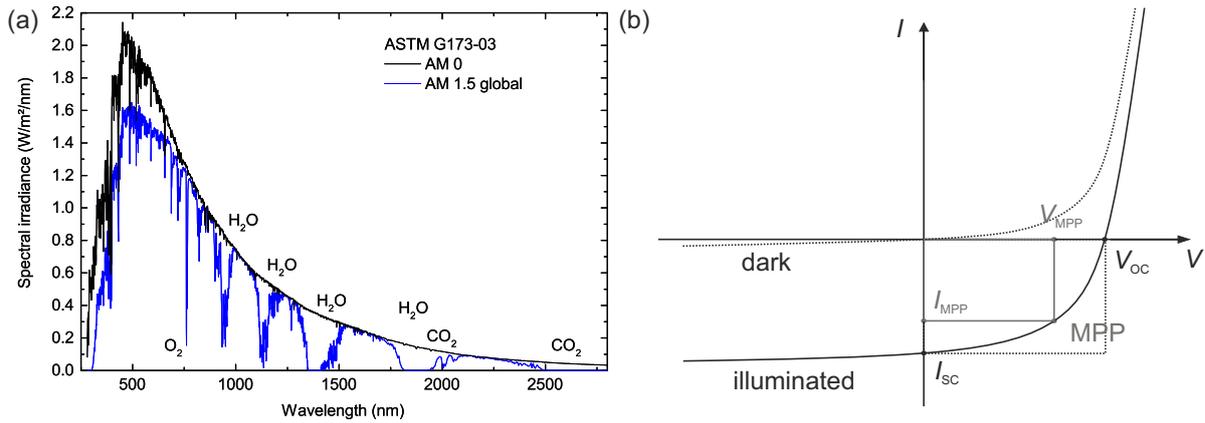


Abbildung 2.8.: (a) ASTM G173-03 Sonnenspektren mit Air-Mass-Index 0 und 1,5 sowie (b) Schema einer Spannungs-Strom-Kennlinie einer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung.

Leistung wieder, bis die Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage, V_{OC}) erreicht ist. Durch Spannungen mit diesem Vorzeichen wird die Austrittsenergie beider Elektroden reduziert, sodass bei V_{OC} keine Verkipfung der Energieniveaus des Organischen Halbleiters innerhalb des Bauteils mehr vorliegt (vergleiche im Gegenteil dazu Bauteil ohne angelegte Spannung in Abb. 2.6b). Da in diesem Flachbandfall kein elektrisches Feld die freien Ladungsträger zu den entsprechenden Elektroden treibt, kann kein Strom extrahiert werden. Nach Trennung der Exzitonen, bewegen sich freie Ladungsträger lediglich ungerichtet durch Diffusion, sodass sie mit gegenteiligen Ladungsträgern rekombinieren können.

Um nun aus den Parametern I_{SC} und V_{OC} die maximal zu extrahierende Leistung zu ermitteln, müssen diese mit einem Faktor gewichtet werden, dem sogenannten Füllfaktor (FF). Dieser beschreibt, wie groß die Rechtecksfläche aus I_{MPP} und V_{MPP} (und damit die maximal extrahierbare Leistung, wenn die Solarzelle im MPP betrieben wird) im Vergleich zur Rechtecksfläche aus I_{SC} und V_{OC} ist. Um unter Realbedingungen die Solarzelle im Punkt maximaler Leistung zu betreiben, wird ein sog. MPP-Tracker verwendet. Unter Berücksichtigung des Füllfaktors ergibt sich für die Berechnung des Wirkungsgrades mit Hilfe einer Spannungs-Strom-Kennlinie:

$$\text{PCE} = \frac{P_{\text{el, out}}}{P_{\text{opt, in}}} = \frac{I_{\text{MPP}} \cdot V_{\text{MPP}}}{P_{\text{opt, in}}} = \frac{I_{\text{SC}} \cdot V_{\text{OC}} \cdot \text{FF}}{P_{\text{opt, in}}} \quad (2.2)$$

Für angelegte Spannungen größer als die Leerlaufspannung verkippen die Energieniveaus innerhalb des Organischen Halbleiters in die entgegen gesetzte Richtung, sodass auch der Strom in die entgegen gesetzte Richtung zu fließen beginnt. Durch weitere Erhöhung der Spannung werden Ladungsträger in das Bauteil injiziert, sodass der Strom exponentiell mit weiterer Erhöhung der Spannung ansteigt. Für negative Spannungen entspricht die Richtung der Verkipfung der Energieniveaus des Organischen Halbleiters jener im Kurzschlussfall (vergl. Abb. 2.6b). Je größer die negative Spannung, desto stärker wird jedoch die Verkipfung. Bei dieser Polungsrichtung können keine zusätzlichen Ladungsträger injiziert werden, sodass das Bauteil sperrt. Da jedoch die Verkipfung stärker wird, können durch das unterstützende elektrische Feld alle erzeugten Ladungsträger auch extrahiert werden, sodass der bei hohen negativen Spannungen extrahierte Strom dem maximal zu erreichenden Photostrom entspricht [84]. Die Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung entspricht also einer um den Photostrom nach unten verschobenen Diodenkennlinie (siehe Abb. 2.8b durchgezogene Linie im Vergleich zur gestrichelten Dunkelkennlinie

einer Solarzelle, welche einer Diodenkennlinie entspricht). Zur Beschreibung der Solarzellenkennlinie kann das Eindienerersatzschaltbild herangezogen werden, welches in Abbildung 2.9a gezeigt ist.

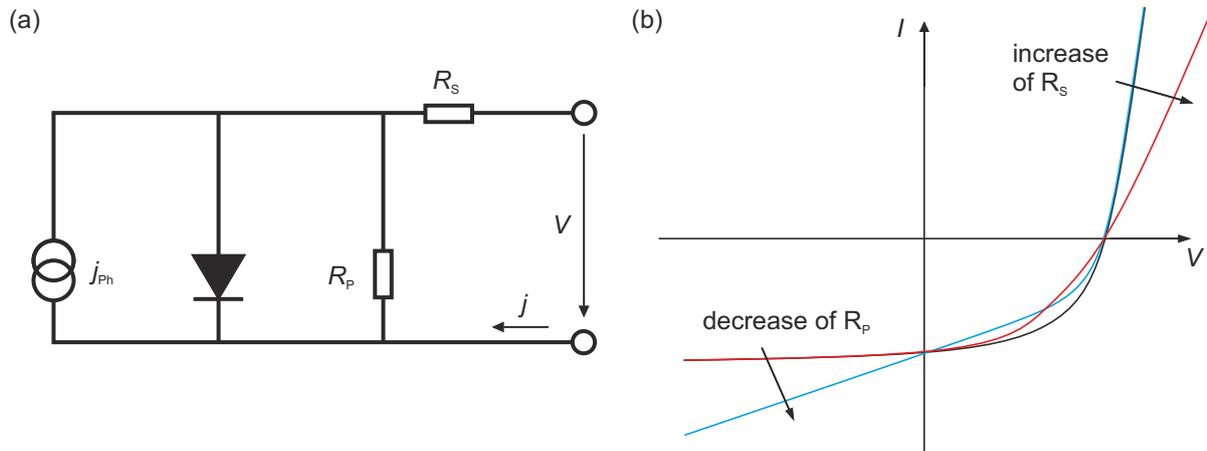


Abbildung 2.9.: (a) Eindienerersatzschaltbild einer Organischen Solarzelle sowie (b) Auswirkungen unterschiedlicher serieller (rot) und paralleler Widerstände (blau) auf die Kennlinie der Solarzelle.

Dabei ist parallel zur Diode eine Stromquelle geschaltet, die für die beleuchtungsabhängige Photostromdichte j_{ph} sorgt. Zur Berücksichtigung von Widerständen im Bauteil gibt es einen Parallelwiderstand R_p und einen Serienwiderstand R_s . Für die Stromdichte j in Abhängigkeit der Spannung V gilt dann [93]:

$$j = j_{rev} \left[\exp \left(\frac{V - jR_s}{mk_B T} \right) - 1 \right] - j_{ph} + \frac{V - jR_s}{R_p} \quad (2.3)$$

Der erste Term beschreibt das Diodenverhalten mit der Sperr-sättigungsstromdichte j_{rev} , dem Diodenidealitätsfaktor m , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T . Neben der Photostromdichte j_{ph} gibt es noch einen Term, der den Bauteilwiderständen Rechnung trägt. Deren Auswirkungen auf den Verlauf der Kennlinie sind in Abbildung 2.9b zu sehen. Durch einen geringen Parallelwiderstand, der z. B. durch kleine Kurzschlüsse zwischen den Elektroden des Bauteils entstehen kann, wird die Steigung der Kennlinie an I_{SC} größer (blaue Kennlinie). Durch einen großen Serienwiderstand wiederum, der z. B. durch Kontakt- oder Zuleitungswiderstände im Bauteil entstehen kann, sinkt die Steigung der Kennlinie an V_{OC} (rote Kennlinie). Beides führt zu einer kleineren Rechtecksfläche aus j_{MPP} und V_{MPP} , sodass der Füllfaktor und damit der Wirkungsgrad in beiden Fällen sinkt.

Die Kenngrößen einer Organischen Solarzelle werden von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Bei Verwendung der richtigen Anpassungsschichten korreliert die Leerlaufspannung V_{OC} mit der Differenz zwischen HOMO des Donators und LUMO des Akzeptors [94]. Die Differenz zwischen den LUMO-Niveaus von Donator und Akzeptor sollte also gerade ausreichen, um die Exzitonenbindungsenergie zu überwinden, sodass Exzitonen effizient gespalten werden können. Eine größere Differenz sorgt hingegen für eine Reduktion der Leerlaufspannung. Dies kann am Beispiel von P3HT veranschaulicht werden: Zwischen dem LUMO von P3HT (3,5 eV, [95]) und jenem von PC₆₁BM (4,3 eV, [96]) liegt eine größere Differenz, als zur Trennung der Exzitonen nötig wäre. Typische Leerlaufspannungen von P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen liegen bei ca. 600 mV [51]. Das LUMO von ICBA liegt um ca. 200 meV höher als jenes von PC₆₁BM [69], sodass sich mit ca. 840 mV auch eine entsprechend höhere Leerlaufspannung für P3HT:ICBA-Solarzellen ergibt [69]. Die Kurzschlussstromdichte j_{SC} Organischer Solarzellen hängt maßgeblich von der Absorption

der photoaktiven Schicht ab. Diese wiederum ist abhängig von dem Überlapp der Absorptionsspektren der verwendeten Materialien mit dem Sonnenspektrum, der verwendeten Absorberschichtdicke und der Bauteilarchitektur. Darüber hinaus können Verlustmechanismen, wie z. B. die bereits diskutierte Rekombination, die wiederum z. B. von der Morphologie der BHJ abhängt, zu einer Reduktion von j_{SC} führen. Die Ursprünge des Füllfaktors Organischer Solarzellen sind noch am wenigsten verstanden und werden noch vielfach in der Literatur diskutiert [97, 98]. Neben den Einflüssen des seriellen und des parallelen Widerstandes eines Bauteils im Modell des Eindiodenersatzschaltbilds beeinflussen ihn wesentlich die Ladungsträgermobilitäten [97] und das Verhältnis von Rekombinations- zu Extraktionsraten [98]. Bereits diese kurze Zusammenstellung zeigt, von welcher Vielzahl an Faktoren die Kenndaten und damit der Wirkungsgrad einer Organischen Solarzelle aufgrund der Komplexität des Systems und der ablaufenden Prozesse abhängen. Die besondere Schwierigkeit dabei ist, dass die Optimierung eines Parameters häufig die Veränderung eines anderen mit sich zieht, sodass trotz der Verbesserung dieses einen Parameters der Wirkungsgrad nicht unbedingt steigen muss.

2.3. Nanopartikuläre Organische Solarzellen

Der Begriff „Nanopartikuläre Organische Solarzelle“ entwickelte sich erst in den letzten Jahren. Gemeint ist damit, dass die photoaktive Schicht Organischer Solarzellen aus Nanopartikeln Organischer Halbleiter aufgebaut ist. Die photoaktive Schicht wird also nicht aus einer Lösung, sondern einer Dispersion abgeschieden. Dazu müssen die Organischen Halbleiter in Form von Nanopartikeln in einem Nicht-Lösungsmittel (engl. Non-solvent) dispergiert werden. Gängige Nicht-Lösungsmittel für organische, halbleitende Polymere sind Wasser oder Alkohole, sodass hier schon direkt ein großer Vorteil der Prozessierung der photoaktiven Schicht aus Nanopartikeln sichtbar wird: Die Möglichkeit der Flüssigprozessierung wird entkoppelt von der Notwendigkeit der Löslichkeit. Gängige Lösungsmittel für organische, halbleitende Polymere sind häufig halogenierte, organische Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder Chloroform. Die Verwendung dieser teilweise toxischen, umweltgefährdenden und kanzerogenen Stoffe ist im Labormaßstab im Forschungslabor zwar möglich, jedoch ist es unter großskaligen Produktionsbedingungen nötig, umweltfreundliche Lösungsmittel einzusetzen [6]. Die Verwendung von Nanopartikeldispersionen bietet die Möglichkeit, die schon in Kapitel 2.1.2 diskutierten Vorteile der Flüssigprozessierung unter Ausschluss giftiger, umweltgefährdender Lösungsmittel aufrecht zu erhalten.

Im Jahr 2002 entwickelten Landfester et al. eine Methode, um organische Nanopartikeldispersionen herzustellen [7]. Bei der Miniemulsionsmethode werden Stabilisatoren eingesetzt, um die Grenzfläche einer Miniemulsion zwischen einer Lösung der Organischen Halbleiter und einem Nicht-Lösungsmittel, welches nicht mit der Lösung mischbar ist, zu stabilisieren. Nach Verdampfung des Lösungsmittels verbleibt eine Dispersion stabilisierter Nanopartikel im Nicht-Lösungsmittel. Um den Stabilisatorgehalt nach der Herstellung der Dispersion wieder zu reduzieren, müssen Dialyseschritte angewendet werden. Landfester et al. stellten so Nanopartikel verschiedener Polymere mit Größen zwischen 75 und 250 nm her [7]. Kietzke et al. nutzten diese Präparationstechnik in 2003 das erste Mal, um die Domänengrößen in einem Polymergemisch zu kontrollieren [99]. Wie schon in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist dies nicht trivial, wenn das Gemisch aus einer Lösung abgeschieden wird. Wie in Abbildung 2.10a zu sehen, können so entweder durch die Mischung purer Nanopartikel oder durch die Verwendung beider Polymere in jedem einzelnen Nanopartikel (engl. blend nanoparticles) verschiedene Polymergemische aufgebaut werden. Bei Verwendung purer Nanopartikel unterschiedlicher Materialien kann die Domänengröße des Polymergemischs durch die Nanopartikelgröße vordefiniert werden. Labastide et al. dachten dieses Konzept 2011 weiter, indem sie vorschlugen, durch Einstellung des Verhältnisses der Radien von Nanopartikeln zweier unterschiedlicher Materialien zueinander gezielte Überstrukturen der Nanopartikel zu erzeugen

[100] (Abb. 2.10b). Ähnlich wie das Verhältnis der Radii von Ionen ihre Koordination in einem Kristallgitter bestimmt [101], soll damit die Anordnung der Nanopartikel gesteuert und so neben einer großen Grenzfläche zur Trennung der Exzitonen auch durchgehende Ladungstransportpfade zu den Elektroden sichergestellt werden. Bisher konnte dieses Konzept so jedoch noch nicht umgesetzt werden.

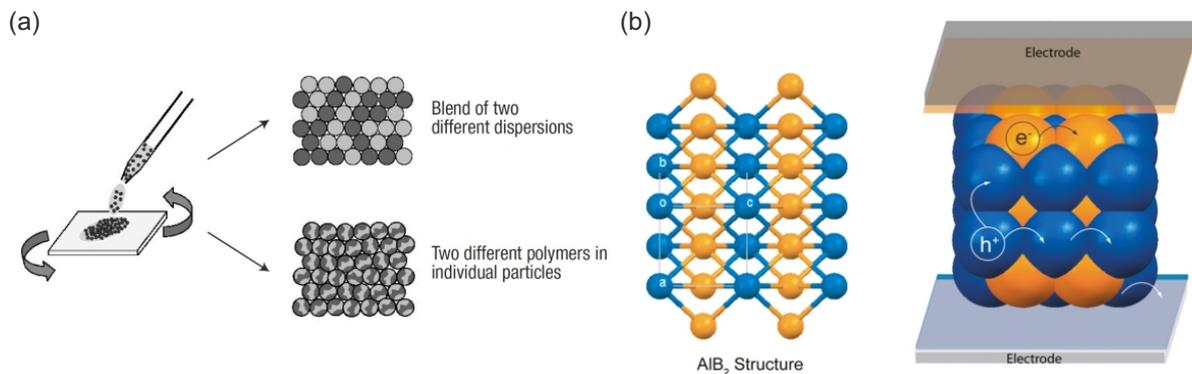


Abbildung 2.10.: (a) Kietzke et al. nutzten Organische Nanopartikel zur Kontrolle der Domänengröße in Polymergemischen, indem sie entweder pure Nanopartikel mischten oder beide Komponenten in sog. Blend-Nanopartikeln vereinten. Grafik entnommen aus Ref. [99]. Reproduziert mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: Nature Materials [99], Copyright 2003. (b) Labastide et al. entwickelten ein Konzept zur Erzeugung kontrollierter Überstrukturen aus Organischen Nanopartikel durch Kontrolle ihrer Radien. Grafik entnommen aus Ref. [100]. Reproduziert mit Genehmigung von Ref. [100]. Copyright 2011 American Chemical Society.

Mit dem Vergleich von Blend-Nanopartikeln mit der Mischung purer Nanopartikel stellten Kietzke et al. 2004 die ersten Organischen Solarzellen aus Organischen Nanopartikeln her: Mit dem Polymergemisch Poly[9,9-dioctylfluoren-*co*-*N,N*-bis(4-butylphenyl)-*N,N*-diphenyl-1,4-phenylenediamin] (PFB) und Poly(9,9-dioctylfluoren-*alt*-benzothiadiazol) (F8BT) erreichten sie für Mischungen purer Nanopartikel Quanteneffizienzen von ca. 2 % und für Blend-Nanopartikel aus PFB:F8BT Quanteneffizienzen von ca. 4 % [102]. Bei Blend-Nanopartikeln ist die Nanopartikelgröße nicht gleich der Domänengröße eines Materials wie bei der Verwendung purer Nanopartikel, aber sie definiert die maximale Domänengröße. Es sind weitere Untersuchungen nötig, um die Verteilung der Materialien innerhalb eines Nanopartikels und damit die Domänengröße herauszufinden. Im Falle von PFB:F8BT schlossen Kietzke et al. anhand des Vergleichs zu einem ähnlich zur Phasenseparation neigenden Materialsystem auf eine janusartige Struktur der Nanopartikel, also der Ausbildung zweier Halbkugeln, die jeweils hauptsächlich aus einem der beiden Materialien bestehen [103].

Das in der Organischen Photovoltaik lange Zeit sehr häufig eingesetzte Materialsystem P3HT:PC₆₁BM wurde 2012 erstmals in der Form von Nanopartikeln in Organische Solarzellen integriert [104]. Mit Hilfe von Schlitzdüsenbeschichtungsverfahren (engl. Slot-Die Coating) konnten Wirkungsgrade von 0,3 % auf mechanisch flexiblen Substraten realisiert werden. 2013 erreichten Ulum et al. auf Glas durch Rotationsbeschichtung (engl. Spin Coating) einen Wirkungsgrad von 1,2 % [105]. Bei beiden Arbeiten wurde die Miniemulsionsmethode nach Landfester angewandt, um Blend-Nanopartikel aus P3HT und PC₆₁BM herzustellen. Die innere Struktur dieser P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikel war ebenfalls Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen: Ulum et al. fanden mit Rastertransmissionsröntgenmikroskopie (engl. Scanning Transmission X-Ray Microscopy, STXM) eine P3HT-reiche Schale (engl. Shell) und einen PC₆₁BM-reichen Kern (engl. Core) [105]. Diese Core-Shell-Morphologie erklärten sie mit einer geringeren Oberflächenspannung von P3HT gegenüber PC₆₁BM, wodurch sich P3HT während des Nanopartikel-

formierungsprozesses im äußeren Teil der Partikel ansammelt [105]. Sie wurde mittlerweile auch durch Kleinwinkelstreuung von Neutronen (engl. Small Angle Neutron Scattering, SANS) an P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln, die über die klassische Miniemulsionsmethode hergestellt wurden, bestätigt [9]. Lediglich ein Bericht über die Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlung (engl. Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) an P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln geht von einzelnen P3HT- und PC₆₁BM-Domänen in einer P3HT:PC₆₁BM-Matrix aus [106]. Wenn man an die Bedürfnisse einer BHJ denkt (siehe Kapitel 2.2.2), ist eine Core-Shell-Morphologie nicht vorteilhaft. Bei Nanopartikelgrößen von 30-40 nm wird zwar eine große Grenzfläche zwischen P3HT und PC₆₁BM mit Domänengrößen im Bereich der Exzitonendiffusionslänge erzeugt, allerdings ergeben sich durch die isolierten PC₆₁BM-Kerne keine durchgängigen Fulleren-Pfade zum Abtransport der Elektronen. Dies zeigte sich auch in einer Rasterkraftmikroskopie-Studie mit leitfähiger Spitze (engl. conductive Atomic Force Microscopy, cAFM), in der nur sehr wenige photogenerierte Elektronen von einzelnen P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln mit Core-Shell-Morphologie extrahiert werden konnten [9].

Für den Wirkungsgrad nanopartikulärer Solarzellen ist jedoch die Morphologie der finalen photoaktiven Schicht im Bauteil entscheidend. Durch thermische Behandlung können Fullerene zur Diffusion in Polymerschichten angeregt werden [107, 108], sodass sich Morphologien im Vergleich zur frisch abgeschiedenen Schicht (engl. As cast) ändern können. Für nanopartikuläre P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen ist diese Fulleren-Diffusion abhängig vom Molekulargewicht von P3HT und der verwendeten Temperatur [109, 110]. Nach einer thermischen Behandlung der photoaktiven Schicht für 4 min bei 110 °C vor der Deposition der Top-Elektrode verbleibt noch für fast alle Molekulargewichte die gefundene Core-Shell-Morphologie [110]. Eine thermische Behandlung bei 140 °C für 4 min nach der Deposition der Top-Elektrode führt jedoch für kleine Molekulargewichte durch die Diffusion ganzer Fullerenkerne zu einer beträchtlichen Phasenseparation [109, 110], was eine Reduktion des Wirkungsgrades mit sich zieht [110]. Bei größeren Molekulargewichten können nur noch einzelne PC₆₁BM-Moleküle diffundieren [109], sodass für $M_W = 16.000$ g/mol gemischte Bereiche im Verhältnis 1:1 erhalten werden können, wodurch hier die höchsten Wirkungsgrade (PCE = $1 \pm 0,1$ %) nach dem Ausheizen bei 140 °C erreicht werden konnten [110].

Durch weitere Modifizierung des Prozessierungsparameter (UV/O₃-Behandlung der PEDOT:PSS-Schicht, Hinzufügen von 20 % EtOH zur wässrigen P3HT:PC₆₁BM-Dispersion, sowie Einbringung einer PC₆₁BM-Schicht auf der nanopartikulären P3HT:PC₆₁BM-Schicht) konnten Bag et al. den Wirkungsgrad nanopartikulärer P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen auf 1,9 % steigern [111]. Gehan et al. verglichen für P3HT und PC₆₁BM die Auswirkungen der beiden schon erwähnten Möglichkeiten, Polymer:Fulleren-Gemische aus Nanopartikeln herzustellen (siehe Abb. 2.10a) auf die Solarzellenkenngrößen: Mit der Mischung purer P3HT- und PC₆₁BM-Nanopartikel erreichten sie maximale Wirkungsgrade von 1,8 % und mit Blend-Nanopartikeln Wirkungsgrade von 2,2 % [112]. Erstere erreichten ihren maximalen Wirkungsgrad bei einem Mischungsverhältnis von P3HT- zu PC₆₁BM-Nanopartikeln von 2:1 [112]. Zusätzlich untersuchten Gehan et al. die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Partikelgröße für beide Möglichkeiten. In beiden Fällen wird der maximale Wirkungsgrad für Nanopartikel mit einer Größe von 80 nm erhalten [112]. Der Wirkungsgrad sinkt für kleinere sowie für größere Nanopartikel, was durch das Wechselspiel aus nötigen durchgehenden Materialdomänen für den Ladungstransport (einfacher durch größere Nanopartikel für eine bestimmte Schichtdicke zu realisieren) und einer großen Grenzfläche zur Exzitonentrennung (je kleiner die Nanopartikel, desto größer die Grenzfläche) verstanden werden kann. Allerdings ist auch für die Mischung purer Nanopartikel die Fulleren-Diffusion bei der thermischen Nachbehandlung der Schicht zu beachten, die dort jedoch nicht näher erörtert wurde.

Auch das in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte Materialsystem P3HT:ICBA wurde bereits in Form von Nanopartikeln, die über die Miniemulsionsmethode hergestellt wurden, in Organische Solarzellen

integriert. Dabei wurde mittels STXM ebenfalls eine Core-Shell-Struktur mit einer polymerreichen Schale und einem fullerenreichen Kern gefunden, die sich jedoch nach thermischer Behandlung bei 150 °C durch die bessere Mischbarkeit von P3HT mit ICBA als mit PC₆₁BM homogenisiert [8]. Durch die thermische Nachbehandlung konnte für P3HT:ICBA daher eine Steigerung des Wirkungsgrades von 1,2 % auf 2,4 % realisiert werden [8].

Neben den hier ausführlich diskutierten Materialsystemen P3HT:PC₆₁BM und P3HT:ICBA lässt sich die Miniemulsionsmethode aufgrund des Einsatzes eines Stabilisators relativ einfach auch auf andere Materialsysteme anwenden [113–117]. Die bisher in Organischen Solarzellen untersuchten Materialsysteme sind mit ihren Wirkungsgraden in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Neben den schon zitierten Arbeiten zu P3HT:PC₆₁BM [105, 109, 110] und P3HT:ICBA [8] hat die Gruppe um Paul Dastoor die Struktur der Blend-Nanopartikel weiterer Materialsysteme mittels STXM aufgeklärt: Für ausnahmslos alle weiteren untersuchten Materialsysteme fanden sie Core-Shell-Strukturen, darunter zwei weitere Polymer:Fulleren-Gemische [116, 117] mit wieder einer polymerreichen Schale sowie einem fullerenreichen Kern und ein Polymer:Polymer-System [118]. Im Gegensatz zu den frühen Untersuchungen von Kietzke et al. zur janusartigen Struktur von PFB:F8BT-Nanopartikeln [103] fanden sie mit Hilfe von STXM auch für dieses Polymer:Polymer-System eine Core-Shell-Morphologie [118]. Trotz der Bildung von Core-Shell-Nanopartikeln bildet die nanopartikuläre PFB:F8BT-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 0,8 % eine effizientere Morphologie, als es dieses sehr stark zur Phasenseparation neigende Materialsystem durch Lösungsprozessierung tut (0,4 %) [119]. Wie schon bei P3HT:PC₆₁BM zeigte sich auch bei Poly[2,3-bis-(3-octyloxyphenyl)quinoxalin-5,8-diyl-*alt*-thiophen-2,5-diyl] (TQ1) mit PC₇₁BM die Abhängigkeit der Nanopartikelmorphologie von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung [117]. Bei einer thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären TQ1:PC₇₁BM-Solarzelle bei 140 °C nach der Deposition der Top-Elektrode bilden sich Fullerenpfade durch die TQ1-reichen Schalen, sodass die PC₇₁BM-reichen Kerne miteinander verbunden werden und ein Wirkungsgrad von 2,1 % erreicht werden konnte [117]. Bei höheren Ausheiztemperaturen findet jedoch wieder eine beträchtliche Phasenseparation statt, sodass die Wirkungsgrade sinken [117].

Damit berichten die Mehrzahl der Veröffentlichungen zur Struktur von Blend-Nanopartikeln, die mit Hilfe der Miniemulsionsmethode hergestellt wurden, von einer Core-Shell-Struktur. Lediglich Richards et al. konnten durch Modifikation der Methode auch P3HT:PC₆₁BM-Partikel herstellen, in denen Polymer und Fulleren stärker miteinander vermischt sind [9]. Dabei nutzten sie die temperaturabhängige Löslichkeit von P3HT in Toluol und bildeten ein P3HT-Gel, bevor sie die eigentliche Miniemulsionsmethode anwendeten [9]. Diese Nanopartikel zeigten in einer cAFM-Studie auch bessere Ladungsträgergeneration und -transporteigenschaften [9], jedoch ist eine Integration dieser Nanopartikel in Organische Solarzellen noch nicht erfolgt.

Alle bisher vorgestellten Arbeiten und damit der Großteil der Arbeiten, die sich mit der Integration Organischer Nanopartikel in Organische Solarzellen beschäftigen, beruhen auf der Miniemulsionsmethode nach Landfester. Jedoch gibt es noch eine weitere Möglichkeit, Nanopartikel Organischer Halbleiter zu erhalten: Die Fällung des Materials aus einer Lösung durch Zugabe eines mischbaren Nicht-Lösungsmittels. Diese Methode war im Prinzip schon vor der Entwicklung der Miniemulsionsmethode in der chemischen Synthese zur Aufreinigung von Materialien bekannt. Dabei müssen im Gegensatz zur Miniemulsionsmethode keine Stabilisatoren eingesetzt werden, wodurch üblicherweise jedoch nur geringere Konzentrationen erhalten werden können. Daher wurde diese Methode zunächst zur Charakterisierung von P3HT- [121, 122] sowie von Blend-Nanopartikeln aus P3HT und PC₆₁BM [123–125] genutzt, wobei keine hohen Konzentrationen nötig sind. Auch Nanopartikel anderer Materialsysteme wurden auf diese Art und Weise charakterisiert [126, 127]. Lediglich eine Arbeit berichtet von der Integration gefällter Nanopartikel in

Materialsystem	Methode	Größe (nm)	Architektur	PCE (%)
P3HT:PC ₆₁ BM	ME	46	PET/ITO/ZnO/NP/PEDOT:PSS	0,3 [104]
P3HT:PC ₆₁ BM	ME	38,0 ± 0,5	ITO/PEDOT:PSS/NP/Ca/Al	1,2 [105]
P3HT:PC ₆₁ BM	ME	100	ITO/PEDOT:PSS/NP/PCBM/Ca/Al	1,9 [111]
P3HT:PC ₆₁ BM	F	130	ITO/PEDOT:PSS/NP/Al	1,1 [120]
P3HT:ICBA	ME	33,8 ± 2,9	ITO/PEDOT:PSS/NP/Ca/Al	2,4 [8]
PDPP-TNT:PC ₇₁ BM	ME	35	ITO/PEDOT:PSS/NP/Ca/Al	2,0 [113]
PFB:F8BT	ME	51,9 ± 1,3	ITO/PEDOT:PSS/NP/Ca/Al	0,8 [119]
PSBTBT:PC ₇₁ BM	ME	32 ± 10	PET/ITO/ZnO/NP/PEDOT:PSS/Ag	0,6 [114]
PSBTBT:PC ₇₁ BM	ME	24 ± 7	ITO/PEDOT:PSS/NP/Ca/Al	1,3 [116]
P(TBT-DPP):ICBA	ME	85	PEN/PEDOT:PSS/NP/C ₆₀ /Al	2,2 [115]
TQ1:PC ₇₁ BM	ME	21 ± 9	ITO/PEDOT:PSS/NP/Ca/Al	2,1 [117]

Tabelle 2.1.: Wirkungsgrade nanopartikulärer Solarzellen unterschiedlicher Materialsysteme in Abhängigkeit der Herstellungsmethode, Nanopartikelgröße und verwendeter Architektur. Es handelt sich stets um Blend-Nanopartikel; wenn nicht anders angegeben, wurde Glas als Substrat verwendet. „ME“ steht für Miniemulsionsmethode und „F“ für Fällung. Die nanopartikuläre photoaktive Schicht ist in der Architektur als „NP“ gekennzeichnet. Die nicht im Text erläuterten Abkürzungen der Polymere stehen für: Poly(ethylenterephthalat) (PET), Poly(ethylnaphthalat) (PEN), Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-*alt*-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl] (PSBTBT), Poly[3,6-dithiophen-2-yl-2,5-di(2-octyldodecyl)-pyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion-*alt*-naphthalen] (PDPP-TNT), Poly[(2,6-(4,8-didodecylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen))-*alt*-(5,5-(2,5-bis(2-butyl-octyl)-3,6-dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion))] (P(TBT-DPP)).

Organische Solarzellen: Darwis et al. erreichten mit gefällten P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln einen Wirkungsgrad von 1,1 % [120]. Allerdings berichteten sie auch davon, dass diese Dispersionen zur Aggregation neigten, sodass sie direkt nach Fällung verarbeitet werden mussten. In STXM-Untersuchungen unterschieden sie sich jedoch deutlich von per Miniemulsion hergestellten P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln, da sie keine Core-Shell-Morphologie, sondern eine homogenere Durchmischung von P3HT und PC₆₁BM aufwiesen [120]. Ähnliches berichteten auch Schwarz et al., die die Morphologie gefällter und per Miniemulsion hergestellter Blend-Nanopartikel aus P3HT und PC₆₁BM mittels transientser Absorptionsspektroskopie (TAS) verglichen [128].

Wenn man die angegebenen Wirkungsgrade der Materialsysteme nanopartikulärer Solarzellen in Tabelle 2.1 betrachtet, fällt auf, dass sie unabhängig von der Herstellungsmethode meist noch nicht an die Wirkungsgrade ihrer optimierten lösungsprozessierten Pendanten heran reichen. Beispielhaft seien hier mit 4 - 6 % die Wirkungsgrade von P3HT:ICBA-Solarzellen aus Lösung genannt [129–132]. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass es sich bei den Nanopartikulären Organischen Solarzellen im Vergleich zur Flüssigprozessierung von Polymer:Fulleren-Solarzellen aus Lösung noch um eine relativ junge Technologie handelt, bei der die Entwicklung der Morphologie vom Nanopartikel hin zur photoaktiven Schicht noch verstanden werden muss. Ihr Potential ist durch die schon erwähnten Vorteile der Flüssigprozessierung aus umweltfreundlichen Applikationsmedien, möglicherweise ohne aufwendige Optimierungsschritte der Filmtrocknung, und die zusätzliche Möglichkeit der Morphologiekontrolle mit Hilfe der Nanopartikel jedoch bereits deutlich zu erkennen.

3. Präparationstechniken

In diesem Kapitel werden die Schritte zur Herstellung nanopartikulärer Organischer Solarzellen beschrieben. Dazu wird zunächst in Kapitel 3.1 die Herstellung Organischer Nanopartikel mittels Miniemulsions- und Fällungsmethode diskutiert. Dabei wird jeweils eine allgemeingültige, verwendete Herstellungsverfahren gegeben. Parameter wie eingesetzte Volumina oder Konzentrationen können jedoch von Dispersion zu Dispersion variieren, sodass diese für jede in dieser Arbeit verwendete Dispersion im Proben- und Messungsverzeichnis aufgeführt sind. Danach folgt in Kapitel 3.2 die Beschreibung der Techniken zur Schichtabscheidung. In Kapitel 3.3 wird die Geometrie und die Architektur der hergestellten Solarzellen zusammen mit den nötigen Herstellungsschritten beschrieben. Zuletzt folgen in Kapitel 3.4 die verwendeten Materialien, zusammen mit ihren spezifischen Prozessierungsparametern.

3.1. Herstellung organischer Nanopartikeldispersionen

Die in dieser Arbeit untersuchten Dispersionen sind Verteilungen fester, organischer Partikel mit Durchmessern in der Größenordnung einiger 10 bis 100 nm in einem flüssigen Dispersionsmedium. In der Kolloidchemie werden solche Verteilungen 1 - 500 nm großer Partikel mit einer polydispersen Größenverteilung in einem Dispersionsmittel als „Dispersionskolloid“ bezeichnet [133]. Auch der Terminus „Suspension“ ist für die Verteilung fester Partikel in einem flüssigen Dispersionsmittel üblich, jedoch wird dabei häufig die Einschränkung Partikeldurchmesser $d > 1 \mu\text{m}$ getroffen [134]. Aufgrund des Bezugs zur englischsprachigen Literatur Nanopartikulärer Organischer Solarzellen (siehe Kap. 2.3) und den dort verwendeten Terminologien „nanoparticle dispersion“ und „non-solvent“ werden in dieser Arbeit auch die Begriffe „Nanopartikeldispersion“ und „Nicht-Lösungsmittel“ (synonym mit Dispersionsmittel) verwendet.

Wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, sind in der Literatur zwei Herstellungsmethoden Organischer Nanopartikel bekannt, die in dieser Arbeit beide Anwendung finden und deswegen hier nun detaillierter diskutiert werden. Am Ende des Unterkapitels werden die Herstellungsverfahren für beide Methoden beschrieben, so wie sie in dieser Arbeit ausgeführt wurden. In Abbildung 3.1 sind beide Methoden skizziert. Der entscheidende Unterschied bei der Wahl des Lösungs- und Nicht-Lösungsmittel ist deren Mischbarkeit. Bei der Miniemulsionsmethode nach Landfester sind diese nicht mischbar [7], sodass zunächst zwei Phasen vorliegen: Die Lösung der Organischen Halbleiter und eine Nicht-Lösungsmittelphase, der eine grenzflächenaktive Substanz hinzugefügt werden muss. Fast ausschließlich wird dafür in der Literatur und so auch in dieser Arbeit das System Wasser (H_2O) und Chloroform (CHCl_3) mit Natriumdodecylsulfat (engl. Sodium dodecyl sulfate, SDS) als grenzflächenaktive Substanz eingesetzt. Wie in Abbildung 3.1 angedeutet, wird üblicherweise die wässrige Phase im Überschuss zur Lösungsphase eingesetzt, sodass nach Homogenisierung CHCl_3 -Lösungströpfchen in H_2O vorliegen, deren Grenzfläche durch die amphiphilen Eigenschaften der Dodecylsulfat-Moleküle (DS^-) stabilisiert wird. Zur Vorhomogenisierung werden teilweise Rührschritte angewandt. Entscheidend in dem Prozess nach Landfester ist jedoch der Einsatz

eines Ultraschallstabes [7], da dieser wesentlich mehr Leistung zur Homogenisierung in die Lösungsmittelmischung übertragen kann als ein Rührprozess oder die Anwendung eines Ultraschallbades. Dadurch entsteht eine sogenannte Miniemulsion, die sich durch sehr kleine CHCl_3 -Tröpfchen auszeichnet.

Neben der Voraussetzung der Nicht-Mischbarkeit bietet das System $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ aufgrund des geringeren Siedepunkts von CHCl_3 den Vorteil, dass sich das Lösungsmittel leicht bei erhöhten Temperaturen austreiben lässt. Dabei reduziert sich nach und nach das Volumen eines Tröpfchens, sodass der Organische Halbleiter ausfällt und die zuvor mit CHCl_3 wechselwirkenden, hydrophoben Alkylketten der DS^- -Moleküle sich nun an die entstehenden Nanopartikel anlagern und eine stabilisierte Dispersion entsteht. Die Größe der CHCl_3 -Tröpfchen und damit auch die der Nanopartikel hängt dabei von den Beschallungsparametern (engebrachte Leistung, Dauer) des Ultraschallstabes, aber auch von der eingesetzten SDS-Menge ab. Je kleiner die CHCl_3 -Tröpfchen, desto größer die Grenzfläche, desto mehr SDS muss zu deren Stabilisierung eingesetzt werden. Unter der Annahme, dass aus jedem CHCl_3 -Tröpfchen genau ein Nanopartikel entsteht, wird für einen 100 nm-großen Partikel ein Volumen des Chloroform-Tröpfchens im Subfemtoliter-Bereich benötigt. Die dadurch entstehende sehr große Grenzfläche muss durch eine entsprechend große Menge SDS stabilisiert werden, sodass Dialyseschritte angewendet werden müssen, um den SDS-Gehalt der finalen Dispersion wieder zu reduzieren. In der Literatur wird dies häufig durch den Einsatz von Ultrazentrifugendifiltriereinheiten realisiert [8], es können aber auch Dialyseschläuche eingesetzt werden. Entscheidend ist die Wahl des richtigen Molekulargewichtsgrenze (engl. Molecular Weight Cut Off, MWCO) und damit Porengröße, sodass SDS die Membran passieren kann, die Nanopartikel jedoch zurückgehalten werden.

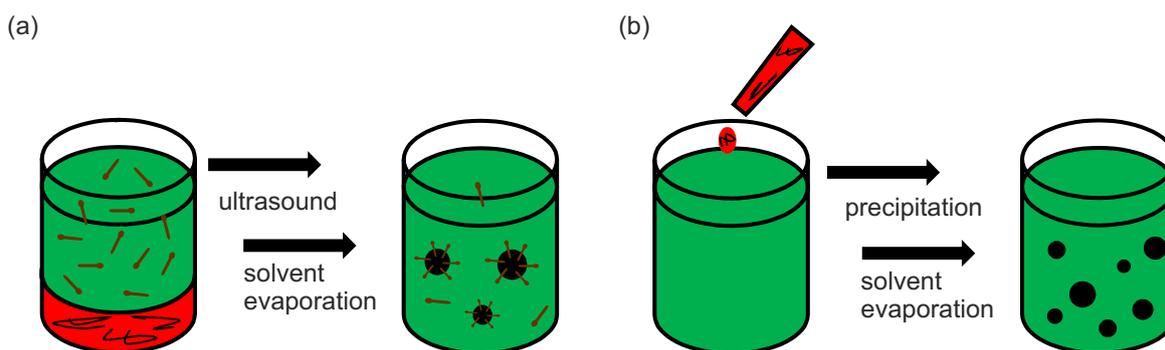


Abbildung 3.1.: Herstellung Organischer Nanopartikel: (a) Miniemulsionsmethode, bei der durch Ultraschall eine Miniemulsion zweier nicht mischbarer Lösungsmittel hergestellt wird, deren Grenzfläche stabilisiert werden muss. Nach Verdampfung des Nicht-Lösungsmittels verbleibt Stabilisator in der Dispersion, dessen Gehalt durch Dialyseschritte reduziert werden kann. (b) Fällungsmethode, bei der die Lösung in ein mischbares Nicht-Lösungsmittel injiziert wird. Durch die herabgesetzte Löslichkeit der Materialien in der Lösungsmittelmischung fällt das Material aus. Es kann auf Stabilisatoren verzichtet werden.

Im Gegensatz zur Miniemulsionsmethode beruht die Fällungsmethode auf dem Einsatz eines mischbaren Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-Systems. Dabei wird die Lösung des Organischen Halbleiters in das Nicht-Lösungsmittel unter Rühren injiziert. In dieser Mischung der Lösungsmittel ist jedoch die Löslichkeit der Organischen Halbleiter derart herabgesetzt, dass diese ausfallen. Wie schon in Kapitel 2.3 angedeutet, wird dieses Verfahren häufig in der organischen Synthese zur Aufreinigung von Reaktionsproduktion eingesetzt, da so durch Filtration relativ einfach in der Lösungsmittelmischung noch lösliche Edukte/Reaktionsteilnehmer abgetrennt werden können. Dabei ist jedoch bzgl. der Form des Präzipitats

eher grobes Pulver erwünscht, da je nach eingesetztem Filter fein dispergierte Mikro- oder Nanopartikel nur schwer abfiltriert werden können [135]. Für den Einsatz von Dispersionen bei der Herstellung Organischer Solarzellen ist jedoch entscheidend, dass bei der Fällung Nanopartikel entstehen. Nur so kann die geringe Schichtdicke organischer, halbleitender Schichten (siehe Kap. 2.2.1) in Organischen Solarzellen sichergestellt werden. Wichtige Faktoren für die Form des Präzipitats sind die Ausgangskonzentration der Lösung, sowie die Wechselwirkung des Organischen Halbleiters mit dem Nicht-Lösungsmittel. Im Grenzfall sehr verdünnter Lösungen können so Nanopartikel von Polymeren hergestellt werden, die nur aus einer Polymerkette bestehen [127]. Auch wurde bereits gezeigt, dass durch die Einführung von geladenen Endgruppen bei Polymeren die Wechselwirkung der Nanopartikeloberfläche mit dem Nicht-Lösungsmittel H_2O verändert und so die Nanopartikelgröße reduziert werden kann [136]. Aber auch hier gilt, wie bei der Herstellung jeglicher kolloider Systeme, dass die Reaktionsbedingungen, die nach der Keimbildung auch zum Stopp der Koagulation führen, empirisch gefunden werden müssen [133] und es noch keine Struktur-Eigenschafts-Beziehung für Organische Halbleiter gibt, die anhand der Strukturformel oder funktionellen Gruppen Aussagen zur Nanopartikelformierung im Fällungsprozess möglich machen.

Häufig eingesetzte mischbare Lösungs-/Nicht-Lösungsmittel-Systeme sind Tetrahydrofuran (THF) mit H_2O , sowie CHCl_3 mit Alkoholen, wie Methanol (MeOH) oder Ethanol (EtOH). Nach der Fällung wird die Dispersion in einem offenen Becherglas ohne Rühren auf eine Temperatur knapp unter den Siedepunkt der Mischung erwärmt. Neben dem Verdampfen des Lösungsmittels dient dieser Vorgang der Aufkonzentration der Dispersion. Dabei muss beachtet werden, dass beispielsweise CHCl_3 mit MeOH ein azeotropes Gemisch bildet. Hierbei handelt es sich um ein positives Azeotrop mit einem azeotropen Punkt bei einem Stoffmengenverhältnis CHCl_3 zu MeOH von 0,65 [77]. Durch den eingesetzten großen Überschuss von MeOH ist somit der Dampf stets CHCl_3 -reicher als die flüssige Mischung, sodass die Dispersion immer mehr an CHCl_3 verarmt. Mit Hilfe von ^1H -Kernspinresonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR) konnte der CHCl_3 -Gehalt typischer, finaler MeOH-Dispersionen auf max. 3 vol% abgeschätzt werden [PMVZ 20150114NMR].

Da bei der Fällungsmethode keine grenzflächenaktiven Substanzen als Stabilisatoren eingesetzt werden, werden die damit hergestellten Dispersionen in dieser Arbeit als „unstabilisierte“ Nanopartikeldispersionen bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird der Begriff „stabilisierte“ Nanopartikeldispersion verwendet, wenn die Miniemulsionsmethode angewandt wurde, auch wenn deren finaler SDS-Gehalt von den Parametern der Dialyse abhängig ist. Der Begriff „stabilisiert“ oder „unstabilisiert“ bezieht sich also auf den Einsatz von Stabilisatoren bei der Herstellung der Dispersion, sagt aber noch nicht unbedingt etwas über die tatsächliche Stabilität der Dispersion aus. Auch wenn der Einsatz von SDS tendenziell zu stabilen Dispersionen führt, können auch Dispersionen, bei deren Herstellung auf SDS verzichtet wurde, in Abhängigkeit der Konzentration eine gewisse Stabilität aufweisen. Als mögliches Maß für die Ausprägung einer elektrostatischen Stabilisierung wird später noch das Zeta-Potential eingeführt.

Herstellungsvorschrift Miniemulsionsmethode

Diese Vorschrift beruht auf der Methode nach Landfester [7], wurde jedoch zur Etablierung der Technik am Lichttechnischen Institut während der Bachelorarbeit von Philipp Bukowski (siehe „Betreute studentische Arbeiten“) leicht modifiziert. Die Beschreibung entspricht dem prinzipiellen Vorgehen. Verwendete Parameter, wie z. B. Volumina und Konzentrationen, können jedoch von Dispersion zu Dispersion variieren. Diese können für jede Dispersion im Proben- und Messungsverzeichnis in Tabelle PMVZ.1 nachgeschlagen werden.

Polymer- und Fulleren werden in CHCl_3 in einer Gesamtkonzentration von 10, 20 oder 40 mg/ml gelöst, SDS in deionisiertem Wasser in einer Konzentration von 10 mg/ml. Damit die Polymer:Fulleren-Mischung vollständig gelöst ist, wird die CHCl_3 -Lösung in einem geschlossenen Gefäß kurz auf 50 °C erwärmt.

Typischerweise werden 4 ml der CHCl_3 -Lösung zusammen mit 20 ml der wässrigen SDS-Lösung in ein 50 ml-Becherglas gegeben. Bei möglicher Volumenvariation wird das Volumenverhältnis von 1:5 beibehalten. Auf den in der Literatur beschriebenen Rührschritt zur Vorhomogenisierung [8] kann verzichtet werden, da kein Unterschied in der Nanopartikelgröße gefunden werden konnte. Die Mikrospritze (Enddurchmesser 3 mm) des Ultraschallstabs (Branson Sonifier S-250A) wird zu ca. 3/4 in die Mischung eingetaucht und auf Stufe 2 für 8 min bei einem Betriebszyklus von 50 % (Duty Cycle) betrieben. Zur Verdampfung von CHCl_3 wird die Mischung bei 55 °C im offenen Becherglas für ca. 1 h gerührt. Im Falle von P3HT geht dieser Prozess einher mit einem Farbwechsel von der orangen Miniemulsion zur violetten Dispersion. Zur Vorkonzentration wird die Dispersion auf ca. 8 ml eingengt. Dafür wird die Dispersion weiterhin im Becherglas auf ca. 90 °C erhitzt, wobei darauf geachtet wird, dass die Dispersion nicht zu kochen beginnt. Zur Dialyse wird die Dispersion in einen Dialyseschlauch (Nadir[®]) aus regenerierter Cellulose mit einem MWCO von 10.000 - 20.000 g/mol gegeben, was einer Porengröße von 2,5 - 3 nm entspricht. Die Dialyse wird für 18 h in 800 ml Wasser unter leichtem Rühren bei RT durchgeführt. Danach erfolgt ein Austausch des Wassers (aber nicht des Dialyseschlauchs) und es wird für weitere 18 h dialysiert. Durch Wassereintritt in die Dispersion betragen typische Volumina nach der Dialyse 12 ml. Die Aufkonzentration findet wieder in Bechergläsern unterschiedlicher Größe (25 ml-Becherglas bis zu einem Volumen von ca. 4 ml, 10 ml-Becherglas bis zum Erreichen des Endvolumens) durch thermisches Verdampfen bei 90 °C unter leichtem Rühren statt. Typische Endvolumen liegen im Bereich von 1 - 3 ml mit Polymer:Fulleren-Konzentrationen von 50 - 120 mg/ml.

Herstellungsvorschrift Fällungsmethode

Diese Vorschrift zur Herstellung unstabilisierter P3HT:ICBA-Nanopartikel per Fällung entstand im Projekt UNICORN in Zusammenarbeit mit Marco Christmann, Dr. Eva-Marie Prinz und Dr. Bernd Baumstümmler von der Firma MJR-Pharmjet GmbH (heute nanoSaar AG und Instillo GmbH).

P3HT und ICBA werden mit einer Gesamtkonzentration von 10 mg/ml in CHCl_3 gelöst. Da die Löslichkeit bei der Fällung ein sehr kritischer Parameter ist, wird die Lösung in einem geschlossenen Gefäß für ca. 14 h bei 45 °C gerührt. Als Nicht-Lösungsmittel wird MeOH oder EtOH verwendet. Die Fällung erfolgt bei $T_{\text{Lsg}} = T_{\text{Nicht-LM}} = 50$ °C durch Injektion mit Hilfe einer Pipette oder einfaches Zugeben von 3 ml der Lösung zu 12 ml des Nicht-Lösungsmittels in einem 20 ml-Becherglas unter starkem Rühren. Direkt nach dem Zugeben wird das Rühren eingestellt und der Rührfisch entfernt. Zur Aufkonzentration werden MeOH-Dispersionen auf ca. 60 °C und EtOH-Dispersionen auf ca. 75 °C im selben Becherglas erhitzt. Typische Endvolumen betragen 3 ml, sodass die Konzentration wie schon in der Ausgangslösung wieder 10 mg/ml beträgt. Um kleinere oder größere Dispersionsvolumina zu erhalten, werden die Ausgangsvolumina unter Beibehaltung des Volumenverhältnisses Lösung zu Nicht-Lösungsmittel von 1:4 entsprechend angepasst.

Die Parameter jeder Dispersion, wie Nicht-Lösungsmittel, P3HT:ICBA-Mischungsverhältnis oder Konzentration sind Tabelle PMVZ.2 im Proben- und Messungsverzeichnis zu entnehmen. Zur Untersuchung von Stabilisationskonzepten für gefällte Organische Nanopartikel werden auch andere Lösungsmittel-Nicht-Lösungsmittel-Systeme und andere Fällungsparameter verwendet. Diese sind dementsprechend im Proben- und Messungsverzeichnis in Tabelle PMVZ.3 aufgeführt.

3.2. Techniken zur Schichtabscheidung

Alle Arbeiten zur Schichtabscheidung Organischer Halbleiter oder auch von Ladungstransportschichten wurden im Reinraum des Lichttechnischen Instituts am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt, um Verunreinigungen durch Partikel zu minimieren. Dies ist bei optoelektronischen Bauteilen, deren

Schichten im Bereich einiger 10 - 100 nm dick sind, besonders wichtig, da hier bereits einzelne Partikel zu Fehlfunktionen des Bauteils führen können.

Rotationsbeschichtung

Flüssigprozessierte Schichten, wie auch die nanopartikuläre photoaktive Schicht wurden durch Rotationsbeschichtung (engl. Spin Coating) hergestellt. Dabei wird das Substrat durch eine Vakuumsaugung auf einer Rotationseinheit fixiert und ein bestimmtes Volumen einer Lösung oder Dispersion appliziert. Durch Beschleunigung des Substrats auf eine bestimmte Rotationsgeschwindigkeit für eine bestimmte Zeit t verteilt sich bei entsprechend guten Benetzungseigenschaften die Flüssigkeit über das gesamte Substrat, und überschüssige Flüssigkeit wird vom Substrat geschleudert. Es entsteht also ein möglichst homogener Nassfilm, dessen Dicke durch die Rotationsgeschwindigkeit eingestellt werden kann. Je nach Flüchtigkeit des Lösungs- bzw. Dispersionsmittels sowie Rotationsdauer, trocknet der Film schon während der Rotation oder muss noch nachträglich thermisch getrocknet werden. Nach der Trocknung hängt die finale Schichtdicke von der Dicke des Nassfilms sowie der Konzentration der Lösung bzw. Dispersion ab. Die Rotationsbeschichtung eignet sich für die homogene Beschichtung von Substraten mit Größen bis zu $5 \cdot 5 \text{ cm}^2$ und zeichnet sich durch seine hohe Reproduzierbarkeit aus. Deswegen wurde in dieser Arbeit die Rotationsbeschichtung zur Herstellung von Solarzellen im Labormaßstab gewählt. Eine einfache Übertragung auf produktionsnahe Prozesse ist jedoch dabei aufgrund der unterschiedlichen Trocknungskinetik nicht so einfach möglich wie bei anderen Applikationsverfahren aus der Flüssigphase, z. B. dem Rakeln. Wie bei jeglicher Art der Flüssigprozessierung muss auch bei der Rotationsbeschichtung für die Abscheidung mehrerer Schichten übereinander auf die Orthogonalität der verwendeten Lösungsmittel geachtet werden, sodass die darunter liegende Schicht nicht bei der Applikation der folgenden Schicht wieder an- oder sogar ganz abgelöst wird.

Im Folgenden werden die Parameter der Rotationsbeschichtung in der Reihenfolge [*Rotationsgeschwindigkeit in rpm/ Zeit bis zum Erreichen der Endrotationsgeschwindigkeit in s/ Rotationszeit t in s*] angegeben. Sie sind in Kapitel 3.4 oder im Proben- und Messungsverzeichnis für die jeweiligen Schichten der verwendeten Materialien zu finden. Die Rotationsbeschichtung fand in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre statt, um organische Verbindungen vor Oxidation mit Luftsauerstoff zu schützen.

Vakuumsublimation

Schichten, die nicht aus der Flüssigphase appliziert wurden, wurden durch thermische Verdampfung im Hochvakuum abgeschieden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Metalloxid- und Metallschichten. Dazu wurde eine Anlage des Typs Spectros der Firma Kurt J. Lesker mit direktem Probentransfer aus einer Handschuhbox mit Stickstoffatmosphäre genutzt. Der Rezipient wird durch Kombination von Drehschieber-, Turbomolekular- und Kryopumpe auf einen Betriebsdruck von 10^{-6} mbar gebracht. Durch Anlegen großer Ströme im Bereich von einigen 10 bis einigen 100 A wird das Material in Metallschiffchen oder Keramiktiegeln in die Gasphase überführt. In einiger Entfernung (ca. 40 cm) resublimiert das Material auf dem Substrat wieder. Um besonders homogene Schichten zu erhalten, rotiert das Substrat bei diesem Vorgang um die eigene Achse (max. 10 rpm). Die Depositionsraten werden dabei durch Quarzkristallmikrowagen überwacht, sodass die Schichtdicke durch einen Shutter eingestellt werden kann. Durch die Verwendung von Masken können Schichten per Vakuumsublimation strukturiert hergestellt werden.

3.3. Solarzellegeometrie und -architektur

Unter der Geometrie einer Solarzelle versteht man deren horizontale Strukturierung, welche unter anderem die Größe der aktiven Fläche bestimmt. Die in dieser Arbeit verwendete Geometrie mit den dafür nötigen

Strukturierungen beider Elektroden ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Anhand derer werden im Folgenden die in dieser Arbeit angewandten Arbeitsschritte zur Herstellung Organischer Solarzellen beschrieben. Zunächst werden mit ITO beschichtete Glassubstrate photolithografisch oder mit Hilfe von Aufklebern durch Ätzen in 37-%iger Salzsäure strukturiert. Die Strukturierung der ITO-Schicht auf den $16 \cdot 16 \text{ mm}^2$ -großen Substraten ist in Abbildung 3.2a gezeigt. Gereinigt werden die Substrate in einem Ultraschallbad für 10 min in Aceton, gefolgt von 10 min in Isopropanol. Nach Trocknung mit Hilfe einer Stickstoffpistole werden sie einem O_2 -Plasma für 2 min ausgesetzt. Dieser Prozess dient der Entfernung letzter organischer Rückstände, sowie der besseren Benetzung polarer Flüssigkeiten bei folgenden Schichtapplikationen. Um in diesem frühen Stadium der Probenherstellung die Möglichkeit von Partikelkontaminationen so gering wie möglich zu halten, findet dieser Reinigungsprozess im Reinraum der Klasse ISO 6 statt.

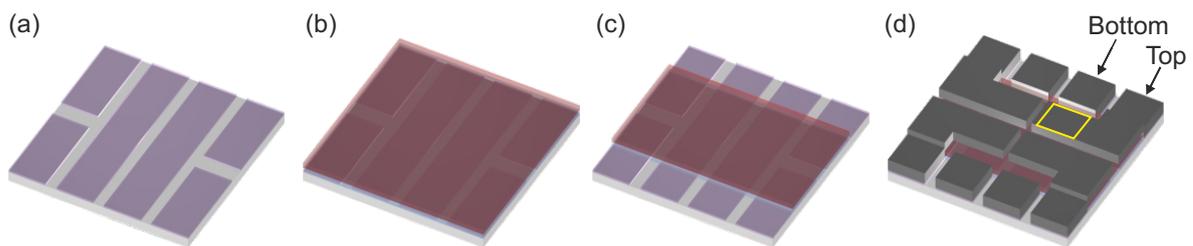


Abbildung 3.2.: Probengeometrie und Herstellungsschritte Organischer Solarzellen: (a) Strukturierung der transparenten ITO-Bottom-Elektrode, (b) Applikation funktioneller Schichten per Rotationsbeschichtung, (c) Freikratzen der Bottom-Elektrode an zwei Seiten und (d) Applikation der strukturierten Top-Elektrode durch Vakuumsublimation.

Im Folgenden werden die Schichten aus der Flüssigphase (photoaktive Schicht und eine oder zwei Ladungstransportschichten, siehe Ausführungen zur Architektur unten) per Rotationsbeschichtung appliziert. Da dieser Prozess ohne Strukturierung stattfindet, bedecken diese wie in Abbildung 3.2b gezeigt das gesamte Substrat. Um Kontakt zu der unten liegenden Bottom-Elektrode aus ITO herzustellen, werden die per Rotationsbeschichtung applizierten Schichten an zwei Seiten durch Kratzen wieder entfernt (Abb. 3.2c). Die Top-Elektrode wird per Vakuumsublimation strukturiert aufgebracht. Ihr Struktur ist in Abbildung 3.2d zu sehen. Zusammen mit der ITO-Strukturierung ergeben sich damit vier Solarzellen mit jeweils einer Größe von $3 \cdot 3,5 \text{ mm}^2$ auf einem Substrat. Die aktive Fläche einer Solarzelle wird durch den Überlapp von Bottom- und Top-Elektrode definiert und ist beispielhaft für eine der vier Solarzellen in gelb markiert.

Wie schon in Kapitel 2.2.1 beschrieben, bezeichnet man den vertikalen Aufbau und damit die Schichtabfolge einer Organischen Solarzelle als Architektur. In dieser Arbeit wurde die in Abbildung 3.3a gezeigte, invertierte Architektur verwendet. Abbildung 3.3b zeigt die dazugehörigen Energieniveaus der einzelnen Materialien. Diese verdeutlichen, dass es sich um eine invertierte Architektur handelt, bei der die Elektronenextraktion über die Bottom-Elektrode und die Lochextraktion über die Top-Elektrode geschieht.

Zur Elektronenextraktion wird eine Zinkoxidschicht (Austrittsarbeit $\Phi = 4,3 \text{ eV}$ [71]) per Rotationsbeschichtung auf die ITO-Bottom-Elektrode ($\Phi = 4,5 \text{ eV}$ [137]) appliziert. Dann folgt die photoaktive Schicht aus unterschiedlichen Polymer:Fulleren-Kombinationen wieder per Rotationsbeschichtung entweder aus Lösung für Referenzzellen oder aus Nanopartikeldispersionen. Beispielhaft sind hier die Grenzorbitale für P3HT und ICBA gezeigt [69,95], das in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzte Materialsystem. Zur Lochextraktion dient entweder eine per Vakuumsublimation applizierte MoO_3 -Schicht ($\Phi = 5,9 \text{ eV}$ [70])

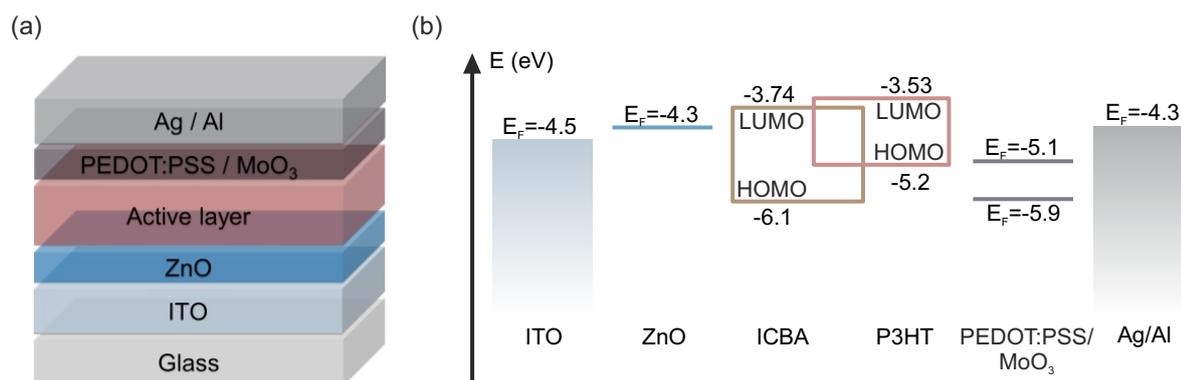


Abbildung 3.3.: (a) Verwendete, invertierte Solarzellenarchitektur und (b) Energieniveaus der zugehörigen Materialien. Durch entsprechende Anpassungsschichten wird die Elektronenextraktion über die ITO-Bottom-Elektrode und die Lochextraktion über die Silber- bzw. Aluminium-Top-Elektrode realisiert.

oder eine per Rotationsbeschichtung hergestellte PEDOT:PSS-Schicht ($\Phi = 5,1$ eV [72]). Danach folgt die Top-Elektrode aus Aluminium (Al, $\Phi = 4,3$ eV [138]) oder Silber (Ag, $\Phi = 4,3$ eV [139]).

3.4. Verwendete Materialien und deren Prozessierungsparameter

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien zum Aufbau der genutzten, invertierten Architektur, sowie deren Prozessierungsparameter zur Schichtbildung beschrieben. Alle Strukturformeln sind in Abbildung 3.4 zu sehen, sofern sie nicht bereits in Kapitel 2.1.2 eingeführt und abgebildet wurden.

Bottom-Elektrode

Als transparente Bottom-Elektrode wird eine 125 nm dicke Schicht aus Indiumzinnoxid verwendet (13 Ω/sq). Diese wurde bereits vom Hersteller durch Sputterprozesse auf Glas appliziert. Deren Strukturierung und Reinigungsprozess ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

Elektronentransportschicht

Zur Herstellung einer ZnO-Schicht mit einer Dicke von ca. 20 nm wird eine ZnO-Nanopartikeldispersion (Nanograde Ltd., N-10, 2,5 gew% in Isopropanol) auf 1 gew% in Isopropanol verdünnt und per Rotationsbeschichtung [4000 rpm / 3 s / 30 s] appliziert und die entstandene Schicht danach für 10 min bei 150 °C ausgeheizt.

Photoaktive Schicht

Die photoaktive Schicht besteht aus unterschiedlichen Polymer:Fulleren-Gemischen. Diese werden entweder aus einer gemeinsamen Lösung oder aus einer stabilisierten oder ungestabilisierten Nanopartikeldispersion abgeschieden. Solarzellen mit einer aus Lösung abgeschiedenen Schicht werden in dieser Arbeit als Referenzzellen bezeichnet, deren Prozessierungsparameter werden für P3HT:ICBA in diesem Kapitel beschrieben. Prozessierungsparameter von Referenzsolarzellen aus Kapitel 5.4 müssen den entsprechenden Quellen entnommen werden. Die in dieser Arbeit entwickelten Rotationsbeschichtungsparameter für ungestabilisierte, per Fällung hergestellte Nanopartikeldispersion werden in Kapitel 6.2 und jene für stabilisierte,

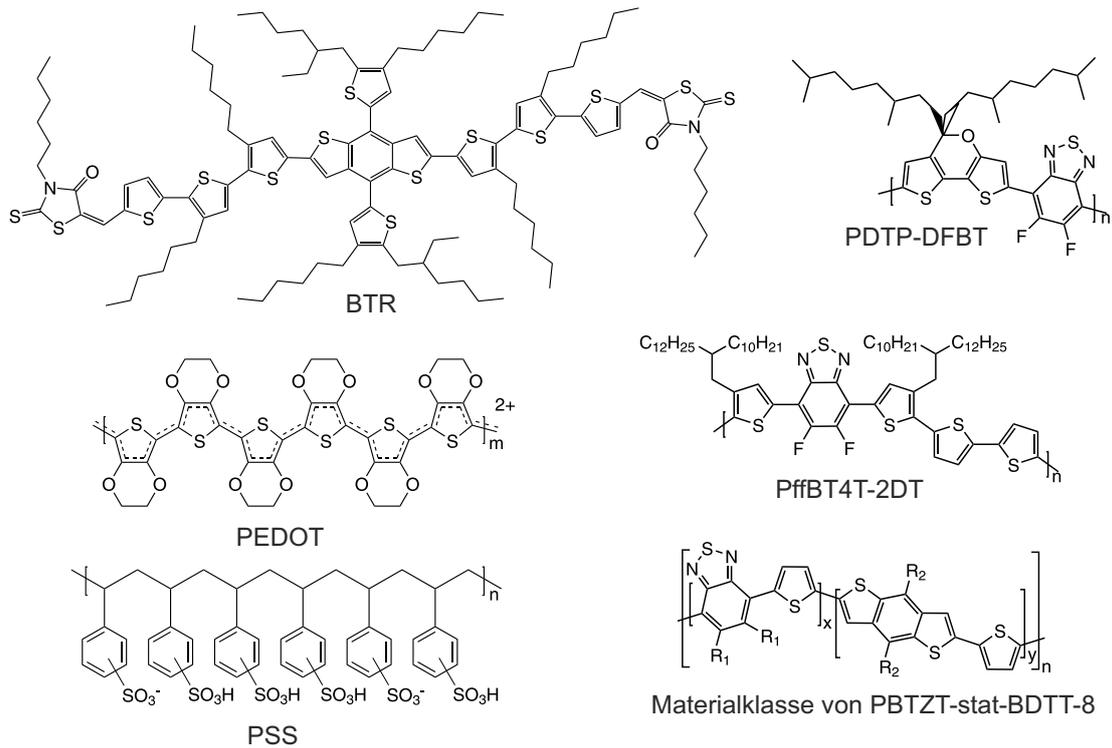


Abbildung 3.4.: Strukturformeln verwendeter organischer Materialien, hier nicht abgebildete Polymere sind in Kapitel 2.1.2 zu finden.

per Miniemulsion hergestellte Nanopartikeldispersionen in Kapitel 5.2 näher diskutiert. Wenn davon abweichende Applikationsparameter verwendet wurden, so sind diese im Proben- und Messungsverzeichnis angegeben. Die thermische Nachbehandlung der photoaktiven Schichten findet stets für 10 min bei der angegebenen Temperatur unter Stickstoffatmosphäre statt.

P3HT:ICBA, Mischungsverhältnis 1:0,8 oder 1:1. Es wurde P3HT von drei Herstellern eingesetzt: Rieke (BS 19-48: $M_W = 50.000$ g/mol, $\bar{D}_M = 2,07$, RR = 91 %; PTL 14-22: $M_W = 57.000$ g/mol, $\bar{D}_M = 2,4$, RR = 91 %), Merck ($M_W = 75.000$ g/mol, $\bar{D}_M = 2$, RR = 96,3 %) und 1-Material ($M_W = 78.000$ g/mol, $\bar{D}_M < 2,2$, RR > 96 %). Wenn nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit P3HT von Rieke eingesetzt. Die verwendete Charge ist dem Proben- und Messungsverzeichnis zu entnehmen. ICBA wurde von Lumtec bezogen.

P3HT:ICBA-Referenzschichten werden aus einer 1,2-Dichlorbenzol-Lösung mit einer Gesamtkonzentration von 40 mg/ml per Rotationsbeschichtung [800 rpm / 3 s / 30 s] hergestellt. Zur Morphologieoptimierung wird die Schicht unter Lösungsmittelatmosphäre getrocknet (engl. solvent annealing), indem das Substrat mit Nassfilm von einer Petrischale bedeckt wird. Innerhalb von ca. 45 min findet die Trocknung statt, welche mit dem typischen Farbwechsel von gelöstem P3HT (orange) zu festem, semikristallinem P3HT einhergeht (violett). Danach wird der Film für 10 min auf 150 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt.

PDTP-DFBT:PC₇₁BM, Mischungsverhältnis 2:3. Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol)] (PDTP-DFBT) mit $M_W = 37.000$ g/mol und $\bar{D}_M = 2,4$ wurde von der Firma 1-Material bezogen, PC₇₁BM von Solenne.

PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM, Mischungsverhältnis 1:3. PBTZT-stat-BDTT-8 ist ein von der Firma Merck entwickeltes Donorpolymer und wurde zu Forschungszwecken bereitgestellt. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, gehört PBTZT-stat-BDTT-8 zu der Materialklasse statistischer Copolymere mit einer Monomereinheit aus einem Benzodithiophen- und Thiophenmolekül sowie der anderen Monomereinheit aus einem Benzothiadiazol- und einem Thiophenmolekül. techPCBM ist PC₆₁BM der Reinheitsstufe „technical-grade“, bestehend aus 90 % PC₆₁BM und 10 % PC₇₁BM oder anderen Fullereengerüsten.

PffBT4T-2DT:PC₇₁BM, Mischungsverhältnis 1:1,2. Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-*alt*-(3,3''-di(2-decyltetradecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (PffBT4T-2DT) wurde von Henry Yan (The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong) bereitgestellt, PC₇₁BM von Solenne bezogen.

BTR:PC₇₁BM, Mischungsverhältnis 1:1. Das flüssigkristalline Molekül BTR mit einem Benzodithiophen-Terthiophen-Rhodanin-Kern wurde von David Jones (School of Chemistry, Bio21 Institute, The University of Melbourne, Australien) bereitgestellt, PC₇₁BM von Solenne bezogen.

Lochtransportschicht

PEDOT:PSS wurde in Form der Dispersion HTL-Solar von Heraeus bezogen. Die Dispersion wird 1:1 mit Wasser verdünnt und per Rotationsbeschichtung [500 rpm / 3 s / 5 s] + [2000 rpm / 4 s / 30 s] appliziert. Die ca. 30 nm dicke Schicht wird bei 120 °C für 10 min getrocknet. Strukturierte MoO₃-Schichten mit einer Dicke von 10 nm werden durch Vakuumsublimation bei 10⁻⁶ mbar und einer Rate von ca. 0,5 Å/s hergestellt.

Top-Elektrode

Strukturierte Top-Elektroden aus Ag oder Al werden mittels Vakuumsublimation bei 10⁻⁶ mbar hergestellt. Zur Herstellung der 100 nm dicken Ag-Schichten wird eine Rate von ca. 2 Å/s und für die 200 nm dicken Al-Schichten eine Rate von 3 Å/s verwendet.

4. Charakterisierungsmethoden

In dieser Arbeit wurden verschiedene Techniken zur Charakterisierung der Nanopartikel in Dispersion, nanopartikulärer Schichten sowie ganzer nanopartikulärer Organischer Solarzellen angewendet. In dieser Reihenfolge wird in diesem Kapitel in die zu Grunde liegende Theorie dieser Methoden eingeführt. Detailliertere Ausführungen zu den jeweiligen Messtechniken finden sich in den zitierten Textbüchern. Dynamische Lichtstreuung (Kap. 4.1), Bestimmungen des Zeta-Potentials (Kap. 4.2), Kleinwinkelstreuung von Neutronen (Kap. 4.3) und UV/Vis-Spektroskopie (Kap. 4.4) wurden zur Charakterisierung von Nanopartikeln in Dispersion eingesetzt. Letztere wurde zusammen mit der transienten Absorptionsspektroskopie (Kap. 4.5) für Dispersionen und nanopartikuläre Schichten genutzt. Rasterkraftmikroskopie (Kap. 4.6) wurde eingesetzt, um die Topographie nanopartikulärer Schichten zu beschreiben. Für deren weitere Charakterisierung wurde die vertikale Materialverteilung mittels Sputtertiefenprofilen von Röntgenphotoelektronenspektren (Kap. 4.7) aufgeklärt sowie Ladungsträgermobilitäten bestimmt (Kap. 4.8). Die optoelektronische Untersuchung nanopartikulärer Organischer Solarzellen erfolgte durch Aufnahme von Spannungs-Strom-Kennlinien (Kap. 4.9).

Neben den theoretischen Grundlagen geht auch der prinzipielle Messvorgang aus der Beschreibung hervor. Zusätzliche, für jede Messung spezifische Informationen, wie z. B. die verwendete Dispersion oder Schichtabfolge, sind dem Proben- und Messungsverzeichnis zu entnehmen. Dazu wurde jeder Messung ein Kürzel der Form [PMVZ Datum Messmethode] zugeordnet, welches hinter dem im Text beschriebenen Ergebnis oder der Abbildung aufgeführt ist. Diese Identifikationskürzel von Messungen sind im Proben- und Messungsverzeichnis chronologisch für Miniemulsions- und Fällungsmethode sortiert. Neben Details zur Messung finden sich dort teilweise auch Abbildungen von Messergebnissen, die aus Platzgründen nicht im Haupttext abgebildet wurden.

4.1. Dynamische Lichtstreuung

Zur Charakterisierung der Nanopartikelgröße wird deren hydrodynamischer Durchmesser d_h mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung (engl. Dynamic Light Scattering, DLS) bestimmt. Dazu wird ein Gerät des Typs Nano ZS der Firma Malvern verwendet. Zur Messung wird die Nanopartikeldispersion auf eine Konzentration von 0,01 mg/ml verdünnt und ein Probenvolumen von 2 ml in eine Einwegküvette (Typ Malvern DTS0012) aus Polystyrol gegeben. Die Messmethode beruht auf der Brown'schen Bewegung der Partikel in der Dispersion. Es wird Licht eines Lasers der Wellenlänge 633 nm an den Partikeln gestreut und die zeitliche Intensitätsfluktuation des gestreuten Lichts im Winkel von 175° gemessen. In dieser Rückstreugeometrie muss der Lichtstrahl ein geringeres Probenvolumen passieren, sodass höhere Konzentrationen gemessen und Streuungen an mehreren Partikeln reduziert werden können [140]. Außerdem streuen große Kontaminationspartikel eher in Vorwärtsrichtung, sodass deren Einfluss minimiert wird [140]. Grundsätzlich gilt, dass größere Partikel durch die Brown'sche Bewegung langsamer diffundieren als kleinere [141], sodass für größere Partikel die rückgestreute Intensität langsamer fluktuiert als für kleinere

Partikel. Das Intensitätssignal I ist also nach einer gewissen Zeit $t + \delta t$ für größere Partikel dem Ausgangssignal $I(t)$ noch ähnlicher - man sagt auch stärker korreliert - als für kleinere Partikel. Als Maß dafür wird eine Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung verwendet:

$$g_2(t, \delta t) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \delta t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad [142]. \quad (4.1)$$

Nach $g_2(t, \delta t) = 1 + (g_1(t, \delta t))^2$ kann die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung $g_2(t, \delta t)$ in eine Autokorrelationsfunktion erster Ordnung $g_1(t, \delta t) = e^{-\Gamma t}$ überführt werden [142]. Diese Autokorrelationsfunktion fällt über die Zeit von 1 nach 0 exponentiell ab, und aus der Abfallrate Γ kann die Diffusionskonstante D bestimmt werden:

$$\Gamma = V_s^2 \cdot D \quad [142]. \quad (4.2)$$

Dabei hängt der Streulichtvektor $V_s = \frac{4\pi n_D}{\lambda} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$ vom Streulichtwinkel ϑ , dem Brechungsindex des Dispersionsmediums n_D und der Wellenlänge des Lasers λ ab. Aus D kann dann mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung bei bekannter Viskosität η und Temperatur T der hydrodynamische Durchmesser d_h berechnet werden:

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad [133]. \quad (4.3)$$

Gleichung 4.2 gilt streng genommen nur für monoexponentielle Abfälle. Bei Abfällen mit mehreren exponentiellen Komponenten wird mit Hilfe der Kumulantenmethode eine mittlere Abfallrate $\bar{\Gamma}$ bestimmt. Aus dieser kann eine intensitätsgewichtete Diffusionskonstante D_z errechnet werden, welche über Gleichung 4.3 in einen z -gemittelten Durchmesser d_z überführt wird. Wenn nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit der Mittelwert dieses Durchmessers d_z über drei ausgeführte Messungen und seine Standardabweichung als Fehler angegeben. Aus der Kumulantenmethode kann auch ein Polydispersitätsindex (PDI) erhalten werden, welcher Aussagen über die Breite der Verteilung ermöglicht.

In dieser Arbeit werden Verteilungen der Durchmesser dargestellt, bei denen die gemessenen Durchmesser entsprechend ihrer Streuintensität während der Messung gewichtet werden. Die Verteilung Intensität vs. d entspricht also den direkten Messdaten einer dynamischen Lichtstreuung. Über Mie- und Rayleigh-Streuung könnte daraus eine Volumen- und Zahlenverteilung erhalten werden [140]. Durch die dafür nötigen Annahmen, die nicht immer für Nanopartikeldispersionen streng gelten, wird in dieser Arbeit die Intensitätsverteilung gezeigt. Eine solche Intensitätsverteilung kann durch eine logarithmische Normalverteilung angenähert werden:

$$f(d) = \frac{1}{d\sqrt{2\pi}\sigma_y} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln d - \mu_y}{\sigma_y}\right)^2\right) \quad [143]. \quad (4.4)$$

Diese Intensitätsverteilung entspricht einer Normalverteilung von $\ln d$, sodass nur für $d > 0$ positive Werte für $f(d)$ auftreten können. Die Verteilung ist also durch 0 begrenzt. Bei einer logarithmischen Auftragung von d entspricht die Form wieder derjenigen einer Normalverteilung bei linearer Auftragung von d . Dabei ist μ_y der Erwartungswert $E(\ln d)$ und σ_y^2 die Varianz $\text{Var}(\ln d)$. Das Maximum der Verteilung d_{Peak} tritt an der Stelle $d = e^{\mu_y - \sigma_y^2}$ auf [143]. Der Erwartungswert der logarithmischen Normalverteilung

kann aus $E(d) = e^{\mu_y + \frac{\sigma_y^2}{2}}$ und die Standardabweichung aus $\sqrt{\text{Var}(d)} = e^{\mu_y + \frac{\sigma_y^2}{2}} \cdot \sqrt{e^{\sigma_y^2} - 1}$ berechnet werden [143].

Die DLS-Messungen im Zusammenhang der SANS-Messungen werden mit einem Gerät des Typs DynaPro Titan der Firma Wyatt Technology durchgeführt. Die Messungen der Dispersionen, die deuteriertes Methanol (MeOH- d_4) enthalten, werden anhand des volumengewichteten Mittels der Viskosität der MeOH/MeOH- d_4 -Mischungen nach Formel 4.3 korrigiert.

4.2. Bestimmung des Zeta-Potentials Organischer Nanopartikel

An der Oberfläche eines Nanopartikels können durch Wechselwirkung mit dem Nicht-Lösungsmittel oder im Falle von per Miniemulsion hergestellten Nanopartikeln aufgrund anhaftender DS^- -Moleküle Oberflächenladungen vorhanden sein. Diese erzeugen ein Potential, welches im weiteren Abstand R um den Nanopartikel durch eine sich bildende Ionenwolke nach dem Modell der elektrischen Doppelschicht abfällt [144]. Zunächst bilden direkt anhaftende gegenteilig geladene Ionen die sogenannte Stern-Schicht, die mit der Oberfläche des Nanopartikels als Kondensator angesehen werden kann [144]. Deshalb fällt das Potential innerhalb dieser linear ab. Danach erfolgt ein exponentieller Abfall des Potentials in der sogenannte diffusen Schicht auf das Potential des umgebenen Dispersionsmediums [144]. Das Zeta-Potential ζ entspricht nun jenem Potential, das an der Abscherschicht vorliegt [140]. Der innerhalb der Abscherschicht vorhandene Teil der diffusen Ionenwolke bewegt sich bei Positionsänderungen des Nanopartikels mit, sodass das Zeta-Potential über Bewegungsmessungen der Nanopartikel experimentell zugänglich ist.

Die Bewegung der Nanopartikel wird nun über ein elektrisches Feld induziert (Elektrophorese). Durch die vorhandene Ladung des Partikels q wirkt durch das angelegte elektrische Feld \vec{E} die Kraft $\vec{F}_C = q\vec{E}$ auf die Partikel. Dem entgegen wirkt nach dem Stoke'schen Gesetz die Reibungskraft $\vec{F}_R = -6\pi\eta r_h \vec{v}$ mit der Viskosität des Mediums η , dem hydrodynamischen Radius des Partikels r_h und der Geschwindigkeit der Partikel \vec{v} , welche im Gleichgewicht beider Kräfte konstant ist. Daher gilt:

$$q\vec{E} = 6\pi\eta r_h \vec{v} \quad [145]. \quad (4.5)$$

Für das elektrostatische Potential einer geladenen Kugel an der Position des hydrodynamischen Radius gilt $\varphi(r_h) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_h}$ [145] mit der Permittivität des Vakuums ϵ_0 und der relativen Permittivität des Mediums ϵ_r . Daher gilt für die konstante Wanderungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht beider Kräfte in Abhängigkeit des angelegten Feldes:

$$\vec{v} = \frac{q\vec{E}}{6\pi\eta r_h} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r\varphi(r_h)\vec{E}}{3\eta} \quad [145]. \quad (4.6)$$

Über die Henry-Funktion $f(\kappa d)$ steht das elektrostatische Potential an der Position des hydrodynamischen Radius' im Zusammenhang mit dem Zeta-Potential: $\varphi(r_h) = f(\kappa d) \cdot \zeta$. Die Henryfunktion ist abhängig von dem Inversen der Debye'schen Abschirmlänge κ und dem Partikeldurchmesser d . κ steigt mit der Ionenstärke und damit für starke Elektrolyte an. Für starke Elektrolyte und große Partikeldurchmesser gilt daher $\kappa d \gg 1$. In diesem Fall gilt die Smucholowski Näherung $f(\kappa d) = 1,5$ [145]. Für schwache Elektrolyte und kleine Partikeldurchmesser, also $\kappa d \ll 1$, gilt die Hückel-Näherung $f(\kappa d) = 1$ [145]. Durch die beiden Näherungen kann nun in Abhängigkeit von κd Gleichung 4.6 nach dem Zeta-Potential

umgestellt und so über die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Partikeln bei Anlegung eines elektrischen Feldes deren Zeta-Potential errechnet werden. Das Zeta-Potential wird in dieser Arbeit für Nanopartikel in wässrigen Elektrolyten mit meistens hohen Ionenstärken bestimmt, sodass meist $\kappa d \gg 1$ gilt und daher die Smulochowski-Näherung verwendet wird.

Das Zeta-Potential kann als Maß für die kolloidale Stabilität einer Dispersion angesehen werden. So koagulieren z. B. Metalloxid-Nanopartikeldispersionen häufig bei $\zeta < 30$ mV [146]. Durch Veränderung des pH-Werts kann es zur Protonierung oder Deprotonierung auf der Oberfläche vorhandener Ladungsträger kommen, sodass sich auch das Zeta-Potential der Partikel ändert. Am isoelektrischen Punkt gibt es keine Oberflächenladungen mehr, sodass $\zeta = 0$ mV gilt und die Dispersion aufgrund der fehlenden kolloidalen Stabilität zu koagulieren beginnt [145].

Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Partikeln bei Anlegung eines elektrischen Feldes geschieht wie schon die Größenbestimmung mit dem Gerät Nano ZS der Firma Malvern. Allerdings wird hier eine gefaltete Kapillarzelle (Typ Malvern DTS1070) mit zwei Elektroden verwendet. Zur Bestimmung von \vec{v} nutzt das Gerät die Technologie M3-PALS (engl. Mixed Mode Measurement - Phase Analysis Light Scattering) [140]. Bei PALS wird im Gegensatz zur klassischen Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) die Geschwindigkeit von Teilchen in einem Fluid anstatt durch die Frequenz- durch die Phasenverschiebung zwischen an ihnen gestreutem Licht und einem Referenzstrahl bestimmt. Dies verbessert die Genauigkeit, sodass auch Proben geringer Mobilitäten vermessen werden können [140]. Beim genutzten M3-Modus wird eine schnelle Umkehr des elektrischen Feldes (engl. Fast Field Reversal, FFR) genutzt, um den Mittelwert des Zetapotentials sehr genau zu bestimmen, wohingegen aus der langsamen Umkehr (engl. Slow Field Reversal, SFR) die Zeta-Potentialverteilung ermittelt wird.

4.3. Kleinwinkelstreuung von Neutronen

Die in dieser Arbeit gezeigten SANS-Messungen wurden zusammen mit Elliot P. Gilbert, Australian Centre for Neutron Scattering, Lucas Heights, Australien und Andrew J. Clulow von der Universität Queensland, Brisbane, Australien am Forschungsreaktor OPAL (Open Pool Australian Lightwater Reactor) der Organisation ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) in Lucas Heights, Australien durchgeführt.

Aufgrund ihrer fehlenden Ladung werden Neutronen nicht wie Elektronen, die durch ihre negative Ladung stark mit der Elektronenhülle elektrostatisch wechselwirken, von einer tiefen Penetration in Materialien abgehalten. Neutronen wechselwirken über die sogenannte Starke Kraft mit Atomkernen. Aufgrund des Volumenverhältnisses von Atomkern und Elektronenhülle und da die Starke Kraft nur sehr kurzreichweitig ist, können Neutronen tief in Materialien eindringen [147]. Daher ist die Charakterisierung des Inneren von Materialien mit Neutronenstrahlung möglich, sodass sie auch in dieser Arbeit zur Charakterisierung der inneren Struktur von Blend-Nanopartikeln eingesetzt wird. Mit der Wellenlänge typischerweise verwendeter Neutronenstrahlung im Bereich von 5 \AA und der Bragg'schen Bedingung für positive Interferenz wird klar, dass zur Untersuchung von Strukturen in der Größenordnung der hier untersuchten Nanopartikel (ca. 30 - 100 nm) nur kleine Streuwinkel auftreten. Deswegen sind bei der Kleinwinkelstreuung von Neutronen (engl. Small Angle Neutron Scattering, SANS) große Abstände zwischen Probe und Detektor nötig. So hat auch die in dieser Arbeit verwendete Anlage QUOKKA nach der Probenposition eine 19 m lange Vakuumröhre mit einem Durchmesser von 2,5 m, in der die Detektorposition zwischen 1,3 und 20 m eingestellt werden kann [148].

Die Rate von Neutronen $R(\theta, \phi)$, gestreut um die Winkel θ und ϕ , hängt von dem einfallenden Neutronenstrom und dem Wechselwirkungsquerschnitt $\sigma = 4\pi|b|^2$ der wechselwirkenden Atome ab [147]. Dabei ist b die Streulänge, welche vom Aufbau und Spin des Atomkerns abhängt. Diese variiert stark für unterschiedliche Elemente und ist keine einfache Funktion der Ordnungszahl [147]. Insbesondere im Falle von Wasserstoff unterscheidet sie sich sehr stark für ^1H ($b = -3,74 \cdot 10^{-15}$ m [147]) und ^2H ($b = 6,67 \cdot 10^{-15}$ m [147]), sodass häufig Deuterierungen zur Anpassung der Wechselwirkung mit Neutronen ausgeführt werden. Als Maß für die Wechselwirkung ganzer Moleküle mit Neutronen lässt sich deren Streulängendichte (engl. Scattering Length Density, SLD) berechnen:

$$\text{SLD} = \frac{\rho N_A}{M} \sum_{i=1}^N b_i \quad [147]. \quad (4.7)$$

Dabei lässt sich mit der Molaren Masse des Moleküls M , der Dichte ρ und der Avogadrokonstante N_A das Volumen eines Moleküls $V = \frac{M}{\rho N_A}$ berechnen. Die Streulängendichte eines Moleküls entspricht also den aufsummierten Streulängen der Atome, bezogen auf das Molekülvolumen. Durch Neutronenreflektometrie können die SLDs von Materialien auch experimentell bestimmt werden. Die SLDs der in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die SLDs für Methanol (MeOH) und für deuteriertes Methanol (MeOH- d_4) wurden nach Formel 4.7 berechnet, bzw. für ICBA und P3HT der Literatur entnommen [107, 149].

Material	SLD (10^{-6} \AA^{-2})
MeOH	-0,4
MeOH- d_4	5,8
P3HT	0,8 [107]
ICBA	4,2 [149]

Tabelle 4.1.: Streulängendichten (SLDs) für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien. Die SLDs für MeOH und MeOH- d_4 wurden nach 4.7 berechnet und für P3HT und ICBA wurden experimentelle Werte der Literatur entnommen [107, 149].

In dieser Arbeit werden P3HT:ICBA-Blend-Nanopartikel in Nichtlösungsmittelmischungen von MeOH und MeOH- d_4 in unterschiedlichen Volumenverhältnissen untersucht. Durch Anpassung dieses Volumenverhältnisses kann die Streulängendichte des Nichtlösungsmittelgemisches (SLD_{NS}) angepasst werden. Sie lässt sich einfach über eine volumengewichtete Mittelung errechnen [150]. Da die Streuintensität proportional zum Quadrat der Differenz der Streulängendichten ΔSLD von Nichtlösungsmittel und dispergiertem Material ist [147], folgt aus $\text{SLD}_{\text{NS}} \approx \text{SLD}_i$ eine sehr geringe Streuintensität der Komponente i . Es wird also mit Hilfe von Kontrastvariation die Streuung eines Materials im Blend-Nanopartikel unterdrückt, sodass jeweils das andere Material untersucht werden kann. Bei der hier ausgeführten Stuhmann-Analyse [151] wird über die Guinier-Näherung für die P3HT:ICBA-Blend-Nanopartikel ein Streumassenradius (engl. Radius of Gyration, r_G) für jede untersuchte SLD_{NS} berechnet (Erläuterung der Guinier-Näherung siehe unten). Je nach SLD_{NS} und den unterschiedlichen SLDs von P3HT und ICBA tragen zu diesem r_G P3HT und ICBA unterschiedlich stark bei. In den Grenzfällen $\text{SLD}_{\text{NS}} = \text{SLD}_{\text{P3HT}}$ bzw. $\text{SLD}_{\text{NS}} = \text{SLD}_{\text{ICBA}}$ wird also nur die jeweils andere Komponente untersucht. Wird nun r_G gegen ΔSLD aufgetragen, können unterschiedliche Nanopartikelmorphologien unterschieden werden. Dies ist in Abbildung 4.1 veranschaulicht. Für eine Core-Shell-Morphologie wird für eine SLD_{NS} nahe an der SLD der hauptsächlich im Kern vorliegenden Materialkomponente ein geringerer Streumassenradius erhalten als bei einer SLD_{NS} nahe an der SLD der hauptsächlich in der Schale vorhandenen Komponente. Der Streumassenradius steigt oder sinkt linear mit

ΔSLD (Abb. 4.1a). Im Falle von homogen durchmischten Partikeln ist der Streumassenradius unabhängig von ΔSLD (Abb. 4.1b).

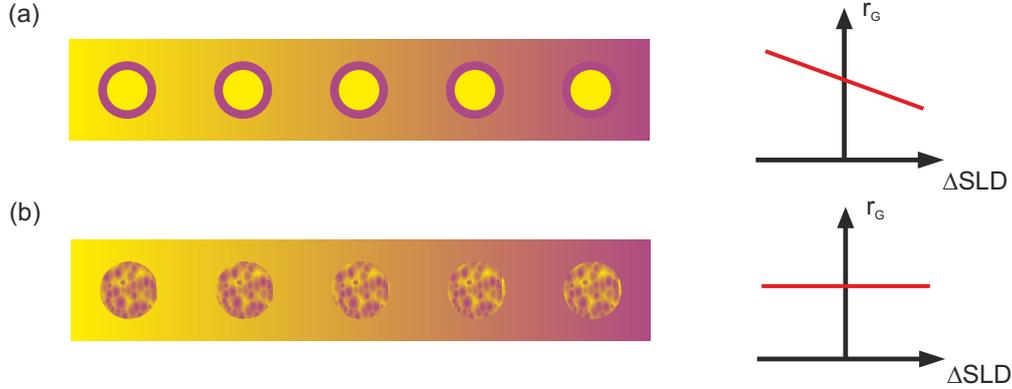


Abbildung 4.1.: Prinzip der Kontrastvariation bei SANS-Messungen: Durch Anpassung der Streulängendichte des Nichtlösungsmittels SLD_{NS} kann zwischen Nanopartikelmorphologien unterschieden werden. (a) Der Streumassenradius r_G von Core-Shell-Nanopartikeln steigt oder sinkt linear mit ΔSLD , (b) im Fall von homogen durchmischten Nanopartikeln ist r_G unabhängig von ΔSLD .

Um die zur Bestimmung des Streumassenradius' nötige Guinier-Näherung zu verstehen, muss noch intensiver die eigentliche Messgröße bei der Kleinwinkelstreuung von Neutronen und dessen Entstehung diskutiert werden. Dafür ist die Verteilung der SLDs im Raum nötig, welche sich durch eine örtlich aufgelöste SLD-Funktion ausdrücken lässt:

$$SLD(r) = \sum_{i=1}^N SLD_i(r - r_i) \quad [147]. \quad (4.8)$$

Die eigentliche Messgröße ist die sogenannte elastische Streufunktion S_{el} , welche in Abhängigkeit des Streuvektors Q die Verteilung der Streurrate $R(\theta, \phi)$ pro Raumwinkel $\Delta\Omega$ beschreibt:

$$S_{el}(Q) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{R(\theta, \phi)}{N\Phi\Delta\Omega} \quad [147]. \quad (4.9)$$

Dabei ist Φ der einfallende Neutronenstrom und N die Anzahl an Streueinheiten in der Probe. Im Falle eines radial gemittelten Signals eines 2D-Detektors, wie es auch in dieser Arbeit verwendet wird, wird S_{el} auch als Intensität $I(Q)$ bezeichnet. Dabei ist dann $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ der Betrag des Streuvektors, gestreut um den Winkel θ . Wie bei jeder Beugungsmethode ist die messbare Verteilung der Intensität im reziproken Raum nun durch Fouriertransformation des Realraums zu erhalten. Die Streufunktion ist also proportional zu der Fouriertransformation der örtlich aufgelösten SLD-Funktion:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \iiint_V SLD(r) e^{iQ \cdot r} d^3r \right|^2 \quad [147]. \quad (4.10)$$

Die Guinier-Näherung approximiert $e^{iQ \cdot r}$ mit Hilfe einer Taylorreihe $e^{iQ \cdot r} = 1 + iQ \cdot r + \frac{1}{2!} (iQ \cdot r)^2 + \dots$ um $Q = 0$ [147]. Für Partikel mit Kugelsymmetrie wird das Integral des linearen Terms 0 [147]. Da

die Taylorreihe nach dem quadratischen Term abgebrochen wird, dominiert dieser also den Abfall der Streuintensität [147]. Mit Hilfe der Definition des Streumassenradius'

$$r_G^2 = \frac{1}{V} \iiint_V r^2 d^3r \quad (\text{für Kugeln gilt } r_G = \sqrt{\frac{3}{5}}r) \quad [147] \quad (4.11)$$

gilt daher nun:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto 1 - \frac{Q^2 r_G^2}{3} \quad [147]. \quad (4.12)$$

Nach Anwendung des Logarithmus und mit Hilfe einer weiteren Taylorentwicklung um $\ln(1 - \frac{Q^2 r_G^2}{3})$ kann aus der Auftragung $\ln I(Q)$ gegen Q^2 der Streumassenradius erhalten werden ($I(Q) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega}$, siehe Ausführungen oben zum radial gemittelten Signals eines 2D-Detektors und Formel 4.9):

$$\frac{\partial \ln I(Q)}{\partial Q^2} = -\frac{r_G^2}{3} \quad [147]. \quad (4.13)$$

Die exakte Herleitung von Formel 4.13 kann der Referenz [147] auf den Seiten 119 - 121 entnommen werden. Durch Abbruch der Taylorreihen gilt die Guinier-Näherung nur für kleine Q [147]. Nur dann sind die Terme höherer Ordnung der Taylorreihen vernachlässigbar. In dieser Arbeit werden nur Werte für Q verwendet, bei denen $r_G \cdot Q < 1,3$ gilt. Für diese kann die Auftragung $\ln I(Q)$ gegen Q^2 durch eine lineare Funktion angepasst werden, sodass aus dessen Steigung r_G nach Formel 4.13 bestimmt werden kann.

Für die SANS-Messungen werden Dispersionen von P3HT:ICBA-Blend-Nanopartikeln in einer Konzentration von 10 mg/ml in MeOH hergestellt und durch Zugabe verschiedener MeOH/MeOH-*d*4-Mischungen auf 2 mg/ml verdünnt. So wird sichergestellt, dass die gleichen Nanopartikel in Nichtlösungsmitteln mit unterschiedlichen SLD_{NS} untersucht werden können. Bei der Anlage QUOKKA am OPAL [148] werden drei Instrumentkonfigurationen genutzt mit einem Abstand zwischen Quelle und Probe von 2, 8 und 20 m. Bei ersterer wird ein Abstand zwischen Probe und Detektor von 4 m und ein lateraler Detektor-Offset von 300 mm genutzt, um den maximalen Q -Wert zu vergrößern. Für die Positionen bei 8 und 20 m wird dieselbe Länge auch für den Abstand zwischen Probe und Detektor verwendet. Es werden Neutronen mit einer Wellenlänge von 5 Å für die Positionen 2 und 8 m verwendet. Bei der 20 m-Konfiguration werden Neutronen mit einer Wellenlänge von 8,1 Å in Kombination mit einer fokussierenden Optik genutzt [152]. Dadurch kann eine kontinuierliche Abdeckung von $Q = 0,001 - 0,548 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht werden. Quellen- und Probenaperturdurchmesser betragen 50 und 12,5 mm. Die verdünnten Dispersionen werden in Quarzglasküvetten mit einer Weglänge von 1 mm unter Temperaturkontrolle bei 25 °C vermessen. Die Datenverarbeitung findet mit einem Makropaket in der Software Igor Pro statt [153]; zur Bestimmung von r_G werden NCNR-Analysmakros verwendet.

4.4. UV/Vis-Spektroskopie

Zur optischen Charakterisierung von Lösungen und Dispersionen wird deren direkte Transmission von UV- und sichtbarem Licht mit Hilfe eines Zwei-Detektor-Transmissionspektrometers des Typs Cary 5000 der Firma Agilent gemessen. Durch Einsatz eines Monochromators und eines Spiegels, der mit 20 Hz seine

Position wechselt, wird Licht einer Wellenlänge auf einen Referenzstrahl und einen Messstrahl aufgeteilt. Dabei durchdringt der Referenzstrahl eine mit Lösungs- bzw. Dispersionsmittel gefüllte Quarzglasküvette, sodass deren Einflüsse minimiert werden können. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz kann durch Vergleich der direkten Transmission der Probe T_{direkt} mit der direkten Transmission des Referenzstrahls $T_0 = 1$ die Extinktion wellenlängenabhängig bestimmt werden:

$$-\ln\left(\frac{T_{\text{direkt}}}{T_0}\right) = \varepsilon^* \cdot c \cdot l \quad [144]. \quad (4.14)$$

Dabei ist c die Konzentration der Lösung und l die Weglänge des Lichts in der Küvette. Durch einfache Umformung kann Formel 4.14 in den gebräuchlichen dekadischen Logarithmus umgeformt und so die Extinktion E und der Extinktionskoeffizient ε (anstatt hier ε^* unter Verwendung des natürlichen Logarithmus) erhalten werden. Das genutzte Gerät Cary 5000 verwendet jedoch den natürlichen Logarithmus, sodass diese Variante des Lambert-Beerschen Gesetz in Formel 4.14 angegeben wird. Zur Extinktion (engl. Absorbance) zählen alle Prozesse, die zur Schwächung der direkten Transmission beitragen - neben der eigentlichen Absorption sind dies Reflektionen und durch Streuung verursachte diffuse Transmission. Da durch Verwendung des Referenzstrahls Reflektionsverluste ausgeschlossen und durch die Verwendung geringer Konzentrationen Verluste durch Streuung vernachlässigt werden können, kann in dem Fall von direkten Transmissionsmessungen an Lösungen auch von Absorption gesprochen werden.

Dies gilt jedoch nicht bei Messungen der direkten Transmission von Schichtstapeln auf Glas mit einem Zwei-Detektormodul. Hier können Reflektionen und Brechungen an den Grenzflächen verschiedener Schichten sowie Streuungen nicht vernachlässigt werden, sodass von Extinktion (engl. Absorbance) gesprochen werden muss. Daher wird, um die Absorption einer nanopartikulären Schicht zu vermessen, eine Ulbricht-Kugel (engl. Integrating Sphere) verwendet. Dabei wird gestreutes oder reflektiertes Licht durch eine Spektralbeschichtung ebenfalls auf den Detektor geleitet, sodass dieses berücksichtigt wird. So kann durch Messung der totalen Transmission ($T_{\text{tot}} = T_{\text{direkt}} + T_{\text{diffus}}$), sowie der Reflektion die Absorption nach $A = 1 - T_{\text{tot}} - R$ bestimmt werden.

4.5. Transiente Absorptionsspektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten TAS-Spektren wurden in Kooperation mit Ian Howard vom Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT), KIT aufgenommen.

Bei der Transienten Absorptionsspektroskopie (engl. Transient Absorption Spectroscopy, TAS) wird die Transmission einer Probe im Grundzustand T_{GS} sowie nach Anregung durch Laserlicht T_{ES} vermessen [154]. Dazu wird ein Anregungspuls in einer gewissen Zeit (hier $t = 1 - 100$ ps) vor dem eigentlichen Messpuls auf die Probe geleitet. Für den Anregungspuls wird Laserlicht mit der Wellenlänge von 532 nm verwendet. Der Messpuls besteht aus Weißlicht, sodass ein Transmissionspektrum des angeregten Zustands zu der bestimmten Zeit t nach Anregung aufgenommen werden kann. Durch Bildung der Differenz zum Transmissionspektrum des Grundzustands und Normierung auf dieses entsteht die in dieser Arbeit verwendete Messgröße:

$$\frac{T_{\text{ES}} - T_{\text{GS}}}{T_{\text{GS}}} = \frac{\Delta T}{T_{\text{GS}}} \quad [155]. \quad (4.15)$$

Aus der Differenz zwischen Anregungs- und Grundzustandsspektrum können Informationen über in der Probe vorhandene angeregte Zustände erhalten werden. Ist $\frac{\Delta T}{T_{GS}} > 0$, emittiert der angeregte Zustand Licht dieser Wellenlänge zusätzlich zur Transmission des Grundzustands. Man spricht von stimulierter Emission [155]. Ist $\frac{\Delta T}{T_{GS}} < 0$, absorbiert der angeregte Zustand mehr Licht dieser Wellenlänge, als es der Grundzustand tut, sodass man von photoinduzierter Absorption spricht [155]. Je nach Spezies des angeregten Zustands findet entweder ersteres oder zweiteres bei unterschiedlichen Wellenlängen statt, sodass z. B. zwischen einem Singulettzustand S_1 und einem Triplettzustand T_1 unterschieden werden kann. Durch die wiederholte Messung des Transmissionsspektrums des angeregten Zustandes zu unterschiedlichen Zeiten nach Anregung t können auch Informationen zur Lebenszeit der angeregten Spezies erhalten werden [154].

Die Messungen werden mit einem Spektrometer ausgeführt, welches auf einem Titan-Saphier-Verstärker (Typ Coherent Libra, Wiederholungsrate 1 kHz) beruht. Dieser pumpt zwei Optisch parametrische Verstärker (engl. Optical Parametric Amplifier, OPA) des Typs OPerA Solo der Firma Coherent, wovon einer auf 1300 nm eingestellt und durch ein Saphirfenster ein Weißlicht-Messpuls erzeugt wird. Der andere Optisch parametrische Verstärker erzeugt bei einer Wiederholungsrate von 500 Hz und einer Wellenlänge von 532 nm den Anregungspuls. Beide Laserpulse werden durch einen Diodenarray-Detektor ausgelesen. Zur Normierung des zeitlichen Abfalls der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen wurde der Mittelwert von $\frac{\Delta T}{T_{GS}}$ zwischen 725 nm und 775 nm für jede Zeit t nach Anregung durch $\frac{\Delta T}{T_{GS}}$ von 200 ps geteilt. Um daraus die Abklingkonstanten τ zu bestimmen, wurden die Datenpunkte ab dem Zeitpunkt, an welchem die sie zu sinken beginnen, an eine Funktion mit zwei Exponentialtermen angepasst. τ ist nun definiert als die Zeit, welche das Signal braucht um auf $\frac{1}{e}$ des gesamten Abfalls zu sinken. Alle dafür nötigen Signalintensitäten wurden den Fits entnommen.

4.6. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) gehört zu den Rastersondenmikroskopiearten, die eine Oberfläche abrastern und dabei eine bestimmte Größe messen, aus der sich Oberflächeninformationen gewinnen lassen. Im Gegensatz zur kurz zuvor entwickelten Rastertunnelmikroskopie [156], die einen Tunnelstrom zwischen einer Spitze und einer leitfähigen Probe misst, nutzt die 1986 entwickelte Rasterkraftmikroskopie [157] atomare Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, sodass diese nicht mehr leitfähig sein muss. Im Laufe der Jahre wurde eine Vielzahl an Erweiterungen der Rasterkraftmikroskopie entwickelt, mit denen neben der reinen Topographie weitere ortsaufgelöste Informationen über die Probe erhalten werden können: So kann durch den Einsatz von leitfähigen Spitzen der Strom zwischen Spitze und Probe beim Anlegen einer Spannung (engl. conductive Atomic Force Microscopy, cAFM) oder bei Beleuchtung gemessen werden, sodass die Topographie mit ortsaufgelösten Informationen über die Leitfähigkeit oder der Photostrom korreliert werden kann [158, 159]. Nonnenmacher führte 1991 die ortsaufgelöste Kontaktpotentialmessung (engl. Contact Potential Difference, CPD) mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (engl. Kelvin Probe Force Microscopy) ein [160], die auch in dieser Arbeit Anwendung fand.

Der schematische Aufbau eines AFMs ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die eigentliche Spitze, mit der die Probe nach Annäherung abgerastert wird, ist an einer Blattfeder (engl. Cantilever) angebracht. Der Radius der Spitze liegt typischerweise im Bereich von 2 bis 40 nm und trägt maßgeblich zur maximal möglichen Auflösung einer AFM-Aufnahme bei. Auf die Rückseite des Cantilevers ist ein Laserstrahl gerichtet, dessen Reflektion auf eine Vier-Quadrantenphotodiode trifft. Durch Wechselwirkung mit der Probe ändert sich die Auslenkung des Cantilevers und damit das Signal an der Photodiode. Durch eine Regelschleife kann nun die

Höhe des Cantilevers mit Hilfe eines Piezoaktors angepasst werden, sodass wieder das ursprüngliche Signal an der Photodiode erhalten werden kann. Die exakte Regelgröße hängt dabei vom gewählten Messmodus ab. Durch die Auslenkung des Piezoaktors kann eine Höheninformation und damit die Topographie der Probenoberfläche nachgebildet werden. Dabei ist erstens zu beachten, dass es sich streng genommen um die Fläche gleicher Spitzen-Proben-Wechselwirkung handelt. Unter der Annahme, dass diese jedoch für die gesamte Probe ähnlich ist, kann das gemessene Höhenprofil als Oberfläche der Probe angesehen werden. Zweitens ist die meist kegelförmige Geometrie der Spitze zu beachten, die insbesondere eine Abbildung steiler Flanken schwierig macht.

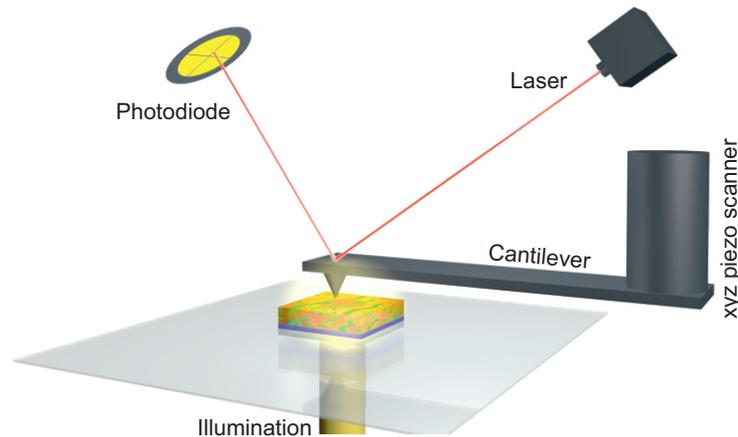


Abbildung 4.2.: Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops, Abbildung entnommen aus Ref. [161]. Ein Laser wird über die Rückseite des Cantilevers auf eine Vier-Quadrantenphotodiode reflektiert. Diese detektiert durch Wechselwirkung mit der Probe auftretende Verbiegungen des Cantilevers, sodass durch den Piezoaktor die Höhe des Cantilevers nachgeregelt werden kann.

In dieser Arbeit wurde ein AFM des Typs Dimension Icon von Bruker genutzt. Dieses ist in eine Handschuhbox integriert, sodass empfindliche organische Proben vor Luftsauerstoff und -feuchtigkeit geschützt sind. Es befindet sich zur Reduktion von Vibrationen auf einer aktiven Schwingungsdämpfung (Typ Herzan TS-140). Zur Topographiemessung steht neben den üblichen Kontakt- und Tapping-Modi auch Peak-Force-Tapping zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde zur Topographiemessung ausschließlich der Tapping-Modus verwendet, bei dem der Cantilever mit einer Frequenz ω_0 knapp unterhalb seiner Resonanzfrequenz (typischerweise 75 - 400 kHz) mechanisch angeregt wird. Unter der Ausführung dieser Schwingung wird die Probe nun auf einer Höhe abgerastert, bei der die Spitze die Probe gerade nicht oder nur sehr sanft berührt. Daher eignet sich der Tapping-Modus im Gegensatz zum Kontakt-Modus als ein sehr kontaktarmer Modus besonders um weiche, organische Schichten zu untersuchen. Ändert sich nun die Topographie der Probe, sodass der Cantilever z. B. der Probe näher kommt, so ändert sich auch die Resonanzfrequenz des Systems. Da der Cantilever aber weiterhin mit der Frequenz ω_0 angeregt wird, ändert sich nach dem Modell des harmonischen Oszillators die Amplitude seiner Schwingung. Diese Amplitudenänderung kann mit der Vier-Quadrantenphotodiode detektiert werden und stellt im Tappingmodus die Regelgröße für den Piezoaktor dar.

Topographiemessungen im Tapping-Modus werden in dieser Arbeit zur Bestimmung von Schichtdicken und Rauheiten nanopartikulärer Schichten verwendet. Ersteres wird durch die Aufnahme eines ca. $4 \cdot 20 \mu\text{m}^2$ -großen AFM-Bildes an der Kante eines mechanisch hinzugefügten Kratzers realisiert (schnelle Scanrichtung senkrecht zum Kratzer). Dabei war insbesondere für die Applikation von Nanopartikeldispersionen geringer Konzentration von Interesse, ob es sich um eine geschlossene Schicht handelt, die auch in

ein optoelektronisches Bauteil integriert werden kann. Je nach Konzentration und Aggregationszustand der Dispersion und sich daraus ergebender Rauheit der nanopartikulären Schicht können bei der Schichtapplikation leicht Löcher und Lücken in der Größenordnung einiger 10 bis einigen 100 nm entstehen. Um auch kleinste Fehlstellen abbilden zu können, ist die Geometrie der Spitze entscheidend. Deswegen wurde eine Spitze mit hohem Aspektverhältnis (engl. High Aspect Ratio, Typ TESP-HAR) verwendet. Diese wird auch zur Bestimmung der Rauheit nanopartikulärer Schichten eingesetzt, um Zwischenräume von Nanopartikeln bestmöglich abbilden zu können. Als Rauheitsmaß wird in dieser Arbeit die quadratische Rauheit R_q (entspricht engl. Root Mean Square Roughness) von $2 \cdot 2$ oder $3 \cdot 3 \mu\text{m}^2$ -großen AFM-Bildern angegeben, die sich nach folgender Formel berechnet:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_0 - z_i)^2} \quad [162]. \quad (4.16)$$

Neben der Topographie nanopartikulärer Proben wird auch deren Kontaktpotential orts aufgelöst gemessen. Dazu werden leitfähige Spitzen mit Pt/Ir-Beschichtung verwendet (Typ FMV-PT). Das dieser Messung zu Grunde liegende Messprinzip ist in Abbildung 4.3 veranschaulicht. Abbildung 4.3a zeigt den Zustand ohne elektrischen Kontakt zwischen Spitze und Probe. Spitze und Probe zeichnen sich durch ihre jeweilige Austrittsarbeit Φ aus, es gibt keine Differenz im elektrostatischen Potential φ . Durch einen elektrischen Kontakt zwischen Spitze und Probe gleichen sich nun deren Fermi-niveaus an (Abb. 4.3b). Dadurch bilden Spitze und Probe die verschiedenen Seiten eines geladenen Kondensators und ein Kontaktpotential bildet sich aus. Bei einer KPFM-Messung wird zusätzlich eine Gleichspannung zwischen Spitze und Probe angelegt, die die Ausbildung des Kondensators verhindert (Abb. 4.3c). Diese Spannung V_{CPD} entspricht gerade der Kontaktpotentialdifferenz (engl. Contact Potential Difference, CPD) und damit der Differenz $e \cdot V_{\text{CPD}}$ der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe.

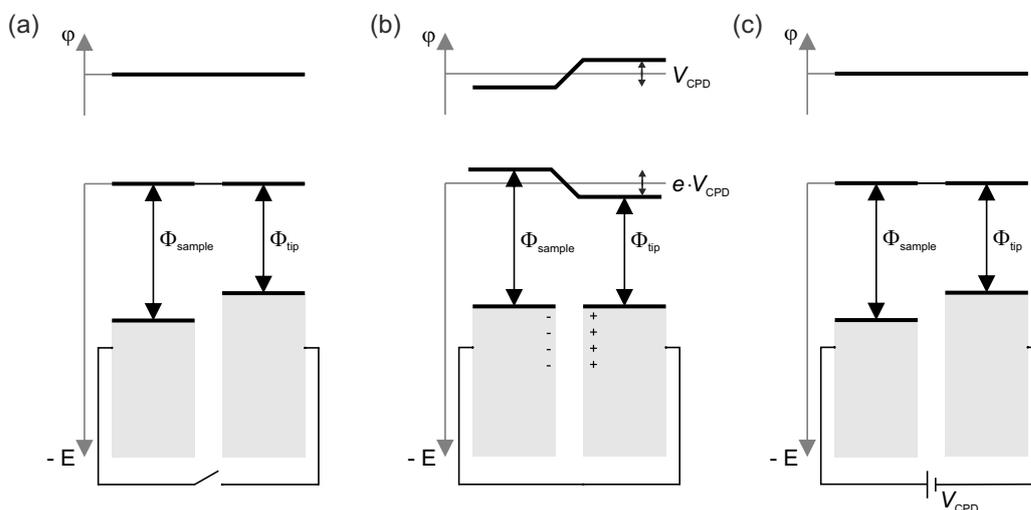


Abbildung 4.3.: Prinzipskizze einer KPFM-Messung, angelehnt an eine Grafik aus [163]: (a) zeigt Spitze und Probe ohne elektrischen Kontakt. (b) Durch Schließen des elektrischen Kontakts fließen Elektronen vom Material mit niedrigerer Austrittsarbeit zum Material mit höherer Austrittsarbeit, sodass sich eine Potentialdifferenz aufbaut. (c) Durch Anlegen einer Gleichspannung V_{CPD} wird diese wieder abgebaut.

Zur Bestimmung des Kontaktpotentials muss also die fehlende Ausbildung des Kondensators detektiert werden. Dies kann mit Hilfe eines AFMs auf unterschiedliche Weise geschehen. Im Falle des hier verwendeten FM-KPFM-Modus (engl. Frequency Modulation Kelvin Probe Force Microscopy) wird im Tapping-Modus zusätzlich zur mechanischen Anregung des Cantilevers unterhalb der Eigenfrequenz bei ω_0 eine elektrische Wechselspannung mit einer Frequenz von 2 kHz zwischen Spitze und Probe angelegt. Dadurch entsteht eine zusätzliche Schwingungsamplitude bei $\omega_0 \pm 2\text{kHz}$. Diese wird durch die angelegte Gleichspannung wieder minimiert, sodass V_{CPD} bestimmt werden kann. Dies geschieht bei FM-KPFM während der Topographiemessung durch Tapping, sodass beide Messgrößen (Topographie und Kontaktpotentialdifferenz) aus nur einer Messlinie erhalten werden können (engl. single pass). Laut Hersteller sind in diesem Modus örtliche Auflösungen von 10 nm und elektrische Auflösungen von 20 mV erreichbar [163]. Für die Messungen wird eine leitfähige Spitze mit einer Pt/Ir-Beschichtung verwendet (Typ: FMV-PT). Zur Probenkontaktierung werden die nanopartikulären Schichten auf ITO-beschichtetem Glas appliziert. Durch mechanisches Kratzen wird diese Schicht an einer Stelle wieder entfernt und die Probe dort mit Hilfe von Silberleitlack kontaktiert.

4.7. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten XPS-Sputtertiefenprofile wurden in Kooperation Michael Bruns vom Institut für Angewandte Materialien (IAM), KIT aufgenommen.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) basiert auf dem äußeren Photoelektrischen Effekt, bei dem durch Bestrahlung mit Licht Elektronen aus einem Material herausgelöst werden. Die Energie der Röntgenstrahlung wird dabei aufgewendet für die Bindungsenergie des Elektrons E_{B} (per Konvention entspricht diese der Differenz aus dem Fermi-Level E_{F} und dem Energieniveau, aus welchem das Elektron herausgelöst wird) und die Austrittsarbeit Φ ($\Phi = E_{\text{vak}} - E_{\text{F}}$, durch elektrische Kontaktierung mit dem Spektrometer findet ein Angleichen der Fermi-niveaus statt, sodass Φ der bekannten Austrittsarbeit des Spektrometers entspricht). Die überschüssige Energie geht in die kinetische Energie des Elektrons E_{kin} über, sodass durch deren Bestimmung E_{B} gemäß

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi \quad (4.17)$$

erhalten werden kann [164]. Die Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen geschieht meist mit Hilfe eines Halbkugelanalysators, dessen zwei Halbkugeln auf unterschiedlichem Potential liegen, sodass nur Elektronen bestimmter Energie diesen bis zum Detektor passieren können. Durch die hohe Energie der verwendeten Röntgenstrahlung können Elektronen aus kernnahen Orbitalen (1s, 2s, 2p, etc.) herausgelöst werden. Nach Koopman's Theorem ist die Bindungsenergie gleich der negativen Orbitalenergie [33]. Diese ist abhängig von der Kernladungszahl, sodass die Bindungsenergie elementabhängig ist [164]. Weiterhin, wenn auch in geringerem Maße, ist E_{B} abhängig von der chemischen Umgebung des Atoms (chemische Verschiebung), sodass z. B. auf dessen Oxidationszustand zurück geschlossen werden kann. Da elektromagnetische Strahlung nicht weit in die meisten untersuchten Materialien eindringen kann, ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive Methode, mit der Oberflächen chemisch auf ihre Elementzusammensetzung untersucht werden können. In dieser Arbeit wird dies kombiniert mit dem Abtrag von Material mit Hilfe eines Sputterprozesses, sodass XPS-Sputtertiefenprofile aufgenommen werden können.

Die XPS-Sputtertiefenprofile dieser Arbeit werden am IAM mit einem Gerät des Typs K-Alpha+ der Firma Thermo Fisher Scientific ausgeführt. Zur Anregung der Photoelektronen wird fokussierte (30 - 400 μm Durchmesser des angeregten Bereichs), monochromatische Röntgenstrahlung einer Al-K α -Quelle verwendet. Alle Spektren werden referenziert zum C1s-Peak von Kohlenwasserstoffverbindungen bei 285,0 eV, der wiederum durch die bekannten Photoelektronenpeaks von Cu, Ag und Au kontrolliert wird. Durch Ar⁺-Sputtern (2 · 4 mm², 3 keV, 30° Einfallswinkel) wird Oberfläche abgetragen, sodass durch erneute Messung eines XPS-Spektrums auch die chemische Zusammensetzung in gewissen Tiefen der Probe gemessen werden kann. Dadurch können XPS-Sputtertiefenprofile aufgenommen werden, die Aussagen zur vertikalen Verteilung einzelner Elemente in der Probe ermöglichen. In dieser Arbeit wird die Intensität des Schwefel S2p-Peaks von C-S-Gruppen bei 163,5 eV zur vertikalen Detektion von P3HT innerhalb verschiedener nanopartikulärer Schichten genutzt.

4.8. MIS-CELIV zur Bestimmung von Ladungsträgermobilitäten

Die MIS-CELIV-Setup wurde von Michael Jenne während seiner Masterarbeit „Bestimmung der Ladungsträgermobilität von Aluminium-Chinolin-Komplexen und Polymer:Fulleren-Gemischen“ unter Betreuung von Christian Sprau, LTI, KIT aufgebaut und so die Messmethode am LTI, KIT etabliert. In diesem Zusammenhang entstanden die MIS-CELIV-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Proben dieser Arbeit.

Ladungsträgerextraktion durch eine lineare Spannungsrampe (engl. Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage, CELIV) ist eine Methode, welche zur Mobilitätsbestimmung von Ladungsträgern in Polymer:Fulleren-Gemischen herangezogen werden kann. Im Falle von MIS-CELIV (engl. Metal-Insulator-Semiconductor, MIS) wird dabei eine Metall-Isolator-Halbleiter-Architektur verwendet. Anhand der auf der MIS-Struktur aufbauenden Elektrode mit Ladungsträgeranpassungsschicht kann entsprechend zwischen Ladungsträgern unterschieden werden und so gezielt die Mobilität einer bestimmten Ladungsträgersorte bestimmt werden. Durch Anlegen einer Offset-Spannung werden zunächst Ladungsträger in die Halbleiterschicht injiziert, welche durch die folgende Spannungsrampe in einer gewissen Zeit wieder an der selektiven Elektrode extrahiert werden. Mit Hilfe der Dicke der aktiven Schicht h , der Spannungsrampe $\frac{dV}{dt}$, der Transitzeit der Ladungsträger in der Halbleiterschicht t_{tr} sowie der Verschiebungs- j_0 (kapazitiver Anteil) und Sättigungsstromdichte j_{∞} (Sättigung des Stroms der extrahierbaren Ladungsträger bei hohen Offsetspannungen) kann die Mobilität der Ladungsträger μ erhalten werden. Die Sättigung kann dabei als Verschiebungsstromdichte der Kapazität der Isolatorschicht verstanden werden, welche den Stromfluss durch die MIS-Architektur limitiert.

$$\mu = \frac{2h^2}{\frac{dV}{dt} t_{tr}^2} \left(1 + \frac{j_0}{j_{\infty} - j_0} \right) \quad [165] \quad (4.18)$$

Die Herleitung der Gleichung 4.18 kann in der Masterarbeit von Michael Jenne nachgeschlagen werden [166]. Die MIS-Struktur der in dieser Arbeit gezeigten MIS-CELIV-Messungen bestand aus einer ITO-Elektrode, einer 50 nm dicken MgF₂-Schicht sowie einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht. Zur Bestimmung der Lochmobilität in diesen nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten wurde darauf eine MoO₃/Ag-Gegenelektrode durch thermische Verdampfung aufgebracht.

4.9. Messung einer Spannungs-Strom-Kennlinie

Zur Messung einer Spannungs-Strom-Kennlinie einer Organischen Solarzelle unter Beleuchtung wird ein Solarsimulator (Oriel 300W von Newport) mit einer Xenon-Lampe verwendet, dessen Bestrahlungsstärke mit Hilfe eines Spektrometers oder einer kalibrierten Silizium-Referenzsolarzelle (KG5 Filter, Newport) auf 1000 W/m^2 eingestellt wird. Dessen Spektrum ist im Vergleich mit dem schon in Kapitel 2.2.3 diskutierten Normspektrum ASTM G173-03 AM 1.5 global [91] in Abbildung 4.4 gezeigt. Die Xenon-Lampe kann das Sonnenspektrum bis zu einer Wellenlänge von ca. 700 nm gut nachbilden. Bei größeren Wellenlängen treten Peaks auf, die Überlagerungen von Xenon-Linien entsprechen [167]. Da die Spektren im Absorptionsbereich der hier verwendeten Materialien gut übereinstimmen, wird auf die Berechnung von Mismatch-Faktoren verzichtet.

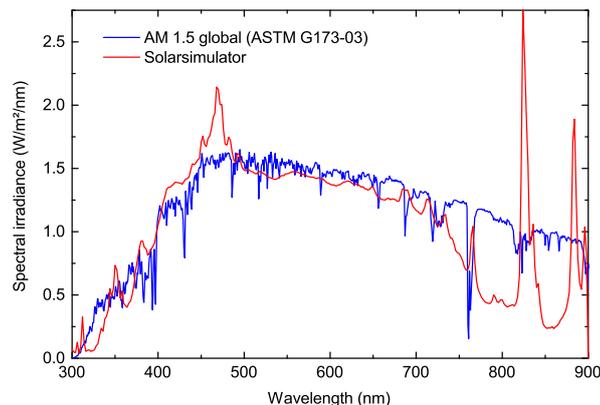


Abbildung 4.4.: Vergleich des Normspektrums ASTM G173-03 AM 1.5 global [91] mit dem Spektrum der Xenon-Lampe des verwendeten Solarsimulators.

Die Messung der Kennlinie erfolgt mit Hilfe einer Quellen- und Mess-Einheit (engl. Source-Measurement-Unit, SMU) des Typs 238 der Firma Keithley. Die Kontaktierung der Elektroden wird mit vergoldeten Federkontaktstiften in einem entsprechend der in Kapitel 3.3 beschriebenen Solarzellegeometrie gestalteten Probenhalter sichergestellt. Die SMU legt nun verschiedene Spannungen eines Spannungsbereichs (typischerweise in Abständen von 0,02 oder 0,05 V) an die Elektroden einer Solarzellen an und misst den zugehörigen Strom. Der Strom wird üblicherweise auf die Größe der aktiven Fläche der Solarzelle normiert. Geschieht dies unter der oben beschriebenen Beleuchtung kann eine Spannungs-Strom-Kennlinie erhalten werden, aus der die Solarzellenkenngrößen j_{SC} , V_{OC} , FF und damit auch der Wirkungsgrad extrahiert werden können. Für intensitätsabhängige Messungen werden ND-Filter (engl. Neutral Density) zur Intensitätsabschwächung eingesetzt. Die Messung der Dunkelkennlinie erfolgt durch Abschattung des Solarsimulators. Aus dem Vergleich von Hell- und Dunkelkennlinie können Informationen zu Leckströmen und möglichen Verlustmechanismen erhalten werden.

In dieser Arbeit werden die unter Beleuchtung gemessenen Kennlinien mit durchgezogenen Linien und die Dunkelkennlinien mit gestrichelten Linien dargestellt. Als Fehler der aus den Hellkennlinien erhaltenen Solarzellenkenngrößen ist ohne Berücksichtigung weiterer Messungenauigkeiten deren Standardabweichung gegeben.

5. Stabilisierte Organische Nanopartikel aus Miniemulsionen

Nach der Entwicklung der Miniemulsionsmethode von Landfester [7] hat sich diese Methode wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben zur etablierten Herstellungstechnik Organischer Nanopartikel entwickelt, insbesondere wenn diese auch in Organische Solarzellen integriert werden sollen [8, 102, 111, 113–117]. Wie am Beispiel P3HT:ICBA gezeigt, reichen jedoch die Wirkungsgrade Nanopartikulärer Organischer Solarzellen noch nicht an ihre lösungsprozessierten Pendanten heran [129–132]. Zunächst wird daher diese Methode in diesem Kapitel der Arbeit aufgegriffen. Dabei wird insbesondere auf den möglichen Einfluss des Stabilisators auf die Wirkungsgrade nanopartikulärer Solarzellen eingegangen, welcher in der Literatur nur sehr wenig diskutiert wird. In diesem Zusammenhang werden in Kapitel 5.1 die Eigenschaften wässriger P3HT:ICBA-Dispersionen beschrieben, sowie mögliche Quantifizierungsmethoden des SDS-Gehalts in Abhängigkeit des Dialysierverfahrens evaluiert. Nach den Filmbildungseigenschaften in Kapitel 5.2 werden in Kapitel 5.3 die Auswirkungen des SDS-Gehalts und der Schichtdicke auf die Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen untersucht. In Kapitel 5.4 folgt die Übertragung des Prozesses auf andere Materialien, die bisher noch nicht in der Literatur untersucht wurden.

Teile dieses Kapitels sind während der Betreuung der Bachelorarbeit „Aus Miniemulsion hergestellte P3HT:ICBA-Nanopartikel zur Integration in organische Solarzellen“ von Philipp Bukowski und der Masterarbeit „Stabilisationskonzepte für Organische Nanopartikel“ (Arbeitstitel) von Marc-Michael Barf entstanden.

5.1. Wässrige Dispersionen stabilisierter P3HT:ICBA-Nanopartikel

Wässrige Dispersionen von P3HT:ICBA-Nanopartikeln können aus einer Miniemulsion von P3HT:ICBA-Lösung in wässriger SDS-Lösung durch Verdampfung des Lösungsmittels hergestellt werden (für die genaue Beschreibung des Miniemulsionsprozesses siehe Kap. 3.1). Wie schon von Landfester et al. beschrieben [7], hängt dabei die Größe der Nanopartikel von der verwendeten Konzentration von SDS in der wässrigen Phase sowie der Konzentration der verwendeten Organischen Halbleiter in CHCl_3 ab. Erstere bestimmt die maximale Größe der zu stabilisierenden Grenzfläche zwischen Wasser und CHCl_3 und damit die minimale Tröpfchengröße der CHCl_3 -Lösung. Wird dann CHCl_3 verdampft, entscheidet die Konzentration des Organischen Halbleiters in CHCl_3 bei gegebener Tröpfchengröße über die Größe der Nanopartikel. Ob die minimale Tröpfchengröße erreicht wird, hängt jedoch auch von den Beschallungsparametern des Ultraschallstabes ab. Dies ist beispielhaft für die Beschallungsdauer in Abbildung 5.1 anhand von DLS-Messungen zweier P3HT:ICBA-Dispersionen gezeigt. In beiden Fällen wurde eine Gesamtkonzentration von P3HT und ICBA in CHCl_3 von 20 mg/ml und eine SDS-Konzentration in der wässrigen Phase von 10 mg/ml verwendet. Nach 4 min Beschallung auf Stufe 2 und einem Betriebszyklus von 50 % ist offensichtlich noch nicht die mit der vorgegebenen SDS-Konzentration mögliche minimale Tröpfchengröße der CHCl_3 -Lösung erreicht, sodass nach 8 min deutlich kleinere Partikel erhalten werden können.

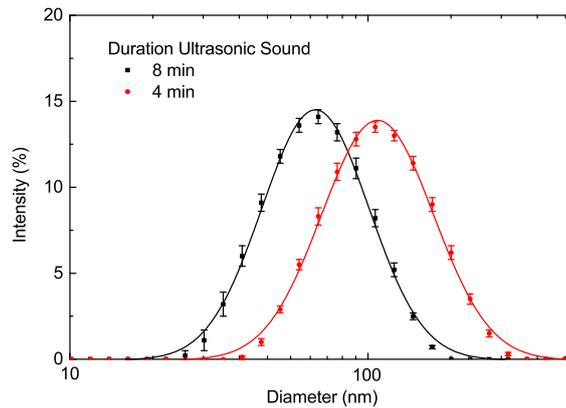


Abbildung 5.1.: DLS-Messungen (Datenpunkte mit Fehlern) von zwei nach der Miniemulsionsmethode hergestellten P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen [PMVZ 20150707DLS]. Die Beschallungsdauer beträgt 4 min (rot) bzw. 8 min (schwarz). Die durchgezogenen Linien sind logarithmische Normalverteilungen, die an die Datenpunkte angepasst wurden.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, können die in Abbildung 5.1 gezeigten intensitätsgewichteten Größenverteilungen durch logarithmische Normalverteilungen angenähert werden. Ein solcher Fit ist in Abbildung 5.1 jeweils als durchgezogene Linie dargestellt. Neben dem z-gemittelten Durchmesser d_z , welchen das Messgerät wie in Kapitel 4.1 beschrieben direkt aus der intensitätsgewichteten Diffusionskonstante erhält, kann durch den Fit an die Intensitätsverteilung die Nanopartikelgröße sowie die Breite der Größenverteilung anhand weiterer Parameter beschrieben werden. Diese sind in Tabelle 5.1 für die beiden in Abbildung 5.1 gezeigten Dispersionen aufgeführt.

Beschallungsdauer	4 min	8 min
d_z (nm)	$99,8 \pm 0,8$	61 ± 2
PdI	$0,14 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
d_{Peak} (nm)	107,7	66,6
$E(\ln d) = \mu_y$	4,87	4,37
$\sqrt{\text{Var}(\ln d)} = \sigma_y$	0,43	0,41
$E(d)$ (nm)	142,5	86,2
$\sqrt{\text{Var}(d)}$ (nm)	64,6	37,3

Tabelle 5.1.: Parameter zur Beschreibung der Nanopartikelgröße und deren Verteilung anhand von DLS-Messdaten [PMVZ 20150707DLS] in Abhängigkeit der Beschallungsdauer beim Miniemulsionsprozess: Dabei werden d_z und PdI vom Messgerät ausgegeben, die anderen Parameter über den Fit einer logarithmischen Normalverteilung an die Messdaten bestimmt. Für eine detailliertere Beschreibung der Berechnung siehe Kapitel 4.1.

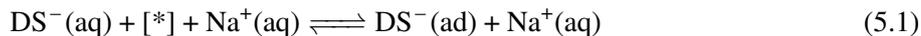
Es fällt auf, dass der z-gemittelte Durchmesser d_z jeweils sehr ähnlich zur Peakposition des Fits d_{Peak} ist. Der Erwartungswert $E(d)$ ist aufgrund der logarithmischen Auftragung bei logarithmischen Normalverteilungen zu größeren Werten verschoben (je nach Breite und Position der Verteilung in unterschiedlichem Ausmaß). Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, gibt das Messgerät als Maß für die Breite der Verteilung einen Polydispersitätsindex (PdI) an. Dieser ist für beide Dispersionen innerhalb der Fehlergrenzen gleich, was zu der ähnlichen Breite in der logarithmischen Auftragung von Abbildung 5.1 passt. Ähnlich sind

dementsprechend auch die Standardabweichungen von $\ln d$ der Fits (σ_y). Die Standardabweichung von d der Fits ($\sqrt{\text{Var}(d)}$) unterscheidet sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Position der Verteilungen. Auch wenn beide Verteilungen bei logarithmischer Auftragung eine gleiche Breite aufweisen, folgt aus dem geringeren Wert für d_{Peak} für die Dispersion mit einer Beschallungsdauer von 4 min auch ein geringerer Wert für $\sqrt{\text{Var}(d)}$.

Der Vergleich mit P3HT:ICBA-Nanopartikeln in der Literatur zeigt, dass durch Erhöhung der Beschallungsleistung (Branson Sonifier S-450A mit 400 W anstatt den hier verwendeten S-250A mit 200 W; Stufe 6 anstatt Stufe 2) und Verwendung eines kleineren Gesamtvolumens die Partikelgröße sogar noch auf $33,8 \pm 2,9$ nm reduziert werden kann [8]. Die SDS-Konzentration sowie das Verhältnis zwischen Wasser und CHCl_3 -Lösung sind in beiden Fällen identisch, die P3HT:ICBA-Konzentration in CHCl_3 beträgt bei Ulum et al. jedoch 53,6 mg/ml [8]. Da bei den in dieser Arbeit verwendeten Volumina in Kombination mit höheren Beschallungsstufen die Dispersion zu stark zu schäumen begann, wird in dieser Arbeit zur Herstellung der Miniemulsionen die Stufe 2 mit einem Betriebszyklus von 50 % für eine Beschallungsdauer von 8 min verwendet.

Mit den verwendeten Konzentrationen von 20 mg/ml für P3HT:ICBA in CHCl_3 und 10 mg/ml für SDS in H_2O und dem eingesetzten Volumenverhältnis CHCl_3 -Lösung zu wässriger Phase von 1:5 wird deutlich, dass in der Dispersion die 2,5-fache Menge an SDS im Vergleich zu P3HT:ICBA vorliegt. Zur Integration dieser Nanopartikel in Organische Solarzellen ist also eine Dialyse unabdingbar. In der Literatur wird dies häufig durch den Einsatz von Ultrazentrifugenfiltriereinheiten realisiert, so auch bei Ulum et al. für P3HT:ICBA-Nanopartikel [8]. Dabei wird das Filtrat verworfen und die Dispersion mit deionisiertem Wasser wieder aufgefüllt. Dieser Prozess wird bei Ulum et al. so oft wiederholt bis das Filtrat eine Oberflächenspannung von 38 ± 2 mN/m aufweist [8]. Eine solche Oberflächenspannung weisen jedoch SDS-Lösungen mit Konzentrationen größer 2,5 mg/ml auf [PMVZ 20150818KW], sodass die SDS-Konzentration in der finalen Dispersion unklar bleibt. Diese SDS-Konzentration entspricht der kritischen Mizellenbildungskonzentration [168], bei der auch die Oberfläche der Lösung komplett mit SDS besetzt ist, sodass eine weitere Zugabe von SDS zu keiner weiteren Reduktion der Oberflächenspannung führt. In dieser Arbeit wird die Dialyse durch Verwendung eines klassischen Dialyseschlauches unter Einstellung eines Gleichgewichts der SDS-Konzentrationen in der Dispersion mit jener im umgebenden Wasserbad realisiert. Zur Evaluierung der Güte der Dialyse (Variation anhand der Dialysedauer und Anzahl des Wassertausches möglich) wurde die Oberflächenenergie der Dispersion durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Dabei fällt auf, dass eine erfolgreiche Dialyse die Oberflächenenergie der Dispersion von 38 mJ/m² auf 67 mJ/m² erheblich steigert [PMVZ 20151016KW + PMVZ 20151110KW], was der Reduktion des SDS-Gehalts zugeschrieben werden kann. Die Oberflächenenergie puren Wassers wurde jedoch nicht erreicht. Dabei ist zu beachten, dass durch Adsorption von SDS an der Nanopartikeloberfläche der P3HT:ICBA-Gehalt der Dispersionen dessen Oberflächenenergie ebenfalls beeinflusst. Dadurch steht weniger SDS für die Besetzung der Grenzfläche Wasser-Luft zur Verfügung, sodass die Oberflächenenergie bei gleichem SDS-Gehalt für P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen nicht derart stark herabgesetzt wird wie für einfache SDS-Lösungen. Durch den Vergleich mit der Oberflächenenergie von SDS-Lösungen bekannter Konzentrationen kann also kein absoluter SDS-Gehalt der Dispersion bestimmt werden.

Neben der Bestimmung der Oberflächenenergien von Nanopartikeldispersionen wurden zur Quantifizierung des SDS-Gehalts auch Messungen des Zeta-Potentials durchgeführt. Vor Ausführung der Dialyse wurde ein Potential von $\zeta = -65 \pm 2$ mV gemessen, nach der Dialyse ein Potential von $\zeta = -40 \pm 2$ mV [PMVZ 20160311Zeta]. Diese Reduktion ist wiederum durch eine Reduktion des SDS-Gehalts durch die Dialyse zu erklären. Das Zeta-Potential ist abhängig von der Beladung des Nanopartikels mit Dodecylsulfat-Anionen (DS^-). Auf der Partikeloberfläche adsorbierte Dodecylsulfat-Anionen DS^- (ad) stehen im Gleichgewicht mit in der wässrigen Phase gelösten Molekülen DS^- (aq) und freien Adsorptionsstellen [*]:



Deswegen steht das gemessene Zeta-Potential von Nanopartikeln in Korrelation mit dem in der Dispersion vorhanden SDS-Gehalt. Zu beachten ist jedoch, dass zur Messung des Zeta-Potentials eine Verdünnung der Dispersion auf eine P3HT:ICBA-Konzentration von 0,01 mg/ml durchgeführt werden musste. Dadurch sinkt die SDS-Konzentration in der Probe entsprechend, sodass sich ein neues Gleichgewicht einstellt und die Beladung der Nanopartikeloberfläche mit Dodecylsulfat-Anionen entsprechend des verschobenen Gleichgewichts verändert sein kann. Des Weiteren ist zu beachten, dass auch Nanopartikel ohne Stabilisatoren durch Wechselwirkung mit dem Nichtlösungsmittel Oberflächenladungen aufbauen können. Deren Anteil am aufgebauten Zeta-Potential vom Einfluss adsorbierter Dodecylsulfat-Anionen zu trennen, ist nicht trivial, sodass auch mit der Messung des Zeta-Potentials keine einfache Bestimmung des absoluten SDS-Gehalts per Miniemulsion hergestellter Nanopartikeldispersionen möglich ist.

Um den SDS-Gehalt nach dem in dieser Arbeit entwickelten Dialyseprozesses dennoch abschätzen zu können, wurden Solarzellenparameter einer sehr stark dialysierten Dispersion (Annahme SDS = 0 mg/ml), der nachträglich SDS hinzugefügt wurde, mit jenen einer Dispersion, welche diesen optimierten Dialyseprozess durchlaufen hat, verglichen. So konnte der SDS-Gehalt nach der in dieser Arbeit durchgeführten Dialyse auf ca. 6 % relativ zum P3HT:ICBA-Gehalt abgeschätzt werden [PMVZ 20150813SolSim]. Durch diesen noch vorhandenen SDS-Gehalt, findet eine elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel statt. Aufgrund der guten Wechselwirkung der unpolaren Dodecylketten mit der unpolaren P3HT:ICBA-Nanopartikeloberfläche, adsorbieren die DS^{-} -Moleküle auf der Nanopartikeloberfläche und bilden eine umgebende Schale. Durch die negative Ladung der Sulfatgruppen laden diese die Nanopartikeloberfläche negativ auf, sodass es zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den Nanopartikeln kommt. Durch diesen Stabilisierungsmechanismus können P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen per Miniemulsionsmethode in hohen Konzentrationen hergestellt werden.

Sonstige Eigenschaften per Miniemulsion hergestellter P3HT:ICBA-Dispersionen wurden schon in der Literatur beschrieben. Das UV/Vis-Spektrum abgeschiedener P3HT:ICBA-Nanopartikel weist Schultern im Wellenlängenbereich von 500 - 600 nm auf [8], ein typisches Merkmal semikristalliner P3HT-Domänen [169]. Wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben, besitzen P3HT:ICBA-Nanopartikel, die per Miniemulsion hergestellt wurden, eine Core-Shell-Morphologie mit einer P3HT-reichen Schale und einem ICBA-reichen Kern [8, 9].

5.2. Schichtbildung stabilisierter P3HT:ICBA-Nanopartikel

Die Oberflächenspannung einer per Miniemulsion hergestellten P3HT:ICBA-Dispersion hängt, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, kritisch von deren SDS-Gehalt ab. Deswegen beeinflusst der SDS-Gehalt einer Dispersion auch wesentlich deren Benetzungs- und Filmbildungseigenschaften. Eine sehr gut dialysierte Dispersion mit einer entsprechend hohen Oberflächenspannung benetzt ein Substrat sehr schlecht, da sich ein großer Kontaktwinkel ausbildet. Die Rotationsbeschichtung führt somit zu keinem homogenen Nassfilm, sondern es wird fast die gesamte Flüssigkeit vom Substrat geschleudert, sodass kaum Nanopartikel am Substrat haften bleiben. Erst ein gewisser SDS-Gehalt führt durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung zu einer ausreichend guten Benetzung, sodass homogene Schichten erhalten werden können. Daraufhin wurde auch der in dieser Arbeit entwickelte Dialyseprozess optimiert, sodass zwar möglichst viel SDS der Dispersion entzogen wird, aber gerade noch so viel vorhanden ist, dass eine gute Benetzung möglich ist. Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, führt dies zu einem SDS-Gehalt von ca. 6 % relativ zum

P3HT:ICBA-Gehalt. Dies stimmt mit einem Bericht von Kietzke et al. überein, die eine homogene Schichtbildung bei einem SDS-Gehalt von 5 % relativ zum Gehalt des dispergierten Materials beschreiben [170]. Teilweise wird in der Literatur zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften auch vom nachträglichen Hinzufügen von EtOH zur wässrigen Dispersion berichtet [111, 115]. Dies führte bei den in dieser Arbeit per Miniemulsion hergestellten Dispersionen jedoch zu leichter Aggregation der Nanopartikel. Vermutlich liegt dies an dem nach Dialyse noch vorhandenen SDS-Gehalt, der aufgrund der geringen Löslichkeit von SDS in EtOH zur Keimbildung von SDS führen kann, was wiederum die Aggregation der Nanopartikel begünstigen kann.

Zur Applikation einer nanopartikulären Schicht mittels Rotationsbeschichtung wurden die Applikationsparameter derart gewählt, dass eine möglichst dicke Schicht unter Gewährleistung einer homogenen Beschichtung erreicht wird. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung wässriger Dispersionen war dies für Rotationsgeschwindigkeiten unter 2000 rpm nicht gegeben, sodass die Parameter [2000 rpm / 3 s / 30 s] verwendet wurden. Ein Volumen von 50 μl reichte aus, um ein ruhendes Substrat vollständig zu benetzen. Die Einstellung der Schichtdicke kann dann sehr einfach über die Konzentration der wässrigen P3HT:ICBA-Dispersionen erfolgen. In Tabelle 5.2 sind die gebildeten Schichtdicken in Abhängigkeit der P3HT:ICBA-Konzentration aufgeführt. Es fällt auf, dass im Vergleich zur Lösungsprozessierung relativ große Konzentrationen zum Erreichen einer bestimmten Schichtdicke nötig sind. Während bei der Applikation von P3HT:ICBA aus 1,2-Dichlorbenzollösung bei einer Konzentration von 40 mg/ml bereits eine Schichtdicke von ca. 200 nm erreicht wird, werden hier für eine vergleichbare Schichtdicke zwischen 80 und 100 mg/ml benötigt. Wahrscheinlich resultiert dies aus der negativen Abstoßung der Partikel aufgrund der angelagert DS^- -Moleküle, wodurch die Partikel bei der Rotationsbeschichtung eher dazu neigen, zusammen mit dem Dispersionsmedium vom Substrat geschleudert zu werden, anstatt an anderen Nanopartikeln zu haften. Durch diese gute Stabilisierung der Partikel sind jedoch auch entsprechend hohe Konzentrationen in Dispersion möglich, sodass trotzdem Schichtdicken > 200 nm realisiert werden können. Durch die fehlende Löslichkeit von P3HT:ICBA im Applikationsmedium H_2O müsste prinzipiell auch ein iterativer Applikationsprozess zur Erhöhung der Schichtdicke möglich sein. Dies gelang jedoch aufgrund sehr schlechter Benetzung der wässrigen Dispersion auf einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Oberfläche nicht. Trotz des nach Dialyse vorhandenen SDS-Gehalts wird diese sehr hydrophobe Oberfläche schlecht benetzt.

c (mg/ml)	h (nm)
50	103 ± 7
66	133 ± 5
77	150 ± 20
88	179 ± 2
100	230 ± 10

Tabelle 5.2.: Per Rotationsbeschichtung erreichte Schichtdicken nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten in Abhängigkeit der Konzentration der verwendeten, per Miniemulsion hergestellten Dispersion [PMVZ 20160211AFM].

In Abbildung 5.2 sind AFM-Aufnahmen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten zu sehen. Die Schicht einer Dispersion, welche nach dem in dieser Arbeit entwickelten Prozess dialysiert wurde, ist in Abbildung 5.2a ohne weitere Nachbehandlung der Schicht (engl. As cast) zu sehen. Man erkennt gut die einzelnen Nanopartikel, deren Größe mit den Ergebnissen der DLS-Messung übereinstimmt. Die Aufnahme dieser Schicht weist eine quadratische Rauheit $R_q = 9,4$ nm auf. Es sind keine Anzeichen für einen hohen SDS-

Gehalt auszumachen Eine molekulare Dodecylsulfat-Schale um einen Nanopartikel ist jedoch sicherlich unterhalb der Auflösungsgrenze eines Rasterkraftmikroskops.

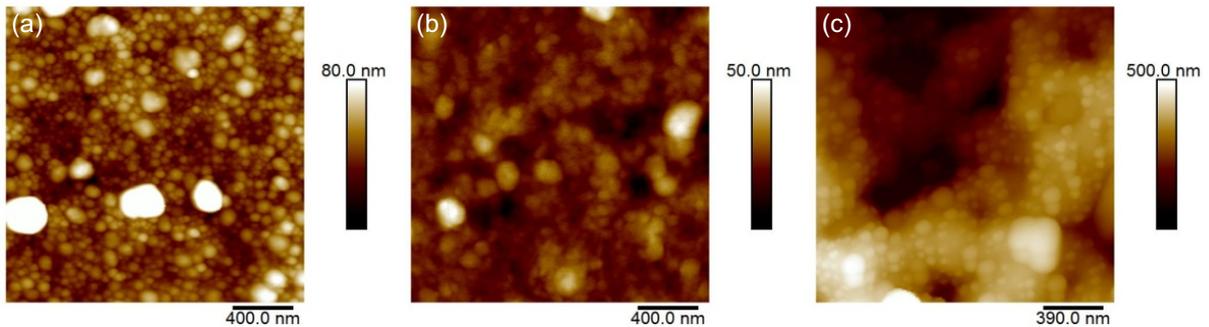


Abbildung 5.2.: AFM-Aufnahmen von Schichten per Miniemulsion hergestellter P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen [PMVZ 20150626AFM + PMVZ 20151106AFM]: (a) Nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung und (b) nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C für 10 min. In beiden Fällen wurde die Dispersion für 2 · 18 h dialysiert. (c) Nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C für 10 min, deren Dispersion lediglich für 2 · 2 h dialysiert wurde.

Nach einer thermischen Behandlung der Schicht bei 150 °C für 10 min (Abb. 5.2b) sind die einzelnen Nanopartikel nicht mehr derart gut voneinander unterscheidbar wie noch vor der thermischen Behandlung. Die quadratische Rauheit $R_q = 5,4$ nm dieser Aufnahme ist entsprechend auch geringer. Abbildung 5.2c zeigt die Schicht einer Dispersion, welche nur für 2 · 2 h anstatt für 2 · 18 h dialysiert wurde, nach thermischer Behandlung der Schicht bei 150 °C für 10 min. Die einzelnen Nanopartikel sind noch gut erkennbar und befinden sich in einer SDS-Matrix. Wie an der Farbskala dieser Aufnahme zu erkennen ist, gibt es zudem große Höhenunterschiede auf der Probe, sodass einzelne Bereiche des Substrats unbedeckt erscheinen.

5.3. Solarzellen aus stabilisierten P3HT:ICBA-Nanopartikeln

5.3.1. Variation des SDS-Gehalts

Zur Evaluierung der Auswirkungen von SDS auf die Solarzeleigenschaften nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen wurde eine P3HT:ICBA-Dispersion nach der in Kapitel 3.1 gegebenen Herstellungsvorschrift für 2 · 18 h dialysiert. Wie oben beschrieben, kann der absolute SDS-Gehalt einer solchen Dispersion nur schwierig experimentell bestimmt werden. Durch den Vergleich von Solarzellenkenngrößen wird der Gehalt hier in Einklang mit der Literatur [170] auf ca. 5 % relativ zum Gehalt des aktiven Materials geschätzt [PMVZ 20150813SolSim]. Bei einer P3HT:ICBA-Konzentration von 45 mg/ml kann somit von einer SDS-Konzentration von ca. 2 mg/ml ausgegangen werden. Dieser Dispersion wurden nun zusätzlich unterschiedliche Mengen an SDS hinzugefügt. Da der absolute Gehalt nach Hinzufügen wie beschrieben nur schwer experimentell zugänglich ist, wird hier relativ zur dialysierten Dispersion die hinzugefügte SDS-Menge mit + X mg/ml angegeben. Eine hinzugefügte Menge von + 0 mg/ml entspricht also dem geschätzten SDS-Gehalt von ca. 2 mg/ml nach der Dialyse. Die P3HT:ICBA-Konzentration wurde für alle hinzugefügten SDS-Mengen konstant gehalten. In Anlehnung an die Literatur [8] wurden alle nanopartikulären Schichten vor der Elektrodendeposition bei 150 °C thermisch nachbehandelt.

Die Spannungs-Strom-Kennlinien für Solarzellen aus P3HT:ICBA-Dispersionen unterschiedlichen SDS-Gehalts sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Kenngrößen sind in Tabelle 5.3 zusammen gefasst.

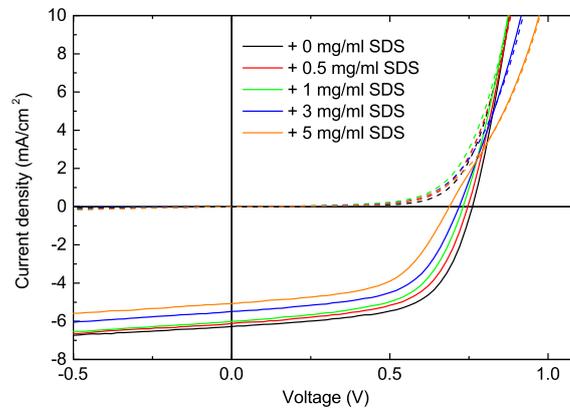


Abbildung 5.3.: Gemittelte Spannungs-Strom-Kennlinien nanosolarer P3HT:ICBA-Solarzellen unter Variation des SDS-Gehalts [PMVZ 20150915SolSim]: Die Legende gibt an, wie viel SDS einer per Miniemulsion hergestellten Dispersion zusätzlich hinzugefügt wurde. Ein deutlicher Trend hin zu schlechteren Solarzellenkenngrößen mit steigendem SDS-Gehalt ist erkennbar.

Ohne zusätzlich hinzugefügtes SDS konnte mit $j_{SC} = 6,3 \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 761 \pm 8 \text{ mV}$ und $FF = 62 \pm 1 \%$ ein Wirkungsgrad von 2,9 % erreicht werden. Auch wenn die Mittelwerte der Solarzellenkenngrößen bereits für kleine Mengen an zusätzlichem SDS (bis zu + 1 mg/ml) sinken, verändern sie sich unter Berücksichtigung ihrer Fehlergrenzen nur unwesentlich. Danach sinkt jedoch insbesondere die Kurzschlussstromdichte drastisch auf $5,1 \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$ für + 5 mg/ml SDS, eine Reduktion um fast 20 % im Vergleich zu + 0 mg/ml SDS. Aber auch V_{OC} und FF sinken für + 5 mg/ml SDS jeweils um ca. 10 % auf $690 \pm 20 \text{ mV}$ bzw. $56 \pm 2 \%$, sodass der Wirkungsgrad sogar um ca. 30 % auf $2,0 \pm 0,1 \%$ absinkt. Zusätzlich ist bei dieser SDS-Konzentration ein deutlicher S-Shape der Solarzellenkennlinie erkennbar. In geringerem Maße ist dieser auch schon bei + 3 mg/ml SDS vorhanden. Insgesamt ist also ein klarer Trend zu schlechteren Solarzellenkenngrößen mit steigendem SDS-Gehalt zu erkennen.

Kim et al. beschreiben ein „Ladungstransportdilemma“ flüssigprozessierter, nanosolarer Materialien [171]: Durch die nötige Stabilisierung der Nanopartikel entsteht eine isolierende Schale aus Stabilisator um die Nanopartikel, welche beim Transport von Ladungsträgern von einem Nanopartikel zum nächsten durchtunnelt werden muss [171]. Ein ähnliches Phänomen könnte hier durch die zusätzliche Adsorption von DS^- -Molekülen an der Nanopartikeloberfläche nach Gleichgewicht 5.1 nach Hinzufügen von SDS zur Reduktion der Kurzschlussstromdichte führen. Allerdings ist hier zu beachten, dass nach thermischer Behandlung die Form der Nanopartikel teilweise verloren geht und SDS zur Diffusion angeregt werden könnte. Wo sich SDS nach diesem Prozess bevorzugt anlagert, ist in der Literatur noch nicht untersucht worden. Das Auftreten des S-Shapes ab einer gewissen SDS-Konzentration könnte für die Ansammlung von SDS an einer Grenzfläche sprechen, sodass ab einer gewissen Dicke dieser isolierenden SDS-Schicht eine zusätzliche Barriere im Bauteil entstünde. Rekombinationen an der Grenzfläche BHJ/SDS-Schicht würden so zu einer Reduktion des Kurzschlussstroms führen. Nach intensitätsabhängigen Messungen der Kurzschlussstromdichte handelt es sich dabei hier nicht um bimolekulare Rekombination [PMVZ 20150929SolSim].

In Tabelle 5.3 sind zusätzlich zu den Solarzellenkenngrößen die Schichtdicken der nanosolaren P3HT:ICBA-Schichten gegeben. Diese schwanken alle um einen Mittelwert von 125 nm, welcher jeweils

+SDS (mg ml ⁻¹)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)	h (nm)
+ 0	6,3 ± 0,2	761 ± 8	62 ± 1	2,9 ± 0,1	130 ± 10
+ 0,5	6,1 ± 0,2	750 ± 20	60 ± 2	2,7 ± 0,2	127 ± 4
+ 1	6,0 ± 0,1	730 ± 30	59 ± 2	2,6 ± 0,3	122 ± 8
+ 3	5,5 ± 0,2	720 ± 20	58 ± 1	2,3 ± 0,1	130 ± 30
+ 5	5,1 ± 0,2	690 ± 20	56 ± 2	2,0 ± 0,1	120 ± 10

Tabelle 5.3.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit des zugefügten SDS-Gehalts der per Miniemulsion hergestellten Dispersion [PMVZ 20150915SolSim + PMVZ 20151112AFM]. Gemittelt wurde über mindestens 6 Bauteile.

innerhalb ihrer Fehlergrenzen liegt. Anhand der Schichtdicke ist der steigende SDS-Gehalt somit nicht auszumachen. In Abbildung 5.4a ist eine AFM-Aufnahme einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht einer Dispersion ohne zusätzlich hinzugefügtes SDS und in Abbildung 5.4b mit + 5 mg/ml SDS jeweils nach thermischer Behandlung bei 150 °C zu sehen. Beide haben zwar ein leicht anderes Erscheinungsbild als die in Abbildung 5.2b abgebildete Schicht, was wahrscheinlich den Variationen zwischen unterschiedlichen Dispersionen geschuldet ist, unterscheiden sich jedoch untereinander nicht wesentlich. Auch die Rauheit beider Proben ist mit $R_q = 4,8 \pm 0,3$ nm für + 0 mg/ml SDS und $R_q = 5,3 \pm 0,5$ nm für + 5 mg/ml SDS innerhalb ihrer Fehlergrenzen gleich. Der höhere SDS-Gehalt ist in Abbildung 5.4b dementsprechend schwer zu erkennen. Die Schicht ist nicht vergleichbar mit jener einer schlecht dialysierten Dispersion (siehe Abb. 5.2c), bei der die Nanopartikel in einer SDS-Matrix vorliegen. Der steigende SDS-Gehalt zeigt sich lediglich in der Oberflächenenergie der Dispersionen: Mit 55 mJ/m² ist die Oberflächenenergie der Dispersion mit + 5 mg/ml SDS deutlich herabgesetzt gegenüber 67 mJ/m² für die Dispersion ohne zusätzlich hinzugefügtes SDS [PMVZ 20151016KW]. Allerdings weist die Dispersion mit + 5 mg/ml SDS aufgrund der Adsorption von SDS an den Nanopartikeloberflächen immer noch eine höhere Oberflächenspannung als eine SDS-Lösung mit der kritischen Mizellenbildungskonzentration 2,5 mg/ml auf [PMVZ 20150818KW], sodass, wie schon in Kapitel 5.1 beschrieben, hierdurch nicht auf den absoluten SDS-Gehalt einer Dispersion geschlossen werden kann.

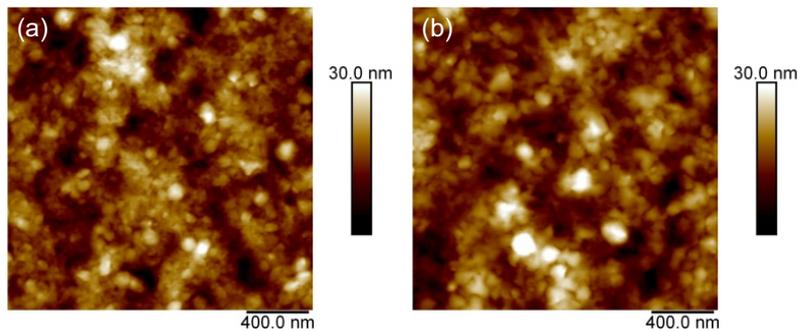


Abbildung 5.4.: (a) AFM-Aufnahme nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schicht von einer Dispersionen ohne zusätzlich hinzugefügtes SDS und (b) von einer Dispersion mit + 5 mg/ml SDS [PMVZ 20160413AFM]. Der zusätzliche SDS-Gehalt ist schwer zu erkennen, auch ihre Rauheiten unterscheiden sich nicht wesentlich.

Mit $j_{SC} = 5,9 \pm 0,2$ mA/cm², $V_{OC} = 760 \pm 20$ mV und $FF = 55 \pm 1$ % erreichten Ulum et al. [8] ähnliche Kenngrößen für nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen per Miniemulsion wie sie hier ohne zusätzlich

hinzugefügtes SDS erreicht wurden. Durch einen etwas geringeren Kurzschlussstrom und Füllfaktor ist jedoch auch der Wirkungsgrad mit 2,4 % bei Ulum et al. entsprechend geringer [8]. Es gibt jedoch auch Unterschiede in der Prozessierung, die für die Abweichungen verantwortlich sein könnten: Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, verwendeten Ulum et al. eine Ultrazentrifugenfiltriereinheit zur Dialyse, ohne anzugeben, welchen SDS-Gehalt die finale Dispersion aufwies [8]. Dieser kann also anders gewesen sein als der hier durch Anwendung eines Dialyseschlauchs erreichte SDS-Gehalt. Wie in diesem Kapitel beschrieben, kann der SDS-Gehalt die Solarzellenkenngrößen beeinflussen, sodass dieser ein Grund für die beschriebene Unterschiede sein könnte. Auch verwendeten Ulum et al. eine reguläre Architektur mit einer thermischen Nachbehandlung bei 150 °C nach Top-Elektrodendeposition von Ca und Al [8]. Dies führte jedoch in der hier verwendeten invertierten Architektur nach Deposition von MoO₃ und Ag zur Reduktion des Wirkungsgrades [PMVZ 20150820SolSim], sodass dies nicht für die in Abbildung 5.1 gezeigten Solarzellen angewandt wurde.

Des Weiteren war mit $33,8 \pm 2,9$ nm die P3HT:ICBA-Nanopartikelgröße bei Ulum et al. [8] wesentlich kleiner als in diesem Fall ($d_z = 87,9 \pm 0,5$ nm). Durch die Core-Shell-Morphologie, welche auch Ulum et al. für ihre P3HT:ICBA-Nanopartikel fanden [8], könnte je nach deren Aufbrechung bei thermischer Nachbehandlung eine kleinere Nanopartikelgröße zur einfacheren Ausbildung durchgehender Fullerenpfade führen, da dann eine dünnere P3HT-reiche Schale von Fullerenen per Diffusion durchdrungen werden muss. Allerdings fanden Ulum et al. auch für ihre per STXM untersuchten P3HT:ICBA-Nanopartikel, die aufgrund der Auflösungsgrenze dieser Technik in der Größenordnung von 100 nm waren, nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C homogener durchmischte Partikel [8]. Dass nicht unbedingt besonders kleine Nanopartikel zu den höchsten Wirkungsgraden führen müssen, zeigten auch Gehan et al. in ihrer größenabhängigen Studie zu per Miniemulsion hergestellten P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln: Sie fanden die höchsten Wirkungsgrade für eine Nanopartikelgröße von 80 nm und nur geringe Schwankungen für größere Nanopartikel im untersuchten Bereich zwischen 80 und 120 nm [112].

Neben diesen Unterschieden, welche alle für die Abweichungen verantwortlich sein könnten, unterscheiden sich auch die verwendeten Schichtdicken der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten geringfügig: Ulum et al. verwendeten eine ca. 100 nm dicke nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht, wohingegen hier eine ca. 125 nm dicke Schicht eingesetzt wurde (siehe Tabelle 5.3). Daher wird der Einfluss der Dicke der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht auf die Solarzellenkenngrößen im nächsten Kapitel evaluiert. Dies ist insbesondere von Interesse, da die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen von Ulum et al. sowie die in diesem Kapitel vorgestellten Solarzellen dünnere Schichtdicken aufweisen als klassisch lösungsprozessierte P3HT:ICBA-Solarzellen. Diese erreichen mit Schichtdicken von ca. 200 nm Wirkungsgrade von 4 - 6 % [131, 132]. Neben leicht geringeren Leerlaufspannungen im Vergleich zu ca. 840 mV [132] für lösungsprozessierte P3HT:ICBA-Solarzellen leiden ihre nanopartikulären Pendanten insbesondere noch am drastisch geringen Kurzschlussstrom (ca. 6 mA/cm² vs. 9 - 12 mA/cm² [131, 132]).

5.3.2. Schichtdickenabhängigkeit

Zur Evaluierung des Einflusses der Schichtdicke auf die Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen wird diese in diesem Kapitel variiert. Die Schichten mit unterschiedlichen Dicken werden durch Verdünnung einer hochkonzentrierten, per Miniemulsion hergestellten, P3HT:ICBA-Dispersion realisiert. Dadurch sinkt entsprechend auch der SDS-Gehalt, sodass gewährleistet ist, dass jede Dispersion und damit auch jede photoaktive Schicht unabhängig von der Schichtdicke das gleiche Verhältnis zwischen aktivem Material und Stabilisator aufweist. Die Solarzellenkenngrößen sind in Abhängigkeit der Dicke der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht in Tabelle 5.4 gegeben, die gemittelten Spannungs-Strom-Kennlinien können im Probenverzeichnis nachgeschlagen werden. Wie dort jeweils zu sehen ist,

führen höhere Schichtdicken zu einer Steigerung der Kurzschlussstromdichte, bei einer Schichtdicke von $h = 199 \pm 3$ nm wird der die maximale Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 7,0 \pm 0,2$ mA/cm² erreicht. Lösungsprozessierte P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen weisen eine ähnliche Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Schichtdicke in einem Bereich zwischen 100 nm und 200 nm auf [172]. Für höhere Schichtdicken werden wieder kleinere Kurzschlussströme erhalten, da aufgrund von steigenden Rekombinationsverlusten die Ladungsträgerextraktion ineffizienter wird [172]. Dies deutet sich auch hier für nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen mit einer Dicke der photoaktiven Schicht von $h = 235 \pm 2$ nm an. Die Absolutwerte von $j_{SC} = 9 - 12$ mA/cm² von lösungsprozessierten P3HT:ICBA-Solarzellen [131, 132] werden jedoch auch bei ähnlichen Schichtdicken von nanopartikulären Solarzellen nicht erreicht. Neben dem nach Dialyse noch vorhandenem SDS-Gehalt, welcher zu einer Reduzierung der Kurzschlussstromdichte beitragen kann, können natürlich auch Unterschiede in der Morphologie nanopartikulärer Schichten im Vergleich zu lösungsprozessierten Schichten vorhanden und für die Unterschiede mit verantwortlich sein.

h (nm)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
105 ± 3	$5,7 \pm 0,1$	710 ± 10	62 ± 2	$2,5 \pm 0,2$
130 ± 5	$5,5 \pm 0,1$	747 ± 9	58 ± 5	$2,4 \pm 0,2$
166 ± 5	$6,3 \pm 0,4$	756 ± 7	61 ± 4	$2,9 \pm 0,3$
199 ± 3	$7,0 \pm 0,2$	759 ± 8	58 ± 4	$3,1 \pm 0,3$
235 ± 2	$6,7 \pm 0,2$	754 ± 9	59 ± 2	$3,0 \pm 0,2$

Tabelle 5.4.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der photoaktiven Schicht h [PMVZ 20151105SolSim + PMVZ 20151109AFM]. Gemittelt wurde über mindestens 5 Bauteile. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.

Mit der Ausnahme von $h = 105 \pm 3$ nm bleibt die Leerlaufspannung im Rahmen des Fehlers konstant, reicht aber wie schon in Kapitel 5.3.1 knapp nicht an die Leerlaufspannung lösungsprozessierter P3HT:ICBA-Solarzellen heran. Die sehr dünne nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht von $h = 105 \pm 3$ nm weist vermutlich kleine Löcher in der Schicht auf, sodass dementsprechend kleine Kurzschlüsse die Leerlaufspannung etwas reduzieren. Aufgrund von Inhomogenitäten in den nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten bei diesem Versuch sind die Fehler der Füllfaktoren relativ groß, sodass eine Aussage zur Schichtdickenabhängigkeit des Füllfaktors schwierig ist. Dementsprechend groß sind auch die Fehler der Wirkungsgrade. In Einklang mit dem Maximum der Kurzschlussstromdichte weisen die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen mit einer Schichtdicke von $h = 199 \pm 3$ nm den größten Mittelwert des Wirkungsgrades auf. Aufgrund eines hohen Füllfaktors findet sich hier mit einem Wirkungsgrad von 3,5 % auch das beste Bauteil des Versuchs.

Die in Kapitel 5.3.1 diskutierten P3HT:ICBA-Solarzellen mit + 0 mg/ml SDS weisen eine Schichtdicke von $h = 130 \pm 10$ nm auf, deren Kenngrößen (siehe Tab. 5.3) ähneln jedoch stark den hier beschriebenen Solarzellen mit einer Schichtdicke von $h = 166 \pm 5$ nm (siehe Tab. 5.4). Insbesondere ist die Kurzschlussstromdichte $j_{SC} = 6,3 \pm 0,2$ mA/cm² der P3HT:ICBA-Solarzellen mit + 0 mg/ml SDS dort schon mit $h = 130 \pm 10$ nm auf dem Niveau, welches hier erst bei einer Schichtdicke von $h = 166 \pm 5$ nm erreicht wird. Solarzellen mit einer Schichtdicke von $h = 130 \pm 5$ nm weisen hier lediglich eine Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 5,5 \pm 0,1$ mA/cm² auf. Dieser Unterschied kann auf die Variationen des SDS-Gehalts bei unterschiedlichen Dispersionen zurückgeführt werden. Wie in Kapitel 5.3.1 gezeigt, führt ein höherer SDS-Gehalt insbesondere zu einer geringeren Kurzschlussstromdichte, sodass die hier verwendete Dispersion aufgrund von Schwankungen im Dialyseprozess wohl einen etwas höheren SDS-Gehalt aufwies.

Unabhängig davon konnte mit diesem Experiment gezeigt werden, dass durch die Verwendung dickerer Schichtdicken der Wirkungsgrad nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen im Vergleich zur Literatur gesteigert werden kann. Wenn auch die Leerlaufspannung mit $V_{OC} = 760 \pm 20$ mV und der Füllfaktor mit $FF = 55 \pm 1$ % etwas abweichen, so erreichten Ulum et al. mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm eine sehr ähnliche Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 5,9 \pm 0,2$ mA/cm² und einen sehr ähnlichen Wirkungsgrad von $PCE = 2,4 \pm 0,1$ % [8] wie sie auch hier für eine Schichtdicke von $h = 105 \pm 3$ nm erreicht wurden. Einen Teil der Wirkungsgradsteigerung beim Vergleich der besten Bauteile von 3,5 % bei einer Schichtdicke von $h = 199 \pm 3$ nm in dieser Arbeit zu 2,5 % bei einer Schichtdicke von ca. 100 nm bei Ulum et al. [8] kann also auf diesen Schichtdickenunterschied zurückgeführt werden. Wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, müssen jedoch bei diesem Vergleich auch andere Faktoren wie der SDS-Gehalt berücksichtigt werden.

5.4. Übertragung auf andere Materialsysteme

Auch wenn die Wirkungsgrade nanopartikulärer Organischer Solarzellen unter Verwendung der Miniemulsionsmethode noch nicht an jene lösungsprozessierter Organischer Solarzellen heranreichen, so kann diese Methode aufgrund des Einsatzes von SDS als Stabilisator relativ einfach auf andere Materialsysteme übertragen werden. Deswegen sind in der Literatur schon einige Materialsysteme für den Einsatz in nanopartikulären Organischen Solarzellen unter Verwendung der Miniemulsionsmethode untersucht worden (für eine Übersicht siehe Tabelle 2.1). Einzige Voraussetzung an das Materialsystem ist im Prinzip eine ausreichende Löslichkeit in CHCl₃, sodass das bewährte Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-System CHCl₃/H₂O genutzt werden kann. Dies ist bei den drei hier gewählten Materialsystemen PDTP-DFBT:PC₇₁BM, PBTZT-stat-BDTP-8:techPCBM und PffBT4T-2DT:PC₇₁BM gegeben, deren Einsatz in nanopartikulären Organischen Solarzellen bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Für das zuvor untersuchte Materialsystem P3HT:ICBA wurde die Art der thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben der Literatur entnommen [8]. Deswegen wurde dieser Aspekt für dieses Materialsystem nicht weitergehend untersucht, sondern sich auf die in der Literatur noch nicht beschriebenen Auswirkungen von SDS-Gehalt und Schichtdicke konzentriert. Wie sich herausstellte, ist die thermische Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht für die Übertragung des Miniemulsionsprozesses auf neue Materialsysteme jedoch sehr entscheidend. Deswegen wird diese hier für die drei untersuchten Materialsysteme jeweils variiert und deren Auswirkungen auf die Solarzellenkenngrößen sowie mit Hilfe von AFM-Aufnahmen auch auf die Topographie der nanopartikulären Schicht untersucht.

PDTP-DFBT:PC₇₁BM

Nanopartikuläre PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Solarzellen zeigen ohne thermische Nachbehandlung (engl. As cast) einen sehr geringen Wirkungsgrad von nur $0,4 \pm 0,1$ %. Der Vergleich der Kenndaten mit Referenzsolarzellen aus Lösung in Tabelle 5.5 zeigt, dass dies insbesondere an der geringen Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 2,3 \pm 0,2$ mA/cm² und einem geringen Füllfaktor von $FF = 26 \pm 1$ % liegt. Wie in Abbildung 5.5a anhand der Spannungs-Strom-Kennlinien zu sehen ist, steigen beide jedoch mit Erhöhung der Temperatur der thermischen Nachbehandlung kontinuierlich an, sodass bei 180 °C mit $j_{SC} = 9,0 \pm 0,3$ mA/cm² und $FF = 36 \pm 1$ % ein Wirkungsgrad von $2,2 \pm 0,1$ % erreicht wird. Die Leerlaufspannung bleibt innerhalb der Fehlergrenzen für alle thermischen Nachbehandlungen nahezu konstant.

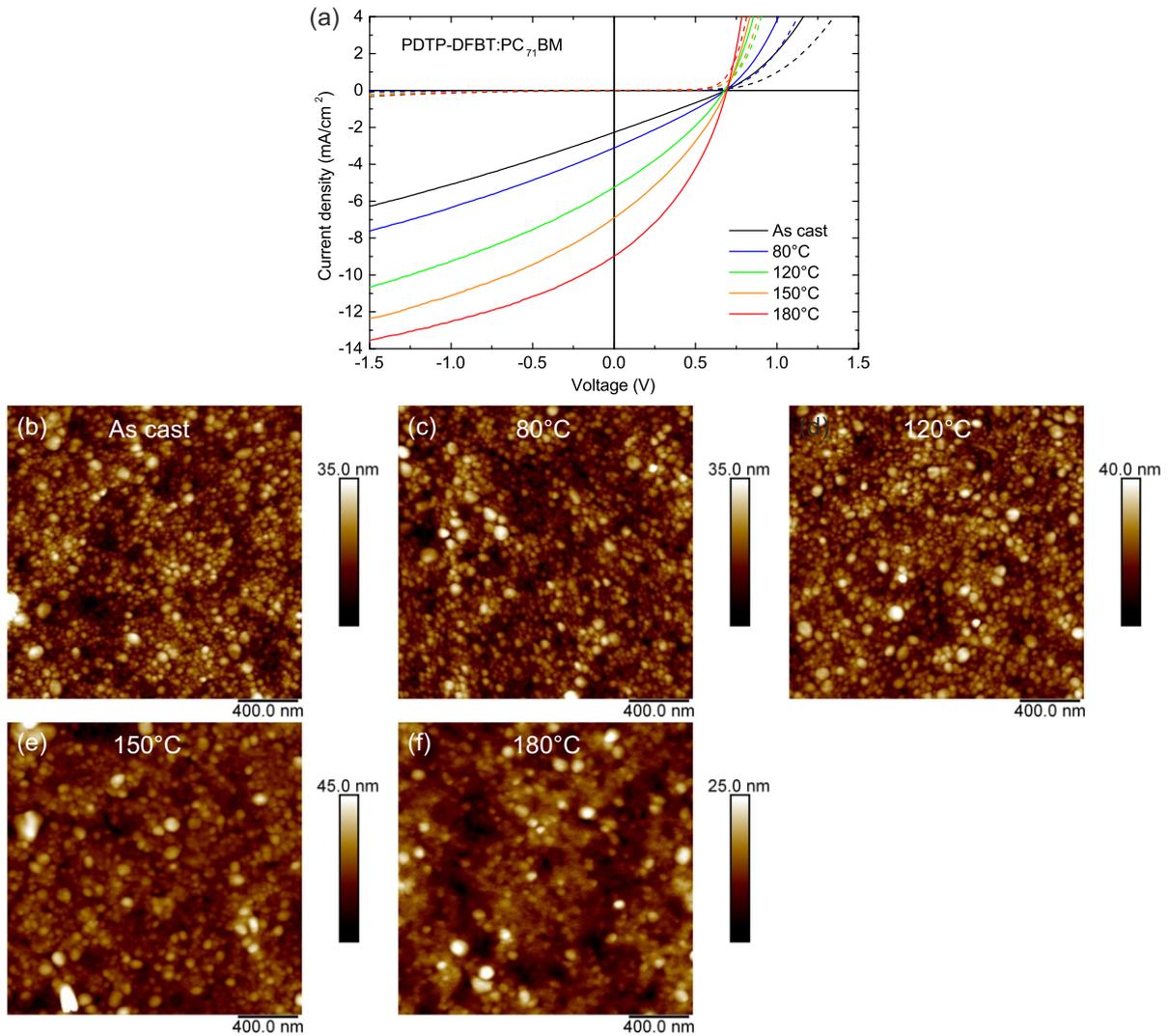


Abbildung 5.5.: (a) Gemittelte Spannungs-Strom-Kennlinien und (b) - (f) AFM-Aufnahmen nanopartikulärer PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung [PMVZ 20160128SolSim + PMVZ 20160412AFM]: Mit steigender Temperatur steigt auch der Wirkungsgrad, einhergehend mit einem zunehmenden Formverlust einzelner Nanopartikel, sodass versinterte Bereiche entstehen.

Diese Wirkungsgradsteigerung geht, wie anhand der AFM-Aufnahmen in Abbildung 5.5b - f zu sehen, einher mit einer zunehmenden Versinterung der PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Nanopartikel. Bis zu einer Temperatur von 120 °C sind in den AFM-Aufnahmen (siehe Abb. 5.5b - d) alle Nanopartikel gut erkennbar. Erst ab einer Temperatur von 150 °C gibt es Bereiche, in denen einzelne Nanopartikel ihre Form verlieren und mit benachbarten Nanopartikeln versintern (Abb. 5.5e). Die quadratische Rauheit $R_q \approx 5$ nm dieser Schichten ist innerhalb der Fehlergrenzen nahezu gleich (siehe Tab. 5.5). Bei einer thermischen Nachbehandlung mit einer Temperatur von 180 °C sinkt die Rauheit auf $R_q = 3,4 \pm 0,1$ nm, einhergehend mit größeren Bereichen versinterter Nanopartikel und nur wenigen einzeln erkennbaren Nanopartikeln (Abb. 5.5f).

Wie in Tabelle 5.5 zu sehen ist, erreichen die nanopartikulären PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Solarzellen eine ähnliche Leerlaufspannung wie die lösungsprozessierten Pendants. Allerdings werden trotz Steigerung

Aktive Schicht	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)	R_q (nm)
NP, As cast	2,3 ± 0,2	685 ± 3	26 ± 1	0,4 ± 0,1	5,0 ± 0,2
NP, 80°C	3,1 ± 0,3	684 ± 3	28 ± 1	0,6 ± 0,1	5,1 ± 0,1
NP, 120°C	5,3 ± 0,2	677 ± 7	31 ± 1	1,1 ± 0,1	5,5 ± 0,1
NP, 150°C	6,9 ± 0,2	690 ± 7	32 ± 1	1,5 ± 0,1	5,5 ± 0,5
NP, 180°C	9,0 ± 0,3	693 ± 7	36 ± 1	2,2 ± 0,1	3,4 ± 0,1
Aus Lösung [173]	13,1 ± 0,1	703 ± 5	53 ± 1	4,9 ± 0,1	n.a.

Tabelle 5.5.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht [PMVZ 20160128SolSim + PMVZ 20160412AFM] in Vergleich zu Kenngrößen der Referenzbauelemente aus Lösung (entnommen aus [173]). Gemittelt wurde über mindestens 10 Bauteile.

von Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor für höhere Temperaturen nicht die Kenngrößen lösungsprozessierter PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Solarzellen erreicht. Diese zeigen mit einer Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 13,1 \pm 0,1$ mA/cm² und einem Füllfaktor von $FF = 53 \pm 1$ % Wirkungsgrade von $4,9 \pm 0,1$ % [173]. Mit $h = 107 \pm 3$ nm sind die bei 180 °C behandelten, nanopartikulären PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Schichten etwas dicker als die optimierten Referenzschichten aus Lösung (≈ 90 nm [173]), was ein Grund insbesondere für den etwas geringeren Füllfaktor sein kann. Eine weitere Wirkungsgradsteigerung der nanopartikulären PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Solarzellen für noch höhere Temperaturen ist, wie ein Folgeexperiment zeigte, nicht zu erwarten. Eine thermische Nachbehandlung bei 210 °C brachte Schichten mit einer quadratischen Rauheit $R_q \approx 30$ nm hervor [PMVZ 20160412AFM], sodass in Kombination mit der dünnen Schicht nur sehr wenige funktionsfähige Bauteile erhalten werden konnten [PMVZ 20160331SolSim].

PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM

Abbildung 5.6a zeigt die Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM-Solarzellen für thermische Nachbehandlungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Wie schon im Fall von PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Nanopartikeln ergeben sich für sehr niedrige Temperaturen geringe Kurzschlussstromdichten und Füllfaktoren. So erreichen nanopartikuläre PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM-Solarzellen, deren photoaktive Schicht bei 80 °C thermisch nachbehandelt wurden, mit $j_{SC} = 1,7 \pm 0,1$ mA/cm², $V_{OC} = 678 \pm 8$ mV und $FF = 28 \pm 1$ % wieder nur einen Wirkungsgrad von $0,3 \pm 0,1$ % (siehe Tab. 5.6). Im Gegensatz zu PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Nanopartikeln beginnen die PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM-Nanopartikel schon bei 80 °C ihre Form zu verlieren. Wie in Abbildung 5.6b zu sehen, gibt es nebeneinander einzelne Nanopartikel und versinterte Bereiche. Durch eine thermische Nachbehandlung bei 120 °C steigt die Kurzschlussstromdichte drastisch an auf $j_{SC} = 3,3 \pm 0,2$ mA/cm², nahezu die doppelte Kurzschlussstromdichte im Vergleich zu nanopartikulären PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM-Solarzellen mit einer thermischen Nachbehandlung bei 80 °C. Wie in Abbildung 5.6a zu sehen, bricht jedoch der Füllfaktor aufgrund eines drastischen S-Shapes der Kennlinie auf nur $FF = 18 \pm 1$ % ein. Auch wenn die Rauheit dieser Schicht sich im Vergleich zu jener von Schichten mit einer thermischen Nachbehandlung bei 80 °C noch nicht geändert hat ($R_q \approx 4$ nm), weist sie doch eine deutlich veränderte Topographie auf. Sphärische Nanopartikel sind kaum zu erkennen, neuartige längliche Strukturen bilden sich aus (Abb. 5.6c). Dieser Trend setzt sich fort für höhere Temperaturen, einhergehend mit einer Steigerung der Rauheit, bis sich nach thermischer Behandlung bei 200 °C einige 100 nm große Strukturen bilden, die für eine quadratische Rauheit $R_q = 17 \pm 1$ nm sorgen (Abb. 5.6f). Die Kurzschlussstromdichte steigt dabei für Solarzellen, deren photoaktive Schicht bei höheren Temperaturen thermisch nachbehandelt wurde, im Vergleich zu 120 °C nur noch in geringem Maße an. Da der S-Shape jedoch für Temperaturen ≥ 150 °C wieder verschwindet,

erholt sich der Füllfaktor wieder, sodass bei 200 °C mit einem Füllfaktor von $FF = 48 \pm 1 \%$ und einer Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 4,6 \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ein Wirkungsgrad von $1,7 \pm 0,2 \%$ erreicht wird. Mit einer Verbesserung von $V_{OC} = 678 \pm 8 \text{ mV}$ auf $V_{OC} = 770 \pm 20 \text{ mV}$ ist die Leerlaufspannung für den diskutierten Temperaturbereich weniger konstant als im Fall von PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Nanopartikeln. Die Steigerungen im Kurzschlussstrom und im Füllfaktor sind aber auch hier erheblich größer und damit entscheidender für die Steigerung des Wirkungsgrades mit Erhöhung der Temperatur der thermischen Nachbehandlung.

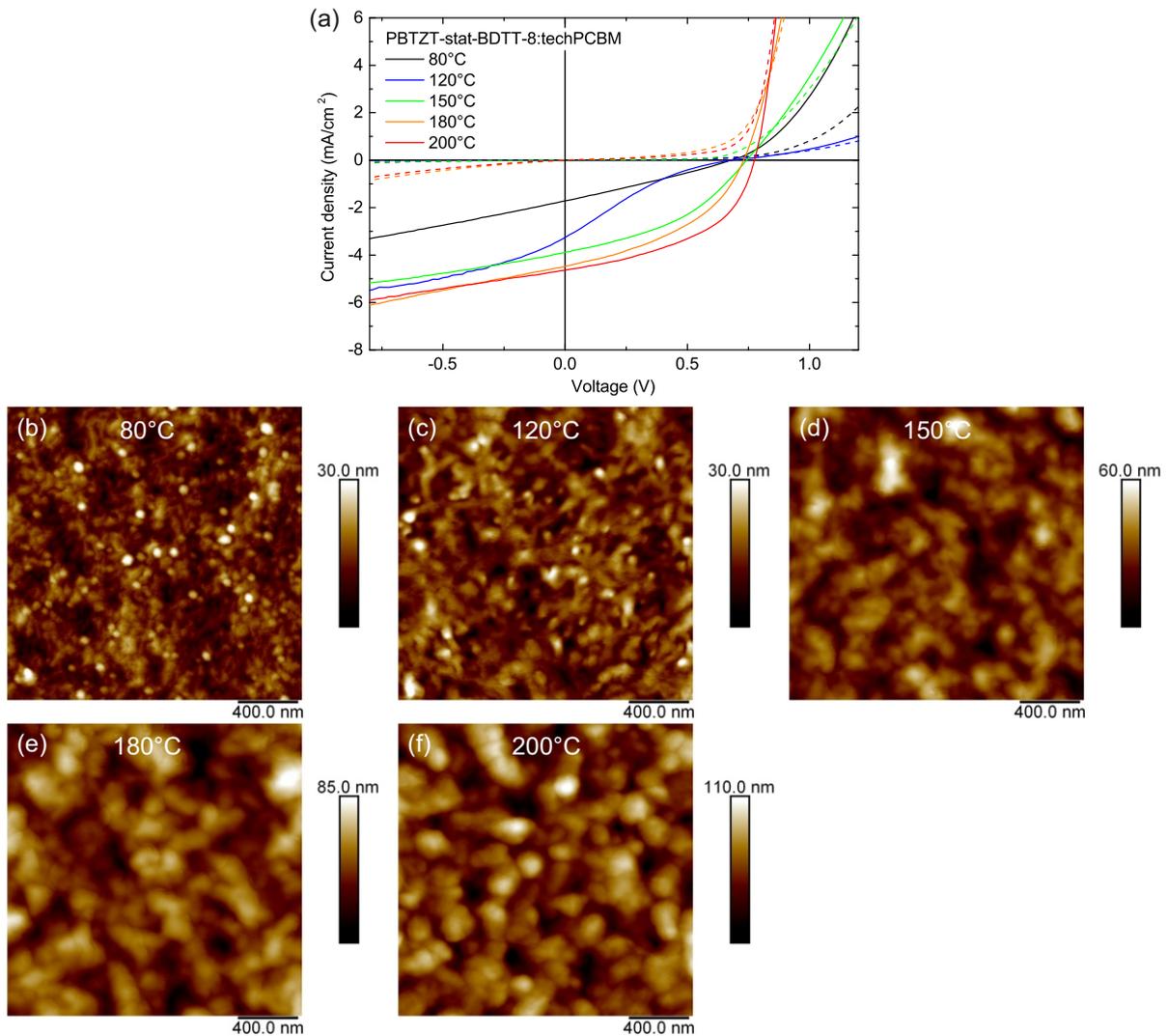


Abbildung 5.6.: (a) Gemittelte Spannungs-Strom-Kennlinien und (b) - (f) AFM-Aufnahmen nanopartikulärer PBTZT-stat-BD TT-8:techPCBM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung [PMVZ 20160212SolSim + PMVZ 20160412AFM]: Mit steigender Temperatur steigt auch der Wirkungsgrad. Neben dem Formverlust einzelner Nanopartikel bilden sich ab 150 °C einige 100 nm große Strukturen aus.

¹ Kenngrößen der PBTZT-stat-BD TT-8:techPCBM-Referenzsolarzellen aus Lösung wurden im Rahmen des Projekts POPUP von Dominik Landerer, KIT, erstellt.

Aktive Schicht	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)	R_q (nm)
NP, 80°C	1,7 ± 0,1	678 ± 8	28 ± 1	0,3 ± 0,1	4,3 ± 0,4
NP, 120°C	3,3 ± 0,2	685 ± 3	18 ± 1	0,4 ± 0,1	4,2 ± 0,2
NP, 150°C	3,9 ± 0,2	743 ± 4	40 ± 1	1,2 ± 0,1	8,4 ± 0,5
NP, 180°C	4,5 ± 0,1	730 ± 30	42 ± 3	1,4 ± 0,1	14 ± 1
NP, 200°C	4,6 ± 0,2	770 ± 20	48 ± 4	1,7 ± 0,2	17 ± 1
Aus Lösung ¹	14,2 ± 0,3	746 ± 5	63 ± 2	6,7 ± 0,3	n.a.

Tabelle 5.6.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer PBTZT-stat-BDIT-8:techPCBM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht [PMVZ 20160212SolSim + PMVZ 20160412AFM] in Vergleich zu Kenngrößen der Referenzbauelemente aus Lösung. Gemittelt wurde über mindestens 3 Bauteile.

Im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung zeigt sich auch hier wieder, wie schon für die PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Nanopartikel, dass die geringeren Wirkungsgrade der nanopartikulären Zellen im Wesentlichen durch eine geringe Kurzschlussstromdichte und einen geringeren Füllfaktor zu Stande kommen (siehe Tab. 5.6). Erstere hängt sicherlich mit der geringeren Schichtdicke von $h = 97 \pm 2$ nm im Vergleich zu den Referenzbauelementen ($h \approx 200$ nm) zusammen. Wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, darf jedoch auch der Einfluss des SDS-Gehalts nicht vernachlässigt werden. Wenn auch mit einer relativ großen Streuung behaftet, so ist die Leerlaufspannung hier für eine thermische Nachbehandlung bei 200 °C sogar leicht höher als bei den Referenzbauelementen.

PffBT4T-2DT:PC₇₁BM

Besonders interessant ist die Anwendung der Miniemulsionsmethode auf hocheffiziente Donatorpolymere, wie z. B. PffBT4T-2OD (siehe Abb. 2.3). Der hier angewandte Miniemulsionsprozess mit dem Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-System CHCl₃/H₂O kann jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit von PffBT4T-2OD in CHCl₃ nicht einfach auf dieses Donormaterial übertragen werden. Deswegen wurde hier PffBT4T-2DT verwendet, welches mit 2-Decyl-Tetradecyl längere Seitenketten aufweist (siehe Abb. 3.4), sodass eine bessere Löslichkeit in CHCl₃ gegeben ist.

Nanopartikuläre PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Solarzellen erreichen bereits bei einer Temperatur der thermischen Nachbehandlung von 120 °C mit $j_{SC} = 6,2 \pm 0,1$ mA/cm², $V_{OC} = 723 \pm 5$ mV und FF = 48 ± 2 % einen Wirkungsgrad von 2,2 ± 0,1 % (siehe Tab. 5.7). Die Rauheit dieser Schicht ist mit $R_q = 3,6 \pm 0,3$ nm noch sehr glatt. Wie in Abbildung 5.7b zu sehen, gibt es bereits teilweise Bereiche mit versinterten Nanopartikeln, einzelne Nanopartikel sind jedoch auch noch erkennbar. Durch eine Erhöhung der Temperatur der thermischen Nachbehandlung auf 150 °C ändert sich die Topographie und damit auch die Rauheit der nanopartikulären PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Schicht drastisch. Durch grobe Strukturen in der Größenordnung einiger 100 nm (Abb. 5.7c) steigt die quadratische Rauheit auf $R_q = 14,3 \pm 0,4$ nm, einzelne Nanopartikel sind nicht mehr erkennbar. Dies geht einher mit einer leichten Steigerung der Kurzschlussstromdichte auf $j_{SC} = 6,8 \pm 0,3$ mA/cm² und des Füllfaktors auf FF = 54 ± 5 %, sodass hier Wirkungsgrade von 2,7 ± 0,4 % erreicht werden. Der Trend hin zu größeren Strukturen und damit größeren Rauheiten setzt sich für höhere Temperaturen bei der thermischen Nachbehandlung fort. Dabei scheint die Rauheit bei 150 °C gerade noch tolerierbar, denn wie Tabelle 5.7 und Abbildung 5.7a zu entnehmen ist, beginnen für höhere Temperaturen und größere Rauheiten Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor zu sinken. Bei einer thermischen Nachbehandlung bei 200 °C werden mit einer Rauheit von $R_q = 19,9 \pm 0,5$ nm nur noch $j_{SC} = 4,3 \pm 0,2$ mA/cm², $V_{OC} = 600 \pm 90$ mV und FF = 43 ± 2 % und damit ein Wirkungsgrad von 1,1 ± 0,2 % (siehe Tab. 5.7) erreicht.

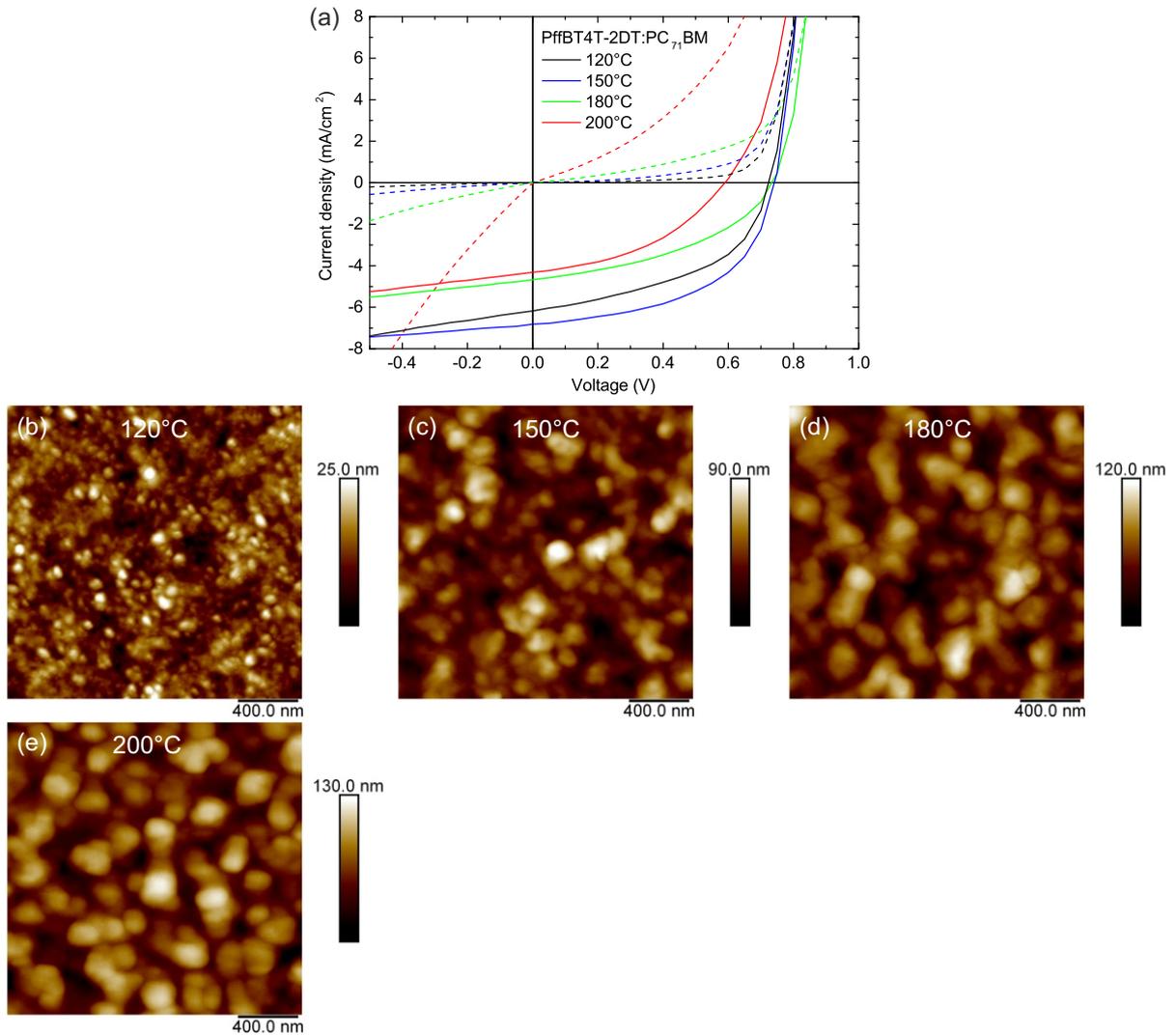


Abbildung 5.7.: (a) Gemittelte Spannungs-Strom-Kennlinien und (b) - (e) AFM-Aufnahmen nanopartikulärer PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung [PMVZ 20160211SolSim + PMVZ 20160412AFM]: Der maximale Wirkungsgrad wird bei einer Temperatur von 150 °C erreicht, bei der sich schon Strukturen in der Größenordnung einiger 100 nm ausgebildet haben. Bei höheren Temperaturen werden diese Strukturen einhergehend mit geringeren Wirkungsgraden größer.

Im Vergleich zu Referenzsolarzellen aus Lösung zeigt sich wieder wie schon bei den beiden zuvor beschriebenen Materialsystemen, dass der geringere Wirkungsgrad der nanopartikulären Solarzellen im Wesentlichen auf eine geringere Kurzschlussstromdichte und einen geringeren Füllfaktor zurückzuführen ist. PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Referenzsolarzellen aus Lösung zeigen mit $j_{SC} = 11,4 \pm 0,8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 755 \pm 7 \text{ mV}$ und $FF = 65 \pm 1 \%$ einen Wirkungsgrad von $5,6 \pm 0,4 \%$. Als ein Grund für die geringere Kurzschlussstromdichte kann hier wieder wie schon bei PBTZT-stat-BDIT-8:techPCBM die geringere Dicke der nanopartikulären Schicht ($h = 86 \pm 5 \text{ nm}$) im Vergleich zur lösungsprozessierten Schicht ($h \gtrsim 300 \text{ nm}$) angeführt werden.

²Kenngrößen der PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Referenzsolarzellen aus Lösung wurden von Dominik Landerer, KIT, erstellt.

Aktive Schicht	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)	R_q (nm)
NP, 120°C	6,2 ± 0,1	723 ± 5	48 ± 2	2,2 ± 0,1	3,6 ± 0,3
NP, 150°C	6,8 ± 0,3	740 ± 20	54 ± 5	2,7 ± 0,4	14,3 ± 0,4
NP, 180°C	4,7 ± 0,4	730 ± 30	44 ± 3	1,5 ± 0,1	18,6 ± 0,8
NP, 200°C	4,3 ± 0,2	600 ± 90	43 ± 2	1,1 ± 0,2	19,9 ± 0,5
Aus Lösung ²	11,4 ± 0,8	755 ± 7	65 ± 1	5,6 ± 0,4	n.a.

Tabelle 5.7.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht [PMVZ 20160211SolSim + PMVZ 20160412AFM] in Vergleich zu Kenngrößen der Referenzbauelemente aus Lösung. Gemittelt wurde über mindestens 6 Bauteile.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich der drei Materialsysteme, dass eine gewisse Temperatur bei der thermischen Nachbehandlung von nanopartikulären, photoaktiven Schichten nötig ist, um insbesondere eine gute Kurzschlussstromdichte und einen guten Füllfaktor zu erzielen. Wie in AFM-Aufnahmen gezeigt, geht dieser Prozess einher mit dem Formverlust einzelner Nanopartikel, sodass versinterte Bereiche entstehen. Ist die Temperatur jedoch zu hoch (PDTP-DFBT:PC₇₁BM: $T \geq 210$ °C; PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM: $T \geq 150 - 180$ °C; PffBT4T-2DT:PC₇₁BM: $T \geq 150$ °C), beginnen sich bei allen Materialsystem grobe Strukturen in der Größenordnung einiger 100 nm auszubilden, die für sehr große quadratische Rauheiten der Schichten sorgen. Abhängig von der Schichtdicke sind diese zu einem bestimmten Grad noch tolerierbar (PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM: 200 °C, $R_q = 17 \pm 1$ nm; PffBT4T-2DT:PC₇₁BM: 150 °C, $R_q = 14,3 \pm 0,4$ nm), zu hohe Rauheiten führen jedoch zu reduzierten Solarzellenkenngrößen (PDTP-DFBT:PC₇₁BM: 210 °C, $R_q \approx 30$ nm; PffBT4T-2DT:PC₇₁BM: 200 °C, $R_q = 19,9 \pm 0,5$ nm).

Wie der Vergleich der untersuchten Systeme zeigt, ist die Temperatur, bei denen diese groben Strukturen ausgebildet werden, materialabhängig. Entscheidend ist dabei die thermische Stabilität der Mischung aus Polymer und Fulleren. Für PC₆₁BM ist bekannt, dass es während der thermischen Nachbehandlung zur Diffusion neigt, sodass sich kristalline PC₆₁BM-Bereiche ausbilden und die Polymer:Fulleren-Mischung phasensepariert [174]. Je nach Ausprägung dieses Prozesses kann sich dieser positiv oder negativ auf die Solarzellenkenngrößen auswirken [174]: Eine gewisse Phasenseparation ist förderlich für den Ladungsträgerabtransport in möglichst reinen Domänen. Ist diese jedoch zu groß, können nicht mehr alle Exzitonen eine Grenzfläche für deren Trennung erreichen. Die Ausprägung der Phasenseparation ist abhängig von Temperatur und vom Donorpolymer [174]. Im Extremfall können sich bis zu einige μm -große PC₆₁BM-Kristalle ausbilden [174]. Auch wenn hier durch die AFM-Aufnahmen nur Aussagen zur Topographie möglich sind, so kann durch den Vergleich mit der Literatur doch von einer Kristallisation der PCBM-Derivate und damit von einer Phasenseparation ausgegangen werden, welche für die Ausbildung der einige 100 nm großen Strukturen verantwortlich ist. Ab wann eine solch grobe Phasenseparation auftritt, ist also abhängig davon, wie stark das Donorpolymer die Kristallisation der PCBM-Derivate unterdrücken kann. PDTP-DFBT:PC₇₁BM zeigt für lösungsprozessierte Filme eine besonders hohe thermische Stabilität: Erst ab einer Temperatur von 200 °C brechen die Solarzellenkenngrößen ein [173]. Dies deckt sich mit der hier beobachteten Stabilität von PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Nanopartikeln, welche erst bei einer Temperatur von 150 °C zu versintern beginnen. Eine grobe Phasenseparation tritt erst ab 210 °C auf. Lösungsprozessierte PBTZT-stat-BDTT-8:PC₆₁BM-Filme neigen zu einer früheren Phasenseparation, sodass hier mit techPCBM eine Mischung verschiedener PCBM-Derivate eingesetzt wurde. Dadurch ist die Neigung zur Kristallisation im Vergleich zu reinem PC₆₁BM herabgesetzt. In der Literatur wurde dies für PC₇₁BM durch Hinzufügen von ICBA gezeigt [175]. Deswegen weisen nanopartikuläre PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM-Filme nach einer thermischen Behandlung bei 150 °C lediglich eine moderate Rauheit

von $R_q = 8,4 \pm 0,5$ nm auf. Diese steigt mit weiterer Erhöhung der Temperatur bis 200 °C in einem tolerierbaren Maße auf $R_q = 17 \pm 1$ nm an, sodass die Solarzellenkenngrößen sogar noch steigen. Liu et al. geben in ihrer Publikation zu PffBT4T-2OD und PffBT4T-2DT keine Informationen zur thermischen Stabilität lösungsprozessierter PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Filme [56]. Nanopartikuläre PffBT4T-2DT:PC₇₁BM-Filme zeigen hier bereits bei einer Temperatur von 150 °C eine beträchtliche Phasenseparation, die zu einer gerade noch tolerierbaren Rauheit von $R_q = 14,3 \pm 0,4$ nm führen. Bei noch höheren Temperaturen ist die Phasenseparation zu stark, sodass die Solarzellenkenngrößen sinken.

Die Reduktion der Kenngrößen nanopartikulärer Solarzellen bei steigender Phasenseparation kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden: Zum einen sinkt die Dissoziationswahrscheinlichkeit der Exzitonen bei zu großen Domänen, sodass eine Reduktion der Kurzschlussstromdichte folgt. Zum anderen können bei zu großen Rauheiten kleine Kurzschlüsse auftreten, die zu einer Reduktion der Leerlaufspannung führen. Dies ist insbesondere bei den hier auftretenden dünnen nanopartikulären Schichten mit einer typischen Dicke von 100 nm zu beachten. Im Falle von PffBT4T-2DT:PC₇₁BM scheinen beide Effekte aufzutreten, sodass Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung bei einer Erhöhung der Temperatur der thermischen Nachbehandlung von 150 °C auf 200 °C sinken.

Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit nanopartikulärer Solarzellen wurde in der Literatur auch für das Materialsystem TQ1:PC₇₁BM beschrieben [117]. Ab 160 °C tritt eine zu starke Phasenseparation auf, sodass die Solarzellenkenngrößen sinken [117]. Davor wird die thermische Nachbehandlung benötigt, um die Nanopartikel miteinander zu versintern, sodass die Solarzellenkenngrößen zunächst bis zu einer thermischen Nachbehandlung bei 140 °C steigen [117]. Zusätzlich konnte für dieses Materialsystem mit STXM- und Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) gezeigt werden, dass bei dieser Temperatur die Core-Shell-Morphologie der TQ1:PC₇₁BM-Nanopartikel aufzubrechen beginnt und sich einzelne Fullerenpfade durch die polymerreiche Schale ausbilden [117], die für die Steigerung mitverantwortlich sind. Da alle per Miniemulsion hergestellten Polymer:Fulleren-Nanopartikel, deren Morphologien bisher untersucht wurden, ausschließlich Core-Shell-Morphologien aufweisen [8, 105, 116, 117], ist davon auszugehen, dass bei den hier untersuchten Materialsystemen ähnliche Mechanismen nötig sind um eine Wirkungsgradsteigerung bei moderaten Ausheiztemperaturen zu erzielen.

Alle drei untersuchten Materialsysteme erreichen mit ihren nanopartikulären Solarzellen nicht die Wirkungsgrade ihrer lösungsprozessierten Pendanten. Die reduzierte Kurzschlussstromdichte kann im Falle von PffBT4T-2DT:PC₇₁BM und PBTZT-stat-BDTP-8:techPCBM zumindest zum Teil auf die geringere Schichtdicke der nanopartikulären Schicht zurückgeführt werden. Hier besteht also noch Optimierungspotential. Im Gegensatz zur Lösungsprozessierung, bei der mit Lösungsmittel, Additiv und Prozessierungstemperaturen eine Vielzahl an Parametern optimiert werden muss, bietet die Prozessierung aus Nanopartikeln den Vorteil, dass mit der Temperatur bei der Schichtapplikation im Wesentlichen nur ein Parameter optimiert werden muss. Alle hier gezeigten nanopartikulären Schichten wurden mit den gleichen Applikationsparametern aus einer Dispersion mit einer Konzentration von 50 mg/ml hergestellt. Allerdings gibt es auch hier mit z. B. der Nanopartikelgröße (PDTP-DFBT:PC₇₁BM: $60,8 \pm 0,4$ nm; PBTZT-stat-BDTP-8:techPCBM: $50,1 \pm 0,4$ nm; PffBT4T-2DT:PC₇₁BM: 46 ± 1 nm) noch weitere Unterschiede, deren Einfluss im Rahmen dieser Arbeit noch nicht untersucht wurden.

6. Stabilisator-freie Organische Nanopartikel durch Fällung

Im letzten Kapitel wurden unter Verwendung der etablierten Miniemulsionsmethode nanopartikuläre Organische Solarzellen hergestellt. Durch Erhöhung der Dicke der nanopartikulären, photoaktiven Schicht konnte im Fall des Materialsystems P3HT:ICBA der Wirkungsgrad im Vergleich zur Literatur gesteigert werden. Allerdings reichen die Wirkungsgrade immer noch nicht an jene von lösungsprozessierten P3HT:ICBA-Solarzellen heran. Deswegen wird in diesem Kapitel mit der Fällung des organischen Materials in einem Nicht-Lösungsmittel eine alternative Herstellungsmethode für Organische Nanopartikel untersucht und die Integrationsmöglichkeiten dieser Organischen Nanopartikel in Organische Solarzellen evaluiert. Anhand des Materialsystems P3HT:ICBA werden zunächst mit der Größe, dem Absorptionsverhalten und der inneren Struktur der Nanopartikel die Eigenschaften der P3HT:ICBA-Dispersionen in Kapitel 6.1 beschrieben. Danach folgt in Kapitel 6.2 die Untersuchung der Schichtbildung von gefällten P3HT:ICBA-Dispersionen, bevor in Kapitel 6.3 die Integration dieser nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten in Organische Solarzellen evaluiert wird. Dabei wird insbesondere die Abhängigkeit der Solarzellenkenngrößen von der thermischen Nachbehandlung sowie von der Dicke der nanopartikulären Schicht untersucht und ein Vergleich mit Referenzbauelementen gezogen. Zusätzlich wird mit der Möglichkeit, photoaktive Schichten mit einem vertikalen Materialgradienten gezielt herzustellen, ein weiterer Vorteil der Flüssigprozessierung aus Nanopartikeldispersionen im Vergleich zu Lösungen aufgezeigt. Zum Abschluss wird in Kapitel 6.5 die Möglichkeit zur Übertragung des Fällungsprozesses auf andere Materialsysteme untersucht.

Die Ergebnisse des Kapitels 6.4 sind während der Betreuung der Masterarbeit „Strukturanalyse von organischen Nanopartikeln mittels Rasterkraftmikroskopie“ von Stefan Reich entstanden. Teile des Kapitels 6 wurden oder werden in folgenden Fachjournalbeiträgen publiziert:

- **S. Gärtner**, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E.-M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türel, B. Penth, B. Baumstümmler, A. Colsmann. Eco-Friendly Fabrication of 4% Efficient Organic Solar Cells from Surfactant-Free P3HT:ICBA Nanoparticle Dispersions. *Advanced Materials*, 26:6653-6657, 2014.
- **S. Gärtner**, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann. Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions. *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016.
- **S. Gärtner**, A. J. Clulow, I. Howard, E. P. Gilbert, P. L. Burn, I. R. Gentle, A. Colsmann. Structural characterization of surfactant-free precipitated organic nanoparticles: Homogeneously blended BHJ nanoparticles for efficient Organic Photovoltaics. In preparation.

6.1. Charakterisierung von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in Dispersion

6.1.1. Größenverteilung

P3HT:ICBA-Nanopartikel können durch Fällung einer P3HT:ICBA-Lösung in einem Nicht-Lösungsmittel hergestellt werden. Nach Injektion der Lösung ist die Löslichkeit von P3HT:ICBA in der Mischung der Lösungsmittel drastisch reduziert, sodass das organische Material ausfällt (für eine detaillierte Beschreibung des Fällungsprozesses siehe Kap. 3.1). Die Größenverteilungen der resultierenden Nanopartikel ist anhand von DLS-Messungen in Abhängigkeit der Konzentration der P3HT:ICBA-Lösung in Abbildung 6.1 dargestellt und die Parameter zur Beschreibung der Nanopartikelgröße und deren Verteilung sind in Tabelle 6.1 zusammen gefasst.

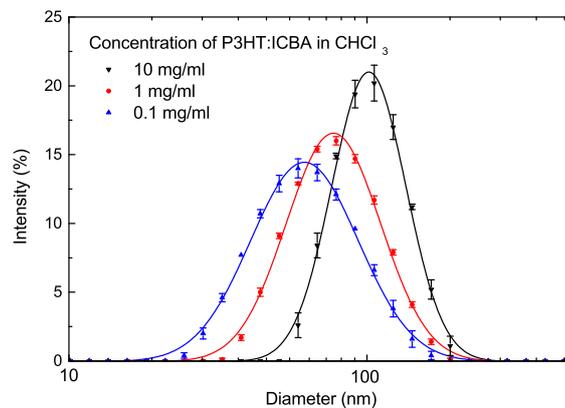


Abbildung 6.1.: DLS-Messungen (Datenpunkte mit Fehlern) in EtOH gefällter P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen in Abhängigkeit der Konzentration der P3HT:ICBA-Lösung, welche in das Nicht-Lösungsmittel injiziert wurde [PMVZ 20160421DLS]. Die durchgezogenen Linien sind logarithmische Normalverteilungen, die an die Datenpunkte angepasst wurden.

Wie dort zu sehen ist, sinkt mit sinkender Konzentration der P3HT:ICBA-Lösung auch die Nanopartikelgröße von $d_z = 94,0 \pm 0,9$ nm für 10 mg/ml auf $d_z = 54,7 \pm 0,2$ nm für 0,1 mg/ml. Dies stimmt überein mit einem Bericht von Millstone et al., die für die Nanopartikelgröße bei der Fällung von P3HT aus CHCl_3 in EtOH mit dem Absinken von ca. 85 nm für 5 mg/ml P3HT in CHCl_3 auf ca. 30 nm für 0,05 mg/ml P3HT in CHCl_3 einen ähnlichen Trend beschreiben [121]. Dieser Trend ist anhand der bei der Fällung ablaufenden Prozesse verständlich: Nach Injektion der Lösung ist die Löslichkeit von P3HT:ICBA in der $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ -Mischung drastisch reduziert, sodass die Wechselwirkung mit in der Nähe befindlichen P3HT- und ICBA-Molekülen bevorzugt ist. In einem gegebenen Volumen der Mischung, welches bei der Entstehung eines Nanopartikels noch von P3HT- und ICBA-Molekülen zu diesem durchquert werden kann, befinden sich bei kleineren P3HT:ICBA-Konzentrationen entsprechend weniger Moleküle, sodass kleinere Nanopartikel entstehen. Tabelle 6.1 ist zu entnehmen, dass die Peakpositionen der Intensitätsverteilungen d_{Peak} wie schon bei den DLS-Messungen der per Miniemulsion hergestellten Nanopartikel wieder gut mit den z-gemittelten Radien d_z übereinstimmen. Der Erwartungswert $E(d)$ weicht für kleinere P3HT:ICBA-Konzentrationen stärker von der Peakposition ab, da - wie in Abbildung 6.1 zu sehen - die Breite der Verteilung für kleinere P3HT:ICBA-Konzentrationen auf logarithmischer Skala zunimmt. Dies korreliert mit einem steigenden PDI und σ_y . Betrachtet man allerdings mit $\sqrt{\text{Var}(d)}$ die Standardabweichung von d , fällt auf, dass diese für alle drei Dispersionen sehr ähnlich ist. Diese ähnliche Standardabweichung von d führt jedoch bei kleinerem d_{Peak} auf logarithmischer Skala zu einer breiteren Verteilung.

Lösungskonzentration	10 mg/ml	1 mg/ml	0,1 mg/ml
d_z (nm)	$94,0 \pm 0,9$	$72,2 \pm 0,5$	$54,7 \pm 0,2$
PdI	$0,04 \pm 0,02$	$0,115 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,1$
d_{Peak} (nm)	101,5	77,2	61,7
$E(\ln d) = \mu_y$	4,70	4,47	4,30
$\sqrt{\text{Var}(\ln d)} = \sigma_y$	0,29	0,36	0,42
$E(d)$ (nm)	114,7	94,1	80,0
$\sqrt{\text{Var}(d)}$ (nm)	33,5	35,4	34,8

Tabelle 6.1.: Parameter zur Beschreibung der Nanopartikelgröße und deren Verteilung anhand von DLS-Messdaten in Abhängigkeit der Lösungskonzentration beim Fällungsprozess [PMVZ 20160421DLS]: Dabei werden d_z und PdI vom Messgerät ausgegeben, die anderen Parameter über den Fit einer logarithmischen Normalverteilung an die Messdaten bestimmt. Für eine detailliertere Beschreibung ihrer Berechnung siehe Kapitel 4.1.

Für die gezielte Anordnung von Nanopartikeln in Überstrukturen nach Labastide et al. [100] (siehe Kap. 2.3) ist die Breite der Größenverteilung wichtig. Diese ist hier bei einer ähnlichen Partikelgröße von ca. 100 nm für gefällte Organische Nanopartikel schmäler als im Fall von Organischen Nanopartikeln, die unter Verwendung der Miniemulsionsmethode hergestellt wurden. Aufgrund der ähnlichen Größe können alle drei Parameter zur Beschreibung der Verteilungsbreite zum Vergleich herangezogen werden: Mit $\text{PdI} = 0,04 \pm 0,02$, $\sigma_y = 0,29$ und $\sqrt{\text{Var}(d)} = 33,5$ nm im Fall der aus einer P3HT:ICBA-Lösung mit einer Konzentration von 10 mg/ml gefällten Dispersion sind alle Parameter kleiner als im Fall der Miniemulsionsmethode mit einer Beschallungsdauer von 4 min ($\text{PdI} = 0,14 \pm 0,01$, $\sigma_y = 0,43$ und $\sqrt{\text{Var}(d)} = 64,6$ nm, siehe Tab. 5.1). Auch die Abhängigkeit der Verteilungsbreite von der Nanopartikelgröße unterscheidet sich für Miniemulsionsprozess und Fällungsmethode: Während $\sqrt{\text{Var}(d)}$ hier nahezu konstant für alle Nanopartikelgrößen ist (und damit PdI und σ_y für kleinere Partikelgrößen steigen), sinkt bei der Miniemulsionsmethode $\sqrt{\text{Var}(d)}$ mit der Partikelgröße (entspricht PdI und σ_y nahezu konstant für alle untersuchten d), sodass für kleinere Partikelgrößen ähnliche Verteilungsbreiten bei Miniemulsion und Fällung erhalten werden. Dies zeigt der Vergleich von der aus einer P3HT:ICBA-Lösung mit einer Konzentration von 0,01 mg/ml gefällten Dispersion mit $\text{PdI} = 0,19 \pm 0,01$, $\sigma_y = 0,42$ und $\sqrt{\text{Var}(d)} = 34,8$ nm und der per Miniemulsion mit einer Beschallungsdauer von 8 min hergestellten Dispersion ($\text{PdI} = 0,15 \pm 0,01$, $\sigma_y = 0,41$ und $\sqrt{\text{Var}(d)} = 37,3$ nm, siehe Tab. 5.1) bei ähnlicher Partikelgröße. Beide Beobachtungen sind auf die Unterschiede im Herstellungsprozess zurückzuführen. So sorgt anscheinend beim Miniemulsionsprozess die Beschallung mit Ultraschall für eine recht breite Verteilung der Tröpfchengröße, die sich dementsprechend auf die Partikelgröße überträgt. Die Reduktion der Tröpfchengröße für längere Beschallungsdauern geht dann einher mit einer Reduktion in der Breite der Tröpfchenverteilung, resultierend in einem kleineren $\sqrt{\text{Var}(d)}$ für kleinere Partikel. Dabei gilt allerdings zu beachten, dass es insbesondere bei der Miniemulsionsmethode eine Vielzahl an Herstellungsparametern gibt, sodass noch zu überprüfen gilt, ob z.B. für höhere Beschallungsintensitäten nicht auch schmalere Größenverteilungen erhalten werden können. Bei der Fällungsmethode wiederum würden lokal sehr unterschiedliche Konzentrationen während des Fällprozesses zu breiten Verteilungen führen. Da jedoch währenddessen durch Rühren für alle Konzentrationen eine ähnliche Homogenisierung erzeugt wird, bleibt $\sqrt{\text{Var}(d)}$ für alle Lösungskonzentrationen nahezu konstant.

Mit einer DLS-Messung kann allerdings lediglich der hydrodynamische Durchmesser von Nanopartikeln bestimmt werden (siehe Kap. 4.1). Zum Vergleich mit Nanopartikeln außerhalb eines Dispersionsmediums wurde daher eine Größenverteilung anhand von AFM-Aufnahmen abgeschiedener Nanopartikel

beispielhaft für eine Dispersion erstellt. Diese ist im Vergleich zur Intensitätsverteilung einer DLS-Messung derselben Dispersion in Abbildung 6.2a gezeigt. Abbildung 6.2b zeigt beispielhaft ein zur Erstellung der Größenverteilung genutztes AFM-Bild. Wie zu erwarten, zeigt die AFM-Verteilung geringfügig geringere Nanopartikelgrößen, da beim hydrodynamischen Durchmesser der sich mit dem Partikel bewegende Teil der Solvathülle ebenfalls berücksichtigt wird. Allerdings ist der Unterschied nicht dramatisch, sodass aufgrund der schnelleren Messung in dieser Arbeit d_z der DLS-Messung zur Einordnung der Nanopartikelgröße angegeben wird. Es gilt dabei jedoch im Hinterkopf zu behalten, dass die reale Nanopartikelgröße jeweils geringfügig kleiner ist.

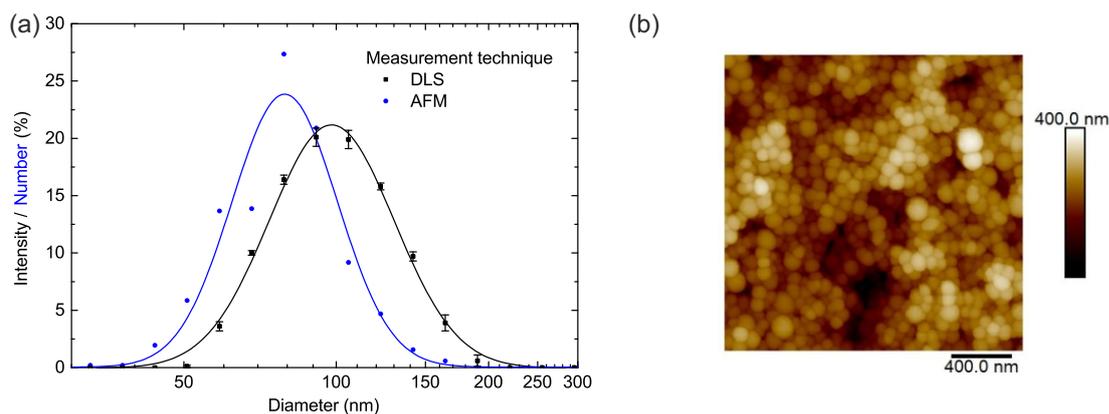


Abbildung 6.2.: (a) Vergleich einer DLS-Messung (Datenpunkte mit Fehlern, schwarze Quadrate) einer in EtOH gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersion mit einer anhand von AFM-Aufnahmen erstellten Größenverteilung (blaue Kreise) [PMVZ 20160311DLS + PMVZ 20160314AFM]: Aufgrund der Solvathülle wird bei DLS-Messungen ein geringfügig größerer Durchmesser erhalten. (b) Beispielhafte Abbildung einer von drei AFM-Aufnahmen, in welchen 750 Nanopartikel zur Erstellung der Größenverteilung manuell vermessen wurden. Die durchgezogenen Linien sind logarithmische Normalverteilungen, die an die Datenpunkte angepasst wurden.

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, können EtOH und MeOH als mischbare Nicht-Lösungsmittel zur Fällung von P3HT:ICBA aus CHCl_3 -Lösungen eingesetzt werden. Ein Einfluss des Nicht-Lösungsmittels auf die Größenverteilung konnte beim direkten Vergleich nicht festgestellt werden: Unter gleichen Fällungsbedingungen wurde für EtOH $d_z = 87,5 \pm 0,6$ nm und $\text{PdI} = 0,06 \pm 0,01$ und für MeOH $d_z = 83,8 \pm 0,1$ nm und $\text{PdI} = 0,05 \pm 0,02$ erhalten [PMVZ 20150409DLS]. Die Größe der Nanopartikel ändert sich während der Verdampfung des Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-Gemisches bis zu einer untersuchten Dispersionskonzentration von 10 mg/ml nicht [PMVZ 20150409DLS], da die Ostwald-Reifung aufgrund der geringen Löslichkeit von P3HT und ICBA im Nicht-Lösungsmittel entsprechend unterdrückt ist und Agglomeration noch nicht einsetzt.

6.1.2. Absorptionsverhalten

Das Absorptionsverhalten von Organischen Halbleitern kann Aufschlüsse über die Konformation und die Aggregation der Moleküle geben. Im Fall von P3HT:ICBA unterscheidet sich das Absorptionsspektrum von der Lösung wesentlich von jenem der Dispersion. Die Absorptionsspektren von einer verdünnten P3HT:ICBA-Lösung in CHCl_3 und von P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen in MeOH und EtOH sind zum Vergleich in Abbildung 6.3 gegenüber gestellt. Die Dispersionen wurden per Fällung nach Kapitel 3.1 hergestellt und für die Transmissionsmessung mit dem Dispersionsmedium entsprechend verdünnt. ICBA

absorbiert hauptsächlich im UV [69], sodass die in Abbildung 6.3 für Lösung und Dispersionen von 350 nm hin zu 400 nm abfallende Absorption ICBA zugeschrieben werden kann. Hin zu längeren Wellenlängen folgt der Absorptionsbereich von P3HT, welcher von Lösung zu Dispersion eine Rotverschiebung erfährt (Bathochromer Effekt): In CHCl_3 tritt ein Absorptionspeak bei 450 nm auf, dessen Intensität bis 550 nm wieder nahezu verschwindet. Dahingegen weisen die Dispersionen ihr Absorptionsmaximum bei 500 nm sowie Schultern bei 550 nm und 600 nm auf und zeigen einen Absorptionsbereich bis 650 nm.

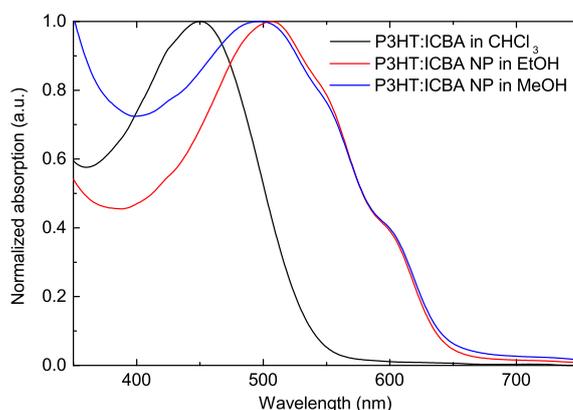


Abbildung 6.3.: Normierte Absorptionsspektren von P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen in EtOH (rot) und MeOH (blau) zeigen aufgrund der Bildung von P3HT-Aggregaten im Vergleich zu jenem von einer P3HT:ICBA-Lösung in CHCl_3 (schwarz) eine starke Rotverschiebung einhergehend mit dem Auftreten einer vibronischen Struktur [PMVZ 20160127UVVIS].

Diese Rotverschiebung des Absorptionsverhaltens lässt sich durch konformere Veränderungen der P3HT-Moleküle, sowie Veränderungen in ihrer Umgebung zwischen Lösung und Dispersion erklären, die alle zu einer Reduktion der nötigen Energie für die optische Anregung führen. In CHCl_3 -Lösung ist P3HT gut solvatisiert und besitzt lediglich eine kurze Konjugationslänge [176]. Durch Wechselwirkung mit benachbarten P3HT-Molekülen in einem Nanopartikel bildet P3HT durch π -Stacking lamellare Strukturen aus [177], sodass sich die Konjugationslänge unter Planarisierung der Moleküle vergrößert. Dies bewirkt zunächst auf molekularer Ebene eine Veränderung des π - π^* -Übergangs von P3HT, der die Absorption von P3HT bestimmt. Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten bindenden π -Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte antibindende π^* -Orbital (LUMO) überführt. In konjugierten Systemen ist die Lage der Energieniveaus dieser Orbitale abhängig von der Konjugationslänge: Das Energieniveau des bindenden π -Orbitals steigt mit der Konjugationslänge, wohingegen jenes des antibindenden π^* -Orbitals mit der Konjugationslänge sinkt [178], sodass E_{fund} sinkt. Für eine Beschreibung der verschiedenen Bandlücken Organischer Halbleiter siehe Kap. 2.1.1. Zusätzlich werden Ladungen, und damit die nach optischer Anregung entstehenden Exzitonen, in ausgedehnten konjugierten Systemen besser stabilisiert, sodass auch $E_{\text{opt, Mol}}$ eine Reduktion erfährt. Diese beiden Effekte sind auf konformere Änderungen der P3HT-Moleküle zurückzuführen und gelten somit auf der Ebene einzelner Moleküle. Beim Übergang von einer Lösung zu einer Dispersion muss jedoch zusätzlich die Änderung in der Umgebung der Moleküle und damit die Materialebene berücksichtigt werden. Durch benachbarte konjugierte Systeme erfahren Exzitonen eine weitere Stabilisierung, sodass auch $E_{\text{opt, Mat}}$ sinkt [32]. Diese drei Effekte sorgen alle für eine Reduktion der nötigen Anregungsenergie und somit für eine Verschiebung des Absorptionsbereiches von P3HT zwischen Lösung und Dispersion hin zu größeren Wellenlängen.

Wie in Abbildung 6.3 bei den Absorptionsspektren der Dispersionen zu sehen ist, zeigen aggregierte P3HT-Moleküle neben der Rotverschiebung auch eine vibronische Struktur. Die Schultern sowie das

Absorptionsmaximum können den optischen Anregungen zu den unterschiedlichen vibronischen Niveaus des ersten angeregten Zustands S_1 zugeordnet werden: 600 nm A_{0-0} , 550 nm A_{0-1} , 500 nm A_{0-2} [169]. Nach einem Modell von Spano kann die Aggregatform durch das Verhältnis der Absorptionen A_{0-0} und A_{0-1} untersucht werden [179]. Nagarjuna et al. nutzten dies, um so die Aggregation von P3HT in Nanopartikeln in Abhängigkeit der Lösungsmittel zu untersuchen [169].

Die beschriebenen Effekte bestimmen das Absorptionsverhalten von P3HT und erklären neben den Änderungen zwischen Lösung und Dispersion auch das thermochrome Verhalten von P3HT-Lösungen [180] und P3HT-Filmen [181]. Auch die hier beobachtete Veränderung der Absorption von P3HT durch Aggregation wurde schon vielfach in der Literatur für verschiedene Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-Kombinationen beschrieben [122, 182–185]. So lässt also die Analyse der P3HT-Absorption Rückschlüsse auf Konformation und Umgebung der P3HT-Moleküle zu und es kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass sich in P3HT:ICBA-Dispersionen in MeOH und EtOH P3HT-Aggregate während des Fällungsprozesses bilden. In den dispergierten Nanopartikeln befinden sich somit bereits semikristalline P3HT-Domänen, wie sie auch für aus Lösung applizierte Filme bekannt sind [181].

6.1.3. Materialverteilung innerhalb der Nanopartikel

Anhand der letzten beiden Unterkapitel zur Charakterisierung von gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln in Dispersion konnte gezeigt werden, dass bei einer Fällung aus einer P3HT:ICBA-Lösung mit einer Konzentration von 10 mg/ml ca. 100 nm große Nanopartikel entstehen, innerhalb derer sich semikristalline P3HT-Domänen befinden. Um nun auch Aussagen über die Verteilung von P3HT und ICBA innerhalb dieser Nanopartikel machen zu können, wurde eine Kontrastvariation bei SANS-Messungen durchgeführt. Diese Methode ist in Kapitel 4.3 detailliert beschrieben. Um die Streulängendichte des Nicht-Lösungsmittels (SLD_{NS}) anzupassen, wurde eine P3HT:ICBA-Dispersion in MeOH mit einer Konzentration von 10 mg/ml mit MeOH:MeOH- d_4 -Mischungen unterschiedlicher Verhältnisse auf 2 mg/ml verdünnt. Damit wurde sichergestellt, dass die gleichen Nanopartikel unter verschiedenen SLD_{NS} vermessen werden konnten. Die resultierenden Volumenverhältnisse der verwendeten Dispersionen sind Abbildung 6.4a und die nach volumengewichteter Mittelung erhaltenen SLD_{NS} Abbildung 6.4b zu entnehmen. Damit konnte ein weiter Bereich von SLD_{NS} abgedeckt werden, welcher auch die Streulängendichten von P3HT ($0,8 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ [107]) und ICBA ($4,2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ [149]) enthält. Neben den in dieser Arbeit verwendeten Mischungsverhältnissen von P3HT zu ICBA von 1:0,8 (Abb. 6.4a, d, g) und 1:1 (Abb. 6.4b, e, h) wurde noch das Mischungsverhältnis 1:1,2 (Abb. 6.4c, f, i) untersucht.

Abbildung 6.4a - c zeigt die radial gemittelte Streuintensität des Neutronenstroms in Abhängigkeit des Streuvektors Q für P3HT:ICBA-Nanopartikel in den genannten Mischungsverhältnissen für jeweils fünf SLD_{NS} . Die SANS-Peaks erscheinen alle an ähnlichen Position von Q , was darauf hin deutet, dass diese durch Streuung an Strukturen ähnlicher Größe erzeugt werden. Die Intensität der SANS-Peaks moduliert mit SLD_{NS} , für MeOH:MeOH- $d_4 = 60:40$ wird jeweils die geringste Intensität erhalten. Um diese Modulation der Streuintensität für kleine Q näher zu betrachten, ist die Wurzel des Mittelwerts von I zwischen $0,001 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,002 \text{ \AA}^{-1}$ ($\approx \sqrt{I(0)}$) nach Subtraktion des Hintergrunds gegen SLD_{NS} in Abbildung 6.4d - f aufgetragen. Für Partikel gleichen Volumens und gleicher Konzentration ist $\sqrt{I(0)}$ proportional zur Differenz der Streulängendichten von Nicht-Lösungsmittel SLD_{NS} und Nanopartikel SLD_{NP} [147]. Abbildung 6.4d - f zeigt lineare Anpassungen, welche die Datenpunkte sehr gut wiedergeben. SLD_{NP} ist also konstant für alle SLD_{NS} und es gilt $\sqrt{I(0)} \propto SLD_{NS}$, was zu einer homogenen Verteilung innerhalb der Nanopartikel passt. Aus $SLD_{NS} = SLD_{NP}$ folgt keine Streuintensität, sodass aus den x-Achsenabschnitten der linearen Anpassungen SLD_{NP} erhalten werden kann (engl. Contrast Matched Point).

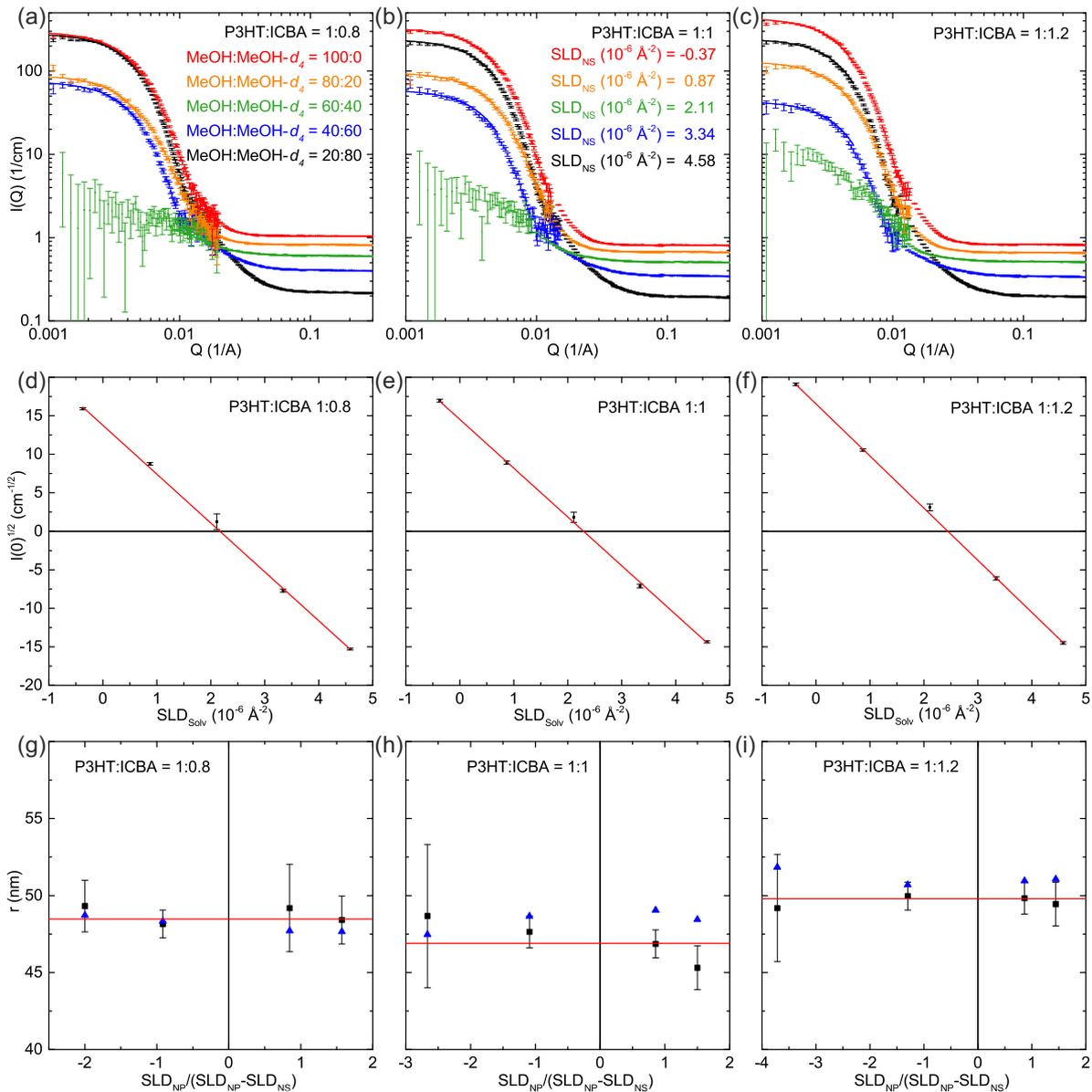


Abbildung 6.4.: (a) - (c) Radial gemittelte Streuintensität des Neutronenstroms $I(Q)$ in Abhängigkeit des Streuvektors Q für gefällte P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen¹ mit den Mischungsverhältnissen von P3HT zu ICBA von 1:0,8 (a), 1:1 (b) und 1:1,2 (c) [PMVZ 20150224SANS]. Zur Kontrastvariation wurden jeweils die in (a) gegebenen Nicht-Lösungsmittelmischungen mit den in (b) gegebenen SLD_{NS} untersucht. (d) - (f) Auftragungen von $\sqrt{I(0)}$ gegen SLD_{NS} zeigen jeweils eine lineare Abhängigkeit. (g) - (i) Sturmann-Plots, welche einen über die Guinier-Näherung erhaltenen konstanten Radius (schwarze Quadrate) für alle untersuchten SLD_{NS} zeigen und somit eine homogene Verteilung von P3HT und ICBA innerhalb der Nanopartikel bestätigen. Die Radien der DLS-Messungen (blaue Dreiecke) stimmen gut mit diesen überein.

¹SANS-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Elliot P. Gilbert, ANSTO, Lucas Heights, Australien und Andrew J. Clulow von der Universität Queensland, Brisbane, Australien durchgeführt und ausgewertet.

Die x-Achsenabschnitte der linearen Anpassungen aus Abbildung 6.4d - f sind in Tabelle 6.2 gegeben und den volumengewichteten Mittelungen aus SLD_{P3HT} und SLD_{ICBA} entsprechend des Mischungsverhältnisses von P3HT und ICBA gegenübergestellt. Es fällt auf, dass diese nur um 5 % voneinander abweichen, was aufzeigt, dass Nanopartikel des gewünschten Mischungsverhältnisses erzeugt wurden und dass die Streulängendichten der reinen Materialien aus der Literatur [107, 149] ähnlich zu denen in den Nanopartikeln sind. Wie in Tabelle 6.2 zu sehen, steigt SLD_{NP} in der Reihenfolge 1:0,8, 1:1, 1:1,2 aufgrund des steigenden ICBA-Gehalts und dessen größerer Streulängendichte an. Die Differenz zu $SLD_{NS} = 2,11 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ der MeOH:MeOH- d_4 -Mischung von 60:40 steigt in der gleichen Reihenfolge an, was die steigende Streuintensität für diese Nicht-Lösungsmittelmischung in Abbildung 6.4a - c erklärt.

P3HT:ICBA	SLD_{NP} , volumengewichtetes Mittel (10^{-6} \AA^{-2})	SLD_{NP} , x-Achsenabschnitt von $\sqrt{I(0)}$ gegen SLD_{NS} (10^{-6} \AA^{-2})
1:0,8	2,05	$2,17 \pm 0,02$
1:1	2,23	$2,29 \pm 0,03$
1:1,2	2,38	$2,44 \pm 0,02$

Tabelle 6.2.: Streulängendichten der in MeOH gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikel SLD_{NP} [PMVZ 20150224SANS]: Vergleich von volumengewichteten Mittelungen von SLD_{P3HT} und SLD_{ICBA} und kontrastangepassten Punkten aus Abbildung 6.4d - f.

Neben der linearen Abhängigkeit von $\sqrt{I(0)}$ von SLD_{NS} suggerieren auch die anderen Beobachtungen eine homogene Verteilung von P3HT und ICBA innerhalb der untersuchten Nanopartikel. So würde man bei einer erheblichen Phasenseparation, wie z. B. bei Core-Shell-Nanopartikeln, eine höhere Streuintensität für die Nicht-Lösungsmittelmischung MeOH:MeOH- $d_4 = 60:40$ erwarten, da die Streulängendichten von P3HT und ICBA sich deutlich von jener dieser Mischung unterscheiden. Auch würde man bei Core-Shell-Nanopartikeln in den SANS-Messungen zwei Features erwarten, eines für die Schale und eines für den Kern, die je nach Lösungsmittelkontrast unterschiedlich in ihrer Intensität modulieren.

Um diese Schlüsse zu bestätigen, wurde eine Stuhmann-Analyse durchgeführt [151]. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, wurden die Streumassenradien r_G mit Hilfe der Guinier-Näherung durch lineare Anpassung von $\ln I$ gegen Q^2 im Bereich $r_G \cdot Q < 1,3$ für jede SLD_{NS} bestimmt. Aufgrund der geringen Streuintensität und den damit verbundenen großen Fehlern der Datenpunkte wurde die Lösungsmittelmischung MeOH:MeOH- d_4 nicht ausgewertet. Wie in Abbildung 6.2 zu sehen, weisen die gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikel eine sphärische Form auf, sodass ihr Radius über $r_G = 0,6^{-0,5} r$ aus dem Streumassenradius erhalten werden kann. Die Radien sind in Abbildung 6.4g - i für die verschiedenen P3HT:ICBA-Mischungsverhältnisse dargestellt (schwarzen Quadrate). Zusätzlich sind mit blauen Dreiecken Radien von DLS-Messungen gezeigt. Anhand von DLS-Messungen vor und nach den SANS-Messungen konnte sicher gestellt werden, dass währenddessen keine Aggregation der Nanopartikel stattfand. Die in Abbildung 6.4g - i gezeigten Werte sind Mittelwerte dieser beiden Messungen. Darüber hinaus variieren die DLS-Werte innerhalb eines Mischungsverhältnisses um lediglich 2 nm. Auch die Verdünnung mit unterschiedlichen MeOH:MeOH- d_4 -Mischungen führte also zu keiner Aggregation. Am wichtigsten ist hier jedoch die Feststellung, dass die über die Guinier-Näherung erhaltenen Radien für alle untersuchten SLD_{NS} innerhalb ihrer Fehlergrenzen jeweils gleich sind. Die Datenpunkte können also jeweils mit einer linearen Funktion mit der Steigung 0 angepasst werden, lediglich für einen Datenpunkt liegt die erhaltene Gerade außerhalb des Fehlerbalkens. Wie schon in Kapitel 4.3 eingeführt, zeigt diese Invarianz von r_G bei einer Stuhmann-Analyse, dass P3HT und ICBA homogen innerhalb der Nanopartikel verteilt sind. Zusätzlich sind die Radien der DLS-Messungen - eine von der Materialverteilung innerhalb der Nanopartikel unabhängige Messmethode - in Einklang mit den über die Guinier-Näherung erhaltenen

Radien. Alle Auswertungen der SANS-Messungen sprechen also für eine homogene Durchmischung von P3HT und ICBA innerhalb der in MeOH gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikel für alle drei untersuchten Mischungsverhältnisse.

Um die innere Struktur der Nanopartikel weitergehend zu untersuchen und um die Fällung in MeOH und EtOH zu vergleichen, wurde die Kinetik der Ladungsträgererzeugung in den dispergierten Nanopartikeln mit Hilfe von transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Wie schon in Kapitel 4.5 beschrieben, dient der Vergleich der Transmissionsspektren von Grundzustand und angeregtem Zustand zur Unterscheidung verschiedener angeregter Zustände und zur Bestimmung von deren Lebenszeiten. P3HT-Singulett-Exzitonen emittieren im Wellenlängenbereich von 700 - 800 nm [155], sodass $\frac{\Delta T}{T_{GS}}$ dort einen positiven Betrag erhält (stimulierte Emission, siehe Kap. 4.5), solange diese vorhanden sind [155]. Je länger dieses Signal in TA-Spektren aufgenommen werden kann, desto länger brauchen also Exzitonen, um eine Grenzfläche zu erreichen, was entsprechend größeren Domänen zugeordnet werden kann [186]. Aus dem Abklingen der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen können somit Aussagen zur Phasenseparation getroffen werden, eine weitere Information zur inneren Struktur von P3HT:ICBA-Nanopartikeln neben der mit Hilfe von SANS-Messungen aufgeklärten Verteilung der beiden Materialien innerhalb der Nanopartikel. In Abbildung 6.5 sind die transienten Absorptionsspektren von gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln in MeOH (Abb. 6.5a) und EtOH (Abb. 6.5b) für die Zeiten $t = 1-100$ ps nach Anregung dargestellt.

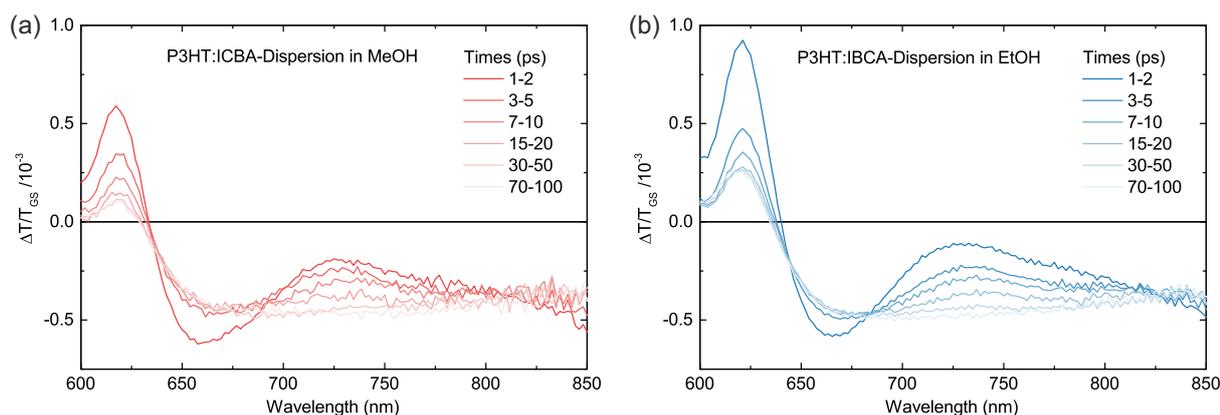


Abbildung 6.5.: (a) Transiente Absorptionsspektren² von P3HT:ICBA-Dispersionen in MeOH und (b) EtOH [PMVZ 20150430TAS], in abnehmender Intensität sind steigende Zeiten t nach Anregung dargestellt. Für beide Nicht-Lösungsmittel ist jeweils mit der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen im Bereich von 700 - 800 nm für Zeiten von bis zu 20 ps ein deutliches Anzeichen von Phasenseparation zu erkennen. Die berechneten Abklingkonstanten sind mit $\tau = 4 \pm 1$ ps für MeOH und $\tau = 6 \pm 1$ ps für EtOH sehr ähnlich.

In einer BHJ dissoziiert ein Teil der Exzitonen bereits innerhalb von 100 fs [187], sodass neben dem positiven Signal der P3HT-Singulett-Exzitonen getrennte Ladungsträger durch photoinduzierte Absorption für einen negativen Offset im Wellenlängenbereich zwischen 700 und 800 nm sorgen [155]. Nichtsdestotrotz erkennt man für beide Nicht-Lösungsmittel eine deutliche stimulierte Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen für Zeiten bis zu 20 ps, ein deutliches Anzeichen von Phasenseparation. Dies ist anders als z. B. in As cast-Filmen von P3HT:PC₆₁BM, wo durch eine sehr intensive Mischung von P3HT und PC₆₁BM eine sofortige Exzitonentrennung stattfindet und damit keine stimulierte Emission beobachtet wird [155]. Auch unterscheidet sich dies zu TA-Spektren von aus THF in H₂O gefällten P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln,

²TAS-Messung durchgeführt von Ian Howard, IMT, KIT.

welche eine kürzere Lebenszeit von P3HT-Singulett-Exzitonen suggerieren, was mit einer geringeren Phasenseparation korrelieren würde [128]. Berechnet man aus dem Abklingen der stimulierten Emission eine Abklingkonstante τ , so sind diese für MeOH mit $\tau = 4 \pm 1$ ps und für EtOH mit $\tau = 6 \pm 1$ ps innerhalb ihrer Fehlergrenzen gleich. Der Vergleich mit jenen von P3HT:PC₆₁BM-Filmen, die durch optimierte Lösungsprozessierung inkl. thermischer Nachbehandlung hergestellt wurden ($\tau \approx 9$ ps [155]) zeigt, dass die hier innerhalb der Nanopartikel beobachtete Phasenseparation jener in diesen Filmen sehr ähnlich ist, allerdings etwas kleinere Domänen erhalten werden.

SANS- und TAS-Messungen zusammen geben also ein kohärentes Bild der inneren Struktur von gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln: Die SANS-Messungen zeigen, dass beide Materialien innerhalb der Nanopartikel homogen verteilt sind, nach den TA-Spektren liegen sie jedoch auch phasensepariert vor. Diese Phasenseparation in kleine Domänen steht im Einklang mit den SANS-Messungen, da dort Strukturen kleiner als $\frac{2\pi}{Q_{\max}}$ nicht aufgelöst werden können. Q_{\max} entspricht jenem Q , an dem die Streuintensität kleiner als das Hintergrundrauschen des Detektors ist. Je nach Anteil von MeOH- d_4 kann diese Auflösungsgrenze auf 5 - 10 nm abgeschätzt werden (siehe Abb. 6.4a - c). Die innere Struktur gefällter P3HT:ICBA-Nanopartikel kann also als homogene Verteilung kleiner P3HT- und ICBA-Domänen beschrieben werden, ein Bild, das der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen BHI sehr nahe kommt. Die in der Literatur beschriebene Core-Shell-Struktur der per Miniemulsion hergestellten Polymer:Fulleren-Nanopartikel [8, 105, 116, 117] kann hier für die in MeOH gefällten Nanopartikel aufgrund der fehlenden Steigung der Stuhmann-Plots in den Abbildungen 6.4g - i klar ausgeschlossen werden.

Die unterschiedlichen Strukturen der gefällten und der per Miniemulsion hergestellten P3HT:ICBA-Nanopartikel können auf unterschiedliche Prozesse, die während der Nanopartikelbildung bei beiden Methoden ablaufen, zurückgeführt werden. Nach Anwendung des Ultraschallstabes entsteht bei der Miniemulsionsmethode ein komplexes heterogenes System aus CHCl₃-Tröpfchen mit gelöstem Material fein verteilt in dem Nicht-Lösungsmittel H₂O, deren Grenzfläche mit amphiphilen Dodecylsulfatanionen besetzt ist. Während der Verdampfung von CHCl₃ sorgt nun der Unterschied in der Oberflächenspannung von P3HT und dem Fulleren [8, 109] oder noch präziser der Unterschied in der Affinität zu dieser mit DS⁻-Molekülen besetzten Grenzfläche [9] für die Ausbildung einer P3HT-reichen Schale und eines Fulleren-reichen Kerns. Auch wenn dies kein System im vollständigen Gleichgewicht ist, so hat doch das Material einige Zeit (je nach genutzter Verdampfungstemperatur von CHCl₃ einige min bis zu 1 h), um innerhalb des kleiner werdenden Tröpfchens zu diffundieren und damit eine präferierte Position einzunehmen, bis das Material ausfällt und der feste Nanopartikel gebildet ist.

Dies ist während des Fällungsprozesses fundamental anders: Durch eine intensive Durchmischung von Lösungs- und Nicht-Lösungsmittel wird die Löslichkeit von P3HT:ICBA derart schnell herab gesetzt, dass feste Nanopartikel wesentlich schneller als beim Miniemulsionsprozess gebildet werden. Nach diesem Prozess liegt P3HT bereits in der Lösungsmittelmischung (20 % Lösungsmittel / 80 % Nicht-Lösungsmittel, siehe Kap. 3.1) fest vor, wie das rotverschobene Absorptionsspektrum von P3HT in CHCl₃/MeOH mit diesem Mischungsverhältnis zeigt [184]. Allerdings zeigt P3HT in Mischungen mit bis zu 50 % MeOH noch eine gewisse Löslichkeit, sichtbar anhand des Absorptionspeaks amorphes P3HTs in diesen Mischungen [184], sodass lokale Bereiche höheren CHCl₃-Gehalts während der Injektion der Lösung zur Bildung kleiner Materialdomänen beitragen können. Da diese Domänenbildung auf wesentlich geringeren Zeitskalen als beim Miniemulsionsprozess abläuft und es keine Grenzfläche gibt, zu der eines der Materialien eine unterschiedliche Affinität aufweist, entstehen bei der Fällungsmethode keine Core-Shell-Strukturen. Die Löslichkeit von P3HT:PC₆₁BM beim Fällungsprozess in der Lösungsmittelmischung THF/H₂O kann sich von der hier beschriebenen von P3HT:ICBA in CHCl₃/H₂O unterscheiden, was den in der Literatur beschriebenen, schnelleren Abfall der P3HT-Exzitonenemission in TA-Spektren und damit die geringe Phasenseparation von P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikeln nach Fällung durch dieses

Lösungsmittelsystem erklären könnte [128]. Im Fall von $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ sorgt dann die Equilibrierung der Lösungsmittelkonzentrationen durch Rühren für eine zufällige Zusammenlagerung der gebildeten, kleinen Materialdomänen resultierend in der gefundenen BHJ-Struktur in MeOH gefällter P3HT:ICBA-Nanopartikel. Die ähnliche Kinetik der Ladungsträgererzeugung in MeOH- und EtOH-Dispersionen aus den TA-Spektren suggeriert, dass die aus den SANS-Messungen der MeOH-Dispersionen gezogen Schlüsse auch auf die EtOH-Dispersionen übertragen werden können und die gefundene BHJ-Struktur gefällter P3HT:ICBA-Nanopartikel in beiden Nicht-Lösungsmitteln vorhanden ist.

6.2. Schichtbildung von P3HT:ICBA-Nanopartikeln

6.2.1. Iterativer Applikationsprozess

In Kapitel 3.2 wurde beschrieben, dass bei der Rotationsbeschichtung die resultierende Schichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration der verwendeten Lösung bzw. Dispersion abhängt. Dies ist auch hier für die Applikation von gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen in MeOH oder EtOH der Fall. Aufgrund des fehlenden Stabilisators ist jedoch die maximale Konzentration begrenzt. Typischerweise wurden in dieser Arbeit P3HT:ICBA-Dispersionen in MeOH und EtOH mit Konzentrationen von 10 mg/ml verwendet. Dies ist allerdings kritisch abhängig von der P3HT-Charge. Bei manchen Kombinationen konnten auch nur geringere Konzentrationen erhalten werden. Tendenziell zeigten P3HT:ICBA-Dispersionen in MeOH eine etwas bessere Stabilität. Allerdings wurde mit einer P3HT:ICBA-Konzentration von ≈ 15 mg/ml in EtOH für eine P3HT-Charge von Rieke (PTL 14-22, siehe Kap. 3.4) in dieser Arbeit die höchste Konzentration erhalten. Aufgrund des Zugangs zu lediglich kommerziell erhältlichen P3HTs konnte noch keine Systematik herausgearbeitet werden, welche P3HT-Eigenschaften die maximal mögliche Konzentration maßgeblich beeinflussen. Um Koagulation zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit typischerweise Konzentrationen von 10 mg/ml eingesetzt. Dispersionen dieser Konzentration konnten meist für mindestens eine Woche gelagert und verarbeitet werden, ohne dass nennenswerte Koagulation eingetreten war. Messungen des Kooperationspartners MJR zeigten sogar keine nennenswerte Veränderung der P3HT:ICBA-Nanopartikelgröße bei Dispersionen dieser Konzentration über einen Zeitraum von 3 Wochen [188].

Die in Kapitel 3.1 beschriebene Herstellungsvorschrift der Fällungsmethode sieht vor, dass eine P3HT:ICBA-Lösung in ein Nicht-Lösungsmittel im Volumenverhältnis 1:4 gefällt und diese Mischung dann wieder auf ein Fünftel des Volumens eingedampft wird, um dieselbe P3HT:ICBA-Konzentration in Dispersion wie in Lösung zu erhalten. Dafür wurden P3HT:ICBA-Lösungen in CHCl_3 mit 10 mg/ml verwendet und wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, werden so Nanopartikel mit einer Größe von ca. 100 nm erhalten (zur Variation der erhaltenen Nanopartikelgröße siehe Tabelle PMVZ.2 im Proben- und Messungsverzeichnis). Unter Beibehaltung des bewährten Volumenverhältnisses von Lösungsmittel zu Nicht-Lösungsmittel müssten für kleinere Nanopartikel aufgrund der nötigen geringeren Konzentration von P3HT:ICBA in CHCl_3 wesentlich größere Volumina eingesetzt werden und somit auch wesentlich mehr Lösungs- und Nicht-Lösungsmittel verdampft werden, was aufgrund der fehlenden Praktikabilität dieses Ansatzes verworfen wurde.

Wie schon erwähnt, hängt die erreichte Schichtdicke bei der Rotationsbeschichtung neben der Konzentration der Dispersion auch von der verwendeten Rotationsgeschwindigkeit ab. Mit Rotationsgeschwindigkeiten kleiner als 1000 rpm wurden keine homogenen Schichten erhalten. Für größere Rotationsgeschwindigkeiten nimmt die Schichtdicke ab, sodass in dieser Arbeit eine Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm verwendet wird. Die Applikation einer P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml führt jedoch

noch zu keiner geschlossenen Schicht, sodass ein iterativer Applikationsprozess zur Mehrfach-Beschichtung entwickelt werden musste. Die damit erhaltenen Schichten in Abhängigkeit der Applikationshäufigkeit sind in dreidimensionalen Darstellungen von AFM-Aufnahmen in Abbildung 6.6 zu sehen.

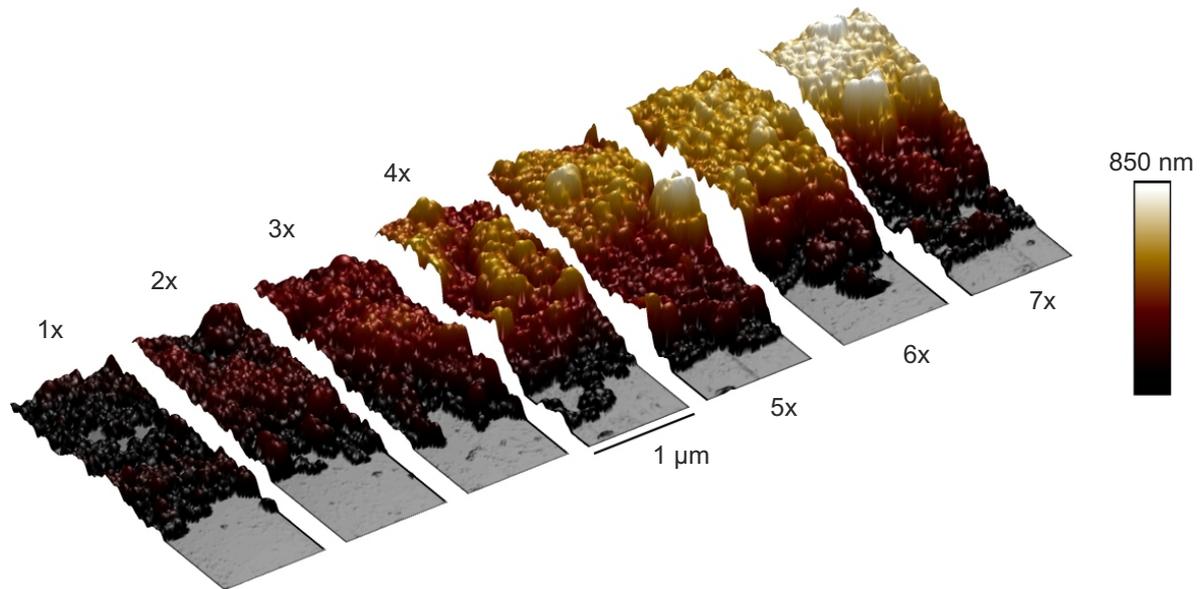


Abbildung 6.6.: Veranschaulichung des iterativen Applikationsprozesses anhand von AFM-Aufnahmen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten [PMVZ 20160318AFM], die durch eine unterschiedliche Anzahl an Applikationsschritten hergestellt wurden. Zur Überprüfung der Geschlossenheit und zum Vermessen der Schichtdicke wurde jeweils ein Teil der Schicht wieder entfernt, sodass in grau das Substratniveau zu erkennen ist.

Für diesen iterativen Applikationsprozess wurden jeweils 50 µl einer P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml auf ein bei 1000 rpm drehendes Substrat appliziert. Das Substrat rotierte dabei durchgehend über alle Applikationsprozesse bei 1000 rpm und zur Trocknung des Nicht-Lösungsmittels wurden die Applikationsschritte in einem zeitlichen Abstand von 20 s ausgeführt. Es wurde auf das drehende anstatt auf das ruhende Substrat appliziert, da so weniger Agglomerate in der finalen Schicht auftraten. Außerdem wurde die Befestigung des Substrats auf der rotierenden Einheit durch mechanische Fixierung der Außenkanten des Substrats realisiert, sodass kein Vakuum zur Ansaugung nötig war. Bei Verwendung einer solchen Vakuumansaugung traten nämlich häufig Inhomogenitäten insbesondere im Zentrum des Substrats auf, die zu Löchern in der nanopartikulären Schicht führten.

In Abbildung 6.6 wurde jeweils ein Teil der Schicht durch mechanisches Kratzen wieder entfernt, sodass in grau das Substratniveau zu erkennen ist. Dadurch kann überprüft werden, ob die nanopartikuläre Schicht tatsächlich geschlossen war oder ob diese noch Löcher aufwies. Diese Überprüfung ist insbesondere für nanopartikuläre Schichten besonders wichtig, da Nanopartikel zur Aggregation und damit zu rauen Schichten und Löcherbildung neigen. In Abbildung 6.6 ist zu erkennen, dass P3HT:ICBA-Schichten nach einmaliger Applikation noch Löcher aufweisen. Aufgrund der Applikation aus einem Nicht-Lösungsmittel ist jedoch bei der Verwendung von Dispersionen anstatt von Lösungen eine iterative Applikation möglich, da das schon applizierte Material durch Aufbringen der Flüssigkeit für die nächste Applikation nicht wie im Fall von Lösungen wieder angelöst werden kann. Für die Applikation mehrerer Schichten übereinander sind also keine orthogonalen Lösungsmittel erforderlich. Hinzu kommt, dass durch die Verwendung von EtOH und MeOH aufgrund ihrer geringen Oberflächenspannungen die Benetzung einer hydrophoben,

nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht bei folgenden Applikationsschritten leicht möglich ist. Deswegen ist der in dieser Arbeit entwickelte iterative Applikationsprozess für P3HT:ICBA-Dispersionen in MeOH und EtOH geeignet und die Schichtdicke steigt mit der Anzahl an Applikationsschritten an, sodass ein großer Bereich von Schichtdicken nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten realisiert werden kann. Die erreichten Schichtdicken sind gegen die Anzahl an Applikationsschritten in Abbildung 6.7a aufgetragen und deren Absorption in Abbildung 6.7b gezeigt. Die exakten Zahlenwerte können im Proben- und Messungsverzeichnis nachgeschlagen werden.

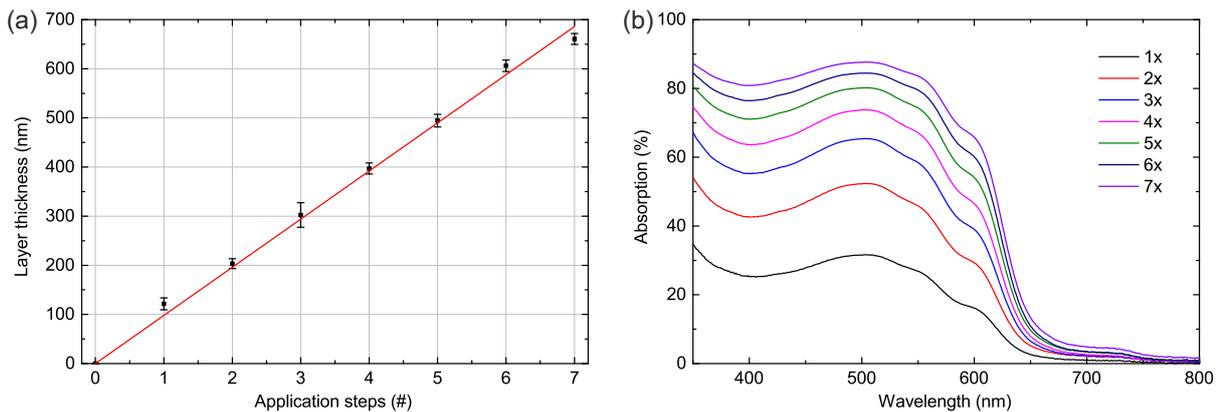


Abbildung 6.7.: (a) Erhaltene Schichtdicke und (b) Absorption nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten nach Herstellung über den iterativen Applikationsprozess in Abhängigkeit der Anzahl an Applikationsschritten [PMVZ 20160314UVVVis + PMVZ 20160318AFM]. Die Absorption nanopartikulärer Schichten wurde durch Messung von Reflektion (R) und totalen Transmission (T_{tot}) mit Hilfe einer U-Kugel bestimmt.

In Abbildung 6.7a fällt auf, dass die Schichtdicke linear mit der Anzahl an Applikationsschritten ansteigt. Mit jedem zusätzlichen Applikationsschritt einer P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml steigt die Schichtdicke um ca. 100 nm an. Dieser Anstieg sinkt entsprechend für geringer konzentrierte Dispersionen. So muss eine P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentration von 2,5 mg/ml 16 - 20 mal appliziert werden, um eine vergleichbare Schichtdicke zu der vier- bis fünfmaligen Applikation einer Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml zu erreichen. Um feinere Abstufungen zu realisieren, können auch Dispersionen unterschiedlicher Konzentrationen innerhalb eines iterativen Applikationsprozesses kombiniert werden. Die Bestimmung der Schichtdicke nanopartikulärer Schichten geschieht mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops unter Verwendung einer Spitze mit einem hohen Aspektverhältnis (siehe Kap. 4.6), da nur dann die kleinen Zwischenräume der rauen Schichten richtig abgebildet werden können. Ein Profilometer mit einem Spitzenradius im μm -Bereich kann diese nicht detektieren, sodass ein solches Gerät durch die ausschließliche Berücksichtigung höherer Aggregate eine zu hohe Schichtdicke ausgibt.

Wie in Abbildung 6.7b zu sehen, steigt auch die Absorption mit der Anzahl der Applikationsschritte an. Aufgrund der Absorption vorheriger Schichten steigt sie jedoch für zusätzliche Applikationsschritte nicht im selben Maße weiter an. Der hier gezeigte iterative Applikationsprozess ist auch auf Rakelprozesse übertragbar, bei denen ähnliche Beobachtungen, wie sie hier für die Rotationsbeschichtung beschrieben sind, gemacht wurden. Im Vergleich zur Miniemulsionsmethode zeigt sich, dass dort aufgrund der schlechteren Benetzung von wässrigen P3HT:ICBA-Dispersionen eine iterative Applikation nicht möglich war (siehe Kap. 5.2). Die Schichtdicke musste dort also über die Konzentration der P3HT:ICBA-Dispersion eingestellt werden, was aufgrund der Anwesenheit von Stabilisatoren und den damit möglichen hohen Konzentrationen im Gegensatz zu per Fällung hergestellten Dispersionen auch möglich war. Die Schichtbildung wässriger,

per Miniemulsion und alkoholischer, per Fällung hergestellter Dispersionen unterscheidet sich also durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Dispersionen wesentlich voneinander. Nichtsdestotrotz konnte durch den entwickelten iterativen Applikationsprozess sichergestellt werden, dass auch mit per Fällung hergestellten P3HT:ICBA-Dispersionen geschlossene nanopartikuläre Schichten mit variabler Schichtdicke hergestellt werden können.

6.2.2. Thermische Nachbehandlung

Die thermische Nachbehandlung photoaktiver Schichten ist ein gebräuchliches Mittel zur Optimierung Organischer Solarzellen [86]. Deswegen sollen hier zunächst die Auswirkungen der thermischen Nachbehandlung auf die Topographie der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten untersucht werden. Dafür wurde diese nach Applikation auf einer Hotplate unter Stickstoffatmosphäre verschiedenen Temperaturen für je 10 min ausgesetzt. AFM-Aufnahmen dieser Schichten sind in Abbildung 6.8 zu sehen. In Abbildung 6.8a ohne thermische Nachbehandlung sind die Nanopartikel eindeutig erkennbar und klar voneinander unterscheidbar. Wie Tabelle 6.3 zu entnehmen, weist diese Schicht nach viermaliger Applikation einer P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml eine Schichtdicke von $h = 450 \pm 20$ nm und eine quadratische Rauheit von $R_q = 54 \pm 3$ nm auf. Die geringe Differenz in der Schichtdicke im Vergleich zu den Beschreibungen in Kapitel 6.2.1 kann auf Schwankungen in der Konzentration zwischen verschiedenen Dispersionen zurückgeführt werden. Nach thermischer Nachbehandlung bei 100 °C verändert sich das topographische Erscheinungsbild nicht wesentlich, die einzelnen Nanopartikel sind immer noch gut erkennbar (Abb. 6.8b). Die quadratische Rauheit verändert sich somit auch kaum, allerdings ist die Schichtdicke mit $h = 310 \pm 10$ nm bereits drastisch gesunken. Lücken innerhalb der Schicht werden also gefüllt, die Nanopartikel sacken sozusagen zusammen, ggf. verdampft auch noch vorhandenes Nicht-Lösungsmittel, sodass der so entstehende Platz durch Nanopartikel aufgefüllt werden kann.

Einhergehend mit einer weiteren Reduktion der Schichtdicke auf $h = 219 \pm 7$ nm nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C sinkt nun auch die quadratische Rauheit auf $R_q = 27 \pm 2$ nm. Damit ändert sich auch das topographische Erscheinungsbild deutlich: Die Nanopartikel beginnen ihre Form zu verlieren und verbinden sich mit benachbarten Partikeln, sodass kaum noch einzelne Nanopartikel erkennbar sind (Abb. 6.8c). Pures P3HT weist mit ca. 220 °C einen höheren Schmelzpunkt als die hier eingesetzte Temperatur auf [189]. In einer 1:1-Mischung mit PC₆₁BM sinkt die Schmelztemperatur von P3HT auf ca. 190 °C [189]. Unter der Annahme, dass sich die Schmelztemperatur von P3HT durch Zugabe von ICBA nicht wesentlich anders ändert als durch Zugabe von PC₆₁BM, ist die Schmelztemperatur von P3HT hier noch nicht erreicht. Die Glasübergangstemperatur T_g einer solchen P3HT:PC₆₁BM-Mischung liegt allerdings schon bei 40 - 50 °C [189]. Bei der Glasübergangstemperatur eines teilkristallinen Polymers wie P3HT erweichen amorphe Bereiche des Polymers bereits, wohingegen dies für die kristallinen Bereiche des Polymers erst ab der Schmelztemperatur geschieht [190]. Wieder unter der Annahme, dass T_g für P3HT:ICBA-Mischungen ähnlich wie für P3HT:PC₆₁BM-Mischungen ist, reicht, wie in Abbildung Abb. 6.8b nach thermischer Behandlung bei 100 °C zu erkennen, das Überschreiten von T_g noch nicht aus, um die Form der Nanopartikel zu verändern. Aufgrund der wesentlich geringeren Differenz zur Schmelztemperatur scheint die Formveränderung bei 150 °C also eher auf einen bereits langsam einsetzenden Schmelzprozess zurückzuführen zu sein.

Für höhere Temperaturen sinkt die Schichtdicke nicht mehr weiter, sodass bei 150 °C von einer vollständigen Füllung der Lücken und damit von einer Veränderung der nach Abscheidung porösen nanopartikulären Schicht hin zu einer kompakten P3HT:ICBA-Schicht ausgegangen werden kann. Das topographische Erscheinungsbild allerdings ändert sich für Temperaturen von 180 - 200 °C weiter einhergehend mit einer weiteren Reduktion der quadratischen Rauheit: Während für 180 °C mit $R_q = 13 \pm 4$ nm noch

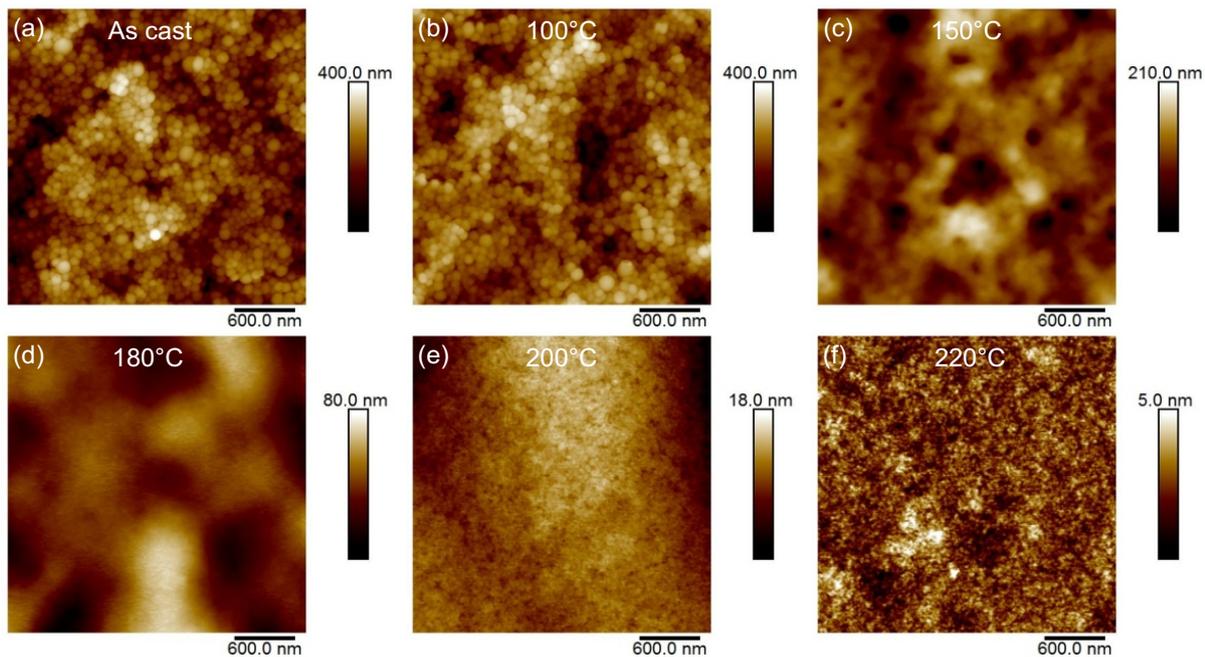


Abbildung 6.8.: AFM-Aufnahmen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten [PMVZ 20160316AFM + PMVZ 20160322AFM + PMVZ 20160323AFM] (a) ohne thermische Nachbehandlung und (b) nach thermischer Nachbehandlung für 10 min bei 100 °C, (c) 150 °C, (d) 180 °C, (e) 200 °C und (f) 220 °C. Die Nanopartikel verlieren zunehmend ihre Form einhergehend mit glatteren Schichten.

einige 100 nm große Strukturen erkennbar sind, verschwinden diese nach thermischer Nachbehandlung bei 220 °C völlig, sodass mit $R_q = 0,8 \pm 0,1$ nm sehr glatte Schichten entstehen. Mit Erhöhung der Temperatur und damit Annäherung an die Schmelztemperatur von P3HT setzt also der Schmelzvorgang der P3HT:ICBA-Nanopartikel immer weiter ein, sodass die P3HT:ICBA-Schichten ihren nanopartikulären Charakter vollständig einbüßen. Aufgrund der besseren Mischbarkeit von ICBA mit P3HT im Vergleich zu PC₆₁BM mit P3HT [8] findet keine Phasenseparation durch Kristallisation des Fullerenes und damit Aufrauung der Schicht für höhere Temperaturen wie im Fall von P3HT:PC₆₁BM-Mischungen statt [105].

T (°C)	as cast	100	150	180	200	220
h (nm)	450 ± 20	310 ± 10	219 ± 7	234 ± 9	227 ± 5	223 ± 3
R_q (nm)	54 ± 3	49 ± 5	27 ± 2	13 ± 4	$1,9 \pm 0,9$	$0,8 \pm 0,1$

Tabelle 6.3.: Schichtdicke h und quadratische Rauheit R_q nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur der thermischen Nachbehandlung [PMVZ 20160316AFM + PMVZ 20160322AFM + PMVZ 20160323AFM]. Während h nach 150 °C nicht weiter sinkt, beginnt R_q erst bei dieser Temperatur drastisch zu sinken.

Die Entwicklung der Schichtdicken nach thermischer Nachbehandlung in Tabelle 6.3 zeigt, dass bei den in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Schichtdicken in Abhängigkeit der Applikationsanzahl direkt nach Abscheidung eine Reduktion der Schichtdicke um ca. die Hälfte durch Füllung von Lücken berücksichtigt werden muss. Wie beschrieben, ist dieser Prozess nach thermischer Behandlung bei 150 °C abgeschlossen. Unter Berücksichtigung dieses Reduktionsfaktors steigt die Schichtdicke pro Applikationsschritt einer

Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml für kompakte Schichten nach dieser thermischen Behandlung lediglich um ca. 50 nm an (vgl. ca. 100 nm für poröse Schichten direkt nach Abscheidung, Abb. 6.7a).

Im Vergleich zwischen Dispersionen, die nach gleicher Herstellungsvorschrift hergestellt wurden, zeigen sich teilweise deutliche Schwankungen in der Rauheit frisch abgeschiedener Schichten. So wurden quadratische Rauheiten von $R_q = 20 \pm 1$ nm [PMVZ 20140729AFM] bis $R_q = 63 \pm 6$ nm [PMVZ 20140903AFM] erhalten. Neben dem Einfluss der Nanopartikelgröße, welche von Dispersion zu Dispersion ebenfalls in gewissem Maße schwankt (siehe dazu wieder Tabelle PMVZ.2 im Proben- und Messungsverzeichnis), liegt dies vermutlich auch an unterschiedlich stark ausgeprägter Voraggregation der P3HT:ICBA-Nanopartikel in der konzentrierten Dispersion, die zu unterschiedlichen Rauheiten führen kann. Nichtsdestotrotz ist der in Tabelle 6.3 zu sehende Trend für R_q unter Variation der Temperaturen der thermischen Nachbehandlung auch für diese zu beobachten [PMVZ 20140729AFM + PMVZ 20140903AFM].

Der Vergleich mit frisch abgeschiedenen Schichten aus P3HT:ICBA-Nanopartikeln, welche per Miniemulsion hergestellt wurden, zeigt, dass diese mit ca. 10 nm geringere Rauheiten aufweisen (siehe Kap. 5.2). Ähnlich beobachtet man allerdings in beiden Fällen einen Formverlust der Nanopartikel nach thermischer Behandlung bei 150 °C einhergehend mit einer Reduktion der quadratischen Rauheit, auch wenn man im Falle der Miniemulsion vielleicht noch eher nanopartikuläre Formen erkennbar bleiben (siehe Abb. 5.2b). Der Vergleich der erreichten Schichtdicke in Abhängigkeit des Applikationsvolumens und der Dispersionskonzentration zeigt, dass für eine Schichtdicke nach thermischer Nachbehandlung von ca. 200 nm im Falle der Miniemulsionsmethode ein Volumen von 50 μ l einer Dispersion mit einer Konzentration von 100 mg/ml verwendet werden muss. Dahingegen werden im Falle des hier gezeigten iterativen Applikationsverfahrens per Fällung hergestellter Dispersionen vier mal 50 μ l einer Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml für den Erhalt einer ähnlichen Schichtdicke appliziert. Im Vergleich der nanopartikulären Ansätze ist die Fällungsmethode also effizienter im Materialverbrauch. Dieser ist hier vergleichbar mit der bewährten Lösungsprozessierung, bei der durch Applikation von 50 μ l einer Lösung mit einer Konzentration von 40 mg/ml ca. 200 nm dicke P3HT:ICBA-Schichten erhalten werden.

6.3. Integration von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in Organische Solarzellen

6.3.1. Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung

Nach Untersuchung der gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikel in Dispersion und ihrer Schichtbildung folgt nun ihre Integration in Organische Solarzellen. Wie anhand von AFM-Aufnahmen im letzten Kapitel gezeigt, verändert sich die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht durch thermische Nachbehandlung, sodass zunächst deren Einfluss auf die Solarzellenkenngrößen untersucht wird. Dazu werden die nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten in eine invertierte Architektur mit einer ZnO/ITO-Kathode und einer MoO₃/Ag-Anode integriert und unter Stickstoffatmosphäre bei den angegebenen Temperaturen für 10 min thermisch nachbehandelt. Die P3HT:ICBA-Nanopartikel wurden in dem Nichtlösungsmittel EtOH gefällt und auf eine Konzentration von 10 mg/ml aufkonzentriert. Diese Dispersion wurde viermal appliziert, sodass nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C eine Schichtdicke von 207 ± 4 nm erreicht wird [PMVZ 20160427AFM]. Gemittelte Spannungs-Stromkennlinien der erhaltenen Solarzellen sind in Abbildung 6.9a in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 6.4 gegeben.

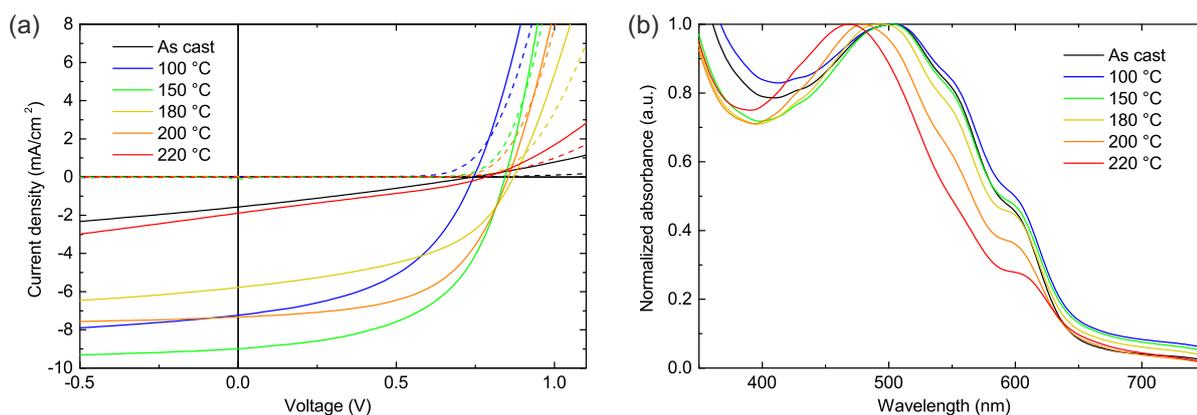


Abbildung 6.9.: (a) Gemittelte Spannungs-Strom-Kennlinien nanosolartischer P3HT:ICBA-Solarzellen und (b) normierte Extinktionsspektren entsprechender Schichten unter Variation der thermischen Nachbehandlung [PMVZ 20140606SolSim + PMVZ 20160314UVVis]: Ein deutlicher Anstieg insbesondere der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors sind bis zu einer Temperatur von 150 °C zu erkennen. Bei diesen Temperaturen ändert sich das Extinktionsspektrum nur unwesentlich. Bei höheren Temperaturen verringert sich der Wirkungsgrad wieder einhergehend mit einer Verschiebung des Maximums der Extinktion zu kleineren Wellenlängen.

Nanosolartige P3HT:ICBA-Solarzellen ohne thermische Nachbehandlung zeigen einen sehr geringen Wirkungsgrad von $\text{PCE} = 0,3 \pm 0,1 \%$, was insbesondere an einer sehr geringen Kurzschlussstromdichte von $j_{\text{SC}} = 1,6 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$ und einem sehr geringen Füllfaktor von $\text{FF} = 28 \pm 1 \%$ liegt. Nach thermischer Nachbehandlung bei 100 °C steigt beides bereits deutlich an, sodass ein Wirkungsgrad von $\text{PCE} = 2,6 \pm 0,1 \%$ erreicht wird. Durch eine weitere Steigerung beider Kenngrößen nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C auf $j_{\text{SC}} = 9,0 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$ und $\text{FF} = 53 \pm 1 \%$ und einer zusätzlichen Steigerung der Leerlaufspannung auf $V_{\text{OC}} = 844 \pm 2 \text{ mV}$ wird für diese Temperatur der höchste Wirkungsgrad von $\text{PCE} = 4,1 \pm 0,1 \%$ erreicht. Wie in Abbildung 6.9b zu sehen, unterscheiden sich die normierten Extinktionsspektren von Proben ohne und mit thermischer Nachbehandlung bei den erwähnten beiden Temperaturen nur unwesentlich, sodass die Kristallinität der P3HT-Domänen sich offensichtlich auch nicht wesentlich ändert und damit nicht der Grund für die beobachtete Wirkungsgradsteigerung sein kann. Wie Tabelle 6.4 zu entnehmen ist, sinkt mit den erwähnten thermischen Nachbehandlungen wieder die quadratische Rauheit der Schichten. Im Vergleich zu den in Kapitel 6.2.2 beschriebenen nanosolartigen P3HT:ICBA-Schichten weisen die hier diskutierten geringere Rauheiten auf, was wie schon dort erwähnt an der geringeren Nanopartikelgröße oder einer geringeren Voraggregation der Nanopartikel in Dispersion liegen könnte. Nichtsdestotrotz zeigt R_{q} den gleichen Trend in Abhängigkeit der Temperatur der thermischen Nachbehandlung. Auch ist bei 150 °C wieder ein Formverlust der Nanopartikel aufgrund des einsetzenden Schmelzprozesses erkennbar (siehe [PMVZ 20140729AFM]).

Nach thermischer Nachbehandlung bei Temperaturen größer 150 °C beginnt der Wirkungsgrad, insbesondere aufgrund einer abnehmenden Kurzschlussstromdichte, wieder zu sinken. Hier ist der Trend jedoch nicht so eindeutig wie die Wirkungsgradsteigerung von As cast zu 150 °C. Nach einer Reduktion der Kurzschlussstromdichte und damit auch des Wirkungsgrads bei einer Steigerung der Temperatur von 150 °C auf 180 °C, steigen beide Parameter für eine weitere Steigerung auf 200 °C nämlich noch einmal an. Bei einer thermischen Nachbehandlung bei 220 °C brechen dann Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor jedoch endgültig auf $j_{\text{SC}} = 1,9 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$ und $\text{FF} = 29 \pm 1 \%$ ein, sodass nur noch ein Wirkungsgrad $\text{PCE} = 0,4 \pm 0,1 \%$ erreicht wird. Wie Abbildung 6.9b zu entnehmen ist, geht diese Reduktion des Wir-

T (°C)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)	R_q (nm)
As cast	1,6 ± 0,1	741 ± 3	28 ± 1	0,3 ± 0,1	20 ± 1
100	7,2 ± 0,1	745 ± 3	48 ± 1	2,6 ± 0,1	16,0 ± 0,4
150	9,0 ± 0,1	844 ± 2	53 ± 1	4,1 ± 0,1	5,7 ± 0,3
180	5,8 ± 0,3	871 ± 2	48 ± 1	2,4 ± 0,2	1,6 ± 0,5
200	7,3 ± 0,2	854 ± 4	56 ± 1	3,5 ± 0,1	1,4 ± 0,4
220	1,9 ± 0,1	784 ± 3	29 ± 1	0,4 ± 0,1	1,3 ± 0,2

Tabelle 6.4.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der thermischen Nachbehandlung [PMVZ 20140606SolSim + PMVZ 20140729AFM]. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung. Gemittelt wurde über mindestens 7 Bauteile.

kungsgrades einher mit einer weniger prominenten vibronischen Struktur des Extinktionsspektrums von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten bei Temperaturen von 180 - 220 °C. Auch verschiebt sich das Maximum der Extinktion hin zu kürzeren Wellenlängen. Wie schon in Kapitel 6.1.2 beschrieben, sind dies Anzeichen einer sinkenden Kristallinität der P3HT-Domänen. Durch geringere Konjugationslängen und weniger ausgeprägtes π -Stacking wird mehr Energie zur optischen Anregung benötigt. Es wurde bereits gezeigt, dass eine geringere Kristallinität von P3HT mit geringen Ladungsträgermobilitäten [191] und geringeren Wirkungsgraden von lösungsprozessierten P3HT:Fulleren-Solarzellen [192] korreliert. Ähnliches kann anhand der Extinktionsspektren hier für die Wirkungsgrade nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen nach thermischer Nachbehandlung bei 180 - 220 °C vermutet werden.

Im Gegensatz zu dieser Reduktion des Wirkungsgrades für die Temperaturen 180 - 220 °C kann die Wirkungsgradsteigerung von As cast zu 150 °C nicht mit den Extinktionsspektren und der Kristallinität der P3HT-Domänen korreliert werden. Um andere mögliche Gründe für die Wirkungsgradsteigerung auszumachen, wurde die Kinetik der Ladungsträgererzeugung anhand von transienten Absorptionmessungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten untersucht. Diese ist sehr sensitiv auf die Domänengröße und die Durchmischung zweier Materialien in BHJs, sodass sie zur Bewertung morphologischer Veränderungen herangezogen werden kann [193]. Die TA-Spektren für eine nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung sind in Abbildung 6.10a und nach thermischer Behandlung bei 150 °C in Abbildung 6.10b gezeigt. Wie schon in Kapitel 6.1.3 an P3HT:ICBA-Nanopartikeln in EtOH gesehen, wird auch hier für die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht ohne und nach thermischer Nachbehandlung eine stimulierte Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen im Wellenlängenbereich von 700 - 800 nm für Zeiten bis zu 20 ps nach Anregung gefunden. Im Falle der bei 150 °C nachbehandelten Schicht ist dieses Signal leicht verstärkt, was auf ein geringfügiges Anwachsen der Domänengröße durch thermische Nachbehandlung hindeutet (für Zusammenhang der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen und Domänengröße siehe auch Beschreibungen in Kap. 6.1.3). Allerdings ist dieser Effekt im Vergleich zu lösungsprozessierten P3HT:Fulleren-Schichten klein. Dort wird für P3HT:PC₆₁BM-Schichten ohne thermische Nachbehandlung aufgrund einer sehr intensiven Durchmischung von P3HT und PC₆₁BM und der daraus resultierenden direkten Trennung der Exzitonen keine stimulierte Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen gemessen [155]. Erst durch thermische Nachbehandlung dieser Schichten bilden sich separate Domänen, sodass eine stimulierte Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen nur danach gemessen wird [155]. Vergleicht man dagegen die morphologischen Veränderungen der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten anhand der Abklingkonstanten der P3HT-Singulett-Emissionen, fällt auf, dass der Effekt der thermischen Nachbehandlung hier wesentlich weniger stark ausgeprägt ist: τ steigt von 6 ± 1 ps für nanopartikuläre Schichten ohne thermische Nachbehandlung auf 9 ± 1 ps nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C. Berücksichtigt man nun noch die Abklingkonstante der P3HT:ICBA-Nanopartikel in der EtOH-Dispersion ($\tau = 6 \pm 1$ ps)

wird deutlich, dass die Phasenseparation der bei 150 °C thermisch nachbehandelten P3HT:ICBA-Schicht schon innerhalb der P3HT:ICBA-Nanopartikel in Dispersion vorgebildet ist. Die thermische Nachbehandlung verändert diese nicht mehr signifikant. Durch Auffüllen von Lücken und dem Verbinden von Nanopartikelgrenzflächen (siehe Beschreibungen in Kap. 6.2.2) steigt lediglich die mittlere Domänengröße geringfügig an, was sich in dem intensiveren Signal der P3HT-Singulett-Exzitonen (siehe Abb. 6.10b) und der leicht erhöhten Abklingkonstante von $\tau = 9 \pm 1$ ps der thermisch nachbehandelten nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht äußert. Diese ist sehr ähnlich zu Abklingkonstanten von optimierten P3HT:Fulleren-Schichten aus Lösung (≈ 9 ps [155]), sodass mit in EtOH gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln eine sehr ähnliche Phasenseparation erhalten werden kann. Wie beschrieben, entsteht diese allerdings nicht erst durch thermische Nachbehandlung, wie im Falle der Lösungsprozessierung von P3HT:Fulleren-Schichten, sondern ist schon wesentlich innerhalb der Nanopartikel vorgebildet.

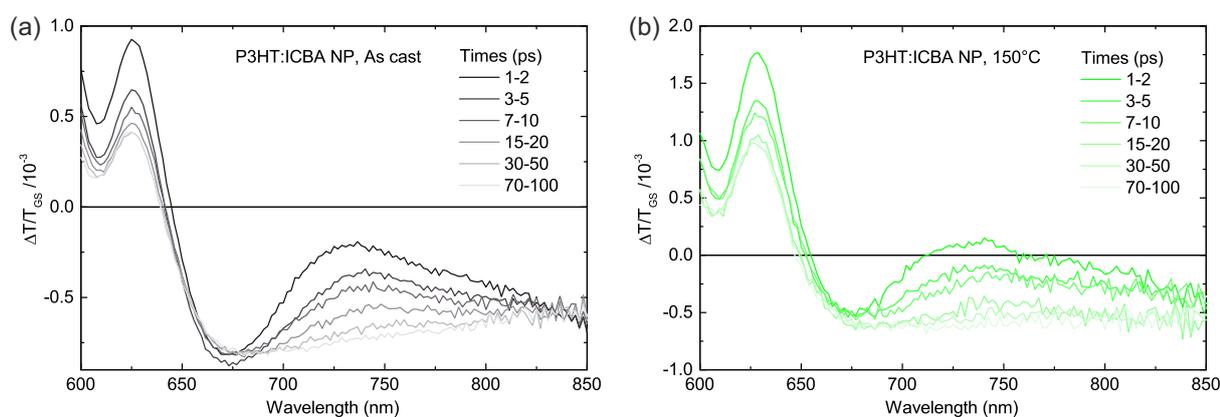


Abbildung 6.10.: (a) Transiente Absorptionsspektren³ von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten ohne und (b) nach thermischer Behandlung bei 150 °C [PMVZ 20150430TAS]: In abnehmender Intensität sind steigende Zeiten t nach Anregung dargestellt. Die stimulierte Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen im Bereich von 700 - 800 nm für Zeiten von bis zu 20 ps ist nach thermischer Nachbehandlung leicht verstärkt, was auf ein leichtes Anwachsen der mittleren Domänengröße hindeutet. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Abklingkonstanten $\tau = 6 \pm 1$ ps für As cast und $\tau = 9 \pm 1$ ps für 150 °C wieder.

Wie anhand der wenig signifikanten Änderung der TA-Spektren gesehen, kann, wie schon die Kristallinität der P3HT-Domänen (siehe Abb. 6.9b), auch die Phasenseparation, welche verantwortlich ist für die Exzitonentrennung und damit für die Erzeugung freier Ladungsträger, nicht der Grund für die beobachtete Wirkungsgradsteigerung von nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen nach thermischer Behandlung bei 150 °C sein. Aufgrund der etwas geringeren Abklingkonstanten von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten ohne thermische Nachbehandlung und der damit verbundenen etwas geringeren Domänengröße, sollte die Ladungsträgererzeugung in diesen Schichten sogar schneller bzw. vollständiger ablaufen, da Exzitonen auf kürzeren Wegen bereits eine Grenzfläche zwischen P3HT und ICBA erreichen. Die anhand der Schichtdicke beobachteten Veränderungen der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht von einer porösen zu einer kompakten Struktur und den damit einhergehenden Verbindungen der Nanopartikelgrenzflächen durch thermische Nachbehandlung (siehe AFM-Aufnahmen in Kap. 6.2.2) deuten hingegen auf einen besseren Ladungstransport aus den Nanopartikeln bis zu den Elektroden hin, welcher insbesondere die stark steigende Kurzschlussstromdichte erklären könnte. Dahingegen könnte die poröse Struktur der P3HT:ICBA-Nanopartikel ohne thermische Nachbehandlung zu Rekombinationsverlusten führen, da

³TAS-Messung durchgeführt von Ian Howard, IMT, KIT.

Ladungsträger nicht von einem Nanopartikel zum nächsten gelangen können. Um diese möglichen Rekombinationsverluste zu untersuchen, wurden intensitätsabhängige Messungen der Kurzschlussstromdichte mit Hilfe von Neutralfiltern ausgeführt. Abbildung 6.11a zeigt die gemessene Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit von der verwendeten Intensität. Beide Achsen sind logarithmisch aufgetragen, sodass durch Anpassung der Daten mit einer linearen Funktion aus dessen Steigung α nach $j_{SC} \propto I^\alpha$ erhalten werden kann. α liefert Hinweise auf Rekombinationsverluste liefern: So gilt üblicherweise $\alpha = 1$ für optimierte P3HT:Fulleren-BHJs, was darauf hindeutet, dass monomolekulare Rekombinationsverluste dominieren [194] (entspricht strahlender Rekombination einzelner Exzitonen, siehe Kap. 2.2.2). $\alpha < 1$ hingegen ist ein Hinweis auf Rekombinationsverluste höherer Ordnung, wie bimolekulare Rekombination zweier gegenseitig geladener freier Ladungsträger [195].

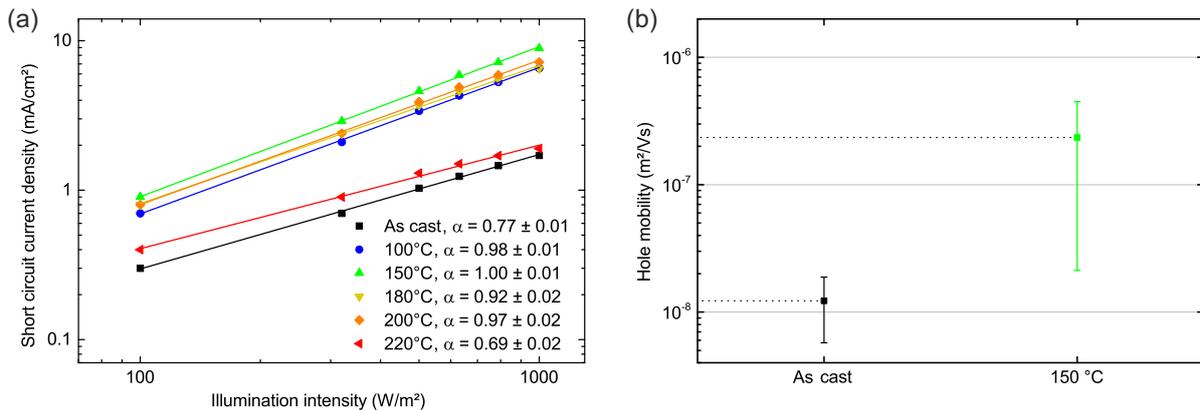


Abbildung 6.11.: (a) Intensitätsabhängige Messungen der Kurzschlussstromdichte sowie (b) Lochmobilitäten⁴ nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen bzw. -Schichten unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung [PMVZ 20140711SolSim + PMVZ 20160315CELIV]: Von As Cast zu 150 °C steigt α auf ≈ 1 an, ein Anzeichen für reduzierte bimolekulare Rekombination. Dies geht einher mit einer Steigerung der Lochmobilität. Beides zusammen erklärt die beobachtete Wirkungsgradsteigerung für diese Temperaturen. Für höhere Temperaturen sinkt α wieder, in Korrelation mit den gefundenen Wirkungsgraden.

Abbildung 6.11a ist nun zu entnehmen, dass insbesondere in der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung mit $\alpha = 0,77 \pm 0,01$ bimolekulare Rekombination statt findet. Dies bestätigt die anhand der AFM-Aufnahmen getätigte Vermutung, dass die poröse Struktur der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung zur bimolekularen Rekombination freier Ladungsträger führt. Die TA-Spektren dieser Schicht zeigen, dass die Generation freier Ladungsträger aufgrund der BHJ-Struktur gefällter P3HT:ICBA-Nanopartikel (siehe Kap. 6.1.3) bereits dort gut funktioniert. Diese können jedoch aufgrund der fehlenden Verbindung zu benachbarten Nanopartikeln jene nicht verlassen, sodass sie bimolekular mit gegenteilig geladenen Ladungsträgern rekombinieren. Mit der Erhöhung der Temperatur bei der thermischen Nachbehandlung steigt α an bis bei 150 °C $\alpha = 1,00 \pm 0,01$ gefunden wird. Die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzelle zeigt nun ein ähnliches Verhalten wie es von optimierten BHJs aus Lösung bekannt ist [194]: Unter Kurzschlussbedingungen gibt es kaum bimolekulare Rekombination, da freie Ladungsträger von Nanopartikel zu Nanopartikel gelangen können, sodass sie bis zu den Elektroden transportiert und so extrahiert werden können. Durch Messungen der Lochmobilität in den nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten ohne und nach thermischer Behandlung bei 150 °C konnte diese Beobachtung durch eine weitere Messmethode bestätigt werden. Wie in Abbildung 6.11b zu sehen

⁴CELIV-Messung durchgeführt von Michael Jenne, LTI, KIT.

ist, steigt die Lochmobilität nach thermischer Nachbehandlung um mehr als eine Größenordnung an, was dem besseren Transport von Ladungsträgern in der kompakten im Vergleich zur porösen nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung zugeschrieben werden kann. Trotz der geringeren Wirkungsgrade der zu dieser Messung gehörigen nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen mit thermischer Nachbehandlung bei 150 °C (siehe [PMVZ 20160315CELIV]) liegt die Lochmobilität dieser nanopartikulären Schicht lediglich knapp unter in der Literatur veröffentlichten Lochmobilitäten in lösungsprozessierten P3HT:ICBA-Schichten ($\approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [196]). Durch den verbesserten Transport von Ladungsträgern zwischen den Nanopartikeln nach thermischer Behandlung kann somit die bimolekulare Rekombination verringert werden, sodass wie in der Literatur beschrieben bei $\alpha = 1$ monomolekulare Rekombination dominiert [194]. Monomolekulare Rekombination geschieht durch strahlende Rekombination von P3HT-Exzitonen, die keine Grenzfläche zwischen P3HT und ICBA erreichen. Aufgrund der ähnlichen Abklingkonstante der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C und jenen aus Lösung (siehe Beschreibungen zu Abb. 6.10) und der damit verbundenen ähnlichen Phasenseparation ist dies jedoch hier nicht in übermäßigem Ausmaß zu erwarten.

Wie schon erwähnt, kann die reduzierte bimolekulare Rekombination und die gesteigerte Lochmobilität in nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C anhand der Schichttopographie nachvollzogen werden. Zur Veranschaulichung der topographischen Veränderungen ist hier dieselbe Stelle einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht in Abbildung 6.12a vor und in Abbildung 6.12b nach thermischer Behandlung in AFM-Aufnahmen dargestellt (beachte Abb. 6.8 in Kap. 6.2.2 zeigt unterschiedliche Schichten und damit unterschiedliche Stellen). Vermutlich aufgrund von Voraggregation der Nanopartikel in Dispersion zeigt die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung hier wieder eine entsprechend hohe quadratische Rauheit von $R_q = 54,3 \text{ nm}$. Es sind Aggregate einzelner Nanopartikel erkennbar, diese sind aber eindeutig unterscheidbar. Nach thermischer Nachbehandlung sind die größeren Strukturen, welche durch die Aggregate mehrerer Nanopartikel gebildet wurden, immer noch gut erkennbar, die einzelnen Nanopartikel jedoch nicht mehr (siehe Markierungen). Durch den bereits in Kapitel 6.2.2 diskutierten einsetzenden Schmelzprozess verlieren diese ihre Form und verbinden sich mit benachbarten Nanopartikeln, woraus die geringere quadratische Rauheit von $R_q = 30,3 \text{ nm}$ und die in diesem Kapitel beschriebene reduzierte bimolekulare Rekombination sowie die gesteigerte Lochmobilität resultieren.

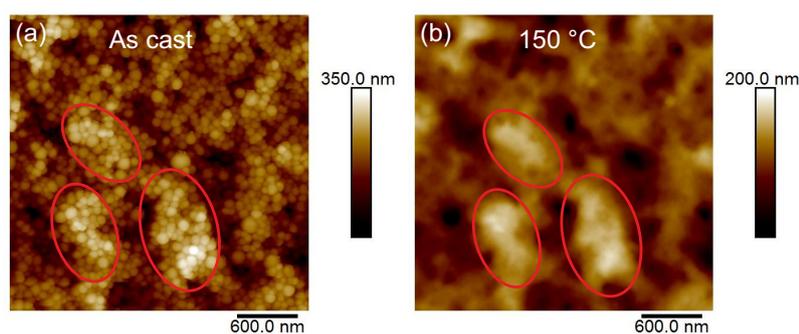


Abbildung 6.12.: (a) AFM-Aufnahmen an derselben Stelle einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht vor und (b) nach thermischer Behandlung bei 150 °C [PMVZ 20160322AFM]: Die durch mehrere Nanopartikel gebildeten Strukturen sind auch nach thermischer Behandlung noch erkennbar, die Form einzelner Nanopartikel jedoch nicht mehr (siehe Markierungen).

Diese Befunde erklären also die signifikante Steigerung der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors von nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen ohne thermische Nachbehandlung bis zu einer Temperatur von 150 °C und die damit verbundene Wirkungsgradsteigerung. Da durch reduzierte bimolekulare Rekombination auch erhöhte Leerlaufspannungen näher am Built-In-Potential möglich sind [85, 197], ermöglicht diese nach thermischer Behandlung bei 150 °C auch die Steigerung der Leerlaufspannung von $V_{OC} = 741 \pm 3$ mV auf $V_{OC} = 844 \pm 2$ mV. Für Temperaturen der thermischen Nachbehandlung größer 150 °C sinkt α wieder, sodass neben der gefundenen abnehmenden Kristallinität der P3HT-Domänen (siehe Abb. 6.9b) die wieder einsetzende bimolekulare Rekombination ein weiterer Grund für die sinkenden Wirkungsgrade dieser Solarzellen ist.

Damit konnten hier durch Fällung von P3HT:ICBA in EtOH und thermische Nachbehandlung der nanopartikulären Schicht bei 150 °C ($h = 207 \pm 4$ nm) mit einem Wirkungsgrad von $4,1 \pm 0,1$ % deutlich effizientere nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen als unter Verwendung der Miniemulsionsmethode erhalten werden. In der Literatur wurde von Ulum et al. ein Wirkungsgrad von 2,4 % ($j_{SC} = 5,9 \pm 0,2$ mA/cm², $V_{OC} = 760 \pm 20$ mV, FF = 55 ± 1 , $h \approx 100$ nm) unter Verwendung der Miniemulsionsmethode berichtet [8], in dieser Arbeit konnte mit der Miniemulsionsmethode ein Wirkungsgrad von $3,1 \pm 0,3$ % ($j_{SC} = 7,0 \pm 0,2$ mA/cm², $V_{OC} = 759 \pm 8$ mV, FF = 58 ± 4 , $h = 199 \pm 3$ nm) erreicht werden, siehe Kapitel 5.3. Hier konnte insbesondere durch eine Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 9,0 \pm 0,1$ mA/cm² und eine Leerlaufspannung von $V_{OC} = 844 \pm 2$ mV eine Steigerung des Wirkungsgrades durch Nutzung der Fällungsmethode erreicht werden. Die hohen Kurzschlussströme konnten durch Messung der externen Quanteneffizienz bestätigt werden [PMVZ 20140716EQE]. Die hohen Wirkungsgrade der nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung der Fällungsmethode in Kombination mit der thermischen Nachbehandlung bei 150 °C können, wie in diesem Kapitel gezeigt, durch die Punkte Phasenseparation, Rekombinationsverhalten und Lochmobilität verstanden werden, da sie vergleichbar zu lösungsprozessierten P3HT:ICBA-Solarzellen sind. Inwiefern dies auch für die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen gilt, die unter Verwendung der Miniemulsionsmethode hergestellt werden, ist unklar. Auch wenn Ulum et al. von einem Aufbrechen der Core-Shell-Struktur per Miniemulsion hergestellter P3HT:ICBA-Nanopartikel durch thermische Nachbehandlung berichtet [8], wird sich die dabei entstehende Morphologie sicherlich von der hier gebildeten Morphologie unter Verwendung von per Fällung hergestellten BHJ-Nanopartikeln unterscheiden, was ein Grund für die geringeren Solarzellenkenngrößen sein kann. Allerdings ist auch der Einfluss des Stabilisators SDS nicht zu vernachlässigen, der wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben in bestimmten Mengen auch zu einer Reduktion der Solarzellenkenngrößen, insbesondere der Kurzschlussstromdichte, führt.

6.3.2. Abhängigkeit von der Schichtdicke

Die Variation der Schichtdicke nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten kann wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben bei gefällten Dispersion über die Anzahl an Applikationsschritten erfolgen. So konnten durch drei-, vier- und fünffache Applikation einer Dispersion mit 10 mg/ml nach optimierter thermischer Nachbehandlung bei 150 °C Schichtdicken im Bereich von 120 - 200 nm realisiert werden. Die Kenndaten der entsprechenden Solarzellen sind in Tabelle 6.5 gegeben (für die gemittelten Spannungs-Strom-Kennlinien siehe [PMVZ 20150415SolSim]).

Die Kurzschlussstromdichte steigt von 7,5 mA/cm² bis 9,2 mA/cm² kontinuierlich über den untersuchten Schichtdickenbereich von 120 nm bis 200 nm an. Dies ist wie bei lösungsprozessierten P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen einer steigenden Absorption in diesem Schichtdickenbereich zuzuschreiben [172]. Die Leerlaufspannung bleibt wie zu erwarten für geschlossene nanopartikuläre Schichten über den untersuchten Schichtdickenbereich innerhalb ihrer Fehlergrenzen gleich. Der Füllfaktor hingegen sinkt mit steigender

#	h (nm)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
3	120 ± 10	7,5 ± 0,1	791 ± 4	55 ± 1	3,2 ± 0,1
4	162 ± 3	8,7 ± 0,1	794 ± 1	51 ± 1	3,5 ± 0,1
5	204 ± 7	9,2 ± 0,1	791 ± 3	48 ± 1	3,5 ± 0,1

Tabelle 6.5.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit Schichtdicke [PMVZ 20150415SolSim + PMVZ 20160413AFM_1]. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung. Gemittelt wurde über mindestens 4 Bauteile.

Schichtdicke und zeigt damit einen zur Kurzschlussstromdichte gegenläufigen Trend. Der Füllfaktor hängt unter anderem von dem Verhältnis aus Rekombinations- und Extraktionsraten ab [98]. Dieses Verhältnis scheint sich also durch Erhöhung der Schichtdicke nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten von ca. 120 nm auf ca. 200 nm bereits in Richtung höherer Rekombinationsraten zu verschieben. Der hohe Anstieg des Kurzschlussstroms bei einer Schichtdickenerhöhung von ca. 120 nm auf ca. 160 nm kann die Reduktion des Füllfaktors noch überkompensieren, sodass insgesamt der Wirkungsgrad steigt. Im Fall der Schichtdickenerhöhung von ca. 160 nm auf ca. 200 nm ist dies nicht mehr der Fall, sodass für beide Schichtdicken ein Wirkungsgrad von $3,5 \pm 0,1$ % erhalten wird.

Nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen, deren Dispersion durch die Miniemulsionsmethode hergestellt wurde, zeigen über den untersuchten Schichtdickenbereich von 120 - 200 nm einen ähnlichen Anstieg der Kurzschlussstromdichte um ca. $1,5 \text{ mA/cm}^2$, allerdings insgesamt auf einem niedrigeren Niveau, sodass dort für 200 nm eine maximale Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 7,0 \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$ erhalten wird (siehe Kap. 5.3.2). Gründe dafür können wie schon eben am Ende des letzten Kapitels diskutiert, unterschiedliche Morphologien sowie der durch die Miniemulsion vorhandene SDS-Gehalt sein.

6.3.3. Abhängigkeit vom Nicht-Lösungsmittel

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, bieten sich aufgrund der Mischbarkeit von MeOH und EtOH mit CHCl_3 und der drastisch herabgesetzten Löslichkeit von P3HT:ICBA in den jeweiligen Mischungen beide Alkohole als Nicht-Lösungsmittel zur Fällung von P3HT:ICBA an. Deswegen wurde zum direkten Vergleich dieselbe CHCl_3 -Lösung in MeOH und EtOH gefällt und zur Herstellung nanopartikulärer Schichten gleicher Dicke genutzt. Diese wurden im selben Herstellungszyklus in nanopartikuläre Solarzellen integriert. Die Solarzellenkennlinien sind in Abbildung 6.13 zu sehen (für deren Kenngrößen siehe Tabelle zu [PMVZ 20150415SolSim]).

Wie dem Verlauf der Kennlinien zu entnehmen ist, ergeben sich für jeweils eine Schichtdicke von ca. 160 nm sehr ähnliche Wirkungsgrade von $3,5 \pm 0,1$ % für nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen aus dem Nicht-Lösungsmittel MeOH und $3,9 \pm 0,1$ % für nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen aus EtOH-Dispersion. Die Leerlaufspannungen und die Füllfaktoren sind innerhalb ihrer Fehlergrenzen nahezu gleich, lediglich die Kurzschlussstromdichte ist für die Solarzellen aus EtOH etwas höher. Diese Differenz ist jedoch sehr gering, sodass aus EtOH- und MeOH-Dispersionen also sehr ähnliche Solarzellen erhalten werden. Dies ist nach den TA-Spektren aus Kapitel 6.1.3 auch durchaus zu erwarten, da in MeOH und EtOH gefällte Nanopartikel eine sehr ähnliche Phasenseparation aufweisen. In Kapitel 6.3.1 wurde die Entwicklung der Phasenseparation für eine nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht aus EtOH durch thermische Nachbehandlung ebenfalls anhand von TA-Spektren beschrieben. Die Entwicklung der Phasenseparation soll nun hier vergleichend für EtOH und MeOH anhand des zeitlichen Abfalls der mittleren Intensität

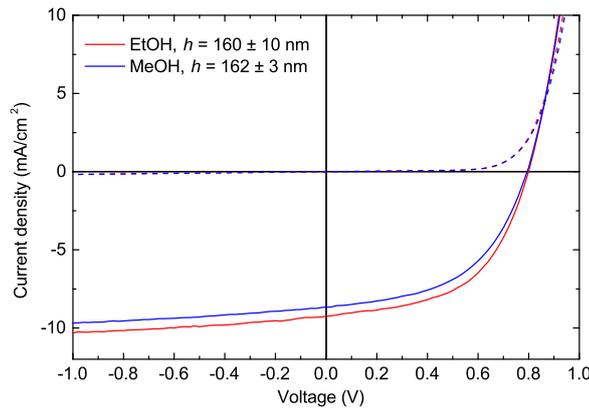


Abbildung 6.13.: Gemittelte Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit des Nicht-Lösungsmittels [PMVZ 20150415SolSim + PMVZ 20150415AFM]: Aus EtOH- und MeOH-Dispersionen werden sehr ähnliche Solarzellen erhalten.

der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen zwischen 725 und 775 nm geschehen. Dieser Intensitätsabfall von $\frac{\Delta T}{T_{GS}}$ ist jeweils für die Dispersion, sowie die nanopartikuläre Schicht ohne und mit thermischer Nachbehandlung im Falle des Nicht-Lösungsmittels EtOH in Abbildung 6.14a und im Falle des Nicht-Lösungsmittels MeOH in Abbildung 6.14b gezeigt.

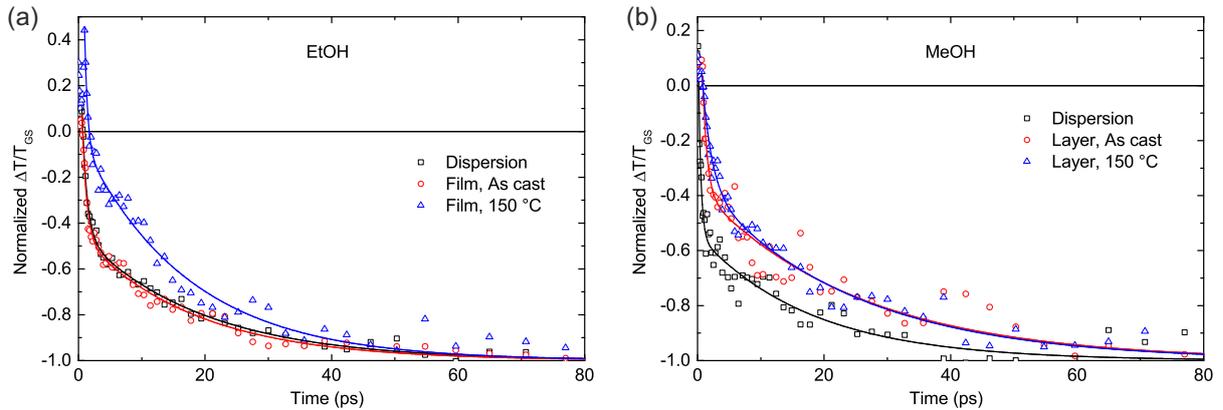


Abbildung 6.14.: (a) Zeitlicher Abfall der stimulierten Emission⁵ von P3HT-Singulett-Exzitonen für EtOH- und (b) MeOH-Dispersion, sowie jeweils nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten ohne und nach thermischer Behandlung bei 150 °C [PMVZ 20150430TAS]. Gezeigt ist jeweils die mittlere Intensität von $\frac{\Delta T}{T_{GS}}$ zwischen 725 nm und 775 nm gegen die Zeit (Datenpunkte), die durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungsfunktionen mit zwei Exponentialkomponenten. Die Schichten nach thermischer Behandlung weisen sehr ähnliche Abklingkonstanten auf (EtOH: $\tau = 9 \pm 1$ ps, MeOH: $\tau = 12 \pm 1$ ps).

Aus diesem zeitlichen Abfall der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen lässt sich die schon erwähnte Abklingkonstante τ ermitteln. Diese beträgt im Falle des Nicht-Lösungsmittels EtOH für die Dispersion und die nanopartikuläre Schicht ohne thermische Nachbehandlung $\tau = 6 \pm 1$ ps, in Abbildung 6.14a gut an dem ähnlichen Verlauf der Fits zu erkennen. Nach thermischer Nachbehandlung steigt diese

⁵Zu Grunde liegende TAS-Messungen durchgeführt von Ian Howard, IMT, KIT.

auf $\tau = 9 \pm 1$ ps, wie in Abbildung 6.14a anhand des langsamer abfallenden Fits zu erkennen. Wie schon in Kapitel 6.3.1 beschrieben, kann dies einem leichten Anwachsen der mittleren P3HT-Domänengröße durch Auffüllen von Löchern und dem Verbinden von Nanopartikelgrenzflächen zugeschrieben werden. Für MeOH ist in Abbildung 6.14b ein ähnliches Anwachsen der Domänengröße von der Dispersion ($\tau = 4 \pm 1$ ps) zur thermisch nachbehandelten Schicht ($\tau = 12 \pm 1$ ps) zu erkennen. Allerdings weist hier die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung mit $\tau = 12 \pm 2$ ps bereits ein sehr ähnliches Abklingverhalten zu der thermisch nachbehandelten Schicht auf und nicht, wie im Falle des Nicht-Lösungsmittels EtOH, ein sehr ähnliches Abklingverhalten zur Dispersion. Dieses unterschiedliche Verhalten könnte durch einen unterschiedlichen Gehalt an Nicht-Lösungsmittel in der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht ohne thermische Nachbehandlung aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte bzw. unterschiedlicher Lipophilie der Nicht-Lösungsmittel hervorgerufen werden. Nichtsdestotrotz lässt das ähnliche Verhalten von relativ kleinen Domänen in Dispersion zu etwas größeren Domänen in der thermisch nachbehandelten nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht eine ähnliche Fällung in beiden Nicht-Lösungsmitteln sowie eine ähnliche Entwicklung der Phasenseparation vermuten. Insbesondere die ähnlichen Abklingkonstanten für thermisch nachbehandelte nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schichten korrelieren mit den hier gefundenen ähnlichen Wirkungsgraden für beide Nicht-Lösungsmittel. Man könnte die gefundene etwas größere Abklingkonstante für MeOH unter Umständen sogar mit dem etwas geringeren Wirkungsgrad in Verbindung setzen, da es aufgrund von größerer Domänen zu vermehrter monomolekularer Rekombination und damit einer Herabsetzung der Kurzschlussstromdichte kommen könnte. Aufgrund der geringen Abweichung in der Kurzschlussstromdichte und den beschriebenen Ungenauigkeiten bei der Messung der Schichtdicke, sowie Bestimmung der Abklingkonstanten sind hier jedoch nur schwer Unterschiede zwischen beiden Nicht-Lösungsmitteln auszumachen.

6.3.4. Abhängigkeit von der P3HT-Charge

Die in Kapitel 6.3.1 diskutierte Abhängigkeit der Solarzellenkenngrößen von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung bezog sich auf P3HT-Chargen von der Firma Rieke mit sehr ähnlichen Parametern ($M_W = 50.000 - 57.000$ g/mol, $D_M = 2,07 - 2,4$ und $RR = 91$ %, für Details siehe Kapitel 3.4 sowie Proben- und Messungsverzeichnis). Mit einer P3HT-Charge der Firma Merck ($M_W = 75.000$ g/mol, $D_M = 2$, $RR = 96,3$ %) und einer der Firma 1-Material ($M_W = 78.000$ g/mol, $D_M < 2,2$, $RR > 96$ %) standen zwei weitere P3HT-Chargen zur Verfügung. Die Temperaturabhängigkeit von nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter der Verwendung dieser Chargen unterscheidet sich teilweise signifikant zu der in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Temperaturabhängigkeit für die P3HT-Chargen der Firma Rieke. In allen Fällen wurde MoO_3 als Lochtransportschicht und ein Mischungsverhältnis von P3HT zu ICBA von 1:0,8 verwendet. Die Abhängigkeit der Solarzellenkenngrößen von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung ist in Abbildung 6.15 für die drei verschiedenen P3HT-Chargen anhand von sogenannte Box-Whisker-Plots veranschaulicht. Diese geben mehr Informationen zur Verteilung der Datenpunkte als die einfache Angabe von Mittelwert und Standardabweichung: Die Box begrenzt das obere und untere Quartil, der Median ist durch eine Linie innerhalb der Box angegeben. Die Länge der zusätzlichen vertikalen Linien (sogenannte Whisker) wird bestimmt durch die Datenpunkte, welche maximal innerhalb des 1,5-fachen des Interquartilsabstands liegen, außerhalb derer Ausreißer sichtbar werden. Der Mittelwert wird durch ein offenes Quadrat angezeigt.

Abbildung 6.15a zeigt die schon in Kapitel 6.3.1 diskutierte Temperaturabhängigkeit der nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung einer P3HT-Charge der Firma Rieke. Zusätzlich zu dem dort beschriebenen Anstieg des Wirkungsgrads bis zu einer Temperatur der thermischen Nachbehandlung von 150 °C und seinem Absinken für höhere Temperaturen erkennt man an den Box-Whisker-Plots, dass es nur

sehr wenige Ausreißer gibt. Diese Ausreißer wurden zur Erstellung der Mittelwerte in Tabelle 6.4 nicht berücksichtigt, sodass die in den Box-Whisker-Plots gezeigten Mittelwerte von den Mittelwerten in Tabelle 6.4 abweichen können.

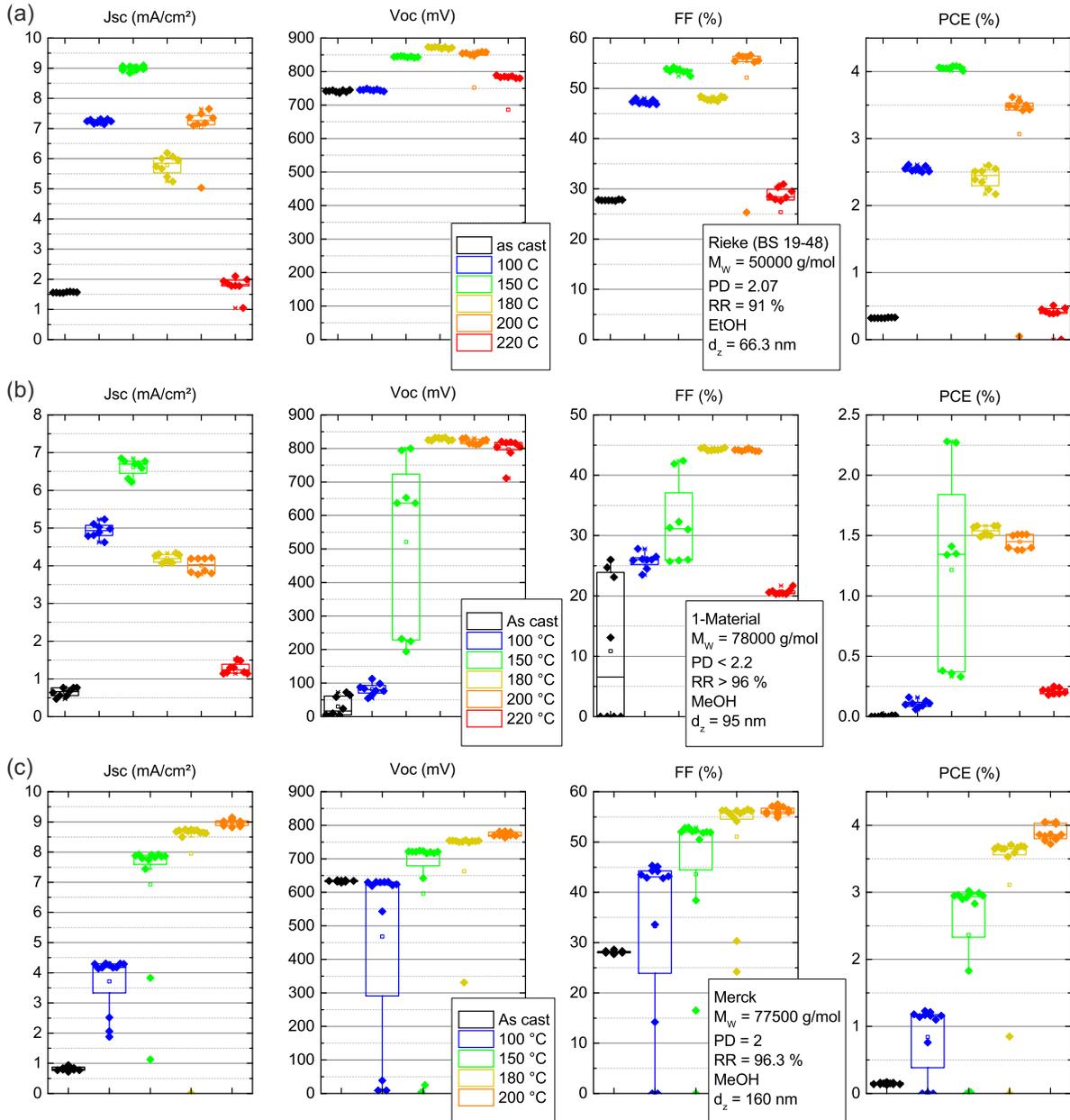


Abbildung 6.15.: Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der Temperatur der thermischen Nachbehandlung für drei verschiedene P3HT-Chargen [PMVZ 20140313SolSim + PMVZ 20140606SolSim + PMVZ 20140702SolSim]. (a) Die Temperaturabhängigkeit der P3HT-Charge von der Firma Rieke wurde schon in Kapitel 6.3.1 beschrieben. (b) Dagegen zeigt die Charge von der Firma 1-Material einen sprunghaften Anstieg von Leerlaufspannung und Füllfaktor bei 150 °C und erreicht nicht jene Wirkungsgrade der Rieke-Charge. (c) Im Fall der P3HT-Charge der Firma Merck steigen die Kenngrößen kontinuierlich über den untersuchten Temperaturbereich an.

Die Kurzschlussstromdichte der nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung der P3HT-Charge von 1-Material (Abb. 6.15b) zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung wie die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung der P3HT-Charge von Rieke. Allerdings werden bei 150 °C mit ca. 7 mA/cm² geringere maximale Kurzschlussströme erreicht. Die Leerlaufspannung zeigt einen sprunghaften Anstieg bei 150 °C auf über 800 mV. Offensichtlich weisen die nanopartikulären Schichten ohne thermische Nachbehandlung und nach einer thermischen Behandlung bei 100 °C noch derart viele Löcher auf, dass die Leerlaufspannung durch Kurzschlüsse auf unter 100 mV herabgesetzt ist. Wie Anhand des Box-Whisker-Plots gut zu sehen, findet gerade bei 150 °C der Übergang zu einer kompakten nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht ohne Löcher statt: Bereits zwei Bauteile weisen keine Löcher mehr in der photoaktiven Schicht auf, sodass nahezu die volle Leerlaufspannung erreicht wird, wohingegen die anderen nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten bei dieser Temperatur noch nicht vollständig geschlossen sind und demnach Leerlaufspannungen von 200 - 650 mV aufweisen. Ein gleiches Übergangsverhalten bei 150 °C ist auch beim Füllfaktor zu beobachten. Durch diese beiden sprunghaften Veränderungen schwankt der Wirkungsgrad für 150 °C auch von ca. 0,3 % für Bauteile mit verbliebenen Löchern und dementsprechend herabgesetzter Leerlaufspannung und herabgesetztem Füllfaktor zu ca. 2,3 % für Bauteile mit geschlossener nanopartikulärer Schicht. Aufgrund des nach 150 °C sinkenden Kurzschlussstroms sinkt trotz vollständiger Leerlaufspannung auch der Wirkungsgrad für höhere Temperaturen wieder.

Nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen unter der Verwendung der P3HT-Charge von Merck (Abb. 6.15c) zeigen ein deutlich anderes Temperaturverhalten: Hier steigen alle Solarzellenkenngrößen kontinuierlich über den untersuchten Temperaturbereich bis 200 °C an. Besonders signifikant ist der Anstieg der Kurzschlussstromdichte von As cast zu 200 °C um ca. den Faktor 10. Die Leerlaufspannung ist zwar wie bei der P3HT-Charge von Rieke für niedrige Temperaturen geringfügig niedriger, hat aber nicht das niedrige Niveau wie die P3HT-Charge von 1-Material für As cast und 100 °C. Durch einen Anstieg des Füllfaktors auf über 55 % steigt auch der Wirkungsgrad auf knapp 4 % für eine Temperatur von 200 °C. Wie den Box-Whisker-Plots zu entnehmen ist, sinkt die Ausfallrate mit steigender Temperatur: Für eine thermische Nachbehandlung bei 100 °C, 150 °C, 180 °C und 200 °C geben von 12 Bauteilen 8, 9, 10 bzw. 12 Bauteile ähnliche Ergebnisse. Unter Berücksichtigung von AFM-Aufnahmen und Extinktionsspektren (siehe Proben- und Messungsverzeichnis) können hier bis zu einer Temperatur von 200 °C ähnliche Beobachtungen gemacht werden, wie sie in Kapitel 6.3.1 für den Anstieg des Wirkungsgrades der nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter der Verwendung der P3HT-Chargen von Rieke bis zu einer Temperatur von 150 °C beschrieben werden. Unter Verwendung der P3HT-Charge von Merck findet der Formverlust aufgrund eines einsetzenden Schmelzprozesses bis zu einer Temperatur von 200 °C statt. Bei dieser Temperatur sind immer noch Reste nanopartikulärer Strukturen erkennbar, die Schicht weist noch eine quadratische Rauheit von 23 nm auf [PMVZ 20140219AFM]. Ähnliches gilt für die Extinktionsspektren, welche sich hier auch bis zu einer Temperatur von 200 °C nicht signifikant ändern [PMVZ 20140221UVVis]. Auch die intensitätsabhängigen Messungen der Kurzschlussstromdichte zeigen bei 200 °C immer noch $\alpha \approx 1$ [PMVZ 20140401SolSim]. All diese Beobachtungen gelten im Falle der P3HT-Charge von Rieke nur bis zu einer Temperatur von 150 °C. Dort werden bei 200 °C bereits sehr glatte Schichten erhalten und auch die Kristallinität der P3HT-Domänen, sowie das Rekombinationsverhalten hat sich bereits geändert, was, wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben, Gründe für den sinkenden Wirkungsgrad sein können. Auch wenn zu erwarten ist, dass es für die P3HT-Charge von Merck bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auch zu einer Reduktion der Kristallinität und damit des Wirkungsgrades kommen wird, zeigen diese Messungen, dass die P3HT:ICBA-Nanopartikel unter Verwendung der P3HT-Charge von Merck eine höhere Temperaturstabilität aufweisen.

Leider ist aufgrund der zur Verfügung stehenden P3HT-Chargen keine systematische Änderung einzelner Parameter von P3HT, wie das Molekulargewicht, möglich, sodass auch nicht deren direkte Auswirkung auf

die Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen untersucht werden können. Trotzdem können anhand des Vergleichs der verschiedenen P3HT-Chargen einige Schlüsse gezogen werden. Wie im letzten Kapitel beschrieben, ist der Einfluss des Nicht-Lösungsmittels nicht signifikant, sodass dieses hier beim Vergleich der verschiedenen P3HT-Chargen nicht berücksichtigt werden muss. Trotz der unterschiedlichen Nanopartikelgrößen im Falle der P3HT-Charge von Rieke ($d_z = 66,3$ nm) und Merck ($d_z = 160$ nm) können in beiden Fällen sehr effiziente Bauteile mit ≈ 4 % erhalten werden. Durch die innerhalb der Nanopartikel während des Fällungsprozesses bereits ausgebildete BHJ können unabhängig von der Nanopartikelgröße durch Verschmelzen der Nanopartikelgrenzflächen unter erhöhten Temperaturen effiziente Morphologien erhalten werden. Auch zeigt der Vergleich der P3HT-Charge von Rieke mit jener von Merck, dass die Rauheit einer nanopartikulären Schicht nicht direkt mit dem Wirkungsgrad nach Integration in eine Organische Solarzelle korreliert. So wiesen die nanopartikulären Schichten unter Verwendung der P3HT-Charge von Rieke ohne thermische Nachbehandlung eine quadratische Rauheit von ca. 20 nm und nach thermischer Nachbehandlung bei 150 °C eine quadratische Rauheit von ca. 6 nm auf [PMVZ 20140729AFM]. Trotz der unterschiedlichen quadratischen Rauheiten von ca. 43 nm ohne thermische Nachbehandlung und ca. 23 nm für eine Temperatur von 200 °C [PMVZ 20140325AFM] wird unter der Verwendung der P3HT-Charge von Merck ein ähnlich hoher Wirkungsgrad erhalten.

6.3.5. Vergleich mit Referenzbauelementen

Wirkungsgrade von P3HT:ICBA-Referenzbauelementen aus Lösung werden, wie schon im Kapitel 5 zur Miniemulsionsmethode erwähnt in der Literatur mit $\approx 4 - 6$ % angegeben [129–132]. Bei diesem Vergleich fällt bereits auf, dass die in diesem Kapitel berichteten Wirkungsgrade durch Integration von per Fällung hergestellten P3HT:ICBA-Nanopartikeln näher an den Wirkungsgraden von lösungsprozessierten P3HT:ICBA-Solarzellen liegen, als es durch Integration per Miniemulsion hergestellter P3HT:ICBA-Nanopartikel in dieser Arbeit und in der Literatur gelang. Da jedoch die in der Literatur berichteten Wirkungsgrade mit Hilfe unterschiedlichster Architekturen und unterschiedlicher Dicke der photoaktiven Schicht erreicht wurden, soll hier ein Vergleich mit selbst gebauten Referenzsolarzellen in derselben Architektur, wie sie auch für die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen verwendet wurde, erfolgen. Dazu wurden mit einem Mischungsverhältnis von P3HT:ICBA = 1:0,8 in Abbildung 6.16a und von P3HT:ICBA = 1:1 in Abbildung 6.16b und jeweils der Verwendung von PEDOT:PSS als Lochtransport-schicht und EtOH als Nicht-Lösungsmittel beispielhaft zwei relativ häufig verwendete nanopartikuläre Architekturen gewählt und alle Herstellungszyklen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen mit gemittelten Wirkungsgraden von $\geq 3,5$ % Referenzsolarzellen aus Lösung gegenübergestellt. In hell sind dabei alle Kennlinien der erhaltenen Solarzellen gezeigt, in dunkel der erhaltene Mittelwert (geschlossene Symbole) bzw. das Bauteil mit höchstem Wirkungsgrad (offene Symbole, engl. Hero Device, HD). Tabelle 6.6 gibt die entsprechenden Solarzellenkenngrößen und die Anzahl berücksichtigter Solarzellen wieder.

In den Box-Whisker-Plots aus Abbildung 6.15 war schon zu erkennen, dass es innerhalb eines Herstellungszyklus' unter Verwendung einer Dispersion und einem bestimmten Set an Prozessierungsparametern meist nur sehr wenige Ausreißer gibt und die Kenngrößen der zugehörigen Solarzellen entsprechend wenig schwanken. Dies ist auch hier in Abbildung 6.16 anhand der Scharen von Kennlinien zu erkennen, die sehr ähnlich verlaufen und damit einem Herstellungszyklus zuzuordnen sind. Zwischen nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen aus verschiedenen Dispersionen gibt es jedoch aufgrund der Schwankungen im Herstellungsprozess der Dispersionen auch entsprechende Unterschiede, weswegen die Kennlinienscharen teilweise unterschiedlich verlaufen. Insbesondere die Konzentration der Dispersion ist beim Herstellungsprozess aus zwei Gründen nur schwer exakt zu bestimmen, sodass geschätzte Schwankungen von ca. 10 % auftreten. Erstens setzt sich bei Reduktion des Volumens meist ein Teil der Nanopartikel am

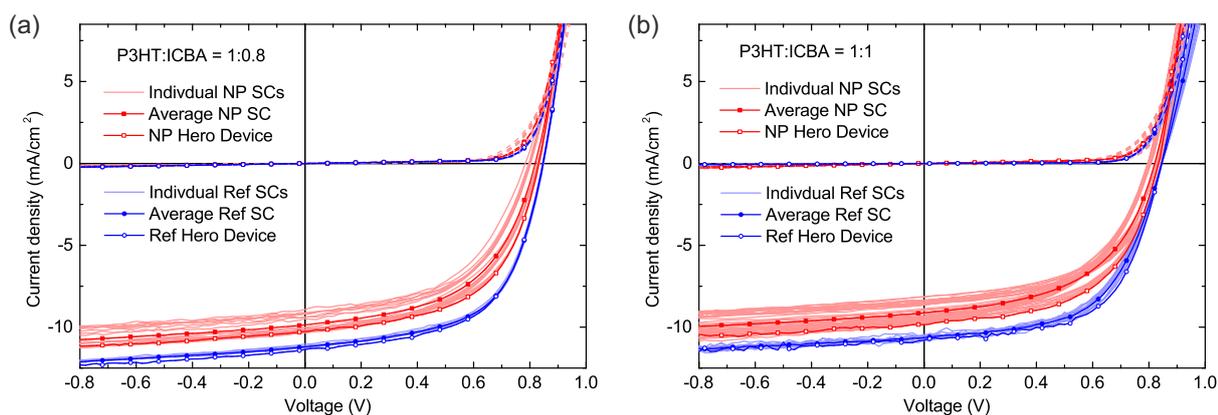


Abbildung 6.16.: (a) Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikelulärer P3HT:ICBA-Solarzellen (rot) im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung (blau) für ein P3HT:ICBA-Mischungsverhältnis von 1:0,8 und (b) 1:1 [Tabelle PMVZ.4]. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung. In hell sind die Kennlinien einzelner P3HT:ICBA-Solarzellen gezeigt, welche zur Berechnung des Mittelwerts (dunkel, geschlossene Symbole) herangezogen wurden. Mit offenen Symbolen ist jeweils die Kennlinie des besten Bauteils (HD) markiert. Für die Solarzellenkenngrößen siehe Tabelle 6.6.

Rand des Becherglases ab, sodass es unbekannte Abweichungen von der injizierten P3HT:ICBA-Masse und der in der Dispersion vorhandene Masse an P3HT:ICBA-Nanopartikeln gibt. Zweitens ist das angestrebte Endvolumen der Dispersion durch Verdampfung in einem Becherglas nicht beliebig präzise bestimmbar. Aufgrund dieser Schwankungen in der Konzentration der P3HT:ICBA-Dispersionen müssen unterschiedliche Dispersionen unterschiedlich häufig appliziert werden um vergleichbare Schichtdicken zu erreichen. Bei den hier berücksichtigten Herstellungszyklen wurde die photoaktive Schicht durch drei- bis fünfmalige Applikation hergestellt, sodass Schichtdicken von 160 - 200 nm angestrebt wurden (siehe Tabelle PMVZ.4). Die Grenze von $PCE \geq 3,5\%$ zur Berücksichtigung wurde hier gewählt, da teilweise die Aggregation von Dispersionen zu sehr rauen Schichten führte, die keine funktionierenden oder nur schlechter funktionierende Bauteile lieferten. Allerdings gab es auch Dispersionen, die ohne einen Hinweis auf Aggregation auch nur Bauteile mit Wirkungsgraden von $\approx 2 - 3\%$ lieferten (siehe z. B. P3HT-Charge von 1-Material in Abb. 6.15). Aufgrund ähnlicher Rauheiten und Absorptionsspektren konnte in dieser Arbeit der Ursprung dieser Schwankungen in der Reproduzierbarkeit für verschiedene Dispersionen leider nicht geklärt werden. Die hohe Anzahl an Solarzellen mit $PCE \geq 3,5\%$ in Tabelle 6.6 für lediglich beispielhaft gewählte verwendete Architekturen zeigt aber, dass durchaus viele Dispersionen hohe Wirkungsgrade lieferten und die hier gezeigten Ergebnisse keine singulären Ereignisse waren. Generell bleibt festzuhalten, dass die beobachteten Schwankungen hier aufgrund des Chargenprozesses zur Herstellung verschiedener Dispersionen im Labormaßstab auftreten. Als Projektpartner im Projekt UNICORN konnte die Firma MJR den Prozess der Nanopartikelherstellung mit Hilfe eines Mikrojetreaktors bereits auf einen kontinuierlichen Prozess umstellen [188], sodass in größerem Maßstab nicht mit diesen Schwankungen zu rechnen ist, wie die geringen Schwankungen unter Verwendung einer Dispersion und einem bestimmten Set an Prozessierungsparametern in dieser Arbeit zeigen.

Der Vergleich der Kennlinien aus Abbildung 6.16 und der Kenngrößen aus Tabelle 6.6 zeigt nun, dass durch Verwendung von per Fällung hergestellter P3HT:ICBA-Nanopartikel nur geringfügig kleinere Wirkungsgrade als durch Lösungsprozessierung erhalten werden konnten. Im Falle von einem P3HT:ICBA-Mischungsverhältnisses von 1:0,8 konnte ein Wirkungsgrad von $\approx 77\%$ relativ zum Wirkungsgrad

Aktive Schicht	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)	# Disp	#SC
NP, 1:0,8	9,9 ± 0,5	820 ± 20	53 ± 2	4,3 ± 0,3	3	22
NP, 1:0,8, HD	10,3	831	56	4,8	1	1
Ref., 1:0,8	11,2 ± 0,1	847 ± 2	59 ± 1	5,6 ± 0,1	-	8
NP, 1:1	9,1 ± 0,5	820 ± 20	53 ± 3	3,9 ± 0,3	5	47
NP, 1:1, HD	9,9	834	55	4,5	1	1
Ref., 1:1	10,7 ± 0,1	845 ± 1	57 ± 1	5,2 ± 0,2	-	14

Tabelle 6.6.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung für P3HT:ICBA-Mischungsverhältnisse von 1:0,8 und 1:1 [Tabelle PMVZ.4]. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung. Die Anzahl verwendeter Dispersionen und die Anzahl der bei der Mittlung berücksichtigten Solarzellen sind den entsprechenden Spalten zu entnehmen. Alle Kennlinien der berücksichtigten Solarzellen sind in Abbildung 6.16 in hell abgebildet.

des Referenzbauelements erreicht werden, für 1:1 ein Wirkungsgrad von $\approx 75\%$ relativ zu jenem des Referenzbauelements. Die besten während dieser Arbeit hergestellten Solarzellen (HD) zeigten sogar einen Wirkungsgrad von 4,8 % im Falle eines P3HT:ICBA-Mischungsverhältnisses von 1:0,8 bzw. 4,5 % im Falle eines P3HT:ICBA-Mischungsverhältnisses von 1:1. Wie schon in Kapitel 6.3.1 beschrieben, zeigen die thermisch nachbehandelten nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten mit $\tau = 9 - 12$ ps ähnliche Abklingkonstanten der P3HT-Singulett-Emission, wie sie auch für lösungsprozessierte P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen bekannt sind [155]. Auch die intensitätsabhängigen Messungen der Kurzschlussstromdichte deuten mit $\alpha \approx 1$ auf ein ähnliches Rekombinationsverhalten wie bei optimierten lösungsprozessierten BHJs hin [194]. Mit $\approx 2,3 \cdot 10^{-7}$ m²/Vs konnte ebenfalls eine Lochmobilität für thermisch nachbehandelte P3HT:ICBA-Schichten ermittelt werden, die vergleichbar mit lösungsprozessierten Schichten ist [196]. Die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung der Miniemulsionsmethode ähneln also in den Punkten Phasenseparation, Rekombinationsverhalten und Lochmobilität ihren lösungsprozessierten Pendanten, was die auch die ähnlichen Wirkungsgrade erklärt.

6.3.6. Übertragung auf produktionsnahe Verfahren

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse beruhen auf einer gemeinsamen Publikation mit u. A. Sivaramakrishnan Sankaran und Konstantin Glaser, die die hier gezeigten nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen durch produktionsnahe Applikationsverfahren herstellten. Die Herstellung der Dispersion erfolgte dabei nach der in dieser Arbeit beschriebenen Fällungsmethode.

Die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht aller bisher gezeigten Solarzellen wurde mit Hilfe des in Kapitel 6.2.1 beschriebenen iterativen Applikationsprozess durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Wie schon in Kapitel 3.2 beschrieben, eignet sich diese Methode zur reproduzierbaren Herstellung homogener Schichten aus der Flüssigphase im Labormaßstab. Dieses Kapitel zeigt nun, dass der entwickelte iterative Applikationsprozess für gefällte P3HT:ICBA-Dispersionen auch auf produktionsnahe Verfahren und größere aktive Flächen übertragen werden kann. Tabelle 6.7 gibt die Kenngrößen der Solarzellen in Abhängigkeit des Applikationsverfahrens und der Größe der aktiven Fläche wieder.

H-Dipping ist ein Rakelprozess, bei dem ein zylindrischer Applikator mit einer bestimmten Geschwindigkeit über das Substrat gefahren wird [198] und ist damit geeignet, großflächigere Substrate zu beschichten. Dieses Verfahren weist eine ähnliche Trocknungskinetik wie die Schlitzdüsen-Beschichtung (engl. Slot-Die Coating) auf, ein Applikationsprozess, welcher in großflächigen Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsprozessen

Applikationsverfahren	Größe (cm ²)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
H-Dipping, N ₂	0,105	8,9 ± 0,2	824 ± 2	54 ± 2	3,9 ± 0,1
H-Dipping, N ₂	1,1	8,1 ± 0,1	808 ± 2	52 ± 1	3,4 ± 0,1
Inkjet, Luft	0,105	7,1 ± 0,2	808 ± 3	50 ± 1	2,9 ± 0,1

Tabelle 6.7.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen für produktionsnahe Applikationsverfahren. Die Herstellung der verwendeten Dispersionen erfolgte per Fällung. Gemittelt wurde über mindestens 4 Bauteile. Daten reproduziert von S. Sankaran, K. Glaser, S. Gärtner, T. Rödlmeier, K. Sudau, G. Hernandez-Sosa, A. Colsmann, Fabrication of polymer solar cells from organic nanoparticle dispersions by doctor blading or ink-jet printing, *Org. Electron.*, 28:118-122, Copyright 2016, mit Genehmigung von Elsevier.

zum Einsatz kommt. Es zeigt sich, dass bereits durch zweifache Applikation einer gefällten P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentration von 10 mg/ml ähnliche Schichtdicken wie nach dreifacher Applikation beim iterativen Rotationsbeschichtungsprozess erhalten werden können. Die Integration derart applizierter nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten in Organische Solarzellen liefert mit einem Wirkungsgrad von $PCE = 3,9 \pm 0,1 \%$ ähnliche Kenngrößen, wie sie auch für die Rotationsbeschichtung erhalten wird (siehe z. B. Kap. 6.3.5). Nach Vergrößerung der aktiven Fläche um mehr als das Zehnfache auf 1,1 cm² bleiben die Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen fast auf diesem hohen Niveau, sodass ein Wirkungsgrad von $PCE = 3,4 \pm 0,1 \%$ erreicht wird. Aktive Flächen $> 1 \text{ cm}^2$ werden häufig als kritisch in Bezug zur Skalierbarkeit von Prozessen angesehen [199], sodass dieses Ergebnis zusammen mit der kontinuierlichen Produktion der P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen seitens des Projektpartners MJR den Einsatz des hier entwickelten nanopartikulären Ansatzes in größerem Maßstab erlauben könnte.

Neben H-Dipping kann Inkjet-Drucken zur Applikation der gefällten P3HT:ICBA-Dispersion genutzt werden. Gegenüber anderen Applikationsverfahren, wie Schlitzdüsenbeschichtung, bietet Inkjet-Drucken den Vorteil, die Schicht während der Applikation bereits lateral strukturieren zu können, sodass keine nachträglichen Strukturierungsverfahren mehr zur Erstellung von z. B. Modulen angewendet werden müssen. Damit keine Verstopfung der Düsen auftritt, wird der P3HT:ICBA-Dispersion in EtOH 2-Butoxy-Ethanol im Volumenverhältnis 1:3, ein weniger volatiles Lösungsmittel, hinzugefügt. Durch 16-fache Applikation konnten geschlossene nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schichten erhalten werden, die jedoch aufgrund des Coffee-Stain-Effekts inhomogene Trocknungsränder mit einer Höhe von 200 - 500 nm aufweisen. Neben der Beschichtung an Luft mag dies ein möglicher Grund für die leicht herabgesetzten Kenngrößen der nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen mit per Inkjet-Druck hergestellter photoaktiver Schicht sein. Nichtsdestotrotz liegt der Wirkungsgrad $PCE = 2,9 \pm 0,1 \%$ in dem Bereich, welcher auch für den Inkjet-Druck von P3HT:Fulleren-Solarzellen aus chlorierten Lösungsmitteln berichtet wurde [200–202]. Mit H-Dipping und Inkjet-Druck konnten also zwei produktionsnahe Verfahren zur Herstellung effizienter, nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen genutzt werden, was die prinzipielle Skalierbarkeit dieses Ansatzes demonstriert.

6.3.7. Integration in verschiedene Bauteilarchitekturen

In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob die nanopartikuläre photoaktive P3HT:ICBA-Schicht auch in andere Bauteilarchitekturen integriert werden kann, sodass mit z. B. semitransparenten oder flexiblen Architekturen auch andere Anwendungsgebiete der nanopartikulären Organischen Solarzellen adressiert werden können. Für alle bisher beschriebenen Solarzellen wurde die in Kapitel 3.3 beschriebene invertierte

Architektur mit einer ITO/ZnO-Kathode und einer Ag- oder Al-Anode mit einer Anpassungsschicht aus MoO₃ oder PEDOT:PSS verwendet. Dadurch konnte die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht mit ZnO auf eine Metalloxidoberfläche aufgebracht werden, auf welcher der in dieser Arbeit auf Glas entwickelte iterative Applikationsprozess ähnlich abläuft. Auf einer PEDOT:PSS-Schicht (Heraeus VPAI 4083) wiederum, welche häufig in einer regulären Architektur als Anpassungsschicht für die Bottom-Elektrode eingesetzt wird, zeigten sich Agglomerate, sodass diese Architektur in dieser Arbeit nicht verwendet wurde. Trotzdem konnte die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht in eine Vielzahl unterschiedlicher Architekturen integriert werden, was deren vielseitige Anwendungsgebiete unterstreicht. Die erhaltenen Solarzellenkennlinien sind in Abbildung 6.17a für die verschiedenen Architekturen aus Abbildung 6.17b gezeigt.

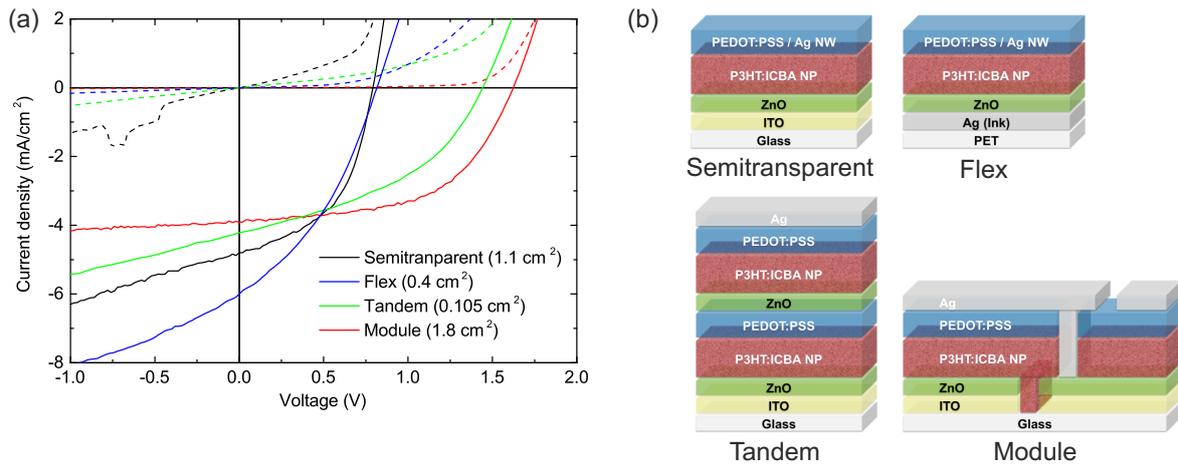


Abbildung 6.17.: (a) Spannungs-Strom-Kennlinien nanosolarer P3HT:ICBA-Solarzellen (Hero Devices) unter Verwendung der in (b) gezeigten Bauteilarchitekturen: semitransparente (schwarz, $j_{SC} = 4,8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0,79 \text{ V}$, $FF = 50 \%$, $PCE = 1,9 \%$)⁶ und flexible nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzelle (blau, $j_{SC} = 6,0 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0,82 \text{ V}$, $FF = 37 \%$, $PCE = 1,8 \%$)⁷, Tandemarchitektur mit zwei nanopartikulären P3HT:ICBA-Absorberschichten (grün, $j_{SC} = 4,2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 1,44 \text{ V}$, $FF = 42 \%$, $PCE = 2,6 \%$)⁸ sowie monolithisch verschaltetes Modul aus zwei nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen (rot, $j_{SC} = 3,9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 1,62 \text{ V}$, $FF = 55 \%$, $PCE = 3,5 \%$)⁹. Die jeweilige Größe der aktiven Fläche ist der Legende von (a) zu entnehmen.

Durch Verwendung einer transparenten Top-Elektrode anstatt aufgedampfter Metallschichten können semitransparente Bauteile erhalten werden. Durch weniger Absorption aufgrund der fehlenden Rückreflexion von Licht, welches die photoaktive Schicht passierte ohne absorbiert zu werden, ist die Kurzschlussstromdichte entsprechend herabgesetzt. Trotzdem wird auf einer aktiven Fläche von 1,1 cm² noch ein Wirkungsgrad von 1,9 % erhalten. Eine flexible nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzelle wird durch Applikation der Schichten auf einem PET-Substrat realisiert. Durch Verwendung einer Silbertinte anstatt aufgedampfter Silberelektroden sowie einer PEDOT:PSS-Schicht in Kombination mit Silbernanodrähten (Ag NW) als transparente Elektrode und damit ITO-Ersatz, kann so ein vollständig flüssig prozessiertes Bauteil erhalten werden. Diese Architektur wird durch Prozessierung der photoaktiven Schicht aus einer alkoholischen Nanopartikeldispersion insofern besonders attraktiv, da damit nun alle Schichten aus alkoh-

⁶Kennlinie und -größen erhalten von Konstantin Glaser, LTI, KIT und Manuel Koppitz LTI, KIT.

⁷In Zusammenarbeit Felix Nickel, LTI, KIT.

⁸Kennlinie und -größen erhalten von Konstantin Glaser, LTI, KIT.

⁹Kennlinie und -größen erhalten von Konstantin Glaser, LTI, KIT und Joshua Fragoso, LTI, KIT.

lischen oder wässrigen Applikationsmedien aufgetragen werden können und damit bei der Prozessierung vollständig auf teure Vakuumprozesse oder umweltgefährdende bzw. giftige Lösungsmittel verzichtet werden kann. Auf einer Fläche von $0,4 \text{ cm}^2$ wird so noch ein Wirkungsgrad von 1,8 % erhalten. In Tandem-Architekturen werden mehrere Absorberschichten übereinander prozessiert. Dies ist insbesondere für unterschiedliche Absorbermaterialien von Interesse, da so durch unterschiedliche Absorptionsspektren das Sonnenspektrum besser ausgenutzt werden kann. Da hier zunächst nur P3HT:ICBA als gefällte Nanopartikel zur Verfügung stehen, wurde zur Überprüfung der prinzipiellen Machbarkeit eine sogenannte Homotandemzelle mit zwei nanopartikulären P3HT:ICBA-Absorberschichten hergestellt. Hier ist die Applikation der oberen Absorberschicht aus einer EtOH-Dispersion insofern besonders attraktiv, da so auf die sonst notwendige Lösungsmittelbarriere verzichtet werden kann, die bei Verwendung von Lösungen die untere Absorberschicht vor durch die Rekombinationszone (PEDOT:PSS/ZnO) tretendes Lösungsmittel schützt. Die Kurzschlussstromdichte ist durch die geringere Absorption in der hinteren Subzelle begrenzt, die Leerlaufspannung verdoppelt sich jedoch nahezu. Gleiches gilt für das laserstrukturierte Modul, welches auf einer Fläche von $1,8 \text{ cm}^2$ einen sehr guten Wirkungsgrad von 3,5 % erreicht. Aufgrund von geringen ohmschen Verlusten durch die Aufteilung der aktiven Fläche in Streifen wird hier mit 55 % ein sehr hoher Füllfaktor erhalten. Mit der Integration der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht in eine semitransparente und eine flexible Architektur, sowie in eine Tandem-Architektur und in ein laserstrukturiertes Modul konnte also gezeigt werden, dass die Verwendung des nanopartikulären Ansatzes die gleiche Vielfalt an Anwendungsgebieten für Organischer Photovoltaik ermöglicht wie unter Verwendung der etablierten Lösungsprozessierung.

6.4. Nanopartikel zum Aufbau eines P3HT:ICBA-Materialgradienten

6.4.1. Beeinflussung und Untersuchung der vertikalen Materialverteilung

Aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit des dispergierten Materials im Dispersionsmedium kann durch die Verwendung von Nanopartikeldispersionen das gleiche Applikationsmedium genutzt werden, um mehrere Schichten aus der Flüssigphase übereinander zu applizieren. Dieses Prinzip wurde in dieser Arbeit schon für den iterativen Applikationsprozess genutzt (siehe Kap. 6.2.1), soll hier nun aber durch die Applikation unterschiedlicher Materialverhältnisse zum Aufbau eines vertikalen Materialgradienten genutzt werden. Dazu eignen sich besonders gefällte Dispersionen in Alkoholen, da diese aufgrund ihrer geringen Oberflächenspannung hydrophobe organische Oberflächen besser benetzen als per Miniemulsion hergestellte Nanopartikeldispersionen in Wasser. Von der Vakuumprozessierung organischer Solarzellen ist bekannt, dass eine Erhöhung der Konzentration des Donators hin zur Anode und eine entgegengesetzte Erhöhung der Akzeptorkonzentration hin zur Kathode aufgrund besserer Ladungsträgerextraktion zu einer Steigerung des Wirkungsgrades Organischer Solarzellen führt [203, 204]. Dieses Konzept soll hier durch die Verwendung von Nanopartikeldispersionen auf die Flüssigprozessierung übertragen werden. Aufgrund der vorhandenen Löslichkeit im Applikationsmedium sind solche komplexen Multischichtarchitekturen aus Lösung schwieriger herzustellen, da aufwendige Laminierungsprozesse als Behelfslösung angewendet werden müssen [205]. Durch die Applikation von reinen P3HT-Nanopartikeln auf eine nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht wird zunächst ein zweistufiger Materialgradient erzeugt. Zur Untersuchung der entstehenden vertikalen Materialverteilung wurden XPS-Sputtertiefenprofile zweier unterschiedlicher Schichtstapel aufgenommen. Die Intensität des Schwefel S 2p-Signals von C-S-Gruppen bei $163,5 \text{ eV}$ [206] ist gegen die Sputterzeit in Abbildung 6.18 gezeigt.

¹⁰Messung durchgeführt von Michael Bruns, IAM-ESS und KNMF, KIT.

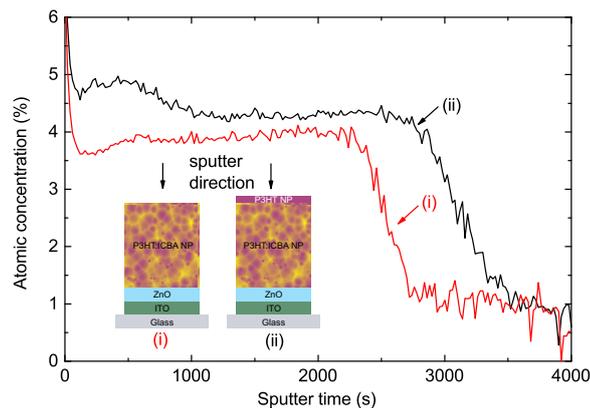


Abbildung 6.18.: XPS-Sputtertiefenprofile¹⁰ nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten mit und ohne zusätzlicher nanopartikulärer P3HT-Schicht [PMVZ 20150831XPS]. Es ist die Intensität des S 2p-Signals von C-S-Gruppen bei 163,5 eV gezeigt, welche mit der P3HT-Konzentration korreliert. Für kurze Sputterzeiten ist dieses Signal aufgrund der zusätzlichen Applikation von P3HT-Nanopartikeln für die Probe (ii) deutlich erhöht. Abbildung reproduziert von S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colmann, Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions, *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016, verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 3.0 Unported (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

Probe (i) enthält dabei eine normale nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht, welche bei 150 °C thermisch nachbehandelt wurde. Wie anhand des Schwefelsignals im XPS-Sputtertiefenprofil zu erkennen ist, ist die P3HT-Konzentration über die gesamte Tiefe der photoaktiven Schicht nahezu konstant. Wird nun durch Applikation einer P3HT-Nanopartikeldispersion in EtOH auf diese Schicht eine zusätzliche nanopartikuläre P3HT-Schicht appliziert und wieder bei 150 °C thermisch nachbehandelt (Probe (ii)), so ist eine deutliche Erhöhung des Schwefelsignals für frühe Sputterzeiten zu erkennen. Durch den Schichtdickenvergleich zwischen den Proben (i) und (ii) ergibt sich eine nominelle Schichtdicke der nanopartikulären P3HT-Schicht von 15 nm. Da durch die Applikation der P3HT-Nanopartikel keine vollständig geschlossene Schicht erhalten wird, ist diese Schichtdicke dünner als die Größe einzelner P3HT-Nanopartikel. Die anhand des XPS-Sputtertiefenprofils von Probe (ii) zu erkennende erhöhte P3HT-Konzentration auf der oberen Seite des P3HT:ICBA NP/P3HT NP-Schichtstapels zeigt, dass die sequenzielle Deposition von P3HT- und P3HT:ICBA-Nanopartikeln die vertikale Verteilung von P3HT innerhalb der photoaktiven Schicht gezielt beeinflusst.

Es ist jedoch bekannt, dass durch thermische Nachbehandlung Fullerene zur Diffusion angeregt werden können, sodass dadurch die vertikale Materialverteilung innerhalb von P3HT:Fulleren-BHJs während dieses Prozesses verändert werden kann [107, 108]. Deswegen wurden KPFM-Messungen an Probe (ii) vor und nach thermischer Behandlung der nanopartikulären P3HT-Schicht ausgeführt, um diese bzgl. ihres ICBA-Gehalts zu untersuchen. Abbildung 6.19a zeigt die Topographie und Abbildung 6.19b die Kontaktpotentialdifferenz des P3HT:ICBA NP/P3HT NP-Schichtstapels direkt nach Applikation der P3HT-Nanopartikel auf die thermisch nachbehandelte P3HT:ICBA-Schicht.

In der Topographie sind die P3HT-Nanopartikel deutlich zu erkennen, die Schicht weist eine quadratische Rauheit von $R_q = 18$ nm auf. Auch im Kontaktpotential unterscheiden sich die P3HT-Nanopartikel deutlich von der darunterliegenden nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht. Mit $CPD = \frac{1}{e}(\Phi_{\text{Spitze}} - \Phi_{\text{Probe}})$ und $\Phi < 0$ korreliert ein positiveres CPD-Signal mit einer höheren Austrittsarbeit der Probe, sodass die hellen Bereiche in Abbildung 6.19b der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht zugeordnet werden können, welche nicht

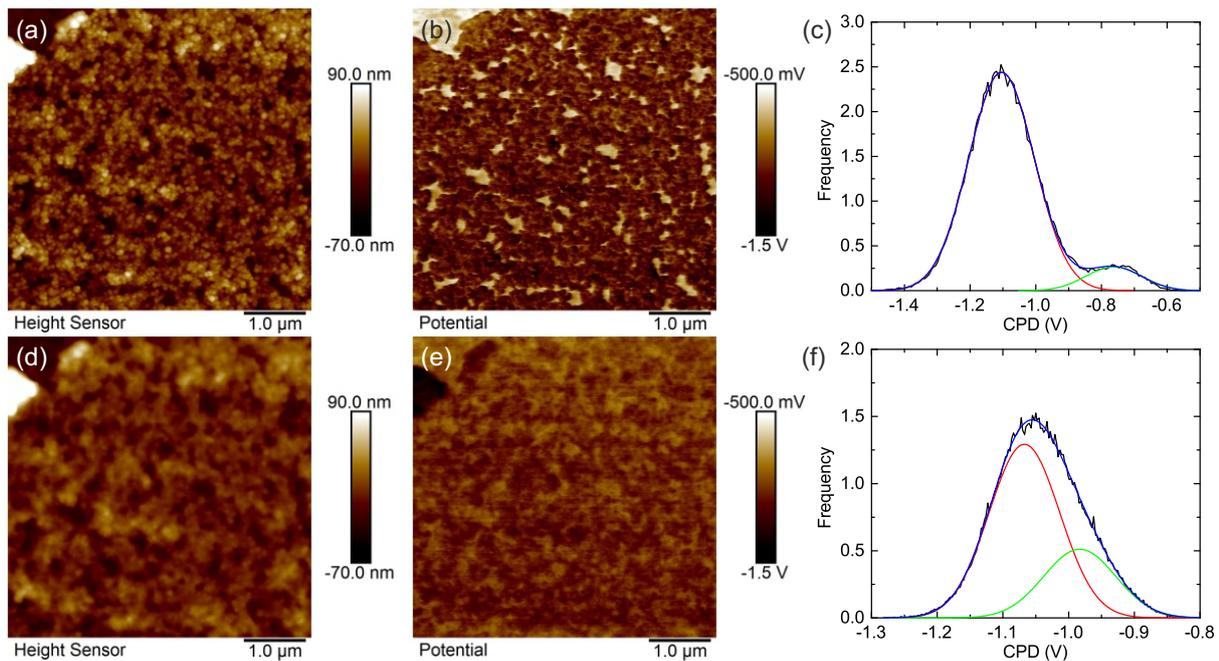


Abbildung 6.19.: (a) Topographie und (b) KPFM-Aufnahme von P3HT-Nanopartikeln direkt nach Applikation auf einer thermisch nachbehandelten nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht und (c) Histogramm der KPFM-Aufnahme (b) [PMVZ 20141210KPFM]: Die P3HT-Nanopartikel sind in der Topographie deutlich erkennbar und unterscheiden sich auch in ihrem Kontaktpotential deutlich von der darunter liegenden nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht. (d) Topographie und (e) KPFM-Aufnahme nach thermischer Behandlung des P3HT:ICBA NP/P3HT NP-Schichtstapels und Histogramm der KPFM-Aufnahme (f) [PMVZ 20141210KPFM]: Durch Diffusion von ICBA aus der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht in die P3HT-Nanopartikel sinkt die Differenz im Kontaktpotential deutlich. Der Betrag von ΔCPD deutet jedoch auf eine immer noch P3HT-reiche Oberfläche hin. Abbildung reproduziert von S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann, Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions, *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016, verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 3.0 Unported (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

mit P3HT-Nanopartikeln bedeckt ist. Die Beobachtung, dass diese Bereiche in der Topographie glatt und bei tieferer Höhe abgebildet werden, bestätigt dies. Aus dem Histogramm des KPFM-Bildes (Abb. 6.19b) in Abbildung 6.19c kann die Differenz der CPD-Signale zwischen P3HT-Nanopartikeln und darunter liegender nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schicht zu $\Delta\text{CPD} = 340 \pm 90$ mV bestimmt werden. Diese ist größer als die Differenz zwischen P3HT-Nanopartikeln auf einer P3HT-Schicht ($\Delta\text{CPD} = 30 \pm 60$ mV, [PMVZ 20150116KPFM]), sodass störende Einflüsse der durchaus rauen Topographie nicht für die hohe Differenz der Kontaktpotentiale in Abbildung 6.19b verantwortlich sein können und das KPFM-Signal zur Unterscheidung von P3HT-Nanopartikeln von einer darunter liegenden nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht herangezogen werden kann.

Die Topographie und die Kontaktpotentialdifferenz der selben Stelle nach thermischer Behandlung bei 150°C sind in Abbildung 6.19d und 6.19e zu sehen. Durch den Formverlust der P3HT-Nanopartikel sinkt die quadratische Rauheit der Schicht auf $R_q = 13$ nm. Auch der Kontrast der Kontaktpotentialdifferenz sinkt deutlich, sodass die Peaks des Histogramms des KPFM-Bildes (6.19e) in Abbildung 6.19f deutlich näher beieinander liegen. Die Differenz der CPD-Signale zwischen den thermisch nachbehandelten P3HT-

Nanopartikeln und der darunter liegenden P3HT:ICBA-Schicht ergibt sich daraus zu $\Delta\text{CPD} = 85 \pm 55 \text{ mV}$. Diese Reduktion in ΔCPD nach thermischer Behandlung kann durch eine Diffusion von ICBA aus der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht in die darauf abgeschiedenen P3HT-Nanopartikel bei erhöhter Temperatur erklärt werden. ΔCPD ist jedoch immer noch größer als der beobachtete Einfluss der Topographie nanopartikulärer Schichten direkt nach Abscheidung (R_q sollte dort sogar noch größer sein als hier nach thermischer Behandlung der untersuchten Schicht), sodass auch nach thermischer Behandlung und ICBA-Diffusion die Oberfläche des P3HT:ICBA NP/P3HT NP-Schichtstapels noch immer P3HT-reich ist. Beide Untersuchungen bestätigen also, dass durch Abscheidung von P3HT-Nanopartikeln auf einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht eine vertikale Verteilung der P3HT-Konzentration und damit ein Materialgradient gezielt erzeugt werden kann.

6.4.2. Optoelektronische Eigenschaften von Solarzellen mit Materialgradienten

Um die Auswirkungen eines vertikalen P3HT:ICBA-Materialgradienten auf die Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen zu untersuchen, wurden nanopartikuläre, photoaktive Schichten mit unterschiedlichen Materialgradienten in eine invertierte Solarzellenarchitektur mit einer ITO/ZnO-Kathode und einer PEDOT:PSS/Ag-Anode integriert. Die verwendeten Konfigurationen der nanopartikulären, photoaktiven Schicht sind in Abbildung 6.20 gezeigt.

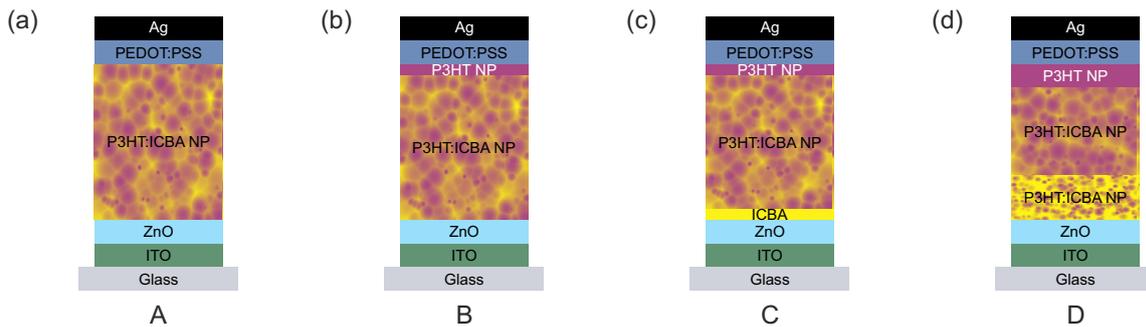


Abbildung 6.20.: Verwendete Konfigurationen der photoaktiven Schicht zur Bestimmung der optoelektronischen Eigenschaften von Solarzellen mit Materialgradienten: (a) Solarzellen mit nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schicht ohne Gradienten. (b) Integration von P3HT-Nanopartikeln unter der PEDOT:PSS/Ag-Anode. Um den Gesamtgehalt an P3HT in der Absorberschicht konstant zu halten, wurde die Schichtdicke der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht entsprechend reduziert. (c) Zusätzliche Integration einer lösungsprozessierten ICBA-Schicht über der ZnO/ITO-Kathode, sodass die Gesamtschichtdicke wieder jener von Konfiguration A entspricht. (d) Integration von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten mit P3HT:ICBA-Mischungsverhältnissen von 1:3 und 1:1 sowie einer reinen nanopartikulären P3HT-Schicht. Abbildung reproduziert von S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann, Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions, *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016, verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 3.0 Unported (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

Konfiguration A enthält als Referenz eine normale nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht ohne Gradienten. In Konfiguration B wurde durch Applikation von P3HT-Nanopartikeln auf die nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schicht ein Gradient hin zur Anode induziert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Gehalt des photoaktiven P3HTs konstant gehalten. Deswegen wurde die Schichtdicke der nanopartikulären

P3HT:ICBA durch Reduktion der Applikationsschritte von P3HT:ICBA-Nanopartikeln entsprechend reduziert. Durch den fehlenden ICBA-Gehalt in den applizierten P3HT-Nanopartikeln ist damit die Schichtdicke des gesamten Absorbers in Konfiguration B entsprechend reduziert (siehe Tab. 6.8). Reflektionsmessungen konnten bestätigen, dass die Konfigurationen A und B eine sehr ähnliche Anzahl der eingestrahnten Photonen absorbieren, siehe Proben- und Messungsverzeichnis [PMVZ 20150617UVVis]. Da in Kapitel 6.2.1 gezeigt wurde, dass auch ohne thermische Behandlung zwischen Applikationsschritten die Schichtdicke durch jeden Applikationsschritt steigt, wurde auch hier zwischen der Applikation von P3HT:ICBA- und P3HT-Nanopartikeln auf eine thermische Behandlung verzichtet. In Konfiguration C wurde der reduzierte ICBA-Gehalt von Konfiguration B durch eine ICBA-Schicht unter dem P3HT:ICBA NP/P3HT NP-Schichtstapel ausgeglichen, sodass auch die Gesamtschichtdicke wieder jener von Konfiguration A entspricht (siehe Tab. 6.8). Da ICBA alleine keine stabilen Nanopartikel durch Fällung bildet, wurde ICBA aus einer 1,2-Dichlorbenzollösung appliziert. Auch hier konnte durch Reflektionsmessungen gezeigt werden, dass die Anzahl absorbierter Photonen in Konfiguration C nur um 2 % von jener der Konfiguration A abweicht [PMVZ 20150617UVVis]. In Konfiguration D wurde das Mischungsverhältnis von P3HT:ICBA innerhalb der Nanopartikel weitergehend variiert: Zunächst wurden P3HT:ICBA-Nanopartikel mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 appliziert, dann P3HT:ICBA-Nanopartikel mit einem Mischungsverhältnis von 1:1, gefolgt von reinen P3HT-Nanopartikeln. Durch leichte Aggregation der P3HT:ICBA-Nanopartikel mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 war die effektive Konzentration dieser Dispersion herabgesetzt, sodass insgesamt eine dünnere Absorberschicht entstand (siehe Tab. 6.8). Dies steht in Einklang mit den Reflektionsmessungen, die eine um $\approx 7\%$ reduzierte Anzahl absorbierter Photonen im Vergleich zu Konfiguration A ergeben [PMVZ 20150617UVVis]. Die Solarzellenkenngrößen für die verschiedenen Konfigurationen sind in Tabelle 6.8 zusammen gefasst (für die dazugehörigen Spannungs-Strom-Kennlinien siehe [PMVZ 20150219SolSim]).

Konfiguration	h (nm)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
A: P3HT:ICBA NP (1:1)	196 ± 4	9,6 ± 0,1	797 ± 1	48 ± 1	3,7 ± 0,1
B: P3HT:ICBA NP (1:1)/P3HT NP	174 ± 3	9,8 ± 0,1	808 ± 2	53 ± 1	4,2 ± 0,1
C: ICBA/P3HT:ICBA NP (1:1)/ P3HT NP	200 ± 4	9,0 ± 0,1	834 ± 2	55 ± 1	4,2 ± 0,1
D: P3HT:ICBA NP (1:3)/ P3HT:ICBA NP (1:1)/P3HT NP	149 ± 12	8,5 ± 0,1	814 ± 5	56 ± 1	3,9 ± 0,1

Tabelle 6.8.: Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen ohne (Konfiguration A) und mit unterschiedlichen Materialgradienten (Konfigurationen B - D) [PMVZ 20150219SolSim + PMVZ 20150220AFM]. Die Herstellung der Dispersionen erfolgte per Fällung. Gemittelt wurde über mindestens 8 Bauteile. Daten reproduziert von S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann, Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions, *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016, verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 3.0 Unported (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

Nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen ohne Materialgradienten (Konfiguration A) erreichten in diesem Versuch mit $j_{SC} = 9,6 \pm 0,1$ mA/cm², $V_{OC} = 797 \pm 1$ mV und FF = 48 ± 1 % einen Wirkungsgrad von PCE = 3,7 ± 0,1 %. Durch Einführung einer nanopartikulären P3HT-Schicht in Konfiguration B steigt die Leerlaufspannung leicht auf $V_{OC} = 808 \pm 2$ mV. Mit einer ähnlichen Kurzschlussstromdichte wird also die Wirkungsgradsteigerung auf PCE = 4,2 ± 0,1 % wesentlich durch den höheren FF = 53 ± 1 % hervorgerufen. Die zusätzliche ICBA-Schicht in Konfiguration C führt zu einer weiteren Erhöhung der Leerlaufspannung auf $V_{OC} = 834 \pm 2$ mV. Diese Steigerung der Leerlaufspannung von Konfiguration A über B zu C kann auf eine reduzierte bimolekulare Rekombination an den Elektroden durch Einführung von

Blockschichten zurückgeführt werden [207]. Durch eine leichte Reduktion in der Kurzschlussstromdichte und einer weiteren Erhöhung des Füllfaktors erreicht auch Konfiguration C einen Wirkungsgrad von $\text{PCE} = 4,2 \pm 0,1 \%$. Aufgrund der geringeren Schichtdicke und der geringeren Anzahl absorberter Photonen (siehe [PMVZ 20150617UVVis]) ist entsprechend bei Konfiguration D auch die Kurzschlussstromdichte reduziert. Mit einer in Vergleich zu Konfiguration A gesteigerten Leerlaufspannung $V_{\text{OC}} = 814 \pm 5 \text{ mV}$ und einem gesteigerten Füllfaktor $\text{FF} = 48 \pm 1 \%$ wird jedoch auch hier ein im Mittelwert gesteigerter Wirkungsgrad von $\text{PCE} = 3,9 \pm 0,1 \%$ erhalten. Der Füllfaktor beschreibt die Feldabhängigkeit der generierten Stromdichte einer Solarzellen und wird im Falle von Organischen Solarzellen unter anderem von dem Verhältnis aus Rekombinations- und Extraktionsraten bestimmt [98]. Um die Gründe der erhöhten Füllfaktoren der Konfigurationen B, C und D mit Materialgradienten im Vergleich zur Konfiguration A ohne Materialgradienten näher zu untersuchen, wurden daher intensitätsabhängige Messungen der Solarzellenkenngrößen vorgenommen. Die intensitätsabhängige Messung der Kurzschlussstromdichte ist in Abbildung 6.21a und jene des Füllfaktors in Abbildung 6.21b dargestellt.

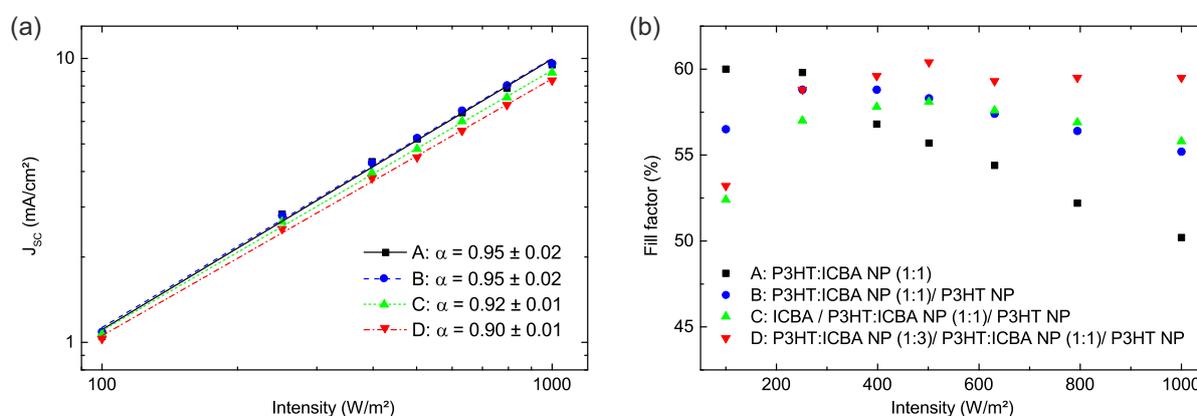


Abbildung 6.21.: (a) Intensitätsabhängige Messungen der Kurzschlussstromdichte und (b) des Füllfaktors nano-partikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen ohne (A) und mit unterschiedlichen graduierten Absorberkonfigurationen (B - D) [PMVZ 20150219SolSim]. Während aus j_{sc} gegen die Intensität ähnliche α -Werte resultieren, zeigen die graduierten Konfigurationen B - D einen geringeren Abfall des Füllfaktors hin zu höheren Beleuchtungsintensitäten. Gezeigt sind die Daten für ein typisches Bauteil von vier gemessenen Bauteilen, welche alle einen ähnlichen Trend zeigen. Daraus resultieren geringfügige Unterschiede zu den in Tabelle 6.8 gegebenen Mittelwerten. Abbildung reproduziert von S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann, Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions, *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016, verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 3.0 Unported (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

Für alle Konfigurationen werden mit $\alpha = 0,90 - 0,95$ ähnliche Abhängigkeiten der Kurzschlussstromdichte von der Beleuchtungsintensität erhalten (Abb. 6.21a). α -Werte nahe 1 reflektieren eine dominante monomolekulare Rekombination und damit vernachlässigbare bimolekulare Rekombination bei hohem internem Feld unter Kurzschlussbedingungen, wie es auch für BHJs aus Lösung bekannt ist [194]. Verfolgt man die Kennlinie vom Kurzschlussfall aus in Richtung des Punktes maximaler Leistung (MPP), so reduziert man das interne Feld, sodass der Einfluss der bimolekularen Rekombination automatisch zunimmt. Die erhöhten Füllfaktoren und damit verbundenen erhöhten Kurzschlussstromdichten an MPP für die Konfigurationen B, C und D können also mit einem geringeren Einfluss der bimolekularen Rekombination bei niedrigem internen Feld aufgrund von einer verbesserten Ladungsträgerextraktion in Verbindung gebracht werden: Eine Erhöhung der P3HT-Konzentration hin zur Anode und eine gegenläufige

Erhöhung der ICBA-Konzentration zur Kathode steigert die Anzahl an Ladungsträgerextraktionspfaden zu den entsprechenden Elektroden und verhindert dort gleichzeitig die Rekombination gegenteilig geladener Ladungsträger. Weitere Einblicke in die Gründe für die erhöhten Füllfaktoren der Konfigurationen B, C und D liefert die intensitätsabhängige Messung der Füllfaktoren in Abbildung 6.21b. Bei einer Intensität von 400 W/m^2 zeigen alle Konfiguration einen ähnlichen Füllfaktor. Aufgrund von erhöhten Ladungsträgerdichten für höhere Beleuchtungsintensitäten steigt mit der Intensität auch automatisch die Bedeutung der bimolekularen Rekombination an, was den Abfall des Füllfaktors für höhere Beleuchtungsintensitäten hin zu 1000 W/m^2 erklärt. Im Falle der Konfigurationen B und C ist dieser Abfall jedoch deutlich geringer ausgeprägt und im Falle der Konfiguration D sogar nicht vorhanden. Auch diese geringeren Auswirkungen einer gesteigerten bimolekularen Rekombination bei erhöhten Beleuchtungsintensitäten kann auf die Erhöhung von Perkulationspfaden zu den „richtigen“ Elektroden in Konfigurationen B, C und D mit Materialgradienten zurückgeführt werden.

Es konnte also gezeigt werden, dass mit Hilfe von Nanopartikeldispersionen gezielte Materialgradienten in nanopartikuläre Absorberschichten induziert werden können und diese zu einer Wirkungsgradsteigerung insbesondere aufgrund einer erhöhten Leerlaufspannung und eines erhöhten Füllfaktors führen. Wie bereits ausgeführt, ist dies mit herkömmlicher Lösungsprozessierung nur schwierig zu realisieren, sodass der nanopartikuläre Ansatz durch die nicht vorhandene Löslichkeit im Applikationsmedium hier bei der Verwendung von Nanopartikeldispersionen den entscheidenden Unterschied macht. Die intensitätsabhängigen Messungen verdeutlichen, dass die Steigerungen des Füllfaktors durch verbesserte Ladungsträgerextraktion mit Hilfe von mehr Perkulationspfaden zu den entsprechenden Elektroden in den Konfigurationen mit vertikalen Materialgradienten hervorgerufen werden.

6.5. Direkte Übertragung auf andere Materialsysteme

Die direkte Fällung eines Materials aus einer Lösung in ein Nicht-Lösungsmittel ist in der Organischen Synthese eine gebräuchliche Technik, um Reaktionsprodukte durch Filtration von z. B. Edukten abtrennen zu können. Während dort eher grober Niederschlag aufgrund einer einfacheren Filtration bevorzugt wird [135], muss das Präzipitat hier jedoch zur Integration in Organische Solarzellen in der Form von Nanopartikeln vorliegen und diese Dispersion im Idealfall auch noch in ausreichend hohen Konzentrationen ($\approx 10 \text{ mg/ml}$) für die Schichtbildung stabil sein. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies mit dem gewählten Fällungsprozess (siehe Kap. 3.1) für das Materialsystem P3HT:ICBA gegeben ist. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, inwiefern sich dieser Prozess auf andere in der Organischen Photovoltaik gebräuchliche Materialsysteme übertragen lässt.

In der Literatur wurde bereits davon berichtet, dass gefällte Dispersionen von P3HT:PC₆₁BM deutlich instabiler als jene des hier untersuchten Systems P3HT:ICBA sind [120]. Nach Fällung einer CHCl₃-Lösung von P3HT:PC₆₁BM mit einer Konzentration von 15 mg/ml in EtOH im Volumenverhältnis 1:7,5 werden zwar 130 nm -große Nanopartikel erhalten, diese aggregieren jedoch schnell, sodass sie innerhalb von Stunden weiterverarbeitet werden müssen [120]. Im Gegensatz dazu konnte die Firma MJR als Projektpartner in UNICORN zeigen, dass P3HT:ICBA-Dispersionen nach der hier beschriebenen Fällung über einen Zeitraum von 3 Wochen keine nennenswerte Veränderung in Größe und PDI zeigten [188]. Die in der Literatur beschriebenen Beobachtungen zur schnellen Aggregation des Materialsystems P3HT:PC₆₁BM hingegen wurden im Zeitraum dieser Arbeit auch vom UNICORN-Konsortium gemacht [188]. Aufgrund der Instabilität von gefällten P3HT:PC₆₁BM-Dispersionen bei hohen Konzentration wurde die Fällungsmethode in der Literatur für dieses Materialsystem sonst nur zur Charakterisierung der Nanopartikel eingesetzt, wozu keine hohen Konzentrationen nötig sind [123–125]. In geringen Konzentrationen wurde mit MEH-PPV [127] und

einer Kombination aus einem Fluoranthren-Derivat mit Siliziumkern und einem PTCDI-Derivat [126] auch von der Fällung anderer Materialsysteme berichtet. Deswegen werden hier auch bei der Fällung anderer in der Organischen Photovoltaik gebräuchlicher Materialsysteme zunächst geringe Konzentrationen in der Lösung eingesetzt. Neben dem Fällungsergebnis sind daher die eingesetzte Konzentration der Lösung, das verwendete Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittelsystem und dessen Volumenverhältnis für die untersuchten Materialsysteme in Tabelle 6.9 gegeben.

Wie der Spalte „Fällungsergebnis“ zu entnehmen ist, treten nach Fällung unterschiedliche Ergebnisse auf, die sich bereits rein optisch unterscheiden lassen. Bei der Bildung von Nanopartikeln entsteht eine einzige Phase, die je nach Größe der Nanopartikel aufgrund von Lichtstreuung an den Nanopartikeln leicht trüb erscheint. Dies war so zu beobachten direkt nach der Fällung der Materialsysteme P3HT:ICBA und BTR:PC₇₁BM aus THF in H₂O. Beim Aufkonzentrieren durch Verdampfen des Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittelgemisches bildeten sich jedoch deutlich sichtbare Agglomerate, sodass ein Teil des Materials in Form gröberer Präzipitate ausfiel. Es fand jedoch bei den aufgetretenen Konzentrationen noch keine vollständige Phasentrennung statt, sodass auch ein Teil des Materials noch in Dispersion blieb (mit entsprechend geringer Konzentration und unter Umständen größeren Nanopartikeln). Deswegen können stabile Nanopartikeldispersionen dieser Materialsysteme nur in bestimmten, geringeren Konzentrationen erhalten werden. Ähnliches gilt für Dispersionen der Materialsysteme PBTZT-stat-BDTT-8:Bis-PCBM und TB2:PC₆₁BM, welche vom Projektpartner MJR in einer Konzentration von 1,2 mg/ml hergestellt wurden, jedoch bereits nach dem Transport zum Lichttechnischen Institut starke Agglomeration, allerdings noch keine vollständige Phasentrennung aufwiesen. Andere Materialsysteme, wie z. B. PffBT4T-2DT:ICBA, zeigten eine vollständige Phasentrennung in ein pulverförmiges Präzipitat und eine transparente Lösung bereits direkt nach der Fällung. Hier scheint entweder der Schritt der Nanopartikelbildung übersprungen zu werden oder die Aggregation der Nanopartikel zu Pulver derart schnell abzulaufen, dass die Bildung von Nanopartikeln für das menschliche Auge nicht zu erkennen ist. In jedem Fall scheinen hier die Wechselwirkungen zum Nichtlösungsmittel keine stabile Nanopartikeloberfläche zu erlauben und die starken Wechselwirkungen des gefällten Materials untereinander zu einer direkten Pulverbildung zu führen. Wie in der Literatur beschrieben, kann durch die Einführung von geladenen Endgruppen die Wechselwirkung von gefällten Polymeren zum Nicht-Lösungsmittel beeinflusst und so die Nanopartikelgröße bei der Fällung variiert werden [136]. Künftige, systematische Untersuchungen mit einem ähnlichen Ansatz könnten hier Erkenntnisse liefern, die eine Veränderung der Form des Präzipitates von einem Pulver hin zu Nanopartikeln begünstigen könnten.

Die Zusammenstellung aus Tabelle 6.9 zeigt, dass eine Übertragung des hier für P3HT:ICBA entwickelten Fällungsprozesses nicht direkt auf andere in der Photovoltaik gebräuchliche Materialsysteme möglich ist. Entweder gilt hier, dass die Bedingungen für eine erfolgreiche Fällung für jedes Materialsystem empirisch gefunden werden müssen, wie es auch für andere, klassische kolloide Systeme bekannt ist [133]. Oder aber es lassen sich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten, die anhand der Struktur der Organischen Halbleiter oder vorhandener funktioneller Gruppen Aussagen zur Nanopartikelbildung während des Fällungsprozesses möglich machen. Anhand von Tabelle 6.9 sind diese noch nicht zu erkennen. Weitere systematische Studien wie z. B. durch chemische Modifikation der Endgruppen von Polymeren sind nötig, um Aussagen in diese Richtung zu ermöglichen. Nichtsdestotrotz gibt es wie in der Literatur und auch hier gezeigt weitere Materialsysteme, die durch einfache Fällung Nanopartikel bilden. Diese so entstanden Dispersionen sind jedoch nicht in zur Schichtbildung ausreichenden Konzentrationen stabil. Deswegen beschäftigt sich das nächste Kapitel dieser Arbeit mit der Übertragung bekannter Stabilisierungsmechanismen auf gefällte Organische Nanopartikeldispersionen.

Materialsystem	LM/ Nicht-LM	c_{Lsg} (mg/ml)	LM: Nicht-LM	Fällungsergebnis
PBTZT-stat-BDIT-8: Bis-PCBM	THF/ H ₂ O	5	1:4	NP, Konz. 1,2 mg/ml. Agglomeration nach Transport von MJR zum LTI, noch nicht vollständig phasensepariert
TB2:PC ₆₁ BM	THF/ H ₂ O	5	1:4	NP, Konz. 1,2 mg/ml. Agglomeration nach Transport von MJR zum LTI, noch nicht vollständig phasensepariert
P3HT:ICBA	THF/ H ₂ O	0,1	1:10	NP, max. Konz. \approx 0,1 mg/ml
BTR:PC ₇₁ BM	THF/ H ₂ O	2	1:10	NP, max. Konz. \approx 1 mg/ml
N2200	CHCl ₃ / MeOH	1	1:4	direkte Agglomeration und vollständige Phasentrennung
PTB7-Th:N2200	CHCl ₃ / EtOH	1	1:4	Kurz blaue, klare Lsg.. Dann Agglomeration und vollständige Phasentrennung.
PffBT4T-2DT	CHCl ₃ / MeOH	1	1:10	Direkte Agglomeration und vollständige Phasentrennung (Pulver + klare Lsg.)
PffBT4T-2DT	CHCl ₃ / EtOH	1	1:10	Direkte Agglomeration und vollständige Phasentrennung (Pulver + klare Lsg.)
PffBT4T-2DT	THF/ H ₂ O	0,2	1:5	gelbe Lsg.
PffBT4T-2DT:ICBA	CHCl ₃ / MeOH	1	1:10	Direkte Agglomeration und vollständige Phasentrennung (Pulver + klare Lsg.)
PffBT4T-2DT:ICBA	CHCl ₃ / EtOH	1	1:10	Agglomeration, leicht grün-bräunlich gefärbte Lsg.
PffBT4T-2DT:N2200	CHCl ₃ / EtOH	1	1:10	Direkte Agglomeration und vollständige Phasentrennung (Pulver + klare Lsg.)
PffBT4T-2DT:N2200	THF/ H ₂ O	0,2	1:5	Bläuliche Lsg. + einsetzende Agglomeration

Tabelle 6.9.: Fällungsergebnisse für unterschiedliche Materialsysteme, sowie genutzte Fällungsparameter: Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-System LM/Nicht-LM, Gesamtkonzentration c_{Lsg} des Materialsystems in der THF- oder CHCl₃-Lösung vor dem Fällen und Verhältnis von Lösungs- zu Nicht-Lösungsmittel. „NP“ steht für die Ausbildung von Nanopartikel nach Fällung. Die Temperaturen beim Fällvorgang waren immer $T_{Lsg} = T_{Nicht-LM} = 50 - 65$ °C (bis auf BTR:PC₇₁BM: $T_{Lsg} = T_{Nicht-LM} = RT$).

7. Anwendung von Stabilisierungskonzepten auf gefällte Organische Nanopartikel

In der Kolloidchemie sind mit der elektrostatischen und der sterischen Stabilisierung Konzepte vorhanden, um dispergierte Teilchen durch abstoßende Kräfte auseinander zu halten und damit Aggregation bzw. Koagulation zu vermeiden [142], z. B. zur Stabilisierung von anorganischen Pigmenten in Lacken. Bei der elektrostatischen Stabilisierung sorgen Ladungen auf der Oberfläche der Teilchen für elektrostatisch abstoßende Kräfte [142]. Da jedoch auch attraktive Van-der-Waals-Kräfte zwischen Nanopartikeln auftreten, können auch stabilisierte Dispersionen instabil werden. Das Zusammenwirken beider Kräfte auf die Stabilität von Dispersionen wird durch die DLVO-Theorie beschrieben [142]. Sterische Stabilisierung von Nanopartikeln tritt auf, wenn die Nanopartikel durch adsorbierte oder auch kovalent gebundene, sterisch anspruchsvolle Moleküle oder auch Polymere, die gut mit dem Dispergiermittel wechselwirken, sterisch voneinander abgeschirmt werden [142]. Im Falle von per Miniemulsion hergestellten Organischen Nanopartikeln, welche nach Dialyse noch einen gewissen SDS-Gehalt aufweisen, tritt im Wesentlichen eine elektrostatische Stabilisierung auf: Der unpolare Dodecyl-Rest der DS^- -Moleküle wechselwirkt mit der unpolaren Oberfläche der Organischen Nanopartikel, sodass sich eine Hülle von DS^- -Molekülen um den Nanopartikel bildet, welche durch die negative Ladung der DS^- -Moleküle für eine elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel sorgt. Auch wenn diese Hülle einen direkten Kontakt der Nanopartikeloberflächen auch sterisch verhindert, so geschieht dies nicht durch sterisch anspruchsvolle adsorbierte Moleküle, die gut mit dem Dispergiermittel wechselwirken, sodass man nicht von einer klassischen sterischen Stabilisierung sprechen kann. Es gibt jedoch auch Fälle, bei denen eine Kombination beider Stabilisierungsmechanismen auftritt, sodass man von elektrosterischer Stabilisierung spricht.

In diesem Kapitel sollen nun die Möglichkeiten untersucht werden, inwiefern sich diese in der Kolloidchemie bekannten Stabilisierungsmechanismen auf gefällte Organische Nanopartikel übertragen lassen, um z. B. Materialsysteme, die nach Fällung zumindest in geringen Konzentrationen Nanopartikel bilden, auch in höheren Konzentrationen zu stabilisieren. Dazu wird zunächst in Kapitel 7.1 der Einfluss des gebräuchlichen Stabilisators SDS auf das hauptsächlich in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem gefällter P3HT:ICBA-Nanopartikel in EtOH evaluiert. Im Folgenden werden die Stabilisierungsmöglichkeiten aus THF-Lösung in H_2O gefällter P3HT:ICBA-Dispersionen durch SDS (Kap. 7.2), sowie aus THF-Lösung in H_2O gefällter BTR:PC₇₁BM-Dispersionen durch Variation des pH-Wertes (Kap. 7.3) untersucht.

Die Ergebnisse des Kapitels 7.2 und 7.3 sind während der Betreuung der Masterarbeit „Stabilisationskonzepte für Organische Nanopartikel“ (Arbeitstitel) von Marc-Michael Barf entstanden.

7.1. SDS in gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln in EtOH

Aufgrund des Polaritätsunterschieds von EtOH und P3HT:ICBA sollte eine Stabilisierung von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in EtOH prinzipiell auch mit SDS gelingen, bei der die hydrophoben Dodecylketten mit der P3HT:ICBA-Nanopartikeloberfläche und die Sulfatgruppen mit dem relativ polaren Lösungsmittel EtOH

wechselwirken. Dadurch könnte zum Einen der direkte Einfluss von SDS auf die Solarzellenkenngrößen untersucht werden, da so der absolute SDS-Gehalt bekannt ist (vgl. dazu Kap. 5.3.1 im Falle der Miniemulsionsmethode). Zum Anderen könnten unter Umständen höhere Dispersionskonzentrationen erreicht werden, sodass weniger Applikationsschritte von Nöten wären. Allerdings zeigt SDS in EtOH aufgrund der herabgesetzten Polarität gegenüber H₂O eine geringere Löslichkeit, weswegen SDS nur in geringen Konzentrationen zu einer gefällten P3HT:ICBA-Dispersion in EtOH gegeben wurde. Die Auswirkungen auf die Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen sind in Abbildung 7.1a gezeigt, deren Kenndaten sind in Tabelle 7.1 gegeben.

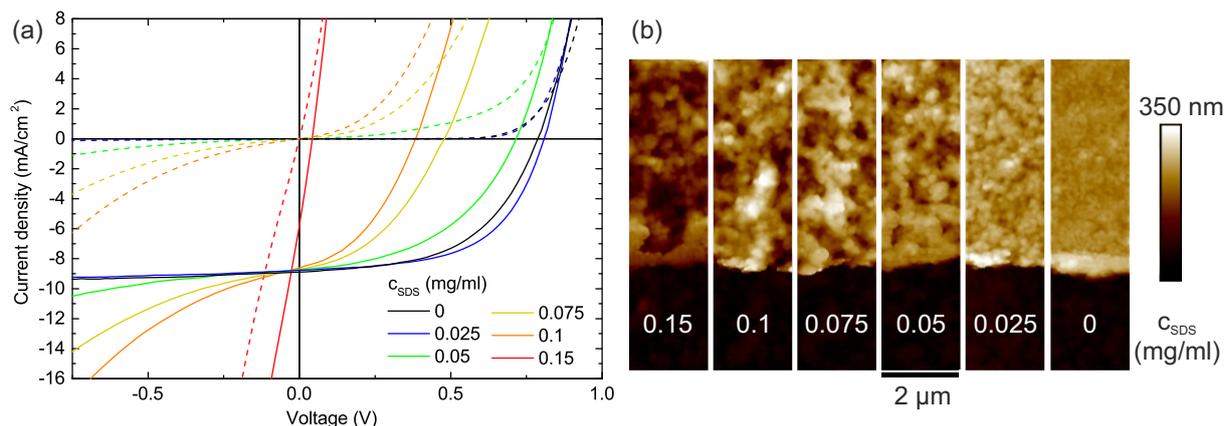


Abbildung 7.1.: (a) Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen und (b) AFM-Aufnahmen der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht in Abhängigkeit der durch Hinzufügen von SDS in der P3HT:ICBA-Dispersion enthaltenen SDS-Konzentrationen c_{SDS} [PMVZ 20141014Sol-Sim + PMVZ 20160413AFM_2]: Durch Hinzufügen von SDS steigt die Rauheit der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht, sodass durch μm -skalige Kurzschlüsse die Leerlaufspannung mit zugefügter SDS-Menge sinkt.

Nanopartikuläre P3HT:ICBA-Solarzellen ohne zugefügtes SDS weisen hier mit $j_{\text{SC}} = 8,9 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 788 \pm 3 \text{ mV}$ und $\text{FF} = 53 \pm 1 \%$ einen Wirkungsgrad von $\text{PCE} = 3,7 \pm 0,1 \%$ auf. Durch Zugabe von SDS bleibt die Kurzschlussstromdichte nahezu konstant. Die Leerlaufspannung bricht jedoch ab einer SDS-Konzentration von 0,05 mg/ml deutlich ein, was einhergeht mit einem sinkenden Füllfaktor. Der Grund für den Einbruch der Leerlaufspannung ist deutlich in den AFM-Aufnahmen der nanopartikulären P3HT-Schichten mit den entsprechenden SDS-Gehältern in Abbildung 7.1b zu erkennen. Mit steigendem SDS-Gehalt steigt auch die Rauheit der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht, welche von $R_{\text{q}} = 9,8 \pm 0,8 \text{ nm}$ für eine SDS-Konzentration von 0 mg/ml auf $R_{\text{q}} = 52 \pm 3 \text{ nm}$ für eine SDS-Konzentration von 0,15 mg/ml ansteigt (siehe Tab. 7.1). In den AFM-Aufnahmen ist der untere Teil der Schicht durch mechanisches Kratzen entfernt worden, sodass das Substratniveau sichtbar wird. Dadurch wird erkennbar, dass durch steigende Rauheit μm -skalige Löcher in der Schicht entstehen, welche bis zum Substratniveau reichen. Diese μm -skaligen Kurzschlüsse zwischen beiden Elektroden führen zu der herabgesetzten Leerlaufspannung für rauere Schichten. Dies korreliert mit weniger sperrenden Bauteilen (siehe paralleler Verlauf der Hell- und Dunkelkennlinien in Sperrrichtung), was ebenfalls für nicht geschlossene photoaktive Schichten spricht. Bei einer SDS-Konzentration von 0,15 mg/ml weisen die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen derart viele Kurzschlüsse auf, dass die Kennlinie nahezu der Kennlinie eines Widerstands entspricht. Die Rauheit der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht aufgrund unterschiedlichen SDS-Gehalts kann hier also direkt mit der Leerlaufspannung korreliert werden.

c_{SDS} (mg/ml)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)	R_{q} (nm)
0	8,9 ± 0,1	788 ± 3	53 ± 1	3,7 ± 0,1	9,8 ± 0,8
0,025	8,8 ± 0,1	809 ± 3	57 ± 1	4,0 ± 0,1	20,4 ± 0,7
0,05	8,8 ± 0,1	716 ± 8	46 ± 1	2,9 ± 0,1	36 ± 2
0,075	8,7 ± 0,1	480 ± 16	41 ± 1	1,7 ± 0,1	44 ± 2
0,1	8,6 ± 0,1	384 ± 9	40 ± 1	1,3 ± 0,1	49 ± 3
0,15	5,8 ± 0,2	42 ± 5	26 ± 1	0,1 ± 0,1	52 ± 3

Tabelle 7.1.: Gemittelte Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der durch Hinzufügen von SDS in der P3HT:ICBA-Dispersion enthaltenen SDS-Konzentrationen c_{SDS} [PMVZ 20141014SolSim + PMVZ 201620160413AFM_2]. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung. Gemittelt wurde über mindestens 4 Bauteile.

Die Kenndaten nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen aus gefällten Dispersionen in EtOH unter Zugabe von SDS werden also deutlich von der Topographie der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht bestimmt. Eine Aussage zum elektronischen Einfluss von SDS ist daher hier leider nicht möglich. DLS-Messungen ergaben, dass die Aggregation schon in der Dispersion durch Verdünnung mit einer SDS-Lösung in EtOH geschieht (entspricht der hier gewählten Zugabe von SDS) [PMVZ 20141015DLS]. Offensichtlich bilden sich aufgrund der geringen Löslichkeit von SDS in EtOH Aggregationskeime für die P3HT:ICBA-Nanopartikel, sodass größere Aggregate bereits in Dispersion entstehen und diese bei Applikation auch nicht wieder aufbrechen, sodass die beobachteten rauen nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten entstehen. Diese Untersuchungen zeigen also, dass SDS kein geeigneter Stabilisator für Organische Nanopartikel in EtOH ist. Hier würde sich offensichtlich besser eine amphiphile Substanz anbieten, deren hydrophiler Teil keine Ladung sondern z. B. Polyethylenglycoleinheiten (PEG) aufweist. Solche nichtionischen Tenside, wie z. B. Octylphenoethoxylate, könnten gut durch die aliphatischen Reste mit der hydrophoben P3HT:ICBA-Nanopartikeloberfläche wechselwirken, sodass eine Adsorption stattfinden sollte. Die herausstehenden PEG-Ketten sollten eine gute Wechselwirkung mit EtOH aufweisen, sodass sich diesen Hüllen nicht gegenseitig durchdringen und eine sterische Stabilisierung der Nanopartikel stattfinden sollte.

7.2. Stabilisierung von gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikeln mit SDS in H₂O

Wie im letzten Kapitel gezeigt, eignet sich SDS nicht zur Stabilisierung von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in EtOH. Daher soll hier nun die Fällung aus THF in H₂O genutzt werden, um die Stabilisierungseigenschaften von SDS auf wässrige P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen zu untersuchen. Da das Zeta-Potential ein Maß für die kolloidale Stabilität von Dispersionen ist, wird dieses von P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen in Abhängigkeit des zugefügten SDS-Gehalts bestimmt. Dafür wird eine P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentration von 0,02 mg/ml in H₂O hergestellt und mit H₂O und wässriger SDS-Lösung in unterschiedlichen Verhältnissen auf 0,01 mg/ml verdünnt. Das erhaltene Zeta-Potential ist in Abbildung 7.2a in Abhängigkeit der SDS-Konzentration gezeigt. Ohne zugefügtes SDS ergibt sich ein Zetapotential von $\zeta = -31 \pm 3$ mV. Für Metalloxid-Nanopartikel ist dies gerade die Grenze, unterhalb derer Koagulation eintritt [146]. Dies erklärt die geringen Konzentrationen, welche bei der Fällung von P3HT:ICBA aus THF in H₂O maximal möglich sind. Tabelle 6.9 in Kapitel 6.5 ist zu entnehmen, dass bei der Fällung aus einer THF-Lösung von P3HT:ICBA mit einer Konzentration von

0,1 mg/ml im Volumenverhältnis von 1:10 in H₂O P3HT:ICBA-Dispersionen mit maximalen Konzentrationen von 0,1 mg/ml stabil sind. Mit $\zeta = -43 \pm 4$ mV für 0,1 mg/ml SDS sinkt das Zeta-Potential bereits für kleine zugefügte SDS-Mengen beträchtlich. Die Stabilisierung von P3HT:ICBA-Nanopartikeln mit SDS in H₂O scheint also wie erwartet zu funktionieren: Durch die gute Wechselwirkung der hydrophoben Alkylketten der DS⁻-Moleküle mit der P3HT:ICBA-Nanopartikeloberfläche findet eine Adsorption auf dieser statt (nach Gleichgewicht in Gleichung 5.1). Durch die zusätzlichen negativen Ladungen auf der Nanopartikeloberfläche erhöht sich das Zeta-Potential, sodass eine verstärkte elektrostatische Stabilisierung stattfindet. Durch weitere Erhöhung der SDS-Konzentration sinkt das Zeta-Potential weiter, allerdings nicht mehr so stark wie für kleine SDS-Konzentration. Bei einer SDS-Konzentration von 5 mg/ml wird ein Zeta-Potential von $\zeta = -52 \pm 3$ mV erreicht. Für SDS-Konzentrationen kurz vor der Mizellenbildungskonzentration (2,5 mg/ml [168]) schwanken die gemessenen Zeta-Potentiale stark, sodass diese Werte weniger vertrauenswürdig sind.

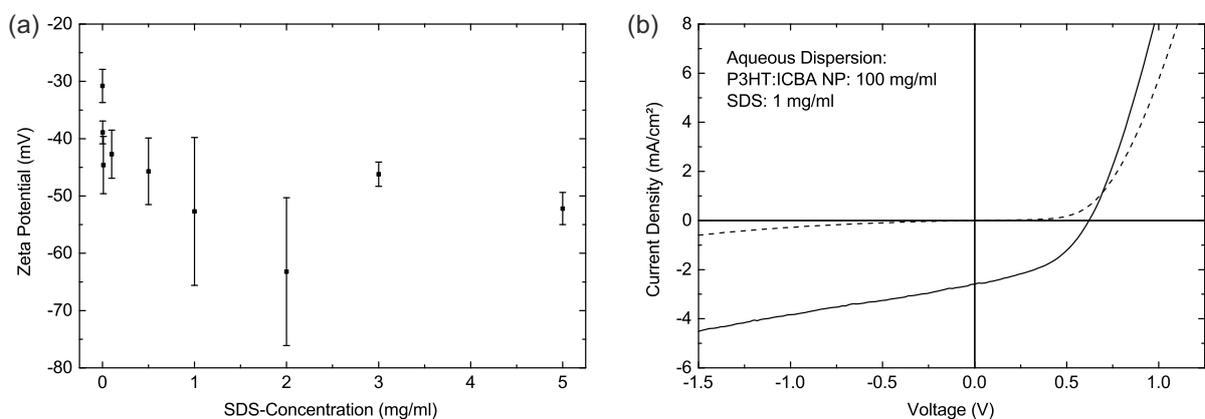


Abbildung 7.2.: (a) Zeta-Potential von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in H₂O in Abhängigkeit der zugefügten SDS-Menge und (b) Spannungs-Strom-Kennlinie einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzelle, deren Dispersion durch Fällung aus THF in wässrige SDS-Lösung hergestellt wurde [PMVZ 20160329Zeta + PMVZ 20160708SolSim].

Im nächsten Schritt wird nun überprüft, ob die Steigerung des Zeta-Potentials mit einer Erhöhung der maximal möglichen Dispersionskonzentration korreliert werden kann. Dazu wird nicht wie zuvor SDS nachträglich zu einer in H₂O gefällten Dispersion zugegeben, sondern direkt in eine SDS-Lösung gefällt, da durch die geringe P3HT:ICBA-Konzentration (0,1 mg/ml) der injizierten THF-Lösung bei der Fällung in H₂O nur schwer zur Schichtbildung nötige Dispersionskonzentrationen erhalten werden können. Bereits bei einer SDS-Konzentration von 0,02 mg/ml kann eine THF-Lösung von P3HT:ICBA mit einer Konzentration von 10 mg/ml in die wässrige SDS-Lösung im Volumenverhältnis 1:5 injiziert werden und so nach Verdampfung eine P3HT:ICBA-Dispersion mit einer Konzentrationen von 100 mg/ml erhalten werden. Die SDS-Konzentration in dieser aufkonzentrierten Dispersion betrug dann 1 mg/ml. Allerdings zeigten DLS-Messungen der Dispersion einen sehr großen Nanopartikeldurchmesser von $d_z = 490 \pm 10$ nm. Wie in Kapitel 6.1.1 für die Fällung in EtOH gezeigt, könnte die Partikelgröße durch eine geringere P3HT:ICBA-Konzentration in THF vermutlich auch hier reduziert werden. Nichtsdestotrotz führen die beobachteten Steigerungen im Betrag des Zeta-Potentials durch Hinzufügen von bereits kleinen SDS-Mengen zu erheblichen Steigerungen der maximal möglichen Dispersionskonzentrationen. Derart hohe Dispersionskonzentrationen ermöglichen nun die Abscheidung aus THF in SDS-Lösung gefällter P3HT:ICBA-Dispersionen zu nanopartikulären Schichten und die Integration dieser Schichten in nanopartikuläre Organische Solarzellen.

Die Spannungs-Strom-Kennlinie des besten Bauteils ist in Abbildung 7.2b gezeigt. Mit einer Kurzschlussstromdichte $j_{SC} = 2,6 \text{ mA/cm}^2$, einer Leerlaufspannung $V_{OC} = 621 \text{ mV}$ und einem Füllfaktor $FF = 44 \%$ konnte ein Wirkungsgrad von $PCE = 0,7 \%$ erreicht werden. Mit einer Schichtdicke von $h = 800 \pm 70 \text{ nm}$ wurden hier sehr dicke Schichten erhalten, was ein Grund für den geringeren Wirkungsgrad (insbesondere für die Kurzschlussstromdichte und den Füllfaktor) sein kann. Die Schichtbildung ist hier offensichtlich deutlich anders als bei per Miniemulsion hergestellten stabilisierten P3HT:ICBA-Dispersionen, bei denen durch Applikation von Dispersionen mit Konzentrationen von 90 - 100 mg/ml Schichtdicken um 200 nm erhalten werden (siehe Kap. 5.2). Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, weisen per Miniemulsion hergestellte P3HT:ICBA-Dispersionen nach dem hier optimierten Dialysierverfahren noch einen SDS-Gehalt von ca. 5 % relativ zum Gehalt von P3HT:ICBA auf. Im Falle von einer P3HT:ICBA-Konzentration von 100 mg/ml sind also noch ca. 5 mg/ml SDS vorhanden. Mit einer SDS-Konzentration von 1 mg/ml weist die hier genutzte Dispersion einen deutlich geringeren SDS-Gehalt auf. Dies kann ein Grund für die hier erhaltene wesentlich dickere Schicht sein, da durch einen geringeren SDS-Gehalt die P3HT:ICBA-Nanopartikel eine geringere Oberflächenladung tragen und sich damit weniger stark abstoßen sollten. Eine hohe elektrostatische Stabilisierung ist also stets gut für die Stabilität der Dispersion, bei der Schichtbildung jedoch eher hinderlich, da stärker negativ geladene Partikel weniger stark an ihregleichen haften und daher leichter bei der Rotationsbeschichtung mit dem Dispersionsmedium vom Substrat gespült werden. Andere Gründe für den beobachteten geringen Wirkungsgrad können in dem größeren Nanopartikeldurchmesser oder auch in einer anderen Morphologie der in H₂O anstatt in Alkohol gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikel liegen. Eine geringere Phasenseparation innerhalb der Partikel suggeriert ein schnellerer Abfall der P3HT-Singulett-Exzitonemission in TA-Spektren zumindest für in H₂O gefällte P3HT:PC₆₁BM-Nanopartikel in der Literatur [128], was, wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben, an unterschiedlichen Löslichkeiten der Materialien in den verschiedenen Mischungen von Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel liegen könnte.

Trotzdem zeigt dieser Versuch bereits, dass eine Stabilisierung von wässrigen P3HT:ICBA-Dispersionen mit SDS möglich ist. Eine Steigerung im Betrag des Zeta-Potentials korreliert mit einer Erhöhung der maximal möglichen P3HT:ICBA-Konzentration in Dispersion, sodass von einem System, welches in H₂O nur sehr geringe Dispersionskonzentrationen zulässt, nun Dispersionen mit zur Schichtbildung ausreichenden Konzentrationen hergestellt werden kann. Mit Hilfe der diskutierten Optimierungsmöglichkeiten könnten für dieses System höhere Wirkungsgrade erreicht werden. Dann könnte dieses System für die Untersuchung des Einflusses von SDS auf die Solarzellenkenngrößen interessant sein, da hier im Gegensatz zu per Miniemulsion hergestellten Dispersionen der absolute SDS-Gehalt bekannt ist (Kap. 5.3.1).

7.3. Stabilisierung von BTR:PC₇₁BM-Nanopartikel in H₂O durch Änderung des pH-Werts

Eine weitere Möglichkeit der elektrostatischen Stabilisierung besteht in der Veränderung des pH-Werts einer Dispersion. Eine Veränderung des Zeta-Potentials unter Variation des pH-Werts ist für andere kolloide Systeme wie Metalloxydpartikel bereits bekannt [146] und soll hier mit dem Materialsystem BTR:PC₇₁BM für Organische Nanopartikel untersucht werden (für Strukturformel von BTR siehe Kap. 3.4). Wie Tabelle 6.9 zu entnehmen, sind für BTR:PC₇₁BM durch Fällung in H₂O maximale Konzentrationen von $\approx 1 \text{ mg/ml}$ möglich. Für diesen Fall wird ein Zeta-Potential von $\zeta = -34 \pm 5 \text{ mV}$ erhalten [PMVZ 20160311Zeta]. In Abbildung 7.3a ist der Verlauf des Zeta-Potentials von BTR:PC₇₁BM-Nanopartikeln in Abhängigkeit des pH-Werts gezeigt. Für diese Messung wurde eine BTR:PC₇₁BM-Nanopartikeldispersion in H₂O mit einer Konzentration von 1 mg/ml mit Wasser und NaOH-Lösung (0,1 M $\approx 4 \text{ mg/ml}$) derart verdünnt, dass eine für die Zeta-Potential-Messung geeignete Nanopartikelkonzentration (0,0115 mg/ml) sowie eine

NaOH-Konzentration von 0,01 M ($\approx 0,4$ mg/ml) und damit ein pH-Wert von 12 erreicht wurde. Wie Abbildung 7.3a zu entnehmen ist, wird für diesen pH-Wert ein Zeta-Potential von $\zeta = -80 \pm 5$ mV erhalten. Durch Titration mit Salzsäure werden nun kleinere pH-Werte eingestellt und das Zeta-Potential gemessen. Dessen Betrag sinkt mit sinkendem pH-Wert, ein isoelektrischer Punkt, bei dem $\zeta = 0$ mV gilt, wird jedoch nicht erreicht. Dennoch steigt ab pH = 8 die Partikelgröße langsam an, wie auch Abbildung 7.3a zu entnehmen ist und nach pH = 1, bei dem ein Zeta-Potential von $\zeta = -30 \pm X$ 2mV gemessen wird, findet starke Aggregation statt.

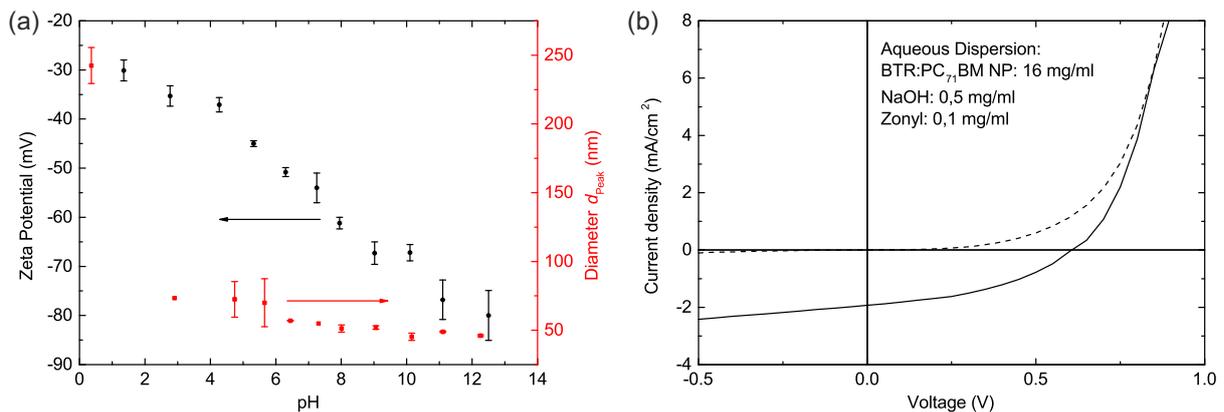


Abbildung 7.3.: (a) Zeta-Potential und Durchmesser von BTR:PC₇₁BM-Nanopartikeln in H₂O in Abhängigkeit des pH-Werts und (b) Spannungs-Strom-Kennlinie einer nanopartikulären BTR:PC₇₁BM, deren Dispersion durch Fällung aus THF in wässrige NaOH-Lösung hergestellt wurde [PMVZ 20160429Zeta + PMVZ 20160624SolSim].

Auch hier erlaubt ein höheres Zeta-Potential wieder stabile Dispersionen mit höheren maximalen Konzentrationen, sodass nach Fällung einer THF-Lösung von BTR:PC₇₁BM mit einer Konzentration von 4 mg/ml in eine NaOH-Lösung einer Konzentration von 0,025 mg/ml in einem Volumenverhältnis von 1:5 nach Aufkonzentration Dispersionen von BTR:PC₇₁BM mit maximalen Konzentrationen von ≈ 16 mg/ml erhalten werden können (für Vergleich mit Fällung von BTR:PC₇₁BM in H₂O siehe Tab. 6.9 in Kap. 6.5). Die NaOH-Konzentration in diesen aufkonzentrierten Dispersionen liegt dann bei 0,5 mg/ml, sodass wieder ein pH-Wert von ≈ 12 vorliegt. Wie schon durch Zufügen von SDS können Organische Nanopartikeldispersionen also auch durch Veränderung des pH-Werts elektrostatisch stabilisiert werden, sodass Systeme die in H₂O nur geringe Konzentrationsdispersionen erlauben, nun in Dispersionen mit zur Schichtbildung ausreichenden Konzentrationen vorliegen. BTR:PC₇₁BM mit ≈ 16 mg/ml bei pH ≈ 12 liegt da allerdings an der unteren Grenze nötiger Konzentrationen, welche nach Applikation geschlossene Schichten liefern. Zusätzlich musste zur Applikation hier aufgrund einer sehr schlechten Benetzung das Additiv Zonyl[®] ((C₂H₄O)_x(CF₂)_yC₂H₅FO) zur Herabsetzung der Oberflächenspannung der Dispersion in einer Konzentration von 0,1 mg/ml zugesetzt werden. Die schlechte Benetzung war auch der Grund, warum kein iterativer Prozess zur Steigerung der Schichtdicke eingesetzt werden konnte. Auch durch Zugabe von Zonyl[®] war keine ausreichende Benetzung auf der hydrophoben, nanopartikulären BTR:PC₇₁BM-Schicht für einen iterativen Prozess möglich. Erreichte typische Dicken nanopartikulärer BTR:PC₇₁BM-Schichten lagen daher bei $\approx 80 - 100$ nm. In Kombination mit einer hohen Rauheit können solche Schichtdicken immer wieder zu Kurzschlüssen führen. Die Erhöhung der maximal möglichen Dispersionskonzentration von ≈ 1 mg/ml auf ≈ 16 mg/ml durch Veränderung des pH-Werts ermöglicht die Integration nanopartikulärer BTR:PC₇₁BM-Schichten in Organische Solarzellen. Da jedoch auch diese erhöhte Konzentration noch an der unteren Grenze nötiger Konzentrationen liegt, ist die Reproduzierbarkeit noch eingeschränkt.

Die Kennlinie des besten Bauteils ist in Abbildung 7.3b gezeigt. Mit einer Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 1,9 \text{ mA/cm}^2$, einer Leerlaufspannung von $V_{OC} = 606 \text{ mV}$ und einem Füllfaktor von $FF = 42 \%$ wird ein Wirkungsgrad von $PCE = 0,5 \%$ erreicht. Wie in der Literatur bei BTR:PC₇₁BM-Referenzsolarzellen aus CHCl₃-Lösung wurde hier auch die nanopartikuläre photoaktive Schicht einem THF-Solvent-Annealing für 15 s ausgesetzt [44]. Zusätzlich wurde ein Trocknungsschritt bei 70 °C für 5 min ausgeführt, um das Dispersionsmedium H₂O mit seinem höheren Siedepunkt zu entfernen. Referenzzellen aus Lösung in derselben invertierten Architektur erreichten mit einer Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 12,1 \text{ mA/cm}^2$, einer Leerlaufspannung von $V_{OC} = 770 \text{ mV}$ und einem Füllfaktor von $FF = 47 \%$ ein Wirkungsgrad von $PCE = 4,4 \%$ [PMVZ 20160624SolSim]. In der Literatur wird für das Materialsystem in einer regulären Architektur ein Wirkungsgrad von $PCE = 9,3 \%$ [44] berichtet. Im Vergleich zu diesen Referenzbauteilen fällt auf, dass die nanopartikuläre BTR:PC₇₁BM-Solarzelle insbesondere eine drastisch reduzierte Kurzschlussstromdichte aufweist. Dies hängt sicherlich mit der schon oben erwähnten geringen Schichtdicke nach Applikation von BTR:PC₇₁BM-Dispersionen mit Konzentrationen um $\approx 15 \text{ mg/ml}$ zusammen. Zusätzlich weisen diese Schichten eine hohe Rauheit auf (siehe Extinktionsspektren in [PMVZ 20160721UVVis]), die immer wieder zu Löchern in der Schicht führen (siehe AFM-Aufnahmen in [PMVZ 20160805AFM]) und Ursache der Reduktion der Leerlaufspannung sein können. Die schlechte Filmbildung scheint hier also noch hauptsächlich verantwortlich für die geringen Solarzellenkenngrößen zu sein. Andere Beobachtungen deuten nämlich auf ein ähnliches Verhalten der BTR:PC₇₁BM-Nanopartikel zu P3HT:ICBA-Nanopartikeln hin: So zeigen AFM-Aufnahmen nach THF-Solvent-Annealing einen ähnlichen Formverlust der Nanopartikel und ein Verbinden von Nanopartikelgrenzflächen [PMVZ 20160805AFM] wie bei P3HT:ICBA-Nanopartikeln nach thermischer Behandlung - dort ein Grund für die erhaltenen hohen Wirkungsgrade (siehe Kap. 6.3.1). Abgesehen von dem großen Anteil von gestreutem Licht aufgrund der hohen Rauheit der nanopartikulären BTR:PC₇₁BM-Schicht zeigen deren Extinktionsspektren nach THF-Solvent-Annealing auch geringfügig ausgeprägtere Schultern und ein leicht rotverschobenes Extinktionsmaximum sowie ähnliche Absorptionspeaks wie BTR:PC₇₁BM-Schichten aus Lösung [PMVZ 20160721UVVis]. Die Anordnung der BTR-Moleküle untereinander scheint demnach ebenfalls nicht der Grund für die drastisch herabgesetzten Wirkungsgrade im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung zu sein. Allerdings könnten neben der Filmbildung weitere Gründe eine Rolle spielen, die hier für dieses Materialsystem noch nicht untersucht wurden: Erstens ist die Morphologie der BTR:PC₇₁BM-Nanopartikel nicht bekannt. Auch wenn die Nanopartikelbildung während des Fällungsprozesses, wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben, eher zu BHJ-Partikeln führen sollte, muss dies erst für dieses Materialsystem z. B. mit SANS überprüft werden. Ähnliches gilt für die Morphologie in der nachbehandelten nanopartikulären BTR:PC₇₁BM-Schicht: Auch wenn Extinktionsspektren auf ein π -Stacking der BTR-Moleküle hindeuten und AFM-Aufnahmen verbundene Nanopartikelgrenzflächen zeigen, muss noch keine effiziente Phasenseparation vorliegen. Wie in dieser Arbeit für das Materialsystem P3HT:ICBA gezeigt, könnten TA-Spektren hierzu Informationen liefern. Nicht zuletzt könnten natürlich auch die hinzugefügten Additive (Zonyl: 0,1 mg/ml, NaOH: 0,5 mg/ml) die Funktionsweise der photoaktiven Schicht negativ beeinflussen und zu einer Reduktion der Kurzschlussstromdichte führen.

Die Gründe für insbesondere die geringe Kurzschlussstromdichte können also vielfältig sein und müssen noch tiefergehend untersucht werden. Sollte sich herausstellen, dass die zugefügten Additive dafür mitverantwortlich sind, müssen alternative Substanzen zur Veränderung des pH-Werts gefunden werden, die entweder die Solarzellenkenngrößen weniger beeinflussen oder durch Verwendung von z. B. organischen Säuren oder Basen unter Umständen sogar durch Nachbehandlung der Schicht aus dieser wieder entfernt werden können. Nichtsdestotrotz konnte hier durch elektrostatische Stabilisierung der BTR:PC₇₁BM-Nanopartikel bei $\text{pH} = 12$ die Integration von gefällten Organischen Nanopartikeln in Organische Solarzellen für ein weiteres Materialsystem gezeigt werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit dem Aufbau der photoaktiven Schicht Organischer Solarzellen aus Organischen Nanopartikeln. Zur Herstellung dieser Nanopartikel wurde die in der Literatur etablierte Miniemulsionsmethode [7] sowie die einfache Fällung des organischen Materials in einem Nicht-Lösungsmittel untersucht. Mit letzterer konnten die bisher in der Literatur berichteten Wirkungsgrade für nanopartikuläre Organische Solarzellen unter Verwendung des Materialsystems P3HT:ICBA deutlich übertroffen werden. Zum Aufbau eines Verständnisses der unterschiedlichen Wirkungsgrade wurden für beide Methoden anhand dieses Materialsystems vergleichend die Nanopartikeldispersion und ihre Schichtbildung charakterisiert, sowie die Integration in Organische Solarzellen evaluiert. Neben P3HT:ICBA wurde die Übertragbarkeit beider Methoden auf andere Materialsysteme untersucht. Die Ergebnisse für beide Methoden für das Materialsystem P3HT:ICBA stellen sich im Einzelnen wie folgt dar:

Miniemulsionsmethode

Bei der Miniemulsionsmethode kann der Nanopartikeldurchmesser durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst werden, beispielhaft wurde dies in dieser Arbeit an den Beschallungsparametern des verwendeten Ultraschallstabes gezeigt. Aufgrund der nötigen Stabilisierung der Grenzfläche zwischen Lösung und Nicht-Lösungsmittel muss bei diesem Prozess eine grenzflächenaktive Substanz als Stabilisator (häufig und so auch hier Natriumdodecylsulfat, SDS) eingesetzt werden. Auch wenn durch Messung von Kontaktwinkeln und Zeta-Potentialen gezeigt wurde, dass durch Dialyse dessen Gehalt reduziert werden kann, so weisen Dispersionen nach dem hier entwickelten Dialyseprozess noch SDS-Konzentrationen von ca. 5 % relativ zum P3HT:ICBA-Gehalt auf. Mit diesen Nanopartikeldispersionen lassen sich geschlossene Filme abscheiden, deren Dicke sich durch die Konzentration der Dispersion einstellen lässt. Aufgrund des immer noch vorhandenen Stabilisators lassen sich hohe Konzentrationen von ≥ 100 mg/ml realisieren. Dieser ist auch für die Filmbildung aufgrund einer besseren Benetzung hilfreich. Dadurch konnten nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schichten, deren Dispersionen per Miniemulsion hergestellt wurden, in Organische Solarzellen integriert werden. Durch nachträgliches Hinzufügen von SDS zur bereits dialysierten P3HT:ICBA-Dispersion zeigte sich, dass ein hoher SDS-Gehalt sich negativ auf die Kenngrößen, insbesondere die Kurzschlussstromdichte nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen auswirkt. Mit einer Erhöhung der Dicke nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten von 130 nm auf 200 nm steigt auch die Kurzschlussstromdichte und damit der Wirkungsgrad nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen auf ca. 3 % an. Jene Wirkungsgrade lösungsprozessierter P3HT:ICBA-Solarzellen werden jedoch hauptsächlich aufgrund der immer noch reduzierten Kurzschlussstromdichte noch nicht erreicht.

Fällungsmethode

Die Größe der P3HT:ICBA-Nanopartikel in alkoholischer Dispersion hängt bei der Fällungsmethode von der Konzentration der injizierten P3HT:ICBA-Lösung in CHCl_3 ab. Bei einer für die Schichtbildung anzustrebenden Konzentration der Dispersion von 10 mg/ml ergibt sich unter praktikablen Herstellungsbedingungen eine Nanopartikelgröße von ≈ 100 nm. Die Breite der Größenverteilung ist dabei kleiner als bei per Miniemulsion hergestellten P3HT:ICBA-Nanopartikeln ähnlicher Größe. Das Absorptionsverhalten der P3HT:ICBA-Nanopartikel in Dispersion zeigt mit der Verschiebung zu längeren Wellenlängen und dem Auftreten einer virbronischen Struktur bereits Hinweise auf feste, semikristalline P3HT-Domänen. Mit Hilfe

von Kleinwinkelstreuung von Neutronen (SANS) und transientser Absorptionsspektroskopie (TAS) konnte die innere Struktur der P3HT:ICBA-Nanopartikel in Dispersion aufgeklärt werden: Die SANS-Messungen zeigen eine homogene Verteilung beider Materialien innerhalb der P3HT:ICBA-Nanopartikel, während die TA-Spektren auf eine Phaseseparation beider Materialien in relativ kleine Domänen hindeuten. Es ergibt sich also das Bild eines Donator-Akzeptor-Netzwerks (BHJ), wie es auch durch Lösungsprozessierung angestrebt wird und welches hier bereits innerhalb der Nanopartikel vorgebildet ist. Anhand der ablaufenden Prozesse bei der Nanopartikelbildung kann diese signifikant andere innere Struktur von P3HT:ICBA-Nanopartikeln durch Fällung im Vergleich zur Core-Shell-Struktur von P3HT:ICBA-Nanopartikeln, die per Miniemulsion hergestellt wurden [8,9], verstanden werden: Während im Miniemulsionsprozess den Materialien im kleiner werdenden CHCl_3 -Tröpfchen Zeit gegeben wird, anhand ihrer unterschiedlichen Affinität zu der mit SDS-besetzten Grenzfläche unterschiedlich stark zu diffundieren, gibt es diese Grenzfläche bei der Fällung der Materialien aufgrund der Mischbarkeit des Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel-Systems nicht. Des Weiteren findet die Nanopartikelbildung bei der Fällung aufgrund der direkt herabgesetzten Löslichkeit der Materialien in der Lösungsmittelmischung auf wesentlich kürzeren Zeitskalen statt, sodass diese keine präferierten Positionen innerhalb des Nanopartikels einnehmen können.

Mit Hilfe des hier entwickelten iterativen Applikationsprozesses konnten defektfreie nanopartikuläre P3HT:ICBA-Schichten einstellbarer Schichtdicke aus in EtOH oder MeOH gefällten P3HT:ICBA-Dispersionen hergestellt werden. Das topographische Erscheinungsbild nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten ändert sich durch thermische Nachbehandlung signifikant: Durch Auffüllen von Hohlräumen sinkt die Schichtdicke um ca. den Faktor zwei und aufgrund von einem einsetzenden Schmelzprozess verlieren die Nanopartikel ihre Form und verbinden sich mit benachbarten Nanopartikeln. Dieser Prozess geht einher mit einer sinkenden quadratischen Rauheit der Schicht. Die Auswirkungen dieser topographischen Änderungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Nachbehandlungen auf die Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen wurden untersucht und mit anderen optischen und elektronischen Messungen korreliert: So zeigt sich ein drastischer Anstieg der Solarzellenkenngrößen, insbesondere der Kurzschlussstromdichte bis zu einer Temperatur von 150 °C. Während sich die Semikristallinität der P3HT-Domänen innerhalb dieses Temperaturbereichs anhand von Extinktionsspektren nicht signifikant ändert, kann die Wirkungsgradsteigerung mit der Annäherung des Rekombinationsverhaltens sowie der Lochmobilität an optimierte lösungsprozessierte P3HT:ICBA-Solarzellen korreliert werden. Die morphologischen Änderungen von den P3HT:ICBA-Nanopartikeln in Dispersion zu den thermisch nachbehandelten nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten konnten mit Hilfe der Kinetik der Ladungsträgergeneration aus TA-Spektren verfolgt werden: Es zeigt sich, dass die Ladungsträgergeneration aufgrund der in den Nanopartikeln vorgeformten BHJ bereits in Dispersion und in nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten ohne thermische Nachbehandlung gut funktioniert, die erzeugten freien Ladungsträger aufgrund des fehlenden Kontakts der Nanopartikel untereinander diese jedoch nicht verlassen können und so bimolekular rekombinieren müssen. Durch thermische Nachbehandlung bei 150 °C steigt die Domänengröße durch das Verbinden von Nanopartikelgrenzflächen leicht an, sodass erzeugte Ladungsträger von Nanopartikel zu Nanopartikel transportiert und dann an den Elektroden extrahiert werden können. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur der thermischen Nachbehandlung wird eine sinkende Kristallinität der P3HT-Domänen und eine wieder einsetzende bimolekulare Rekombination beobachtet, sodass der Wirkungsgrad wieder sinkt.

Die Entstehung einer effizienten Morphologie innerhalb der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht aus gefällten BHJ-Nanopartikeln durch thermische Nachbehandlung konnte also verstanden und dementsprechend effiziente nanopartikuläre Solarzellen hergestellt werden. Mit Wirkungsgraden um 4 % werden mehr als 75 % des Wirkungsgrades lösungsprozessierter P3HT:ICBA-Referenzsolarzellen erreicht. Es zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit von den verwendeten Nicht-Lösungsmitteln EtOH und MeOH, jedoch wurden für unterschiedliche P3HT-Batches unterschiedliche Abhängigkeiten von der thermischen

Nachbehandlung gefunden. Mit der Übertragung des Applikationsprozess von der Rotationsbeschichtung auf produktionsnahe Verfahren und Vergrößerung der aktiven Fläche auf $> 1 \text{ cm}^2$ konnte die prinzipielle Skalierbarkeit dieses nanopartikulären Ansatzes gezeigt werden. Auch dessen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten konnten anhand der erfolgreichen Integration nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten in z. B. semitransparente und flexible Architekturen demonstriert werden. Des Weiteren konnten gefällte P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen in dieser Arbeit genutzt werden, um einen Materialgradienten gezielt in nanopartikuläre Absorberschichten zu integrieren und damit den Wirkungsgrad nanopartikulärer Organischer Solarzellen zu steigern. Aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit im Applikationsmedium kann dies durch Prozessierung aus Nanopartikeldispersionen wesentlich leichter als durch Lösungsprozessierung erreicht werden. Wie mit dem Materialgradienten beabsichtigt, konnte anhand von intensitätsabhängigen Messungen gezeigt werden, dass die beobachteten Steigerungen des Füllfaktors durch verbesserte Ladungsträgerextraktion mit Hilfe von mehr Perkulationspfaden zu den entsprechenden Elektroden hervorgerufen werden.

Solarzellenkenngrößen: Miniemulsion vs. Fällung

Die in dieser Arbeit erhaltenen Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung von Miniemulsion und Fällung sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst und zum Vergleich jenen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen aus der Literatur sowie jenen von lösungsprozessierten P3HT:ICBA-Solarzellen gegenübergestellt. Daraus ist ersichtlich, dass hier für die Miniemulsionsmethode in der invertierten Architektur bei einer Schichtdicke von ca. 100 nm sehr ähnliche Wirkungsgrade wie in der Literatur in einer regulären Architektur erhalten werden. Durch Erhöhung der Schichtdicke auf ca. 200 nm steigt die Kurzschlussstromdichte und damit der Wirkungsgrad in moderatem Maße an. Aufgrund eines hohen Füllfaktors ist jedoch mit einem Wirkungsgrad des besten Bauteils (Hero Device, HD) von 3,5 % bereits eine deutliche Steigerung gegenüber der Literatur zu verzeichnen (HD von Ref. [8]: 2,5 %). Neben der Schichtdicke sind, wie in Kapitel 5 diskutiert, unterschiedliche Nanopartikelgrößen sowie ein unterschiedlicher SDS-Gehalt aufgrund unterschiedlicher Dialysierverfahren mögliche Gründe für die Abweichungen.

Methode	Architektur	h (nm)	j_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
ME (Lit. [8])	reg., NP	ca. 100	$5,9 \pm 0,2$	760 ± 20	55 ± 1	$2,4 \pm 0,1$
ME	inv., NP/MoO ₃	103 ± 5	$5,7 \pm 0,1$	710 ± 10	62 ± 2	$2,5 \pm 0,2$
F	inv., NP/HTL	120 ± 10	$7,5 \pm 0,1$	791 ± 4	55 ± 1	$3,2 \pm 0,1$
ME	inv., NP/MoO ₃	199 ± 3	$7,0 \pm 0,2$	759 ± 8	58 ± 4	$3,1 \pm 0,3$
ME (HD)	inv., NP/MoO ₃	198 ± 2	7,2	774	63	3,5
F	inv., NP/MoO ₃	207 ± 4	$9,0 \pm 0,1$	844 ± 2	53 ± 1	$4,1 \pm 0,1$
F (HD)	inv., NP/HTL	171 ± 6	10,3	831	56	4,8
L	inv., Ref./HTL	208 ± 8	$11,2 \pm 0,1$	847 ± 2	59 ± 1	$5,6 \pm 0,1$

Tabelle 8.1.: Kenngrößen in dieser Arbeit hergestellter nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der Herstellungsmethode der P3HT:ICBA-Dispersion („ME“ steht für Miniemulsion, „F“ für Fällung) im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung („L“) sowie zu Daten nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen aus der Literatur. Mit „HTL“ ist die PEDOT:PSS-Formulierung „HTL solar“ gemeint. Das Mischungsverhältnis von P3HT zu ICBA beträgt stets 1:0,8.

Im Vergleich zur Miniemulsionsmethode zeigen die nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung der Fällungsmethode bei beiden hier betrachteten Schichtdickenbereichen jeweils eine erhöhte Kurzschlussstromdichte. So werden für ca. 100 nm anstatt ca. 6 mA/cm² Kurzschlussstromdichten von

7,5 mA/cm² und für ca. 200 nm anstatt ca. 7 mA/cm² Kurzschlussstromdichten von 9 - 10 mA/cm² erreicht. Neben dem Einfluss des Stabilisators SDS kann hier auch eine unterschiedliche Morphologie der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht unter Verwendung von Miniemulsion und Fällung eine Rolle spielen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch Fällung und thermische Nachbehandlung aus gefällten BHJ-Nanopartikeln eine sehr effiziente Morphologie erhalten werden kann. Auch wenn Ulum et al. von einem Aufbrechen der Core-Shell-Struktur von per Miniemulsion hergestellten Nanopartikeln nach thermischer Behandlung berichten [8], kann sich die Morphologie der nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht unter Verwendung der Miniemulsionsmethode noch von jener hier durch Fällung erhaltenen Morphologie unterscheiden. Durch die hohen Kurzschlussstromdichten wird entsprechend auch ein höherer Wirkungsgrad nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen unter Verwendung der Fällungsmethode erhalten. Beste Bauteile erreichen mit einem Wirkungsgrad von 4,8 % sehr ähnliche Wirkungsgrade wie lösungsprozessierte P3HT:ICBA-Referenzsolarzellen mit ähnlicher Schichtdicke. Dies ist konsistent mit anderen Messungen, die für die Phasenseparation, das Rekombinationsverhalten und die Lochmobilität im Falle der nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen sehr ähnliche Ergebnisse wie im Falle von lösungsprozessierten P3HT:ICBA-Referenzsolarzellen liefern.

Übertragbarkeit und Wirkungsgrade entscheiden über Zukunft nanopartikulärer Organischer Photovoltaik

Damit konnte erstmals die Fällungsmethode für die Integration von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in Organische Solarzellen genutzt und damit Wirkungsgrade nah an der Lösungsprozessierung erhalten werden. Der nanopartikuläre Ansatz unter Verwendung von Dispergiermitteln wie EtOH wird damit zu einer echten Alternative zur Prozessierung aus umweltgefährdenden Lösungsmitteln - ein Punkt, der kritisch für die Übertragung der Technologie aus Labor in eine Produktion in größerem Maßstab angesehen wird [6, 24]. Des Weiteren könnte diese Methode damit den ökologischen Fußabdruck der Organischen Photovoltaik weiter verbessern. Mit der Möglichkeit, einen vertikalen Materialgradienten zu erzeugen, konnte hier auch die Möglichkeit der gezielten Morphologiebeeinflussung photoaktiver Schichten durch Prozessierung aus Nanopartikeldispersionen beispielhaft aufgezeigt werden - ein weiterer Vorteil nanopartikulärer Organischer Solarzellen. Mit der Miniemulsionsmethode steht eine leicht auf andere Materialsysteme übertragbare Herstellungsmethode Organischer Nanopartikel zur Verfügung. Wie den Wirkungsgraden in der Literatur zu entnehmen und in dieser Arbeit anhand von drei weiteren Beispielen gezeigt, reichen die Wirkungsgrade jedoch nicht an ihre lösungsprozessierten Pendanten heran. Mit der Fällungsmethode verhält es sich gerade umgekehrt: Für das Materialsystem P3HT:ICBA konnten hier sehr effiziente nanopartikuläre Organische Solarzellen erhalten werden, die Übertragung auf andere Materialsysteme ist allerdings nicht trivial. Deswegen müssen zur Untersuchung von möglichen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, welche die Nanopartikelbildung bei der Fällung positiv beeinflussen, systematische Modifikationen Organischer Halbleiter vorgenommen werden. Sollten solche Designkriterien gefunden werden, müssen nach ihnen effiziente Organische Halbleiter synthetisiert werden. Zusätzlich müssen weitere Stabilisierungsmechanismen untersucht werden, die nach Fällung höhere Dispersionskonzentration ermöglichen. Mit dem Zufügen von SDS und der Variation des pH-Werts konnten hier bereits zwei Möglichkeiten der elektrostatischen Stabilisierung Organischer Nanopartikel aufgezeigt werden, die höhere Dispersionskonzentrationen nach Fällung und damit die Integration gefällter Nanopartikel auch anderer Materialsysteme in Organische Solarzellen ermöglichen. Diese müssen jedoch noch auf einen möglichst geringen Einfluss auf die Kenngrößen Organischer Solarzellen optimiert werden. Gelingt es also, die in dieser Arbeit mit der Fällungsmethode demonstrierten hohen Wirkungsgrade mit der einfachen Übertragbarkeit auf andere Materialsysteme der Miniemulsionsmethode zu kombinieren, so hat der nanopartikuläre Ansatz das Potential, einen signifikanten Beitrag zur Kommerzialisierung Organischer Photovoltaik zu leisten.

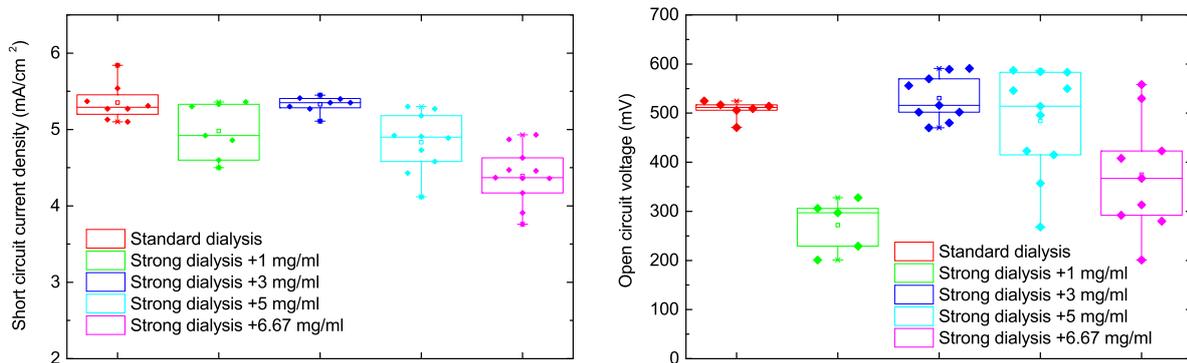
Proben- und Messungsverzeichnis

Miniemulsionsmethode

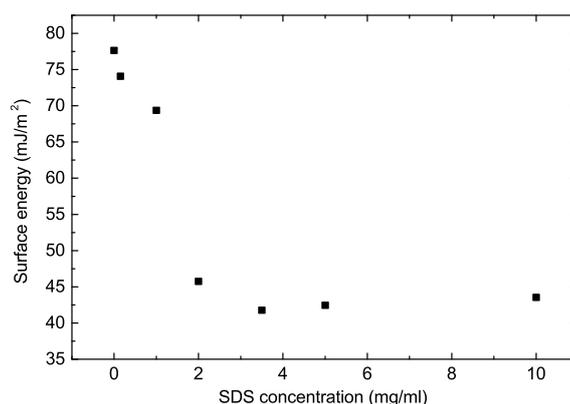
[PMVZ 20150626AFM] AFM-Messungen von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten, Glas/P3HT:ICBA NP, LTI26, As Cast und nach thermischer Behandlung für 10 min bei 150 °C unter N₂.

[PMVZ 20150707DLS] DLS-Messungen von Dispersionen LTI29.1 und LTI29.2.

[PMVZ 20150813SolSim] Solarsimulatorenmessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, LIT31, 2 ml dieser Dispersion wurden nochmal in einem neuen Dialyseschlauch für 2 · 18 h dialysiert. Danach benetzte diese Dispersion derart schlecht, dass die Annahme $c(\text{SDS}) \approx 0$ mg/ml getätigt wurde. Durch Zufügen unterschiedlicher SDS-Mengen (LTI31.5 - LTI31.8) konnte wieder eine Benetzung erreicht werden. Abschätzung des SDS-Gehalts von LTI31 durch Vergleich der Solarzellenkenngrößen mit LTI31.5 - LTI31.8. Die nanopartikuläre Schicht wurde vor Top-Elektrorendeposition für 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.



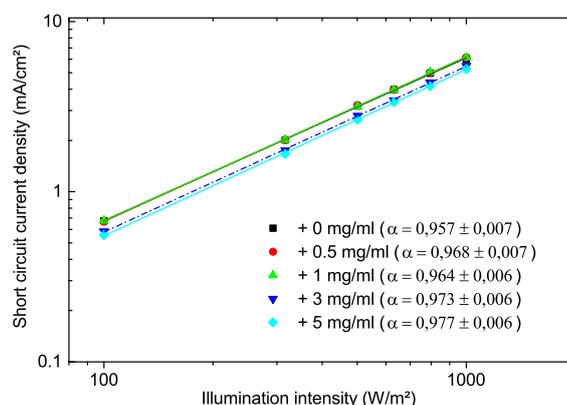
[PMVZ 20150818KW] Kontaktwinkelbestimmung von SDS-Lösungen unterschiedlicher Konzentration. Das Vorgehen zur Messung der Kontaktwinkel sowie zu der Berechnung der Oberflächenenergien daraus kann der betreuten Bachelorarbeit „Aus Miniemulsion hergestellte P3HT:ICBA-Nanopartikel zur Integration in organische Solarzellen“ von Philipp Bukowski entnommen werden.



[PMVZ 20150820SolSim] Solarsimulatorenmessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, LTI32, unterschiedliche thermische Nachbehandlungen.

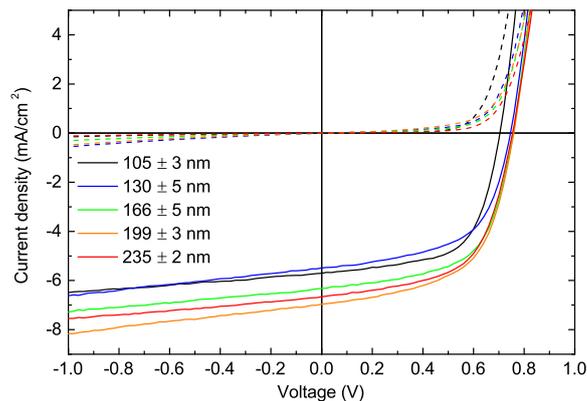
[PMVZ 20150915SolSim] Solarsimulatorenmessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, LTI32, unterschiedliche Mengen an hinzugefügtem SDS (LTI32.3 - 32.7), nanopartikuläre Schicht vor Top-Elektroden deposition für 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

[PMVZ 20150929SolSim] Solarsimulatorenmessungen unter Verwendung eines ND 0,1-, ND 0,2-, ND 0,3-, ND 0,5-, ND 1,0-Filters, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, LTI32, unterschiedliche Mengen an hinzugefügtem SDS (LTI32.3 - 32.7), Proben von [PMVZ 20150915SolSim]. Für optimierte BHJs ist $\alpha = 1$ üblich, sodass monomolekulare Rekombinationsverluste dominieren [194]. Rekombinationsverluste höherer Ordnung, wie bimolekulare Rekombination zweier gegenseitig geladener freier Ladungsträger, führen zu $\alpha < 1$ [195]. Mit $\alpha = 0,95 - 0,97$ scheint hier für alle Mengen an hinzugefügtem SDS wenig bimolekulare Rekombination vorhanden zu sein.



[PMVZ 20151016KW] Kontaktwinkelbestimmung von LTI32, unterschiedliche Mengen an hinzugefügtem SDS (LTI32.3 - 32.7). Das Vorgehen zur Messung der Kontaktwinkel sowie zu der Berechnung der Oberflächenenergien daraus kann der betreuten Bachelorarbeit „Aus Miniemulsion hergestellte P3HT:ICBA-Nanopartikel zur Integration in organische Solarzellen“ von Philipp Bukowski entnommen werden.

[PMVZ 20151105SolSim] Solarsimulatorenmessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, LTI41, unterschiedlich verdünnt, nanopartikuläre Schicht vor Top-Elektroden deposition für 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.



[PMVZ 20151106AFM] AFM-Messungen von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, LTI38.

[PMVZ 20151109AFM] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, LTI41, unterschiedlich verdünnt.

[PMVZ 20151110KW] Kontaktwinkelbestimmung von LTI38. Das Vorgehen zur Messung der Kontaktwinkel sowie zu der Berechnung der Oberflächenenergien daraus kann der betreuten Bachelorarbeit „Aus Miniemulsion hergestellte P3HT:ICBA-Nanopartikel zur Integration in organische Solarzellen“ von Philipp Bukowski entnommen werden.

[PMVZ 20151112AFM] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, LTI32, unterschiedliche Mengen an hinzugefügtem SDS (LTI32.3 - 32.7).

[PMVZ 20160128SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/PDTP-DFBT:PC₇₁BM NP/MoO₃/Ag, NM1, aktive Schicht vor Top-Elektroden deposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen ausgeheizt.

[PMVZ 20160211AFM] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, LTI49, unterschiedlich verdünnt, 150 °C.

[PMVZ 20160211SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/PFFBT4T-2DT:PC₇₁BM NP/MoO₃/Ag, NM3, aktive Schicht vor Top-Elektroden deposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen ausgeheizt. Hier handelt es sich im Gegensatz zu den anderen gezeigten Kennlinien immer um die erste Messung der Kennlinie (nicht um die vierte Messung), da sich die Kennlinien im Laufe der Messungen verändern (bei 120°C 0/8, bei 150°C 6/8, bei 180°C 9/12, bei 200°C 8/8 Kennlinien). Bei 200°C sind die Veränderungen schon in der Dunkelkennlinie der ersten Messung zu sehen. Da dieses Phänomen bei höheren Temperaturen und damit raueren Schicht häufiger auftritt, könnte es auf leitende Shunts, die aufgrund der hohen Rauheit in sehr dünnen Bereichen der Schicht entstehen, zurückgeführt werden.

[PMVZ 20160212SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/PBTZT-stat-BDIT-8:PCBM(tech) NP/MoO₃/Ag, NM2, aktive Schicht vor Top-Elektroden deposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen ausgeheizt.

[PMVZ 20160311Zeta] Zeta-Potential-Messungen von LTI49 vor und nach Dialyse, jeweils verdünnt auf 0,01 mg/ml.

[PMVZ 20160331SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/PDTP-DFBT:PC₇₁BM NP/MoO₃/Ag, NM7, aktive Schicht vor Top-Elektroden deposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen ausgeheizt.

[PMVZ 20160412AFM] AFM-Messungen von nanopartikulären PDTP-DFBT:PC₇₁BM-, PBTZT-stat-BDIT-8:PCBM(tech)-, PFFBT4T-2DT:PC₇₁BM-Schichten, Glas/ITO/ZnO/NP, NM1, NM2, NM3, NM7.

[PMVZ 20160413AFM] AFM-Messungen von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, LTI32, unterschiedliche Mengen an hinzugefügtem SDS (LTI32.3 - 32.7).

Dispersion	Material	Blend Ratio	c_{Lsg} (mg/ml)	V (ml)	Rühren	Ultraschallstab	Dialyse	d_z (nm)	PdI
LTI26	P3HT:ICBA	1:1	44,6	3	ja	(2/50%/5 min)	2 · 18 h	102 ± 1	0,13 ± 0,02
LTI29.1	P3HT:ICBA	1:1	20	2,9	ja	(2/50%/4 min)	2 · 18 h	100 ± 1	0,14 ± 0,01
LTI29.2	P3HT:ICBA	1:1	20	2,9	ja	(2/50%/8 min)	2 · 18 h	61 ± 2	0,15 ± 0,01
LTI31	P3HT:ICBA	1:1	40	4	ja	(2/50%/8 min)	2 · 18h	88 ± 1	0,14 ± 0,01
LTI32	P3HT:ICBA	1:1	40	4	ja	(2/50%/8 min)	2 · 18 h	87,9 ± 0,5	0,146 ± 0,001
LTI38	P3HT:ICBA	1:1	20	3	ja	(2/50%/5 min)	2 · 2 h	78 ± 1	0,126 ± 0,004
LTI41	P3HT:ICBA	1:1	40	5	nein	(2/50%/10 min)	2 · 18 h	96,4 ± 0,2	0,127 ± 0,07
LTI49	P3HT:ICBA	1:1	40	3	ja	(2/50%/10 min)	2 · 18 h	95 ± 1	0,32 ± 0,01
NM1	PDTP-DFBT: PC ₇₁ BM	2:3	10	4,7	nein	(3/50%/10 min)	2 · 18 h	60,8 ± 0,4	0,270 ± 0,003
NM2	PBTZT-stat-BDTT-8: techPCBM	1:3	10	5,1	nein	(3/50%/10 min)	2 · 18 h	50,1 ± 0,4	0,141 ± 0,005
NM3	PfBT4T-2DT: PC ₇₁ BM	1:1,2	10	2,9	nein	(3/50%/10 min) + (4/50%/2 min)	2 · 18 h	46 ± 1	0,43 ± 0,2

Tabelle PMVZ.1.: Herstellungsparameter in dieser Arbeit beschriebener Nanopartikeldispersionen, die über die Miniemulsionsmethode hergestellt wurden. „Blend Ratio“ ist das eingesetzte Mischungsverhältnis von P3HT zu ICBA. Mit c_{Lsg} ist die Konzentration des Materials in der $CHCl_3$ -Lösung und mit V deren Volumen gegeben. Nicht-Lösungsmittel war stets eine wässrige SDS-Lösung (10 mg/ml), P3HT wurde von Rieke verwendet (PTL 14-22). Optional wird zur Vorhomogenisierung der Emulsion ein Rührschritt bei 1000 rpm für 1 h ausgeführt. Die Einstellungen des Ultraschallstabes werden in der Reihenfolge (Stufe/Betriebszyklus/Dauer) angegeben.

Fällungsmethode

[PMVZ 20140219AFM] AFM-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, 8x MJR8.6, verschiedene Temperaturen.

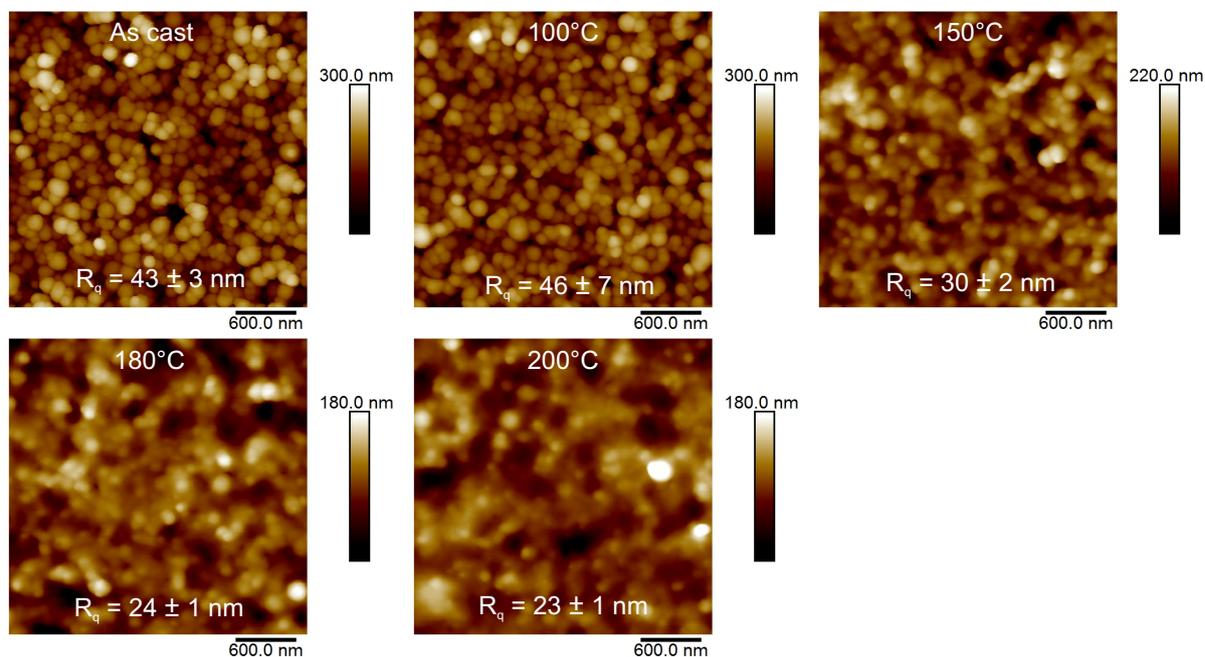


Abbildung adaptiert mit Genehmigung von S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E.-M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türelı, B. Penth, B. Baumstümmeler, A. Colsmann, Eco-Friendly Fabrication of 4% Efficient Organic Solar Cells from Surfactant-Free P3HT:ICBA Nanoparticle Dispersions, *Advanced Materials*, 26:6653-6657, 2014, © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[PMVZ 20140221UVVis] UV/Vis-Messung, Extinktion durch Messung von direkter Transmission mit 2-Detektormodul, normiert auf Wellenlänge höchster Extinktion = 1, Glas/P3HT:ICBA NP, 8x MJR8.6, nanopartikuläre Schicht für 10 min bei angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

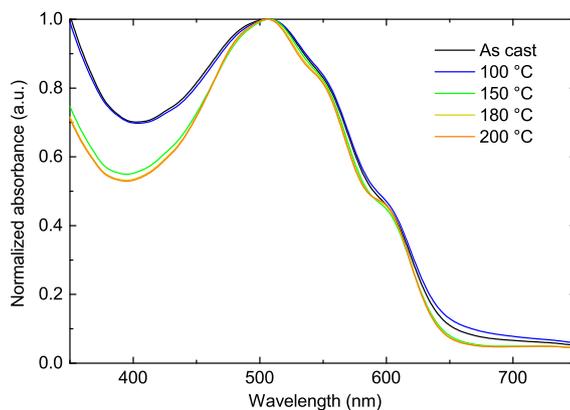


Abbildung adaptiert mit Genehmigung von S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E.-M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türelı, B. Penth, B. Baumstümmeler, A. Colsmann, Eco-Friendly Fabrication of

4% Efficient Organic Solar Cells from Surfactant-Free P3HT:ICBA Nanoparticle Dispersions, *Advanced Materials*, 26:6653-6657, 2014, © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[PMVZ 20140313SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Al, 6x MJR10.1, aktive Schicht vor Top-Elektrodendeposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

[PMVZ 20140325AFM] AFM-Messungen von Proben [20140313SolSim].

[PMVZ 20140401SolSim] Solarsimulatormessungen unter Verwendung eines ND 0,1-, ND 0,2-, ND 0,3-, ND 0,5-, ND 1,0-Filters, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Al, 6x MJR10.1, $h \approx 250$ nm, aktive Schicht vor Top-Elektrodendeposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt, Proben von [PMVZ 20140313SolSim].

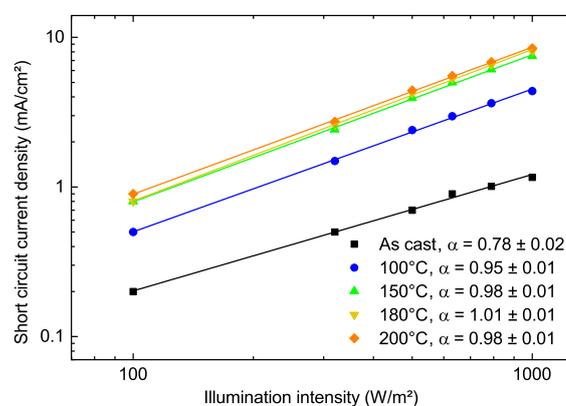


Abbildung adaptiert mit Genehmigung von S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E.-M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türelı, B. Penth, B. Baumstümmeler, A. Colsmann, Eco-Friendly Fabrication of 4% Efficient Organic Solar Cells from Surfactant-Free P3HT:ICBA Nanoparticle Dispersions, *Advanced Materials*, 26:6653-6657, 2014, © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

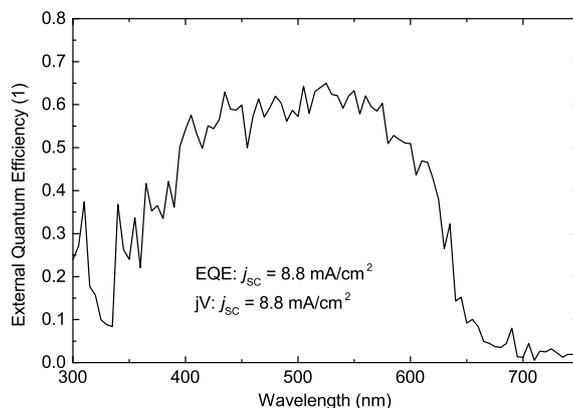
[PMVZ 20140606SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, 4x MJR11.4, $h \approx 200$ nm, aktive Schicht vor Top-Elektrodendeposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

[PMVZ 20140702SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, 3x MJR12, $h \approx 175$ nm, aktive Schicht vor Top-Elektrodendeposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

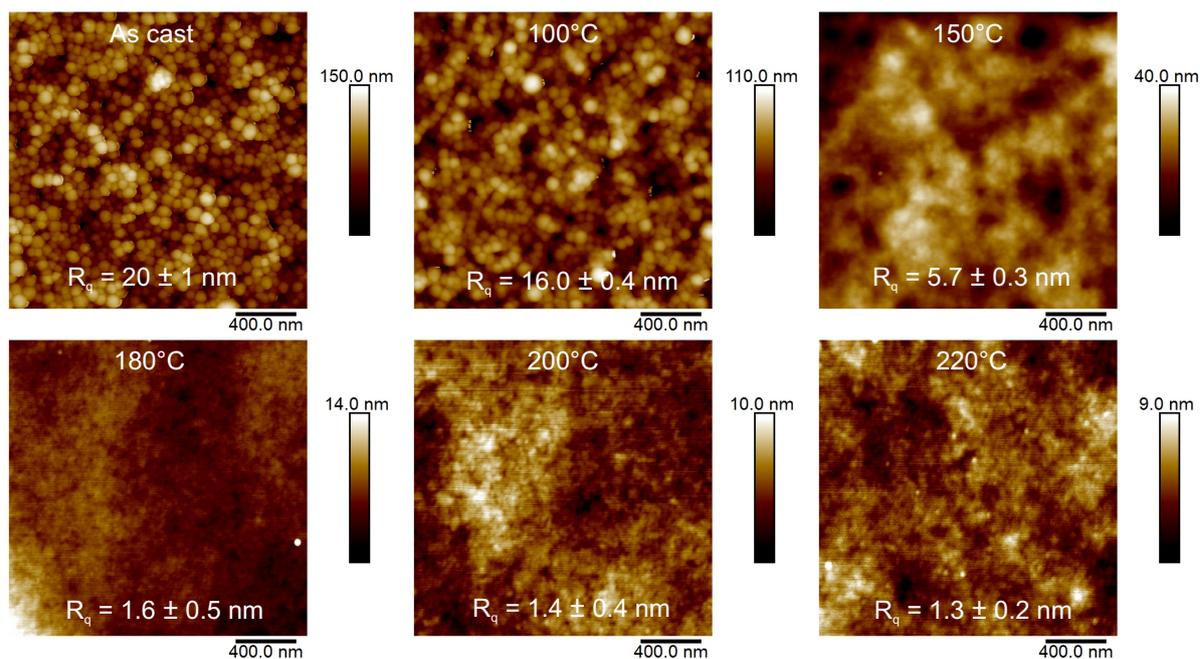
[PMVZ 20140711SolSim] Solarsimulatormessungen unter Verwendung eines ND 0,1-, ND 0,2-, ND 0,3-, ND 0,5-, ND 1,0-Filters, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, 4x MJR11.4, aktive Schicht vor Top-Elektrodendeposition für 10 min bei angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt, Proben von [PMVZ 20140606SolSim].

[PMVZ 20140716EQE] Messung der externen Quanteneffizienz, Probe von [PMVZ 20140606SolSim], MJR11.4, 150 °: Aus der spektralen Empfindlichkeit (A/W) kann durch Multiplikation mit dem Normspektrum ASTM G173-03 und Integration die Kurzschlussstromdichte unter dieser Beleuchtung erhalten werden. Wie der Legende zu entnehmen, stimmt diese sehr gut mit der Kurzschlussstromdichte aus der Solarsimulatormessung („j_V“) überein. Um die Messung der spektralen Empfindlichkeit unter Normbedingungen vorzunehmen, wurde die Probe zusätzlich zur monochromatischen Messbeleuchtung mit der

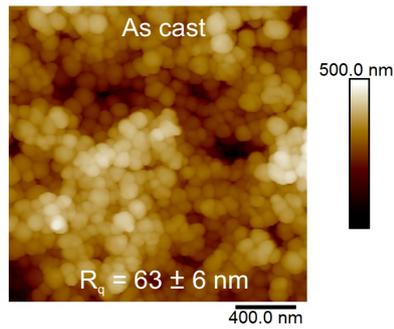
Xenon-Lampe des Solarsimulators beschienen, woraus das Rauschen der Kurve resultiert. Beschreibung des Messaufbaus und -vorgehens kann der Diplomarbeit von Konstantin Glaser, LTI, KIT entnommen werden [208].



[PMVZ 20140729AFM] AFM-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, 4x MJR11.4, verschiedene Temperaturen.

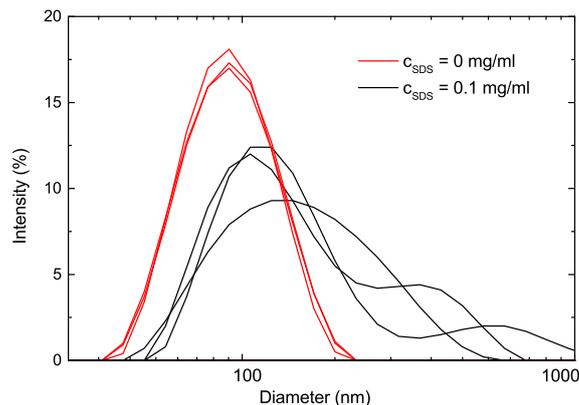


[PMVZ 20140903AFM] AFM-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, 4x MJR16.1, As cast.



[PMVZ 20141014SolSim] Solarsimulormessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, 8x MJR17.1, mit EtOH und SDS-Lösung (1 mg/ml in EtOH) in unterschiedlichen Verhältnissen verdünnt, sodass Dispersionen mit 5 mg/ml Nanopartikelgehalt und den angegebenen SDS-Konzentrationen erhalten werden, aktive Schicht vor Top-Elektrodendeposition für 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

[PMVZ 20141015DLS] DLS-Messungen von MJR17.1, 1:1 mit EtOH und 1:1 mit SDS-Lösung verdünnt (0,2 mg/ml in EtOH). Erstere wurde zur DLS-Messung 1:500 mit EtOH und zweitere 1:500 mit SDS-Lösung (0,1 mg/ml in EtOH) verdünnt, sodass sich die SDS-Konzentrationen von 0 mg/ml und 0,1 mg/ml einstellen.

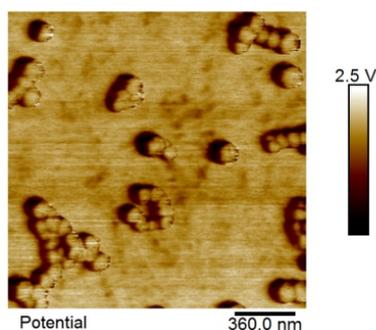


[PMVZ 20141210KPFM] KPFM-Messungen von nanopartikulärer Schicht, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/P3HT NP, LTI6/LTI7, vor Applikation der P3HT NP für 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. KPFM-Messungen wurden vor und nach zusätzlicher thermischer Nachbehandlung nach Applikation der P3HT NP für 10 min bei 150 °C vorgenommen.

[PMVZ 20150114NMR] ¹H-Kernspinresonanzspektroskopie von LTI11.6, Vergleich des Integrals des Protonenpeaks von CHCl₃ bei ≈ 8,0 ppm mit jenem des Doublets der Methylgruppe von MeOH bei ≈ 3,3 ppm zur Erstellung eines Stoffmengenverhältnisses von CHCl₃ zu MeOH in einer typischen gefällten Dispersion, Berücksichtigung eines Korrekturfaktors durch Kontrollmessung einer Probe mit bekanntem CHCl₃/MeOH-Verhältnis. Die ¹H-Kernspinresonanzspektren wurden von Eva Blasco, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, KIT durchgeführt.

[PMVZ 20150116KPFM] KPFM-Messung von P3HT NP auf P3HT-Schicht aus DCB, Glas/ITO/ZnO/P3HT/P3HT NP, LTI11.3. Die stark negativen Potentiale links von den Nanopartikeln sind Messartefakte

aufgrund der hohen Unterschiede in der Topographie. Zwischen der Nanopartikeloberfläche und der P3HT-Schicht ergibt sich eine Differenz der Kontaktpotentiale von $\Delta\text{CPD} = 30 \pm 60 \text{ mV}$.



[PMVZ 20150219SolSim] Solarsimulatormessungen, Konfiguration A: Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP (1:1)/PEDOT:PSS/Ag, 3x LTI16.1 (10 mg/ml) + 1x LTI16.1 (5 mg/ml); Konfiguration B: Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP (1:1)/P3HT NP/PEDOT:PSS/Ag, 3x LTI16.1 (10 mg/ml), 1x LTI14.2 (2,5 mg/ml); Konfiguration C: Glas/ITO/ZnO/ICAB/P3HT:ICBA NP (1:1)/P3HT NP/PEDOT:PSS/Ag, 3x LTI16.1 (10 mg/ml) + 1x LTI16.1 (3 mg/ml), 1x LTI14.2 (2,5 mg/ml), ICBA wurde aus DCB-Lösung aufgebracht (20 mg/ml, 2000 rpm) und thermisch nachbehandelt (80 °C, 5 min); Konfiguration D: Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP (1:3)/P3HT:ICBA NP (1:1)/P3HT NP/PEDOT:PSS/Ag, 1x LTI16.3 (10 mg/ml), 1x LTI16.1 (10 mg/ml) + 1x LTI16.1 (5 mg/ml), 1x LTI14.2 (5 mg/ml). Alle nanopartikulären Schichten wurden nach vollständiger Applikation aller Nanopartikeldispersionen bei 150 °C für 10 min thermisch nachbehandelt. Intensitätsabhängige Solarsimulatormessungen unter Verwendung von ND-Filtern mit denselben Proben.

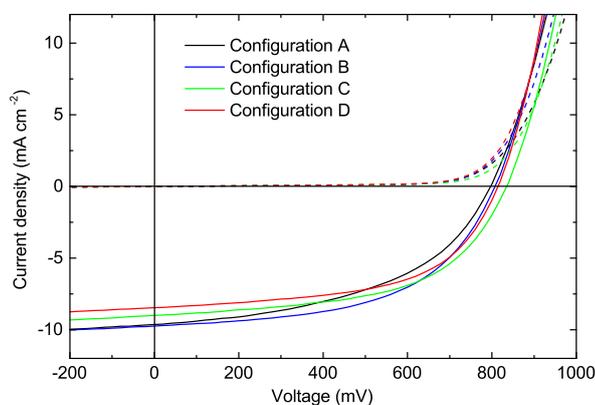


Abbildung reproduziert von S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann, Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions, *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016, verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 3.0 Unported (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

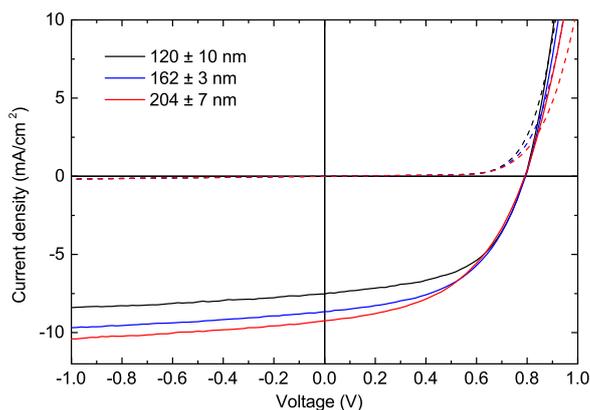
[PMVZ 20150220AFM] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Proben von [PMVZ 20150219SolSim].

[PMVZ 20150224SANS] SANS-Messungen von ANSTO4.1, ANSTO5.1 und ANSTO6.1, jeweils mit verschiedenen MeOH/MeOH- d_4 -Mischungen verdünnt, sodass jeweils eine P3HT:ICBA-Konzentration von 2 mg/ml und die gegebenen MeOH/MeOH- d_4 -Verhältnisse erreicht wurden.

[PMVZ 20150409DLS] DLS-Messung von LTI19.1 und LTI19.2.

[PMVZ 20150415AFM] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, 5x LTI19.1, 4x LTI19.2, Proben von [PMVZ 20150415SolSim].

[PMVZ 20150415SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/PEDOT:PSS/Ag, 3 - 5x LTI19.2, 5x LTI19.1, 150 °C zur Untersuchung der Abhängigkeiten der Solarzellenkenngrößen von Schichtdicke und Nicht-Lösungsmittel. Schichtdickenmessung von [PMVZ 20150415AFM] und [PMVZ 20160413AFM].



Nicht-Lösungsmittel	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
MeOH (162 ± 3)	8,7 ± 0,1	794 ± 1	51 ± 1	3,5 ± 0,1
EtOH (160 ± 10)	9,3 ± 0,1	799 ± 3	53 ± 1	3,9 ± 0,1

[PMVZ 20150430TAS] TAS-Messungen an P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen, LTI19.1 und LTI19.2, Proben für TAS-Messungen an Dispersionen während des Verdampfungsvorgangs beim Herstellen der Dispersion bei einer P3HT:ICBA-Konzentration von 2 mg/ml entnommen und dann auf 0,25 mg/ml für die TAS-Messung verdünnt. TAS-Messungen an nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten, Glas/P3HT:ICBA NP, 7x LTI19.1 (5 mg/ml), 7x LTI19.2 (5 mg/ml). LTI19.1 und LTI19.2 wurden zunächst mit einer Konzentration von 5 mg/ml hergestellt und dann für [PMVZ 20150415SolSim] auf 10 mg/ml aufkonzentriert.

[PMVZ 20150617UVVis] Reflektionsmessung (R) an hinterer Ag-Elektrode der nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzellen mit U-Kugel, Absorption $A = 1 - R$, Proben von [PMVZ 20150219SolSim]. Die Reflektionsmessungen wurden von Jens Czolk, LTI, KIT durchgeführt. Die Anzahl absorbiertes Photonen wurde durch Multiplikation der Absorption jeder Konfiguration mit dem Photonenstrom des AM 1.5-Spektrums und Integration zwischen 325 und 650 nm berechnet.

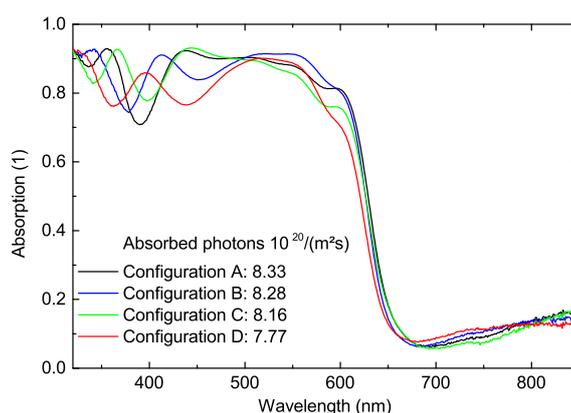


Abbildung reproduziert von S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann, Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions, *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016, verfügbar unter der Lizenz Creative Commons Attribution 3.0 Unported (siehe <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

[PMVZ 20150831XPS] XPS-Sputtertiefenprofile von Probe (i) und (ii): (i) Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, LTI6, 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. (ii) Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/P3HT NP, LTI6/LTI7, 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt vor und nach Applikation von P3HT NP, entspricht Probe von [PMVZ 20141210KPFM] nach zweiter thermischer Nachbehandlung.

[PMVZ 20160127UVVIS] UV/Vis-Messung: Direkte Transmission von LTI48.1 und LTI48.2 in Küvetten bei RT, verdünnt auf 0,04 mg/ml, sowie von P3HT:ICBA-Lösung (1:0,8) in $CHCl_3$, verwendete P3HT-Charge: Rieke PTL-14-22.

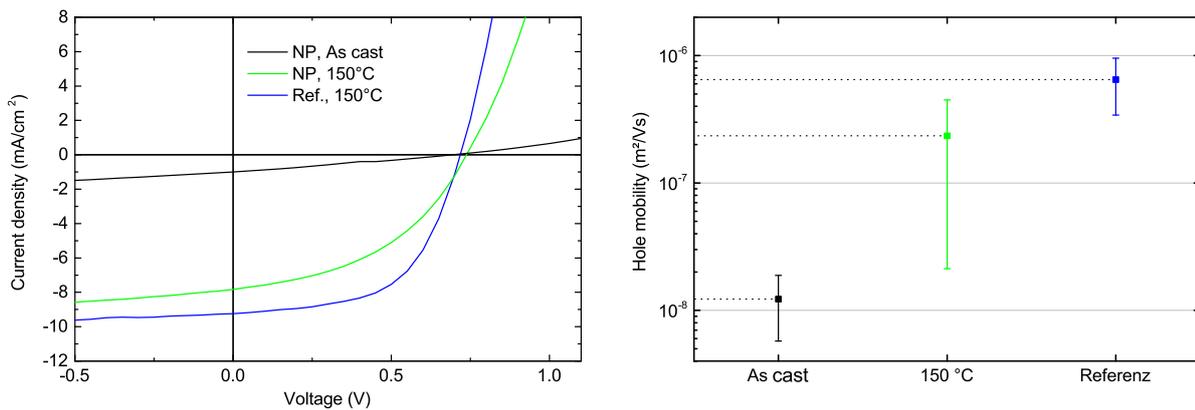
[PMVZ 20160311Zeta] Zeta-Potential-Messung von LTI51.1, verdünnt auf 0,01 mg/ml.

[PMVZ 20160311DLS] DLS-Messung von LTI52.5.

[PMVZ 20160314AFM] AFM-Messung von nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schicht, Glas/P3HT:ICBA NP, 4x LTI52.5, As cast.

[PMVZ 20160314UVVis] UV/Vis-Messung, Schichtdickenabhängigkeit: Totale Transmission, sowie Reflexion von nanopartikulären Schichten mit U-Kugel, Glas/P3HT:ICBA NP, 1 - 7x LTI52.3, As cast. UV/Vis-Messung, Temperaturabhängigkeit: Extinktion durch Messung von direkter Transmission mit 2-Detektormodul, normiert auf Wellenlänge höchster Extinktion = 1, Glas/P3HT:ICBA NP, 4x LTI52.3, nanopartikuläre Schicht für 10 min bei angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

[20160315CELIV] Solarsimulatormessungen: Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag; CELIV- Messungen: Glas/ITO/MgF₂/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, LTI52.4, aktive Schicht vor Top-Elektrodendeposition, wenn angegeben für 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. P3HT:ICBA-Referenzzellen aus DCB-Lösung wie in Kapitel 3.4 beschrieben hergestellt. Die CELIV-Messungen wurden von Michael Jenne, LTI, KIT durchgeführt.



Aktive Schicht	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
NP, As cast	1,0 ± 0,1	693 ± 6	28 ± 2	0,2 ± 0,1
NP, 150 °C	7,8 ± 0,1	740 ± 10	44 ± 2	2,6 ± 0,2
Ref.	9,2 ± 0,2	718 ± 7	57 ± 3	3,8 ± 0,1

[PMVZ 20160316AFM] AFM-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, Glas/P3HT:ICBA NP, 4x LTI52.3, 150 °C, 180 °C.

[PMVZ 20160318AFM] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Glas/P3HT:ICBA NP, 1 - 7x LTI52.3. „#“ ist die Anzahl an Applikationsschritten.

#	1	2	3	4	5	6	7
h (nm)	120 ± 10	200 ± 10	300 ± 20	400 ± 10	490 ± 10	610 ± 10	660 ± 10

[PMVZ 20160322AFM] AFM-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, Glas/P3HT:ICBA NP, 4x LTI52.3, As cast, 100 °C. AFM-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schicht vor und nach thermischer Behandlung bei 150 °C, Glas/P3HT:ICBA NP, 4x LTI52.3.

[PMVZ 20160323AFM] AFM-Messungen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, Glas/P3HT:ICBA NP, 4x LTI52.3, 200 °C, 220 °C.

[PMVZ 20160329Zeta] Zeta-Potential-Messungen, LTI54, jeweils verdünnt auf 0,01 mg/ml mit H₂O und wässriger SDS-Lösung (10 mg/ml) in unterschiedlichen Verhältnissen, um die angegebenen SDS-Konzentrationen zu erreichen.

[PMVZ 20160413AFM_1] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, 3 - 5x LTI19.2, Proben von [PMVZ 20150415SolSim].

[PMVZ 20160413AFM_2] Hochauflösende AFM-Aufnahmen am Kratzer nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten sowie AFM-Messungen zur Bestimmung von R_q der Schichten, Proben von [PMVZ 20141015SolSim].

[PMVZ 20160421DLS] DLS Messung von LTI61.1, LTI61.3, LTI61.4.

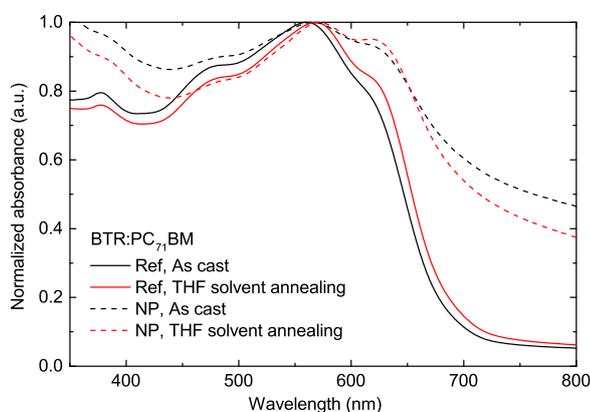
[PMVZ 20160427AFM] Schichtdickenbestimmung mit AFM, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP, 4x MJR11.4, 150 °C, Proben von [PMVZ 20140606SolSim].

[PMVZ 20160429Zeta] Zeta-Potential-Messung, LTI58, auf Nanopartikelkonzentration von 0,0115 mg/ml und NaOH-Konzentration von 0,01 M (= pH 12) mit H₂O und wässriger NaOH-Lösung (0,1 M) vor Start der Messreihe verdünnt. Durch Titration mit HCl niedrigere pH-Werte eingestellt.

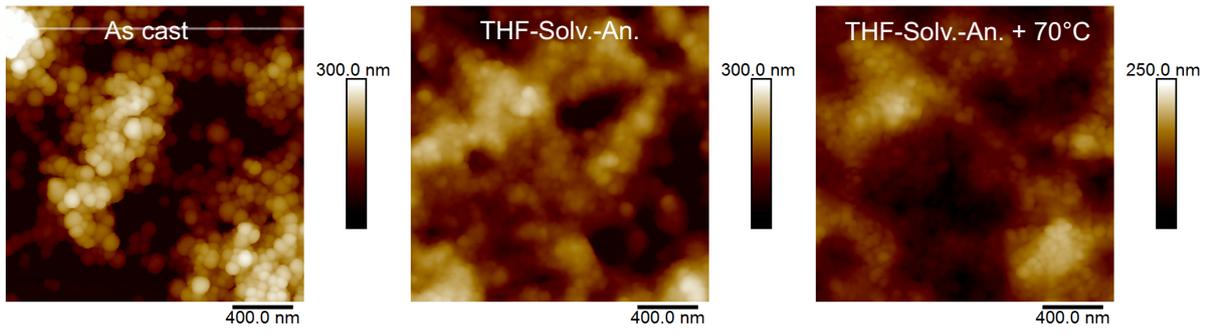
[20160624SolSim] Solarsimulatormessungen von nanopartikulären BTR:PC₇₁BM-Solarzellen, Glas/ITO/ZnO/BTR:PC₇₁BM NP/MoO₃/Ag, LTI69, vor Spin Coating Dispersion 0,1 mg/ml Zonyl[®] ((C₂H₄O)_x(CF₂)_yC₂H₅FO) zugesetzt, [1000 rpm / 3 s / 30 s], Solvent Annealing unter THF-Atmosphäre für 15 s, aktive Schicht vor Top-Elektrodenabscheidung für 5 min bei 70 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Solarsimulatormessungen BTR:PC₇₁BM-Referenzsolarzellen aus CHCl₃-Lösung (40 mg/ml), Glas/ITO/ZnO/BTR:PC₇₁BM/ MoO₃/Ag, Spin Coating an Luft, 50 µl, 1000 rpm für 30 s, Solvent Annealing unter THF-Atmosphäre für 15 s.

[PMVZ 20160708SolSim] Solarsimulatormessungen, Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/MoO₃/Ag, LTI72 [2000 rpm / 3 s / 30 s], $h \approx 800$ nm, aktive Schicht vor Top-Elektrodenabscheidung für 10 min bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

[PMVZ 20160721UVVis] UV/Vis-Messung, Extinktion durch Messung von direkter Transmission mit 2-Detektormodul, normiert auf Wellenlänge höchster Extinktion = 1, Glas/BTR:PC₇₁BM NP und Glas/BTR:PC₇₁BM Referenz aus Lösung, LTI76, vor Spin Coating Dispersion 0,2 mg/ml Zonyl[®] ((C₂H₄O)_x(CF₂)_yC₂H₅FO) zugesetzt, [1000 rpm / 3 s / 30 s], As cast und Solvent Annealing unter THF-Atmosphäre für 15 s. Aufgrund der hohen Rauheit der nanopartikulären Schichten streuen diese das Licht stark, sodass die Extinktion für hohe Wellenlängen nur langsam abfällt.



[PMVZ 20160805AFM] AFM-Messungen nanopartikulärer BTR:PC₇₁BM-Schichten, Glas/BTR:PC₇₁BM NP, LTI79, vor Spin Coating Dispersion 0,1 mg/ml Zonyl[®] ((C₂H₄O)_x(CF₂)_yC₂H₅FO) zugesetzt, [1000 rpm / 3 s / 30 s], Nachbehandlung wie angegeben.



Dispersion	Nicht-LM	Blend Ratio	P3HT-Charge	c_{Disp} (mg/ml)	d_z (nm)	PdI
MJR8.6	MeOH	1:0,8	Merck	10	194,6	0,025
MJR10.1	MeOH	1:0,8	Merck	10	162	0,111
MJR11.4	EtOH	1:0,8	Rieke (BS 19-48)	10	66,3	0,119
MJR12	MeOH	1:0,8	1-Mat	10	95,6	0,061
MJR16.1	EtOH	1:0,8	Merck	10	125	0,132
MJR17.1	EtOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	10	88	0,05
LTI6	EtOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	5	74 ± 1	$0,06 \pm 0,01$
LTI7	EtOH	1:0	Rieke (PTL 14-22)	5	$69,4 \pm 0,3$	$0,12 \pm 0,01$
LTI11.2	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	12,5	105 ± 1	$0,05 \pm 0,01$
LTI11.3	EtOH	1:0	Rieke (PTL 14-22)	14	143 ± 1	$0,135 \pm 0,003$
LTI11.6	MeOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	12		
LTI14.1	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	10		
LTI14.2	EtOH	1:0	Rieke (BS 19-48)	4,4	114 ± 1	$0,09 \pm 0,01$
LTI15.1	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	13	101 ± 1	$0,07 \pm 0,01$
LTI16.1	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	9		
LTI16.3	EtOH	1:3	Rieke (PTL 14-22)	4		
LTI19.1	EtOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	10	87 ± 1	$0,06 \pm 0,01$
LTI19.2	MeOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	10	84 ± 1	$0,05 \pm 0,02$
LTI24	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	10		
LTI48.1	MeOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	1,5		
LTI48.2	EtOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	2		
LTI52.3	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	11	$100,7 \pm 0,2$	$0,06 \pm 0,01$
LTI52.4	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	10,5	$105,2 \pm 0,4$	$0,06 \pm 0,01$
LTI52.5	MeOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	11	$95,7 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,01$
LTI61.1	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	10	94 ± 1	$0,04 \pm 0,02$
LTI61.3	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	1	72 ± 1	$0,115 \pm 0,001$
LTI61.4	EtOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	0,1	$54,7 \pm 0,2$	$0,19 \pm 0,1$
ANSTO4.1	MeOH	1:0,8	Rieke (PTL 14-22)	10,4	48	
ANSTO5.1	MeOH	1:1	Rieke (PTL 14-22)	10,1	49	
ANSTO6.1	MeOH	1:1,2	Rieke (PTL 14-22)	10,5	51	

Tabelle PMVZ.2.: Parameter in dieser Arbeit beschriebener alkoholischer P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen, die über die Fällungsmethode hergestellt wurden. „Nicht-LM“ steht für das verwendete Nichtlösungsmittel. „Blend Ratio“ ist das eingesetzte Mischungsverhältnis von P3HT zu ICBA, c_{Disp} die nach Verdampfung des Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittelgemischs erhaltene Konzentration von P3HT:ICBA in der Dispersion. Die Herstellung erfolgte nach Vorschrift in Kapitel 3.1, lediglich die P3HT:ICBA-Konzentration in CHCl_3 wichen bei folgenden Dispersionen von 10 mg/ml ab: 6,6 mg/ml (LTI16,3), 5 mg/ml (LTI7, LTI 14.2, LTI19.1, LTI19.2), 2 mg/ml (LTI48.1, LTI48.2), 1 mg/ml (LTI61.3), 0,1 mg/ml (LTI61.4). Wenn keine Größe angegeben wurde, wurde keine DLS-Messung ausgeführt.

Dispersion	Materialsystem	LM	$c_{L,sg}$ (mg/ml)	$V_{L,sg}$	Nicht-LM	LM: Nicht-LM	c_{Disp} (mg/ml)	d_z (nm)	PdI
LTI51.1	BTR:PC ₇₁ BM (1:1)	THF	2	1	H ₂ O	1:10	1,25	140 ± 1	0,06 ± 0,02
LTI54	P3HT:ICBA (1:1)	THF	0,1	1	H ₂ O	1:10	0,02	59 ± 2	0,33 ± 0,02
LTI58	BTR:PC ₇₁ BM (1:1)	THF	1	1	H ₂ O	1:10	1		
LTI69	BTR:PC ₇₁ BM (1:1)	THF	4	4	NaOH in H ₂ O (0,025mg/ml)	1:5	20		
LTI72	P3HT:ICBA (1:1)	THF	10	4	SDS in H ₂ O (0,02 mg/ml)	1:5	100	490 ± 10	0,23 ± 0,02
LTI76	BTR:PC ₇₁ BM (1:1)	CHCl ₃	4	4	NaOH in H ₂ O (0,025mg/ml)	1:5	16	117 ± 4	0,21 ± 0,01
LTI79	BTR:PC ₇₁ BM (1:1)	CHCl ₃	4	4	NaOH in H ₂ O (0,025mg/ml)	1:5	13,3	91 ± 3	0,17 ± 0,01

Tabelle PMVZ.3.: Herstellungsparameter von gefällten Dispersionen zur Untersuchung von Stabilisierungskonzepten für Organische Nanopartikel in Kapitel 7. „LM“ und „Nicht-LM“ stehen für das verwendete Lösungs- bzw. Nichtlösungsmittel. „LM: Nicht-LM“ ist das entsprechende Volumenverhältnis. Mit $c_{L,sg}$ ist die Konzentration des organischen Materials im verwendeten Volumen der Lösung $V_{L,sg}$ gegeben. c_{Disp} die nach Verdampfung des Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittelgemischs erhaltene Konzentration des organischen Materials in der Dispersion. Die Fällung erfolgte jeweils unter Rühren, für BTR:PC₇₁BM bei $T_{L,sg} = T_{Nicht-LM} = RT$ und für P3HT:ICBA bei $T_{L,sg} = T_{Nicht-LM} = 50$ °C. P3HT wurde von Rieke verwendet (PTL 14-22).

Datum	Dispersion	# Applikationen
20140624	MJR11.4	4x 10 mg/ml
20141014	MJR17.1	8x 5 mg/ml
20150123	LTI11.2	3x 12,5 mg/ml
20150203	LTI14.1	3x 10 mg/ml
20150211	LTI15.1	3x 13 mg/ml
20150219	LTI16.1	3x 9 mg/ml + 1x 4,5 mg/ml
20150404	LTI19.1	5x 10 mg/ml
20150518	LTI24	3x 10 mg/ml

Tabelle PMVZ.4.: Verwendete Dispersion und Anzahl der Applikationsschritte bei Experimenten, welche für den Vergleich nanopartikulärer Solarzellen mit Referenzsolarzellen aus Lösung in Abbildung 6.16 und Tabelle 6.6 des Kapitels 6.3.5 berücksichtigt wurden. In allen Fällen wurde die Architektur Glas/ITO/ZnO/P3HT:ICBA NP/PEDOT:PSS/Ag verwendet und die nanopartikuläre Schicht bei 150 °C für 10 min unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Parameter der Nanopartikeldispersio- nen können in Tabelle PMVZ.1 nachgeschlagen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change. *Paris Agreement*. <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>, 12.05.2015, zugegriffen am 27.07.2016.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change 2014: Synthesis Report*. https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_All_Topics.pdf, zugegriffen am 27.07.2016.
- [3] T. Bruckner, I. A. Bashmakov, Y. Mulugetta, H. Chum, A. de la Vega Navarro, J. Edmonds, A. Faaij, B. Fungtammasan, A. Garg, E. Hertwich, D. Honnery, D. Infield, M. Kainuma, S. Khennas, S. Kim, H. B. Nimir, K. Riahi, N. Strachan, R. Wisser, and X. Zhang. *Energy Systems*. In: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_chapter7.pdf, zugegriffen am 27.07.2016.
- [4] S. B. Darling and F. You. The case for organic photovoltaics. *RSC Advances*, 3(39):17633–17648, 2013.
- [5] N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo, and F. C. Krebs. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. *Energy & Environmental Science*, 5(1):5117–5132, 2012.
- [6] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso, and A. Pellegrino. From lab to fab: how must the polymer solar cell materials design change?—an industrial perspective. *Energy & Environmental Science*, 7(3):925–943, 2014.
- [7] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Güntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, and T. Kietzke. Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process. *Advanced Materials*, 14(9):651–655, 2002.
- [8] S. Ulum, N. Holmes, M. Barr, A. L. D. Kilcoyne, B. Bin Gong, X. Zhou, W. Belcher, and P. Dastoor. The role of miscibility in polymer:fullerene nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Nano Energy*, 2(5):897–905, 2013.
- [9] J. J. Richards, C. L. Whittle, G. Shao, and L. D. Pozzo. Correlating structure and photocurrent for composite semiconducting nanoparticles with contrast variation small-angle neutron scattering and photoconductive atomic force microscopy. *ACS Nano*, 8(5):4313–4324, 2014.
- [10] D. G. Victor, D. Zhou, E. H. M. Ahmed, P. K. Dadhich, J. G. J. Olivier, H.-H. Rogner, K. Sheikho, and M. Yamaguchi. *Introductory Chapter*. In: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_chapter1.pdf, zugegriffen am 27.07.2016.

- [11] T. Bruckner. Decarbonizing the Global Energy System: An Updated Summary of the IPCC Report on Mitigating Climate Change. *Energy Technology*, 4:19 – 30, 2016.
- [12] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, S. Kadner, J. C. Minx, S. Brunner, S. Agrawala, I. A. Baiocchi, G. Bashmakov, G. Blanco, J. Broome, T. Bruckner, M. Bustamante, L. Clarke, M. Conte Grand, F. Creutzig, X. Cruz-Núñez, S. Dhakal, N. K. Dubash, P. Eickemeier, E. Farahani, M. Fischedick, M. Fleurbaey, R. Gerlagh, L. Gómez-Echeverri, S. Gupta, J. Harnisch, K. Jiang, F. Jotzo, S. Kartha, S. Klasen, C. Kolstad, V. Krey, H. Kunreuther, O. Lucon, O. Masera, Y. Mulugetta, R. B. Norgaard, A. Patt, N. H. Ravindranath, K. Riahi, J. Roy, A. Sagar, R. Schaeffer, S. Schlömer, K. C. Seto, K. Seyboth, R. Sims, P. Smith, E. Somanathan, R. Stavins, C. von Stechow, T. Sterner, T. Sugiyama, S. Suh, D. Ürge Vorsatz, K. Urama, A. Venables, D. G. Victor, E. Weber, D. Zhou, J. Zou, and T. Zwickel. *Technical Summary*. In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_technical-summary.pdf, zugegriffen am 27.07.2016.
- [13] British Petroleum. Statistical Review of World Energy 2016 - data workbook. <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>, zugegriffen am 27.07.2016.
- [14] International Energy Agency. Technology roadmap solar photovoltaic energy. http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapSolarPhotovoltaicEnergy_2014edition.pdf, zugegriffen am 27.07.2016.
- [15] V. Quaschnig. *Regenerative Energiesysteme: Technologie - Berechnung - Simulation*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015.
- [16] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies Chart. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, zugegriffen am 27.07.2016.
- [17] J. Peng, L. Lu, and H. Yang. Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19:255–274, 2013.
- [18] V. Fthenakis and H. C. Kim. Photovoltaics: Life-cycle analyses. *Solar Energy*, 85(8):1609–1628, 2011.
- [19] S. Berny, N. Blouin, A. Distler, H.-J. Egelhaaf, M. Krompiec, A. Lohr, O. R. Lozman, G. E. Morse, L. Nanson, A. Pron, T. Sauermann, N. Seidler, S. Tierney, P. Tiwana, M. Wagner, and H. Wilson. Solar trees: First large-scale demonstration of fully solution coated, semitransparent, flexible organic photovoltaic modules. *Advanced Science*, 3(5):1500342, 2016.
- [20] U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, and O. Ambacher. Relation between absorption and crystallinity of poly (3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells. *Chemical Physics Letters*, 418(4):347–350, 2006.
- [21] F. Nickel, T. Haas, E. Wegner, D. Bahro, S. Salehin, O. Kraft, P. A. Gruber, and A. Colmann. Mechanically robust, ITO-free, 4.8% efficient, all-solution processed organic solar cells on flexible PET foil. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130:317–321, 2014.

- [22] K. Forberich, F. Guo, C. Bronnbauer, and C. J. Brabec. Efficiency limits and color of semitransparent organic solar cells for application in building-integrated photovoltaics. *Energy Technology*, 3(10):1051–1058, 2015.
- [23] F. Zhu. Semitransparent organic solar cells. *Frontiers of Optoelectronics*, 7(1):20–27, 2014.
- [24] F. C. Krebs and M. Jørgensen. Polymer and organic solar cells viewed as thin film technologies: What it will take for them to become a success outside academia. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:73–76, 2013.
- [25] H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga. Electrical conductivity of the perylene-bromine complex. *Nature*, 173(4395):168–169, 1954.
- [26] H. Inokuchi. Semi- and photo-conductivity of molecular single crystals. anthracene and pyrene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29(1):131–133, 1956.
- [27] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16):578–580, 1977.
- [28] Nobel Media AB 2014. Pressemitteilung: Der Nobelpreis in Chemie 2000. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/press-ge.html, zugegriffen am 18.05.2016.
- [29] K. Vollhardt, H. Butenschön, and N. Schore. *Organische Chemie*. VCH, 2011.
- [30] J. Huheey, E. Keiter, and R. Keiter. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. De Gruyter, 2014.
- [31] A. A. Frost and B. Musulin. A mnemonic device for molecular orbital energies. *The Journal of Chemical Physics*, 21(3):572–573, 1953.
- [32] J.-L. Brédas. Mind the gap! *Materials Horizons*, 1:17–19, 2014.
- [33] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1(1):104 – 113, 1934.
- [34] H. Meier, U. Stalmach, and H. Kolshorn. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. *Acta Polymerica*, 48(9):379–384, 1997.
- [35] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters*, 90(10):102120, 2007.
- [36] C. Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, and C. J. Brabec. Material and device concepts for organic photovoltaics: towards competitive efficiencies. *Thin Solid Films*, 451:503–507, 2004.
- [37] G. Strobl. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [38] P. Peumans and S. R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/ C_{60} photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 79(1):126–128, 2001.
- [39] M. T. Lloyd, J. E. Anthony, and G. G. Malliaras. Photovoltaics from soluble small molecules. *Materials Today*, 10(11):34–41, 2007.

- [40] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [41] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical reviews*, 109(11):5868–5923, 2009.
- [42] C. Brabec, U. Scherf, and V. Dyakonov. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. Wiley, 2014.
- [43] J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. Á. Herranz, and N. Martín. Organic photovoltaics: a chemical approach. *Chemical Communications*, 46(27):4853–4865, 2010.
- [44] K. Sun, Z. Xiao, S. Lu, W. Zajaczkowski, W. Pisula, E. Hanssen, J. M. White, R. M. Williamson, J. Subbiah, J. Ouyang, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, and D. J. Jones. A molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics. *Nature Communications*, 6:6013, 2015.
- [45] T. Bura, N. Leclerc, S. Fall, P. Lévêque, T. Heiser, P. Retailleau, S. Rihn, A. Mirloup, and R. Zies- sel. High-performance solution-processed solar cells and ambipolar behavior in organic field-effect transistors with thienyl-BODIPY scaffoldings. *Journal of the American Chemical Society*, 134(42):17404–17407, 2012.
- [46] J. Zhou, Y. Zuo, X. Wan, G. Long, Q. Zhang, W. Ni, Y. Liu, Z. Li, G. He, C. Li, B. Kan, M. Li, and Y. Chen. Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit. *Journal of the American Chemical Society*, 135(23):8484–8487, 2013.
- [47] A. Facchetti. Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Materials Today*, 16(4):123 – 132, 2013.
- [48] S. Fabiano, Z. Chen, S. Vahedi, A. Facchetti, B. Pignataro, and M. Loi. Role of photoactive layer morphology in high fill factor all-polymer bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(16):5891–5896, 2011.
- [49] D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, and S. Ito. Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%. *Energy & Environmental Science*, 7(9):2939–2943, 2014.
- [50] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 78(6):841–843, 2001.
- [51] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. Heeger. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, 15(10):1617–1622, 2005.
- [52] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials*, 6(7):497–500, 2007.
- [53] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, 3(5):297–302, 2009.

- [54] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the bright future - bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced Materials*, 22(20):E135–E138, 5 2010.
- [55] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, and S.-A. Chen. Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance. *Advanced Materials*, 25(34):4766–4771, 2013.
- [56] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nature Communications*, 5, 2014.
- [57] W. Geens, S. E. Shaheen, B. Wessling, C. J. Brabec, J. Poortmans, and N. S. Sariciftci. Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent. *Organic Electronics*, 3(3–4):105 – 110, 2002.
- [58] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401(6754):685–688, 1999.
- [59] X. Jiang, R. Patil, Y. Harima, J. Ohshita, and A. Kunai. Influences of self-assembled structure on mobilities of charge carriers in π -conjugated polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(1):221–229, 2005.
- [60] R. D. McCullough. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10(2):93–116, 1998.
- [61] M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, and S. Sensfuss. The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells. *Organic Electronics*, 6(2):65 – 77, 2005.
- [62] T. Xu and L. Yu. How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells. *Materials Today*, 17(1):11–15, 2014.
- [63] P. Sonar, S. P. Singh, E. L. Williams, Y. Li, M. S. Soh, and A. Dodabalapur. Furan containing diketopyrrolopyrrole copolymers: synthesis, characterization, organic field effect transistor performance and photovoltaic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 22:4425–4435, 2012.
- [64] C. J. Brabec, M. Heeney, I. McCulloch, and J. Nelson. Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance. *Chemical Society Reviews*, 40(3):1185–1199, 2011.
- [65] K.-Y. Jen, G. G. Miller, and R. L. Elsenbaumer. Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 17:1346–1347, 1986.
- [66] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and D. L. Anderson. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *The Journal of Organic Chemistry*, 58(4):904–912, 1993.

- [67] T. A. Chen and R. D. Rieke. The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25):10087–10088, 1992.
- [68] A. Puplovskis, J. Kacens, and O. Neilands. New route for [60]fullerene functionalisation in [4+2] cycloaddition reaction using indene. *Tetrahedron Letters*, 38(2):285 – 288, 1997.
- [69] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, and Y. Li. Indene-C₆₀ bisadduct: a new acceptor for high-performance polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4):1377–1382, 2010.
- [70] S. Höfle, H. Do, E. Mankel, M. Pfaff, Z. Zhang, D. Bahro, T. Mayer, W. Jaegermann, D. Gerthsen, C. Feldmann, U. Lemmer, and A. Colsmann. Molybdenum oxide anode buffer layers for solution processed, blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes. *Organic Electronics*, 14(7):1820 – 1824, 2013.
- [71] M. White, D. Olson, S. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Applied Physics Letters*, 89(14):143517, 2006.
- [72] A. Petr, F. Zhang, H. Peisert, M. Knupfer, and L. Dunsch. Electrochemical adjustment of the work function of a conducting polymer. *Chemical Physics Letters*, 385(1):140–143, 2004.
- [73] G. Chamberlain. Organic solar cells: A review. *Solar Cells*, 8(1):47 – 83, 1983.
- [74] J. Tsukamoto, H. Ohigashi, K. Matsumura, and A. Takahashi. A schottky barrier type solar cell using polyacetylene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(2):L127–L129, 1981.
- [75] S. Torabi, F. Jahani, I. Van Severen, C. Kanimozhi, S. Patil, R. W. A. Havenith, R. C. Chiechi, L. Lutsen, D. J. M. Vanderzande, T. J. Cleij, J. C. Hummelen, and L. J. A. Koster. Strategy for enhancing the dielectric constant of organic semiconductors without sacrificing charge carrier mobility and solubility. *Advanced Functional Materials*, 25(1):150–157, 2015.
- [76] I. Hill, A. Kahn, Z. Soos, and R. Pascal. Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters*, 327(3 - 4):181 – 188, 2000.
- [77] W. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition*. CRC Press, 2016.
- [78] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693–3723, 2003.
- [79] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185, 1986.
- [80] P. Kamat, D. Guldi, K. Kadish, E. S. F. Group, and E. S. Meeting. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials: Proceedings of the Twelfth International Symposium*. Electrochemical Society: Proceedings. Electrochemical Society, 1999.
- [81] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1691 – 1699, 2009.
- [82] P. Peumans and S. R. Forrest. Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids. *Chemical Physics Letters*, 398:27 – 31, 2004.

- [83] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, J. R. Tritsch, W.-L. Chan, N. Sai, R. Gearba, L. G. Kaake, K. J. Williams, K. Leung, P. J. Rossky, and X.-Y. Zhu. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics. *Nature Materials*, 12(1):66–73, 2013.
- [84] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73(9):096401, 2010.
- [85] C. M. Proctor, M. Kuik, and T.-Q. Nguyen. Charge carrier recombination in organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1941–1960, 2013.
- [86] A. J. Heeger. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. *Advanced Materials*, 26(1):10–28, 2014.
- [87] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, and H. Ade. Absolute measurement of domain composition and nanoscale size distribution explains performance in PTB7:PC71BM solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1):65–74, 2013.
- [88] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, and J. D. Wuest. Controlling the morphology and performance of bulk heterojunctions in solar cells. lessons learned from the benchmark poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester system. *Chemical Reviews*, 113(5):3734–3765, 2013.
- [89] M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky, and R. R. Schröder. Visualizing a homogeneous blend in bulk heterojunction polymer solar cells by analytical electron microscopy. *Nano Letters*, 11(8):3099–3107, 2011.
- [90] Heliathek GmbH. Pressemitteilung vom 08.02.2016. <http://www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/heliatek-erreicht-neuen-organischen-photovoltaik-weltrekord-mit-einer-effizienz-von-132>, zugegriffen am 18.05.2016.
- [91] American Society for Testing and Materials. Standard tables for reference solar spectral irradiances. Technical Report, 2003.
- [92] J. Herrmann. *dtv-Atlas Astronomie*. Deutscher Taschenbuch-Verlag, Zehnte Edition, 1990.
- [93] J. Nelson. *The Physics of Solar Cells*. Series on Properties of Semiconductor Materials. Imperial College Press, 2003.
- [94] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - towards 10% energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, 18(6):789–794, 2006.
- [95] M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch, and S. Sensfuss. Flexible large area polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene)/fullerene. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 85(1):13–20, 2005.
- [96] Z. Xu, L.-M. Chen, M.-H. Chen, G. Li, and Y. Yang. Energy level alignment of poly (3-hexylthiophene):6,6-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester bulk heterojunction. *Applied Physics Letters*, 95(1):13301, 2009.
- [97] J. A. Bartelt, D. Lam, T. M. Burke, S. M. Sweetnam, and M. D. McGehee. Charge-carrier mobility requirements for bulk heterojunction solar cells with high fill factor and external quantum efficiency > 90%. *Advanced Energy Materials*, 5(15), 2015.

- [98] D. Bartesaghi, I. del Carmen Pérez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher, and L. J. A. Koster. Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells. *Nature Communications*, 6, 2015.
- [99] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Guntner, and U. Scherf. Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles. *Nature Materials*, 2(6):408–U7, 2003.
- [100] J. A. Labastide, M. Baghgar, I. Dujovne, Y. Yang, A. D. Dinsmore, B. G. Sumpter, D. Venkataraman, and M. D. Barnes. Polymer nanoparticle super lattices for organic photovoltaic applications. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(24):3085–3091, 2011.
- [101] E. Riedel and C. Janiak. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 2007.
- [102] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, R. Montenegro, K. Landfester, and U. Scherf. A nanoparticle approach to control the phase separation in polyfluorene photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37(13):4882–4890, 2004.
- [103] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, O. Ghazy, U. Ziener, and K. Landfester. Phase separation of binary blends in polymer nanoparticles. *Small*, 3(6):1041–1048, 2007.
- [104] T. T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, T. R. Andersen, A. P. L. Bottiger, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs. Simultaneous multilayer formation of the polymer solar cell stack using roll-to-roll double slot-die coating from water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97(SI):22–27, 2012.
- [105] S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A. L. D. Kilcoyne, X. Zhou, W. Belcher, and P. Dastoor. Determining the structural motif of P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110:43–48, 2013.
- [106] E. B. L. Pedersen, M. C. Pedersen, S. B. Simonsen, R. G. Brandt, A. P. L. Bottiger, T. R. Andersen, W. Jiang, Z. Y. Xie, F. C. Krebs, L. Arleth, and J. W. Andreasen. Structure and crystallinity of water dispersible photoactive nanoparticles for organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33):17022–17031, 2015.
- [107] K. H. Lee, P. E. Schwenn, A. R. G. Smith, H. Cavaye, P. E. Shaw, M. James, K. B. Krueger, I. R. Gentle, P. Meredith, and P. L. Burn. Morphology of all-solution-processed bilayer organic solar cells. *Advanced Materials*, 23(6):766–770, 2011.
- [108] L. Thummalakunta, C. H. Yong, K. Ananthanarayanan, and J. Luther. P3HT based solution-processed pseudo bi-layer organic solar cell with enhanced performance. *Organic Electronics*, 13(10):2008 – 2016, 2012.
- [109] N. P. Holmes, K. B. Burke, P. Sista, M. Barr, H. D. Magurudeniya, M. C. Stefan, A. L. D. Kilcoyne, X. Zhou, P. C. Dastoor, and W. J. Belcher. Nano-domain behaviour in P3HT:PCBM nanoparticles, relating material properties to morphological changes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117(SI):437–445, 2013.
- [110] N. P. Holmes, S. Ulum, P. Sista, K. B. Burke, M. G. Wilson, M. C. Stefan, X. Zhou, P. C. Dastoor, and W. J. Belcher. The effect of polymer molecular weight on P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic device performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128(0):369 – 377, 2014.
- [111] M. Bag, T. S. Gehan, L. A. Renna, D. D. Algaier, P. M. Lahti, and D. Venkataraman. Fabrication conditions for efficient organic photovoltaic cells from aqueous dispersions of nanoparticles. *RSC Advances*, 4:45325–45331, 2014.

- [112] T. S. Gehan, M. Bag, L. A. Renna, X. Shen, D. D. Algaier, P. M. Lahti, T. P. Russell, and D. Venkataraman. Multiscale active layer morphologies for organic photovoltaics through self-assembly of nanospheres. *Nano Letters*, 14(9):5238–5243, 2014.
- [113] B. Vaughan, E. L. Williams, N. P. Holmes, P. Sonar, A. Dodabalapur, P. C. Dastoor, and W. J. Belcher. Water-based nanoparticulate solar cells using a diketopyrrolopyrrole donor polymer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(6):2647–2653, 2014.
- [114] T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, A. P. L. Bottiger, J. E. Carle, M. Helgesen, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs. Aqueous processing of low-band-gap polymer solar cells using roll-to-roll methods. *ACS Nano*, 5(5):4188–4196, 2011.
- [115] N. A. D. Yamamoto, M. E. Payne, M. Koehler, A. Facchetti, L. S. Roman, and A. C. Arias. Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer:fullerene nanoparticles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141:171–177, 2015.
- [116] H. F. Dam, N. P. Holmes, T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, M. Barr, A. D. Kilcoyne, X. Zhou, P. C. Dastoor, F. C. Krebs, and W. J. Belcher. The effect of mesomorphology upon the performance of nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 138:102–108, 2015.
- [117] N. P. Holmes, M. Marks, P. Kumar, R. Kroon, M. G. Barr, N. Nicolaidis, K. Feron, A. Pivrikas, A. Fahy, A. D. de Zerio Mendaza, D. A. L. Kilcoyne, C. Müller, X. Zhou, M. R. Andersson, P. C. Dastoor, and W. J. Belcher. Nano-pathways: Bridging the divide between water-processable nanoparticulate and bulk heterojunction organic photovoltaics. *Nano Energy*, 19:495–510, 2016.
- [118] K. B. Burke, A. J. Stapleton, B. Vaughan, X. Zhou, A. L. D. Kilcoyne, W. J. Belcher, and P. C. Dastoor. Scanning transmission x-ray microscopy of polymer nanoparticles: probing morphology on sub-10 nm length scales. *Nanotechnology*, 22(26):265710, 2011.
- [119] B. Vaughan, A. Stapleton, B. Xue, E. Sesa, X. Zhou, G. Bryant, W. Belcher, and P. Dastoor. Effect of a calcium cathode on water-based nanoparticulate solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(5):053901, 2012.
- [120] D. Darwis, N. Holmes, D. Elkington, A. L. D. Kilcoyne, G. Bryant, X. Zhou, P. Dastoor, and W. Belcher. Surfactant-free nanoparticulate organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121:99–107, 2014.
- [121] J. E. Millstone, D. F. J. Kavulak, C. H. Woo, T. W. Holcombe, E. J. Westling, A. L. Briseno, M. F. Toney, and J. M. J. Frechet. Synthesis, properties, and electronic applications of size-controlled poly(3-hexylthiophene) nanoparticles. *Langmuir*, 26(16):13056–13061, 2010.
- [122] H. Shimizu, M. Yamada, R. Wada, and M. Okabe. Preparation and characterization of water self-dispersible poly(3-hexylthiophene) particles. *Polymer Journal*, 40(1):33–36, 2008.
- [123] Z. Hu and A. J. Gesquiere. PCBM concentration dependent morphology of P3HT in composite P3HT/PCBM nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 476(1-3):51–55, 2009.
- [124] Z. Hu, D. Tenery, M. S. Bonner, and A. J. Gesquiere. Correlation between spectroscopic and morphological properties of composite P3HT/PCBM nanoparticles studied by single particle spectroscopy. *Journal of Luminescence*, 130(5):771–780, 2010.

- [125] S. N. Clifton, D. M. Huang, W. R. Massey, and T. W. Kee. Femtosecond dynamics of excitons and hole-polarons in composite P3HT/PCBM nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 117(16, SI):4626–4633, 2013.
- [126] H. Wang, H. Xie, Y. Liang, L. Feng, X. Cheng, H. Lu, and S. Feng. Color-tunable organic composite nanoparticles based on perylene tetracarboxylic-diimides and a silicon-cored fluoranthene derivate. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(34):5367–5372, 2013.
- [127] C. Szymanski, C. Wu, J. Hooper, M. A. Salazar, A. Perdomo, A. Dukes, and J. McNeill. Single molecule nanoparticles of the conjugated polymer MEH-PPV, preparation and characterization by near-field scanning optical microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(18):8543–8546, 2005.
- [128] K. N. Schwarz, S. B. Farley, T. A. Smith, and K. P. Ghiggino. Charge generation and morphology in P3HT: PCBM nanoparticles prepared by mini-emulsion and reprecipitation methods. *Nanoscale*, 7(47):19899–19904, 2015.
- [129] A. R. bin Mohd Yusoff, H. P. Kim, and J. Jang. Organic photovoltaics with v_2o_5 anode and zno nanoparticles cathode buffer layers. *Organic Electronics*, 14(3):858–861, 2013.
- [130] R. Lampande, G. W. Kim, D. C. Choe, J. H. Kong, and J. H. Kwon. Solution processed n-type mixed metal oxide layer for electron extraction in inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 125:276–282, 2014.
- [131] S.-H. Lin, S. Lan, J.-Y. Sun, and C.-F. Lin. Influence of mixed solvent on the morphology of the P3HT: Indene- C_{60} bisadduct (ICBA) blend film and the performance of inverted polymer solar cells. *Organic Electronics*, 14(1):26–31, 2013.
- [132] P.-P. Cheng, L. Zhou, J.-A. Li, Y.-Q. Li, S.-T. Lee, and J.-X. Tang. Light trapping enhancement of inverted polymer solar cells with a nanostructured scattering rear electrode. *Organic Electronics*, 14(9):2158–2163, 2013.
- [133] H. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer, 2002.
- [134] G. Jander, E. Blasius, and J. Strähle. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Hirzel, 2006.
- [135] K. Schwetlick. *Organikum*. Wiley, 2009.
- [136] A. Reisch, A. Runser, Y. Arntz, Y. Mély, and A. S. Klymchenko. Charge-controlled nanoprecipitation as a modular approach to ultrasmall polymer nanocarriers: Making bright and stable nanoparticles. *ACS Nano*, 9(5):5104–5116, 2015.
- [137] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. Hsieh, and C. Tang. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68(19):2699–2701, 1996.
- [138] R. Eastment and C. Mee. Work function measurements on (100),(110) and (111) surfaces of aluminium. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 3(9):1738, 1973.
- [139] A. Dweydari and C. Mee. Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver. *physica status solidi (a)*, 27(1):223–230, 1975.
- [140] Malvern Instruments Ltd. *Zetasizer Nano User Manual*, 1.1 edition, 2013.

- [141] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik*, 326(14):756–780, 1906.
- [142] G. Lagaly, O. Schulz, and R. Zimehl. *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Steinkopff, 2013.
- [143] K. Bosch. *Statistik-Taschenbuch*. Oldenbourg, 1998.
- [144] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley, 2005.
- [145] R. Hunter. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, 1981.
- [146] D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, and C. C. Sorrell. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2 . *Journal of the European Ceramic Society*, 32(1):235–244, 2012.
- [147] D. Sivia. *Elementary Scattering Theory: For X-ray and Neutron Users*. OUP Oxford, 2011.
- [148] E. P. Gilbert, J. C. Schulz, and T. J. Noakes. Quokka - the small-angle neutron scattering instrument at OPAL. *Physica B: Condensed Matter*, 385:1180–1182, 2006.
- [149] H. Chen, Y.-C. Hsiao, B. Hu, and M. Dadmun. Control of morphology and function of low band gap polymer–bis–fullerene mixed heterojunctions in organic photovoltaics with selective solvent vapor annealing. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(25):9883–9890, 2014.
- [150] A. J. Clulow, A. Armin, K. H. Lee, A. K. Pandey, C. Tao, M. Velusamy, M. James, A. Nelson, P. L. Burn, I. R. Gentle, et al. Determination of fullerene scattering length density: A critical parameter for understanding the fullerene distribution in bulk heterojunction organic photovoltaic devices. *Langmuir*, 30(5):1410–1415, 2014.
- [151] H. Stuhrmann and A. Miller. Small-angle scattering of biological structures. *Journal of Applied Crystallography*, 11(5):325–345, 1978.
- [152] S.-M. Choi, J. Barker, C. J. Glinka, Y. Cheng, and P. Gammel. Focusing cold neutrons with multiple biconcave lenses for small-angle neutron scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 33(3):793–796, 2000.
- [153] S. R. Kline. Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro. *Journal of Applied Crystallography*, 39(6):895–900, 2006.
- [154] H. Ohkita, Y. Tamai, H. Benten, and S. Ito. Transient absorption spectroscopy for polymer solar cells. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 22(1):100–111, 2016.
- [155] I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister, and F. Laquai. Effect of morphology on ultrafast free carrier generation in polythiophene: fullerene organic solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(42):14866–14876, 2010.
- [156] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(1-3):236–244, 1983.
- [157] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930, 1986.
- [158] I. Tanaka, I. Kamiya, H. Sakaki, N. Qureshi, S. Allen Jr, and P. Petroff. Imaging and probing electronic properties of self-assembled inas quantum dots by atomic force microscopy with conductive tip. *Applied Physics Letters*, 74(6):844–846, 1999.

- [159] D. C. Coffey, O. G. Reid, D. B. Rodovsky, G. P. Bartholomew, and D. S. Ginger. Mapping local photocurrents in polymer/fullerene solar cells with photoconductive atomic force microscopy. *Nano Letters*, 7(3):738–744, 2007.
- [160] M. Nonnenmacher, M. o’Boyle, and H. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921–2923, 1991.
- [161] M. Hochberg. Optoelectronic and surface properties of bodipy solar cells. Master’s thesis, Karlsruhe Institute of Technology, 2014.
- [162] Bruker. *NanoScope Analysis1.50 Manual*.
- [163] C. Li, S. Minne, Y. Hu, J. Ma, J. He, H. Mittel, V. Kelly, N. Erina, S. Guo, and T. Mueller. *Application Note #140 PeakForce Kelvin Probe Force Microscopy*, 2013.
- [164] G. Attard and C. Barnes. *SURFACES*. Oxford chemistry primers. Oxford University Press, 1998.
- [165] A. Armin, G. Juska, M. Ullah, M. Velusamy, P. L. Burn, P. Meredith, and A. Pivrikas. Balanced carrier mobilities: Not a necessary condition for high-efficiency thin organic solar cells as determined by mis-celiv. *Advanced Energy Materials*, 4(4), 2014.
- [166] M. Jenne. Bestimmung der Ladungsträgermobilität von Aluminium-Chinolin-Komplexen und Polymer:Fulleren-Gemischen. Master’s thesis, Karlsruhe Institute of Technology, 2016.
- [167] J. Reader, C. H. Corliss, W. L. Wiese, and G. A. Martin. Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions: Part 1. Wavelengths, Part 2. Transition probabilities. 1, 1980.
- [168] V. K. Paruchuri, A. V. Nguyen, and J. D. Miller. Zeta-potentials of self-assembled surface micelles of ionic surfactants adsorbed at hydrophobic graphite surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 250(1):519–526, 2004.
- [169] G. Nagarjuna, M. Baghgar, J. A. Labastide, D. D. Algaier, M. D. Barnes, and D. Venkataraman. Tuning aggregation of poly (3-hexylthiophene) within nanoparticles. *ACS Nano*, 6(12):10750–10758, 2012.
- [170] T. Kietzke, B. Stiller, K. Landfester, R. Montenegro, and D. Neher. Probing the local optical properties of layers prepared from polymer nanoparticles. *Synthetic Metals*, 152(1):101–104, 2005.
- [171] J.-Y. Kim and N. A. Kotov. Charge transport dilemma of solution-processed nanomaterials. *Chemistry of Materials*, 26(1):134–152, 2014.
- [172] F. Nickel, C. Sprau, M. F. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and A. Colmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104:18–22, 2012.
- [173] A. Schulz. *Abscheidung eines Infrarotabsorbers für organische Solarzellen aus o-Xylol*. Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [174] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Guenes, G. Gobsch, and N. S. Sariciftci. Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly (alkylthiophene): Fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 17(7):1071–1078, 2007.
- [175] P. Cheng, C. Yan, Y. Wu, J. Wang, M. Qin, Q. An, J. Cao, L. Huo, F. Zhang, L. Ding, Y. Sun, W. Ma, and X. Zhan. Alloy acceptor: Superior alternative to PCBM toward efficient and stable organic solar cells. *Advanced Materials*, 2016.

- [176] S. Hotta, S. Rughooputh, A. Heeger, and F. Wudl. Spectroscopic studies of soluble poly (3-alkylthiophenes). *Macromolecules*, 20(1):212–215, 1987.
- [177] T. Prosa, M. Winokur, J. Moulton, P. Smith, and A. Heeger. X-ray structural studies of poly (3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb. *Macromolecules*, 25(17):4364–4372, 1992.
- [178] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, 2005.
- [179] F. C. Spano. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly (3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23):234701, 2005.
- [180] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, and F. C. Spano. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: aggregate emission in regioregular polythiophene. *Physical Review Letters*, 98(20):206406, 2007.
- [181] W. Salaneck, O. Inganäs, B. Themans, J. Nilsson, B. Sjögren, J.-E. Österholm, J. Brédas, and S. Svensson. Thermochromism in poly (3-hexylthiophene) in the solid state: a spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects. *The Journal of Chemical Physics*, 89(8):4613–4619, 1988.
- [182] T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Sugauma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, et al. Extensive studies on π -stacking of poly (3-alkylthiophene-2, 5-diyl)s and poly (4-alkylthiazole-2, 5-diyl)s by optical spectroscopy, NMR analysis, light scattering analysis, and X-ray crystallography. *Journal of the American Chemical Society*, 120(9):2047–2058, 1998.
- [183] G. Rumbles, I. D. Samuel, L. Magnani, K. A. Murray, A. J. DeMello, B. Crystall, S. C. Moratti, B. M. Stone, A. B. Holmes, and R. H. Friend. Chromism and luminescence in regioregular poly (3-dodecylthiophene). *Synthetic Metals*, 76(1):47–51, 1996.
- [184] M. Bouman, E. Havinga, R. Janssen, and E. Meijer. Chiroptical properties of regioregular chiral polythiophenes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 256(1):439–448, 1994.
- [185] A. J. Moulé, S. Allard, N. M. Kronenberg, A. Tsami, U. Scherf, and K. Meerholz. Effect of polymer nanoparticle formation on the efficiency of polythiophene based „bulk-heterojunction“ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(33):12583–12589, 2008.
- [186] S. Westenhoff, I. A. Howard, and R. H. Friend. Probing the morphology and energy landscape of blends of conjugated polymers with sub-10 nm resolution. *Physical Review Letters*, 101(1):016102, 2008.
- [187] K. Chen, A. J. Barker, M. E. Reish, K. C. Gordon, and J. M. Hodgkiss. Broadband ultrafast photoluminescence spectroscopy resolves charge photogeneration via delocalized hot excitons in polymer: fullerene photovoltaic blends. *Journal of the American Chemical Society*, 135(49):18502–18512, 2013.
- [188] M. Christmann, N. Günday-Türel, and B. Baumstümmler. Umweltfreundliche Herstellung druckbarer organischer Solarzellen unter Verwendung von Halbleiter-Nanopartikel Dispersionen: UNICORN: Teilvorhaben: Herstellung von Nanopartikel Dispersionen: Abschlussbericht MJR PharmJet GmbH 2015. <https://www.tib.eu/suchen/id/TIBKAT:865522529/>, zugegriffen am 29.08.2016 via Technische Informationsbibliothek (TIB).

- [189] J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, and B. V. Mele. Phase diagram of P3HT/PCBM blends and its implication for the stability of morphology. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(6):1587–1591, 2009.
- [190] B. Tieke. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley, 2005.
- [191] C. R. Singh, G. Gupta, R. Lohwasser, S. Engmann, J. Balko, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, and H. Hoppe. Correlation of charge transport with structural order in highly ordered melt-crystallized poly (3-hexylthiophene) thin films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(12):943–951, 2013.
- [192] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec. Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 15(7):1193–1196, 2005.
- [193] G. J. Hedley, A. J. Ward, A. Alekseev, C. T. Howells, E. R. Martins, L. A. Serrano, G. Cooke, A. Ruseckas, and I. D. Samuel. Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells. *Nature Communications*, 4, 2013.
- [194] L. Liu and G. Li. Investigation of recombination loss in organic solar cells by simulating intensity-dependent current–voltage measurements. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(9):2557–2563, 2011.
- [195] J. K. van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, and R. A. Janssen. Relating the morphology of poly (p-phenylene vinylene)/methanofullerene blends to solar-cell performance. *Advanced Functional Materials*, 14(5):425–434, 2004.
- [196] M. A. Faist, S. Shoaee, S. Tuladhar, G. F. Dibb, S. Foster, W. Gong, T. Kirchartz, D. D. Bradley, J. R. Durrant, and J. Nelson. Understanding the reduced efficiencies of organic solar cells employing fullerene multiadducts as acceptors. *Advanced Energy Materials*, 3(6):744–752, 2013.
- [197] D. Credginton and J. R. Durrant. Insights from transient optoelectronic analyses on the open-circuit voltage of organic solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(11):1465–1478, 2012.
- [198] B. Park and M.-y. Han. Photovoltaic characteristics of polymer solar cells fabricated by pre-metered coating process. *Optics Express*, 17(16):13830–13840, 2009.
- [199] J. E. Carlé, M. Helgesen, M. V. Madsen, E. Bundgaard, and F. C. Krebs. Upscaling from single cells to modules—fabrication of vacuum-and ITO-free polymer solar cells on flexible substrates with long lifetime. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(7):1290–1297, 2014.
- [200] C. N. Hoth, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec. High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends. *Advanced Materials*, 19(22):3973–3978, 2007.
- [201] A. Lange, A. Hollaender, and M. Wegener. Modified processing conditions for optimized organic solar cells with inkjet printed P3HT:PC₆₁BM active layers. *Materials Science and Engineering: B*, 178(5):299–305, 2013.
- [202] M. Neophytou, W. Cambarau, F. Hermerschmidt, C. Waldauf, C. Christodoulou, R. Pacios, and S. Choulis. Inkjet-printed polymer–fullerene blends for organic electronic applications. *Microelectronic Engineering*, 95:102–106, 2012.
- [203] S. Heutz, P. Sullivan, B. Sanderson, S. Schultes, and T. Jones. Influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C₆₀ heterojunctions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2):229–245, 2004.

- [204] L. Chen, Y. Tang, X. Fan, C. Zhang, Z. Chu, D. Wang, and D. Zou. Improvement of the efficiency of CuPc/C₆₀-based photovoltaic cells using a multisteped structure. *Organic Electronics*, 10(4):724–728, 2009.
- [205] H.-L. Huang, C.-T. Lee, and H.-Y. Lee. Performance improvement mechanisms of P3HT:PCBM inverted polymer solar cells using extra PCBM and extra P3HT interfacial layers. *Organic Electronics*, 21:126–131, 2015.
- [206] N. Zydzia, C. Hübner, M. Bruns, A. P. Vogt, and C. Barner-Kowollik. Modular ambient temperature functionalization of carbon nanotubes with stimuli-responsive polymer strands. *Polymer Chemistry*, 4(5):1525–1537, 2013.
- [207] N. Li, B. E. Lassiter, R. R. Lunt, G. Wei, and S. R. Forrest. Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 94(2):023307, 2009.
- [208] K. F. Glaser. Einfluss von Dickevariationen funktionaler Schichten auf die optoelektronischen Eigenschaften organischer Tandemsolarzellen. Master's thesis, Karlsruhe Institute of Technology, 2013.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Weltweite zur Elektrizitätserzeugung verursachte Emissionen von CO ₂ -Äquivalenten im Jahre 2010 sowie Projektionen verschiedener vom IPCC erarbeiteten Szenarien minimaler Vermeidungskosten.	2
1.2. Pilotinstallation Organischer Photovoltaik beim deutschen Pavillon auf der EXPO 2015 in Mailand.	3
2.1. Vollständig bindendes Molekülorbital sowie Energiediagramm des Benzolmoleküls.	6
2.2. Strukturformeln niedermolekularer Verbindungen für Organische Solarzellen.	8
2.3. Entwicklung der Polymere für Polymer:Fulleren-Solarzellen.	9
2.4. Syntheserouten für P3ATs.	11
2.5. Syntheseroute für ICBA.	11
2.6. Schichtabfolge und Banddiagramm einer Organischen Solarzelle.	12
2.7. Örtliche und energetische Veranschaulichung der ablaufenden Prozesse in einer BHJ.	14
2.8. Sonnenspektren nach ASTM G173-03 und Kennlinien einer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung.	16
2.9. Eindiodenersatzschaltbild einer Solarzelle und Auswirkung unterschiedlicher paralleler sowie serieller Widerstände auf die Kennlinie einer Solarzelle.	17
2.10. Kontrolle der Domänengroße in Polymergemischen mit Hilfe von Organischen Nanopartikeln und Konzept zur Erzeugung kontrollierter Überstrukturen von Organischen Nanopartikeln.	19
3.1. Skizze von Miniemulsions- und Fällungsmethode zur Herstellung Organischer Nanopartikel.	24
3.2. Probengeometrie und Herstellungsschritte Organischer Solarzellen.	28
3.3. Verwendete Solarzellenarchitektur, sowie Energielevel verwendeter, organischer Materialien.	29
3.4. Strukturformeln verwendeter Polymere.	30
4.1. Prinzip der Kontrastvariation bei SANS-Messungen.	38
4.2. Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops.	42
4.3. Prinzipskizze einer KPFM-Messung.	43
4.4. Vergleich des Normspektrums ASTM G173-03 AM 1.5 global mit dem Spektrum des verwendeten Solarsimulators.	46

5.1.	DLS-Messungen zweier nach der Miniemulsionsmethode hergestellter P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen mit unterschiedlichen Beschallungsparametern.	48
5.2.	AFM-Aufnahmen von Schichten per Miniemulsion hergestellter P3HT:ICBA-Nanopartikel.	52
5.3.	Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen unter Variation des SDS-Gehalts. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	53
5.4.	AFM-Aufnahmen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten von Dispersionen unterschiedlichen SDS-Gehalts.	54
5.5.	Spannungs-Strom-Kennlinien und AFM-Aufnahmen nanopartikulärer PDTP-DFBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen unter Variation der thermischen Nachbehandlung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	58
5.6.	Spannungs-Strom-Kennlinien und AFM-Aufnahmen nanopartikulärer PBTZT-stat-BDTT-8:techPCBM-Solarzellen unter Variation der thermischen Nachbehandlung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	60
5.7.	Spannungs-Strom-Kennlinien und AFM-Aufnahmen nanopartikulärer PffBT4T-2DT:PC ₇₁ BM-Solarzellen unter Variation der thermischen Nachbehandlung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	62
6.1.	DLS-Messungen in EtOH gefällter P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen.	66
6.2.	Vergleich von DLS-Messung mit einer über AFM-Aufnahmen erstellten Größenverteilung.	68
6.3.	Normierte Absorptionmessungen von P3HT:ICBA-Nanopartikeldispersionen in EtOH und MeOH im Vergleich zu jenem von einer P3HT:ICBA-Lösung in CHCl ₃	69
6.4.	SANS-Messdaten und -Auswertungen für gefällte P3HT:ICBA-Nanopartikel in MeOH unter Variation der Streulängendichte des Nicht-Lösungsmittels.	71
6.5.	Transiente Absorptionsspektren von P3HT:ICBA-Dispersionen in MeOH und EtOH.	73
6.6.	AFM-Aufnahmen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, die durch unterschiedlich häufige iterative Applikation hergestellt wurden.	76
6.7.	Erhaltene Schichtdicke und Absorption nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten, die durch unterschiedlich häufige iterative Applikation hergestellt wurden.	77
6.8.	AFM-Aufnahmen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten ohne und mit thermischer Nachbehandlung bei verschiedenen Temperaturen. Die Herstellung der P3HT:ICBA-Dispersion erfolgte per Fällung.	79
6.9.	Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen und normierte Extinktionsspektren entsprechender Schichten unter Variation der thermischen Behandlung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung.	81
6.10.	Transiente Absorptionsspektren von nanopartikulären P3HT:ICBA-Schichten ohne und mit thermischer Nachbehandlung bei 150 °C.	83
6.11.	Intensitätsabhängige Messungen der Kurzschlussstromdichte sowie Lochmobilitäten nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen bzw. -Schichten unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung. Die Herstellung der Dispersionen erfolgte per Fällung.	84

6.12. AFM-Aufnahmen an derselben Stelle einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht vor und nach thermischer Behandlung bei 150 °C.	85
6.13. Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit des Nicht-Lösungsmittels bei der Fällung.	88
6.14. Zeitlicher Abfall der stimulierten Emission von P3HT-Singulett-Exzitonen für EtOH- und MeOH-Dispersion, sowie jeweils nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten ohne und mit thermischer Nachbehandlung bei 150 °C.	88
6.15. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der Temperatur der thermischen Nachbehandlung für drei verschiedene P3HT-Chargen, veranschaulicht in Box-Whisker-Plots.	90
6.16. Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung für P3HT:ICBA-Mischungsverhältnisse von 1:0,8 und 1:1. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung.	93
6.17. Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen (HD) unter Verwendung verschiedenen Bauteilarchitekturen.	96
6.18. XPS-Sputtertiefenprofile nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten mit und ohne zusätzlicher nanopartikulärer P3HT-Schicht.	98
6.19. Topographie- und KPFM-Aufnahmen von P3HT-Nanopartikeln direkt nach Applikation auf einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Schicht sowie nach thermischer Behandlung des P3HT NP/ P3HT:ICBA NP-Schichtstapels.	99
6.20. Verwendete Konfigurationen der photoaktiven Schicht zur Bestimmung der optoelektronischen Eigenschaften von Solarzellen mit Materialgradienten.	100
6.21. Intensitätsabhängige Messungen der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen mit unterschiedlich graduierten Absorberschichten.	102
7.1. Spannungs-Strom-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen und AFM-Aufnahmen in Abhängigkeit der zu einer P3HT:ICBA-Dispersion in EtOH zugefügten SDS-Menge. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung.	108
7.2. Zeta-Potential von P3HT:ICBA-Nanopartikeln in H ₂ O in Abhängigkeit der zugefügten SDS-Menge und Spannungs-Strom-Kennlinie einer nanopartikulären P3HT:ICBA-Solarzelle, deren Dispersion durch Fällung aus THF in wässrige SDS-Lösung hergestellt wurde.	110
7.3. Zeta-Potential von BTR:PC ₇₁ BM-Nanopartikeln in H ₂ O in Abhängigkeit des pH-Werts und Spannungs-Strom-Kennlinie einer nanopartikulären BTR:PC ₇₁ BM, deren Dispersion durch Fällung aus THF in wässrige NaOH-Lösung hergestellt wurde.	112

Tabellenverzeichnis

2.1. Wirkungsgrade nanopartikulärer Solarzellen unterschiedlicher Materialsysteme.	22
4.1. Streulängendichten (SLDs) für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien.	37
5.1. Parameter zur Beschreibung der Nanopartikelgröße und deren Verteilung anhand von DLS-Messdaten in Abhängigkeit der Beschallungsdauer beim Miniemulsionsprozess.	48
5.2. Erreichte Schichtdicken nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten in Abhängigkeit der Konzentration per Miniemulsion hergestellter Dispersionen.	51
5.3. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit des zugefügten SDS-Gehalts der per Miniemulsion hergestellten Dispersion.	54
5.4. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der photoaktiven Schicht. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	56
5.5. Kenngrößen nanopartikulärer PDTP-DFBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht in Vergleich mit Kenngrößen von Referenzbauelementen aus Lösung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	59
5.6. Kenngrößen nanopartikulärer PBTZT-stat-BDFT-8:techPCBM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht in Vergleich mit Kenngrößen von Referenzbauelementen aus Lösung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	61
5.7. Kenngrößen nanopartikulärer PffBT4T-2DT:PC ₇₁ BM-Solarzellen unter Variation der Temperatur der thermischen Nachbehandlung der nanopartikulären, photoaktiven Schicht in Vergleich mit Kenngrößen von Referenzbauelementen aus Lösung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Miniemulsion.	63
6.1. Parameter zur Beschreibung der Nanopartikelgröße und deren Verteilung anhand von DLS-Messdaten in Abhängigkeit der Lösungskonzentration beim Fällungsprozess.	67
6.2. Streulängendichten der in MeOH gefällten P3HT:ICBA-Nanopartikel.	72
6.3. Schichtdicke h und quadratische Rauheit R_q nanopartikulärer P3HT:ICBA-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur der thermischen Nachbehandlung. Die Herstellung der P3HT:ICBA-Dispersion erfolgte per Fällung.	79
6.4. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen unter Variation der thermischen Behandlung. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung.	82

6.5. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen unter Variation der Schichtdicke. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung.	87
6.6. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung für P3HT:ICBA-Mischungsverhältnisse von 1:0,8 und 1:1. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung.	94
6.7. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen für produktionsnahe Applikationsverfahren. Die Herstellung der verwendeten Dispersionen erfolgte per Fällung.	95
6.8. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen mit unterschiedlich graduierten Absorberschichten. Die Herstellung der Dispersionen erfolgte per Fällung.	101
6.9. Fällungsergebnisse für unterschiedliche Materialsysteme, sowie genutzte Fällungsparameter. .	105
7.1. Kenngrößen nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der zur Dispersion in EtOH zugefügten SDS-Menge. Die Herstellung der Dispersion erfolgte per Fällung.	109
8.1. Kenngrößen in dieser Arbeit hergestellter nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen in Abhängigkeit der Herstellungsmethode der P3HT:ICBA-Dispersion im Vergleich zu Referenzbauelementen aus Lösung sowie zu Daten nanopartikulärer P3HT:ICBA-Solarzellen aus der Literatur	117

Abkürzungen

Begriffe

AFM	Atomic Force Microscopy
BHJ	Bulk Hetero Junction
cAFM	Conduktive Atomic Force Microscopy
CELIV	Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage
CPD	Contact Potential Difference
DLS	Dynamische Lichtstreuung
FF	Füllfaktor
FM-KPFM	Frequency Modulation Kelvin Probe Force Microscopy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MPP	Maximum Power Point
MIS	Metal-Insulator-Semiconductor
PCE	Power Conversion Efficiency
RR	Regioregularität
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SLD	Scattering Length Density
STXM	Scanning Transmission X-Ray Microscopy
TAS	Transient Absorption Spectroscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Chemische Verbindungen

BTR	(5 <i>E</i> ,5' <i>E</i>)-5,5'-(((4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl)bis(3',3''-dihexyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5'',5-diyl))bis(methanelylyliden))bis(3-hexyl-2-thioxothiazolidin-4-on)
------------	--

CuPc	Kupferphthalocyanin
F8BT	Poly(9,9-dioctylfluoren- <i>alt</i> -benzothiadiazol)
ICBA	Inden-C ₆₀ -bisaddukt
ITO	Indiumzinnoxid
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen]
N2200	Poly[(<i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-naphthalen-1,4,5,8-bis(dicarboximid)-2,6-diyl)- <i>alt</i> -5,5'-(2,2'-bithiophen)]
P3AT	Poly(3-alkylthiophen)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PBTZT-stat-BDIT-8	Statistisches Copolymer mit einer Monomereinheit aus einem Benzodithiophen- und Thiophenmolekül sowie der anderen Monomereinheit aus einem Benzothiadiazol- und einem Thiophenmolekül
PC₆₁BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäuremethylester
PCDTBT	Poly[<i>N</i> -9'-heptadecanyl-2,7-carbazol- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7(2,1,3-benzothiadiazol)]
PDTP-DFBT	Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]-pyran)- <i>alt</i> -4,7-(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol)]
PFB	Poly[9,9-dioctylfluoren- <i>co-N,N</i> -bis(4-butylphenyl)- <i>N,N</i> -diphenyl-1,4-phenylenediamin]
PffBT4T-2OD	Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)- <i>alt</i> -(3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)]
PffBT4T-2DT	Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)- <i>alt</i> -(3,3'''-di(2-decyltetradecyl)-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)]
PTB7	Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4- <i>b</i>]thiophendiyl)]
PTB7-Th	Poly[(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4- <i>b</i>]thiophendiyl)]
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):poly(styrolsulfonat)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
SDS	Natriumdodecylsulfat
THF	Tetrahydrofuran
TB2	Niedermolekularer Donator mit einem 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza- <i>s</i> -indacen-(BODIPY)-Kern
TQ1	Poly[2,3-bis-(3-octyloxyphenyl)quinoxalin-5,8-diyl- <i>alt</i> -thiophen-2,5-diyl]

A. Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

Publikationen in referierten Fachjournalen

- **S. Gärtner**, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E.-M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türel, B. Penth, B. Baumstümmeler, A. Colsmann. Eco-Friendly Fabrication of 4% Efficient Organic Solar Cells from Surfactant-Free P3HT:ICBA Nanoparticle Dispersions. *Advanced Materials*, 26:6653-6657, 2014.
- S. Sankaran, K. Glaser, **S. Gärtner**, T. Rödlmeier, K. Sudau, G. Hernandez-Sosa, A. Colsmann. Fabrication of polymer solar cells from organic nanoparticle dispersions by doctor blading or ink-jet printing. *Organic Electronics*, 28:118-122, 2016.
- P. Ensslen, **S. Gärtner**, K. Glaser, A. Colsmann, H.-A. Wagenknecht. A DNA-Fullerene Conjugate as a Template for Supramolecular Chromophore Assemblies: Towards DNA-Based Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 55:1904-1908, 2016.
- **S. Gärtner**, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann. Organic solar cells with graded absorber layers processed from nanoparticle dispersions. *Nanoscale*, 8:6721 - 6727, 2016.
- T. Schneider, J. Czolk, D. Landerer, **S. Gärtner**, A. Pütz, M. Bruns, J. Behrends, A. Colsmann. n-Doping of organic semiconductors for enhanced electron extraction from solution processed solar cells using alkali metals. *Journal of Material Chemistry A*, accepted.
- T. Schneider, **S. Gärtner**, B. Ebenhoch, J. Behrends, A. Colsmann, Enhanced electron extraction from solution processed organic solar cells employing Rhodamine B doped fullerene layers, *Synthetic Metals*, submitted.
- **S. Gärtner**, A. J. Clulow, I. Howard, E. P. Gilbert, P. L. Burn, I. R. Gentle, A. Colsmann. Structural characterization of surfactant-free precipitated organic nanoparticles: Homogeneously blended BHJ nanoparticles for efficient Organic Photovoltaics. In preparation.

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- **S. Gärtner**, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E.-M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türel, B. Penth, B. Baumstümmeler, A. Colsmann. Organic nanoparticles to enable environmentally friendly, solution-processable organic solar cells. *European Materials Research Society (E-MRS) 2014 Spring Meeting*, Lille, 26. - 30. Mai 2014.
- **S. Gärtner**, M. Christmann, S. Sankaran, E.-M. Prinz, F. Penth, A. E. Türel, B. Penth, B. Baumstümmeler, A. Colsmann. Organic Nanoparticles for an Eco-Friendly Fabrication of Organic Solar Cells from Alcoholic Dispersion. *Energy, Science & Technology (EST) 2015*, Karlsruhe, 20. - 22. Mai 2015.

Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen

- **S. Gärtner**, M. Christmann, E.-M. Prinz, B. Baumstümmler, B. Pentz, A. Colsmann. Organic nanoparticles for an environmentally friendly organic solar cell fabrication. *2nd International Congress Next Generation Solar Energy (NGSE)*, Erlangen, 9. - 11. Dezember 2013.
- **S. Gärtner**. Using polymer and fullerene nanoparticle dispersions for the deposition of active layers in organic solar cells. *Karlsruhe Days of Optics & Photonics 2015*, Karlsruhe, 24. - 25. November 2015.

Auszeichnungen und Preise

- **S. Gärtner**, B. Baumstümmler, A. Colsmann. *Gips-Schüle-Forschungspreis 2015*, Gips-Schüle-Stiftung.
- **S. Gärtner**. *KSOP Publication Award 2015 in Research Area V (Solar Energy)*. Karlsruhe School of Optics and Photonics.

B. Betreute studentische Arbeiten

- V. Schumacher, „Flüssigprozessierte Top-Elektroden für nanopartikuläre organische Solarzellen“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- S. Reich, „Strukturanalyse von organischen Nanopartikeln mittels Rasterkraftmikroskopie“, *Masterarbeit*, Physik (2015).
- P. Bukowski, „Aus Miniemulsion hergestellte P3HT:ICBA-Nanopartikel zur Integration in organische Solarzellen“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2015).
- M.-M. Barf, „Stabilisationskonzepte für Organische Nanopartikel“ (Arbeitstitel), *Masterarbeit*, Physik (in Arbeit, 2016).

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lichttechnischen Institut in Karlsruhe begleitet und unterstützt haben - ohne jene die vorliegende Arbeit nicht in dieser Art und Weise möglich gewesen wäre.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Stefan Bräse für die Bereitschaft meine Promotion zu betreuen und für die Unterstützung bei allen organisatorischen und inhaltlichen Fragen, sowie für die stets unkomplizierte Kommunikation, die dafür sorgte, dass die örtliche Nähe zwischen dem Institut für Organische Chemie und dem Lichttechnischen Institut für eine flexible und kurzfristige Terminfindung genutzt werden konnte.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann für die Aufnahme in die OPV-Gruppe und die Einwerbung der Drittmittel, die diese Forschung überhaupt erst möglich gemacht haben. Seine wissenschaftlichen Anstöße und seine Vernetzung in der Forschungswelt der Organischen Photovoltaik, die immer wieder Kooperationsmöglichkeiten eröffnete, trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Auch für die Organisation der Gruppenseminare mit Zielen vom Schwarzwald bis zu Seoul möchte ich mich herzlich bedanken.

Bei allen Kollegen des LTI und insbesondere der OPV-Gruppe bedanke ich mich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Die Unterstützung bei der Einarbeitung in das Gebiet der Organischen Photovoltaik und in die mir zunächst wenig vertrauten Messmethoden war ausgezeichnet. Das interdisziplinäre Forschungsumfeld aus Elektrotechnikern, Physikern und Chemikern bereitete mir viel Freude und die Expertise auf den jeweiligen Fachgebieten half immer wieder den wissenschaftlichen Diskurs voranzubringen. Aber auch die Diskussionen abseits der Wissenschaft, sei es beim Feierabendbier oder beim Currywurstdonnerstag, waren es, die den Arbeitsalltag so angenehm gestalteten. Besonders bedanke ich mich bei Vera Schumacher, Stefan Reich, Philipp Bukowski und Marc-Michael Barf für ihr Engagement während ihren von mir betreuten Abschlussarbeiten, womit sie zu den Ergebnissen dieser Arbeit wesentlich beitrugen. Gesondert erwähnen möchte ich hier auch Sivaramakrishnan Sankaran, der in seiner Zeit am LTI das Gebiet der nanopartikulären Organischen Photovoltaik mit voran brachte, sowie Tanja Schneider, Konstantin Glaser, Joshua Fragoso und Manuel Koppitz, die „meine“ Nanopartikel auch in „ihren“ Architekturen einsetzten. Genauso bedanke ich mich bei Michael Jenne und Christian Sprau für die Ausführung der CELIV-Messungen, sowie Jens Czolk für die Ausführung der Reflektionsmessungen. Auch möchte ich mich bei Herrn Prof. Uli Lemmer für die freundliche Aufnahme am LTI, bei Mario Süttsch, dem Werkstattteam und Felix Geiselhöringer für die stets professionelle Hilfe bei mechanischen und elektrotechnischen Fragen, bei Christian Kayser für die Betreuung des Reinraums, sowie Astrid Henne und Claudia Hohleisen für die Unterstützung bei allen organisatorischen und administrativen Hürden bedanken.

Allen Kooperationspartnern sei für die sehr gute Zusammenarbeit gedankt: In diesem Zusammenhang sind zunächst Marco Christmann, Dr. Eva-Marie Prinz, Matthias Wotocek und Dr. Bernd Baumstümmler von der Firma MJR Pharmjet GmbH (heute nanoSaar AG und Instillo GmbH) zu nennen, mit denen im Projekt UNICORN die Fällungsmethode zur Herstellung Stabilisator-freier P3HT:ICBA-Nanopartikel entwickelt wurde. Besonders möchte ich mich auch bei Dr. Andrew J. Clulow (University of Queensland, Brisbane, Australien) bedanken, der mich in die Geheimnisse der Neutronenbeugung einführte und durch seine hervorragende Ausführung der Experimente gemeinsam mit Dr. Elliot P. Gilbert (ANSTO, Sydney,

Australien) dafür sorgte, dass einem spannenden Forschungsaufenthalt in Sydney auch wissenschaftliche Ergebnisse folgten. Bei Dr. Ian Howard (IMT, KIT) und Dr. Michael Bruns (IAM, KIT) bedanke ich mich für die Ausführung der TAS- bzw. XPS-Messungen sowie für die geduldigen Diskussion bzgl. ihrer Auswertung und Interpretation. Auch möchte ich mich bei allen Kooperationspartnern von den chemischen Instituten des KIT für den unkomplizierten Zugang zu Messgeräten (Lennart Brüttsch, Prof. Claus Feldmann, DLS; Nils Jasinski, Prof. Christopher Barner-Kowollik, PL) bzw. die Ausführung von Messungen (Dr. Eva Blasco, Prof. Christopher Barner-Kowollik, NMR; Rebekka Schneider, Prof. Michael A. R. Meier, DSC) bedanken. Genauso gilt mein Dank Dr. Liljana Fruk für die Möglichkeit der Nutzung des PL-Spektrometers während ihrer Zeit am CFN. Für die Bereitstellung von Donatormaterialien zur Nutzung in Organischen Nanopartikeln möchte ich mich bei der Firma Merck Chemicals, Dr. David Jones (University of Melbourne, Australien) und Prof. Henry Yan (The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong) bedanken.

Ferner bedanke ich mich beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung des Projekts UNICORN (Förderkennzeichen 12N12295), in dessen Rahmen ein Großteil der hier gezeigten Ergebnisse entstanden. Der Graduiertenschule für Optik und Photonik (Karlsruhe School of Optic and Photonik, KSOP) danke ich für finanzielle Unterstützung und die angebotenen Seminare und Kurse, die immer wieder einen Blick über den Tellerrand der eigenen Forschung ermöglichten. Auch möchte ich mich bei der Gips-Schüle-Stiftung für die Würdigung unserer Forschung durch den Gips-Schüle-Forschungspreis 2015 und die damit verbundene finanzielle Förderung bedanken.

Zu guter Letzt danke ich allen Wegbegleitern außerhalb des KIT und der Forschungswelt: Die Fußballer vom Montagabendskick und die Klettergruppe halfen beim sportlichen Ausgleich zu den doch sehr kopflastigen Forschungsaktivitäten, der mir immer viel Freude bereitete. Auch die netten WG-Abende möchte ich nicht missen. Ich hoffe alle neu geknüpften Freundschaften und Kontakte halten auch über meine Karlsruher Zeit hinaus. Aber auch meinen Freunden und meiner Familie außerhalb von Karlsruhe möchte ich danken: Es tat und tut unglaublich gut zu wissen, dass ihr immer da seid - egal was auch passiert. Ich danke Matthias für die Korrektur von Grammatik und Rechtschreibung. Er hat dieses Werk tatsächlich von vorne bis hinten in einer unglaublich schnellen Zeit gelesen, und das neben seiner Examsvorbereitung. Meiner Frau Johanna möchte ich für ihr Verständnis und die eingegangenen Kompromisse danken, die das Verfassen einer solchen Arbeit mit sich bringen. Auch wenn die Fernbeziehung nicht einfach war, so taten doch die gemeinsamen Wochenenden immer sehr gut.

Danke euch allen!