

Dynamik optischer Anregungen und elektrischer Signale in organischen Solarzellen und Fotodioden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Andreas Peter Arndt

geboren in Braunschweig

Tag der mündlichen Prüfung:	11. Dezember 2017
Hauptreferent:	Prof. Dr. Uli Lemmer
Korreferent:	Prof. Dr. Martin Koch

Publikationsliste

Publikationen in referierten Fachjournalen

- M. Gerhard, **A. P. Arndt**, M. Bilal, U. Lemmer, M. Koch, I. A. Howard „Field-Induced Exciton Dissociation in PTB7-Based Organic Solar Cells“, *Phys. Rev. B*, **95**, 195301 (2017).
- **A. P. Arndt**, M. Gerhard, M. Koch, U. Lemmer, I. A. Howard „Identifying Charge-Transfer States in Polymer:Fullerene Heterojunctions by Their Emission Polarization Anisotropy“, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 6357-6364 (2017).
- C. Wessendorf, A. Perez-Rodriguez, J. Hanisch, **A. P. Arndt**, I. Ata, G. L. Schulz, A. Quintilla, P. Bäuerle, U. Lemmer, P. Wochner, E. Ahlswede, E. Barrena „Understanding the effect of solvent vapor annealing on solution-processed A-D-A oligothiophene bulk-heterojunction solar cells: the role of alkyl side chains“, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2571-2580 (2016).
- **A. P. Arndt**, S. W. Kettlitz, J. Mescher, U. Lemmer „Position Sensing by Transient Photo-currents of Organic Photodiodes“, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **28**, 617-620 (2016).
- M. Gerhard, **A. P. Arndt**, A. Rahimi-Iman, I. A. Howard, U. Lemmer, M. Koch „Temperature- and Energy-Dependent Separation of Charge-Transfer States in PTB7-Based Organic Solar Cells“, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28309-28318 (2015).
- **A. P. Arndt**, M. Gerhard, A. Quintilla, I. A. Howard, M. Koch, U. Lemmer „Time-Resolved Charge-Transfer State Emission in Organic Solar Cells: Temperature and Blend Composition Dependences of Interfacial Traps“, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13516-13523 (2015).

Publikationen in Konferenzbänden

- M. Gerhard, D. Gehrig, I. A. Howard, **A. P. Arndt**, M. Bilal, A. Rahimi-Iman, F. Laquai, M. Koch „Loss Mechanisms in Organic Solar Cells Based on Perylene Diimide Acceptors Studied by Time-Resolved Photoluminescence“, *SPIE Photonics Europe*, 98950H-98950H-10 (2016).
- M. Gerhard, **A. P. Arndt**, A. Quintilla, A. Rahimi-Iman, U. Lemmer, M. Koch „Time-Resolved Spectroscopy of Charge Transfer Phenomena in Organic Solar Cells“, *SPIE OPTO*, 936010-936010-10 (2015).

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- **A. P. Arndt**, M. Gerhard, I. A. Howard, M. Koch, U. Lemmer „Identifying Interfacial Charge Transfer States in Organic Heterostructures“, *SPIE Optics + Photonics, Nano Engineering*, San Diego/USA (2016).
- **A. P. Arndt**, S. W. Kettlitz, J. Mescher, U. Lemmer „An Organic Position Sensing Detector Based on Transient Photocurrents“, *SPIE Photonics Europe, Organic Electronics*, Brüssel/Belgien (2016).
- **A. P. Arndt**, M. Gerhard, A. Quintilla, I. A. Howard, M. Koch, U. Lemmer „Charge Transfer States as Traps in Organic Solar Cells“, *SPIE Optics + Photonics, Organic Electronics*, San Diego/USA (2015).

Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen

- **A. P. Arndt** „Charge-Transfer States in Organic Solar Cells - A Time-Resolved Photoluminescence Approach“, *Karlsruhe Days of Optics & Photonics*, Karlsruhe/Deutschland (2017).
- **A. P. Arndt** „Charge-Transfer States at Organic Heterojunctions“, *Karlsruhe Days of Optics & Photonics*, Karlsruhe/Deutschland (2015).
- **A. P. Arndt**, M. Gerhard, I. A. Howard, A. Quintilla, M. Koch, U. Lemmer „Time-Resolved Observation of Charge-Transfer State Emission in Organic Solar Cells“, *HOPV*, Rom/Italien (2015).
- **A. P. Arndt**, M. Gerhard, A. Quintilla, I. A. Howard, M. Koch, U. Lemmer „Time-Resolved Observation of Charge-Transfer State Emission in Organic Solar Cells“, *578. WE Heraeus Seminar: Charge-Transfer Effects in Organic Heterostructures: Fundamentals and Applications*, Bad Honnef/Deutschland (2014).
- **A. P. Arndt** „Emissive Charge Transfer States in P3HT:PCBM Solar Cells“, *Karlsruhe Days of Optics & Photonics*, Karlsruhe/Deutschland (2013).

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste	i
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Organische Halbleiter	6
2.2 Optische Anregungen	8
2.2.1 Übergänge elektronischer Zustände	8
2.2.2 Exzitonen und Energietransfer	12
2.3 Organische Fotodioden	14
2.3.1 Aufbau und Funktionsweise	14
2.3.2 Die Fotodiode im photovoltaischen Betrieb: Eine Solarzelle	17
2.3.3 Donator- und Akzeptormaterialien	18
2.4 Ladungsträgertrennung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche	20
2.5 Kontinuierliche optische Positionsmessungen	26
3 Experimentelle Methoden	29
3.1 Probenpräparation	30
3.1.1 Polymer:Fulleren-Solarzellen	30
3.1.2 Fotodiodenfinger	34
3.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie	36
3.2.1 Streak-Kamera	36
3.2.2 Grundlagen und Messung der Polarisationsanisotropie	39
3.3 Transiente Stromantworten	44
4 Identifizierung von <i>charge-transfer</i>-Zuständen	47
4.1 Optische und elektrische Bauteilcharakterisierung	48
4.2 Polarisationsanisotropie der Polymer-Photolumineszenz	50
4.3 Polarisationsanisotropie der Photolumineszenz organischer Solarzellen	55
4.4 Zusammenfassung	63
5 <i>Charge-transfer</i>-Zustände als strahlende Rekombinationszentren	67
5.1 Optische und elektrische Bauteilcharakterisierung	68
5.2 Orte der <i>charge-transfer</i> -Photolumineszenz	70
5.2.1 Mikrostruktur der Polymer:Fulleren-Filme	70
5.2.2 P3HT:PC ₆₁ BM als aktives Materialsystem	73
5.2.3 PTB7:PC ₇₁ BM als aktives Materialsystem	80

5.2.4	Vergleich mit der Elektrolumineszenz	83
5.3	Thermische Photolumineszenzlöschung	86
5.4	Zusammenfassung	91
6	Positionsmessung von Lichtpulsen mittels transienter Stromantworten	95
6.1	Design des Positionssensors	96
6.2	Positionsmessung von Lichtpulsen	99
6.2.1	Einzellichtpulse	99
6.2.2	Doppellichtpulse	102
6.3	Zusammenfassung	104
7	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Abbildungsverzeichnis	111
	Tabellenverzeichnis	119
	Literaturverzeichnis	121
	Danksagung	137

1 Einleitung

Von den ersten Untersuchungen zur fotoelektrischen Leitung in Anthracenkristallen zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts bis zu den seit einigen Jahren allgegenwärtigen bunten OLED- (vom Engl. *organic light emitting diode*) Bildschirmen vieler Smartphones scheinen mehrere magische Momente der wissenschaftlichen Erkenntnis und der technologischen Innovation gelegen zu haben, die den Weg vom organischen Kristall zu einem komplexen Elektronikbauteil möglich gemacht haben [1].

Nach der erstmaligen Beobachtung von Elektrolumineszenz in organischen Verbindungen im Jahr 1958 dauerte es weitere, fast 30 Jahre, bis die ersten organischen Dioden bei der Eastman Kodak Company auf Basis aufgedampfter Moleküle entwickelt wurden [2–4]. Kurz darauf folgte der erste Bericht über Elektrolumineszenz in flüssigprozessierten Polymerfilmen [5]. Polymere sind insbesondere durch die im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigten Pionierarbeiten zu leitfähigen Polymeren von Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa in den 1970er Jahren als vielversprechende Kandidaten für die organische Elektronik in den Fokus der Forschung gerückt [6, 7]. Zudem treibt, damals wie heute, die Verheißung einer kostengünstigen, vollständig druckbaren Elektronik die Aktivitäten rund um die Polymerelektronik an.

Die Umkehrung der Elektrolumineszenz - die Lichtabsorption und anschließende Ladungsträgerextraktion - stellte die Wissenschaft vor eine weitere Herausforderung, da die infolge der Lichtabsorption entstehenden Anregungen, die sog. Exzitonen, in den organischen Materialien wesentlich höhere Bindungsenergien als in typischen anorganischen Halbleitern aufweisen [8]. So dauerte es noch bis zur Mitte der Neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts, bis die Beobachtungen eines fotoinduzierten Ladungsträgertransfers von der Polymerphase auf Fullerenmoleküle und einer signifikanten Steigerung des Wirkungsgrades durch die Ausbildung einer fein durchmischten Polymer:Fulleren-Struktur den Weg für organische Solarzellen und Fotodetektoren ebneten [9, 10]. Mittlerweile liegt die zertifizierte Effizienz organischer Solarzellen bei 11,5 % und Industrieverbände sowie der Bundesbericht Energieforschung 2017 attestieren der organischen Fotovoltaik auf der Schwelle zur Kommerzialisierung zu stehen [11–13].

Die organische Elektronik steht dabei im Allgemeinen nicht in unmittelbarer Konkurrenz zu den anorganischen Halbleitern, sondern nimmt vielmehr potentielle Anwendungsbereiche für sich ein, die entweder aus ökonomischen Gesichtspunkten aufgrund der höheren Herstellungskosten der klassischen anorganischen Elektronik bislang nicht realisierbar sind, wie z. B. großflächige Sensoroberflächen, oder die sich erst durch die Möglichkeit semitransparenter, flexibler und sogar dehnbarer Bauteile erschließen lassen, wie z. B. die Integration organischer Solarzellen in Fenstern oder die Entwicklung „elektronischer Haut“ [14–18].

Die aufgrund der intensiven Forschungsaktivitäten der letzten Jahre insbesondere bei den organischen Solarzellen erzielten Erfolge in der Bauteilrealisierung sind Ergebnis eines engen Zusammenspiels aus Polymersynthese, Materialwissenschaften und eines vertieften optoelektronischen

und fotophysikalischen Verständnisses. Hinsichtlich des Letzteren lassen sich die grundlegenden Schritte der Fotostromgeneration in den Donator:Akzeptor-Heterostrukturen der organischen Solarzellen/Fotodioden wie folgt zusammenfassen: 1. Lichtabsorption und Bildung eines Exzitons, 2. Ladungsträgertransfer von der Donator- auf die Akzeptorphase unter Bildung eines weiterhin gebundenen Elektron-Loch-Paares, dem sog. CT-Exziton (vom Engl. *charge-transfer*), 3. Dissoziation des CT-Exzitons und 4. Ladungsträgertransport und -extraktion. Allerdings wirft das Bild, welches wir aktuell von der Ladungsträgertrennung in organischen Heterostrukturen haben, bei eingehender Betrachtung noch viele Fragen zu den genauen Mechanismen und relevanten Faktoren für die effiziente Generation freier Ladungsträger auf. Das besondere Augenmerk mit welchem dabei die CT-Zustände bedacht werden liegt an ihrem kritischen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzelle, denn sowohl der Kurzschlussstrom wird durch die konkurrierenden Prozesse der Dissoziation und Rekombination des Grenzflächenzustandes beeinflusst als auch die Leerlaufspannung durch die CT-Zustandsenergien bestimmt [19–21].

Ein schöner und umfassender Überblick über die bisherigen Konzepte der Ladungsträgertrennung in Polymer:Fulleren-Heterostrukturen wird in den folgenden Referenzen gegeben: [22–26].

In der vorliegenden Arbeit wird das dynamische Antwortverhalten von auf Polymer:Fulleren-Heterostrukturen basierenden Solarzellen und Fotodioden auf die Lichtanregung betrachtet. Auf der schnellen Piko- bis Nanosekunderskala besteht dieses in erster Linie aus der strahlenden Rekombination der Anregungszustände, auf der Nano- bis Mikrosekunderskala aus dem Ladungsträgertransport.

Ziele dieser Arbeit sind zum einen die Entwicklung einer Methode zur Identifizierung von CT-Zuständen in Polymer:Fulleren-Heterostrukturen und deren Charakterisierung mit Hinblick auf die Ladungsträgertrennung. Hierzu wird die zeitaufgelöste Photolumineszenz (PL) zweier Modellsysteme der organischen Fotovoltaik eingehend studiert.

Ein weiteres Ziel ist die Demonstration eines neuartigen Konzeptes für einen kontinuierlichen optischen Positionssensor. Unter bestimmten Voraussetzungen an die Bauteilgeometrie und die Materialparameter kann nach der erfolgreichen Ladungsträgertrennung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche der transiente Fotostrom für die Positionsbestimmung des Ortes der Lichtpulsanregung herangezogen werden.

Den konkreten Ergebnissen der einzelnen Kapitel übergeordnet zeigt die Dissertation insgesamt, wie mit zeitaufgelösten optischen und elektrischen Messmethoden die auf der jeweiligen Zeitskala dominierende transiente Bauteilantwort dazu beitragen kann, dass sowohl Einblicke in grundlegende optoelektronische Prozesse vertieft als auch neue Möglichkeiten der Anwendung erschlossen werden.

Die Dissertation gliedert sich in sieben Kapitel. An die Einleitung schließt sich ein Grundlagenteil an, der als eine kurze Einführung in die theoretischen Konzepte und Modelle hinter der behandelten Thematik dieser Arbeit zu verstehen ist. Von etwas allgemeinerer Natur sind dabei die Erläuterungen zu den organischen Halbleitern und deren optischer Anregung. Nach einem Abschnitt zum Aufbau und zur Funktionsweise der organischen Fotodiode und, etwas ausführlicher, der organischen Solarzelle werden die aktuellen wissenschaftlichen Konzepte der Ladungsträgertrennung an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche und zum kontinuierlichen optischen Positionssensor vorgestellt.

Im sich daran anschließenden dritten Kapitel wird die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Herstellung der organischen Bauelemente dargestellt und die verwendeten experimentellen Methoden

der transienten Strommessung und der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie erklärt.

Die experimentellen Ergebnisse und ihre Diskussion folgen schließlich in den Kapiteln 4 bis 6.

In Kapitel 4 wird mittels der polarisationsaufgelösten PL-Spektroskopie eine Methode zur eindeutigen Identifikation von CT-Zuständen in organischen Donator:Akzeptor-Systemen vorgestellt. Hierzu wird zuerst die PL der reinen Polymere genauer betrachtet bevor sich im Anschluss den Spektren der organischen Solarzellen zugewandt wird. Die ausschließlich im spektralen Bereich der CT-Emission auftretende negative Polarisationsanisotropie weist dabei ein sich mit dem Ladungsträgertransfer deutlich änderndes Emissionsdipolmoment auf, welches die Identifikation des Grenzflächenzustandes erlaubt.

Auf Basis der vorgestellten CT-Identifizierung wird im Kapitel 5 das zeitaufgelöste PL-Verhalten der CT-Zustände in den zwei Polymer:Fulleren-Modellsystemen P3HT:PCBM und PTB7:PCBM näher betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die strahlend rekombinierenden CT-Zustände vornehmlich in der stark durchmischten Polymer:Fulleren-Phase auftreten, was durch begleitende Untersuchungen der Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektrolumineszenz zusätzlich gestützt wird. Das Dissoziationsverhalten des relaxierten CT-Zustandes unterscheidet sich hingegen in den beiden Materialsystemen stark voneinander: In dem Materialsystem PTB7:PCBM, welches Solarzellen mit wesentlich höherem Wirkungsgrad ermöglicht, ist eine thermisch induzierte CT-Dissoziation zu beobachten, wohingegen der relaxierte CT-Zustand im P3HT:PCBM einen eindeutigen Verlustkanal in der Generation des Fotostroms konstituiert.

Der der erfolgreichen Ladungsträgertrennung folgende Fotostrom ist Gegenstand des sechsten Kapitels. Mittels transienter Stromantworten organischer Fotodioden wird eine neuartige Methode zur Positionsbestimmung von Lichtpulsen demonstriert.

Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 7 zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche Fortführungen der vorliegenden Arbeit gegeben.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel dient zur Vermittlung der für die Arbeit relevanten physikalischen und elektrotechnischen Grundlagen. Zu Beginn folgt eine kurze Beschreibung organischer Halbleiter, welche ihren Fokus auf die Entstehung der für die Materialien charakteristischen π -Elektronensysteme legt. Daran schließt sich ein Abschnitt zur optischen Anregung an, in welchem insbesondere das Konzept des Exzitons vorgestellt wird. Des Weiteren wird die Funktionsweise einer organischen Fotodiode erläutert - einem optoelektronischen Bauelement, das Licht in elektrischen Strom umwandelt. Dabei wird auf zwei Betriebsarten eingegangen: auf die Sperrrichtung, in der die Diode zur Detektion von Licht verwendet wird, und auf die Durchlassrichtung, in der die Diode zur Solarzelle wird und für die Energiegewinnung genutzt werden kann. Für beide Betriebsarten ist die Ladungsträgertrennung innerhalb der fotoaktiven Polymer-Fulleren-Heterostruktur von entscheidender Bedeutung. Hierzu wird in einem eigenen Abschnitt ein Überblick über die aktuellen wissenschaftlichen Konzepte mit einem Schwerpunkt auf die sich an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche ausbildenden CT-Zustände gegeben. Der letzte Abschnitt widmet sich einer Methode zur kontinuierlichen Positionsbestimmung von Lichtanregungen mittels organischer Fotodioden.

2.1 Organische Halbleiter

Als organische Halbleiter werden Feststoffe bezeichnet, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen sowie zudem Lichtabsorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen können.

Das entscheidende Charakteristikum dieser Materialien sind die delokalisierten π -Elektronensysteme der einzelnen Moleküle. Die Ausbildung elektronischer Zustände mit delokalisierten Elektronen wird dabei durch die elektronische Struktur des gebundenen Kohlenstoffatoms verursacht. Für ein freies Kohlenstoffatom lautet die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, und bietet dem Kohlenstoffatom die Möglichkeit zwei Bindungen einzugehen. Durch den Übergang eines $2s$ -Elektrons in das $2p_z$ -Orbital entsteht die Möglichkeit des Kohlenstoffatoms vier Bindungen einzugehen; die für den Aufstieg des Elektrons vom s - ins p -Orbital notwendige Energie wird durch die frei werdenden Bindungsenergien überkompensiert, sodass die $2s$ - und $2p$ -Orbitale des Kohlenstoffatoms im Falle einer Bindung entartet sind. Folglich bilden sich für das gebundene Kohlenstoffatom Orbitale als Linearkombination aus den $2s$ - und $2p$ -Orbitalen des elementaren Kohlenstoffs aus, was je nach Anzahl der daran beteiligten p -Orbitale als sp -, sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung bezeichnet wird [27]. Von besonderer Bedeutung für die organischen Halbleiter ist die sp^2 -Hybridisierung, welche zu drei um jeweils einen Winkel von 120° in der Ebene aufgefächerte Hybridorbitale führt. Abbildung 2.1 (a) zeigt wie aus zwei entsprechend konfigurierten Kohlenstoffatomen das Molekül Ethen entsteht. Neben der σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen entsteht zusätzlich auf Grund des Überlapps der senkrecht zu den Hybridorbitalen der Kohlenstoffatome stehenden p_z -Orbitale eine zweite kovalente Bindung innerhalb des Ethens, die sogenannte π -Bindung. Letztere ist im Vergleich zur σ -Bindung deutlich schwächer, da die p_z -Orbitale einen geringeren Überlapp miteinander aufweisen. Die Elektronen innerhalb der Bindung lassen sich keinem der beiden Atome mehr vollständig zuordnen, sondern sind mit einer räumlichen Wahrscheinlichkeitsdichte in dem π -Orbital des Moleküls verteilt. Abbildung 2.1 (b) illustriert anhand der Molekülorbitale des Benzols, dass die Delokalisation der π -Elektronen sich über eine Vielzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül erstrecken kann. Die Überlagerung atomarer p -Orbitale sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome wird als π -Konjugation bezeichnet und führt zu den sogenannten delokalisierten π -Elektronensystemen, die charakteristisch für die organischen Halbleiter sind.

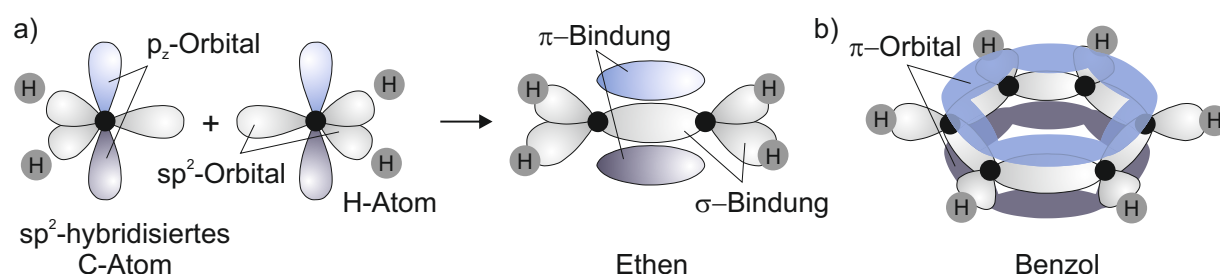


Abbildung 2.1: (a) Atomorbitale zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome und die Molekülorbitale des sich daraus bildenden Ethens, nach Referenz [8]. (b) Molekülorbitale des Benzols, nach Referenz [28].

Durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen innerhalb des Moleküls spalten sich die einzelnen Atomorbitale in bindende σ/π und antibindende σ^*/π^* Molekülorbitale auf. Abbildung 2.2 zeigt exemplarisch die Energien der entstehenden Molekülorbitale des Ethens. Im Grundzustand sind die elektronischen Zustände bis zum π -Orbital besetzt, welches somit als HOMO (vom Engl. *highest occupied molecular orbital*) bezeichnet wird. Das erste unbesetzte Orbital wird als LUMO (vom Engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Aufgrund des geringeren Überlapps der p-Orbitale ist die energetische Aufspaltung der π -Orbitale kleiner als die der σ -Orbitale und liegt vor allem für Moleküle mit vielen Kohlenstoffatomen im Bereich der Photonenenergie des sichtbaren Lichtes, da sich die optische Bandlücke aufgrund der zunehmenden Delokalisation der Molekülorbital-Wellenfunktion für eine ansteigende Konjugationsgröße des Moleküls verengt [8, 29].

Für optoelektronische Anwendungen sind die HOMO und LUMO von zentraler Bedeutung, da die Absorption und Emission von Licht von einem elektronischen Übergang zwischen den beiden Zuständen begleitet wird. Feststoffe, die aus Molekülen mit den beschriebenen π -Elektronensystemen bestehen, verhalten sich wie Isolatoren, durch Ladungsträgerinjektion, Dotierung und Fotoanregung zeigen diese jedoch klassische Halbleitereigenschaften, sodass sie sich für typische Anwendungen wie LEDs (vom Engl. *light emitting diode*), Solarzellen, Fotodioden oder Transistoren eignen.

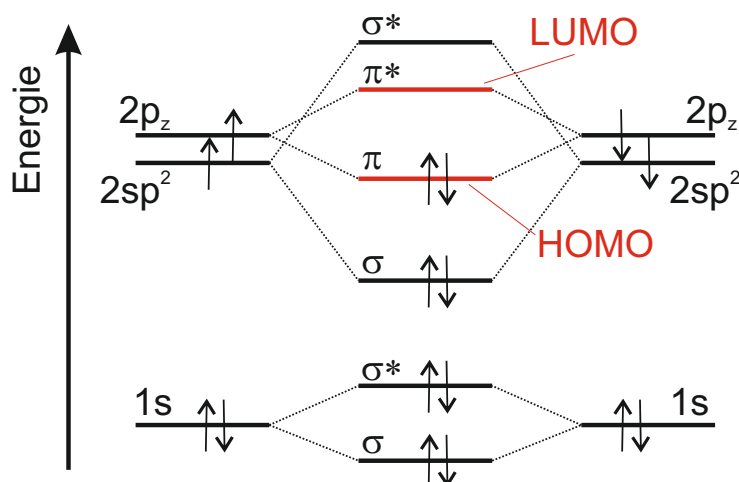


Abbildung 2.2: Energieniveaus des Ethens. Die Pfeile geben den Elektronenspin an. Die σ -Bindungen zum Wasserstoff sind nicht abgebildet. Nach Referenz [8].

Organische Halbleiter lassen sich in Molekülkristalle, amorphe Molekülfilme und Polymerfilme, welche neben amorphen auch kristalline Strukturen aufweisen können, unterteilen [8]. Die organischen Solarzellen und Fotodioden dieser Arbeit bestehen aus flüssigprozessierten Polymerfilmen. Für die Bildung organischer Festkörper ist die van-der-Waals-Kraft zwischen den einzelnen Molekülen von entscheidender Bedeutung. Die durch die induzierten elektrischen Dipole entstehende intermolekulare Wechselwirkung ist jedoch relativ schwach, sodass die Struktur der Materie in der Regel amorph ist und die Energieniveaus des Festkörpers weiterhin in hohem Maße von den molekularen Eigenschaften geprägt sind. Ein wesentlicher Aspekt für das Verständnis der sich ausbildenden Energielandschaft in einem Polymerfilm ist die Tatsache, dass die einzelnen Moleküleenergien sowohl aufgrund unterschiedlicher dielektrischer Umgebungen im Film als auch

durch Unterschiede in ihrer Konformation und Dispersität einer gewissen Variation unterworfen sind. Somit entstehen in einem Polymerfilm keine energetisch scharf definierten HOMO- oder LUMO-Niveaus, sondern es bilden sich energetische Zustandsverteilungen aus. Abbildung 2.3 illustriert diese sich in einem molekularen Festkörper bildenden Zustandsverteilungen, die gewöhnlich mit einer Gauß-Verteilung beschrieben werden können [30]. Die Standardabweichung σ der Gauß-Verteilung kann dabei als Maß für die vorherrschende energetische Unordnung verstanden werden, und wird ebenfalls als energetischer Unordnungsparameter bezeichnet. Die energetische und auch räumliche Unordnung sind zentrale Charakteristika eines organischen Feststoffes, welche sich entschieden auf die Eigenschaften des Energietransportes innerhalb des Materials auswirken.

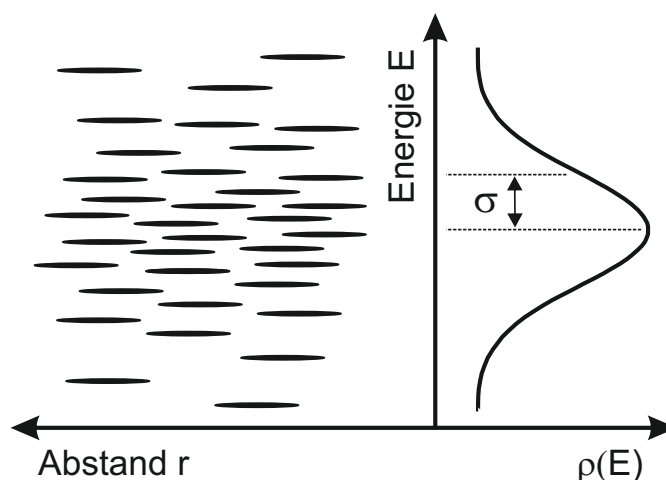


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der räumlichen und energetischen Zustandsverteilung, wie sie für ungeordnete organische Halbleitersysteme typisch ist.

2.2 Optische Anregungen

2.2.1 Übergänge elektronischer Zustände

Die Intensität von Absorptions- und Emissionsspektren hängt von der Anzahl der pro Molekül und Zeit absorbierten bzw. emittierten Photonen ab. Diese Größe kann als Übergangsrate zwischen dem anfänglichen Zustand und dem Endzustand des Moleküls verstanden werden.

Dadurch, dass sich die Gesamtenergie des Moleküls bei der Absorption und Emission eines Photons nur geringfügig ändert, können die molekularen Eigenzustände mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie angenähert werden. Ein fundamentales Ergebnis des störungstheoretischen Formalismus ist Fermis Goldene Regel, welche die Übergangsrate k_{12} zwischen dem Quantenzustand $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$ in allgemeiner Form beschreibt:

$$k_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle \Psi_2 | \hat{H}_S | \Psi_1 \rangle|^2 \quad (2.1)$$

Wobei ρ die Zustandsdichte der Endzustände bezeichnet und der die Störung des Gesamtsystems beschreibende Hamiltonoperator \hat{H}_S im Fall des optischen Übergangs als elektronischer Übergangsdipoloperator $\hat{\mu}$ ausgedrückt werden kann.

Unter den beiden Annahmen, dass erstens die schnellen Oszillationen des elektromagnetischen Feldes des emittierten und absorbierten Lichtes nur die Elektronen beeinflussen, aber nicht die Positionen der wesentlich schwereren Atomkerne (Born-Oppenheimer-Näherung), und dass zweitens das magnetische Feld des Lichtes zu schwach zur Änderung des Elektronenspins ist, kann die Faktorisierung der Gesamtwellenfunktion in einen elektronischen Anteil $|\Psi_{el}\rangle$, der die Elektronenwellenfunktion in Bezug auf stationäre Atomkerne darstellt, einen vibronischen Anteil $|\Psi_{vib}\rangle$, der die Wellenfunktion in Abhängigkeit der Atomkernpositionen darstellt, und einen Anteil $|\Psi_{spin}\rangle$, der die Spinwellenfunktion darstellt, vorgenommen werden [8]. Fermis Goldene Regel schreibt sich somit wie folgt:

$$k_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle \Psi_{el,2} | \hat{\mu} | \Psi_{el,1} \rangle|^2 |\langle \Psi_{vib,2} | \Psi_{vib,1} \rangle|^2 |\langle \Psi_{spin,2} | \Psi_{spin,1} \rangle|^2 \quad (2.2)$$

Ein Übergang zwischen den beiden Eigenzuständen des Moleküls findet folglich nur statt, wenn jeder der drei Faktoren ungleich Null ist, ansonsten wird der Übergang als verboten bezeichnet.

Bei einem von Null verschiedenen Faktor $|\langle \Psi_{el,2} | \hat{\mu} | \Psi_{el,1} \rangle|^2$ wird von einem dipolerlaubten optischen Übergang gesprochen. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges hängt neben der relativen Orientierung des Übergangsdipolmomentes $\vec{\mu}$ auch von dem räumlichen Überlapp der beiden Wellenfunktionen $|\Psi_{el,1}\rangle$ und $|\Psi_{el,2}\rangle$ und deren Polarisierbarkeit ab.

Abbildung 2.4 (a) und (b) zeigen die potentielle Energie des Moleküls in Abhängigkeit der Atomnuklidpositionen für zwei elektronische Zustände - den Grundzustand S_0 und den ersten angeregten Zustand S_1 . Die Konfigurationskoordinate Q_i bezeichnet dabei die aus den Atomnuklidpositionen gebildete Koordinate einer Schwingungsmode des Moleküls. Schwingungsmoden, die in organischen Molekülen typischerweise auftreten, sind z. B. die C=C- oder C-C-Streckschwingungen und die C-H-Scherschwingungen [8].

Das Potential der beiden Molekülzustände ist hinsichtlich der Konfigurationskoordinate verschoben, da eine Änderung der räumlichen Elektronenwellenfunktion eine Variation der elektronischen Abschirmung bedingt und somit zu einer Änderung in der räumlichen Anordnung der Atomkerne führt.

Die in den Potentialkurven eingezeichneten Energieniveaus und die dazugehörigen Wellenfunktionen entsprechen den jeweiligen vibronischen Anregungen des Moleküls. Die Photonenabsorption und -emission führt aufgrund der schnellen Reorganisation der Elektronen und der relativ hohen Massenträgheit der Atomkerne zu einem senkrechten Übergang zwischen den Molekülzuständen, ohne Änderung in der Konfigurationskoordinate. Dieses Phänomen wird als Franck-Condon-Prinzip bezeichnet [31, 32]. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs ist durch den Franck-Condon-Faktor $|\langle \Psi_{vib,2} | \Psi_{vib,1} \rangle|^2$ gegeben: Je größer der Überlapp der beiden vibronischen Wellenfunktion ist, desto wahrscheinlicher ist der optische Übergang zwischen den beiden Zuständen.

Die Intensitätsmaxima der vibronischen Progressionen der Absorptions- und Emissionsspektren, wie sie schematisch in Abbildung 2.4 (c) dargestellt sind, sind dementsprechend durch den Franck-Condon-Faktor bestimmt.

Die Lichtabsorption erfolgt aus dem vibronischen Grundzustand von S_0 - der erste angeregte vibronische Zustand liegt typischerweise mehr als 100 meV über dem Grundzustand organischer Moleküle, und ist daher bei Raumtemperatur kaum besetzt [8] - in einen elektronisch angeregten Zustand des Moleküls, welcher ebenfalls die Möglichkeit einer vibronischen Anregung einschließt. Die Emission erfolgt hingegen aus dem vibronischen Grundzustand von S_1 , da die innere Umwandlung und die Schwingungsrelaxation in der Regel schneller erfolgt als die spontane Emission in den elektronischen Grundzustand. Bei der strahlenden Rekombination in den Grundzustand ist ebenfalls ein Übergang in einen vibronischen Anregungszustand möglich, was zu den in Abbildung 2.4 (c) dargestellten vibronischen Progressionen des Emissionsspektrums führt. Die energetische Differenz, die in vielen realen Systemen zwischen den 0-0-Übergängen des Absorptions- und Emissionsspektrums zu beobachten ist, wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet und basiert im Falle eines molekularen Festkörpers vor allem auf der Konformationsrelaxation und den Energietransfers in die energetisch tiefliegende Zustandsdichte des angeregten Moleküls [8].

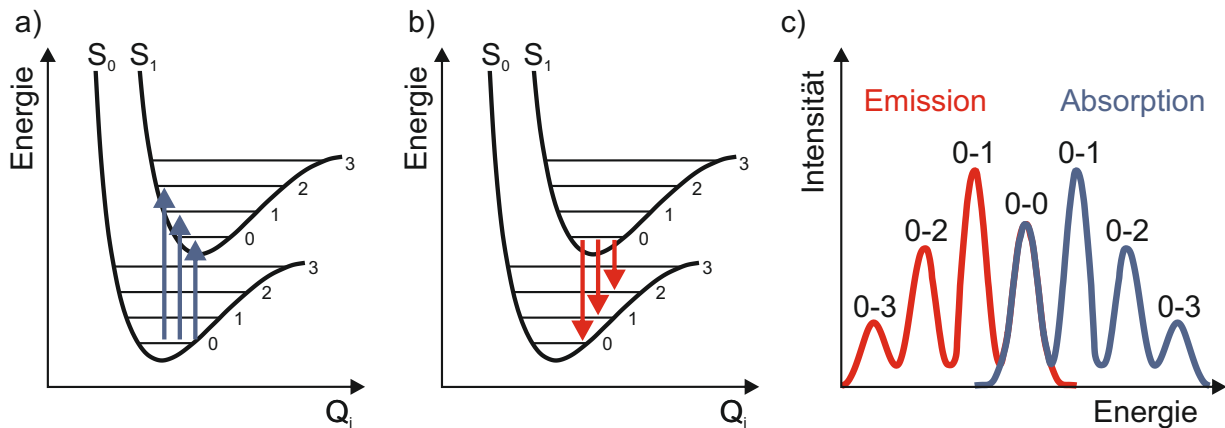


Abbildung 2.4: Darstellung der (a) Absorption und (b) Emission zwischen den vibronischen Niveaus zweier elektronischer Anregungszustände nach dem Franck-Condon-Prinzip. In (c) sind die zu den Übergängen entsprechenden Emissions- und Absorptionsspektren gezeigt.

Der Faktor der Spinwellenfunktionen in Fermis Goldener Regel (siehe Gleichung 2.2) ist bislang noch nicht näher in Betracht gezogen worden.

Die Spinquantenzahl eines einzelnen Elektrons ist entweder $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$. Aus der Addition der einzelnen Elektronenspinquantenzahlen kann die Gesamtspinquantenzahl eines Molekülzustandes berechnet werden. Dieser wird als Singulett (S_0, S_1, S_2, \dots) bezeichnet, wenn die Gesamtspinquantenzahl 0 ist, und als Triplett (T_0, T_1, T_2, \dots) bei einer Gesamtspinquantenzahl von 1. Der Faktor $|\langle \Psi_{spin,2} | \Psi_{spin,1} \rangle|^2$ ist folglich nur ungleich Null für Anfangs- und Endzustände mit der gleichen Gesamtspinquantenzahl. Im Grundzustand befindet sich das Molekül in der Regel in einem Singulett-Zustand, da alle elektronischen Zustände nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sind. In Folge der optischen Anregung sind also nur solche Anregungszustände spinerlaubt, die ebenfalls die Gesamtspinquantenzahl 0 aufweisen.

Allerdings treten auch Übergänge zwischen Singulett- und den in der Regel um die zweifa-

che Austauschenergie tieferliegenden Triplettzuständen auf [29]. Diese als *intersystem crossing* bezeichneten Übergänge können mit einer geringen Wahrscheinlichkeit aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung auftreten.

Die strahlende Relaxation eines Singulettzustandes wird als Fluoreszenz bezeichnet und findet typischerweise für organische Moleküle auf einer Zeitskala von 10^{-12} s bis 10^{-7} s statt, ein Triplettzustand ist aufgrund der geringeren Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand mit Lebensdauern von 10^{-6} s bis 10^1 s deutlich langlebiger und wird als Phosphoreszenz bezeichnet.

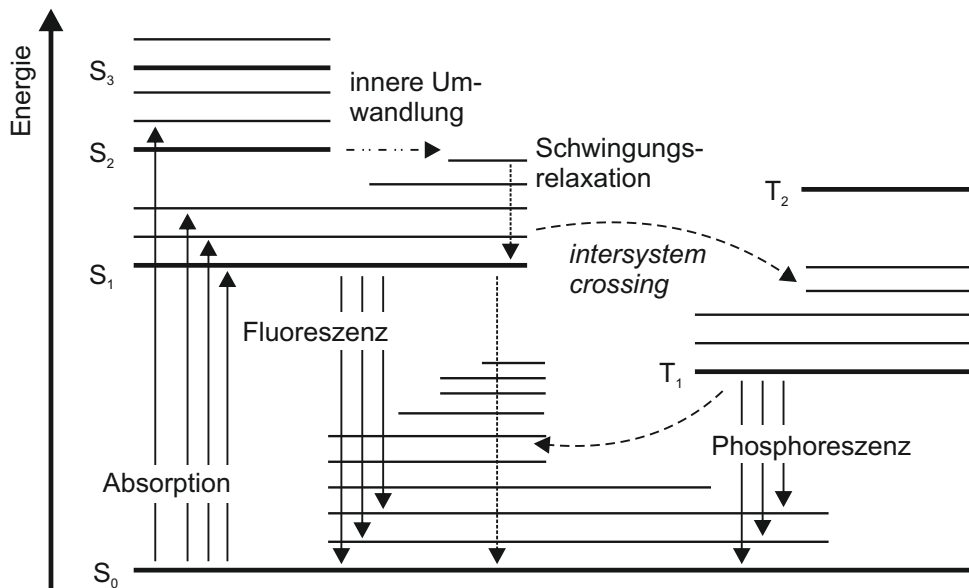


Abbildung 2.5: Jablonski-Diagramm zur Illustration fundamentaler strahlender (durchgezogene Pfeile) und nicht-strahlender (gestrichelte Pfeile) Übergänge zwischen elektronischen (dicke Linien) und vibronischen (dünne Linien) Energiezuständen. Nach Referenz [8].

Zur Veranschaulichung von elektronischen Zuständen und Übergängen zwischen diesen wird anstelle von Orbitalenergien gewöhnlich auf ein Jablonski-Diagramm zurückgegriffen, da die aus den Eielektron-Orbitalen berechneten Energieniveaus weder Elektron-Elektron-Wechselwirkungen noch den Effekt der Spins auf die Zustandsenergien beinhalten.

In Abbildung 2.5 ist ein solches Jablonski-Diagramm exemplarisch dargestellt. Infolge der optischen Anregung findet ein elektronischer Übergang in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 oder in höhere Anregungszustände statt. Die nicht-strahlenden Relaxationsprozesse der inneren Umwandlung und der Schwingungsrelaxation führen anschließend für die meisten Moleküle zu einer schnellen Abregung in den vibronisch unangeregten S_1 -Zustand. Aus diesem Zustand erfolgt schließlich die strahlende Rekombination und möglicherweise das *intersystem crossing* in den Triplett-Zustand, aber auch die nicht-strahlende Rekombination in den Grundzustand ist möglich.

Triplettzustände liegen im Vergleich zu den entsprechenden Singulettzuständen bei um die zweifache Austauschenergie tiefer liegenden Energien [29].

2.2.2 Exzitonen und Energietransfer

Lichtabsorption führt in vielen Halbleitern zu Anregungen, in denen das Elektron noch mit seinem vakanten Ursprungsort im Molekül in Coulomb-Wechselwirkung verbleibt. Diese gebundenen Elektron-Loch-Paare werden als Exzitonen bezeichnet und können als elektrisch neutrale Anregungen durch den Halbleiter migrieren.

In anorganischen Halbleitern ist die dielektrische Abschirmung aufgrund der hohen relativen Permittivität (z. B. $\epsilon_{r,\text{Silizium}} = 11,9$, $\epsilon_{r,\text{GaAs}} = 13,1$) besonders ausgeprägt, sodass die Coulomb-Bindung des Elektron-Loch-Paares sehr gering und das Exziton über mehrere Gitterplätze delokalisiert ist [33]. Für die Dissoziation dieser sog. Wannier-Mott-Exzitonen reicht häufig schon die thermische Energie bei Raumtemperatur aus. In organischen Halbleitern ist die relative Permittivität hingegen wesentlich geringer ($\epsilon_r \approx 3 - 4$), sodass die Exzitonbindungsenergien typischerweise mehrere hundert meV betragen [8, 34] und das Elektron-Loch-Paar folglich innerhalb eines Moleküls lokalisiert ist. Eine solche Anregung wird als Frenkel-Exziton bezeichnet. Die Diffusionslängen dieser Exzitonen betragen in etwa zwischen 5 und 10 nm für die in dieser Arbeit verwendeten organischen Materialsysteme [35–39].

Des Weiteren wird in der vorliegenden Arbeit noch von einer dritten Art des Exzitons gesprochen - einem CT-Exziton (vom Engl. *charge-transfer*). Dieses bezeichnet ein Coulomb-gebundenes Elektron-Loch-Paar nach dem Ladungstransfer des angeregten Elektrons von einem Donator- auf ein Akzeptormolekül. Die Energie eines CT-Exzitons E_{CT} wird durch die Materialeigenschaften des Halbleiters bestimmt und kann durch folgende Relation angenähert werden [40]:

$$E_{CT} = (IE_A - P_A) - (EA_D - P_D) - E_{Coulomb} \quad (2.3)$$

IE_A bezeichnet die Ionisierungsenergie des Akzeptors und EA_D die Elektronenaffinität des Donators. Da sich beide Größen auf isolierte Moleküle in der Gasphase beziehen, sind diese um einen Term P_A bzw. P_D korrigiert, um der jeweiligen energetischen Stabilisierung durch die Polarisation der umgebenden Moleküle in der festen Materialphase Rechnung zu tragen. $E_{Coulomb}$ steht für die Coulomb-Energie zwischen Elektron und Loch. Mit abnehmender Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungsträgern nimmt die Energie des CT-Exzitons folglich zu und führt zu einer Blauverschiebung in der Emission der strahlenden Rekombination des CT-Exzitons.

Die tatsächliche Bindungsenergie für die in dieser Arbeit behandelten CT-Exzitonen an der Grenzfläche zwischen einer Donator- und Akzeptorphase ist Gegenstand aktueller Forschung und hängt nicht allein vom Coulomb-Abstand zwischen den das CT-Exziton formierenden Ladungsträgern ab, sondern auch sich ausbildende Grenzflächendipole und Delokalisationseffekte scheinen die Bindungsenergie des CT-Exzitons herabzusetzen [26, 41–44].

Eine schematische Darstellung, die die unterschiedlichen Coulomb-Radien der Exzitonen miteinander vergleicht, ist in Abbildung 2.6 gegeben.

Für den Fall, dass die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen über die energetische Variation der molekularen Energieniveaus dominiert, kann sich das als Wellenpaket zu beschreibende Exziton in einer kohärenten Weise durch die Materie bewegen [8]. Im Fall der energetisch stark ungeordneten organischen Halbleiter ist jedoch ein inkohärenter Energietransfer wesentlich wahrscheinlicher. Hier werden zwei unterschiedliche Prozesse der Energieübertragung unterschieden: Wird die Kopplung zwischen den Molekülen ausschließlich durch Dipolwechselwirkungen

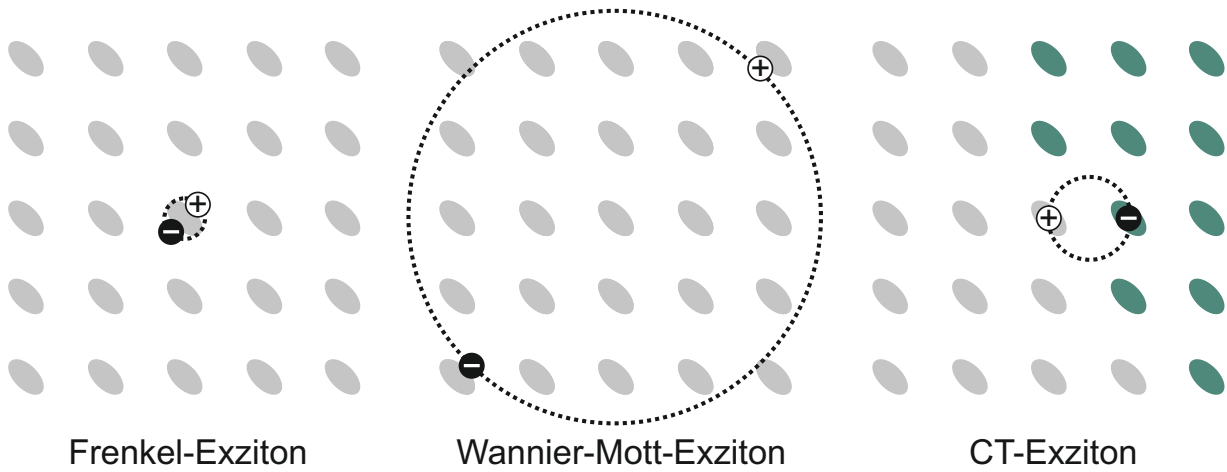


Abbildung 2.6: Veranschaulichung der Separationsradien verschiedener Exzitonentypen

beschrieben, so wird dieser Prozess als Förster-Resonanzenergietransfer bezeichnet [45], wird die Kopplung durch die Austauschwechselwirkung verursacht, so wird der Prozess als Dexter-Energietransfer bezeichnet [46].

Die Übergangsrates $k_{Förster}$ des Förster-Resonanzenergietransfers zwischen einem Donator- und einem Akzeptormolekül ist proportional zur inversen sechsten Potenz ihres Abstandes r_{DA} zueinander, und kann mit folgender Relation ausgedrückt werden:

$$k_{Förster} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r_{DA}} \right)^6 \quad (2.4)$$

τ_D ist dabei die Lebensdauer der Fluoreszenz des Donatormoleküls in Abwesenheit eines Akzeptors und R_0 bezeichnet den Förster-Radius, welcher sich aus dem relativen Orientierungsfaktor κ der beiden wechselwirkenden Dipole, der Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ_D des Donators und dem aus dem normierten Fluoreszenzspektrum des Donators $I_D(\lambda)$ und dem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_A(\lambda)$ des Akzeptors gebildeten spektralen Überlapp-Integral zusammensetzt:

$$R_0 = 8,77 \cdot 10^{-5} \kappa^2 \Phi_D \int I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.5)$$

Befinden sich Donator und Akzeptor in der Distanz des Förster-Radius zueinander, so ist der Energietransfer gleich wahrscheinlich zur strahlenden Rekombination der Anregung [8].

Beim Dexter-Energietransfer ist die Übergangsrates k_{Dexter} exponentiell abhängig von der Donator-Akzeptor-Entfernung r_{DA} :

$$k_{Dexter} \propto e^{-\frac{2r_{DA}}{L}} \int I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.6)$$

Die Konstante L bildet sich aus den van-der-Waals-Radien der Donator- und Akzeptormoleküle und ist ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Atomorbital-Wellenfunktionen.

Für den Dexter-Energietransfer ist folglich der Überlapp der Donator- und Akzeptorwellenfunktionen erforderlich, sodass der Energietransfer nur auf Längenskalen von $\lesssim 1$ nm effizient ist, wohingegen der Förster-Energietransfer über Distanzen von mehreren Nanometern erfolgen kann [8, 47].

Ein weiterer Unterschied der beiden Energietransfers besteht in der Spinerhaltung: Beim Förster-Resonanzenergietransfer muss der Spin des Donators und des Akzeptors unabhängig voneinander einzeln erhalten bleiben, wohingegen beim Dexter-Mechanismus nur der Gesamtspin eine Erhaltungsgröße darstellt. Infolge dessen ist der Transport von Triplettexzitonen nur mit dem Dexter- nicht aber mit dem Förster-Mechanismus möglich.

Aufgrund der energetischen Variation der einzelnen molekularen Energieniveaus (siehe Abschnitt 2.1) wird die Migration von Exzitonen und Ladungen innerhalb eines organischen Halbleiters durch einen *hopping*-Transport in der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte beschrieben. Die Übergangsrate der exzitonischen Anregung hängt dabei neben der Kopplungsstärke auch von der energetischen Differenz zwischen den beiden am Übergang beteiligten Energieniveaus ab. Findet ein Übergang zu einem höher liegenden Energiezustand statt, so ist eine thermische Aktivierungsenergie hierfür notwendig - die Anregungsdiffusion ist daher in hohem Maße temperaturabhängig. Dieses Konzept des *hopping*-Transportes innerhalb der Gaußschen Verteilung der Zustandsdichte ist genau dann für die Exzitonmigration anwendbar, wenn erstens für den energetischen Unordnungsparameter $\sigma < 3k_B T$ gilt, sodass der Transport unter Quasigleichgewichtsbedingungen erfolgt, und zweitens, wenn die Unordnungseffekte über solche der geometrischen Reorganisation dominieren [8].

2.3 Organische Fotodioden

2.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Fotodioden wandeln Licht in elektrischen Strom um. Die Umwandlung erfolgt dabei über den inneren Fotoeffekt des Halbleitermaterials.

Aufgrund der infolge der Lichtabsorption in organischen Halbleitern zunächst entstehenden stark gebundenen Exzitonen ist der Aufbau und die Funktionsweise organischer Fotodioden anders als bei ihren anorganischen Pendanten, die sich in der Regel eines p-n-Überganges zur Trennung der freien Elektron-Loch-Paare bedienen.

Die Trennung der Exzitonen in einer organischen Fotodiode erfolgt hingegen über die Verwendung zweier Materialien mit unterschiedlicher Elektronenaffinität. Die vornehmlich durch Lichtabsorption in der Materialphase der Donatormoleküle gebildeten Exzitonen diffundieren an die Grenzfläche zur Akzeptorphase und dissoziieren an dieser aufgrund der größeren Elektronenaffinität des Akzeptors, welche zu einem Ladungsträgertransfer des Elektrons vom Donator- auf das Akzeptormolekül führt.

Neben der Auswahl zweier Materialien mit geeigneten Energieniveaus zur effizienten Trennung des Elektron-Loch-Paares ist auch der Aufbau der fotoaktiven Schicht von zentraler Bedeutung, da die Diffusionslänge der Exzitonen in der Größenordnung von nur wenigen Nanometern liegt [36–39]. Der heutige Standard im Aufbau fotoaktiver Schichten, der sowohl eine ausgeprägte

Grenzfläche zwischen der Donator- und Akzeptorphase als auch ausreichend kurze Diffusionswege für die Exzitonen in der Donatordomäne zur Grenzfläche garantiert, ist die sog. *bulk heterojunction* [10]: Die Donator- und Akzeptorphase bilden in dieser Architektur ein fein durchmisches Netzwerk aus Materialdomänen auf der Nanometerskala aus, die idealerweise alle mit den jeweiligen Elektroden für den erfolgreichen Ladungsträgertransport und die anschließende -extraktion verbunden sind. Die fotoaktive Schicht wird schließlich von zwei Elektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit für die selektive Ladungsträgerextraktion umfasst.

Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Aufbau einer *bulk heterojunction* und setzt die wesentlichen Prozesse zur Umwandlung von Licht in elektrischen Strom mittels einer organischen Fotodiode in einen räumlichen Zusammenhang.

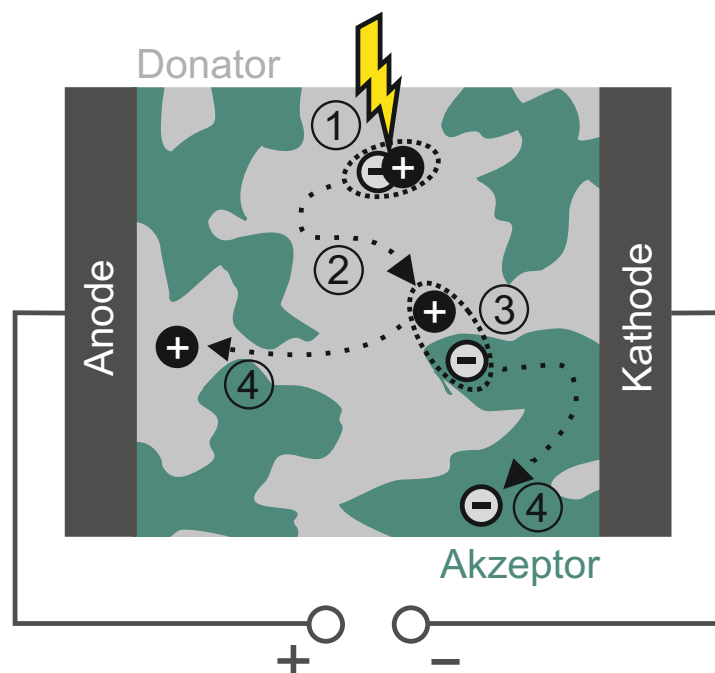


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer *bulk heterojunction*-Solarzelle mit den für die Umwandlung des Sonnenlichtes in elektrischen Strom elementaren Prozessen: 1 - Lichtabsorption und Bildung eines Exzitons, 2 - Exzitondiffusion an die Donator-Akzeptor-Grenzfläche, 3 - Bildung und Dissoziation eines CT-Exzitons, 4 - Ladungsträgertransport und -extraktion.

Bei dieser Art des Aufbaus muss zwischen einerseits einer möglichst feinen Durchmischung der Donator- und Akzeptorphase für die effiziente Exzitondissoziation und andererseits möglichst großer Donator- und Akzeptordomänen für einen effizienten Ladungsträgertransport abgewogen werden. Gleichzeitig ist die Ausbildung der richtigen Morphologie alles andere als trivial. Zwar lässt sich die grundsätzliche Struktur einer *bulk heterojunction* durch die Rotationsbeschichtung aus einer Donator-Akzeptor-Lösung relativ unkompliziert herstellen, allerdings sind für die Kontrolle einer definierten Morphologie zahlreiche Prozessparameter des Beschichtungsvorganges, des Lösungsmittelsansatzes und der Nachbehandlung des Films zu beachten.

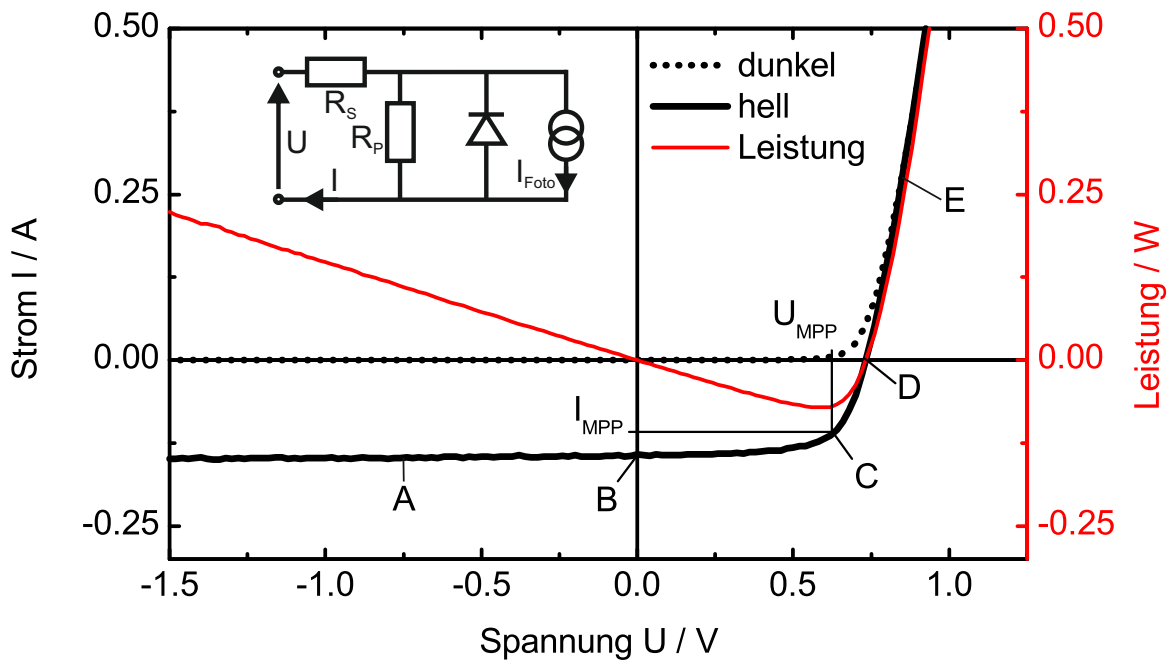


Abbildung 2.8: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Fotodiode unter Beleuchtung und im Dunkeln. Zusätzlich ist die Leistungskurve eingezeichnet. Die einzelnen Betriebspunkte bezeichnen die Sperrrichtung (A), den Kurzschluss (B), den Punkt maximaler Leistungsentnahme (MPP) (C), den Leerlauf (D) und die Durchlassrichtung (E). Das eingefügte Ersatzschaltbild beschreibt den Fall des photovoltaischen Betriebes.

Organische und anorganische Fotodioden unterscheiden sich zwar hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer mikroskopischen Funktionsweise, aber das Verhalten ihrer Strom-Spannungs-Kennlinien ist sehr ähnlich. Abbildung 2.8 zeigt die Hell- und Dunkelkennlinien einer organischen Fotodiode sowie die dazugehörige Leistungskurve. Das elektrische Verhalten einer realen Fotodiode kann mit dem erweiterten Ersatzschaltbild des Eindiolenmodells beschrieben werden, welches ebenfalls in Abbildung 2.8 eingefügt ist. Bestandteile dieses Eindiolenmodells sind neben der idealen Diode und einer dazu parallelgeschalteten idealen Stromquelle, die die Generation des Fotostroms I_{Foto} beschreibt, ein Serienwiderstand R_S , der den Spannungsverlusten an den Transportwiderständen Rechnung trägt, und ein parallel zur Diode geschalteter Shunt-Widerstand R_P , welcher Leckströme und punktuellen Kurzschlüssen geschuldet ist. Der Gesamtstrom I lässt sich somit in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U durch eine erweiterte Shockley-Gleichung wie folgt beschreiben [48]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{e(U - R_S I)}{m_D k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{U - R_S I}{R_P} - I_{Foto} \quad (2.7)$$

I_0 bezeichnet den Sättigungssperrstrom, I_{Foto} den Fotostrom, um welchen die Hell- von der Dunkelkennlinie entlang der Stromachse verschoben ist, e die Elementarladung, m_D den Idealfaktor der Diode und k_B die Boltzmannkonstante.

Werden an das Halbleiterbauteil negative Spannungen angelegt, so sperrt die Fotodiode und der

Strom ist bei kleinen angelegten Spannungen annähernd spannungsunabhängig. Ist die Fotodiode kurzgeschlossen, fließt der Kurzschlussstrom I_{SC} , welcher in etwa dem Fotostrom entspricht. Für Spannungen in Vorwärtsrichtung, die zugleich kleiner als die Leerlaufspannung U_{OC} sind ($0 < U < U_{OC}$), ist der Fotodiode elektrische Leistung zu entnehmen - innerhalb dieses Bereiches befindet sich das Bauteil im photovoltaischen Betrieb. Der Arbeitspunkt, an dem die maximale elektrische Leistung entnommen werden kann, wird als MPP (vom Engl. *maximum power point*) bezeichnet. Bei einer angelegten Spannung, die der Leerlaufspannung U_{OC} entspricht, erliegt der Stromfluss innerhalb der Fotodiode vollständig. Sind die angelegten Spannungen größer als die Leerlaufspannung, so ändert der stark ansteigende Strom seine Flussrichtung und es wird elektrische Leistung in das Bauteil eingespeist. Dieser Bereich wird auch als Durchlassrichtung bezeichnet.

Abbildung 2.9 skizziert die Verläufe der relevanten Energieniveaus innerhalb der organischen Fotodiode für die beschriebenen unterschiedlichen Betriebszustände.

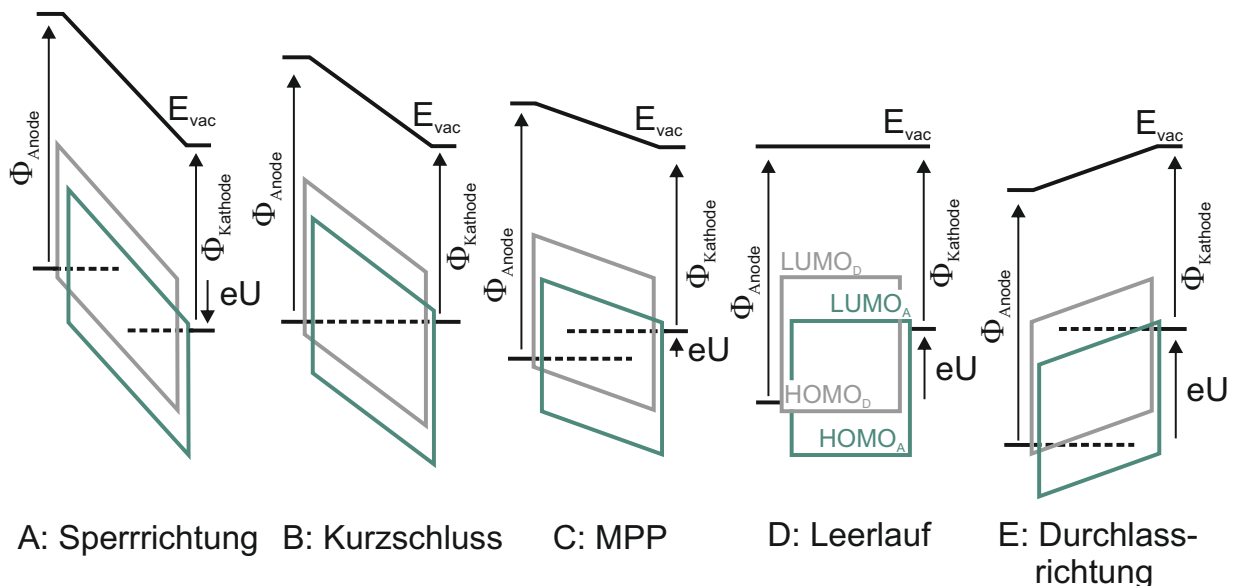


Abbildung 2.9: Verlauf der Energieniveaus für unterschiedliche Betriebszustände einer organischen Fotodiode.

2.3.2 Die Fotodiode im photovoltaischen Betrieb: Eine Solarzelle

Zur Detektion von Lichtsignalen wird die Fotodiode in der Regel mit kleinen Bias-Spannungen in Sperrrichtung betrieben, da dieser Betriebsmodus ein hohes Maß an Linearität zwischen einfallender Lichtintensität und elektrischem Strom garantiert.

Wird die Fotodiode hingegen in Durchlassrichtung mit angelegten Spannungen kleiner als die Leerlaufspannung betrieben, kann dem Bauteil elektrische Leistung entnommen werden. Fotodioden, die für diesen Betriebsmodus optimiert wurden, werden als Solarzellen bezeichnet.

Eine entscheidende Kenngröße für die Solarzelle ist der Wirkungsgrad, welcher das Verhältnis von maximal zu entnehmender elektrischer Leistung P_{MPP} zur eingestrahelten Strahlungsleistung P_{ein} ausdrückt:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{ein}} \quad (2.8)$$

Der Füllfaktor FF stellt ein Maß für das Rekombinationsverhalten innerhalb der Solarzelle dar und ist folgendermaßen definiert:

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (2.9)$$

Somit kann der Wirkungsgrad zusammen mit den aus den Strom-Spannungs-Kennlinien leicht zu entnehmenden Größen des Kurzschlusstroms und der Leerlaufspannung wie folgt ausgedrückt werden:

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{ein}} \quad (2.10)$$

Für organische Solarzellen ist zum heutigen Stand eine Rekordeffizienz von 11,5 % berichtet worden [11]. Die aktuell zu erzielenden Wirkungsgrade liegen damit noch weit unter den theoretischen Maximalwerten für die fotovoltaische Energieumwandlung; eine Adaption der Shockley-Queisser-Betrachtung an den speziellen Fall von Polymer-Fulleren-*bulk heterojunctions* berechnet eine obere Grenze des Wirkungsgrades von ca. 21% [49–51].

Wichtige Faktoren, die die Generation der elektrischen Leistung minimieren, sind die unvollständige Absorption des einfallenden Lichtes durch den Absorber, die eingeschränkte Exzitondissoziation an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche, die Rekombination von freien Ladungsträgern während des Ladungsträgertransportes, vor allem die nicht-strahlende Rekombination an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche, und eine unvollständige Ladungsträgerextraktion an den Elektroden [51].

2.3.3 Donator- und Akzeptormaterialien

Mit den intensiven Forschungsaktivitäten innerhalb der organischen Fotovoltaik der letzten Jahre, welche insbesondere auch die Synthese adäquater Moleküle einschließt, sind eine Vielzahl neuer Materialien für die Anwendung in Fotodioden und Solarzellen entstanden.

Im Bereich flüssigprozessierter Bauteile werden in erster Linie π -konjugierte Polymere als Donatormaterialien verwendet, aber auch Oligomere, die eine geringere Dispersität aufweisen und damit eine höhere Reproduzierbarkeit in der Bauteilleistung versprechen, sind erfolgreich an dieser Stelle eingesetzt worden [52, 53].

Grundsätzliche Voraussetzungen für die erfolgreiche Verwendung eines Polymers als Donatormolekül sind sowohl eine optische Bandlücke, die eine hohe Absorption des Sonnenspektrums ermöglicht, als auch auf das Akzeptormolekül abgestimmte Energieniveaus, die eine effiziente Ladungsträgertrennung realisieren lassen. Im Falle des Letzteren hat sich empirisch gezeigt, dass ein um 300 meV über dem LUMO des Akzeptors liegendes Donator-LUMO bereits zu einer effizienten Ladungsträgertrennung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche führt [34].

Neben den elektronischen Eigenschaften des Polymers, welche sich entsprechend des atomaren Aufbaus der Polymerhauptkette einstellen, sind zudem die Seitengruppen des Polymers für dessen Prozessierbarkeit von entscheidender Bedeutung, da diese erst die Löslichkeit des Moleküls ermöglichen. Allerdings ist zu beachten, dass die Seitengruppen ebenfalls die sich im Film ausprägende molekulare Struktur und damit auch die Ladungsträgertrennung innerhalb der *bulk heterojunction* beeinflussen können.

Letztendlich haben vielfältige, weitere Eigenschaften des Polymers Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit des Halbleiterbauteils (z. B. das Ausmaß der Delokalisation der Lochwellenfunktion, die Lochmobilität oder die Mischbarkeit mit dem Akzeptormolekül, u.a.m.), sodass sich nicht allein von der chemischen Struktur des Polymers auf die Leistung der Solarzelle schließen lässt. Das tatsächliche Potenzial eines Donatormoleküls erschließt sich somit immer erst in der tatsächlichen Anwendung und nach zahlreichen Versuchen in der Prozessoptimierung der Bauteilherstellung. Die ersten organischen Solarzellen verwendeten als Donatormoleküle Derivate des leitfähigen Polymers Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV), welches auch schon zur Entdeckung der Elektrolumineszenz in organischen Halbleitern beigetragen hat [5, 9, 10]. Aufgrund der Defektanfälligkeit der Vinylbindung und der geringen Lochbeweglichkeiten steigen die Wirkungsgrade der PPV-basierten Solarzellen jedoch nicht wesentlich über die 1%-Grenze [8, 54].

Erst mit dem Polythiophen Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und die sich nach einer thermischen Behandlung für das *regioregular*-P3HT einstellende kristalline Polymerstruktur ist eine Modellverbindung der organischen Fotovoltaik entstanden, die einen Solarzellenwirkungsgrad von bis zu 5% erzielt und intensiv studiert wurde [55–57]. Die relativ hohe optische Bandlücke des P3HT von 1,9 eV führt allerdings dazu, dass ein erheblicher Anteil des Sonnenspektrums vom Polymer nicht absorbiert werden kann und für die Generation des Fotostroms verloren geht [58]. Um eine bessere Anpassung der Polymerabsorption an das Emissionsspektrum der Sonne zu erzielen, sind Forschungsanstrengungen zur Entwicklung von sog. *low bandgap*-Polymeren unternommen worden. Diese Polymere mit geringerer optischer Bandlücke sind in der Regel Copolymere mit einer Donator-Akzeptor-Struktur [54]. Ein prominentes Beispiel dieser *low bandgap*-Polymere ist das Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7), welches aus alternierenden elektronenanziehenden Thienothiophen (TT)- und elektronengebenden Benzodithiophen (BDT)-Bausteinen aufgebaut ist und eine optische Bandlücke von 1,6 eV aufweist [59, 60]. PTB7-basierte Solarzellen erreichten bis dato einen Wirkungsgrad von über 9% [61].

Als Donatoren für die Fotodioden und Solarzellen dieser Arbeit sind die Polymere P3HT und PTB7 verwendet worden, deren chemische Strukturformeln sind in Abbildung 2.10 gezeigt.

Bei den Akzeptormolekülen liegt eine verglichen mit den zur Verfügung stehenden Donatormolekülen deutlich geringere Vielfalt vor; fast ausschließlich werden Derivate des C₆₀- oder C₇₀-Fullerens eingesetzt. Das Buckminster-Fulleren diente dabei schon zu Beginn der Entwicklung der organischen Fotovoltaik als Akzeptormolekül für die ersten beobachteten Ladungsträgertransfers innerhalb der mit halbleitenden Polymeren gebildeten Heterostrukturen [9, 10]. Bei den aktuell verwendeten Fullerenderivaten handelt es sich in erster Linie um [6,6]-Phenyl-C₆₁-Buttersäuremethylester (PC₆₁BM) und [6,6]-Phenyl-C₇₁-Buttersäuremethylester (PC₇₁BM), welche im Vergleich zum reinen Fullerenmolekül zur besseren Löslichkeit um eine funktionale Gruppe erweitert sind [62]. Abbildung 2.10 zeigt die chemischen Strukturformeln der beiden Fullerenderivate, die ebenfalls Bestandteil der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Material-

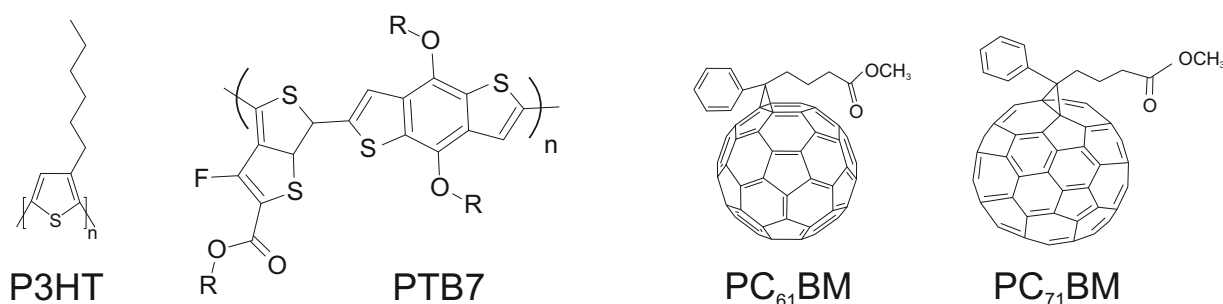


Abbildung 2.10: Chemische Strukturformeln der in dieser Arbeit für die fotoaktive Schicht verwendeten Polymere und Fullerenderivate.

systeme sind.

Die Vorteile dieser Fullerenderivate, die diese Moleküle zu ausgezeichneten Elektronenakzeptoren machen, sind die ausgeprägte Elektronenaffinität, die guten Elektronenbeweglichkeiten, aber auch die sich im Heterostrukturfilm ausbildende nanoskalige Domänenstruktur [63]. Als entscheidende Besonderheiten des Fulleren werden in der Literatur wiederholt die Ausbildung kristalliner Fullerenagglomerate [64, 65], aber auch das durch die tief liegenden Anregungszustände des Fullerenanions quasi-entartete LUMO [63] genannt, um den effizienten Elektronentransfer auf die Fullerenphase in den Heterostrukturen zu erklären.

Ein eindeutiger Nachteil der Fullerenderivate für die photovoltaische Anwendung ist die große optische Bandlücke der Moleküle, wodurch die Fullerenphase kaum zur Lichtabsorption in der Solarzelle beitragen kann [63]. Um diese Lücke zu schließen, sind in den letzten Jahren neuartige Moleküle synthetisiert worden mit denen fullerenfreie organische Solarzellen mit Wirkungsgraden von über 11% realisiert werden konnten [66–69].

Die Suche nach geeigneten Materialien für die Anwendung in organischen Fotodioden ist gegenwärtig weder bei den Donatoren noch bei den Akzeptoren beendet.

2.4 Ladungsträgertrennung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche

Bildung von *charge-transfer*-Zuständen

Ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit sind optisch angeregte CT-Zustände an organischen Donator-Akzeptor-Grenzflächen und deren Dissoziierbarkeit. Eine im wissenschaftlichen Diskurs gemeinhin akzeptierte Erkenntnis ist die nach Lichtabsorption in den organischen Heterostrukturen und infolge des Elektronentransfers von der Donator- auf die Akzeptorphase zunächst stattfindende Bildung von CT-Zuständen [22–24]. Die diese Grenzflächenzustände einnehmenden CT-Exzitonen (siehe auch Kapitel 2.2.2) bleiben weiterhin an den Grundzustand des Donatormoleküls gekoppelt und können sowohl durch strahlende als auch nicht-strahlende Rekombination in diesen zurückkehren [26]. Aus diesem Grund - dass CT-Zustände nicht nur als Präkursoren für freie Ladungsträger dienen sondern auch Rekombinationszentren darstellen können - haben

diese sich durch den Ladungsträgertransfer bildenden elektronischen Grenzflächenzustände einen erheblichen Einfluss auf den generierten Fotostrom innerhalb einer Fotodiode. Zudem zeigen experimentelle Studien, dass die CT-Energie ebenfalls die für den Wirkungsgrad einer Solarzelle essentielle Kenngröße der Leerlaufspannung über folgende empirische Relation festlegt: $eU_{OC} \approx E_{CT} - 0,5 \text{ eV}$ [19–21, 70]. Insgesamt sind die CT-Zustände somit von entscheidender Relevanz für die Bildung freier Elektron-Loch-Paare in organischen Heterostrukturen und insbesondere für die Leistungsfähigkeit einer organischen Solarzelle.

Der Elektronentransfer zwischen einem sich in Lösung befindenden Donator- und Akzeptormolekül ist erstmals durch Marcus beschrieben worden [71, 72] und insbesondere in seiner semiklassischen Form bereits vielfach im Kontext kondensierter Donator-Akzeptor-Systeme angewandt worden [73–75].

In der Marcus-Theorie wird der Elektronentransfer von einem Reaktanten auf das Produkt als ein energetisch zu aktivierender Prozess betrachtet. Abbildung 2.11 zeigt den parabolischen Schnitt durch die Oberflächen der potentiellen Energien des angeregten Donator/Akzeptor-Systems (D^*/A) und des Donator/Akzeptor-Systems nach dem Elektronentransfer (D^+/A^-) entlang der Konfigurationskoordinate Q ; für den Elektronentransfer ist die Aktivierungsenergie E_A notwendig, welche sich aus der Reorganisationsenergie λ und dem Unterschied ΔG^0 zwischen der Grundzustandsenergie des Reaktanten und des Produktes berechnet:

$$E_A = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \quad (2.11)$$

Mithilfe Fermis Goldener Regel lässt sich hieraus die Rate des Elektronentransfers ermitteln [8]:

$$k_{ET} = \frac{V^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Wobei V die elektronische Kopplung zwischen dem anfänglichen Zustand D^*/A und dem Endzustand D^+/A^- beschreibt.

Im Hinblick auf die Beschreibung des Ladungsträgertransfers innerhalb molekularer Feststoffe bringt diese Betrachtung unter anderem die Einschränkung mit sich, dass das quantenmechanische Tunneln des Elektrons vom Donator- auf das Akzeptormolekül nicht beschrieben werden kann, dieses jedoch gerade für energetisch ungeordnete Systeme von Bedeutung wird [8, 75].

Des Weiteren ist die in Gleichung 2.12 gegebene Beschreibung des Elektronentransfers nur gültig für hinreichend kleine Phononenenergien im Vergleich zur thermischen Energie des Systems [8]. Eine sinnvolle Erweiterung in der Beschreibung des Elektronentransfers besteht daher in der quantenmechanischen Betrachtung der Vibrationsmoden des Donators und Akzeptors, welche zu der sogenannten Marcus-Levich-Jortner-Gleichung führt [8, 76]:

$$k_{ET} = \frac{V^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^n}{n!} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^0 + n\hbar\omega)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.13)$$

S steht hierbei für den Huang-Rhys-Parameter, n für die Vibrationsquantenzahl und ω für die Kreisfrequenz der Vibrationsmode.

Zu beachten ist weiterhin, dass auch dieser Ausdruck nicht für sehr kleine Temperaturen gilt, bei denen die thermische Energie in der Größenordnung der weiterhin klassisch behandelten Phononenmoden der Umgebung liegt.

Ein Teil des Ladungsträgertransfers erfolgt in organischen Donator-Akzeptor-Heterostrukturen typischerweise unabhängig von Diffusionsprozessen der Exzitonen auf einer Zeitskala von unter 100 fs [77, 78]. Die sich infolge dessen und ebenfalls nach der Exzitonendiffusion an die Donator-Akzeptor-Grenzfläche bildenden CT-Exzitonen weisen typischerweise einen Separationsabstand von 1 nm zwischen Elektron und Loch auf [23, 26]. Daraus resultiert zusammen mit der geringen Permittivität der Materialien eine elektrostatische Coulomb-Anziehung innerhalb des Ladungsträgerpaares von mehr als 400 meV, was um ein Vielfaches über der thermischen Energie von 25 meV bei Raumtemperatur liegt. Dass sich jedoch trotzdem aus einigen Materialsystemen organische Solarzellen mit einer internen Quanteneffizienz von annähernd 100 % herstellen lassen [79, 80], zeigt, dass die Erklärung der Dissoziationsmechanismen der CT-Exzitonen eines tiefer gehenden Verständnisses der energetischen Landschaft an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche, aber auch der Anregungsdynamiken der CT-Exzitonen bedarf.

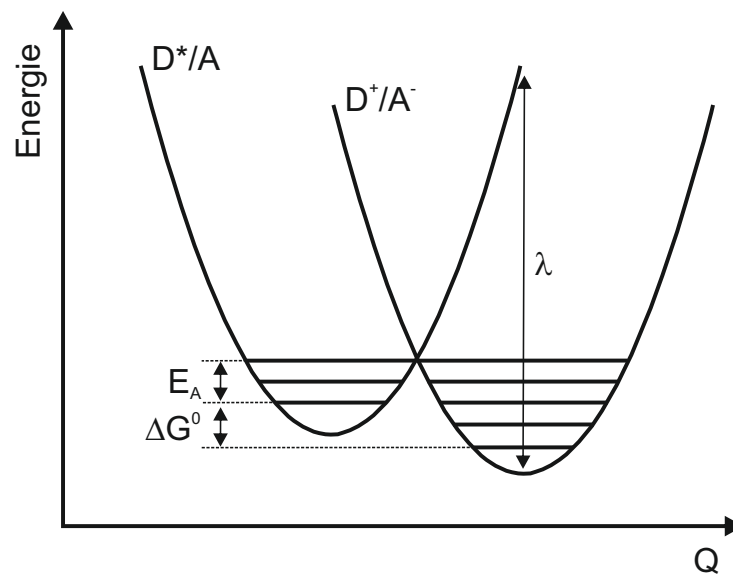


Abbildung 2.11: Illustration des Elektronentransfers nach Marcus mit der zusätzlichen Erweiterung um diskrete Vibrationsmoden.

Dissoziation von *charge-transfer*-Zuständen

Das erste Modell einer quantitativen Beschreibung der Dissoziation eines Elektron-Loch-Paares geht auf Onsager zurück, welcher dem Ladungsträgerpaar nach dessen Anregung und anschließender Thermalisierung einen anfänglichen Separationsabstand zuschreibt [81, 82]. Ist dieser Abstand größer als der Coulomb-Einfangradius r_C , so dissoziiert das Elektron-Loch-Paar in freie Ladungsträger. Aus der Gleichsetzung der Coulomb- mit der thermischen Energie ist der Coulomb-Einfangradius wie folgt definiert:

$$r_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (2.14)$$

Anderenfalls vollzieht das Elektron im Coulomb-Potential des als unbeweglich angenommenen Lochs Brownsche Bewegungen, die entweder zur Dissoziation oder Rekombination führen. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit hängt in diesem Modell von der Stärke eines externen elektrischen Feldes F , dem anfänglichen Separationsabstand r und der Temperatur T ab.

Durch Braun erfolgte eine spätere Weiterentwicklung dieses Modells, welche die endliche Lebensdauer des Elektron-Loch-Paares einführte, innerhalb derer mehrere Dissoziationsversuche erfolgen können, und die erneute Bildung des CT-Zustandes nach bereits erfolgter Dissoziation mit einschloss [83]. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit des CT-Exzitons lässt sich dann wie folgt bestimmen:

$$\eta(F, r, T) = \frac{k_{diss}(F, r, T)}{k_{rek} + k_{diss}(F, r, T)} \quad (2.15)$$

Die Rekombinationsrate k_{rek} kann, falls diese rein strahlender Natur ist, mittels der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie ermittelt werden und die Dissoziationsrate k_{diss} ist innerhalb des Modells durch folgenden Ausdruck gegeben [23]:

$$k_{diss}(F, r, T) = \frac{3\langle\mu\rangle e}{4\pi\epsilon_0\langle\epsilon_r\rangle r^3} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Coulomb}}{k_B T}\right) \cdot \left(1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots\right) \quad (2.16)$$

$\langle\mu\rangle$ bezeichnet dabei die mittlere Elektron- und Lochbeweglichkeit innerhalb des CT-Exzitons, und $\langle\epsilon_r\rangle$ die mittlere Permittivität der Umgebung, $E_{Coulomb}$ ist die Coulomb-Energie zwischen Elektron und Loch mit dem anfänglichen Separationsabstand r und der wie folgt festgelegten Größe b :

$$b = \frac{e^3 F}{8\pi\epsilon_0\langle\epsilon_r\rangle k_B^2 T^2} \quad (2.17)$$

Die Anwendbarkeit der Onsager-Braun-Theorie zur Beschreibung fotogenerierter Ladungsträger in Donator-Akzeptor-Heterostrukturen ist jedoch auch mit weiteren Ergänzungen des Modells sehr limitiert, denn zum einen ist keine befriedigende Einbeziehung der energetischen Unordnung möglich, zum anderen ist die Abschätzung vernünftiger Coulomb-Einfanggradienten und anfänglicher Separationsabstände an organischen Heterogrenzflächen schwierig [23].

In der Wissenschaftsgemeinde werden aktuell verschiedene Versuche zur Beschreibung der Ladungsträgertrennung in fotoangeregten Polymer-Fulleren-Heterostrukturen unternommen, ohne jedoch bereits ein vollständiges Bild der effizienten Fotogeneration freier Ladungsträger zeichnen zu können. Um ein Verständnis für die relevanten Prozesse der Ladungsträgertrennung zu entwickeln, müssen viele Facetten - von der Ausbildung elektrostatischer Energiezustände an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche bis hin zu Relaxationsdynamiken der Anregungszustände - genauer betrachtet werden. Im Folgenden sollen einige dieser Überlegungen, welche sowohl aus

experimentellen Beobachtungen als auch aus theoretischen Berechnungen angestoßen wurden, aufgezählt werden. Für die tiefer gehende Behandlung sei aber auf die jeweilig referenzierte Literatur verwiesen.

Die bislang unternommene Betrachtung der Donator-Akzeptor-Grenzfläche als ein effektives Medium mit fester Permittivität ist eine starke Vereinfachung. Vielmehr ist die Elektrostatik an der Grenzfläche des Ladungsträgertransfers von der mikroskopischen Struktur und Orientierung der Moleküle geprägt, welche einen erheblichen Einfluss auf die Separationsabstände und Bindungsenergien innerhalb der CT-Exzitonen haben können [25, 26].

Ein anderer und sehr vielversprechender Ansatz zur Erklärung der effizienten Dissoziation der CT-Exzitonen ist die Bildung von Grenzflächendipolen, die zu einer effektiven Coulomb-Abschirmung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche führen und somit die Coulomb-Barriere zur Ladungsträgertrennung deutlich herabsetzen [41, 43, 44, 84, 85].

Weniger weit diskutiert als die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Elektron-Loch-Paares ist der Einfluss der Entropie auf die Ladungsträgertrennung an der Grenzfläche. Hierbei wird jedoch davon ausgegangen, dass die Zunahme in der Entropie mit zunehmender Trennung der Ladungsträger einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des getrennten Ladungsträgerpaares leistet [23].

Ebenfalls zeigen Studien, dass die strukturelle und energetische Unordnung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche die Ladungsträgertrennung in einem starken Maße beeinflusst und begünstigen kann [86–90].

Ein Aspekt, der im Zusammenhang mit der Erzeugung fotoangeregter Ladungsträger verstärkt diskutiert wird, ist die Delokalisation des anfänglich angeregten Donator-Exzitons und/oder des CT-Exzitons, welche zu einer stärkeren räumlichen Separation zwischen Elektron und Loch, und daher zu einer besseren Kopplung an die Akzeptor- und Transportzustände führen soll [42, 85, 91–96]. Besondere Aufmerksamkeit wird schließlich der Frage nach der Begünstigung der Ladungsträgertrennung durch die Überschussenergie des Anregungsprozesses zuteil, und inwiefern eine effiziente Generation fotoangeregter Ladungsträger primär aus vibronisch und/oder elektronisch angeregten Zuständen oder aus dem thermisch relaxierten CT-Grundzustand stattfindet [24, 80, 93, 97–100]. Bemerkenswerte Publikationen hinsichtlich dieser Thematik sind einerseits die Arbeiten von Grancini et al., die mittels ultraschneller transientser Absorptionsspektroskopie zeigen, dass die Bildung von CT-Exzitonen und freien Ladungsträgerpaaren sich mit höheren Anregungszuständen des Donatorexzitons auf bis zu 22 fs verkürzt und die Ladungsträgertrennung vor der vibronischen Relaxation des CT-Zustandes erfolgt [98]. Andererseits zeigen Vandewal et al. durch die direkte Anregung von CT-Zuständen innerhalb der optischen Bandlücke des aktiven Materialsystems und empfindlichen Fotostrommessungen, dass die interne Quanteneffizienz sich nicht im Vergleich zur direkten Anregung des Donators ändert und die Ladungsträgertrennung daher in erster Linie aus dem relaxierten CT-Zustand erfolgen muss [80]. Ob die Ladungsträgertrennung präferiert aus „heißen“ oder „kalten“ CT-Zuständen erfolgt hat gewisse Implikationen für die Designüberlegungen der in organischen Solarzellen zu verwendenden aktiven Materialsysteme, allerdings schließen sich diese Prozesse auch nicht gegenseitig aus und können je nach Materialsystem unterschiedlich stark ausgeprägt vorliegen.

Schließlich lassen noch Kohärenzphänomene einen ultraschnellen Ladungsträgertransfer aus dem angeregten Donatorzustand direkt in die Akzeptorphase vermuten, welcher die Bildung eines CT-Exzitons umgeht [101–103].

Abbildung 2.12 fasst abschließend zur besseren Übersicht die relevanten elektronischen Übergänge und Zustandsenergien auf dem Weg zu fotogenerierten Ladungsträgern in organischen Donator-Akzeptor-Heterostrukturen in einem vereinfachten Jablonski-Diagramm zusammen: Wenn das optisch angeregte Singulett-Exziton S_1 des Donators nicht wieder in den Grundzustand relaxiert, generiert es entweder mit der Rate k_{CT} ein Singulett-CT-Exziton 1CT oder mit der Rate k_{S_1-CS} direkt einen Zustand freier Ladungsträger CS (vom Engl. *charge separation*). Das angeregte CT-Exziton ${}^1CT^*$ (hier ist sowohl die elektronische als auch die vibronische Anregung eingeschlossen) relaxiert entweder thermisch in seinen Grundzustand 1CT_1 mit der Rate k_{relax} oder dissoziiert mit der Rate k_{CS^*} . Die Dissoziation aus dem Grundzustand wird mit der Rate k_{CS} angegeben. Ebenfalls kann der Singulett-CT-Zustand in einen Triplett-CT-Zustand 3CT mit der Rate k_{ISC} übergehen (deren Energien sind fast identisch [104]), und von diesem in den Triplettzustand T_1 des Donators rekombinieren, welcher einen endgültigen Verlustkanal für die Generation des Fotostroms darstellt (die Population des Triplettzustandes ist ebenfalls über die Rekombination Spin-unkorrelierter freier Ladungsträger möglich [105], aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht in Abbildung 2.12 eingezeichnet). Schließlich wird die Rekombination k_{paar} eines CT-Zustandes in den Grundzustand als Paar-Rekombination und die Rekombination k_{bimol} freier Ladungsträger als bimolekulare Rekombination bezeichnet.

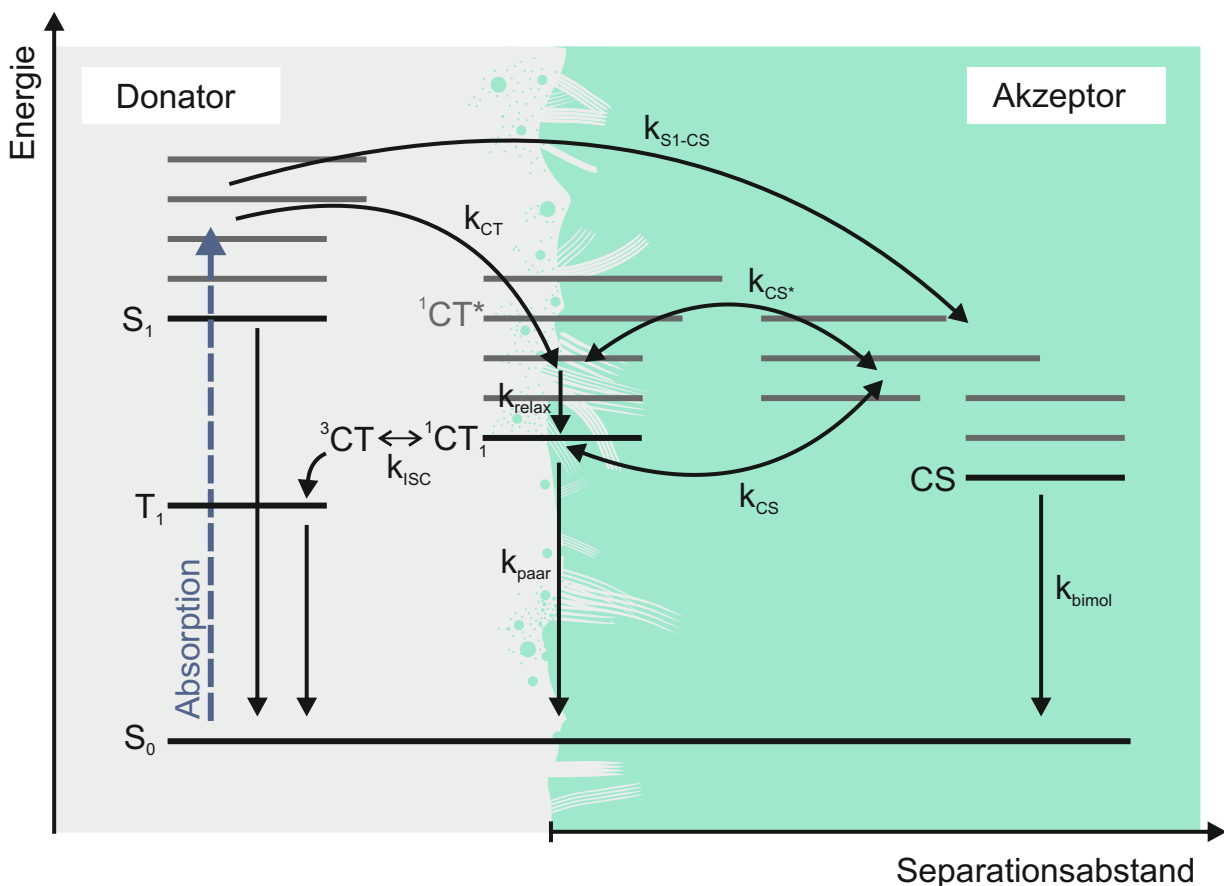


Abbildung 2.12: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm der relevanten Übergänge und Zustandsenergien auf dem Weg zu fotogenerierten Ladungsträgern in organischen Donator-Akzeptor-Heterostrukturen nach [23, 80].

2.5 Kontinuierliche optische Positionsmessungen

Die optische Positionsmessung meint die Bestimmung des Auftretsortes eines Lichtpunktes oder -pulses mittels eines fotosensitiven Positionssensors. Hierbei ist grundsätzlich zwischen zwei unterschiedlichen Prinzipien in der Sensorarchitektur zu unterscheiden: Einerseits gibt es die diskreten Sensoren, welche aus vielen individuellen Sensorelementen aufgebaut sind und somit eine diskretisierte Ortsinformation der Lichtanregung geben. Die bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind die CCD- (vom Engl. *charge-coupled device*) und CMOS- (vom Engl. *complementary metal-oxide-semiconductor*) Sensoren. Andererseits existieren analoge Positionssensoren mit einer einheitlichen und geschlossenen aktiven Fläche, welche eine kontinuierliche Ortsbestimmung des Lichtpunktes erlaubt. Der Vorteil dieser Bauteile liegt sowohl in einer Positionsbestimmung, deren Auflösung nicht durch die Geometrien einzelner Sensorelemente limitiert ist, als auch in den einfacheren elektronischen Ausleseschaltkreisen.

Die kontinuierliche Positionsbestimmung ist nicht auf organische Halbleiterbauelemente beschränkt - schon 1957 beschrieb Wallmark die Positionsbestimmung von Lichtpunkten mittels einer Germanium-Indium-Fotозelle auf Basis des lateralen fotoelektrischen Effektes [106], doch erfährt die Thematik mit der großflächigen und im Prinzip günstigen Herstellung organischer Halbleiterschichten neuen Auftrieb. Eine Methode, die bereits sowohl für ein- wie auch für zweidimensionale organische Positionssensoren wiederholt demonstriert wurde, beruht auf dem hohen elektrischen Leitungswiderstand einer der zwei Sensorelektroden, welche die aktive Schicht auf den dem Lichtsignal zu- und abgewandten Seiten vollständig und gleichmäßig umfassen [16, 107, 108]. Typischerweise besteht die dem Lichtsignal zugewandte Elektrode aus einem transparenten Material wie Indiumzinnoxid oder einem leitfähigen Polymerfilm, welches verglichen mit der metallischen Rückelektrode den wesentlich höheren Flächenwiderstand aufweist, und somit durch die Messung einer vom Ort der Lichtanregung abhängigen elektrischen Größe an den beiden gegenüberliegenden Rändern der Elektrode die Positionsbestimmung eines Lichtpunktes entlang der Messanordnung ermöglicht.

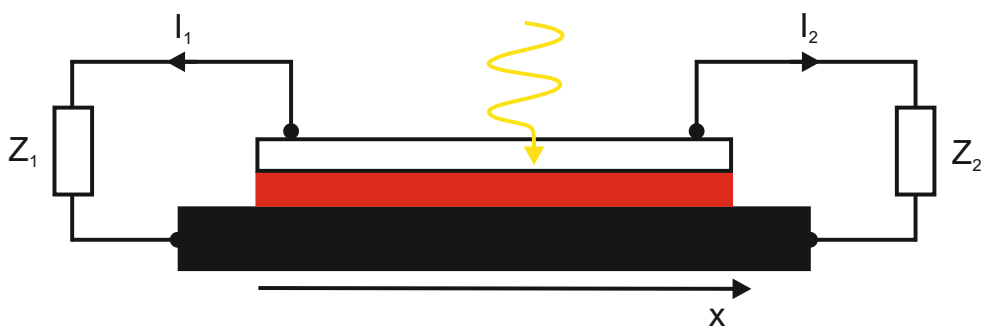


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Aufbaus eines eindimensionalen optischen Positionssensors. Aufgrund des signifikanten elektrischen Flächenwiderstandes einer der beiden Elektroden (offene und geschlossene schwarze Fläche) kann über die Ströme I_1 und I_2 der Auftretsort der Lichtanregung bestimmt werden. Die fotoaktive Schicht, in welcher die fotoelektrische Umwandlung stattfindet, ist rot dargestellt.

Abbildung 2.13 zeigt das vereinfachte Schema eines eindimensionalen Positionssensors. Über die folgende Relation kann schließlich aus den an den gegenüberliegenden Rändern entlang der x-Achse des Sensors gemessenen elektrischen Strömen I_1 und I_2 die Position x der Lichtanregung bestimmt werden [107]:

$$x = k \cdot \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.18)$$

Wobei der Skalierungsfaktor k , welcher u.a. auch die Bauteillänge beinhaltet, die Umrechnung in eine metrische Koordinatenachse ermöglicht.

Für weitergehende Überlegungen zur Signalnormalisierung und einer theoretischen Beschreibung eines solchen Sensorkonzeptes sei auf die Arbeit von Buchberger et al. verwiesen [109].

Dieses hier eingeführte Konzept eines kontinuierlichen optischen Positionssensors teilt gewisse Ähnlichkeiten in dem grundsätzlichen Aufbau des Fotodetektors mit dem im Kapitel 6 dieser Arbeit vorgestellten optischen Positionssensor, welcher jedoch für die Lichtpulslokalisierung auf das dynamische Stromsignal zurückgreift und somit im Vergleich zum bestehenden Konzept das notwendige Auslesesignal auf ein Einziges für die eindimensionale Positionsbestimmung verringern kann.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Dissertation zentralen experimentellen Methoden eingeführt und näher beschrieben. Die organischen Solarzellen und Fotodioden stellen die Basis aller nachfolgenden Untersuchungen dar, sowohl zum Ladungsträgertransfer an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche als auch zur Positionsbestimmung von Lichtpulsen, daher soll deren Aufbau und Herstellung in einem ersten Abschnitt erläutert werden. Die fotoaktiven Schichten der organischen Halbleiterbauelemente sind dabei ausnahmslos mit der Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) hergestellt worden, welches eines der Standardverfahren für die Flüssigprozessierung von organischen Bauelementen im Labormaßstab darstellt. Im zweiten Abschnitt wird die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie mittels einer Streak-Kamera erläutert. Die polarisationsabhängige Spektroskopie mit ihren Implikationen für den experimentellen Messaufbau nimmt dabei zusätzlichen Raum ein, der ebenfalls eine kurze Einführung in die Theorie der Polarisationsanisotropie einschließt. Der letzte Abschnitt behandelt schließlich den messtechnischen Aufbau zur Aufnahme transientser Fotoströme.

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Polymer:Fulleren-Solarzellen

Zur Untersuchung des Ladungsträgertransfers an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche sind zwei prototypische Materialsysteme für die fotoaktive Schicht gewählt worden, die beide als Referenz des zu erzielenden Wirkungsgrades in der organischen Fotovoltaik galten [57, 59, 110, 111]: Zum einen ist es das Homopolymer P3HT im Gemisch mit dem Fullerenderivat PC₆₁BM, zum anderen das Copolymer PTB7 mit dem Fullerenderivat PC₇₁BM.

Die Strukturformeln und die vollständig ausgeschriebenen Namen der Verbindungen sind in Kapitel 2.3.3 angegeben.

In beiden Fällen beginnt die Solarzellenherstellung auf einem 16 × 16 mm großen Glassubstrat mit einer strukturierten Schicht Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO), welche als transparente Frontelektrode für die Bauelemente dient. Nach einer anfänglichen Säuberung des Substrats, die die Ultraschallbadreinigung in Aceton und Isopropanol für jeweils 15 min und eine daran anschließende Behandlung mit Sauerstoff-Plasma bei 100 W für 2 min beinhaltet (Plasmareiniger: *Femto*, Diener Electronic), erfolgen die weiteren Herstellungsschritte in einer *glovebox* unter Stickstoffatmosphäre.

P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen

Der Aufbau der P3HT:PCBM-Solarzellen erfolgt in der sog. regulären Bauteilarchitektur, in welcher die ITO-Elektrode die Funktion der Anode und der metallische Rückkontakt die der Kathode einnimmt.

Direkt im Anschluss an die Plasmareinigung des Substrats wird eine in wässriger Dispersion vorliegende Poly(3,4-ethylendioxythiophen) Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS)-Formulierung (kommerziell erworben, *CleviosTM P VPAI 4083*, Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG) mit Reinstwasser in einem Volumenverhältnis von 1:1 verdünnt und mit der Rotationsbeschichtung zu einer ca. 20 nm dicken Schicht auf das Substrat aufgetragen. An die Beschichtung schließt sich ein zehnminütiger Ausheizschritt bei 130° C im Vakuumofen zur Dehydrierung der Schicht an. Die für die Rotationsbeschichtung gewählten Prozessparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der transparente PEDOT:PSS-Film besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eignet sich aufgrund seiner Austrittsarbeit (siehe Abbildung 3.2 (b)) als Lochleiter, der die Ladungsträger effizient zur ITO-Anode abführt.

Für die fotoaktive Schicht werden die in fester Form vorliegenden Materialien P3HT (kommerziell erworben von Rieke Metals) und PC₆₁BM (>99,5 %, kommerziell erworben von Solenne BV) entsprechend des in der Solarzelle gewünschten Donator-Akzeptor-Verhältnisses zu 40 mg/ml in 1,2-Dichlorbenzol (DCB, 99 %, wasserfrei, Sigma-Aldrich) gelöst. Um eine vollständige Lösung der Feststoffe zu erzielen werden die Lösungsansätze für mehrere Stunden auf einen Schüttler gestellt und zusätzlich für 10 min auf 50° C erwärmt.

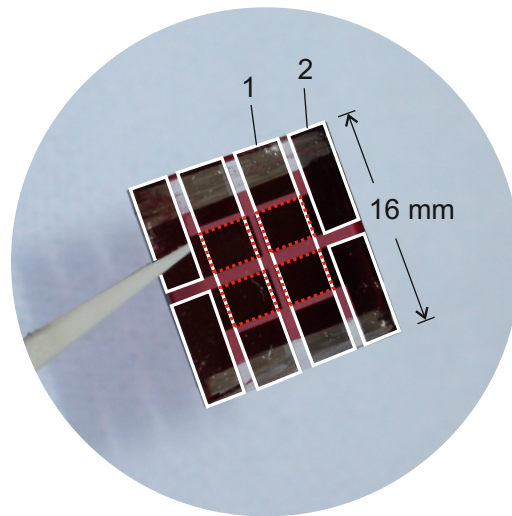


Abbildung 3.1: Ein nach vollständiger Prozessierung durch die Glasrückseite fotografiertes Substrat mit vier P3HT:PCBM-Solarzellen. Die opaken Bereiche entstehen durch die Al-Elektrode. Die Bereiche des strukturierten ITOs sind aufgrund ihrer Transparenz weiß umrandet. Die aktiven Bereiche entstehen mit einer Fläche von $0,105 \text{ cm}^2$ in der Überschneidung von Al- und ITO-Elektrode und sind rot umrandet. Kontakt 1 geht zur besseren Kontaktierung über eine Al-Schicht an die ITO-Elektrode, Kontakt 2 direkt an die Al-Elektrode der oberen Solarzelle.

Eine Besonderheit der P3HT-basierten Solarzellen liegt in der für die Solarzellenfunktion ausschlaggebenden Kristallinität der Polymerphase, welche sich entweder durch langsame Trocknungsbedingungen unter Lösungsmittelatmosphäre oder durch ein thermisches Ausheizen des Films einstellt [110, 112–114]. Im Fall der vorliegenden Solarzellen ist der P3HT:PCBM-Film unmittelbar nach einer sehr kurzen und langsamen Rotationsbeschichtung unter eine kleine, flache Petrischale zur Trocknung transferiert worden. Erst nach etwa einer Stunde sind die Filme vollständig getrocknet und weisen homogene Schichtdicken von ca. 230 nm für das Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1:0,9 auf. (In dieser Arbeit angegebene Schichtdicken sind mit einem *DektakXT* Profilometer der Firma Bruker AXS gemessen worden.) Die Prozessparameter der Rotationsbeschichtung sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Material	Drehzahl / U/min	Beschleunigung / U/(min s)	Dauer / s	Nachbehandlung
PEDOT:PSS	500 4000	100 500	3 55	10 min bei 130° C
P3HT:PC ₆₁ BM	1000	500	20	1 h Trocknung unter Lösungsmittelatm.

Tabelle 3.1: Prozessparameter der Rotationsbeschichtung für die Herstellung der P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen.

Vor dem thermischen Aufdampfen des Rückkontaktes werden die ITO-Kontakte von der Organik frei gekratzt und die Probe mit einer Schattenmaske bedeckt. In einem ersten Schritt wird eine 0,7 nm dünne Schicht Lithiumfluorid (LiF) aufgedampft, welche durch sich an der Grenzfläche zum Aluminium (Al) ausbildende Dipole die Austrittsarbeit der Metallelektrode verringert und dadurch die Ladungsträgerextraktion erheblich verbessert [115, 116]. Daran anschließend wird eine 200 nm dicke Aluminiumschicht mit einer Aufdampfrate von 0,3 nm/s abgeschieden. Das thermische Aufdampfen erfolgt in einem Hochvakuum von 10^{-6} mbar mit einer *Spectros* der Firma Kurt J. Lesker.

Die aktive Solarzellenfläche von $10,5 \text{ mm}^2$ ergibt sich schließlich durch die Überschneidung zwischen den ITO-Kontaktbahnen und der Al-Elektrode. Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die Elektrodengeometrie und zeigt ein fertig prozessiertes Substrat mit vier einzelnen Solarzellen. Zur Übersicht wird der Schichtstapel und ein Energieniveaudiagramm der P3HT:PCBM-Solarzelle in Abbildung 3.2 dargestellt.

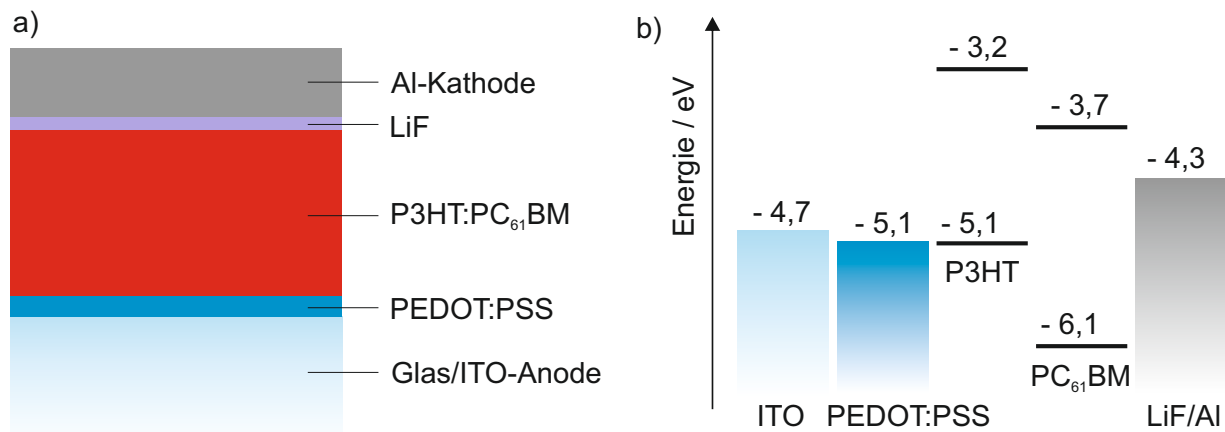


Abbildung 3.2: (a) Schichtaufbau und (b) Energieniveaus der P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle. Die Energieniveaus sind den Referenzen [117–119] entnommen.

PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen

Für PTB7:PCBM-Solarzellen werden die höchsten Wirkungsgrade für eine invertierte Bauteilarchitektur berichtet [61]. In diesem Fall sind die Funktionen der Elektroden im Vergleich zum regulären Aufbau vertauscht - das ITO dient als Kathode und die metallische Rückelektrode als Anode. Dem von He et al. vorgestellten Aufbau der Solarzelle wird in dieser Arbeit im Wesentlichen gefolgt [61].

Von dem Aufbau abweichend wird hingegen der intrinsisch n-dotierte Verbindungshalbleiter Zinkoxid (ZnO) als Elektronenleiter verwendet. Dieser wird mittels eines Sol-Gel-Prozesses als ZnO:Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Nanokompositfilm im Rotationsverfahren an Luft auf die gesäuberten Glas/ITO-Substrate aufgebracht. Die Herstellung der Präkursorenlösung richtet sich hierbei nach bereits veröffentlichten Rezepten [120–122]: 11 mg/ml Zinkacetat-Dihydrat (99,999%, Sigma-Aldrich) werden zusammen mit $3 \mu\text{l/ml}$ Ethanolamin ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich) in Ethanol bei 50°C für 2 h mit Hilfe eines Magnetrührstäbchens gelöst und dann nach Zugabe von 3 mg/ml PVP ($M_W \sim 1300000$, Sigma-Aldrich) für weitere 2 h bei 50°C durchmischt. Nach

der Rotationsbeschichtung (siehe Tabelle 3.2 für die Prozessparameter) entsteht ein ca. 25 nm dicker Film, der in einem thermischen Ausheizschritt auf 200° C hochgeheizt wird und nach weiteren 30 min bei 200° C auf der ausgeschalteten Heizplatte langsam auf 80° C abkühlt. Vor der Applizierung der fotoaktiven Schicht wird das Substrat samt ZnO-Film 30 s in Aceton und 30 s in Wasser geschwenkt, um PVP-Reste von der Filmoberfläche zu spülen [122].

Für die fotoaktive Schicht wird PTB7 (kommerziell erworben von 1-Material Inc.) zusammen mit PC₇₁BM (>99,5 %, kommerziell erworben von Solenne BV) in einem Massenverhältnis von 1 zu 1,5 in Chlorbenzol (99,8%, wasserfrei, Sigma-Aldrich) mit einer Konzentration von 25 mg/ml für mindestens mehrere Stunden auf einem Schüttler gelöst. Der Lösung werden zusätzliche vier Volumenprozent 1,8-Diiodoktan (DIO, 98%, Sigma-Aldrich) als Additiv hinzugegeben. Im Allgemeinen muss das Prozessadditiv, um einen Einfluss auf die sich ausbildende Filmmorphologie ausüben zu können, einerseits eine selektive Löslichkeit gegenüber nur eines der verwendeten Materialien aufweisen und andererseits einen höheren Siedepunkt als das Hauptlösemittel besitzen, damit die Trocknung der Materialien zeitlich getrennt voneinander erfolgt [123]. Im vorliegenden Fall wirkt DIO als selektives Lösungsmittel für das Fullerenderivat, wodurch eine deutliche Verkleinerung der Fullerendomänen [124, 125] und ein Rückgang der Ladungsträgerrekombination [126, 127] beobachtet wird, was schließlich die signifikante Steigerung des Wirkungsgrades unter Verwendung des Additivs erklären kann [59].

Nach der Rotationsbeschichtung wird die Probe für 10 min im Vakuumofen bei 60° C ausgeheizt, um mögliche DIO-Reste aus dem Film zu entfernen. Die Prozessparameter der Rotationsbeschichtung sind der Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Material	Drehzahl / U/min	Beschleunigung / U/(min s)	Dauer / s	Nachbehandlung
ZnO	300	500	3	auf 200° C
	4000	500	40	hochheizen, 30 min warten auf 80° C abkühlen
PTB7:PC ₇₁ BM	2000	500	120	10 min bei
	4000	800	60	60° C

Tabelle 3.2: Prozessparameter der Rotationsbeschichtung für die Herstellung der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen.

Abschließend werden die Proben analog zu den P3HT-PCBM-Solarzellen nach dem Freikratzen der ITO-Kontakte mit einer Schattenmaske für das thermische Aufdampfen der Rückelektrode bedeckt. Die Probengeometrie der PTB7:PCBM-Solarzellen ist dabei identisch zu der in Abbildung 3.1 gezeigten Darstellung (lediglich der PTB7:PCBM-Film würde in seiner farblichen Erscheinung aufgrund der weiter ins Rote reichenden Absorption, siehe Abbildung 5.1, mit seiner gräulichen Farbe vom Foto der P3HT:PCBM-Solarzelle in Abbildung 3.1 abweichen). Als Lochleiterschicht werden 10 nm Molybdän(VI)-oxid (MoO₃), welches einen ohmschen Lochkontakt mit dem PTB7 herstellt [128], und als Rückelektrode 200 nm Al thermisch aufgedampft.

Der Schichtaufbau und die Energieniveaus der PTB7:PCBM-Solarzelle sind in Abbildung 3.3 zur Übersicht dargestellt.

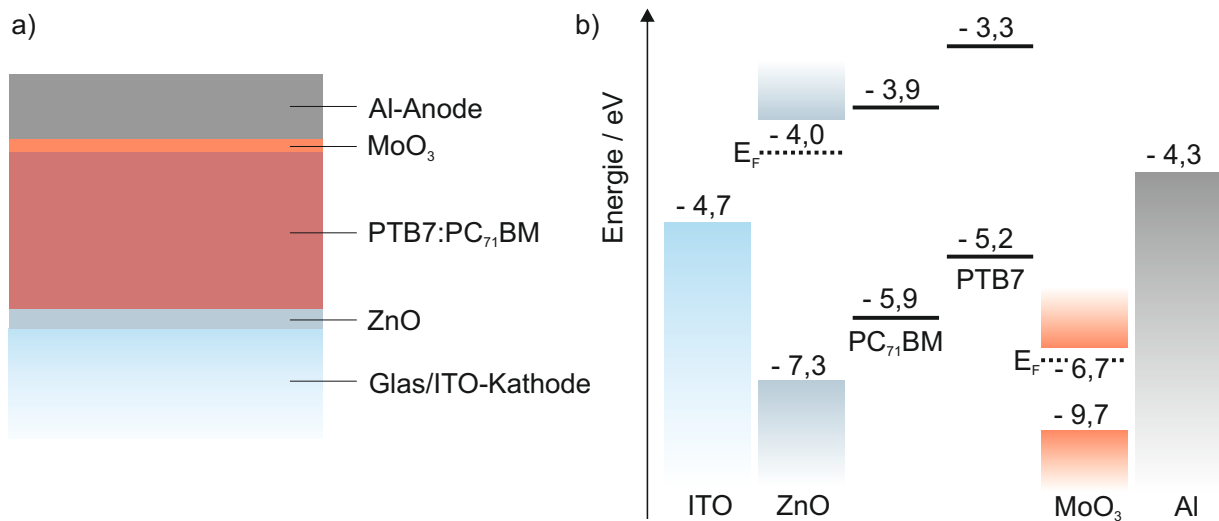


Abbildung 3.3: (a) Schichtaufbau und (b) Energieniveaus der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle. Die Energieniveaus sind den Referenzen [61, 117, 118, 129] entnommen. E_F bezeichnet die Fermi-Energien des ZnO und MoO₃.

3.1.2 Fotodiodenfinger

In diesem Abschnitt wird die Herstellung der Fotodioden beschrieben, die im Kapitel 6 für die Positionsmessung von Lichtpulsen eingesetzt werden. Die für diesen Einsatz erforderliche längliche Bauteilgeometrie wird in Abschnitt 6.1 eingehend motiviert und bedingt in der Herstellung insbesondere fotolithographische und nasschemische Prozessschritte zur Strukturierung der ITO-Elektrode.

Aufgrund der mehreren länglichen, ineinander greifenden Fotodioden, die in der gewählten Anordnung auf einem Substrat Platz finden (siehe Abbildung 3.4), soll hier die Bezeichnung des Fotodiodenfingers für das einzelne Bauelement verwendet werden.

Ausgangspunkt für die Fotodiodenherstellung ist ein mit einer 125 nm dicken ITO-Schicht bedecktes Glassubstrat (kommerziell erworben von Lumtec), welches für jeweils 20 min im Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol gereinigt wird, anschließend für 20 min bei 150° C ausgeheizt und für 2 min bei 100 W mit einem Sauerstoffplasma behandelt wird.

Die Fotolithographie beginnt nach der Reinigung des Substrats mit der Belackung der ITO-Oberfläche durch einen Positivlack (*ma-P 1215*, micro resist technology GmbH), der per Rotationsbeschichtung (350 U/min, 390 U/(min s) für 10 s; 2400 U/min, 2670 U/(min s) für 30 s) aufgetragen und im Anschluss für 90 s bei 100° C thermisch ausgeheizt wird. Die Belichtung des Positivlacks erfolgt mit einem Maskenpositionierer (*MJB 3 Standard*, Karl Süss KG) für 48 s. Hierfür sind im Offsetdruck hergestellte Folienmasken mit dem entsprechenden Elektrodenlayout verwendet worden. Unmittelbar nach der Belichtung werden die Proben für 35 s entwickelt (*ma-D 331*, micro resist technology GmbH), danach zur Unterbindung der Entwicklung unter fließendem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Es schließt sich zudem ein dreiminütiges Ausheizen bei 100° C an.

Der für die Elektrodenstrukturierung letzte notwendige Schritt besteht schließlich aus dem Ätzen

der Probe für 7 min 30 s in Salzsäure (rauchend 37%, Carl Roth), um das ITO, welches sich unter dem belichteten Fotolack befand, zu entfernen.

Die in Abbildung 3.5 gezeigten Auflichtmikroskopiebilder der strukturierten ITO-Streifen verdeutlichen die mit dem beschriebenen Prozess erzielte Strukturierungsqualität; selbst 300 μm breite Streifen lassen sich definiert herstellen und das Ausmaß der Kantenrauigkeit liegt bei etwa 10 μm .

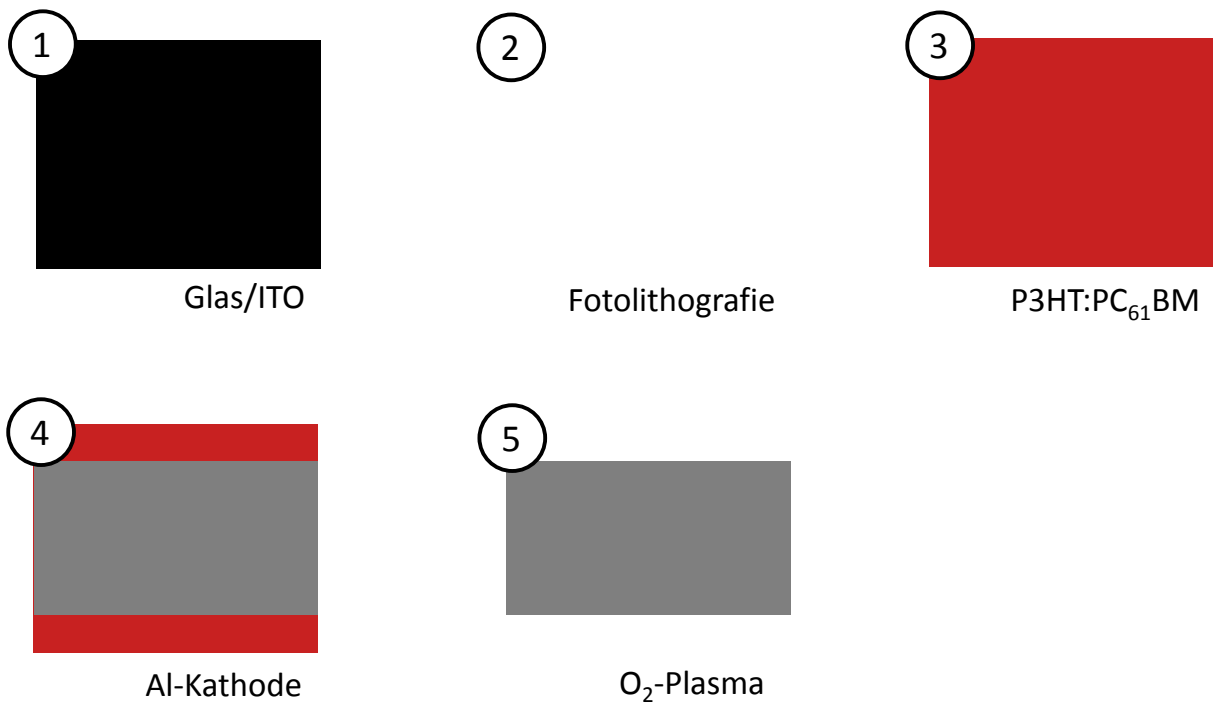


Abbildung 3.4: Grafische Übersicht der für die Herstellung der Fotodiodenfinger notwendigen Prozessabfolge.

Vor der Rotationsbeschichtung des strukturierten ITO-Glases mit der fotoaktiven Schicht wird der oben bereits beschriebene Reinigungsschritt wiederholt. Als aktives Materialsystem wird P3HT:PC₆₁BM in einem Massenverhältnis von 1 zu 0,9 verwendet. Die Materialien werden analog zur Herstellung der Solarzellen in einer Konzentration von 40 mg/ml in DCB gelöst, allerdings dann von der Solarzellenherstellung abweichend mit leicht anderen Prozessparametern der Rotationsbeschichtung hergestellt (800 U/min, 500 U/(min s) 40 s) und mit einem abschließenden thermischen Ausheizen, welches ein Hochheizen der Proben auf 150° C, und nach 20 min bei der angegebenen Temperatur ein langsames Abkühlen auf Raumtemperatur beinhaltet, nachbehandelt. Die so entstehenden P3HT:PCBM-Filme haben eine leicht geringere Dicke von 180 nm.

Als Rückelektrode werden 200 nm Al im thermischen Aufdampfverfahren unter Verwendung einer Schattenmaske entsprechend der in Abbildung 3.4 dargestellten Geometrie über die fast komplette Länge der Fotodiodenfinger abgeschieden.

Damit die nicht vom Al bedeckten Ansätze der ITO-Elektroden für die Kontaktierung verwendet werden können, werden diese in einer letzten Sauerstoffplasmabehandlung von der Organik freigelegt (50 W über 6 min).

Abbildung 3.4 fasst die einzelnen, beschriebenen Prozessschritte zur Herstellung der Fotodiodenfinger in einer grafischen Übersicht zusammen.

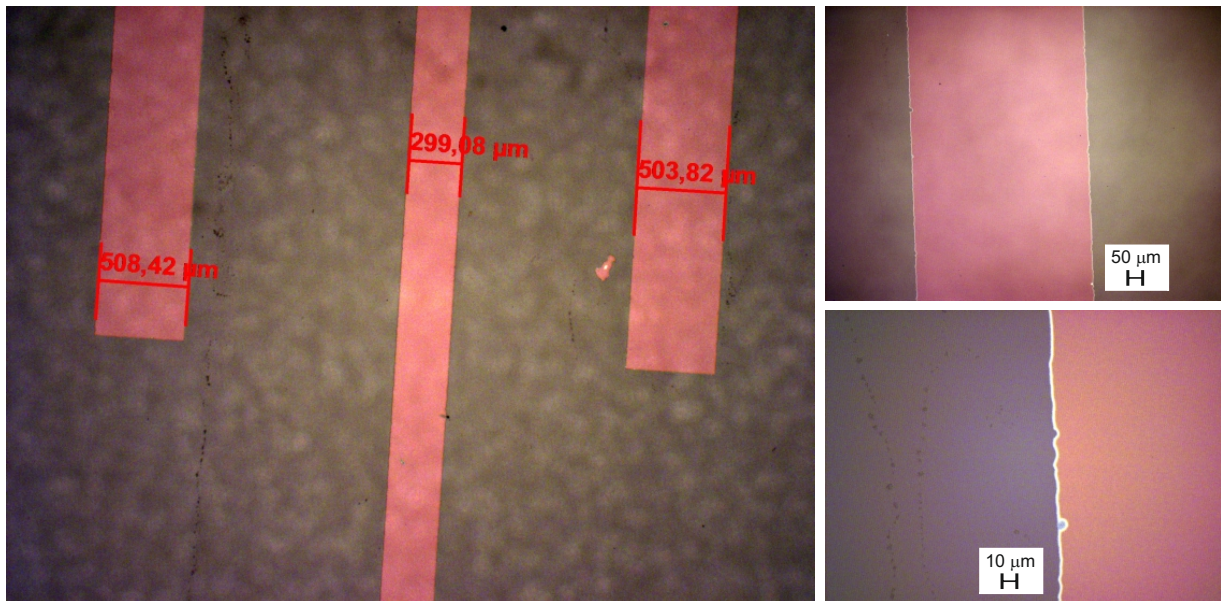


Abbildung 3.5: Auflichtmikroskopiebilder der strukturierten ITO-Streifen nach dem nasschemischen Ätzen.

3.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie

3.2.1 Streak-Kamera

Ein wesentlicher Bestandteil der in den nachfolgenden Kapiteln präsentierten experimentellen Arbeit besteht in der zeitaufgelösten Photolumineszenz (PL)-Spektroskopie. Diese kann grundsätzlich durch verschiedene Messmethoden realisiert werden, die sich hinsichtlich ihrer Zeitauflösung, der Sensitivität und weiterer Eigenschaften voneinander unterscheiden, sodass jede dieser Anwendungen ihre spezifischen Vor- und Nachteile hat.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist ausschließlich eine Streak-Kamera (*Model C5680*, Hamamatsu Photonics K. K.) mit einer im Nahinfraroten (NIR) sensitiven Fotokathode (Modellbezeichnung *S-1*) verwendet worden. Daher soll in diesem Abschnitt die Funktionsweise einer Streak-Kamera, deren Einbindung in den weiteren experimentellen Aufbau und die sich an die Datenaufnahme anschließende Auswertung erläutert werden.

Experimenteller Aufbau

Die in Abbildung 3.6 gezeigte Grafik veranschaulicht die prinzipielle Funktionsweise einer Streak-Kamera. Nach der spektralen Zerlegung der PL durch ein Spektrometer passiert das

Licht einen horizontalen Eingangsspalt und trifft entsprechend seines Emissionszeitpunktes zu unterschiedlichen Zeiten auf die Fotokathode auf. Die dabei ausgelösten Elektronen durchlaufen anschließend ein an einem Plattenkondensator angelegtes elektrisches Wechselfeld, welches den zeitlichen Unterschied zwischen den emittierten Photonen in einen räumlichen Unterschied der abgelenkten Elektronen umwandelt. Hierzu wird eine mit der Repetitionsrate des Anregungslasers von 80 MHz getriggerte sinusförmige Hochspannung mit einer entsprechenden Periodendauer von 12,5 ns angelegt, und der sich annähernd linear verhaltende Anstieg der Wechselspannung für die vertikale Ablenkung der Elektronen verwendet. Die vertikale Ablenkung der Elektronen ist somit proportional zur zeitlichen Verzögerung der auf die Fotokathode auftreffenden Photonen. Dieser vorgestellte Betriebsmodus wird mit *synchroscan mode* (Synchroscan-Einheit M5675, Hamamatsu Photonics K. K.) bezeichnet und erlaubt Beobachtungsfenster von 150 ps bis 2,2 ns, die mit einer Verzögerungseinheit (engl. *delay unit*) auf das zu beobachtende Signal eingestellt werden können. Die Elektronen treffen infolge auf eine Mikrokanalplatte auf, durch welche die Anzahl der Elektronen vervielfacht und somit das Signal verstärkt werden kann. Durch einen Phosphorschirm werden die Elektronen schließlich wieder in ein Lichtsignal umgewandelt, und das dabei entstehende Bild mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

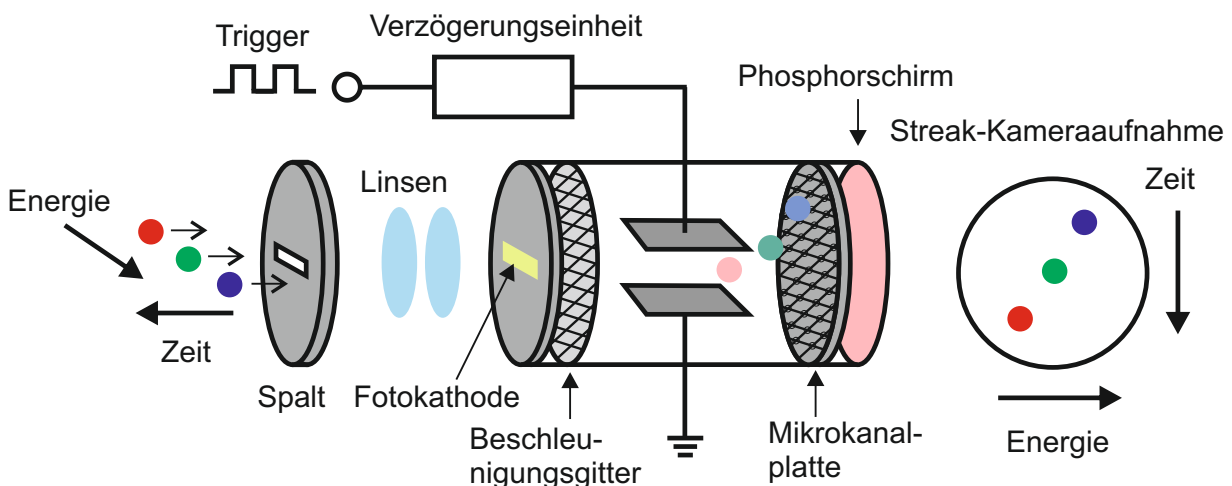


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Streak-Kamera, nach [130].

Für die PL-Spektroskopie ist die Streak-Kamera in einem experimentellen Aufbau eingebunden, der in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt ist. Als Anregungsquelle wird ein mit einem frequenzverdoppelten Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG)-Laser (*Millenia*, Spectra Physics) optisch gepumpter Titan:Saphir (Ti:Sa)-Laser (*Tsunami*, Spectra Physics) verwendet, welcher in der Modenkopplung 100 fs lange Pulse mit einer 80 MHz Repetitionsrate für Wellenlängen zwischen 700 und 1000 nm liefert.

Für die Anregung des P3HT:PCBM-Materialsystems wird zudem ein Lithiumtriborat-Kristall (*SuperTripler*, CSK Optronics) zur Frequenzverdopplung (engl. *second harmonic generation*, SHG) hinzugezogen, um Anregungswellenlängen zwischen 350 nm und 500 nm realisieren zu können.

Der Laserstrahl wird zu einem $30\ \mu\text{m}$ breiten Fleck auf die Probe fokussiert, daraus resultieren Anregungsdichten, die typischerweise zwischen $0,27\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $2,7\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ liegen.

Die PL der Probe wird mittels einer konvexen Linse eingesammelt und mit einer zweiten konvexen

Linse auf den Eingangsspalt des Spektrometers (25015, Bruker) fokussiert.

Um temperaturabhängige Messungen zwischen 10 K und 300 K zu ermöglichen, sind die Proben in einem Heliumflusskryostaten (*Microscopy Cryostat*, CryoVac) eingebaut.

Bei der für die aufgezeichneten Spektren typischerweise verwendeten Breite des horizontalen Eingangsspalt es von $60 \mu\text{m}$ reduziert sich die maximale Zeitauflösung von 3 ps auf ca. 12 ps für das gewählte Zeitfenster von 800 ps für die P3HT:PCBM-Solarzellen und auf ca. 30 ps für das Zeitfenster von 2,2 ns für die PTB7:PCBM-Aufnahmen. Die spektrale Auflösung beträgt für alle gezeigten Spektren ca. 1 nm.

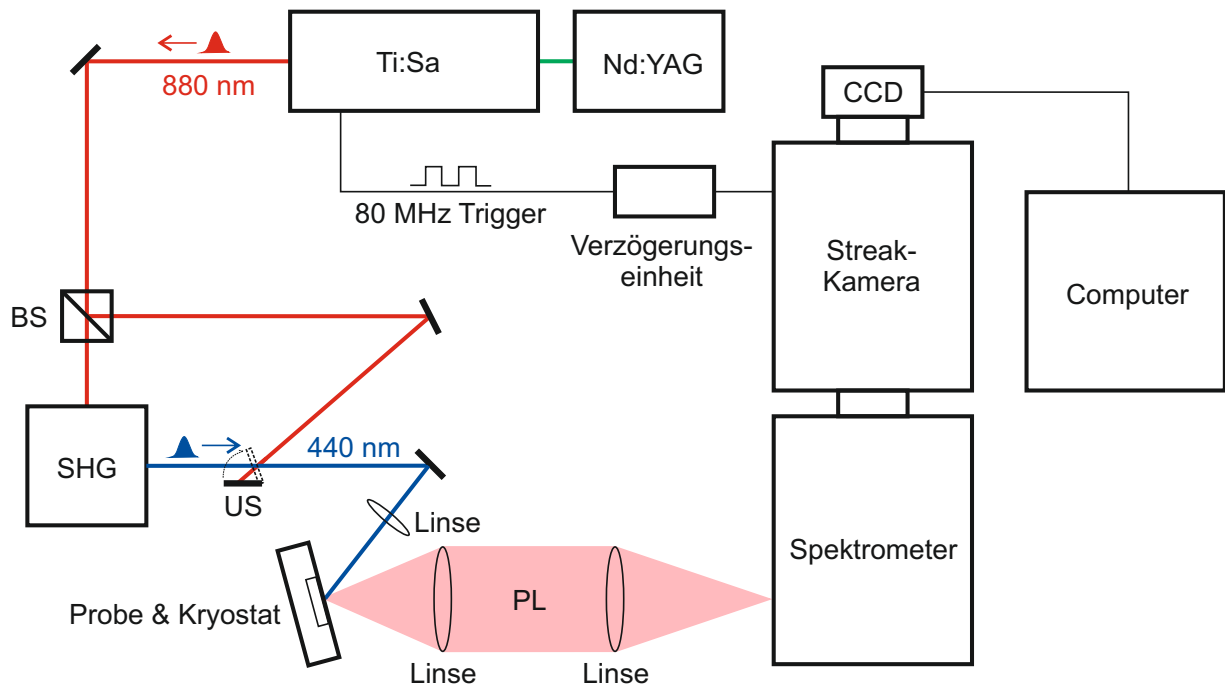


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur zeitaufgelösten PL-Spektroskopie. BS bezeichnet einen Strahlteiler. Durch die Positionsänderung des Umklappspiegels US lässt sich von der SHG- zur fundamentalen Ti:Sa-Anregung wechseln.

Auswertung der Streak-Kameradaten

Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft ein mit der Streak-Kamera aufgezeichnetes zeitaufgelöstes PL-Spektrum. Die Datenakquise erfolgt dabei über die *HPDTA*-Software von Hamamatsu Photonics. Im Anschluss an die Aufzeichnung werden die Spektren einerseits hintergrundkorrigiert, was eine separate Messung unter gleichen Bedingungen, aber mit geblockter Laseranregung, erfordert und andererseits hinsichtlich der spektralen Sensitivität des Experimentes korrigiert. Letzteres umfasst in erster Linie die spektrale Empfindlichkeit der Fotokathode und die wellenlängenabhängigen Transmissionseffizienzen der Optiken. Zudem werden die Spektren ebenfalls in einem dritten Schritt entlang der Zeitachse korrigiert, da die technischen Komponenten auch in vertikaler Richtung ein Empfindlichkeitsprofil aufweisen. Sowohl die Hintergrundkorrektur als auch die

Empfindlichkeitskorrekturen in horizontaler und vertikaler Richtung, die auf mittels aufgenommener Weißlichtlampenspektren erstellten Korrekturfunktionen basieren, erfolgen mit einem in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. M. Koch an der Philipps-Universität Marburg selbst geschriebenen LabVIEW-Programm.

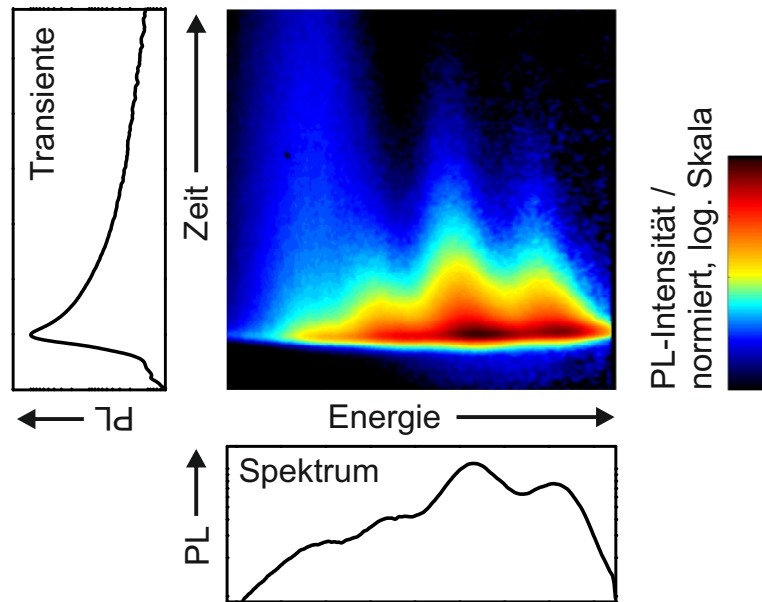


Abbildung 3.8: Mit der Streak-Kamera aufgenommene Messung einer P3HT:PCBM-Solarzelle bei 10 K. Durch spaltenweises Aufsummieren des PL-Signals entsteht ein Spektrum, durch zeilenweises Aufsummieren eine Transiente der Aufnahme.

Durch Integration des PL-Signals über die Zeit entsteht aus der zweidimensionalen Streak-Kameraaufnahme ein PL-Spektrum, und durch Integration über die Wellenlänge wird entsprechend die PL-Transiente gebildet (siehe auch Abbildung 3.8). Die PL-Intensität wird in der vorliegenden Arbeit ausnahmslos als Funktion von der Emissionsenergie dargestellt. Hierzu ist die ursprünglich vom Messaufbau als Funktion von der Wellenlänge angegebene PL-Intensität mit dem Faktor $\lambda^2/(hc)$ skaliert [131] und die x-Achse gemäß der Zuordnung $E(eV) = \frac{1240 eV/nm}{\lambda(nm)}$ umgerechnet worden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das PL-Signal in den folgenden Kapiteln und insbesondere in den Abbildungen mit PL-Intensität bezeichnet wird, obwohl diese physikalische Größe nicht auf W/m^2 kalibriert ist, sondern vielmehr in willkürlichen Einheiten angegeben wird. Damit soll den üblichen Begriffskonventionen der gelebten Spektroskopiepraxis entsprochen werden.

3.2.2 Grundlagen und Messung der Polarisationsanisotropie

Zur polarisationsabhängigen PL-Spektroskopie sind zwei *wire grid*-Polarisationsfilter auf die in Abbildung 3.9 gezeigte Weise in den experimentellen Aufbau integriert worden.

Aufgrund der Tatsache, dass die Anregungsrichtung nicht senkrecht zur Detektionsrichtung in der üblichen L-Konfiguration realisiert ist, wird die Laserpolarisation mittels des Polarisationsfilters I

parallel zur Normalen des Lasertisches eingestellt, damit die PL mit einer reinen Senkrecht- und Parallelkomponente zur Anregungspolarisation detektiert werden kann. Hierfür wird der zwischen Probe und Spektrometer befindliche Polarisationsfilter II senkrecht bzw. parallel zur Anregungspolarisation eingestellt. Um ein PL-Signal proportional zur Gesamtintensität, und nicht zu einer der beiden Polarisationskomponenten zu erhalten, wird der Polarisationsfilter II mit einem Winkel von $54,7^\circ$ zur vertikalen Anregungspolarisation eingestellt. Auf diese Weise wird der Anteil der senkrecht polarisierten Emissionskomponente zweifach über der parallel polarisierten Emissionskomponente gewichtet - diese Einstellung des Messaufbaus wird auch als *magic angle*-Bedingung bezeichnet [132].

Insbesondere aufgrund der unterschiedlichen Beugungseffizienzen der Spektrometergitter für s- und p-polarisiertes Licht werden die PL-Spektren mit senkrechter Polarisation zur Anregungspolarisation zusätzlich einer relativen Korrektur unterworfen. Die dafür notwendige wellenlängenabhängige Korrekturfunktion $G(\lambda)$ wird durch die Division des PL-Spektrums mit paralleler Polarisationsfiltereinstellung durch das Spektrum mit senkrechter Polarisationsrichtung des unpolarisierten Lichtes einer Halogenlampe gebildet. Zur Verifikation der nicht-polarisierten und isotropen Natur des verwendeten Lichtes, ist die Lampe ebenfalls um 90° gedreht worden und die daraus entstehende Korrekturfunktion mit derjenigen der ursprünglichen Einstellung verglichen worden. Abbildung 3.10 zeigt die Korrekturfunktionen $G(\lambda)$ für die beiden jeweiligen Spektralbereiche, die entsprechend der in den P3HT:PCBM- und PTB7:PCBM-Solarzellen zu untersuchenden PL-Signaturen gewählt worden sind.

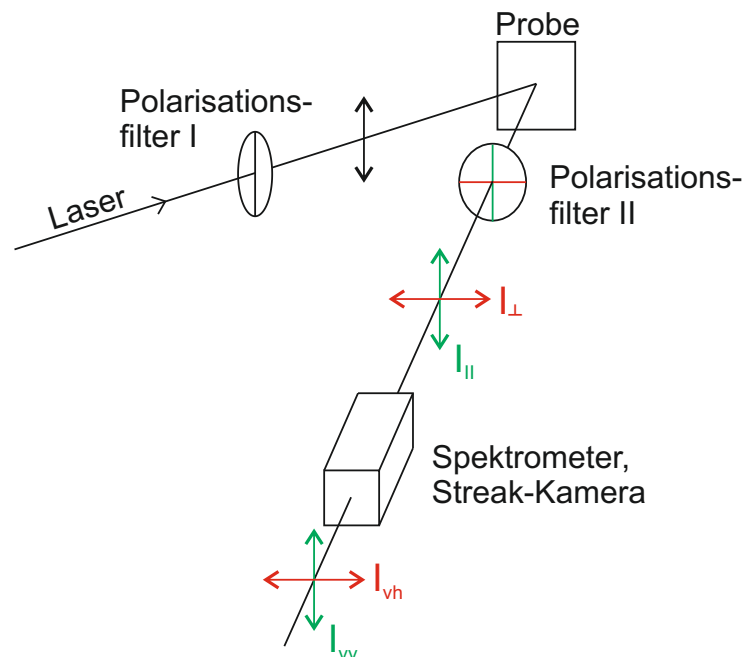


Abbildung 3.9: Schema zur Messung polarisationsabhängiger PL. Durch Einstellung des Polarisationsfilters II kann die zu detektierende Polarisationsrichtung der PL ausgewählt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Transmissionseffizienzen der Versuchsinstrumente weicht das Verhältnis der gemessenen Größen I_{vv} , I_{vh} von dem der tatsächlichen Größen $I_{||}$, I_{\perp} ab.

Die parallel und senkrecht zur Anregungspolarisation polarisierten PL-Spektren I_{\parallel} und I_{\perp} ergeben sich somit wie folgt aus den aufgenommenen PL-Spektren I_{vv} (vertikale Einstellung des Polarisationsfilters I und II) und I_{vh} (vertikale Einstellung des Polarisationsfilters I und horizontale Einstellung des Polarisationsfilters II), und der für den entsprechenden Spektralbereich ermittelten Korrekturfunktion G :

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= I_{vv} \\ I_{\perp} &= G \cdot I_{vh} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Eine zentrale Größe, die im Kapitel 4 intensiv diskutiert wird, ist die wie folgt definierte Polarisationsanisotropie r , die mit der beschriebenen Messmethode eine zeit- und wellenlängenabhängige Größe darstellt [132]:

$$r(t, \lambda) = \frac{I_{\parallel}(t, \lambda) - I_{\perp}(t, \lambda)}{I_{\parallel}(t, \lambda) + 2I_{\perp}(t, \lambda)} \quad (3.2)$$

Die Polarisationsanisotropie ist somit eine auf die Gesamtintensität ($I_{\parallel} + 2I_{\perp}$) normierte dimensionslose Größe.

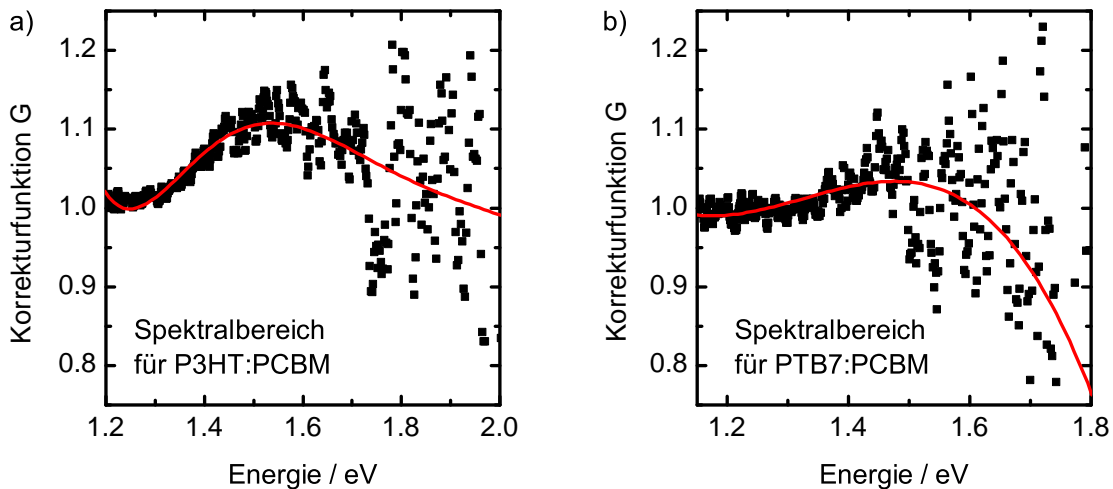


Abbildung 3.10: Ermittelte Korrekturfunktionen $G(\lambda)$ für die in der Arbeit gewählten Spektralbereiche. Die mathematische Funktionsanpassung an die für die 512 Pixel der CCD-Kamera gebildeten Intensitätsverhältnisse erfolgt mit einem Polynom 6. bzw. 3. Grades. Für die Diskussion der späteren Spektren in Kapitel 4 sind die stark verrauschten Bereiche $E > 1,8$ eV, im Falle des Messaufbaus für das P3HT:PCBM, und $E > 1,6$ eV im Falle des Messaufbaus für das PTB7:PCBM, von keiner Relevanz.

Im Fall vollständig depolarisierter Emission ist $I_{\parallel} = I_{\perp}$ und die Anisotropie $r = 0$. Ist hingegen die senkrecht polarisierte Emission $I_{\perp} = 0$, so ist die Anisotropie $r = 1$ und die Emission vollständig

polarisiert. Allerdings tritt eine vollständig polarisierte Fluoreszenz für Proben mit ungeordneten Fluorophoren niemals auf, da die Absorptionswahrscheinlichkeit proportional zu $\cos^2\theta$ ist, wobei θ den Winkel zwischen Anregungspolarisation und Absorptionsdipolmoment des Moleküls bezeichnet. Somit entsteht zwar eine präferierte Anregungsorientierung innerhalb des Molekülensembles entlang der Polarisationsrichtung der Anregung, aber eben keine vollständige Parallelität in den angeregten Übergangsdipolmomenten. Dieses Konzept wird als *photoselection* bezeichnet. Eine Konsequenz dieser Verteilung in der Orientierung angeregter Übergangsdipolmomente ist die maximale Anisotropie von 0,4 für ungeordnete Moleküle mit kollinearen Absorptions- und Emissionsdipolmomenten in Abwesenheit von weiteren Depolarisationsprozessen [132].

Für die nachfolgende Herleitung dieses Wertes, die sich an den Referenzen [132, 133] orientiert, ist zunächst ein Zusammenhang zwischen der Polarisationsanisotropie und der Winkelverteilung der Emissionsdipolmomente herzustellen. Es sei neben der Kollinearität der Absorptions- und Emissionsdipolmomente $\vec{M}_A = \vec{M}_E = \vec{M}$, ein Ensemble beliebig orientierter Moleküle, der Ausschluss von Depolarisationsprozessen und ohne Beschränkung der Allgemeinheit eine Anregungspolarisation in Richtung der z-Achse angenommen.

Die Komponenten der PL-Intensität mit einer Polarisation entlang einer bestimmten Raumachse sind proportional zu den Projektionen des Übergangsdipolmomentes \vec{M} auf die entsprechende Raumachse und lassen sich für ein Ensemble aus N beliebig orientierten Molekülen mit einer Proportionalitätskonstanten k wie folgt mit den Ensemblemittelwerten $\langle \dots \rangle$ der Molekülorientierung beschreiben:

$$\begin{aligned} I_x &= k|\vec{M}|^2 N \langle \sin^2\theta \cos^2\phi \rangle \\ I_y &= k|\vec{M}|^2 N \langle \sin^2\theta \sin^2\phi \rangle \\ I_z &= k|\vec{M}|^2 N \langle \cos^2\theta \rangle \end{aligned} \quad (3.3)$$

Der räumliche Zusammenhang zwischen den Winkeln und dem Übergangsdipolmoment wird in Abbildung 3.11 (a) verbildlicht.

Aufgrund der z-Achsensymmetrie gilt:

$$\langle \sin^2\theta \cos^2\phi \rangle = \langle \sin^2\theta \sin^2\phi \rangle \quad (3.4)$$

Des Weiteren lässt sich mit der Relation

$$\langle \sin^2\theta \cos^2\phi \rangle + \langle \sin^2\theta \sin^2\phi \rangle + \langle \cos^2\theta \rangle = 1 \quad (3.5)$$

folgender Ausdruck finden:

$$\langle \cos^2\theta \rangle = 1 - 2\langle \sin^2\theta \cos^2\phi \rangle, \quad (3.6)$$

der zusammen mit der in Gleichung 3.2 gegebenen Definition der Polarisationsanisotropie schließlich den folgenden Zusammenhang zwischen Anisotropie und der mittleren Projektion $\langle \cos^2 \theta \rangle$ der Übergangsdipolmomente auf die Anregungspolarisation ergibt:

$$\begin{aligned} r &= \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x + I_y} = \frac{\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle}{\langle \cos^2 \theta \rangle + 2\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle} \\ &= \langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

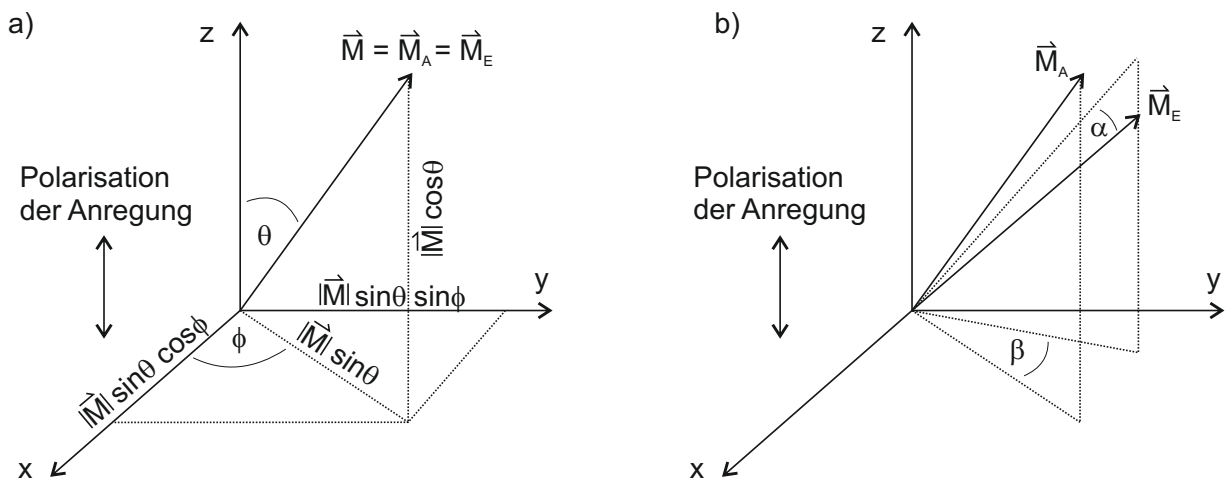


Abbildung 3.11: Winkel und Projektionen des Übergangsdipolmomentes für (a) kollineare und (b) nicht-parallele Absorptions- und Emissionsdipolmomente.

Die Anzahl der Moleküle mit einer Orientierung des Übergangsdipolmomentes im Winkelbereich zwischen θ und $\theta + d\theta$ ist proportional zu $\sin\theta d\theta$. Nach Multiplikation mit dem Faktor $\cos^2 \theta$ für die Absorptionswahrscheinlichkeit lässt sich der Anteil der entsprechenden Moleküle an der Gesamtanzahl der Anregungen folgendermaßen ausdrücken:

$$f(\theta, \phi) d\theta d\phi = \frac{\cos^2 \theta \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin\theta d\theta} = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.8)$$

Damit berechnet sich der Ensemblemittelwert der Projektion der Übergangsdipolmomente auf die Anregungspolarisation beliebig orientierter Moleküle schließlich wie folgt:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta f(\theta, \phi) d\theta = \frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^4 \theta \sin\theta d\theta = \frac{3}{5} \quad (3.9)$$

Eingesetzt in Gleichung 3.7 ergibt sich somit die Polarisationsanisotropie von:

$$r_0 = \frac{3 \cdot 3/5 - 1}{2} = \frac{2}{5} \quad (3.10)$$

Dieser bereits genannte Wert von 0,4 bezeichnet die sog. fundamentale Anisotropie beliebig orientierter Moleküle mit kollinearen Absorptions- und Emissionsdipolmomenten in Abwesenheit weiterer Depolarisationsmechanismen.

Sind die Absorptions- und Emissionsdipolmomente hingegen nicht parallel, sondern um einen Polarwinkel α und Azimutwinkel β , wie in Abbildung 3.11 (b) gezeigt, zueinander verkippt, so besteht der Zusammenhang zwischen Polarisationsanisotropie und dem um α vom Ensemblemittelwert verkippten Emissionsdipolmoment aus zwei Faktoren: Der Faktor $\frac{2}{5}$ aus Gleichung 3.10 beschreibt die durch die *photoselection* bedingte fundamentale Anisotropie ungeordneter Moleküle, und einem zweiten Faktor, welcher identisch zu Gleichung 3.7 ist, und die zusätzliche Verkipfung des Emissionsdipolmomentes von der Anregungspolarisation angibt:

$$r = \frac{2}{5} \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2} \quad (3.11)$$

Die Anisotropie ist unabhängig von der azimutalen Drehung des Übergangsdipolmomentes, da die Wahrscheinlichkeit für einen angeregten Emissionsdipolmoment mit festem Polarwinkel für alle Azimutwinkel β gleich ist.

Aus Gleichung 3.11 folgt somit, dass die fundamentale Anisotropie in einem Wertebereich zwischen 0,4 für parallele und -0,2 für senkrechte Absorptions- und Emissionsdipolmomente liegt.

Eine detaillierte Herleitung der Gleichung 3.11 unter Verwendung trigonometrischer Relationen wird in Referenz [133] gegeben.

Messungen der Polarisationsanisotropie geben folglich die mittlere Orientierungsänderung des Übergangsdipolmomentes zwischen Absorption und Emission wieder. Ursachen für die der Änderung zugrunde liegenden Depolarisation können Molekülrotationen, Vibrationsrelaxationen, Energie- oder Ladungsträgertransfer zwischen den Fluorophoren sein.

3.3 Transiente Stromantworten

Zur Messung transienter Stromantworten von organischen Fotodioden ist ein im Rahmen der Diplomarbeit von Siegfried Kettlitz [134] aufgebauter Messplatz um die ortsabhängige Lichtpulsanregung modifiziert worden.

Da die zu messenden Ströme einerseits je nach Pulsenergie der Anregung im Nanoampere-Bereich liegen können und andererseits hochfrequenter Natur sind, müssen besondere Anforderungen an die Signalübertragung beachtet werden. So werden die Proben mit einem an den Abschlusswiderstand des Oszilloskops von 50Ω impedanzangepassten koaxialen Kontaktstift (*HFS-110*, Ingun) mit dem Oszilloskop (*54832D*, Agilent) verbunden, um Reflektionen des Signals in der Messleitung zu verhindern. Zur Entkopplung des hochfrequenten Signals vom DC-Strom der SMU (Abk. vom Engl. *source measure unit*) wird zusätzlich ein *bias tee* zwischen Kontaktstift und Oszilloskop geschaltet. Die dabei verwendete Kapazität ist mit $2 \mu\text{F}$ um mehr als eine

Größenordnung größer als die geometrischen Kapazitäten der kontaktierten Fotodioden (siehe Abschnitt 6.1) und formt dementsprechend zusammen mit dem Widerstand des Oszilloskops einen RC-Hochpass für die transienten Stromantworten der Fotodiode.

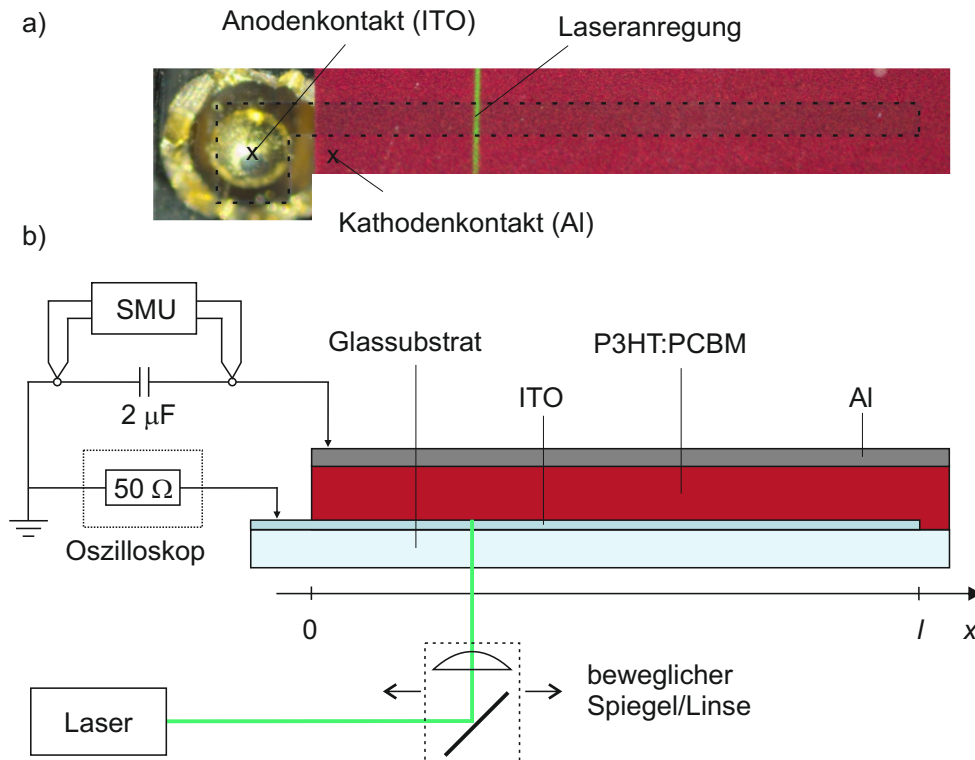


Abbildung 3.12: (a) Fotografie einer kontaktierten und angeregten Fotodiode durch das Glassubstrat in Aufsicht. Die ITO-Anode ist zur besseren Kenntlichkeit mit einer schwarz gestrichelten Linie eingefasst. Der zentrale Kontaktstift kontaktiert das ITO, eine einzelne Zacke des äußeren Kontaktkranzes kontaktiert die Al-Kathode auf der dem Betrachter abgewandten Substratseite. (b) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der transienten Stromantwort der Fotodiode.

Abbildung 3.12 zeigt schematisch den Messaufbau und die Probenkontaktierung.

Die SMU (236, Keithley) legt in einer Vierleiter-Messanordnung eine Biasspannung in Rückwärtsrichtung an die Fotodiode an. Optisch angeregt wird die Fotodiode durch einen frequenzverdoppelten gütegeschalteten Nd:YAG-Laser (*FTSS532-Q1*, CryLas) mit einer Wellenlänge von 532 nm, einer Pulslänge von 1,1 ns und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Verglichen mit der Zeitskala der transienten Stromantworten der verwendeten Fotodioden ist der Laserpuls ausreichend kurz, um nicht mit der Dynamik des Fotostroms zu interferieren. Auch die Abtastrate des Oszilloskops von 4 GHz ist ausreichend hoch gewählt worden.

Um ein homogenes Beleuchtungsprofil entlang der Fotodiodenbreite zu gewährleisten wird der Laserstrahl mittels einer zylindrischen Linse auf das Bauteil fokussiert. Die dabei entstehende Laserstrichbreite beträgt $100 \mu\text{m}$. Zum Abtasten der Fotodiode mit der Laseranregung ist die Zylinderlinse zusammen mit einem Umlenkspiegel auf eine motorisierte Translationsbühne montiert worden, die das automatisierte Abfahren der Fotodiodenlänge in μm -Schritten ermög-

licht. Schließlich beträgt die effektive Pulsenergie der Laseranregung 7,5 nJ für die in Kapitel 6 gezeigten Fotostromtransienten.

4 Identifizierung von *charge-transfer*-Zuständen

In vielen Fällen ist der direkte Nachweis von CT-Zuständen äußerst schwierig, da die Signaturen des elektronischen Grenzflächenzustandes in organischen Donator-Akzeptor-Systemen nur verhältnismäßig schwach ausgeprägt sind und zudem energetisch von tief liegenden Polymerzuständen überlagert werden können. Zur eindeutigen Identifizierung und einer sich daran anschließenden Charakterisierung des CT-Zustandes bedarf es daher einer sehr sensitiven und selektiven Messmethode. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie die zeitaufgelöste, polarisationsabhängige Photolumineszenzspektroskopie diesen Anforderungen gerecht wird und eine Unterscheidung zwischen Polymer- und CT-Emission ermöglicht. Die entscheidende Eigenschaft zur Differenzierung liegt hierbei in der Polarisationsanisotropie der Photolumineszenz. Der erste Abschnitt des Kapitels widmet sich der einleitenden optischen und elektrischen Charakterisierung der untersuchten Solarzellen. Bevor die Polarisationsanisotropie der tatsächlichen Solarzellen im zentralen dritten Abschnitt anhand der prototypischen Materialsysteme P3HT:PC₆₁BM und PTB7:PC₇₁BM betrachtet wird, soll zuvor ein Blick auf das Anisotropieverhalten der Anregungen in den reinen Polymerfilmen geworfen werden. Aus der Gegenüberstellung der Polarisationsanisotropie zwischen den photovoltaisch aktiven Materialsystemen und den reinen Polymerfilmen lassen sich weitreichende Schlussfolgerungen über den Elektronentransfer in den organischen Solarzellen ziehen. Schließlich werden die erzielten Erkenntnisse dieses Kapitels abschließend in einem letzten Abschnitt zusammengefasst.¹

¹Teile der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind bereits unter dem Titel "Identifying Charge-Transfer States in Polymer:Fullerene Heterojunctions by Their Emission Polarization Anisotropy" publiziert worden [135].

4.1 Optische und elektrische Bauteilcharakterisierung

Der Aufbau und die Herstellung der in diesem Kapitel untersuchten Solarzellen folgt der Beschreibung des Abschnitts 3.1.1.

Abbildung 4.1 zeigt die optische Abschwächung OA der auf einem Glassubstrat applizierten Polymer- und Polymer:Fulleren-Filme und kann als Maß für die Absorption des jeweiligen Dünnschichtfilms verstanden werden. Diese Größe wird wie folgt aus dem Anteil des reflektierten I_R und transmittierten Lichtes I_T durch den Schichtstapel, bestehend aus dem organischen Dünnschichtfilm und dem Glassubstrat, bestimmt:

$$OA(\lambda) = \left(1 - \frac{I_T(\lambda) + I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Die Intensität I_0 ist dabei die einfallende Gesamtintensität des Lichtes. Die spektral aufgelösten Intensitäten sind mit einem UV/VIS-Spektrometer (*lambda 1050* der Firma Perkin Elmer) und einer Ulbricht-Kugel aufgenommen worden.

Aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken der untersuchten organischen Filme ist die optische Abschwächung in erster Linie relativ zu betrachten und nicht als absolutes Maß für das Absorptionsvermögens des jeweiligen Materials.

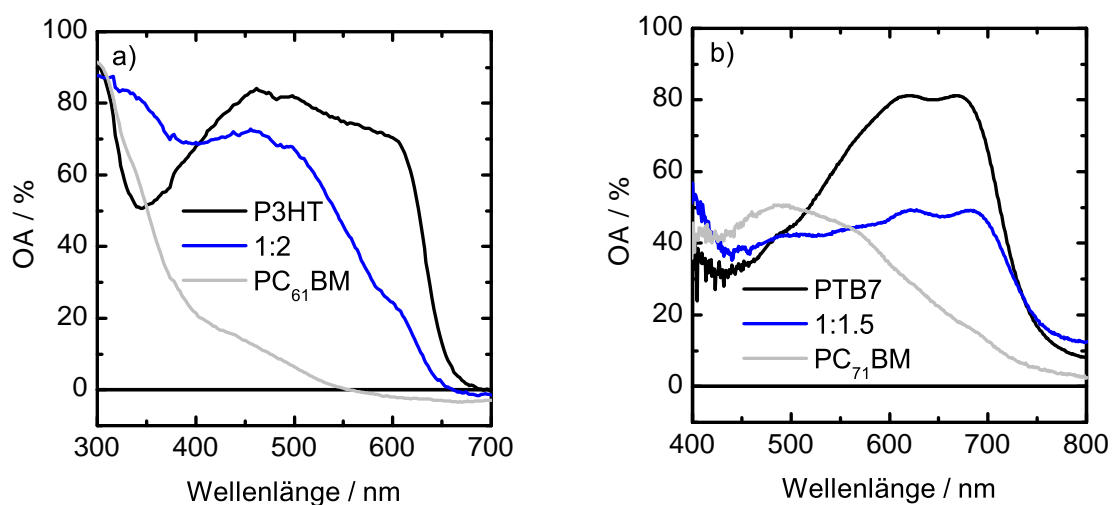


Abbildung 4.1: Optische Abschwächung der untersuchten organischen Dünnschichtfilme.

Anhand der vorliegenden Abschätzung für die spektrale Absorption sind für die in den nächsten Abschnitten folgende PL-Spektroskopie Anregungswellenlängen gewählt worden, die im Bereich der maximalen Polymerabsorption liegen: 435 nm bzw. 460 nm für die Anregung der P3HT:PCBM-Solarzelle bzw. für den P3HT-Film, und 705 nm für PTB7 und PTB7:PCBM. Dieses Vorgehen liegt darin begründet, dass aufgrund der schwachen Fullerenabsorption im sichtbaren Bereich des Lichtes die Umwandlung der Solarenergie in elektrischen Strom vornehmlich durch die Anregung des Polymeren erfolgt. In der vorliegenden Arbeit sollen daher in erster Linie die sich bildenden CT-Zustände in Folge des Elektronentransfers vom Polymer auf das Fullerenmolekül

betrachtet werden und zugleich ein möglichst hohes PL-Signal zur besseren Spektroskopie erreicht werden. Der Einfluss der Anregungswellenlänge wird zudem näher in den Kapiteln 5.2.2 und 5.2.3 betrachtet, um zu untersuchen, unter welchen morphologischen Bedingungen emittierende CT-Zustände bevorzugt entstehen.

In Abbildung 4.1 wird zugleich ein entscheidender Vorteil des *low-bandgap*-Polymers PTB7 gegenüber P3HT deutlich; die Absorption reicht mit einer Absorptionskante von über 700 nm um fast 100 nm weiter in den roten Wellenlängenbereich hinein, was insgesamt im Gemisch mit PC₇₁BM zu einem größeren Überlapp mit dem Sonnenspektrum führt als im Fall von P3HT:PC₆₁BM. Dieser Umstand führt unter anderem zu dem in Abbildung 4.2 erkennbar geringeren Fotostrom in der P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle verglichen mit dem PTB7-Bauteil. Wobei anzumerken ist, dass die in diesem Kapitel untersuchten P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen nicht dem optimalen Polymer-Fulleren-Verhältnis entsprechen und daher ein erheblicher Teil des Fotostromverlustes auch durch die schlechten Ladungsträgertransporteigenschaften der Filmstruktur bedingt sind, welche zu den erkennbaren Rekombinationsverlusten im Bauteil führen (siehe Kapitel 5.2.1). Das gewählte Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1 zu 2 ist vielmehr der verstärkten CT-Emission für die Filmkomposition mit Fullerenüberschuss geschuldet. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die CT-Emission mit steigendem PCBM-Gehalt zunimmt, sich die energetischen Eigenschaften jedoch nicht ändern. Daher soll in diesem Kapitel zur Demonstration der Identifikationsmethode von CT-Zuständen ausschließlich auf die Probe mit dem höchsten CT-Signal zurückgegriffen werden. Für den Fall der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle zeigt das hinsichtlich des Wirkungsgrades ideale Mischverhältnis von 1 zu 1,5 von Polymer zu Fulleren eine ausreichend starke Emission aus der CT-Rekombination, sodass dieses Verhältnis im Folgenden auch für die Spektroskopie der CT-Photolumineszenz verwendet wird.

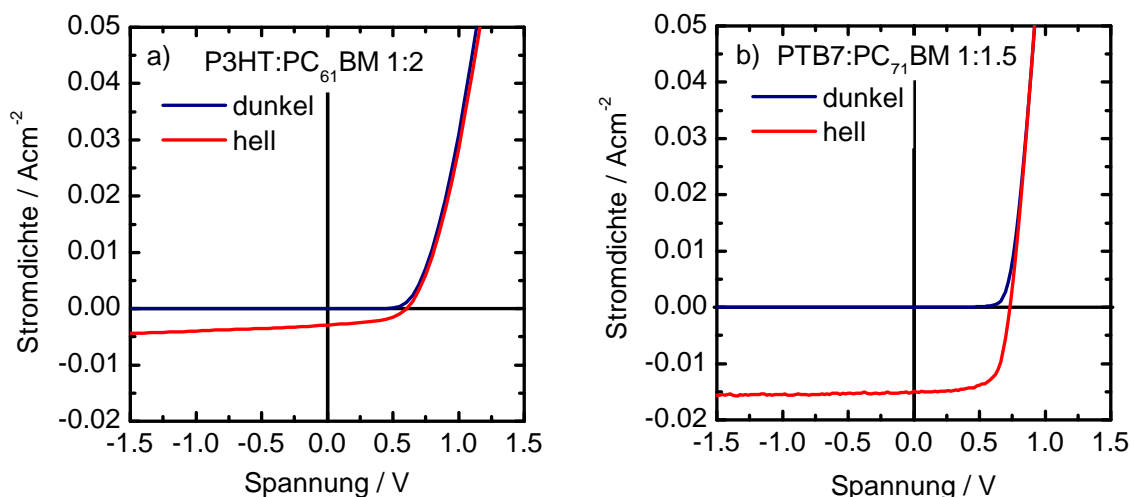


Abbildung 4.2: Hell- und Dunkelkennlinien der untersuchten Solarzellen.

Die in Abbildung 4.2 gezeigten Stromdichte-Spannungs-Kennlinien sind mit einem Solarsimulator (*Oriel 300 W* der Firma Newport) unter einem AM 1,5G-Spektrum mit einer Bestrahlungsstärke von 1000 W m^{-2} aufgenommen worden. Der Verlauf der Hellkennlinie und der niedrige Füllfaktor

der P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle deuten auf die durch die Mikrostruktur des aktiven Films bedingten schlechten Transporteigenschaften und den damit verbundenen hohen Rekombinationsraten hin. Auf die Einordnung der spektroskopischen Ergebnisse der CT-Rekombination hat dieses allerdings keinen Einfluss.

Der Wirkungsgrad von 7,50 % für die PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle ist ein ausgesprochen guter Wert, der verhältnismäßig nah an der publizierten PTB7-Rekordsolarzelle liegt, und folglich einen hohen Kurzschlussstrom und eine hohe Leerlaufspannung mit einem hohen Füllfaktor paart [61]. Die den Kennlinien entnommenen Kenngrößen sind für die beiden untersuchten Solarzellen in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Solarzelle	Kurzschlussstromdichte / mA/cm ²	Leerlaufspannung / mV	Füllfaktor / %	Effizienz / %
P3HT:PC ₆₁ BM	2,9	599	51,0	0,85
PTB7:PC ₇₁ BM	14,9	733	68,5	7,50

Tabelle 4.1: Kenngrößen der untersuchten Solarzellen.

4.2 Polarisationsanisotropie der Polymer-Photolumineszenz

Die in diesem Abschnitt diskutierten PL-Spektren der reinen Polymerfilme sind an solarzellengleichen Bauteilen aufgenommen worden, deren aktives Material jeweils durch eine reine P3HT- bzw. PTB7-Schicht ersetzt wurde.

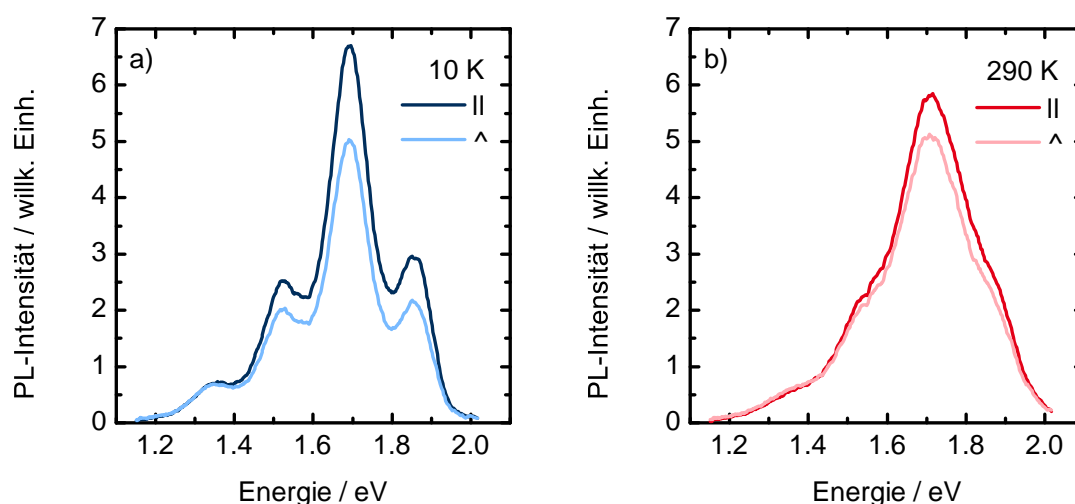


Abbildung 4.3: Polarisationsabhängige Spektren des P3HT-Films bei (a) 10 K und (b) 290 K.

Abbildung 4.3 zeigt die polarisationsabhängigen Spektren des P3HT-Films für die Emission parallel (||) und senkrecht (⊥) zur Polarisation des Anregungslasers. Die bei 10 K stark aus-

geprägten vibronischen Seitenbänder lassen sich mit den intermolekularen Wechselwirkungen erklären, die zur Ausprägung eines dominierenden H-Aggregats, der molekularen Orientierung längs der Polymerachsen, im P3HT-Film führen [136–138]. Die mit zunehmender Temperatur zu beobachtende Verbreiterung der einzelnen Emissionsübergänge ist in der Literatur zumindest teilweise als eine homogene Linienverbreiterung aufgrund von Exziton-Phonon-Streuung beschrieben worden [139]. Zudem tragen auch Energietransferprozesse innerhalb der energetisch aufgeweiteten Zustandsverteilung zu einer zusätzlichen inhomogenen Verbreiterung bei.

Zur kurzen Charakterisierung der PL des 0-1 Überganges sei erwähnt, dass die Lebensdauer um die 500 ps beträgt und eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 50 meV vorliegt. Den polarisationsabhängigen Spektren sind sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur eine für alle Emissionsenergien positive Anisotropie zu entnehmen.

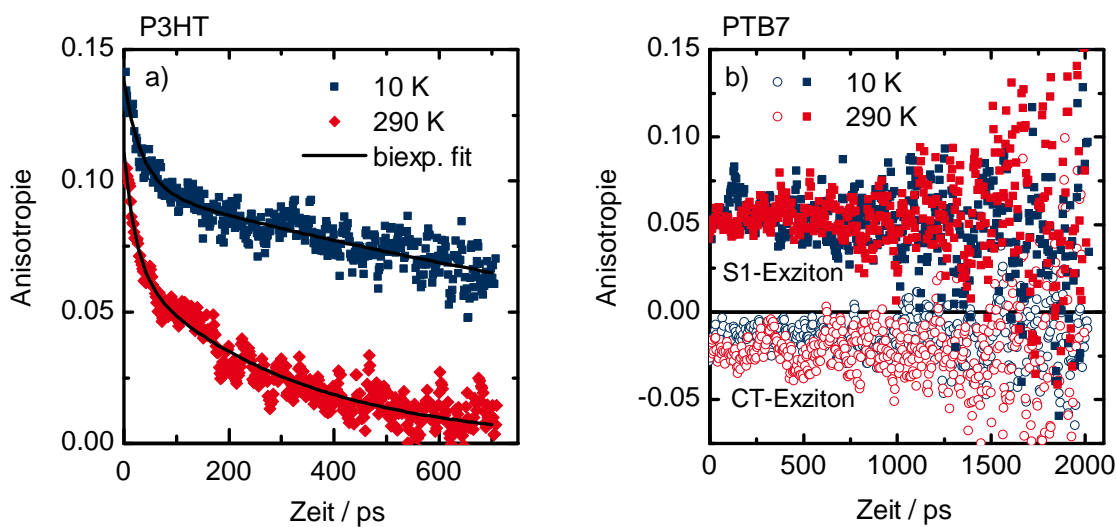


Abbildung 4.4: Zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie des (a) P3HT- und (b) PTB7-Films bei 10 K und 290 K. (a) zeigt zusätzlich die an die Anisotropien angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen. In (b) ist die Anisotropie des intermolekularen CT-Zustandes in der PTB7-Phase (offene Kreise, 1,21-1,40 eV für 10 K und 1,28-1,42 eV für 290 K) und die der S_1 -Exzitonen (gefüllte Quadrate, 1,40-1,70 eV für 10 K und 1,42-1,70 K für 290 K) getrennt dargestellt.

Die aus den Transienten der Emissionskomponente parallel und senkrecht zur Anregungspolarisation bestimmte zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie (siehe Gleichung 3.2) ist in Abbildung 4.4 gezeigt, und offenbart einen stark von der Temperatur beeinflussten Zerfall. Binnen der gegebenen Zeitauflösung von 12 ps ist die anfängliche Anisotropie auf 0,15 für 10 K und auf 0,10 für 290 K abgeklungen. Darüberhinaus löst unser Experiment eine von der Temperatur sichtbar abhängige Dynamik der Anisotropie auf der ps-Zeitskala auf, welche sich in den deutlich langsameren Zerfallszeiten bei tiefen Temperaturen äußert. Bei Raumtemperatur ist die PL nach 700 ps fast vollständig depolarisiert und kann durch Zeitkonstanten eines biexponentiellen Zerfalls von $\tau_1=12$ ps und $\tau_2=317$ ps beschrieben werden. Für den langsameren Anisotropiezerfall wird eine vergleichbare Abklingzeit mittels der Aufkonversions-PL-Spektroskopie für die hochenergetische Emissionswellenlänge von 650 nm des P3HT-Spektrums berichtet [140]. Bei 10 K läuft die

Depolarisation mit Zeitkonstanten $\tau_1=35$ ps und $\tau_2=1738$ ps hingegen wesentlich langsamer ab und es ist nach 700 ps noch eine residuelle Polarisationsanisotropie von 0,07 erkennbar. Die an die zeitaufgelösten Anisotropien angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen sind in Abbildung 4.3 eingezeichnet und deren Funktionsparameter in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Parameter	10 K	290 K
A_1	$0,040 \pm 0,004$	$0,045 \pm 0,005$
τ_1 (ps)	35 ± 7	24 ± 6
A_2	$0,097 \pm 0,002$	$0,065 \pm 0,003$
τ_2 (ps)	1738 ± 137	317 ± 17

Tabelle 4.2: Parameter der an die zeitaufgelösten Anisotropiezerfälle des P3HT-Films in Abbildung 4.3 angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen.

Im Gegensatz zu dem bei tiefen Temperaturen beschriebenen Anisotropieverhalten zeigen Paquin et al., dass die Polarisationsanisotropie der PL des P3HT-Films in ihren Experimenten innerhalb weniger ps auf einen residuellen Wert von $0,22 \pm 0,03$ abfällt, und erklären dieses mit dem *self-trapping* der Anregungen in H-Aggregaten [141]. Dieser experimentelle Unterschied könnte einerseits durch die höheren Anregungsenergien unserer Messungen hervorgerufen werden, bei denen anstelle der H-Aggregate bevorzugt die amorphe P3HT-Phase angeregt wird, andererseits aber auch durch potentielle Abweichungen in den jeweiligen Filmstrukturen, welche durch eine unterschiedliche Materialprozessierung bedingt sein können.

Die in unserem Experiment zu beobachtende temperaturabhängige dynamische Depolarisation liegt in der Exzitonmigration innerhalb der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte begründet: Mit jedem Energietransfer zwischen den Molekülen, der von einer Änderung des Übergangsdipolmomentes begleitet ist, geht sukzessive die Information der anfänglichen Anregungspolarisation verloren. Die zeitaufgelöste Anisotropie lässt sich folglich auch als ein Maß für die mit der Änderung des Übergangsdipolmomentes einhergehende Beweglichkeit und Relaxation der Anregungen verstehen. Weitere mögliche Prozesse, die zur Depolarisation der Anregungsemission beitragen, wie Torsions- und Vibrationsrelaxation der angeregten Moleküle und kohärente Diffusionsprozesse laufen auf bedeutend schnelleren Zeitskalen und somit innerhalb der Zeitauflösung unseres Messaufbaus ab [142–145].

Das Anisotropieverhalten der PL-Polarisation des Copolymers PTB7 unterscheidet sich in bemerkenswerter Weise von dem des P3HT in zwei qualitativen Aspekten. Der erste Aspekt wird bereits in den polarisationsabhängigen Spektren in Abbildung 4.5 deutlich: Zwischen 1,2 eV und 1,4 eV signalisiert die der parallel polarisierten Fluoreszenz übertreffende Intensität der senkrecht polarisierten Komponente einen Bereich negativer Anisotropie. Dieses interessante Merkmal des PTB7-Spektrums wird nachfolgend wieder aufgegriffen und detaillierter diskutiert.

Der zweite Aspekt ergibt sich aus der zeitaufgelösten Betrachtung der Polarisationsanisotropie in Abbildung 4.4. Sowohl im spektralen Bereich der positiven als auch im Bereich der negativen Anisotropie zeigt sich über die gesamte Messdauer von 2 ns ein konstanter, temperaturunabhängiger, von Null verschiedener Anisotropiewert. Für die höherenergetische Emission der S_1 -Exzitonen des Polymers bedeutet das, dass diese nach einer anfänglichen ultraschnellen Relaxation der Anregungen auf der sub-ps-Zeitskala eine Anisotropie von 0,05 erreicht und nicht weiter depolarisiert

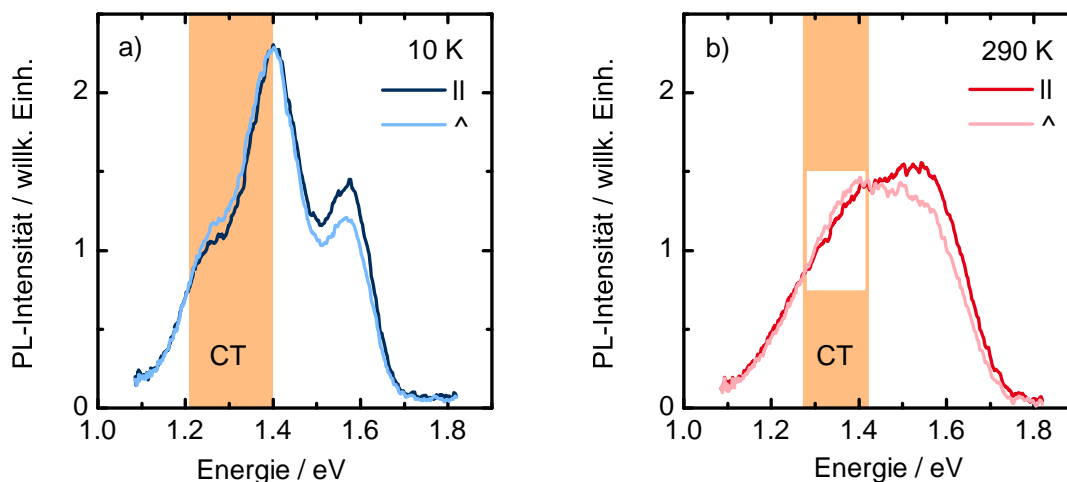


Abbildung 4.5: Polarisationsabhängige Spektren des PTB7-Films bei (a) 10 K und (b) 290 K. Die Bereiche negativer Anisotropie sind orange hinterlegt.

wird. Folglich sind die Exzitonen entweder stark lokalisiert oder bewegen sich nur zwischen Zuständen fester Polarisation. Diese Beobachtungen sind nicht spezifisch für die Polarisationsanisotropie der festen PTB7-Phase, sondern treten auch bei verdünnten PTB7-Lösungen auf und schließen somit durch die mikroskopische Filmstruktur bedingte Fallenzustände als mögliche Lokalisationszentren für die Ursache der residuellen Anisotropie und der fehlenden zeitlichen Dynamik aus [145]. Cho et al. zeigten mit der transienten Absorptionsspektroskopie, dass die Fluoreszenzanisotropie von in Chlorbenzol gelöstem PTB7 bei einer Anregungswellenlänge von 700 nm innerhalb der ersten 10 ps auf einen Wert von 0,1 abfällt und dann asymptotisch gegen 0,15 in den ersten 80 ps nach Anregung läuft [145]. Diese Beobachtung stimmt mit unserer in Abbildung 4.6 gezeigten zeitaufgelösten Anisotropie an ebenfalls in Chlorbenzol verdünnt gelöstem PTB7 überein. Die nach fast 2 ns verbleibende Fluoreszenzanisotropie der gelösten PTB7-Moleküle ist zwar größer als diejenige des Films, deutet jedoch eindeutig auf ein molekulares Charakteristikum als vermeintlichen Grund für die Erscheinung hin. Eine mögliche Ursache hierfür, so mutmaßen Cho et al., könnte in der stärker lokalisierten Elektronendichte aufgrund der elektronischen Symmetrieunterschiede der benachbarten BDT- und TT-Einheiten der Polymerkette liegen, welche die Exzitonendiffusion erheblich verzögerten [145]. Die mit steigender Anregungsleistung, und bei niedrigen Anregungsleistungen auch mit zunehmender Temperatur, abnehmende Exzitonendauer, siehe Abbildung 4.7, deutet möglicherweise darauf hin, dass bewegliche Anregungen auch auf der Zeitskala der konstanten Polarisationsanisotropie existieren. Eine fundierte Erklärung für die ausbleibende vollständige Depolarisation der primären PTB7-Anregung bedarf jedoch weiterer experimenteller Ergebnisse und liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Die im Vergleich zum P3HT niedrigere anfängliche Anisotropie des PTB7 lässt sich durch die ausgeprägte kristalline Phase des Homopolymers P3HT erklären; die durch die π - π -Wechselwirkung bedingte lamellenartige Anordnung der P3HT-Moleküle sorgt hierbei für einen verzögerten Depolarisationsprozess, da die ausgeprägte anfängliche Exzitonendauer entlang der Lamellen nur in geringem Maße eine Änderung des Übergangsdipolmomentes hervorruft.

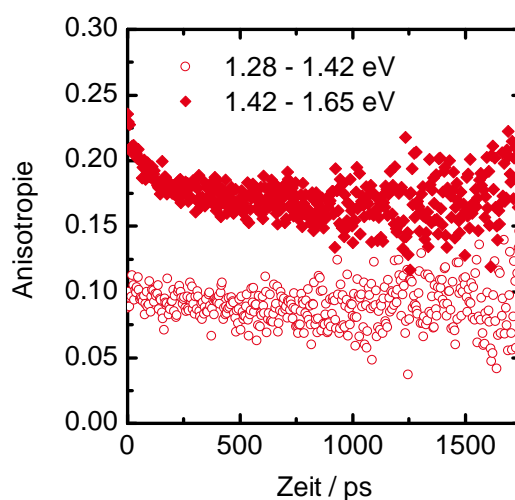


Abbildung 4.6: Polarisationsanisotropie einer verdünnten PTB7-Lösung mit der Konzentration von $10^{-10} \text{ Mol ml}^{-1}$. Das Lösungsmittel ist Chlorbenzol, und die Transienten sind bei 290 K mit einer Anregungswellenlänge von 705 nm aufgenommen worden.

Der zweite bemerkenswerte Aspekt, der in den polarisationsabhängigen Spektren des PTB7-Films sichtbar wird, ist der Bereich negativer Anisotropie für die PL zwischen 1,21 und 1,40 eV bei tiefen Temperaturen und, blauverschoben, zwischen 1,28 - 1,42 eV bei Raumtemperatur (siehe markierte Spektralbereiche in Abbildung 4.5). Das zeitaufgelöste Verhalten in Abbildung 4.4 zeigt, dass die Polarisationsanisotropie in den jeweiligen Spektralbereichen einen konstanten, leicht temperaturabhängigen Wert von $-0.014 \pm 0,007$ für 10 K und $-0.022 \pm 0,009$ für 290 K annimmt. Diese Änderung der Polarisationsanisotropie kann nicht durch die gewöhnliche Depolarisation wie den Energietransfer zwischen den Übergangsdipolmomenten zufällig orientierter Polymere beschrieben werden, sondern ist vielmehr die Folge einer zusätzlich auftretenden Drehung des Emissionsdipolmomentes der emittierenden Fluorophore.

Eine solche Drehung des Emissions- vom Absorptionsdipolmomentes um den Winkel α lässt sich mit der in Abschnitt 3.2.2 hergeleiteten Gleichung 3.11 beschreiben. Für kollineare Absorptions- und Emissionsdipolmomente, wie sie in dieser Arbeit für die Primäranregungen der Polymere angenommen werden, ist $\alpha = 0^\circ$ und in Abwesenheit weiterer Depolarisationsprozesse ist die Anisotropie $r = 0,4$ für eine Verteilung ungeordneter Polymere. Der Vorfaktor $\frac{2}{5}$ in Gleichung 3.11 trägt somit der *photoselection* Rechnung und der zweite Term der durch die Drehung um den Winkel α induzierten Depolarisation (siehe Kapitel 3.2.2 für die Herleitung dieser Terme).

Eine negative Anisotropie von $-0,014$ bzw. -0.022 entspricht dabei einer Rotation des Dipolmomentes um $56,2^\circ$ bzw. $57,0^\circ$, welches unter Ausschließung der Molekülrotation eine erhebliche Relokation der Ladung für diese signifikante Änderung des Dipolmomentes erfordert. Eine solche Relokation lässt sich durch einen Ladungstransfer innerhalb oder zwischen zwei PTB7-Molekülen erklären. Aufgrund der fehlenden zeitlichen Dynamik der zeitaufgelösten Polarisationsanisotropie läuft dieser Ladungstransfer auf einer sub-ps-Zeitskala ab und der in Folge gebildete CT-Zustand ist keiner weiteren depolarisierenden Relaxation unterworfen.

Eine durch die Molekülarchitektur von alternierenden elektronengebenden BDT- und elektro-

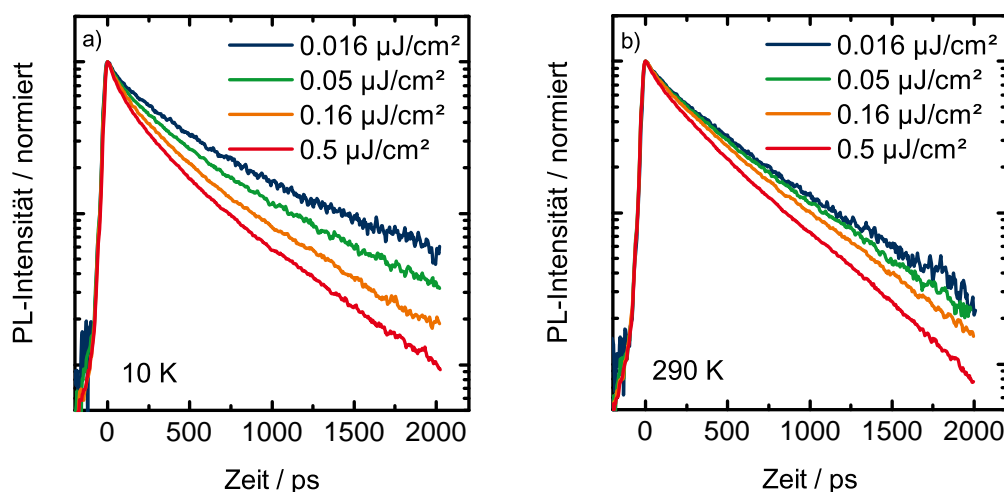


Abbildung 4.7: PL-Transienten des PTB7-Films in Abhängigkeit von der Energiefluenz der Anregung für (a) 10 K und (b) 290 K.

nenentziehenden TT-Bausteinen hervorgerufene Exzitonpolarität entlang der Polymerhauptkette des Copolymers beflügelt die Idee eines Zustandes mit starkem CT-Charakter innerhalb der reinen PTB7-Phase [146, 147]. Tatsächlich berechnen Chen et al. aus der Differenz zwischen dem Dipolmoment des Grund- und Anregungszustandes eine um den Faktor 10 erhöhte lokale Exzitonpolarität für PTB7 im Vergleich zum P3HT, womit ein intramolekularer CT-Zustand des Copolymers deutlich wahrscheinlicher ist als für das Homopolymer P3HT [148]. Allerdings weist die in Abbildung 4.6 gezeigte Polarisationsanisotropie für die verdünnte PTB7-Lösung auch in dem entsprechenden Spektralbereich der negativen Anisotropie des PTB7-Films deutlich positive Werte auf, und lässt daher im Gegensatz zu der Vermutung eines intramolekularen CT-Zustandes [149] vielmehr auf die intermolekulare Natur der in der festen Phase beobachteten Signatur negativer Anisotropie im PTB7 schließen.

4.3 Polarisationsanisotropie der Photolumineszenz organischer Solarzellen

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie die Polarisationsanisotropie zur eindeutigen und einfachen Identifikation von CT-Zuständen herangezogen werden kann. Weitere Indizien, die diese Interpretation stützen, werden unter Variation von Filmkomposition, Temperatur und Anrengungsbedingungen am spektralen und transienten Abklingverhalten der CT-Emission in Kapitel 5 herausgestellt. Darüber hinaus kann das zeitaufgelöste Anisotropieverhalten Einblicke in das Relaxationsverhalten des emittierenden Grenzflächenzustandes geben.

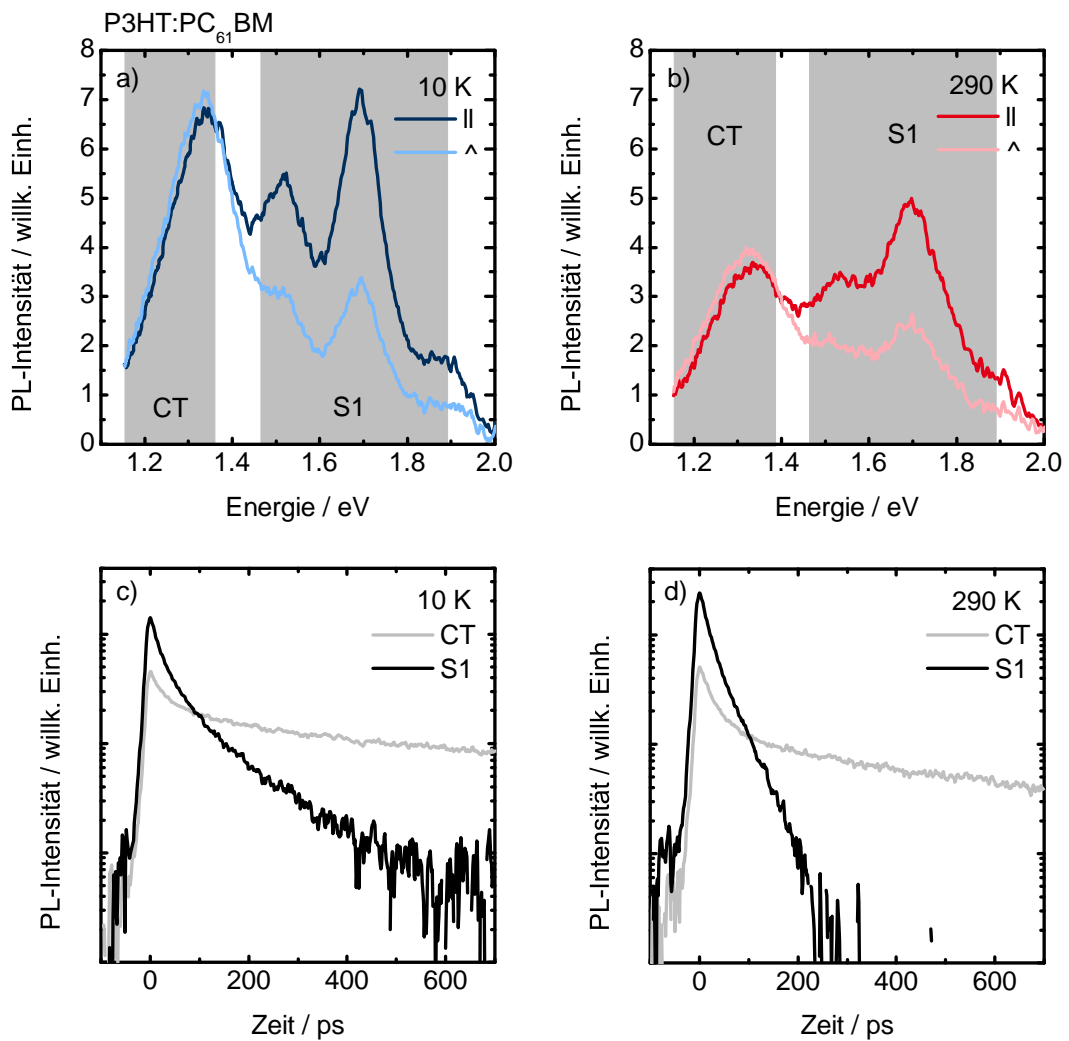


Abbildung 4.8: Polarisationsabhängige Spektren der P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle für (a) 10 K und (b) 290 K. Die Spektralbereiche der CT- und S₁-Emission sind grau hinterlegt und deren Transienten für (c) 10 K und (d) 290 K dargestellt. Die Transienten entsprechen einer polarisationsunabhängigen Emission (*magic angle*-Bedingung).

Die polarisationsabhängigen Spektren der untersuchten organischen Solarzellen sind in Abbildung 4.8 und 4.9 für eine Proben temperatur von 10 K und 290 K gezeigt, und weisen für beide Polymer:Fulleren-Heterostrukturen zwei Spektralbereiche mit einem deutlich unterschiedlichen Depolarisationsverhalten auf: Ist im NIR-Teil der PL-Spektren beider Solarzellen eine Signatur mit einer stärker senkrecht als parallel zur Anregungspolarisation polarisierten Intensitätskomponente zu erkennen - das Intensitätsmaximum dieser Signatur liegt bei 1,35 eV für P3HT:PC₆₁BM und bei 1,30 eV für PTB7:PC₇₁BM -, weist die Anisotropie umgekehrt im höherenergetischen Spektralbereich distinkt positive Werte auf.

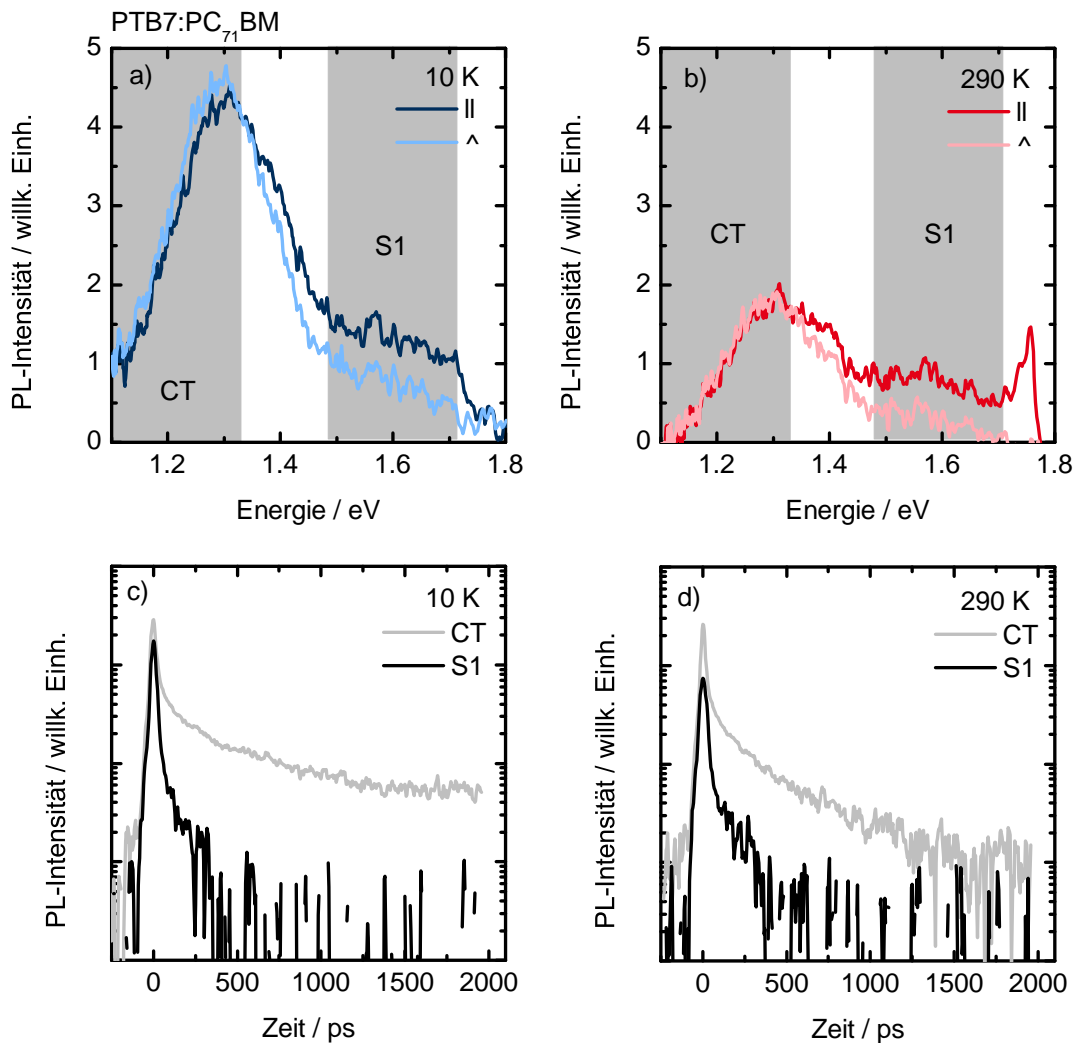


Abbildung 4.9: Polarisationsabhängige Spektren der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle für (a) 10 K und (b) 290 K, mit grau hinterlegtem Hintergrund für die Spektralbereiche der CT- und S_1 -Emission, und die Transienten der CT- und S_1 -Emission bei (c) 10 K und (d) 290 K. Die Transienten entsprechen einer polarisationsunabhängigen Emission (*magic angle*-Bedingung).

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass mindestens zwei unterschiedliche Fluorophore den Emissionsspektren zugrunde liegen. Zusätzlich wird diese Idee durch die stark unterschiedlichen PL-Lebensdauern innerhalb der jeweiligen Spektralbereiche gestützt; so liegt die Lebensdauer der PL mit negativer Anisotropie im Bereich mehrerer hundert ps und die Lebensdauer der höherenergetischen Emission bei unter 50 ps für die P3HT-basierten bzw. innerhalb der Zeitauflösung für die PTB7-basierten Solarzellen, siehe Abbildung 4.8 und 4.9 (eine weiterführende Betrachtung des transienten PL-Verhaltens folgt in Kapitel 5).

Die höherenergetische Emission positiver Anisotropie ist auf die S_1 -Exzitonen im Polymer zurückzuführen, die aufgrund des Ladungstransfers an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche eine

substantielle Fluoreszenzlöschung erfahren und damit verbunden ebenfalls eine um eine Größenordnung zunehmende Zerfallskonstante im Vergleich zu den reinen Polymerfilmen aufweisen. Im Folgenden sollen die emittierenden Anregungen des Polymers verkürzt mit der Schreibweise S_1 -Exzitonen bezeichnet werden, auch wenn das photolumineszente CT-Exziton ebenfalls einen Singulett-Charakter aufweist.

Die von der S_1 -Emission rotverschobene und nur im Gemisch mit dem Elektronenakzeptor auftretende langlebige PL mit deutlich negativer Polarisationsanisotropie ist hingegen, analog zur Argumentation in Abschnitt 4.2, nur durch einen Ladungsträgertransfer zu erklären, da eine ausgeprägte Molekülrotation in der vorliegenden festen Phase ausgeschlossen werden kann. Die in diesem Spektralbereich zu beobachtende signifikante Änderung des Übergangsdipolmomentes lässt sich durch den für den fotovoltaischen Prozess notwendigen Ladungsträgertransfer an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche verstehen und steht hinsichtlich dieser Interpretation ebenfalls im Einklang mit der hohen Lebensdauer der exklusiv in den Donator-Akzeptor-Heterostrukturen auftretenden, von der Primäranregung größtenteils rotverschobenen, Emission. Zudem entsprechen die Emissionsenergien der CT-Zustände von ca. 1,3 eV in etwa den Energiedifferenzen zwischen dem jeweiligen HOMO des Polymers und dem LUMO des Fulleren (siehe Abbildung 3.2 und 3.3), sodass die Zuordnung der Signaturen negativer Anisotropie zu den CT-Zuständen an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche ebenfalls aus energetischer Perspektive plausibel erscheint.

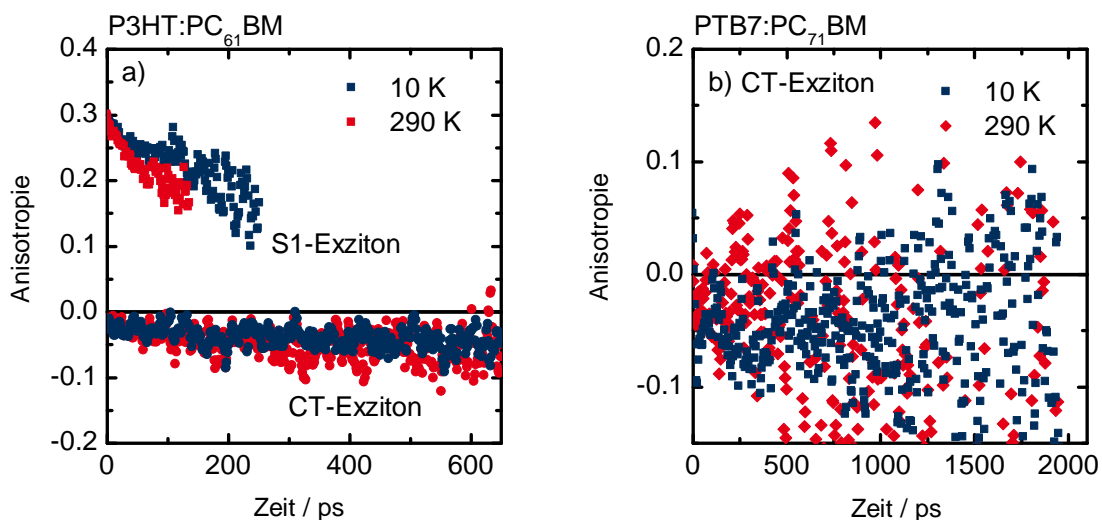


Abbildung 4.10: Zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie der (a) P3HT:PC₆₁BM- und (b) PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen für 10 K und 290 K. In (a) ist die Anisotropie der CT-Emission zwischen 1,18 und 1,33 eV und der S_1 -Emission zwischen 1,46 und 1,91 eV getrennt abgebildet. In (b) umfasst die Anisotropie den Spektralbereich der CT-Emission zwischen 1,10 und 1,31 eV.

In Abbildung 4.10 sind die zeitaufgelösten Polarisationsanisotropien der beiden Materialsysteme für die jeweiligen spektralen Emissionsbereiche der S_1 -Exzitonen und der CT-Rekombination dargestellt. Aufgrund der starken PTB7-Exzitonenlöschung, welche überwiegend binnen der ersten 30 ps nach der Anregung innerhalb der Zeitauflösung unserer Messung geschieht und für einen besonders effizienten Ladungsübertrag in den PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen spricht, ist ein

klares Erkennen der zeitaufgelösten Anisotropie der S_1 -Emission in Abbildung 4.10 nicht möglich. Das positive Anisotropieverhalten der Primäranregungen im PTB7 ist jedoch den zeitintegrierten Spektren in Abbildung 4.9 eindeutig zu entnehmen.

Für die Exzitonen im P3HT kann die Polarisationsanisotropie je nach Temperatur bis 150 bzw. 200 ps aufgelöst werden bevor das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sich drastisch verschlechtert. Vergleichbar mit den Ergebnissen für den reinen P3HT-Film zeigt sich ebenfalls im Gemisch eine temperaturabhängige Depolarisation der Primäranregungen.

Ein bemerkenswerter Unterschied stellt sich allerdings in der anfänglichen Anisotropie der S_1 -Emission dar, welche in der Solarzelle mit 0,3 um einen Faktor zwei höher als im reinen Polymerfilm ist. Folglich bleibt mit Hinblick auf den möglichen Maximalwert von 0,4 für zufällig angeordnete Dipolmomente der größte Teil der ursprünglichen Anregungspolarisation bei der strahlenden Rekombination der S_1 -Exzitonen erhalten. Diese Beobachtung der gestiegenen anfänglichen Anisotropie der Polymeremission im Gemisch mit dem Elektronenakzeptor lässt sich durch die vom Ladungstransfer zur Fullerenphase entstehende Fluoreszenzlöschung derjenigen Exzitonen erklären, welche besonders beweglich sind und somit eine schnelle Depolarisation der Fluoreszenz hervorriefen. Die zurückbleibenden, emittierenden Anregungen lassen sich folglich Exzitonen zuordnen, die sich langsamer bewegen oder zentral in der stark geordneten P3HT-Phase mit einer großen Weglänge zur Fullerenphase befinden, und somit die Anregungspolarisation in einem hohen Maße erhalten.

Aus der höheren, instantan präsenten Anisotropie im Gemisch, welche sich mit unserer Messmethodik nicht weiter zeitlich auflösen lässt, lässt sich folgern, dass ein signifikanter Teil des Ladungsträgertransfers extrem schnell, innerhalb der ersten Pikosekunden nach der Anregung, erfolgt. Diese Aussage deckt sich mit den Ergebnissen zahlreicher experimenteller Studien [92, 95, 98, 103, 150, 151], welche mit einer Zeitauflösung im Bereich von Femtosekunden Einblicke in noch frühere Prozesse der Fotophysik gewähren. Zwar lässt die abnehmende Anisotropie der aufgelösten S_1 -Emission erkennen, dass auch die langlebigen P3HT-Exzitonen eine Beweglichkeit aufweisen, die grundsätzlich das Erreichen der Grenzfläche zur Fullerenphase ermöglichen könnte und damit auch einen potentiellen Ladungsträgerübertrag, doch zeigen Chen et al. mittels ultraschneller PL-Spektroskopie, dass ca. 80% der Polymerexzitonen in P3HT:PCBM innerhalb einer Pikosekunde bereits rekombiniert oder an der Grenzfläche zur Fullerenphase dissoziiert sind [95]. Somit ist der von uns zu beobachtende Teil der Emission nur als zeitlicher Ausläufer der eigentlichen Anregungspopulation zu verstehen und als solcher kaum repräsentativ für die Mehrheit generierter freier Ladungsträger. Die im Vergleich zur PL des reinen Polymerfilms in der aktiven Schicht substantiell auftretende statische PL-Löschung (siehe Kapitel 5), gepaart mit dem in diesem Abschnitt diskutierten Anstieg der anfänglichen Polarisationsanisotropie, unterstützt vielmehr die Vorstellung einer Exzitonendissoziation, die vorwiegend auf der sub-ps-Zeitskala abläuft. Wobei einschränkend zu erwähnen ist, dass die PL-Spektroskopie nur den strahlend rekombinierenden Teil der exzitonischen Population beobachtet und die nicht-strahlenden Prozesse der Exzitonrelaxation, -rekombination und schließlich auch der -dissoziation allerhöchstens indirekt erfassen kann. Aussagen zur Generation freier Ladungsträger mittels der PL-Spektroskopie sind somit immer als Interpretationen auf Basis des Verhaltens der strahlend rekombinierenden exzitonischen Teilpopulation zu verstehen.

Abbildung 4.10 zeigt jedoch nicht nur, dass die negative Polarisationsanisotropie der CT-Zustände in beiden Materialsystemen von Beginn an präsent ist, und stützt damit das Bild des effizienten La-

dungsträgertransfers binnen der ersten Pikosekunden nach der Laseranregung, sondern auch, dass die Anisotropie der innerhalb unserer Zeitauflösung gebildeten CT-Zustände keine weitere Depolarisation der Rekombinationsemission aufweist. Diese Beobachtung lässt sich als eine ausgeprägte Lokalisierung der durch den Ladungstransfer gebildeten Grenzflächenzustände deuten. Dass die Polarisationsanisotropie ebenfalls unabhängig von der Temperatur ist, bestärkt zudem die Interpretation lokalisierter CT-Zustände, schließt sie doch selbst zur Depolarisation beitragende thermisch induzierte Bewegungen der CT-Exzitonen aus. Der für die CT-Zustände im P3HT:PCBM in den ersten 200 ps noch zu beobachtende Anisotropiezerfall ist nicht intrinsischer Natur, sondern hängt mit der energetischen Überlagerung der CT- mit der S_1 -Exzitonennmission zusammen, wodurch es zu einer Summierung der beiden charakteristischen Depolarisationsprozesse in dem jeweiligen Zeit- und Spektralraum kommt.

Für beide Materialsysteme nimmt die Polarisationsanisotropie der CT-Zustände einen zeitlich konstanten Wert von ca. -0.05 an, siehe Tabelle 4.3. Entsprechend der Gleichung 3.11 ergibt sich damit im Zuge des Ladungsträgertransfers eine durchschnittliche Rotation des Emissionsdipolmomentes der CT-Zustände um 60° vom Übergangsdipolmoment des Polymers. Wie auch schon bei dem CT-Zustand der PTB7-Phase ist der Betrag der Anisotropie bei Raumtemperatur leicht größer als bei tiefen Temperaturen; der damit verbundene Winkelunterschied entspricht in beiden Fällen ungefähr 1° , und könnte durch die thermisch bedingte Änderung der Molekülkonformation hervorgerufen werden.

Solarzelle	\bar{r} bei 10 K	\bar{r} bei 290 K
P3HT:PC ₆₁ BM	$-0,042 \pm 0,016$	$-0,053 \pm 0,025$
PTB7:PC ₇₁ BM	$-0,050 \pm 0,031$	$-0,058 \pm 0,093$

Tabelle 4.3: Mittlere Polarisationsanisotropie der CT-Emission. Aufgrund der Überlagerung mit der S_1 -Emission zu früheren Zeiten werden für P3HT:PC₆₁BM nur Werte mit $t \geq 200$ ps einbezogen. Für PTB7:PC₇₁BM werden aufgrund des geringen CT-Signals zu späteren Zeiten nur Werte mit $t \leq 1000$ ps betrachtet.

Der beobachtete Rotationswinkel von 60° ist in jedem Fall geringer als die mittels der polarisationsabhängigen transienten Absorptionsspektroskopie enthüllte 90° -Drehung des Übergangsdipolmomentes nach einem Ladungsträgertransfer an einem Polymer-Fulleren-Heteroübergang [144, 152, 153], aber weist mit den von Grancini et al. berechneten 70° für die P3HT:PC₆₁BM-Grenzfläche [152] in die gleiche Richtung eines geringeren durchschnittlichen Rotationswinkels als den in der Absorption gemessenen. Diese Abweichung von den intuitiv eingängigen 90° ist möglicherweise Folge von unterschiedlich lokal vorliegenden Grenzflächenmorphologien, die zu einer Vielzahl verschiedener Konfigurationen von CT-Zuständen führen in die das strahlend rekombinierende CT-Exziton relaxieren kann, sodass der Erwartungswert des Rotationswinkels geringer als 90° ausfällt. Die in theoretischen Studien herausgestellte zunehmende Unordnung der Polymeranordnung, insbesondere die der Molekülverdrehung, an der Grenzfläche zur Akzeptorphase stützt die geführte Argumentation an dieser Stelle [89, 154]. Eine weitere Ursache des von 90° verschiedenen Rotationswinkels könnte im sog. *intensity borrowing* (dt. Übersetzung entspräche dem Ausdruck der Intensitätsentleihung) liegen, welches in diesem Fall die durch den Übergangsdipolmoment des angeregten Polymerzustandes geprägte Ausrichtung des CT-Übergangsdipolmomentes beschreibt [155–157]. Wird die Wellenfunktion des CT-Zustandes

aufgefasst als eine resonante Mischung aus den Wellenfunktionen des angeregten Donatorzustandes (D^*A), des angeregten Akzeptorzustandes (DA^*) und dem elektronischen Zustand vollständiger Ladungstrennung (D^+A^-):

$$\psi_{CT} = k_1 \cdot \psi_{D^*A} + k_2 \cdot \psi_{DA^*} + k_3 \cdot \psi_{D^+A^-}, \quad (4.2)$$

mit den Konstanten k für die typischerweise gilt, dass $k_3 \gg k_1$ und $k_3 \gg k_2$, sowie $k_1 \neq 0$ und $k_2 \neq 0$, so lässt sich das Übergangsdipolmoment des CT-Zustandes \vec{M}_{CT} ausdrücken aus einer Komponente $\vec{M}_{CT}^{\parallel D^*A}$ parallel zum Polymerdipolmoment und einer Komponente \vec{M}_{CT}^{rest} , die die Beiträge des angeregten Fullerenzustandes und des Zustandes vollständiger Ladungstrennung einschließen [158]:

$$\vec{M}_{CT} = \vec{M}_{CT}^{\parallel D^*A} + \vec{M}_{CT}^{rest} \quad (4.3)$$

Folglich kann das Übergangsdipolmoment des CT-Zustandes in Abhängigkeit von der energetischen Differenz zum angeregten Polymerzustand und der Stärke der elektronischen Kopplungskonstante zwischen den Zuständen ψ_{D^*A} und $\psi_{D^+A^-}$ einen nicht unerheblichen Beitrag in Richtung des Polymerdipolmomentes aufweisen [155–157].

Vandewal et al. bestimmen auf Basis der Fotostromanisotropie in mechanisch orientierten P3HT:PCBM-Filmen die als Maß für das *intensity borrowing* herangezogene Größe $\vec{M}_{CT}^{rest} / \vec{M}_{CT}^{\parallel D^*A}$ zu 2,5, können jedoch mit der nicht-zeitaufgelösten PL-Spektroskopie die Polarisationsanisotropie nicht auflösen [158].

Wird ein Winkel von 90° zwischen $\vec{M}_{CT}^{\parallel D^*A}$ und \vec{M}_{CT}^{rest} angenommen, so berechnet sich bei dem in dieser Arbeit beobachteten durchschnittlichen Rotationswinkel von 60° ein Wert von 1,73 für das entsprechende Verhältnis der unterschiedlichen Dipolmomentbeiträge. Diese Größe repräsentiert dabei das maximal mögliche *intensity borrowing*, wobei der Winkel zwischen $\vec{M}_{CT}^{\parallel D^*A}$ und \vec{M}_{CT}^{rest} gegebenenfalls geringer ausfallen kann und somit auch das *intensity borrowing* weniger stark ausgeprägt ist. An dem Polymer-Fulleren-Materialsystem TQ1:PC₆₁BM hat sich bereits gezeigt, dass das *intensity borrowing* optisch angeregter CT-Zustände stärker ausfällt als im Fall der elektrischen Anregung, welches dadurch erklärt wird, dass mittels der PL-Spektroskopie solche Zustände angeregt werden, die eine hohe Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination haben und typischerweise energetisch dichter an den primären Polymeranregungen liegen [158]. Eine vergleichbare Differenz im *intensity borrowing* ergibt sich durch die Gegenüberstellung der in diesem Abschnitt präsentierten Polarisationsanisotropie optisch angeregter CT-Zustände zu den elektrisch bevölkerten Grenzflächenzuständen innerhalb des P3HT:PC₆₁BM [158]. Neben der guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen am TQ1:PC₆₁BM bestärkt diese Beobachtung zudem die in Abschnitt 5.2.4 geführte Diskussion hinsichtlich einer von der Anregungsart abhängigen Ausprägung des CT-Zustandes.

Insgesamt verdeutlichen die vorangegangenen Überlegungen, dass der beim Ladungsträgertransfer auftretende Rotationswinkel des Übergangsdipolmomentes stark von den jeweiligen elektronischen Eigenschaften der Donator- und Akzeptormoleküle abhängt und womöglich zudem von der mikroskopisch vorliegenden Grenzflächenstruktur beeinflusst wird. Entscheidend für die beiden untersuchten Materialsysteme P3HT:PC₆₁BM und PTB7:PC₇₁BM ist jedoch, dass der vom

Dipolmoment des angeregten Polymerzustandes verschiedene Beitrag am CT-Dipolmoment groß genug ist, und somit die Änderung in der Anisotropie derart deutlich ausfällt, dass die Emission der S_1 -Exzitonen klar von der CT-Rekombination unterschieden werden kann.

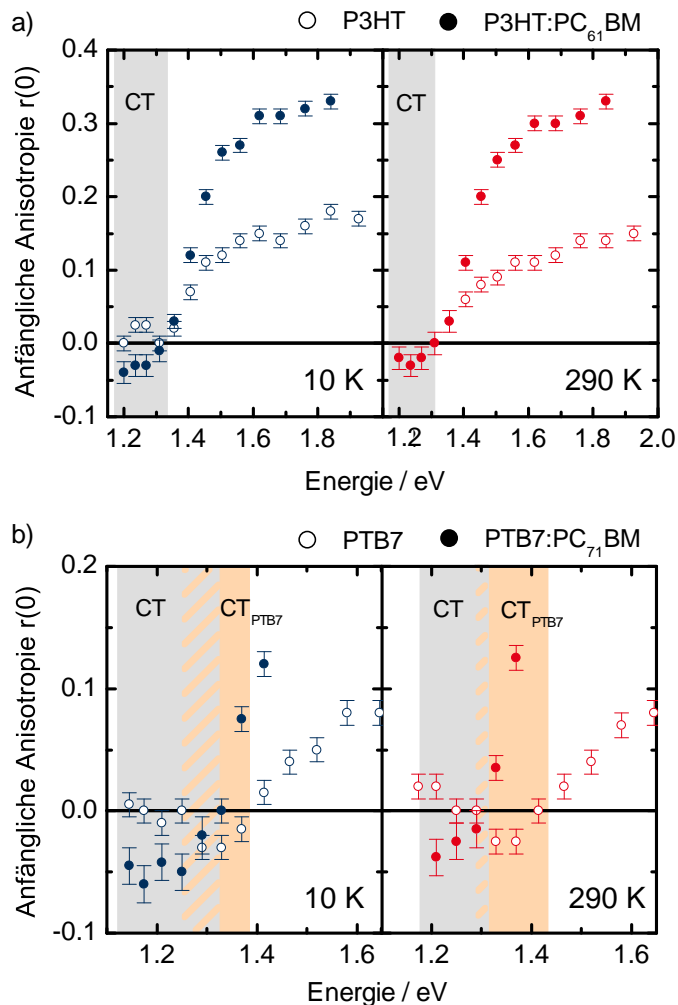


Abbildung 4.11: Anfängliche Polarisationsanisotropie der PL zum Zeitpunkt null für die (a) P3HT:PC₆₁BM- und (b) PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen bei 10 K und 290 K.

Abbildung 4.11 gibt abschließend einen Überblick über die anfänglichen Polarisationsanisotropien der untersuchten Solarzellen in Abhängigkeit von ihrer Emissionsenergie und verdeutlicht, dass die spektralen Bereiche der CT- und S_1 -Exzitonenemission unabhängig von der Temperatur in den beiden Donator-Akzeptor-Systemen mit der vorgestellten Methodik eindeutig und ohne Auflösung der zeitlichen Dynamik voneinander abgegrenzt werden können. Außerdem zeigt sich, dass die Emission des in Abschnitt 4.2 für die PTB7-Phase vermuteten intermolekularen CT-Zustandes sich zwar teilweise mit der Emission des CT-Zustandes an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche spektral überlagert, aber energetisch von dieser deutlich blauverschoben ist. Des Weiteren ist das in Abbildung 4.12 dargestellte unterschiedliche transiente PL-Verhalten der

beiden CT-Signaturen ein zusätzliches Indiz dafür, dass es sich hierbei um zwei verschiedene photolumineszente Zustände handelt. Die Tatsache, dass der CT-Zustand der reinen PTB7-Phase nicht in der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle sichtbar und zudem die CT-Emission der Solarzelle sehr dominant ist, bestärkt folglich die Idee eines intermolekularen CT-Zustandes der PTB7-Phase, welcher den Ladungsträgertransfer an der Grenzfläche zum Fulleren als möglichen Präkursorzustand erleichtern könnte.

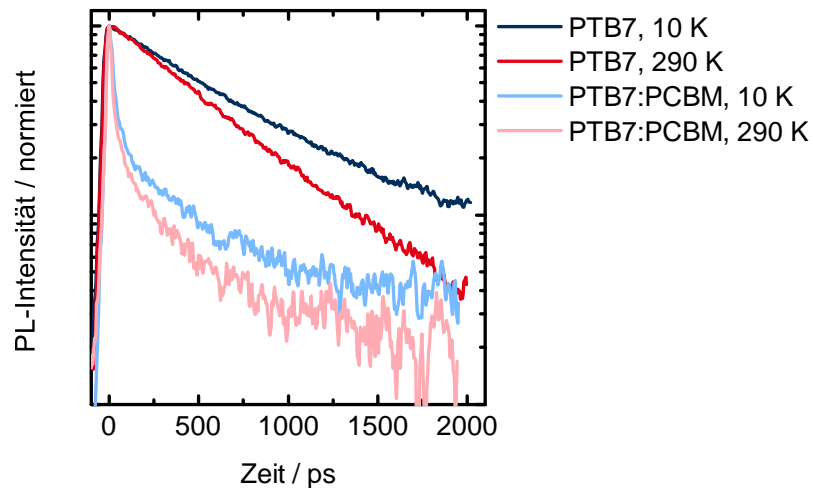


Abbildung 4.12: PL-Transienten des intermolekularen CT-Zustandes der PTB7-Phase (1,21-1,40 eV für 10 K und 1,28-1,42 eV für 290 K) und des CT-Zustandes in der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle (1,10-1,31 eV) bei 10 K und 290 K (unter *magic angle*-Bedingung).

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel gelingt die erstmalige Zeitauflösung der polarisationsabhängigen CT-Photolumineszenz in Polymer-Fulleren-Heterostrukturen. Anhand zweier prototypischer Materialsysteme für die organische Fotovoltaik, P3HT:PC₆₁BM und PTB7:PC₇₁BM, wird gezeigt wie die durch die vom Ladungsträgertransfer induzierte Änderung des Übergangsdipolmomentes hervorgerufene negative Polarisationsanisotropie zur Identifizierung von CT-Zuständen herangezogen werden kann. Für beide Materialsysteme ergibt sich eine mittlere Änderung des CT-Übergangsdipolmomentes von 60° mit Bezug auf das Absorptionsdipolmoment des Polymers. Diese Änderung reicht in dem vorliegenden Fall zur klaren Unterscheidung der CT-Emission von den primären Polymeranregungen aus, wobei sich die Unterscheidung für CT-Zustände, die ein stärker ausgeprägtes *intensity borrowing* vom angeregten, ebenfalls emittierenden, Donatorzustand aufweisen, möglicherweise weniger deutlich gestalten kann.

Von der in unseren Messungen unmittelbar präsenten negativen Anisotropie der CT-Emission und den für die P3HT-Anregungen aufgelösten substantiell höheren anfänglichen Anisotropien im Gemisch mit dem Fulleren als in der reinen P3HT-Phase kann geschlossen werden, dass die

Bildung der emittierenden CT-Zustände innerhalb der Zeitauflösung unseres Experimentes auf der Zeitskala von Subpikosekunden abgeschlossen ist.

Des Weiteren weist das zeitaufgelöste Verhalten der Polarisationsanisotropie der CT-Emission sowohl für die auf dem Homo- als auch für die auf dem Copolymer basierten Solarzellen keinerlei Dynamik auf, sodass das fehlende Depolarisationsverhalten innerhalb der CT-Zustände als eine starke Lokalisierung dieser an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche zu interpretieren ist.

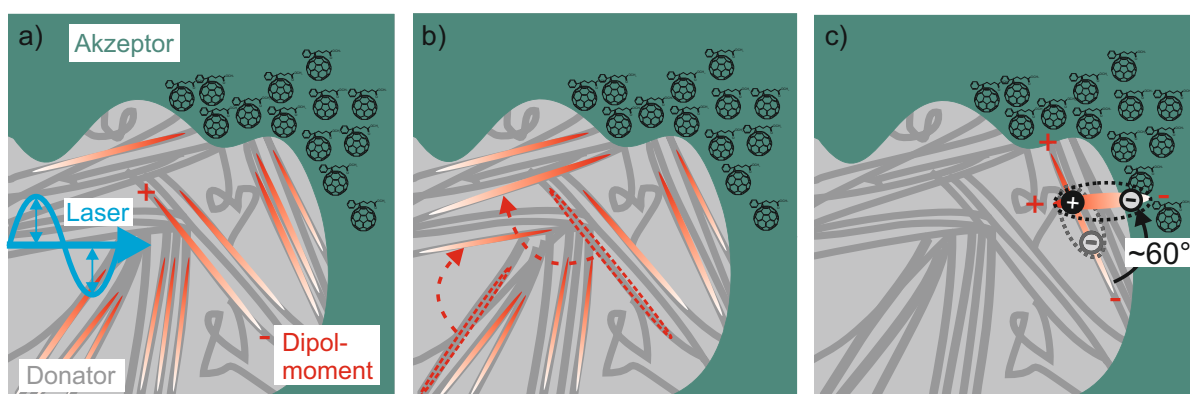


Abbildung 4.13: Grafische Darstellung der in diesem Abschnitt beobachteten Depolarisationsprozesse. (a) zeigt die Anregung der Polymere durch einen Laser mit bestimmter Polarisationsrichtung, (b) den Energietransfer zwischen den Polymeren und (c) den Ladungstransfer an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche.

Abbildung 4.13 fasst die in diesem Abschnitt zu beobachtenden Depolarisationsprozesse grafisch zusammen: In einem ersten Schritt werden die zufällig angeordneten Polymere mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu $\cos^2\theta$ angeregt, wobei θ den Winkel zwischen dem Absorptionsdipolmoment und der Anregungspolarisation bezeichnet (Konzept der *photoselection*). Hierdurch kommt es selbst für kollineare Emissions- und Absorptionsdipolmomente ohne weitere mikroskopische Energietransferprozesse zu einer ersten Depolarisation der Emission. In einem zweiten Schritt kann für die P3HT-Anregungen ein auf der ps-Zeitskala ablaufender, temperaturabhängiger Zerfall der Anisotropie beobachtet werden, der die Folge von Exzitonenmigration in der inhomogen verbreiterten Zustandsdichte ist. Drittens trägt in beiden Polymer-Fulleren-Gemischen schließlich eine auf den an der Grenzfläche stattfindenden Ladungstransfer zurückzuführende Rotation des Übergangsdipolmomentes zur Depolarisation der Photolumineszenz der Primäranregungen bei.

Zu den beschriebenen Depolarisationsprozessen ist überdies die bemerkenswerte Beobachtung einer im Vergleich zur CT-Emission in der Donator-Akzeptor-Heterostruktur blauverschobenen Signatur mit negativer Anisotropie des PTB7-Films zu nennen, welche ich einem intermolekularen Zustand mit starkem Ladungstransfercharakter zuschreibe.

Die verlässliche Identifizierung von CT-Zuständen ist für das Verständnis der zugrunde liegenden fotophysikalischen Prozesse in der organischen Fotovoltaik von enormer Bedeutung. Die zeitaufgelöste Beobachtung strahlend-rekombinierender CT-Zustände erlaubt es, Einblicke in die Dynamik der Anregungszustände an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche zu erlangen und

somit Aussagen zu der Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften der Solarzelle zu treffen. Die Minimierung der auftretenden Verluste in der Energieumwandlung durch die strahlende Rekombination von CT-Zuständen oder die Anhebung der Leerlaufspannung durch eine möglichst geringe Energiedifferenz zwischen angeregtem Polymer- und CT-Zustand sind Beispiele, die eine verlässliche Identifizierung und Charakterisierung des CT-Zustandes zur Analyse verschiedener Materialsysteme und deren Potentiale erfordern.

5 Charge-transfer-Zustände als strahlende Rekombinationszentren

In diesem Kapitel werden die zuvor identifizierten CT-Zustände der auf dem Homopolymer P3HT und dem Copolymer PTB7 basierten organischen Solarzellen näher charakterisiert. Die Gegenüberstellung dieser beiden Materialsysteme ist durch die sich verschieden einstellenden Filmstrukturen, den vom Homopolymer abweichenden Aufbau des PTB7 von alternierenden Donator-Akzeptor-Einheiten und schließlich die unterschiedlich hohen erreichbaren Wirkungsgrade motiviert. Von besonderem Interesse sind bei der Beschreibung die Fragen nach dem Ort der auftretenden CT-Rekombination und nach charakteristischen Unterschieden im Rekombinationsverhalten des Grenzflächenzustandes in den beiden Materialsystemen, um die Ursachen der Rekombination von CT-Zuständen als auftretenden Verlustkanal bei der Generation freier Ladungsträger im fotovoltaschen Prozess besser verstehen zu können. Nach einer einführenden optischen und elektrischen Charakterisierung der untersuchten Solarzellen wird im zweiten Abschnitt des Kapitels diskutiert, inwieweit die CT-Emission mit der lokalen Struktur des Polymer:Fulleren-Films korreliert ist. Neben der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie an unterschiedlichen Filmkompositionen und unter variierender Anregungsbedingung werden zudem die Transmissionselektronenmikroskopie und die Elektrolumineszenz als weitere Untersuchungsmethoden hinzugezogen. Der dritte Abschnitt widmet sich dem Temperaturverhalten der CT-Rekombination und offenbart einen möglicherweise entscheidenden Unterschied zwischen den elektronischen Grenzflächenzuständen der beiden untersuchten Polymer-Fulleren-Heterostrukturen. Im letzten Abschnitt werden die gewonnenen Erkenntnisse schließlich nochmals zusammengefasst.²

²Die in diesem Kapitel dargestellten experimentellen Ergebnisse sind bereits in Teilen unter den Titeln “Time-Resolved Charge-Transfer State Emission in Organic Solar Cells: Temperature and Blend Composition Dependences of Interfacial Traps“ und “Temperature and Energy-Dependent Separation of Charge-Transfer States in PTB7-Based Organic Solar Cells“ veröffentlicht worden [159, 160].

5.1 Optische und elektrische Bauteilcharakterisierung

Die im vorliegenden Kapitel untersuchten Solarzellen entsprechen in ihrem Aufbau denjenigen in Kapitel 4 und sind hinsichtlich ihrer Herstellung in Abschnitt 3.1.1 beschrieben.

Abbildung 5.1 zeigt die nach Gleichung 4.1 aus den Transmissions- und Reflektionsspektren berechneten optischen Abschwächungen OA der aktiven Schichten und reinen Polymer- bzw. Fullerenfilmen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Filmstruktur auf die CT-Emission wird im nachfolgenden Abschnitt eine Serie von P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit variierender Donator-Akzeptor-Komposition betrachtet. Die optische Abschwächung zeigt, wie die als Maß für die geordnete P3HT-Phase stehende Absorptionsschulter im P3HT bei 620 nm [137] mit höherem PCBM-Anteil stetig abnimmt und deutet damit bereits die abnehmende Polymerordnung bei zunehmender PCBM-Konzentration an. Die PL-Spektren der nachfolgenden Abschnitte sind für die P3HT-basierten Solarzellen bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm aufgenommen worden.

Im Gegensatz dazu werden im Fall der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen die Phasen unterschiedlicher Morphologie durch eine selektive Anregung des PCBM bei 400 nm und des PTB7 bei 705 nm adressiert.

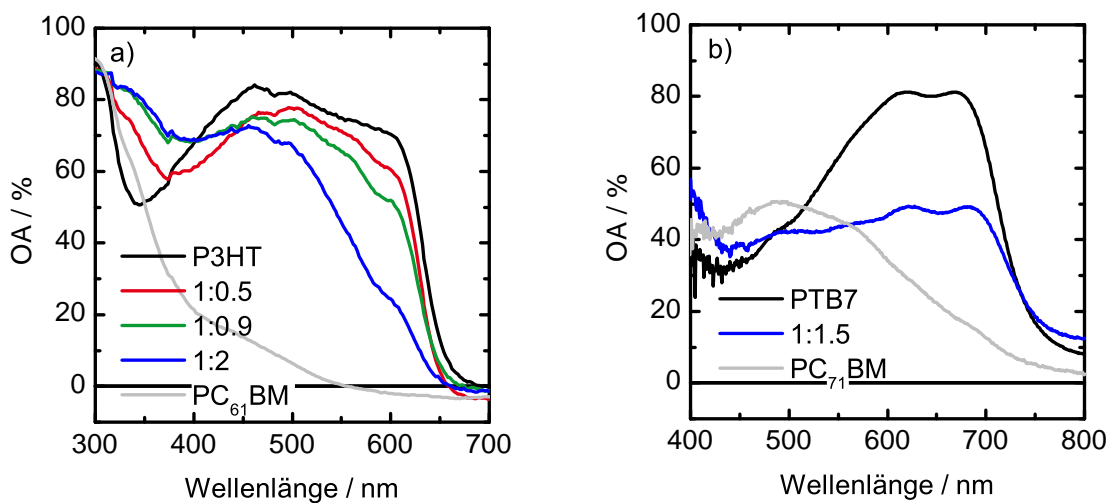


Abbildung 5.1: Optische Abschwächung der untersuchten organischen Dünnschichtfilme.

Die in Abbildung 5.2 gezeigten Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (unter einem AM 1,5G-Spektrum mit einer Bestrahlungsstärke von 1000 Wm^{-2} aufgenommen) und deren in Tabelle 5.1 aufgeführten Kenngrößen zeigen, dass die P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle mit dem Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1:0,9 den höchsten Wirkungsgrad erzielt. Die im Vergleich dazu stark abfallenden Filmkompositionen der aktiven Schicht mit den Mischverhältnissen 1:0,5 und 1:2 weisen bereits in ihren Dunkelkennlinien ein ohmsches Verhalten in Rückwärtsrichtung auf, welches auf Shunts innerhalb der aktiven Schicht hindeutet, wie sie z.B. durch nicht ausreichend gelöste Molekülglomerate in Kombination mit einer sehr dünnen Filmstärke entstehen können.

Die PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle weist im Vergleich zu den entsprechenden Bauteilen des Kapitels 4 einen wesentlich geringeren Füllfaktor auf, der Ausdruck einer gestiegenen Wahrscheinlichkeit für die bimolekulare Rekombination freier Ladungsträger ist. Der in Rückwärtsrichtung extrahierte Strom ist etwas höher als für das Bauteil in Kapitel 4, das deutet möglicherweise auf eine größere Dicke der aktiven Schicht hin, die einerseits die Anzahl freier Ladungsträger erhöht, aber andererseits auch deren Transport zu den Elektroden erschwert.

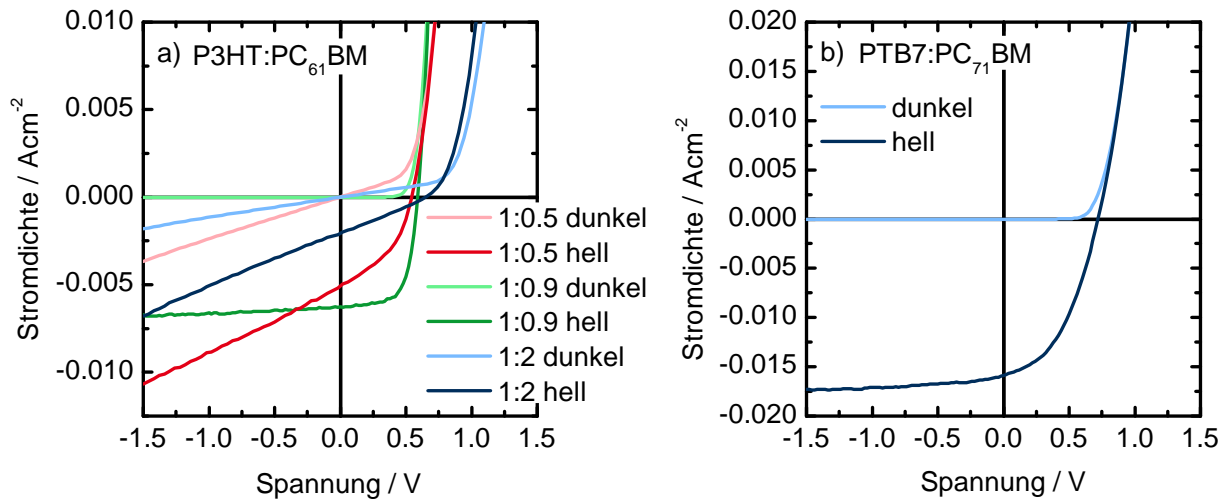


Abbildung 5.2: Hell- und Dunkelkennlinien der untersuchten Solarzellen.

Die in diesem Kapitel diskutierte PL-Spektroskopie richtet ihren Fokus auf die frühen Prozesse nach der Lichtabsorption, daher sind die spektroskopisch gewonnenen Aussagen nicht durch etwaige mangelhafte Transporteigenschaften eingeschränkt, die erst das Verhalten des Bauteils nach der Exzitondissoziation auf späteren Zeitskalen bestimmen. Des Weiteren sind die Charakteristika der im folgenden gezeigten Spektren sowohl durch Messungen an verschiedenen Probenpositionen als auch an mehreren Bauteilen bestätigt worden.

Solarzelle	Kurzschlussstromdichte / mA/cm ²	Leerlaufspannung / mV	Füllfaktor / %	Effizienz / %
P3HT:PC ₆₁ BM 1:0,5	5,1	544	41,3	1,1
P3HT:PC ₆₁ BM 1:0,9	6,3	588	65,4	2,4
P3HT:PC ₆₁ BM 1:2	2,1	649	27,2	0,4
PTB7:PC ₇₁ BM	15,9	721	43,4	5,0

Tabelle 5.1: Kenngrößen der untersuchten Solarzellen.

5.2 Orte der *charge-transfer*-Photolumineszenz

5.2.1 Mikrostruktur der Polymer:Fulleren-Filme

Die sich in den Solarzellen der beiden Materialsysteme P3HT:PC₆₁BM und PTB7:PC₇₁BM ausbildenden Mikrostrukturen sind sehr verschieden: Das Homopolymer P3HT formt nach thermischer Behandlung oder der Trocknung unter Lösungsmittelatmosphäre eine ausgeprägte kristalline Phase für das hinsichtlich des Wirkungsgrades optimierte Mischverhältnis zwischen Polymer und Fulleren [114, 161, 162]. Im Gegensatz dazu ist die in der Literatur zu findende Beschreibung der Filmstruktur für das Copolymer PTB7 im idealen Mischverhältnis zum Fulleren weniger eindeutig. So wird einerseits von einer weitestgehend amorphen Phase nach der Filmtrocknung berichtet [124], andererseits dass es zur Bildung nanokristalliner PTB7-Agglomerate von wenigen bis zu mehreren zehn Nanometern [125, 163] mit hierarchischer Ordnung kommt, und schließlich wird auch die Ausprägung länglicher polymer- und fullerenreicher Domänen geschildert [164]. Um einen Einblick in die Mikrostruktur der aktiven Schichten der in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen zu gewinnen und den Einfluss der PCBM-Konzentration auf die Filmstruktur einordnen zu können, werden in diesem Abschnitt Ergebnisse der hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) herangezogen.

Hierzu sind die Polymer-Fulleren-Lösungen auf PEDOT:PSS beschichtetem ITO-Glas rotationsbeschichtet worden und nach einer anschließenden Zergliederung mit dem Skalpell im Wasser - aufgrund der Wasserlöslichkeit von PEDOT:PSS - vom Substrat gelöst worden. Die kleinen Filmteilchen sind schließlich auf konventionelle TEM-Kupfergitter für die Analyse gehoben worden.

Das verwendete Transmissionselektronenmikroskop (*Titan 80-300*, FEI Company) ist mit einer abbildungskorrigierten Bildgebung ausgestattet gewesen und durchgehend bei einer Beschleunigungsspannung von 300 keV betrieben worden. Die Abbildungen erfolgten sowohl mit ca. 8000 e/nm² für die direkte Abbildung im Hellfeld-Modus (engl. *bright field*, BF) als auch mit ca. 100 e/nm² für die Elektronenbeugung (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) stets unter besonders niedriger Dosis. Zudem sind die Proben aufgrund ihrer hohen Strahlungsanfälligkeit mit Flüssigstickstoff auf 77 K gekühlt worden. Die TEM-Aufnahmen sind von Herrn Dr. Kübel am Institut für Nanotechnologie des KIT durchgeführt worden.

Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die BF-TEM- und SAED-Aufnahmen für die P3HT:PC₆₁BM-Filme mit den beiden unterschiedlichen Filmkompositionen. In der SAED-Aufnahme der Probe mit dem Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1:0,9 sind zwei deutlich voneinander getrennte Debye-Scherrer-Beugungsringe zu erkennen (siehe Abbildung 5.3); der äußere Ring entspricht einem Netzebenenabstand von 0,39 nm und kann dem (020)-Reflex des P3HT zugeordnet werden, welcher mit dem Abstand entlang der π - π -Wechselwirkung zwischen den P3HT-Molekülen verbunden wird [165, 166]. Der innere Ring entspricht einem Netzebenenabstand von 0,46 nm und ist der PCBM-Phase zuzuordnen [167]. In der BF-TEM-Aufnahme sind unter genauer Betrachtung wenige Nanometer breite und bis zu 200 nm lange Filamente zu erkennen, die sich mit geringer Dichte durch den Film ziehen. Diese Filamente weisen einen Abstand von 1,6 nm zueinander auf und decken sich somit mit dem (100)-Reflex des P3HT, welcher in den Publikationen den Abstand zwischen den P3HT-Haarkristallen beschreibt [168]. Innerhalb dieser

ca. 15 nm weiten Filamente sind die P3HT-Moleküle normal zur Längsachse des Filamentes angeordnet, was bedeutet, dass die π - π -Wechselwirkung in Richtung des Filamentes verläuft und so zu besonders hohen Lochmobilitäten entlang des Haarkristalls führt [165, 166, 168].

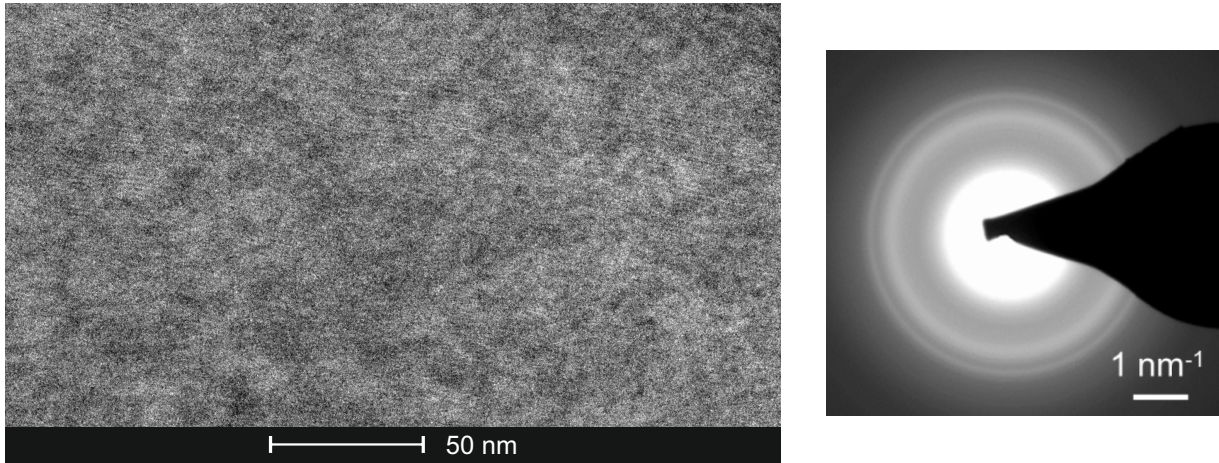


Abbildung 5.3: BF-TEM- und SAED-Aufnahmen in der Probenaufsicht für den P3HT:PC₆₁BM-Film mit dem Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1 zu 0,9.

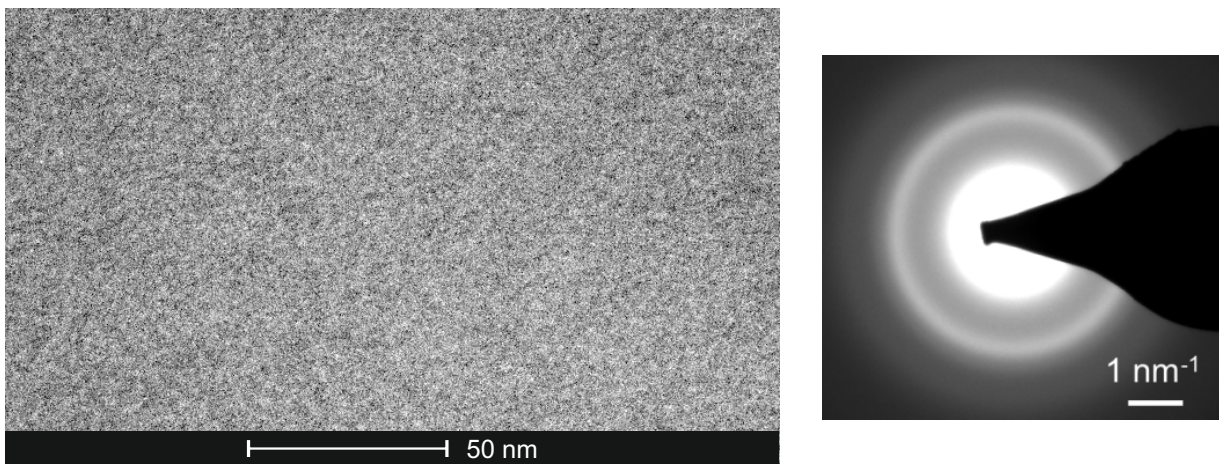


Abbildung 5.4: BF-TEM- und SAED-Aufnahmen in der Probenaufsicht für den P3HT:PC₆₁BM-Film mit dem Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1 zu 2.

Für die Probe mit dem PCBM-Überschuss verschwindet der P3HT-Beugungsring und auch in der BF-TEM-Aufnahme sind keine P3HT-Filamente mehr zu erkennen (siehe Abbildung 5.4). Es ist daher zu schlussfolgern, dass die Ausbildung kristalliner Strukturen in der P3HT-Phase durch die erhöhte Fullerenkonzentration massiv gestört ist und der Film folglich in weit überwiegender Weise in amorpher Form vorliegt.

Dieser markante Unterschied zwischen den Proben unterschiedlicher PCBM-Konzentration deckt sich mit den Ergebnissen der Elektronentomographie und Röntgenbeugung [114, 161, 162] und wird in den nachfolgenden Abschnitten für die Interpretation der PL-Spektren noch von entscheidender Bedeutung sein.

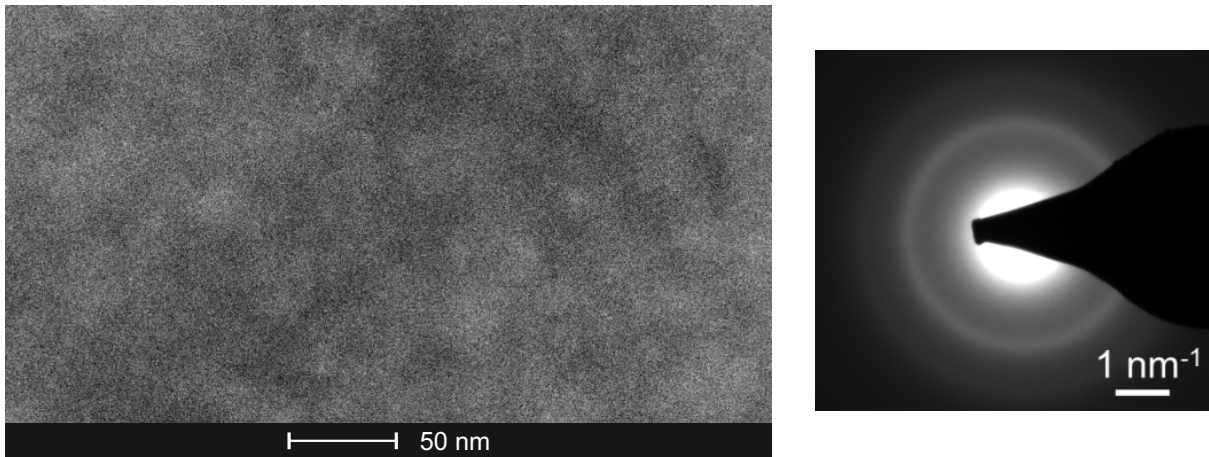


Abbildung 5.5: BF-TEM- und SAED-Aufnahmen des PTB7:PC₇₁BM-Films in der Probenaufsicht.

Abbildung 5.5 zeigt die BF-TEM- und SAED-Aufnahmen an einem PTB7:PC₇₁BM-Film mit dem für die Solarzelle idealen Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1:1,5. Anders als die optimierte P3HT-Solarzelle zeigt der Film ausschließlich einen Beugungsring, der einem Netzebenenabstand von 0,47 nm entspricht und aufgrund seiner guten Übereinstimmung mit dem PC₆₁BM-Beugungsring der PC₇₁BM-Phase zu zuordnen ist. Auch in der direkten Abbildung ist keinerlei kristalline Struktur auszumachen, was insgesamt mit der von Collins et al. in der Röntgenbeugung beobachteten strikt amorphen PTB7-Phase übereinstimmt [124].

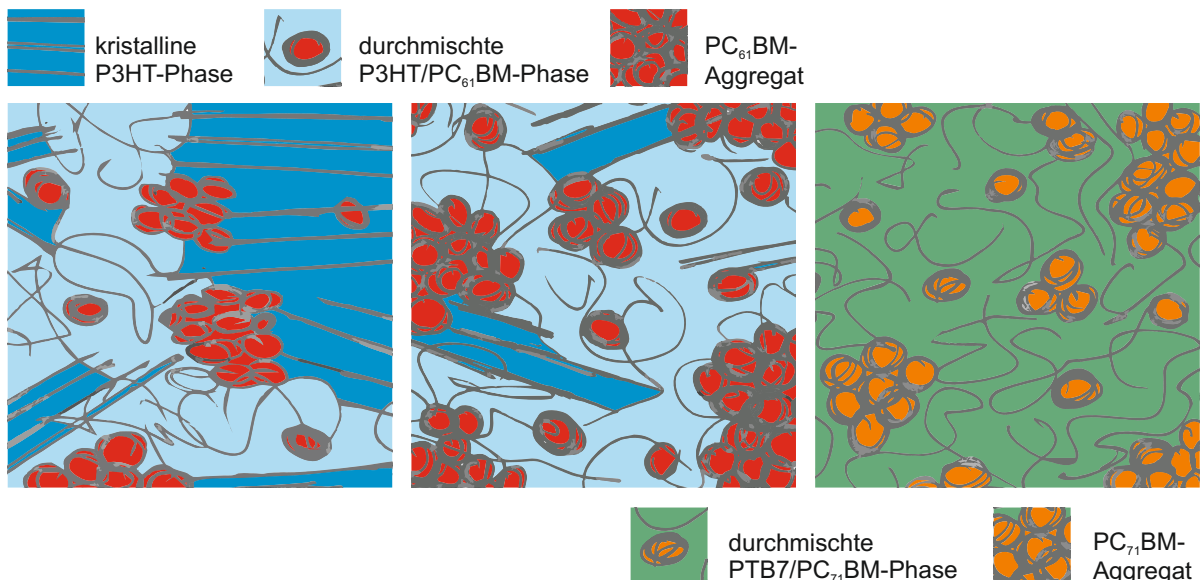


Abbildung 5.6: Grafische Darstellung der Mikrostrukturen der P3HT:PC₆₁BM-Filme mit den Polymer-zu-Fulleren-Verhältnissen von (a) 1:0,9 und (b) 1:2, und des (c) PTB7:PC₇₁BM-Films.

In Abbildung 5.6 werden die jeweiligen Mikrostrukturen auf Basis der durch die vorangegangene TEM-Untersuchung gewonnenen Einblicke graphisch zusammengefasst. Es bleibt festzuhalten, dass die kristalline Ordnung der P3HT-Phase mit höherer PCBM-Konzentration verloren geht und die Proben P3HT:PCBM 1:2 und PTB7:PCBM 1:1,5 sich in ihrer amorphen Filmstruktur, die eine hohe und zudem auch zergliederte Durchmischung der Polymer- und Fullerenphase bedeutet, stark ähneln. Eine vollständige Phasenseparation findet auch in den amorphen Polymerregionen aufgrund der hohen Mischbarkeit des PCBM im thermischen Gleichgewicht nicht statt, sodass davon auszugehen ist, dass sich ein signifikanter Anteil des Fullerenderivates als kleine Agglomerate oder vereinzelte Moleküle in die amorphe, polymerreiche Phase mischt [169].

5.2.2 P3HT:PC₆₁BM als aktives Materialsystem

Die Frage nach dem Einfluss der Mikrostruktur auf die CT-Emission soll in diesem Abschnitt für die P3HT-basierten Solarzellen näher analysiert werden.

Abbildung 5.7 zeigt die zweidimensionalen Streak-Kameraaufnahmen der reinen P3HT- und PC₆₁BM-Filme und der Solarzellen mit unterschiedlichen Filmkompositionen und gibt somit einen ersten Überblick über das zeitaufgelöste Verhalten der PL-Spektren bei 290 K.

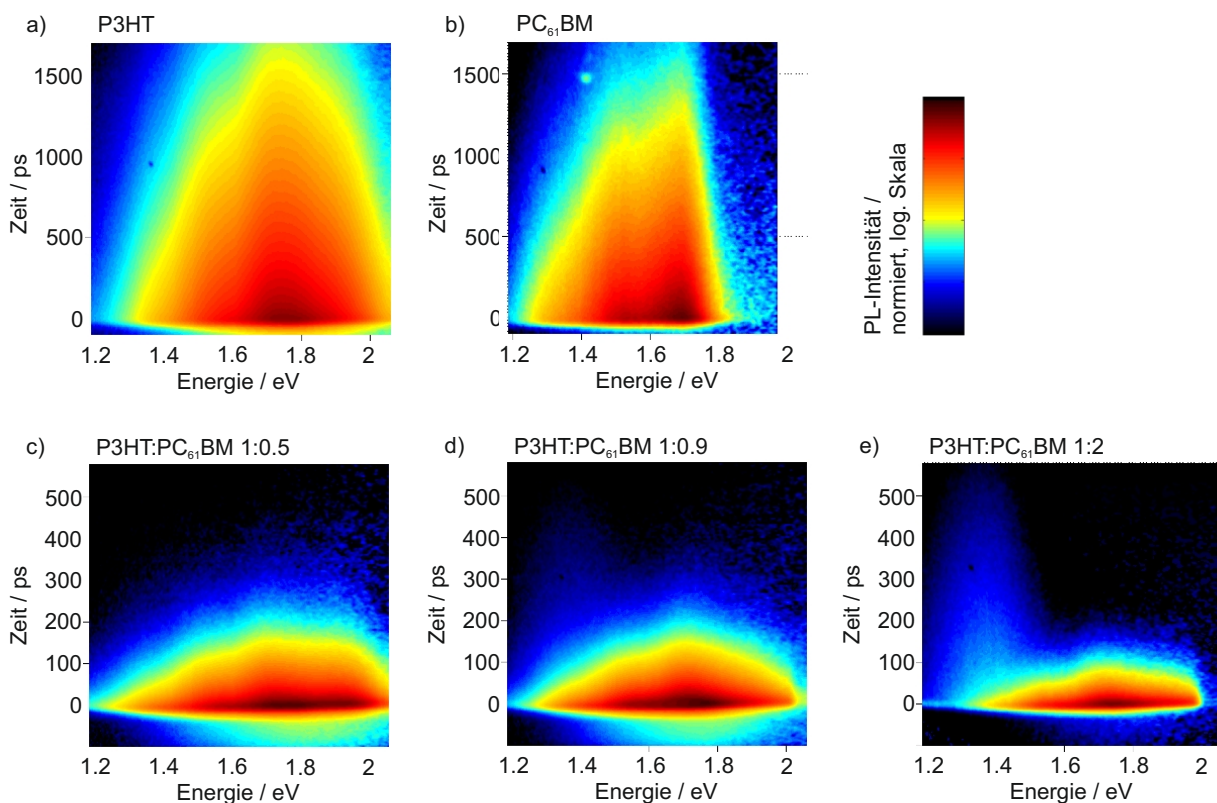


Abbildung 5.7: Streak-Kameraaufnahmen des (a) P3HT-Films, (b) PC₆₁BM-Films und der P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit dem Mischverhältnis (c) 1:0,5, (d) 1:0,9 und (e) 1:2. Die Aufnahmen entstanden mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm bei 290 K.

Im Vergleich zu den reinen Donator- und Akzeptormaterialien fällt insbesondere die drastisch gesunkene Lebensdauer der PL in den aktiven Schichten aller Solarzellen auf. Diese Beobachtung ist auf den erfolgreichen Ladungsträgertransfer an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche zurückzuführen und als erste wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche fotovoltaische Energieumwandlung in den Solarzellen zu verstehen.

Die in Abbildung 5.8 für einzelne Zeitintervalle nach der Anregung gesondert gezeigten PL-Spektren der Solarzellen werden zudem stark von der P3HT-Emission dominiert, welche die PCBM-Signaturen im Gemisch vollständig überschattet. Zwar liegt die PL-Quanteneffizienz (PLQE) eines P3HT-Films nur bei Werten um die 1 bis 2 % [170, 171], trotzdem ist die Intensität der Polymer-PL um drei Größenordnungen höher als die des reinen PC₆₁BM-Films (siehe PL-Transienten in Abbildung 5.9 (a)), was die Dominanz der P3HT-Emission in den Solarzellen erklärt.

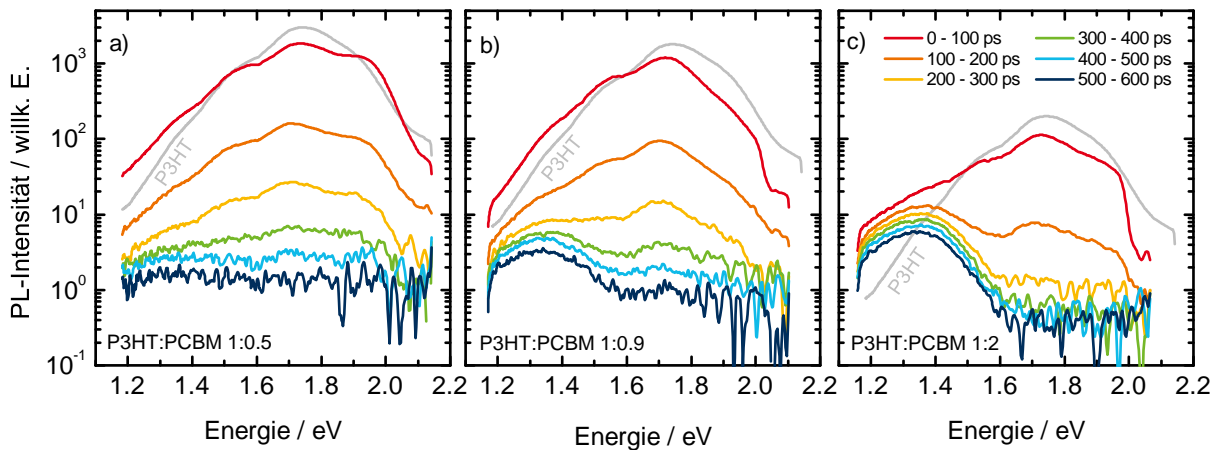


Abbildung 5.8: In 100 ps-Zeitintervallen integrierte Spektren der P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit dem Mischverhältnis (a) 1:0,5, (b) 1:0,9 und (c) 1:2. Die Aufnahmen entstanden mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm bei 290 K. Zum Vergleich ist das Spektrum des P3HT-Films eingefügt, dessen logarithmische Intensität sich jedoch nicht an der angegebenen relativen y-Achsenkalierung orientiert.

Eine zweite wichtige Beobachtung besteht in der schwachen, langlebigen NIR (Nahinfrarot)-Emission, die mit zunehmender PCBM-Konzentration in den PL-Spektren der Solarzellen in Erscheinung tritt. Diese Signatur entspricht der in Kapitel 4 identifizierte Rekombination von CT-Zuständen und ist deutlich in den Spektren der zeitlich integrierten Streak-Kameraaufnahmen in Abbildung 5.8 zu erkennen: Für die Probe mit Polymerüberschuss deutet sich nur eine schwache Emissionsschulter an, welche für die Probe mit dem paritätischen Mischverhältnis von Polymer zu Fulleren deutlich ausgeprägter ist und schließlich für die Probe mit Überschuss an Fulleren die NIR-Emission gänzlich bestimmt. Die Position des Emissionsmaximums liegt bei 1,34 eV (entspricht 925 nm) für die CT-Emission und weist mit einer Änderung von weniger als 0,02 eV nur eine geringe energetische Relaxation während der CT-Lebensdauer auf.

Nach Abklingen der Polymeremission lässt sich die Halbwertsbreite der CT-Emission zu 300 meV bestimmen, was einer energetisch relativ breiten CT-Zustandsverteilung entspricht, die mutmaßlich durch CT-Zustände mit unterschiedlichen Elektron-Loch-Abständen hervorgerufen wird.

Entscheidend für die gute Auflösung der CT-Emission ist das transiente PL-Signal, welches die Trennung zwischen der intensiven, aber kurzlebigen S_1 -Emission und der schwach emittierenden, aber langlebigen CT-Emission erst ermöglicht. Versuche, die strahlende Rekombination des CT-Zustandes mit stationären Anregungsbedingungen einzufangen, haben nur Erfolg, wenn die Rekombination von CT-Zuständen ein herausgehobenes Ausmaß des Verlustes darstellen, wie das bei einigen der früheren auf Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV) basierenden Donatormaterialien oder dem *regiorandom* (ra)-P3HT [172] der Fall ist, oder wenn die S_1 -Exzitonen fast vollständig gelöscht werden und dadurch die Detektion von nur sehr schwach emittierenden CT-Zuständen ermöglichen [173], oder aber wenn die Signaturen von S_1 - und CT-Emission spektral deutlich voneinander getrennt sind. Für das hier untersuchte *regioregular* (rr)-P3HT ist die schwache CT-Emission jedoch in erheblichem Maße von der Emission der S_1 -Exzitonen des Polymers überlagert, sodass unter stationärer Anregung die CT-Emission bislang in publizierten Arbeiten nicht aufgelöst werden konnte [158, 172].

Zeitaufgelöste PL-Spektren ermöglichen zudem mit dem Erfassen des Abklingverhaltens der Anregungszustände eine weitere Charakterisierung der elektronischen Zustände und Prozesse innerhalb des Bauteils.

Um die Lebensdauern der S_1 - und CT-Exzitonen möglichst präzise zu bestimmen, sind die Transienten der Solarzellenphotolumineszenz in Abbildung 5.9 (b)-(d) für den spektralen Bereich von 1,55 bis 2,07 eV (entspricht 600 bis 800 nm), der ausschließlich die PL der Primäranregungen beinhaltet, und den NIR-Bereich von 1,24 bis 1,55 eV (entspricht 800 bis 1000 nm), der sowohl die kurzlebige PL der niederenergetischen S_1 -Exzitonen als auch die langlebige CT-Emission umfasst, getrennt dargestellt.

Die in unseren Bauteilen vorkommenden Anregungsdichten sind zwar etwas geringer als in vielen *pump-probe*-Experimenten [150, 174, 175], deren Anregung mit einer kHz-Frequenz erfolgt, aber Exziton-Exziton-Annihilation und mit geringerer Wahrscheinlichkeit auch die Annihilation zwischen Exziton und freiem Ladungsträger können auch bei den vergleichsweise geringen Anregungsleistungen bereits einsetzen [176] und werden ebenfalls in unserem Experiment beobachtet. Eine Darstellung der von der Anregungsleistung abhängigen PL-Lebensdauern wird weiter unten in Abbildung 5.10 gegeben und detaillierter diskutiert.

Unter Ausschluss der ersten 40 ps nach Laseranregung, welche durch die Zeitauflösung unseres Messsystems und durch Prozesse höherer Ordnung während der anfänglich vorherrschenden höheren Anregungsdichten beeinflusst sind, lassen sich die ersten 200 ps der S_1 -Emission mit einem monoexponentiellen Zerfall parametrisieren. Die Lebensdauer τ_{S_1} der P3HT-Exzitonen nimmt dabei von 470 ps im reinen P3HT-Film um eine Größenordnung auf Werte zwischen (45 ± 1) ps und (41 ± 1) ps in den Solarzellen ab (siehe Tabelle 5.2). Dass die Lebensdauer von 45 ps für das Gemisch mit Überschuss an P3HT auf 41 ps für die Probe mit PCBM-Überschuss absinkt, lässt sich durch die zunehmende Störung der P3HT-Ordnung mit höherer Fullerenkonzentration und den daraus resultierenden kleineren Domänengrößen des P3HT ableiten, die letztendlich zu kürzeren Diffusionsweglängen für die Exzitonen bis zur Grenzfläche der Akzeptorphase führen. Aus der Änderung der Exzitonlebensdauer im Gemisch mit dem Fullerenakzeptor lässt sich die dynamische Löschungseffizienz Q_D wie folgt bestimmen:

$$Q_D = \frac{\tau_{S_1}(P3HT) - \tau_{S_1}(P3HT : PCBM)}{\tau_{S_1}(P3HT)} \quad (5.1)$$

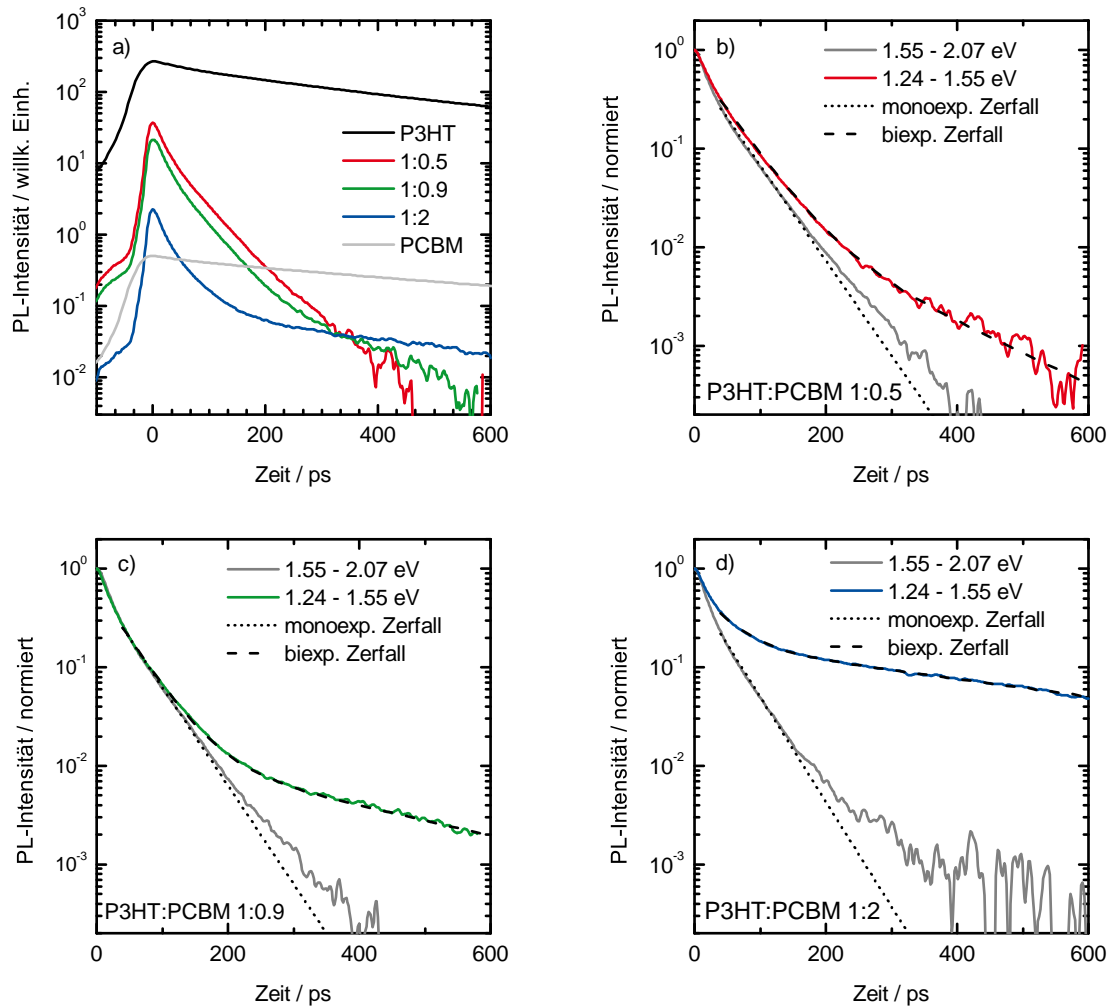


Abbildung 5.9: (a) Transienten des gesamten PL-Spektrums von 1,24 bis 2,07 eV für P3HT, PCBM und die P3HT:PCBM-Solarzellen. Transienten der S_1 -Emission im Spektralbereich von 1,55 - 2,07 eV mit einem angepassten monoexponentiellen Zerfall und der CT-Emission im Spektralbereich von 1,24 - 1,55 eV mit einem angepassten biexponentiellen Zerfall für die P3HT:PCBM-Solarzellen mit dem Mischverhältnis von (b) 1:0,5, (c) 1:0,9 und (d) 1:2. Die Aufnahmen entstanden mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm bei 290 K.

Für alle drei Filmkompositionen liegt die dynamische Löschungseffizienz um die 90% und beschreibt damit eine von den verwendeten Fullerenkonzentrationen weitestgehend unabhängige, hohe diffusionsgetriebene PL-Löschung (siehe Tabelle 5.2). Diese Werte zeigen eine hohe Übereinstimmung mit der mittels der transienten Absorptionsspektroskopie bestimmten Effizienz der Exzitonendiffusion zur P3HT/PCBM-Grenzfläche [177].

Tatsächlich zeigen sogar schon Polymer-Fulleren-Heterostrukturen mit einer Konzentration von nur 5% Fullerenanteil eine effiziente Löschung der primären Anregungen [35, 176].

Bauteil	τ_{S1} / ps	Q_D / %	Q_S / %	τ_{CT} / ps
P3HT	470 ± 5	-	-	-
P3HT:PC ₆₁ BM 1:0,5	45 ± 1	90 ± 1	73 ± 1	140 ± 7
P3HT:PC ₆₁ BM 1:0,9	43 ± 1	91 ± 1	77 ± 1	285 ± 20
P3HT:PC ₆₁ BM 1:2	41 ± 1	91 ± 1	94 ± 1	485 ± 5
PC ₆₁ BM	740 ± 7	-	-	-

Tabelle 5.2: Aus der biexponentiellen Anpassung an die PL-Transienten gewonnene Lebensdauern der S_1 - und CT-Exzitonen, und die daraus berechneten Effizienzen der dynamischen sowie statischen PL-Löschung.

Neben der dynamischen PL-Löschung ist in den Transienten in Abbildung 5.9 (a) auch eine statische PL-Löschung Q_S ersichtlich, welche sich in den unterschiedlichen Intensitäten zum Zeitpunkt null äußert und auch nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Filmzusammensetzung und der dadurch resultierenden Variation in der Schichtdicke d (siehe Kapitel 3.1.1) bestehen bleibt. Zur Abschätzung der statischen PL-Löschung wird folgende Bestimmungsgleichung verwendet:

$$Q_S = \frac{A_{P3HT}(0) - \frac{d_{P3HT}}{d_{P3HT:PCBM}} \cdot w_{P3HT}^{-1} \cdot A_{P3HT:PCBM}(0)}{A_{P3HT}(0)} \quad (5.2)$$

Wobei $A(0)$ die PL-Intensität zum Zeitpunkt null und w_{P3HT} den relativen P3HT-Anteil an der Filmkomposition der Solarzelle bezeichnet. Tabelle 5.2 führt die berechneten Werte auf und verdeutlicht, dass mit einem Anstieg von 73% für die Probe mit Polymerüberschuss auf 94% für die Solarzelle mit Überschuss an Fulleren ein unterschiedlich effizienter Prozess der PL-Löschung in Abhängigkeit von der Filmkomposition innerhalb der Zeitauflösung des Experimentes besteht. Es lässt sich an dieser Stelle aufgrund der entschieden geringeren Löschungseffizienz für die Solarzelle mit dem hinsichtlich des Wirkungsgrades idealen Polymer-zu-Fulleren Mischverhältnisses im Vergleich zur Solarzelle mit erhöhter Fullerenkonzentration mutmaßen, dass ein erheblicher Teil der gelöschten Exzitonen nicht zur Bildung freier Ladungsträger beiträgt, sondern vielmehr zum Anstieg der strahlend-rekombinierenden CT-Zustände, die ebenfalls innerhalb der Zeitauflösung unseres Experimentes gebildet werden. Aber auch nicht-strahlende Rekombinationsprozesse an der sich zum Teil unterscheidenden Ausprägung der Donator-Akzeptor-Grenzfläche innerhalb der beiden Filmkompositionen könnten zum Teil Ursache der unterschiedlichen Löschungseffizienzen sein.

Chen et al. berichten von einer ultraschnellen PL-Löschung initial delokalierter P3HT-Exzitonen mittels der Kerr-*gate*-PL-Spektroskopie [95]. Dieses könnte die beobachtete statische PL-Löschung in unseren Experimenten teilweise erklären.

Im spektralen NIR-Bereich von 1,24 bis 1,55 eV lässt sich das transiente PL-Verhalten aufgrund der Überlagerung der kurzlebigen S_1 -Emission mit der langlebigen CT-Emission durch einen biexponentiellen Zerfall parametrisieren:

$$f(t) = A_{S_1} \cdot e^{-t/\tau_{S_1}} + A_{CT} \cdot e^{-t/\tau_{CT}} \quad (5.3)$$

Interessanterweise zeigt die Lebensdauer τ_{CT} der CT-Zustände eine hohe Abhängigkeit von der Filmkomposition: Die Lebensdauer steigt von (140 ± 7) ps für die Solarzelle mit Polymerüberschuss auf (485 ± 5) ps für die Probe mit erhöhter Fullerenkonzentration an, siehe Tabelle 5.2. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte in der erhöhten intermolekularen Lochbeweglichkeit und einer ausgeprägten Delokalisierung des Loches in der kristallinen P3HT-Phase liegen, was insgesamt zu einer höheren Dissoziationswahrscheinlichkeit der CT-Zustände innerhalb der Solarzellen führt, die eine möglichst ausgeprägte kristalline P3HT-Phase aufweisen. Guo et al. beobachten mit dem Rückgang der Lebensdauer der S_1 -Exzitonen von 500 auf 250 ps nach der thermischen Behandlung von P3HT:PCBM-Filmen ein vergleichbares Verhalten, welches sie ebenfalls auf die gestiegene Dissoziationswahrscheinlichkeit mit zunehmender P3HT-Kristallinität zurückführen [177]. Diese Interpretationen werden durch zahlreiche theoretische Studien gestützt, die den Einfluss der Lochmobilität auf die CT-Rekombination untersuchen [91, 94, 178].

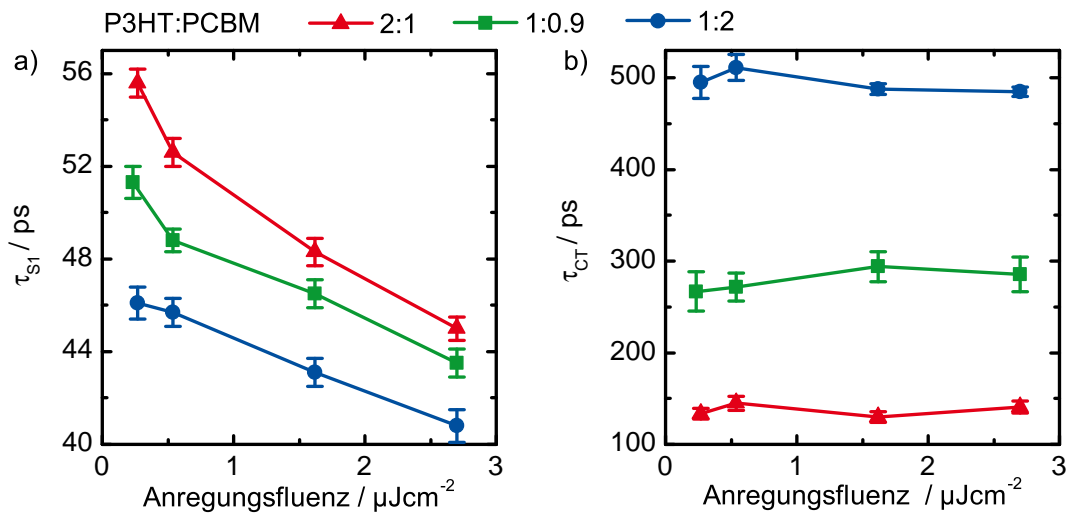


Abbildung 5.10: (a) Lebensdauer der S_1 -Exzitonen und der (b) CT-Zustände für die P3HT:PCBM-Solarzellen mit unterschiedlicher Filmkomposition. Die Lebensdauern entstammen den an die PL-Transienten angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen. Die den Daten zugrundeliegenden PL-Spektren sind mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm und bei 290 K aufgenommen worden.

Um das Rekombinationsverhalten in Abhängigkeit von der Anregungsdichte zu untersuchen, ist die zeitaufgelöste PL bei unterschiedlichen Anregungsleistungen aufgenommen worden. Abbildung 5.10 zeigt die mit den zuvor beschriebenen mono- und biexponentiellen Anpassungsfunktionen bestimmten Lebensdauern für die S_1 -Exzitonen des P3HT und der CT-Exzitonen. Während

die Lebensdauern der Primäranregungen unabhängig von der Filmkomposition mit zunehmender Anregungsdichte um 10% bis 20% in Folge der bereits erwähnten Exziton-Exziton- oder auch der Exziton-Ladungsträger-Annihilation abnehmen, weist die Lebensdauer der CT-Emission keine Änderung mit der Anregungsleistung auf. Dieses Resultat deckt sich weitestgehend mit den Beobachtungen in der transienten Absorptionsspektroskopie von Howard et al. [174]. Es bestärkt zudem entschieden das Bild, dass es sich bei dieser Emission um einen klaren monomolekularen Zerfall handelt. Des Weiteren deutet das Verhalten auf einen lokalisierten und immobilen Grenzflächenzustand hin.

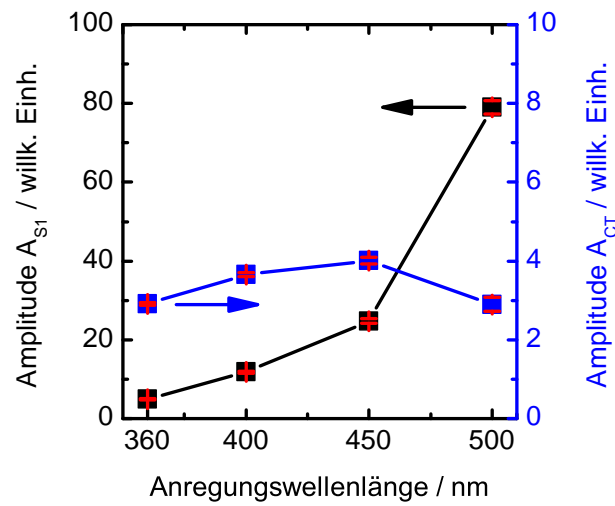


Abbildung 5.11: Amplitude A_{S_1} der kurzlebigen Komponente (linke Achse) und Amplitude A_{CT} der langlebigen Komponente (rechte Achse) der an die PL-Transienten angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Beide Amplituden sind für die jeweiligen Wellenlängen auf die Anzahl der Anregungsphotonen normiert. Alle den Daten zugrunde liegenden PL-Spektren sind mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm und bei 10 K aufgenommen worden.

Die Amplitude und die Lebensdauer der CT-Emission steigen mit zunehmender PCBM-Konzentration an, allerdings ist bislang noch nicht geklärt worden ob diese Beobachtung ein Ergebnis der veränderten Mikrostruktur oder eines erhöhten Anteils an PCBM-Anregungen ist. Um die Frage nach dem Präkursorzustand der emittierenden CT-Zustände zu adressieren, ist die Anregungswellenlänge von 360 bis 500 nm und somit das Verhältnis von Primäranregungen im P3HT zu Primäranregungen im PCBM variiert worden. In Abbildung 5.11 sind die Amplituden A_{S_1} und A_{CT} der an das PL-Spektrum der 1:2-Solarzelle angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktion als Maß der jeweiligen Populationsstärke aufgetragen. Entsprechend der stetig steigenden Absorption des P3HT und der im Gegensatz dazu steil abfallenden PCBM-Absorption (siehe Abbildung 5.1) nimmt die Emission der S_1 -Exzitonen des Polymers mit dem hier gewählten Anstieg der Anregungswellenlänge stark zu. Die CT-Emission bleibt hingegen weitestgehend unverändert für die unterschiedlichen Anregungsenergien. Diese Beobachtung legt zusammen mit der in Abschnitt 5.2.1 dargelegten Störung der kristallinen P3HT-Ordnung mit zunehmen-

der PCBM-Konzentration nahe, dass die erhöhte CT-Emission nicht in erster Linie den zugegenommenen PCBM-Anregungen geschuldet ist, sondern vielmehr der molekularen Durchmischung der P3HT/PCBM-Phase. In diesem Sinne ist davon auszugehen, dass insbesondere in der amorphen P3HT-Phase isolierte Fullerenmoleküle Orte der in diesem Kapitel beobachteten CT-Rekombination darstellen.

Diese Interpretation wird durch die deutlich stärker auftretende CT-Emission in ra-P3HT:PCBM-Solarzellen gestützt [172], die im Vergleich zu den hier untersuchten rr-P3HT:PCBM-Solarzellen keinerlei kristalline Ordnung aufweisen. Außerdem zeigen Molekuldynamik-Simulationen der P3HT/PCBM-Grenzfläche, dass hochenergetische CT-Zustände, deren Emission mit der PL des Polymers überlappt, durch vereinzelte, in die P3HT-Alkylketten eingetauchte PCBM-Moleküle für die Donator-Akzeptor-Grenzfläche wahrscheinlich sind [154]. Diese Hypothese wird weiterhin durch die im Abschnitt 5.2.4 noch folgenden Ergebnisse, welche neben den photolumineszenten CT-Zuständen ebenfalls die Existenz elektrolumineszenter CT-Zustände mit deutlich geringerer Emissionsenergie offenbaren, bestärkt werden.

5.2.3 PTB7:PC₇₁BM als aktives Materialsystem

Die Untersuchungen der Mikrostruktur des PTB7:PC₇₁BM-Films haben in Abschnitt 5.2.1 gezeigt, dass diese der P3HT:PC₆₁BM-Probe mit Fullerenüberschuss hinsichtlich einer ausgeprägt durchmischten Polymer-Fulleren-Phase sehr ähnlich ist und mit der in der Literatur beschriebenen Filmstruktur übereinstimmt [124]. Inwiefern dieser Umstand ebenfalls eine prominent strahlende Rekombination von CT-Zuständen in dem Materialsystem mit deutlich höherem Wirkungsgrad hervorruft soll in diesem Abschnitt geklärt werden.

Um die beiden verschiedenen Phasen des PTB7:PC₇₁BM-Films möglichst selektiv anzuregen, sind zwei unterschiedliche Anregungswellenlängen für das Experiment gewählt worden: Mit 400 nm (entspricht 3,1 eV) werden verstärkt die nanokristallinen PC₇₁BM-Agglomerate angeregt, wohingegen bei 705 nm (entspricht 1,76 eV) das PTB7 und damit die stark durchmischte Polymer-Fulleren-Phase angeregt wird (siehe Abbildung 5.1 für das Absorptionsverhalten des jeweiligen Materials).

In Abbildung 5.12 geben die zweidimensionalen Streak-Kameraaufnahmen einen Überblick über das zeitlich und spektral aufgelöste PL-Verhalten der beiden Anregungsszenarien bei einer Proben temperatur von 10 K. Die entsprechenden Spektren und Transienten sind einander in Abbildung 5.13 gegenübergestellt.

Bei der höherenergetischen Anregung ist das Spektrum der Solarzelle deutlich von der PC₇₁BM-Emission geprägt und die Signaturen des Fulleren bei 1,56 eV und 1,72 eV treten auch im Gemisch mit dem Polymer sichtlich hervor. Die Lebensdauer der S_1 -Exzitonen des PC₇₁BM fällt von 378 ps im reinen Fullerenfilm zu 142 ps in der Solarzelle ab (Zeiten entsprechen dem 1/e-Abfall der Maximalintensität), was entsprechend der Darstellung des vorangegangenen Abschnitts als eine dynamische PL-Löschung aufgrund der Exzitonendissoziation an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche verstanden werden kann. Neben diesem auf der Zeitskala des Experimentes zu beobachtenden Prozess der diffusionsgetriebenen PL-Löschung ist ebenfalls eine statische Löschung auszumachen, welche zusammen mit der dynamischen Löschung insgesamt eine Effizi-

enz der Exzitonendissoziation von ungefähr 85% für die primäre PC₇₁BM-Anregung bei tiefen Temperaturen in der PTB7-basierten Solarzelle ergibt [179].

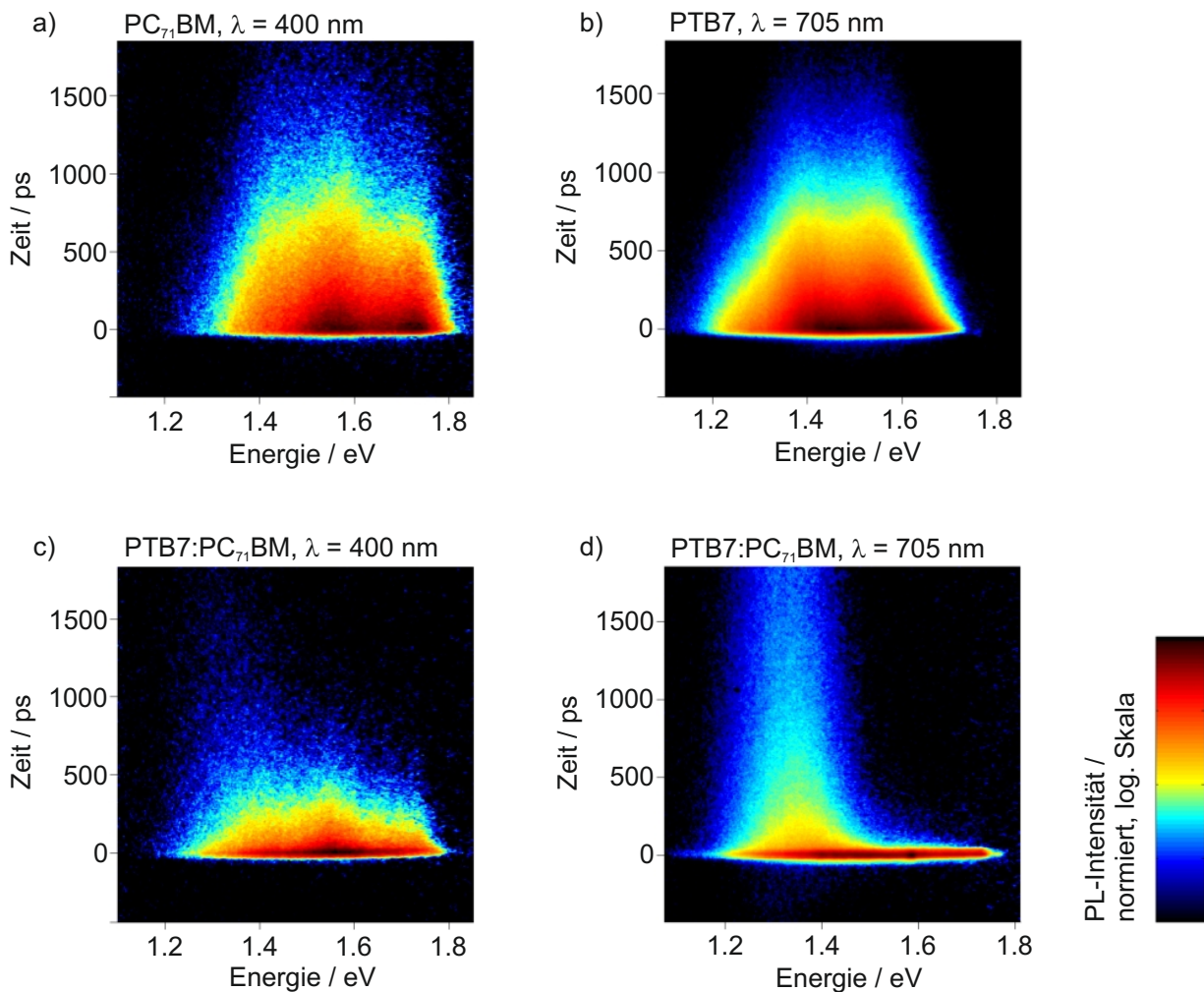


Abbildung 5.12: Streak-Kameraaufnahmen des (a) PC₇₁BM-Films und der (c) PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm und des (b) PTB7-Films und der (d) PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle bei einer Anregungswellenlänge von 705 nm. Die Aufnahmen erfolgten bei 10 K.

Bei der Anregung mit einer Wellenlänge von 705 nm wird hingegen ausschließlich das PTB7 angeregt, was dazu führt, dass die PL-Charakteristika des Fullerenes gänzlich aus dem Spektrum der Solarzelle verschwinden. Allerdings wird die PL des Polymers in der Solarzelle fast vollständig innerhalb der Zeitauflösung unserer Messung gelöscht, wodurch die im Kapitel 4 als CT-Emission identifizierte langlebige PL bei 1,32 eV (entspricht 940 nm) das Spektrum der Solarzelle im Wesentlichen dominiert. Diese ultraschnelle Löschung der PTB7-Emission bestärkt das Bild einer besonders fein durchmischten Polymer-Fulleren-Phase, die eine effiziente und instantane Exzitonendissoziation aufgrund des hohen Durchmischungsgrades bewirkt.

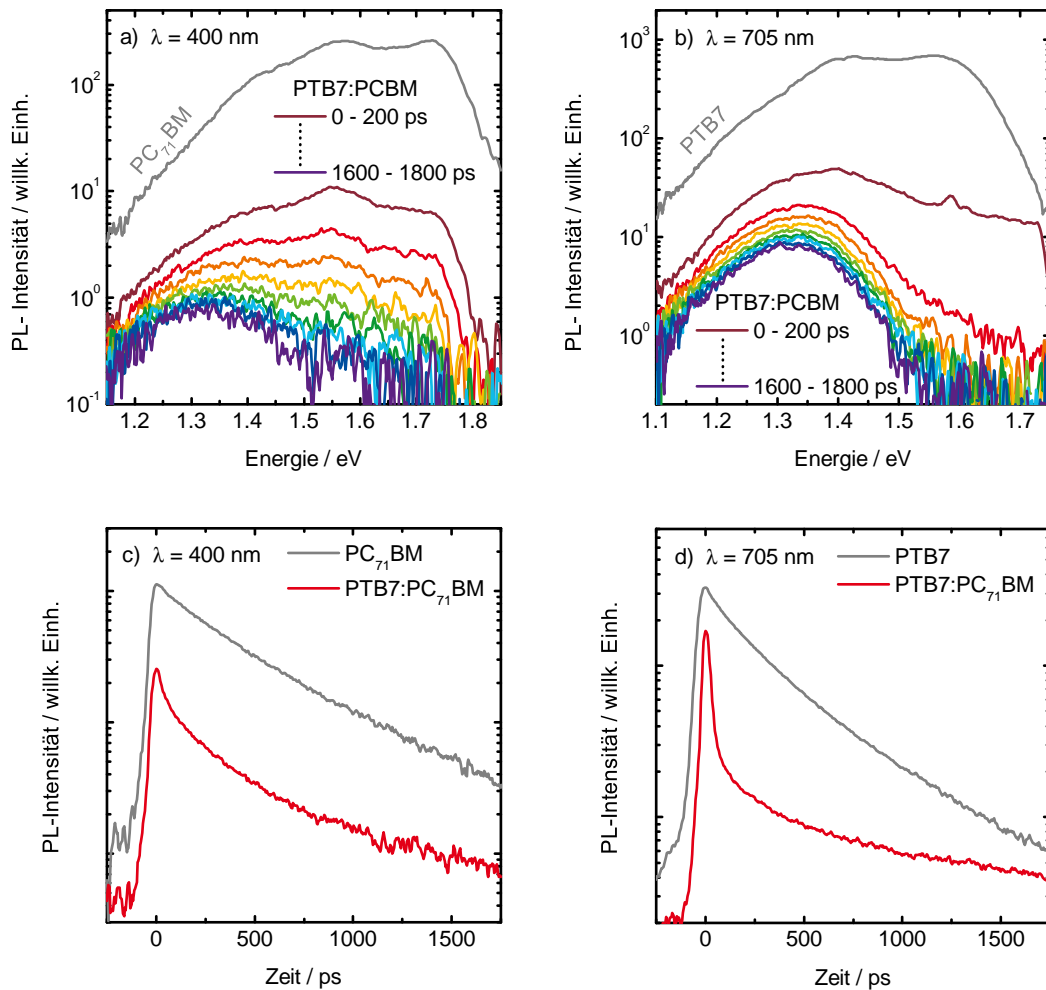


Abbildung 5.13: In 200 ps-Zeitintervallen integrierte Spektren der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle für eine Anregungswellenlänge von (a) 400 nm und (b) 705 nm. Über den gesamten Spektralbereich integrierte transiente PL des PTB7-Films, PC₇₁BM-Films und der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle für eine Anregungswellenlänge von (c) 400 nm und (d) 705 nm. Die Aufnahmen erfolgten bei 10 K.

Für die 400 nm-Anregung ist ebenfalls eine schwache CT-Emission bei 1,32 eV zu erkennen. Anders als im P3HT:PC₆₁BM schiebt das Emissionsmaximum des Grenzflächenzustandes mit zunehmender Zeit um 20 meV deutlich ins Rote. In Kombination mit der steigenden Zerfallskonstante für höhere CT-Emissionsenergien wird dieses Verhalten als Folge einer spontanen CT-Dissoziation bei geringeren CT-Bindungsenergien interpretiert [160]. Im Mittel weist die PL der CT-Rekombination unter beiden Anregungsbedingungen mit einer Lebensdauer von ca. zwei Nanosekunden bei 10 K und von noch einer Nanosekunde bei Raumtemperatur einen wesentlich langsameren Zerfall als die S_1 -Exzitonen im reinen PC₇₁BM- (378 ps) und PTB7-Film (279 ps) auf (die Temperaturabhängigkeit der CT-Emission wird in Abschnitt 5.3 eingehender diskutiert).

Allerdings ist der Anteil der CT-Emission auch unter Berücksichtigung der jeweiligen für die beiden Anregungswellenlängen leicht unterschiedlichen Absorptivitäten und der Korrektur um den Photonenfluss der Anregung für den Fall der 705 nm-Anregung signifikant höher. Diese Beobachtung demonstriert einerseits, dass die Rekombinationszentren der strahlenden CT-Rekombination auch in diesem Materialsystem überwiegend in der stark durchmischten Polymer-Fulleren-Phase vorliegen, was ebenfalls durch komplementäre Studien des Ladungsträgertransports an diesem Materialsystem bestätigt wird [127]. Andererseits unterstreicht es aber auch zugleich die These, dass die Fullerenkristallisation in kleine Agglomerate möglicherweise von entscheidender Bedeutung für die Dissoziation von CT-Zuständen in freie Ladungsträger ist, da trotz der hohen Dissoziationsrate des Fulleren-Exzitons eine nur vergleichbar geringe CT-Emission zur Anregung der durchmischten Polymer-Fulleren-Phase zu beobachten ist [64, 65, 96, 180, 181].

5.2.4 Vergleich mit der Elektrolumineszenz

Zur Analyse von Energieverlusten innerhalb des photovoltaischen Prozesses werden die CT-Energien meistens mittels der Elektrolumineszenz (EL) bestimmt [21, 182]. Diese Messmethode stellt vereinfacht die Umkehrung der in der Solarzelle stattfindenden Abläufe der Energieumwandlung dar - Lichtabsorption und anschließende Ladungsträgerextraktion kann bis zu einem gewissen Grad als der inverse Prozess zur Ladungsträgerinjektion und der daran anschließenden Rekombination verstanden werden. Die in der EL zu beobachtenden CT-Zustände scheinen daher an solchen Grenzflächen zu existieren, die auch für die erfolgreiche Generation freier Ladungsträger innerhalb des photovoltaischen Prozesses von Relevanz sind, da entsprechende Transportkanäle von diesen über die beiden Materialphasen bis an die jeweilige Elektrode bestehen. Bei den in der PL ersichtlichen CT-Zuständen ist hingegen nicht klar inwieweit diese an Ladungsträgertransportwegen angeschlossenen Grenzflächen oder aber, wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits in Erwägung gezogen, an den Grenzflächen isolierter, kleiner Materialdomänen rekombinieren. Tatsächlich wird in der Literatur für viele Materialsysteme eine Rotverschiebung der Emissionsenergie für die in Folge der elektrischen Anregung geformten CT-Zustände im Vergleich zu den PL CT-Zuständen beschrieben [183, 184]. Tvingstedt et al. argumentieren, dass die Ursache der Rotverschiebung in den mit der jeweiligen Messmethode unterschiedlich angeregten Film-morphologien liegt: Bei der EL können sich CT-Zustände nur an solchen Grenzflächen bilden, die durch den Ladungstransport von den Elektroden und den jeweiligen Polymer- und Fulleren-netzwerken erreichbar sind. Diese Grenzflächen zeichnen sich typischerweise durch eine hohe Ordnung der angrenzenden Donator- und Akzeptorphasen aus, was eine höhere Delokalisation des CT-Zustandes und schließlich eine geringere Bindungsenergie als für die CT-Zustände innerhalb der stark durchmischten Donator-Akzeptor-Phase zu Folge hat [184].

Dass mit höherer molekularer Ordnung die CT-Energien rotverschoben, wird unabhängig von der Gegenüberstellung von EL- und PL-Spektren auch mit EQE-Messungen (engl. *external quantum efficiency*) basierend auf der hochsensitiven Fourier-Transform Fotostrom-Spektroskopie am energetisch früheren Einsetzen der CT-Absorptionskante von thermisch ausgeheilten im Vergleich zu unbehandelten P3HT:PCBM-Solarzellen angedeutet [19].

Um eine entsprechende Einordnung der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen CT-Emission nach optischer Anregung vorzunehmen, sind ebenfalls die EL-Spektren der zuvor untersuchten Solarzellen aufgenommen worden. Abbildung 5.14 stellt die EL- und PL-Spektren

der reinen P3HT- und PC₆₁BM-Filme sowie der P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen gegenüber, Abbildung 5.15 zeigt den entsprechenden Vergleich für PTB7, PC₇₁BM und die PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen. Die aus den Spektren extrahierten Emissionsenergien der CT-Zustände werden in Tabelle 5.3 aufgeführt.

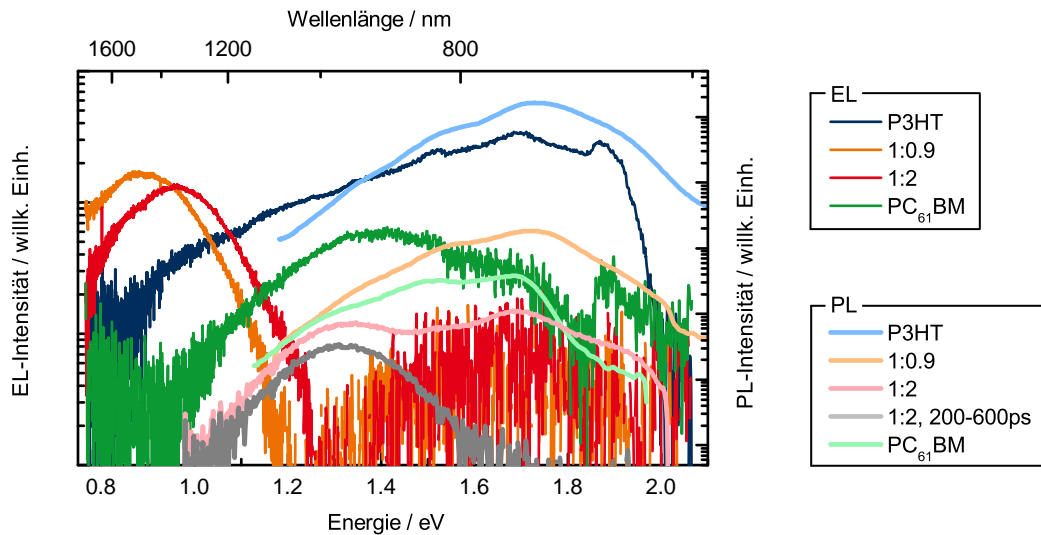


Abbildung 5.14: Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzspektren des P3HT-Films, PC₆₁BM-Films und der P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen. Die EL-Spektren sind mit einem Injektionsstrom von 1 mA in Vorwärtsrichtung aufgenommen worden.

Für die P3HT:PCBM-Solarzellen schiebt die CT-Emission in der EL um massive 0,45 eV für die 1:0,9-Probe und 0,38 eV für das Mischverhältnis von 1:2 zu niedrigeren Energien im Vergleich zur PL. Die Emissionsenergien liegen damit im Bereich der bereits in der Literatur publizierten CT-Energien von 0,87 bis 1,05 eV für die P3HT:PCBM-Heterostrukturen [182, 183]. Die auftretenden Variationen in der Emissionsenergie liegen sehr wahrscheinlich daran, dass die Filmstruktur und damit auch die mittlere CT-Bindungsenergie bei diesem Materialsystem besonders kritisch von der Prozessierung und der Nachbehandlung der aktiven Schicht abhängt. Die Blauverschiebung der CT-Emission um 70 meV in der Solarzelle mit erhöhter Fullerenkonzentration ist im Hinblick auf die in vielen anderen Polymer-Fulleren-Materialsystemen aufgrund der höheren dielektrischen Permittivität des Fullenderivates zu beobachtende Rotverschiebung mit zunehmender PCBM-Konzentration zumindest ungewöhnlich [173, 185, 186]. Im Gegensatz dazu ist in der PL weder für die auf dem Homopolymer P3HT noch für die auf dem Copolymer PTB7 basierten Solarzellen eine vergleichbare Änderung der Emissionsenergie zu beobachten (siehe Abschnitt 5.2.2 und [160]). Diese Stabilität der CT-Energie unterstreicht, dass die Bindungsenergien der optisch angeregten CT-Zustände vielmehr stark vom lokalen Charakter der Rekombinationszentren geprägt sind und sich weniger durch Parameter eines effektiven Mediums beschreiben lassen.

Für die PTB7:PCBM-Solarzellen zeigt sich in der EL ebenfalls eine im Vergleich zur PL rotverschobene CT-Emission. Allerdings fällt die energetische Verschiebung mit nur 0,12 eV deutlich geringer aus, sodass die optisch und elektrisch angeregten CT-Zustände eine erhebliche Überschneidung in ihrer Zustandsdichte aufweisen.

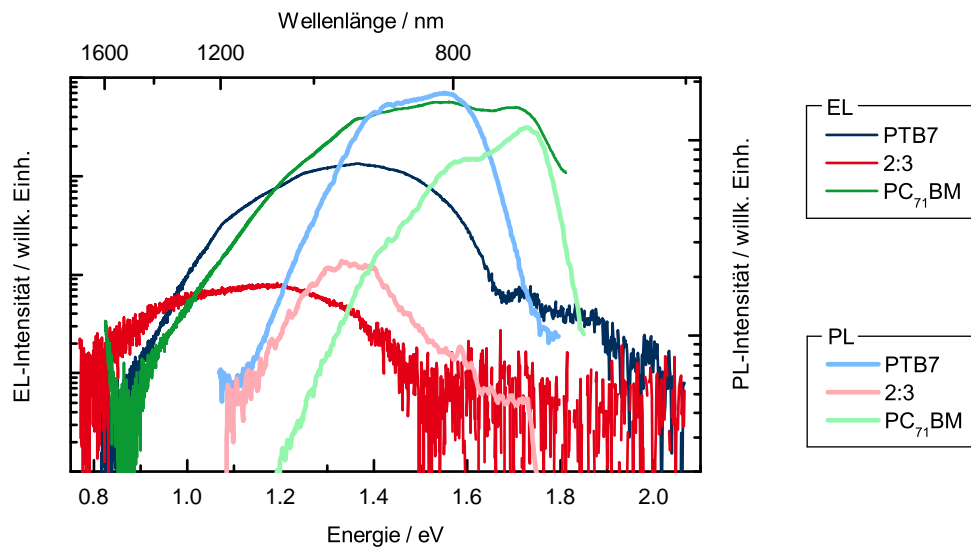


Abbildung 5.15: Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzspektren des PTB7-Films, PC₇₁BM-Films und der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle. Die EL-Spektren sind mit einem Injektionsstrom von 1 mA in Vorwärtsrichtung aufgenommen worden.

Solarzelle	EL / eV	PL / eV
P3HT:PC ₆₁ BM 1:0,9	0,89	1,34
P3HT:PC ₆₁ BM 1:2	0,96	1,34
PTB7:PC ₇₁ BM	1,20	1,32

Tabelle 5.3: Energien des CT-Emissionsmaximums beobachtet in der Elektrolumineszenz (EL) und Photolumineszenz (PL).

Es lässt sich somit schlussfolgern, dass die CT-Zustände der in der PL zu beobachtenden monomolekularen Paar-Rekombination vorzugsweise in der ungeordneten Polymer-Fulleren-Phase auftreten und folglich aufgrund der fehlenden zusammenhängenden Transportkanäle zu den jeweiligen Elektroden nicht elektrisch anzuregen sind.

Dass im Gegenzug jedoch auch die niederenergetischen CT-Zustände der EL, durch die die bimolekulare Rekombination freier Ladungsträger erfolgt, nicht in den PL-Spektren unseres Experimentes ersichtlich sind, zeigt, dass die Wahrscheinlichkeit der CT-Dissoziation an den Donator-Akzeptor-Grenzflächen zusammenhängender Polymer- und Fullerenetzwerke sehr hoch ist und eine geringere Oszillatorstärke zum Grundzustand als die stark lokalisierten CT-Zustände der PL verzeichnet. Dieses äußert sich ebenfalls in der effizienten Generation freier Ladungsträger aus thermisch relaxierten CT-Zuständen für zahlreiche Polymer-Fulleren-Heterostrukturen [80]. Dass die elektrolumineszenten CT-Zustände in der PL-Spektroskopie nicht sichtbar sind, zeigt ebenfalls eine aktuelle Publikation zu ternären Heterostrukturen [187].

Insgesamt bestärken die Ergebnisse der EL die auf Basis der TEM-Untersuchungen und der PL-Spektroskopie gezogenen Schlüsse, dass die strahlende Rekombination der sich in Folge

einer optischen Anregung bildenden CT-Zustände in erster Linie an vereinzelt, in der nicht-kristallinen Polymerphase dispergierten PCBM-Molekülagglomeraten vollzieht.

5.3 Thermische Photolumineszenzlöschung

In diesem abschließenden experimentellen Kapitel zur zeitaufgelösten PL-Spektroskopie von CT-Zuständen an der Polymer-Fulleren-Grenzfläche soll der Einfluss der Temperatur auf das Rekombinationsverhalten der CT-Zustände näher untersucht werden.

Abbildung 5.16 zeigt das durch die CT-Rekombination dominierte verzögerte Emissionsspektrum und die PL-Transienten für die P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle mit Fullerenüberschuss.

Mit abnehmender Temperatur steigt die PL-Intensität der CT-Emission stark an. Die in Abbildung 5.17 dargestellten Amplituden des langsameren Zerfalls der biexponentiellen Anpassungsfunktion an die Transienten zeigen, dass die anfängliche CT-Emission bei 10 K gar auf den dreieinhalbfachen Wert der Emission bei Raumtemperatur ansteigt. Dieser Anstieg ist wesentlich ausgeprägter als die ebenfalls beobachtete leichte Zunahme der Polymer-PL bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 4.8 für die temperaturabhängige Änderung der PL des P3HT-Films).

Neben der Zunahme der CT-Emission ist den Spektren bei 10 K außerdem eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums um 26 meV verglichen zur Raumtemperatur zu entnehmen. Diese Änderung könnte einerseits mit der abnehmenden Stabilisierung des CT-Zustandes aufgrund der verringerten molekularen Bewegung der umgebenden Molekülmatrix zusammenhängen. Ein solcher Effekt beschreibt eine entsprechend erhöhte Emissionsenergie von Donator-Akzeptor-Molekülen in gekühlten Lösungen [132]. Andererseits könnte die Änderung der Rekombinationsenergie auch durch die mit stärkerer thermischer Bewegung auftretenden Fluktuationen in der exzitonischen Kopplung hervorgerufen werden, welche aufgrund der zeitlichen Variationen in den kurzreichweitigen Wechselwirkungen typischerweise für Moleküle in der van-der-Waals-Entfernung von Relevanz sind [188].

Die in Abbildung 5.16 (b) dargestellten temperaturabhängigen PL-Transienten offenbaren ein unterschiedliches Verhalten für die kurzlebige S_1 - und die langlebige CT-Emission: Die Lebensdauer der S_1 -Exzitonen nimmt mit abnehmender Temperatur aufgrund von unterdrückten nicht-strahlenden Rekombinationsprozessen und einer verlangsamten Diffusion der Anregungen zur Donator-Akzeptor-Grenzfläche zu, wohingegen die strahlende Rekombination der CT-Zustände unabhängig von der Temperatur ist und die Lebensdauer über den untersuchten Temperaturbereich konstant bleibt. Das ist mit Hinblick auf die mit steigender Temperatur abnehmende CT-Emission eine bemerkenswerte Beobachtung, so schließt die temperaturunabhängige Zerfallskonstante der strahlenden CT-Rekombination doch eine erhöhte Dissoziationsrate des Grenzflächenzustandes bei zunehmender Temperatur als Erklärung aus. Vergleichbare Beobachtungen sind auch an einer weiteren Polymer-Fulleren-Heterostruktur beschrieben worden [173] und fordern zunächst die klassischen Vorstellungen der Exzitonendissoziation auf Basis des Onsager-Braun-Modells heraus [81–83].

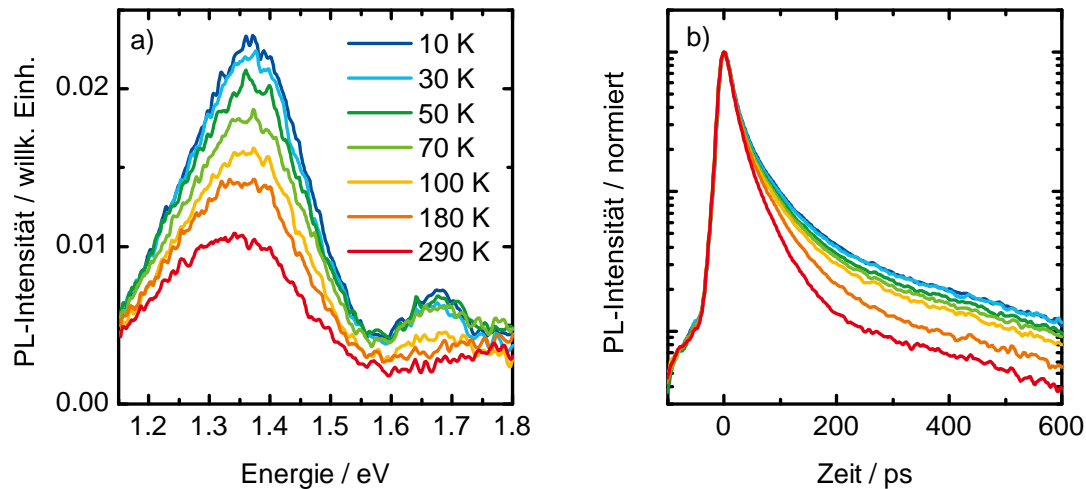


Abbildung 5.16: (a) Temperaturabhängige PL-Spektren zwischen 500 und 600 ps nach Anregung und (b) Transienten der 1:2 P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle.

Vielmehr deutet das transiente PL-Verhalten der CT-Rekombination zusammen mit der zu verzeichnenden Änderung der PL-Intensität auf einen elektronischen Zwischenzustand hin, welcher abhängig von der Temperatur einen thermisch relaxierten, emittierenden CT-Zustand bildet oder zu freien Ladungsträgern dissoziiert. Ein solcher Zwischenzustand kann mit hoher Wahrscheinlichkeit als ein vibronisch angeregter CT-Zustand verstanden werden und ist bereits in zahlreichen Modellen Bestandteil der Beschreibung fotophysikalischer Prozesse des Ladungsträgertransfers an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche [22, 23, 173]. Bei tiefen Temperaturen sinkt die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation und die Relaxation des angeregten CT-Zustandes nimmt zu, was schließlich den Anstieg der thermisch relaxierten CT-Zustände zur Folge hat und sich in der Zunahme der CT-Emission äußert.

Entsprechend der temperaturunabhängigen CT-Lebensdauer ist eine thermisch aktivierte Dissoziation aus dem relaxierten CT-Zustand hingegen nicht möglich, was diesen lumineszenten Grenzflächenzustand letztendlich zu einem ultimativen Verlustkanal in der Generation des Fotostroms werden lässt. Somit lassen sich die strahlenden CT-Rekombinationszentren im P3HT:PCBM als stark lokalisierte, tiefe Fallenzustände deuten. Diese Interpretation ist ebenfalls konsistent mit dem im Kapitel 5.2 gefundenen Anstieg der CT-Rekombination in der molekular stark durchmischten und damit auch energetisch ungeordneten Polymer-Fulleren-Phase, die eine finale Separation der Ladungsträger erheblich erschwert.

Der Übergang vom angeregten CT-Zustand zu getrennten Ladungsträgern erfordert mindestens für einen Teil der Exzitonen die Überwindung einer thermischen Aktivierungsenergie E_A . Die in Abbildung 5.17 über den gesamten Temperaturbereich von 10 K bis 290 K stetig fallende CT-Emission zeigt, dass es sich hierbei nicht um eine einzige, wohldefinierte, sondern um eine breite Verteilung von Aktivierungsenergien handelt, und ist damit ebenfalls Ausdruck einer vielfältigen strukturellen Ausprägung der strahlenden Rekombinationszentren und der dadurch entstehenden Variation in den CT-Energien.

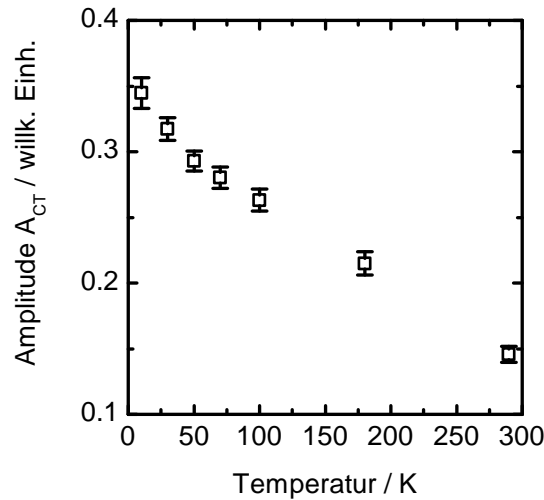


Abbildung 5.17: Amplitude A_{CT} der langlebigen CT-Komponente der an die temperaturabhängigen Transienten der 1:2 P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen.

In Experimenten der transienten Absorptionsspektroskopie ist gezeigt worden, dass für eine 1:1 P3HT:PC₆₁BM-Probe bei 10 K ein erheblicher Teil von 30% der Fotoanregungen, die an der Grenzfläche gelöscht werden, im relaxierten CT-Zustand thermalisiert und die Energiebarriere zur Bildung von Zuständen der Ladungsträgertrennung nicht überwindet [175]. Gegeben dieser substantiellen CT-Population bei tiefen Temperaturen und der über den gesamten Temperaturbereich beobachteten kontinuierlichen Abnahme der CT-Emission, lässt sich schlussfolgern, dass die Dissoziation des angeregten CT-Zustandes von fast aktivierungsfrei bis zur Überwindung von Energiebarrieren, die der thermischen Energie bei Raumtemperatur entsprechen, abläuft. Soll dennoch eine einzelne, mittlere Aktivierungsenergie zur Beschreibung der thermisch induzierten PL-Löschung angegeben werden, so kann dieses mit einer Anpassung der Messdaten durch ein Arrhenius-Modell geschehen [189]:

$$I = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}}} \quad (5.4)$$

I bezeichnet dabei die PL-Intensität, k_B die Boltzmann-Konstante, a und b freie Parameter und T die Proben temperatur.

Abbildung 5.19 (a) zeigt die dementsprechend angepassten Messdaten der P3HT:PCBM-Solarzelle, wobei die PL-Intensität der CT-Rekombination aus dem Produkt der Amplitude A_{CT} und der Lebensdauer τ_{CT} des an die PL-Transienten angepassten biexponentiellen Zerfalls abgeschätzt wird.

Diese Anpassung ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_A = (22,9 \pm 5,9)$ meV für die thermisch induzierte nicht-strahlende PL-Löschung der CT-Zustände, welche in diesem Zusammenhang als die Dissoziation angeregter CT-Zustände in freie Ladungsträger zu interpretieren ist. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der thermischen Energie bei Raumtemperatur und passt grundsätzlich in den Kontext der vorangegangenen Überlegungen. Dennoch sollte die Bedeutung dieses

Zahlenwertes nicht überschätzt werden, da es sich hierbei zunächst nur um eine rein modellhafte Aktivierungsenergie handelt, die keine direkte physikalische Entsprechung hat.

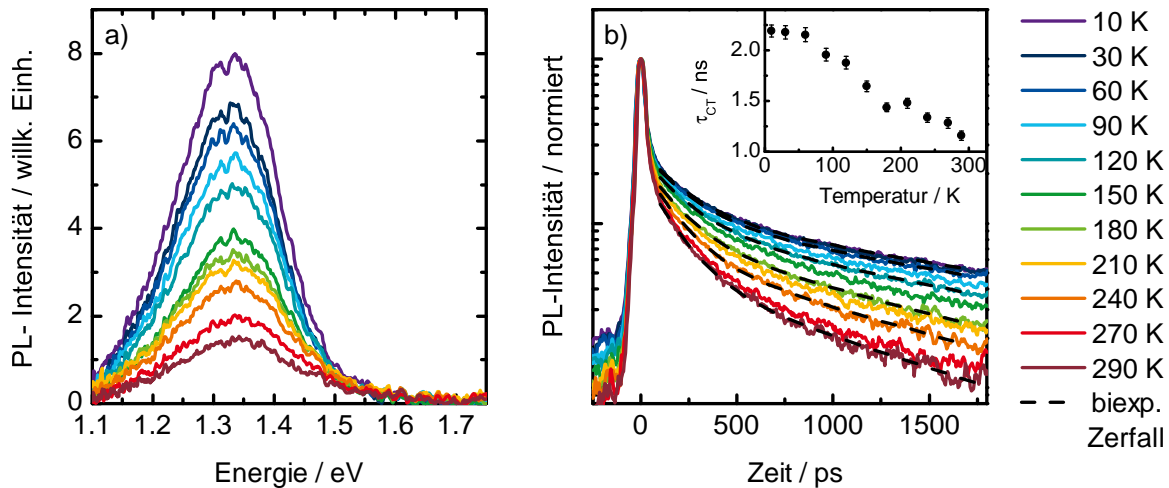


Abbildung 5.18: (a) Temperaturabhängige PL-Spektren zwischen 400 und 1800 ps nach Anregung und (b) Transienten der PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle. Die in (b) eingefügte Grafik gibt die durch die ebenfalls abgebildeten biexponentiellen Zerfallsfunktionen ermittelten Lebensdauern der CT-Zustände an.

Abbildung 5.18 zeigt das temperaturabhängige Verhalten der CT-Emission der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen, welches zwar mit zunehmender Temperatur ebenfalls eine Abnahme der PL-Intensität aufweist, sich aber von den vorangegangenen Darstellungen der P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen durch die mit steigender Temperatur signifikante Abnahme der Lebensdauer entschieden unterscheidet. Die aus den an die PL-Transienten angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen ermittelten Lebensdauern des CT-Zustandes sind in der in Abbildung 5.18 (b) eingefügten Grafik dargestellt; die Lebensdauer von (2190 ± 61) ps bei 10 K sinkt um fast die Hälfte auf (1161 ± 46) ps bei Raumtemperatur. Für Proben mit erhöhtem Fullergehalt konnten wir zeigen, dass die dynamische PL-Löschung sogar noch deutlicher ausfällt [160], was die in der Literatur hervorgehobene Rolle kristalliner Fullerenagglomerate für die erfolgreiche Ladungsträgertrennung nochmals unterstreicht [64, 65, 96, 180, 181].

Diese Beobachtung einer dynamischen PL-Löschung in PTB7-basierten Solarzellen ist besonders bemerkenswert, da sie bedeutet, dass die relaxierten, lumineszenten CT-Zustände in den PTB7-PCBM-Heterostrukturen im Gegensatz zu denjenigen in den P3HT-basierten Solarzellen mit Hilfe von thermischer Energie dissoziieren und potentiell zur Generation von Fotostrom in den Solarzellen beitragen können.

Analog zur vorangegangenen Vorgehensweise ist die temperaturabhängige CT-Emission in Abbildung 5.19 mit einem Arrhenius-Modell angepasst worden, um eine mittlere Aktivierungsenergie für die thermisch induzierte PL-Löschung zu ermitteln. Auf diesem Weg ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = (36,2 \pm 6,5)$ meV, die etwas oberhalb der thermischen Energie bei Raumtemperatur liegt und das beobachtete Temperaturverhalten der Dissoziation der CT-Zustände widerspiegelt.

Es sei hier angegeben, dass aktuelle Ergebnisse der *pump-push*-Fotostromspektroskopie an verschiedenen Polymer-Fulleren-Solarzellen, ebenfalls auf Basis eines Arrhenius-Modells, zu leicht höheren Aktivierungsenergien von (90 ± 50) meV für die Generation von freien Ladungsträgern aus den CT-Zuständen führen [190].

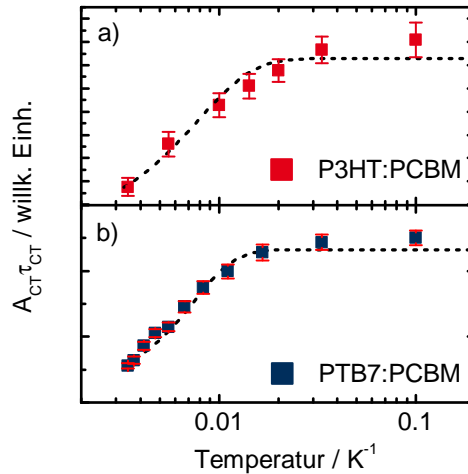


Abbildung 5.19: Die durch das Produkt von A_{CT} und τ_{CT} des biexponentiellen Zerfalls angenäherte CT-Intensität in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für die (a) 1:2 P3HT:PC₆₁BM- und (b) PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle. Die gestrichelten Kurven stellen die jeweilige Anpassung nach dem im Text beschriebenen Arrhenius-Modell dar.

In über diese Arbeit hinausgehenden Experimenten und Modellierungen zur PL-Löschung unter Anlegung eines elektrischen Feldes konnte die effektive mittlere Bindungsenergie der CT-Exzitonen in den PTB7:PCBM-Solarzellen zu 35 meV bestimmt werden, was das Bild leicht dissoziierbarer CT-Zustände stärkt und insgesamt das vorliegende temperaturabhängige Verhalten untermauert [90].

Die strahlenden Rekombinationszentren der CT-Zustände sind somit vielmehr als flache Fallenzustände an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche der PTB7-basierten Solarzellen zu verstehen, deren Dissoziierbarkeit mit moderater thermischer Energie möglicherweise einen Beitrag zur Erklärung der hohen Effizienzen in der Ladungsträgertrennung leisten kann.

Dass der thermisch relaxierte CT-Zustand in der PTB7:PCBM-Solarzelle im Gegensatz zu der P3HT:PCBM-Heterostruktur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit dissoziiert, wird auch durch die spektrale Überschneidung der photolumineszenten und elektrolumineszenten CT-Zustände bestärkt, die hingegen für die P3HT-basierten Solarzellen wesentlich stärker voneinander getrennt sind (siehe Abschnitt 5.2.4). Diese energetische Überschneidung bedeutet für eine Teilmenge der photolumineszenten CT-Zustände, dass sie sich entweder an Grenzflächen befinden, oder unter Aufwendung geringer Energie an solche gelangen können, die an zusammenhängende Ladungsträgertransportnetzwerke der Polymer- und Fullerenphase angrenzen und somit die Dissoziation des Grenzflächenzustandes erleichtern.

Abschließend sei auf die sich von 10 K zu Raumtemperatur um 20 meV vollziehende Blauverschiebung des Emissionsmaximums der CT-Zustände in den PTB7-basierten Heterostrukturen hingewiesen. Diese Beobachtung ist entgegengesetzt zum temperaturabhängigen Verhalten der CT-Emission in den P3HT:PCBM-Solarzellen, kann aber durch die sich mit zunehmender thermischer Energie vergrößernden Separationsabstände zwischen Elektron und Loch und der dadurch abnehmenden Coulomb-Bindung innerhalb des CT-Exzitons verstanden werden.

5.4 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel näher charakterisierten CT-Zustände weisen für die P3HT:PCBM-Solarzellen Lebensdauern von bis zu 500 ps auf. Dieser Wert variiert jedoch in Abhängigkeit von der Lochdelokalisation, die durch das Ausmaß der sich in der Filmstruktur ausbildenden Kristallinität der P3HT-Phase bestimmt ist. Des Weiteren ist für die P3HT-Exzitonen in der Solarzelle eine diffusionsgetriebene PL-Löschung durch den Ladungsträgertransfer an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche zu beobachten, der die Lebensdauern der S_1 -Polymerexzitonen in der Solarzelle verglichen mit dem reinen Polymerfilm um eine Größenordnung auf ca. 45 ps verkürzt.

In den PTB7:PCBM-Solarzellen variiert die Lebensdauer der CT-Zustände mit der Temperatur zwischen einer und zwei Nanosekunden. Die PTB7-Exzitonen werden hingegen bereits innerhalb der Zeitauflösung unseres Experimentes fast vollständig gelöscht.

Mit der durch die zunehmende Fullerenkonzentration entstehenden Störung in der Polymerordnung der P3HT:PCBM-Solarzellen und durch die selektive Anregung der stark durchmischten Polymer-Fulleren-Phase in den PTB7:PCBM-Solarzellen ist eine deutliche Verstärkung der CT-Emission in den beiden Heterostrukturen zu verzeichnen. Zusammen mit begleitenden TEM-Analysen und der Elektrolumineszenz kann die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie anhand der beiden P3HT- und PTB7-basierten Materialsysteme zeigen, dass die Rekombinationszentren der fotogenerierten CT-Zustände in erster Linie der stark durchmischten Polymer-Fulleren-Phase der beiden Heterostrukturen zuzuordnen sind. Diese Phase der starken Durchmischung zeichnet sich dabei durch die amorphe Struktur der Polymerphase und den Einschluss vereinzelter Fullerenmoleküle oder kleiner -agglomerate aus, was in Folge der fehlenden Ladungsträgertransportwege zu einer erhöhten Lokalisierung und zu einem erhöhten Aufkommen der strahlenden Rekombination der CT-Zustände führt.

Das anregungsdichteunabhängige Verhalten der hochenergetischen, photolumineszenten CT-Zustände - für beide Materialsysteme liegt die CT-Emission um die 1,3 eV und damit deutlich höher als die der elektrisch angeregten CT-Zustände - ergänzt die im Kapitel 4 beobachtete fehlende Depolarisation der CT-Emission hinsichtlich eines Bildes immobiler, stark lokalisierter CT-Zustände an der energetisch ungeordneten Grenzfläche.

Ein bemerkenswerter Unterschied in dem Rekombinationsverhalten der CT-Zustände beider Materialsysteme besteht im thermisch induzierten Dissoziationsverhalten des relaxierten, lumineszenten CT-Zustandes: Während der CT-Grundzustand an der P3HT:PCBM-Grenzfläche sich nicht mit thermischer Energie trennen lässt, zeigt der thermisch relaxierte CT-Zustand in den PTB7:PCBM-Solarzellen mit einer ausgeprägten PL-Löschung bei höheren Temperaturen die Fähigkeit der thermisch induzierten Dissoziation. Die mit zunehmender Temperatur geringer

werdende Population des elektronischen Grenzflächenzustandes in den P3HT:PCBM-Solarzellen kann schließlich über einen vibronisch angeregten CT-Zustand CT* erklärt werden, der in Abhängigkeit von der Temperatur entweder in den Grundzustand relaxiert oder zu freien Ladungsträgern dissoziiert. Abbildung 5.20 fasst die geschilderten Prozesse der Exzitonendissoziation für beide Solarzellen in einem vereinfachten Jablonski-Diagramm zusammen.

Insgesamt lässt sich somit der photolumineszente CT-Zustand als ein tiefer Fallenzustand in den P3HT:PCBM-Solarzellen beschreiben, dessen Bildung als endgültiger Verlustkanal für die Generation von Fotostrom betrachtet werden muss. In den PTB7:PCBM-Solarzellen, die zugleich einen wesentlich höheren Wirkungsgrad als auch eine ausgeprägtere CT-Emission als die optimierten P3HT:PCBM-Solarzellen verzeichnen, könnte sich die Tatsache, dass die photolumineszenten CT-Zustände nur einen flachen Fallenzustand einnehmen und die Bildung freier Ladungsträger unter moderaten thermischen Energien ermöglichen, als vorteilhaft erweisen.

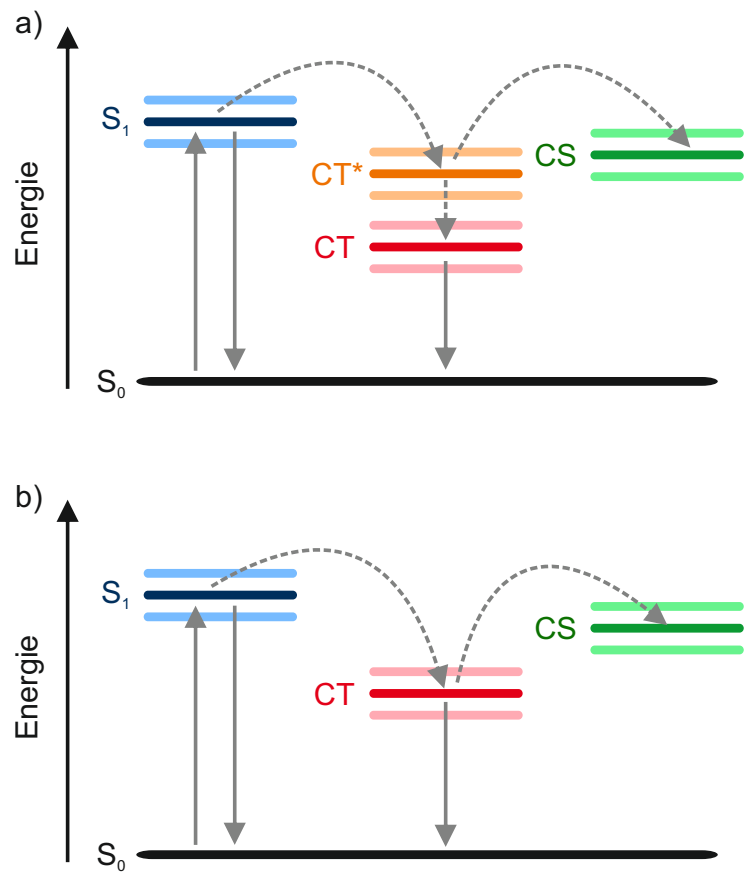


Abbildung 5.20: Jablonski-Schema mit den beobachteten Prozessen der Exzitonendissoziation für die (a) P3HT:PC₆₁BM- und (b) PTB7:PC₇₁BM-Solarzelle. Pfeile mit durchgehender Linie bezeichnen optische Übergänge, solche mit gestrichelter Linie nicht-strahlende Prozesse. CS bezeichnet die Zustände freier Ladungsträger (vom Engl. *charge separation*).

Im Hinblick auf die hohen internen Quanteneffizienzen, die für viele Polymer-Fulleren-Solarzellen auch nach der optischen Anregung unterhalb der optischen Bandlücke beobachtet wurden [80, 191, 192], und den in diesem Kapitel beobachteten hohen strahlenden Rekombinationsraten

des relaxierten CT-Zustandes sei einschränkend die Limitierung der jeweiligen experimentellen Methode erwähnt. Während EQE-Messungen diejenigen CT-Zustände stärker gewichten, welche zum Fotostrom beitragen, werden in der PL-Spektroskopie überwiegend solche Grenzflächenzustände sichtbar, die mit einer hohen Wahrscheinlichkeit strahlend rekombinieren. Um das Bild von den Dissoziations- und Rekombinationsvorgängen an den Donator-Akzeptor-Grenzflächen zu vervollständigen ist daher die Einbeziehung komplementärer Experimente unersetzlich.

Unabhängig davon bleibt die Unterdrückung auch gerade der hochenergetischen CT-Emission hinsichtlich der Maximierung des Fotostroms und der Leerlaufspannung eine wichtige Aufgabe für die organische Fotovoltaik. In diesem Sinne ist das Verständnis vom Ort und Verhalten der Rekombinationszentren an den Donator-Akzeptor-Grenzflächen eine essentielle Grundlage für weitere Material- und Bauteiloptimierungen.

6 Positionsmessung von Lichtpulsen mittels transienter Stromantworten

Nach den beiden vorangegangenen Kapiteln zur Fotophysik organischer Solarzellen verlässt dieses Kapitel die Charakterisierung der Ladungsträgertrennung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche und beschreibt die Realisierung eines neuartigen Konzeptes für die eindimensionale Positionsmessung von Lichtpulsen auf Basis einer organischen Fotodiode. Neben der für die Anwendung erforderlichen RC-Limitierung des Fotostroms, welche durch Materialeigenschaften und eine spezielle Probengeometrie eingestellt werden kann, basiert die vorgestellte Methode auf der Zeitauflösung der dem Lichtpuls folgenden Stromantwort des optischen Positionssensors. Für ein Bauteil der Länge von 8 mm wird im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass die Genauigkeit in der Positionsbestimmung mit einer Standardabweichung von 12 μm im Zentrum und mit noch 100 μm an dem der Kontaktierung abgewandten Rand des Positionssensors erfolgen kann. Das vorgestellte Verfahren erweist sich somit nicht nur als kompetitiv gegenüber anderen Methoden der Positionsbestimmung, sondern weist zudem den Vorteil eines einzigen Ausleseschaltkreises auf. In einem ersten Abschnitt werden auf Vorüberlegungen zum Bauteildesign, eine dem Experiment vorangehende Bauteilsimulation und eine kurze Charakterisierung des tatsächlichen Bauteils eingegangen bevor im zentralen Abschnitt des Kapitels die Ergebnisse der Positionsmessung von Einzellichtpulsen behandelt werden. Im Anschluss daran soll die Positionsmessung von Doppellichtpulsen mit unterschiedlicher Lokalisation als Limitierung der vorgestellten Methodik angeführt werden. Schließlich folgt eine kurze Zusammenfassung am Ende des Kapitels.³

³ Teile der vorgestellten Ergebnisse sind bereits unter dem Titel "Position sensing by transient photocurrents of organic photodiodes" publiziert worden [193].

6.1 Design des Positionssensors

Als Positionssensor wird die in ihrem Aufbau und Herstellung in Abschnitt 3.1.2 beschriebene organische Fotodiode mit dem P3HT:PC₆₁BM-Materialsystem als aktive Schicht verwendet. Der Aufbau des Bauteils ist bis auf das Fehlen der PEDOT:PSS-Schicht und der Monolage LiF identisch zu den zuvor diskutierten Solarzellen, und die strahlende CT-Rekombination somit in gleichem Maße begleitender Bestandteil der Ladungsträgertrennung in dem Positionssensor. Die Zwischenschichten sind in erster Linie aus Gründen der Bauteilstabilität herausgelassen worden, da die Messungen teilweise über mehrere Stunden an Luft erfolgten und eine stärkere Degradation in den Bauteilen mit PEDOT:PSS beobachtet wurde. Das in diesem Kapitel vorgestellte Prinzip der Positionsbestimmung ließe sich folglich auch mit Bauteilen, die in ihrem Aufbau vollständig dem der Solarzellen entsprechen, realisieren. Ein entscheidender Unterschied zu den Solarzellen dieser Arbeit besteht jedoch in der länglichen Geometrie der Fotodioden, die in diesem Abschnitt eingehender motiviert werden soll.

Transiente Fotostrommessungen an Fotodioden mit kleinen Bauteilgeometrien zeigen, dass die einer gepulsten optischen Anregung folgende Stromantwort des Bauteils aufgrund der geringen Dicke des aktiven organischen Films und der daraus resultierenden substantiellen geometrischen Kapazität durch das RC-Glied des Schaltkreises limitiert ist [194]. Neben der geometrischen Kapazität C der Fotodiode wird das RC-Netzwerk einer zur Aufzeichnung des transienten Stromflusses an ein Oszilloskop angeschlossenen Fotodiode aus dem Elektrodenwiderstand R_E , dem Lastwiderstand R_L des Oszilloskops und dem seriellen Kontaktwiderstand R_S gebildet. Abbildung 6.1 zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild, welches ebenfalls die Schaltung des vorgestellten Positionssensors beschreibt.

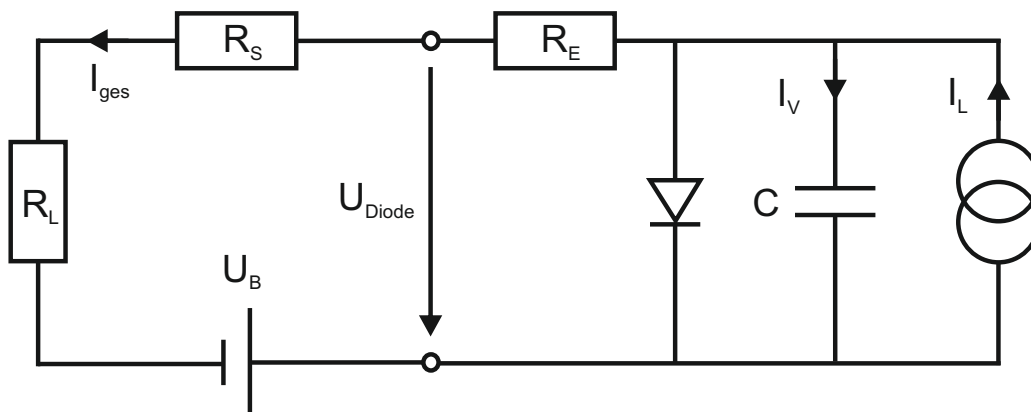


Abbildung 6.1: Ersatzschaltbild des Positionssensors. An der organischen Fotodiode mit dem Elektrodenwiderstand R_E und der Kapazität C fällt die Spannung U_{Diode} ab. Die Fotodiode wird mit einer Vorspannung U_B von -5 V betrieben. R_L bezeichnet den Lastwiderstand des angeschlossenen Oszilloskops und R_S den Kontaktwiderstand innerhalb des Aufbaus.

Für einen gegenüber der Summe aus angeschlossenem Last- und Kontaktwiderstand vernachlässigbar kleinen Elektrodenwiderstand kann der Verschiebungsstrom I_V aus der Stromantwort I_{ges}

eliminiert werden, sodass der zeitaufgelöste Leitungsstrom freigelegt wird [195, 196]. Ein solches Verfahren ist speziell zur Charakterisierung des Ladungstransportes im aktiven Material von großem Interesse.

Bei größeren räumlichen Ausdehnungen der Fotodiode - was je nach Elektrodenmaterial schon Dimensionen unter einem Millimeter einschließt - ist der Elektrodenwiderstand der Fotodiode gegenüber dem Last- und Kontaktwiderstand nicht mehr vernachlässigbar, da die nur begrenzt leitfähigen transparenten Elektrodenmaterialien einen signifikanten Flächenwiderstand aufweisen. Die metallischen Elektroden haben aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeiten hingegen keinen bemerkenswerten Einfluss auf das zeitliche Verhalten des Fotostroms.

Infolge des hohen Elektrodenwiderstandes wird die Stromantwort der Fotodiode abhängig vom Beleuchtungsprofil bzw. vom Ort der Anregung. Die Bestimmung der effektiven RC-Konstante und eine exakte Beschreibung des transienten Stromverhaltens erfordert eine räumliche Diskretisierung der Fotodiode nach Muster der Telegrafengleichungen [197, 198]. Modellierungen auf Basis dieser Beschreibung zeigen, dass die Stromantwort für Zeiten kleiner als die RC-Konstante eine starke Ortsabhängigkeit erkennen lässt sobald der Elektrodenwiderstand gleich der Summe aus Last- und Kontaktwiderstand ist [197]. Dieses Verhalten lässt sich grundsätzlich durch den unterschiedlich hohen Widerstand für die an Orten mit unterschiedlich großer Entfernung zum externen Kontakt generierten Ladungsträger erklären.

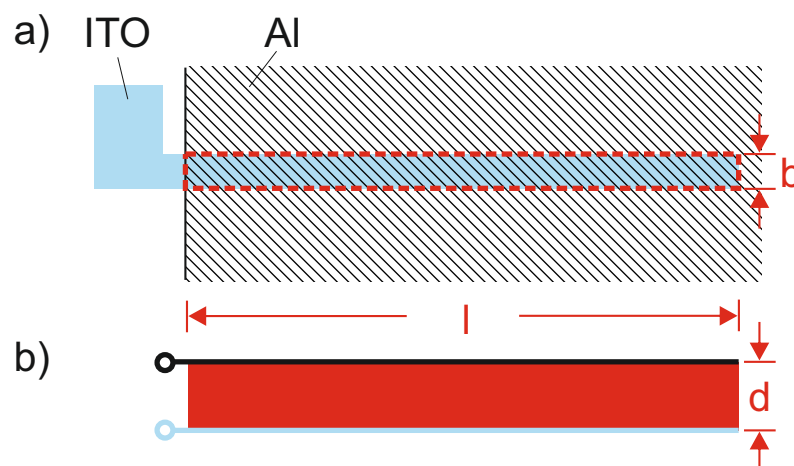


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Probengeometrie in der (a) Probenaufsicht und im (b) Querschnitt. Die aktive Schicht befindet sich in dem von der ITO- und Al-Elektrode gebildeten Zwischenraum und ist zusammen mit ihren geometrischen Abmessungen in rot dargestellt.

Als Prämisse für ein erfolgreiches Design des Positionssensors ist somit neben einer RC-Konstante, die im Bereich der Transitzeit der generierten Ladungsträger liegt, ein ausgeprägter Elektrodenwiderstand zu nennen, der die Summe von Last- und Kontaktwiderstand übertrifft.

Mit Hilfe einer in MATLAB[®] erfolgten numerischen Implementation des als Markow-Prozess beschriebenen räumlich diskretisierten RC-Netzwerkes [199] ist das Bauteildesign im Vorfeld simulativ unter den gegebenen Material- und Herstellungsbeschränkungen ausgelotet worden.

Abbildung 6.2 zeigt das für die Herstellung gewählte Design der Fotodiode. Mit einer Länge l von 8 mm, einer Breite b von 0,5 mm und einer Dicke d von 180 nm der aktiven Schicht ergibt

sich zusammen mit einer dielektrischen Leitfähigkeit ϵ_r des P3HT:PC₆₁BM von 3,4 [200] eine geometrische Kapazität C von 0,71 nF nach folgender Gleichung:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{l \cdot b}{d}. \quad (6.1)$$

Aus dem Flächenwiderstand R_{\square} des ITO von $11,3 \Omega/\square$ berechnet sich der relevante ITO-Elektrodenwiderstand über den Zusammenhang

$$R_E = \frac{l}{b} \cdot R_{\square} \quad (6.2)$$

zu 203Ω für die gewählte Bauteilgeometrie.

Der Kontaktwiderstand R_S ist an einem Bauteil ohne aktive Schicht zu 106Ω ermittelt worden und ergibt zusammen mit dem Lastwiderstand R_L des Oszilloskops von 50Ω ein Verhältnis der Widerstände von

$$\frac{R_E}{R_L + R_S} = 1,3. \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.3 sind die mit den angegebenen Widerständen und den Parametern der Bauteilgeometrie simulierten Stromantworten des Positionssensors dargestellt. Die vom dominanten Elektrodenwiderstand prophezeite Abhängigkeit der Stromtransienten von der Position der Anregung spiegelt sich deutlich in den ersten hundert Nanosekunden nach der Anregung wider: Anregungen nahe am Kontakt zeichnen sich durch einen hohen und schnell abfallenden Stromfluss aus, wobei Anregungen weiter vom Kontakt entfernt ein flacheres, verzögert einsetzendes Strommaximum aufweisen. Für spätere Zeiten fällt der Strom unabhängig vom Ort der Anregung mit der für das Bauteil charakteristischen RC-Konstante exponentiell ab. Die Stromtransienten der vom Kontakt weiter entfernten Anregungen weisen dabei aufgrund der verzögerten Ladungsträgerextraktion einen höheren Stromwert auf.

Die Simulationmethode beinhaltet ausschließlich den Einfluss des RC-Netzwerkes auf das transiente Stromverhalten des Bauteils, Effekte des mikroskopischen Ladungsträgertransportes innerhalb des Halbleiters werden nicht miteinbezogen [199].

Die effektive RC-Konstante des simulierten Bauteils beträgt 150 ns , und fällt damit um 59% geringer aus als durch die einfache Näherung, welche den vollen Elektrodenwiderstand einbezieht ($\tau = (R_L + R_S + R_E) \cdot C$). Eine analytische Herleitung der effektiven RC-Konstante für Fotodioden mit signifikantem Elektrodenwiderstand wird in [197] beschrieben.

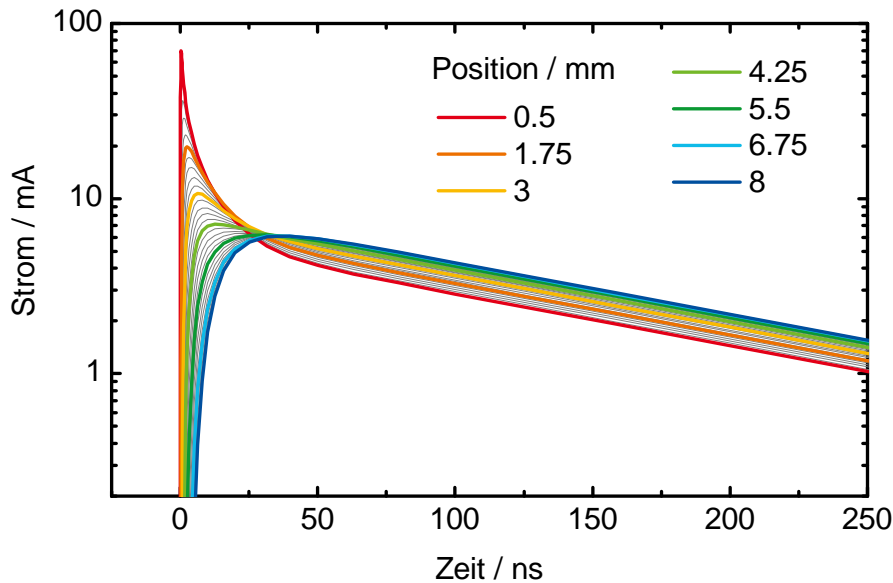


Abbildung 6.3: Simulierte Fotostromtransienten für unterschiedliche Abstände des anregenden Lichtpulses vom externen Kontakt. Die schwach in grauer Farbe abgebildeten Stromtransienten entsprechen Zwischenpositionen in $250\ \mu\text{m}$ -Schritten.

6.2 Positionsmessung von Lichtpulsen

6.2.1 Einzellichtpulse

Im Folgenden werden die mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen experimentellen Aufbau aufgenommenen Fotostromtransienten der in Abschnitt 6.1 eingeführten Bauteilgeometrie und ein darauf aufbauendes Verfahren der Positionsbestimmung einzelner gepulster Anregungen vorgestellt.

Abbildung 6.4 zeigt die transienten Fotoströme von Einzellichtpulsen mit einer Pulsenergie von $7,5\ \text{nJ}$ für unterschiedliche Abstände zum externen Kontakt. Im Vergleich zu den simulierten Transienten (siehe Abbildung 6.3) zeigt sich ein hohes Maß an Übereinstimmung in der vom Ort der Anregung abhängigen Pulsform. Die effektive RC-Konstante ist durch eine exponentielle Anpassung ebenfalls zu $150\ \text{ns}$ bestimmt worden.

Insgesamt ist die Stromantwort der Fotodiode neben der Pulsform des Anregungslasers und dem RC-Glied des Schaltkreises, welche beide ebenfalls Bestandteil der simulativen Betrachtung sind, auch abhängig von den Eigenschaften der Ladungsträgergeneration und des -transportes innerhalb des organischen Halbleiters sowie von der Antwortfunktion des Oszilloskops. Insbesondere die Halbleitereigenschaften, die nicht im Simulationsmodell enthalten sind, sorgen für die von der Simulation abweichenden geringeren Maximalströme, deren verzögertes Auftreten und die weichere Pulsform im Experiment.

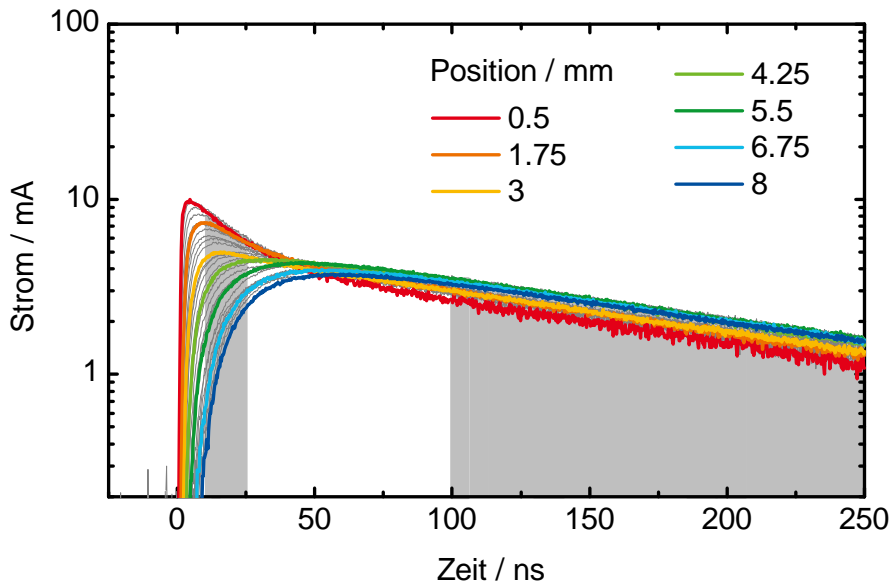


Abbildung 6.4: Experimentelle Fotostromtransienten für anregende Einzellichtpulse mit unterschiedlichen Abständen vom externen Kontakt. Die schwach in grauer Farbe abgebildeten Stromtransienten entsprechen Positionen in $250 \mu\text{m}$ -Schritten. Die grau hinterlegten Zeitintervalle entsprechen den für die im Text beschriebene Positionsbestimmung relevanten Bereichen.

Für eine sich aus der Pulsform des Fotostroms ableitende Positionsbestimmung der Anregung bedarf es einer charakteristischen Größe der transienten Stromantwort, welche die eindeutige Lokalisation des Lichtpulses mit hoher Genauigkeit erlaubt. Folgendes Verfahren soll hierzu vorgeschlagen werden:

Um den Einfluss des Signalrauschens im Fotostrom $i_{L,x}(t)$ an der Position x zu minimieren, erfolgt zunächst die Bildung eines zeitlichen Mittelwertes

$$\bar{I}_{j,k}(x) = \frac{1}{t_k - t_j} \int_{t_j}^{t_k} i_{L,x}(t) dt. \quad (6.4)$$

Damit die charakteristische Größe r zudem unabhängig von der Anregungsfluenz wird, und somit auch Schwankungen in der Laserleistung kompensiert werden können, wird das Verhältnis zweier gemittelter Stromwerte gebildet:

$$r(x) = \frac{\bar{I}_{1,2}(x)}{\bar{I}_{3,4}(x)}. \quad (6.5)$$

Die Wahl der Zeitintervalle ist dabei zu einem gewissen Grade beliebig, sollte jedoch einen streng monotonen Verlauf der Funktion $r(x)$ bei gleichzeitig möglichst hohem Gradienten gewährleisten, um eine eindeutige Zuordnung der Anregungsposition mit geringem Fehler zu ermöglichen. Im vorliegenden Fall sind die Grenzen der Zeitintervalle zu $t_1 = 10 \text{ ns}$, $t_2 = 25 \text{ ns}$ und $t_3 = 100 \text{ ns}$,

$t_4 = 250 \text{ ns}$ gewählt worden und die entsprechenden zeitlichen Bereiche den Transienten in Abbildung 6.4 zur Illustration grau hinterlegt worden.

Der Logarithmus der auf diese Weise gewonnenen Werte ist über 16 aufgenommene Messungen gemittelt und mit der jeweiligen Standardabweichung in Abbildung 6.5 (a) aufgetragen. Für die kontinuierliche Positionsbestimmung sind die in $250 \mu\text{m}$ -Schritten ermittelten Werte mit einem Polynom fünften Grades angepasst worden. Der Logarithmus der charakteristischen Funktion ist gewählt worden, da der Fehler der polynomialen Anpassung sich hierdurch für die gegebenen Werte deutlich verringert.

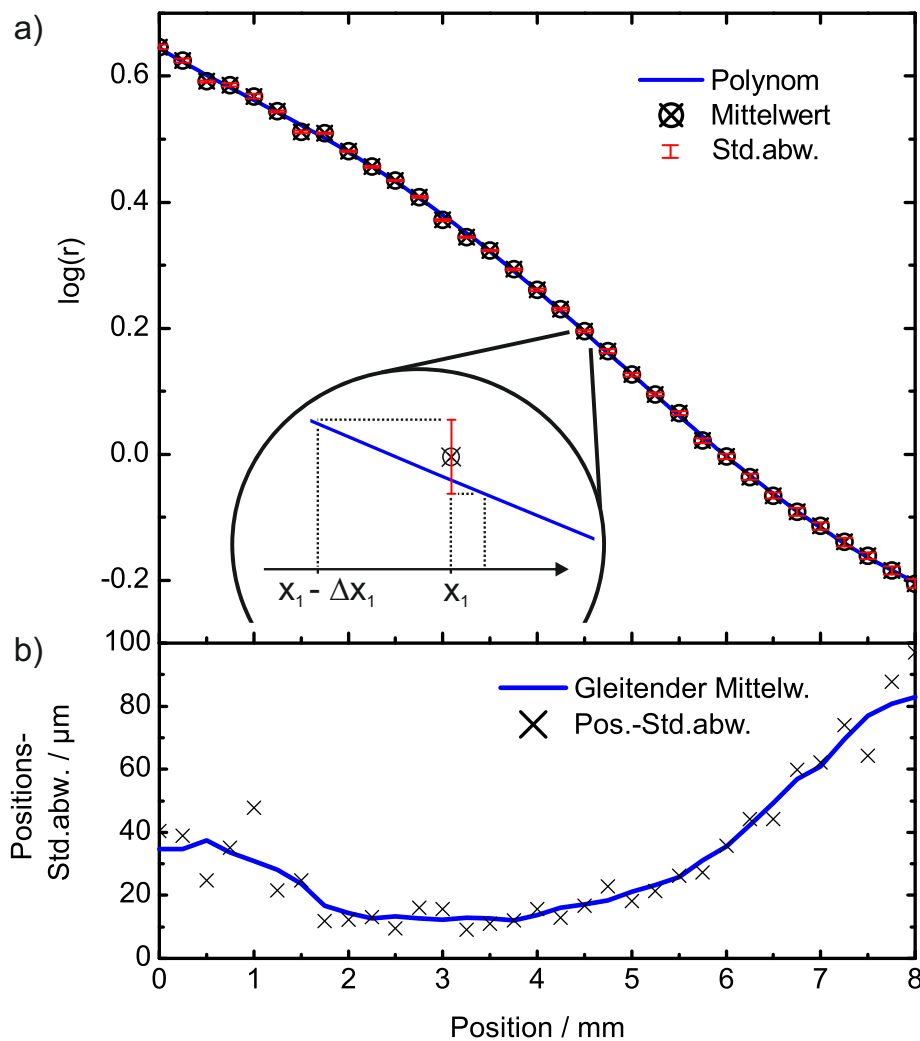


Abbildung 6.5: (a) Das logarithmische Verhältnis der gemittelten Fotoströme von Einzellichtpulsanregungen für die im Text angegebenen Zeitintervalle. Abgebildet sind die aus 16 Einzelmessungen gebildeten Mittelwerte mit ihrer Standardabweichung und einer polynomialen Anpassung fünften Grades. Die eingefügte Grafik illustriert die Ermittlung der Positions-Standardabweichung Δx . (b) Die Positions-Standardabweichung Δx und der aus fünf Datenpunkten gebildete gleitende Mittelwert.

Das Polynom weist einen streng monotonen Verlauf auf, und gewährleistet somit grundsätzlich die eindeutige Zuordnung eines der Stromantwort charakteristischen Wertes $\log r(x_i)$ zur Position x_i der Anregung. Die aus dem Zusammenspiel zwischen der Standardabweichung von $\log r$ und der polynomen Anpassungsfunktion gewonnene Standardabweichung Δx in der Positionsbestimmung wird in der in Abbildung 6.5 (a) eingefügten Grafik veranschaulicht.

Es sei an dieser Stelle betont, dass die berechnete Positionsstandardabweichung ausschließlich auf den Fehler durch wiederholte Messungen an der gleichen Position zurückgeht. Andere, systematische Fehlerquellen aufgrund der Ausrichtung des Positionssensors werden nicht miteinbezogen. Die Präzision der Positionsmessung ließe sich jedoch durch eine schärfere Fokussierung der Laseranregung und eine weitere Optimierung des Bauteils, was sowohl die Homogenität der aktiven Schicht als auch die geometrische Definition einbezieht, weiterhin erhöhen.

Die in Abbildung 6.5 (b) dargestellte Positionsstandardabweichung zeigt schließlich, dass mit der vorgestellten Methode eine Genauigkeit von bis zu $12 \mu\text{m}$ in der Positionsbestimmung einer $100 \mu\text{m}$ breiten Laserlinie erzielt werden kann, was auch mit Hinblick auf andere Methoden der kontinuierlichen Positionsbestimmung mittels organischer Fotodetektoren ein bemerkenswertes Ergebnis darstellt [107, 108, 201, 202].

Zu den Rändern der fotoaktiven Schicht fällt die Genauigkeit der Positionsmessung mit einer Standardabweichung von bis zu $100 \mu\text{m}$ an der dem externen Kontakt gegenüberliegenden Seite ab. Dieser Makel geht einerseits auf die abgeflachte Steigung des Polynoms und andererseits auf das geringere Signal-zu-Rausch-Verhältnis an den entsprechenden Positionen zurück.

6.2.2 Doppellichtpulse

In diesem Abschnitt soll die Erweiterung der Positionsbestimmung auf zwei gleichzeitig auftretende Lichtpulse mit unterschiedlicher Lokalisation einfürend diskutiert werden. Hierzu wird das in Abschnitt 6.1 erwähnte Simulationsmodell um eine weitere Laseranregung ergänzt.

Für den Fall einer örtlich variierenden und einer zweiten, festen Anregung im Abstand von 0 mm bzw. 8 mm vom externen Kontakt sind die simulierten Stromantworten der Fotodiode in Abbildung 6.6 exemplarisch dargestellt. Die Fotoströme der beiden Anregungsszenarien unterscheiden sich deutlich voneinander: Erfolgt die zweite, feste Anregung nah am Kontakt, so dominiert der frühe Fotostrom mit stetig abfallenden Werten unabhängig von der Position der anderen Anregung. Befindet sich hingegen die feste Anregung an der dem Kontakt gegenüberliegenden Seite der Fotodiode, so prägt der verzögerte Stromfluss den Fotostrom.

Dieses Verhalten übersetzt sich folglich in eine charakteristische Funktion $\log r$, die verglichen mit der Einzelpulsanregung eine geringere Bandbreite an Funktionswerten annimmt. Abbildung 6.7 zeigt die charakteristischen Funktionen nicht nur für die Einzelpulsanregung und die beiden Anregungskonstellationen dessen Stromtransienten in Abbildung 6.6 dargestellt sind, sondern auch für weitere, zwischen den Rändern der Fotodiode liegende, feste Positionen des zweiten Lichtpulses. Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass die charakteristischen Kurven der Einzel- und Doppelpulsanregung an den Stellen an denen ein ununterscheidbares Anregungsprofil vorliegt auch identische Funktionswerte annehmen.

Die Tatsache, dass die charakteristischen Funktionen der Doppelpulsanregung jedoch für unterschiedliche Anregungskonstellationen den gleichen Funktionswert aufweisen - dieses ist z. B. für

die Positionspaarungen (3 mm; 5,5 mm) und (4,25 mm; 4,25 mm) der Fall - demonstriert, dass keine eindeutigen Zuordnungen von Lichtpulspositionen zu einem Funktionswert möglich sind. Die in diesem Kapitel vorgestellte Methode zur Positionsbestimmung ist somit zunächst auf den Einzellichtpuls limitiert.

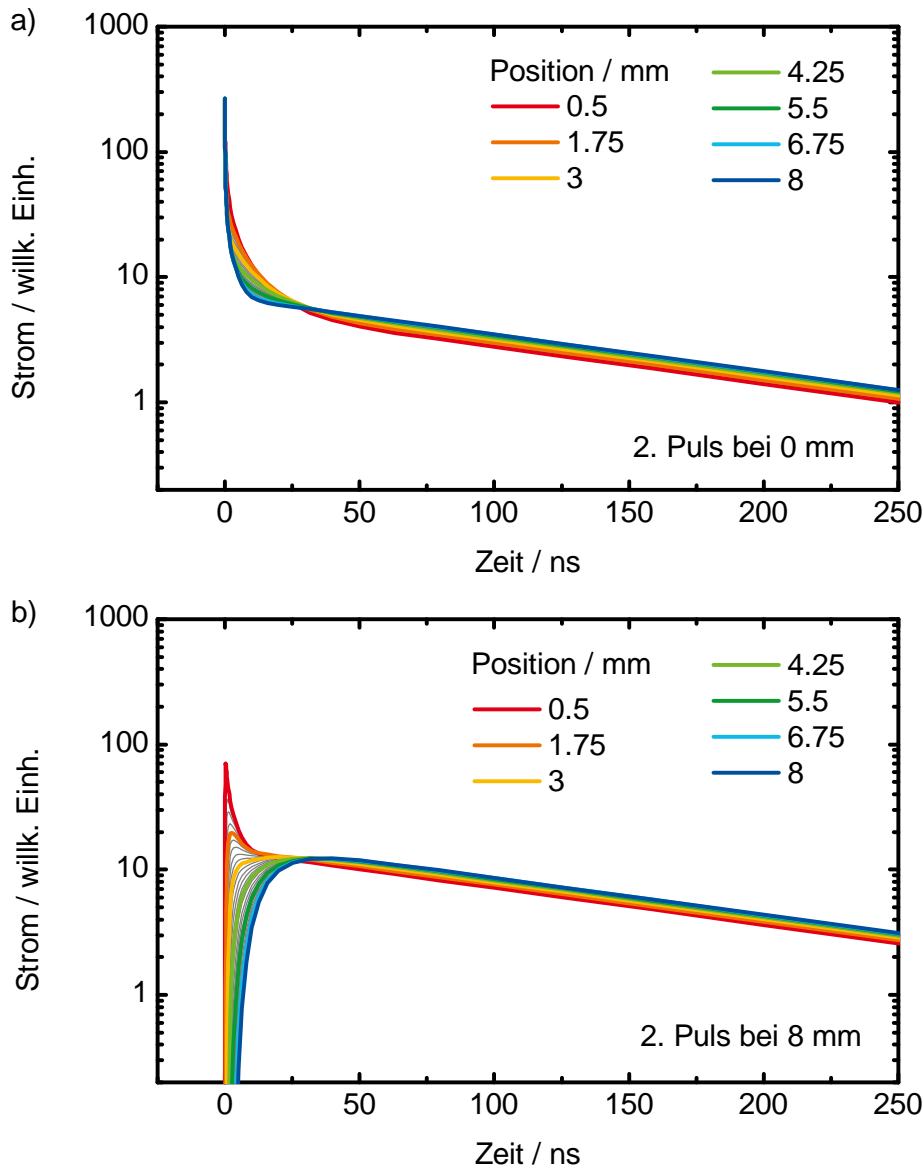


Abbildung 6.6: Transiente Fotoströme für die Anregung mit einem variablen und einem zweiten, festen Lichtpuls an der Position (a) 0 mm und (b) 8 mm.

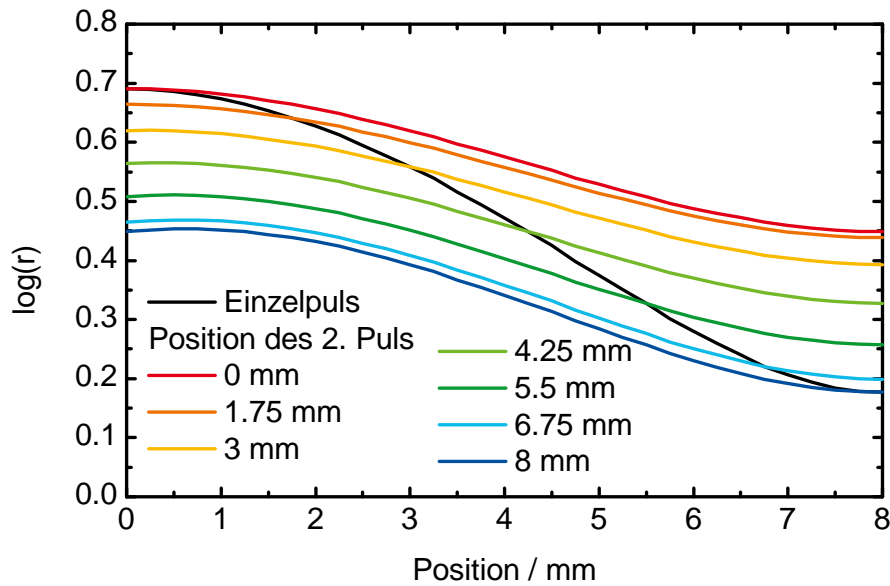


Abbildung 6.7: Das logarithmische Verhältnis der gemittelten Fotoströme von Doppellichtpulsanregungen mit unterschiedlicher Lokalisation und für die im Text angegebenen Zeitintervalle. Die Position des 2. Puls bezieht sich auf die örtlich feste Anregung. Zum Vergleich ist ebenfalls die charakteristische Funktion der Einzellichtpulsanregung in schwarz angegeben.

6.3 Zusammenfassung

In dem Kapitel ist eine neuartige Methode zur eindimensionalen Positionsbestimmung von Einzellichtpulsen demonstriert worden, welche eine Genauigkeit von bis zu $12 \mu\text{m}$ für ein 8 mm langes Bauteil erreicht und nur ein einziges Auslesesignal erfordert.

Das vorgestellte Verfahren basiert dabei auf der RC-Limitierung des Fotostroms, dessen transientes Verhalten aufgrund des signifikanten Elektrodenwiderstandes von der Position der Lichtpulsanregung abhängt.

Im vorliegenden Fall ist der Positionssensor durch eine organische Fotodiode mit ITO als durchsichtiger und das RC-Glied dominierender Elektrode realisiert worden. Grundsätzlich lässt sich die vorgestellte Methodik aber auch auf andere Materialien übertragen. Insbesondere kann durch die Wahl des Elektrodenmaterials die RC-Konstante des Positionssensors gezielt verändert werden, um die Zeitskala des Fotostromabfalls auf die entsprechende Anwendung anzupassen. So könnte z. B. die Metall- oder Metalloxid-Elektrode durch einen reinen Polymerfilm ersetzt werden, um die transiente Stromantwort an längere Anregungspulse anzupassen, wodurch auch gepulste (O)LEDs zu interessanten Partnern des Positionssensors würden.

Eine fortgeführte Bauteilentwicklung könnte Anwendung in kostengünstigen und flexiblen optischen Sensorsystemen finden. Hierfür müsste jedoch wiederum das spröde ITO gegen möglicherweise flüssigprozessierbare, aber auf jeden Fall gegen besser an die flexible Anwendung

angepasste, Elektrodenmaterialien ausgetauscht werden. Hierfür wären die bereits erfolgreich in flexiblen organischen Solarzellen eingesetzten ITO-*nanoarrays* [203], PEDOT:PSS [15] oder metallorganische Silbertinten [204] vorstellbare Elektrodenkandidaten.

Mögliche Anwendungsbereiche des vorgestellten Positionssensors befinden sich in Sensorsystemen für die Ausrichtung und Abstandskontrolle von beweglichen Objekten, oder aber auch in der *lab-on-chip*-Detektion fluoreszenter Partikel.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Organische Halbleiterbauelemente versprechen aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften und der leichten Prozessierbarkeit neuartige Anwendungsmöglichkeiten, die durch den Charme semitransparenter, flexibler und leichter Realisierungen bei gleichzeitig kostengünstiger und energiearmer Herstellung bestechen. Allerdings haben bislang viele potentielle Anwendungen den Markteintritt noch nicht geschafft, sodass das Ausloten erfolgreicher Anwendungskonzepte und das Verständnis grundlegender optoelektronischer und fotophysikalischer Abläufe noch immer einen erheblichen und wichtigen Raum in der organischen Elektronik einnehmen.

Beide Ebenen, sowohl die Erschließung neuer Anwendungsmöglichkeiten als auch die Charakterisierung organischer Halbleiterbauelemente, werden durch die im Zentrum der vorliegenden Arbeit stehende Dynamik optischer Anregungen und elektrischer Signale adressiert. Einerseits erfolgt mit der zeitaufgelösten optischen Spektroskopie eine umfassende Charakterisierung fundamentaler Prozesse des Ladungsträgertransfers (engl. *charge-transfer*, Abk.: CT) in organischen Solarzellen. Andererseits wird durch das Auslesen transienter Fotoströme organischer Fotodioden eine neue Methode zur Positionsbestimmung von Lichtpulsen demonstriert.

Die zeitaufgelöste NIR-Photolumineszenz (PL)-Spektroskopie an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten organischen Solarzellen mit den prototypischen Materialsystemen P3HT:PC₆₁BM und PTB7:PC₇₁BM bilden den umfangreichsten Teil der vorliegenden Dissertation.

Polarisationsabhängige Spektren der CT- und der Polymer-PL zeigen, dass die durch den Ladungsträgertransfer an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche induzierte Änderung des Übergangsdipolmomentes im Mittel ca. 60° für beide Polymer:Fulleren-Heterostrukturen beträgt und eine negative Polarisationsanisotropie hervorruft, die eine eindeutige Identifikation der CT-Emission ermöglicht. Das Bild der CT-Emission wird neben der negativen Polarisationsanisotropie der ausschließlich in den Solarzellen auftretenden schwachen NIR-PL durch die Begleitung einer hinsichtlich des Maximums der Polymer-PL rotverschobenen Emissionsenergie von 1,3 eV und von Lebensdauern, die mit bis zu 500 ps für die P3HT:PCBM- und bis zu 2 ns für die PTB7:PCBM-Solarzellen weit über die Lebensdauern der S_1 -Exzitonen in der Polymer- und Fullerenphase hinausgehen, abgerundet.

Des Weiteren offenbart das zeitaufgelöste Verhalten der Polarisationsanisotropie, dass die CT-Emission auf der Pikosekundenzeitskala keiner weiteren Depolarisation unterworfen ist. Diese Beobachtung deutet auf einen an der Grenzfläche stark lokalisierten und immobilen CT-Zustand hin, und wird zudem durch eine von der Anregungsdichte unabhängige, konstante CT-Lebensdauer gestützt.

Zusammen mit der Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektrolumineszenz entsteht aus den Ergebnissen der PL-Spektroskopie an unterschiedlichen Filmkompositionen und mit verschiedenen Anregungsenergien die Erkenntnis, dass die Orte der Rekombination fotogenerierter

CT-Zustände in beiden Materialsystemen weit überwiegend in der stark durchmischten Polymer-Fulleren-Phase aufzufinden sind, was zugleich die starke Ortsgebundenheit des hochenergetischen Grenzflächenzustandes begründet.

Interessanterweise führen somit hinsichtlich des Wirkungsgrades optimierte Polymer-Fulleren-Mischverhältnisse im Fall der hocheffizienten PTB7:PCBM-Solarzellen aufgrund der amorphen Filmstruktur zu einer deutlich ausgeprägteren CT-Emission verglichen mit den weniger effizienten P3HT:PCBM-Solarzellen, die eine kristalline Polymerphase aufweisen. Daraus lässt sich zwar einerseits schließen, dass die durch die strahlende CT-Rekombination bedingten Verluste in der Energieumwandlung mit Hinblick auf eine Effizienzsteigerung sicherlich nicht der entscheidende Limitationsfaktor sind. Andererseits zeigt sich im Kontext temperaturabhängiger PL-Messungen aber auch ein von den CT-Zuständen der P3HT:PCBM-Solarzellen abweichendes Dissoziationsverhalten, welches einen kleinen Beitrag zum Verständnis der effizienten Ladungsträgertrennung in den PTB7:PCBM-Solarzellen leisten kann. Unter Variation der Proben temperatur zwischen 10 K und 290 K stellt sich heraus, dass der thermisch relaxierte CT-Grundzustand in den P3HT-basierten Bauteilen bei höheren Temperaturen zwar weniger stark bevölkert wird, sich sein Dissoziationsverhalten jedoch nicht ändert. Im Gegensatz dazu verringert sich die Lebensdauer der CT-Zustände in den PTB7-basierten Solarzellen um fast 50% bei Raumtemperatur verglichen zu kryogenen Temperaturen. Der strahlend rekombinierende CT-Zustand in den P3HT:PCBM-Solarzellen ist folglich als ein tiefer Fallenzustand zu interpretieren, der einen endgültigen Verlustkanal in der Generation des Fotostroms darstellt, wohingegen der relaxierte CT-Zustand in den PTB7:PCBM-Solarzellen einen flachen Fallenzustand konstituiert, welcher mit moderater thermischer Energie dissoziieren kann.

Insgesamt erweist sich die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie als eine äußerst geeignete Methode zur selektiven und sensitiven Detektion der CT-Emission in Polymer-Fulleren-Heterostrukturen, die eine eindeutige Identifizierung und Charakterisierung des Grenzflächenzustandes ermöglicht. Insbesondere erwächst der Vorteil der PL-Spektroskopie gegenüber der transienten Absorptionsspektroskopie und den Fotostrommessungen, welche beide Basis zahlreicher Studien zur Fotophysik organischer Solarzellen sind, daraus, dass das Signal nicht durch die Signaturen freier Ladungsträger überdeckt und durch erforderliche Transportwege innerhalb der aktiven Schicht limitiert ist. Nichtsdestotrotz sind komplementäre Experimente als Ergänzung zum photolumineszenten Verhalten elektronischer Anregungszustände an Donator-Akzeptor-Grenzflächen und zur Vervollständigung des wissenschaftlichen Bildes vom Ladungsträgertransfer nicht nur sinnvoll, sondern auch zwingend erforderlich, da die PL-Spektroskopie nur den strahlend-rekombinierenden Anteil der Anregungen erfasst.

Ausblickend von den in dieser Arbeit diskutierten Beobachtungen ergeben sich viele weitere interessante Aspekte zur fortführenden experimentellen Betrachtung.

Die instantan präsente negative Anisotropie der CT-Emission und die innerhalb der Zeitauflösung des Experimentes ausgeprägte Löschung der S_1 -Exzitonen der Polymer- und Fullerenphase verdeutlichen, dass die Bildung der elektronischen Grenzflächenzustände auf einer Zeitskala von sub-Pikosekunden und unsichtbar für unseren Messaufbau abläuft. Um frühe Relaxationsprozesse und möglicherweise sogar die Formation der CT-Zustände in der Photolumineszenz zu beobachten, erfolgten bereits erste gemeinsame Messungen mit der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Hodgkiss an der Victoria University of Wellington, die basierend auf transienten Beugungsgittern eine besonders breitbandige und hintergrundarme Methode zur zeitaufgelösten PL-Spektroskopie

mit einer Zeitauflösung von 200 fs entwickelt haben [205]. Allerdings stellte sich bislang heraus, dass die Sensitivität des experimentellen Aufbaus im NIR-Bereich zur Detektion der schwachen CT-Emission noch unzureichend ist. Durch die Wahl anderer *gate*-Medien mit einer höheren Durchlasseffizienz, dem Einbau eines Anregungslasers mit höherer Repetitionsrate und Änderungen im Aufbau der Detektionsoptiken sind bereits erste Strategien konzipiert worden, die eine erfolgreiche Umsetzung ermöglichen sollten.

Des Weiteren wäre die Entwicklung einer robusten und präzisen Methode zur Quantifizierung des Verlustes durch die strahlende CT-Rekombination eine spannende Aufgabe, um deren genaues Ausmaß auf die Limitierung des Fotostroms zu klassifizieren. Aufgrund der Überlagerung der energetisch tiefliegenden Polymer-Emission mit der CT-Rekombination sind einfache Messungen der PL-Quanteneffizienz schwierig, könnten aber Ausgangspunkt nachfolgender Analysen sein, die z.B. eine schon an vielen Stellen dieser Arbeit zur relativen Abschätzung der CT-Population herangezogene mathematische Anpassung des transienten PL-Zerfalls miteinbeziehen.

Auch stellt sich die Frage nach den Bindungsenergien der CT-Exzitonen, welche in den beiden Materialsystemen ein unterschiedlich thermisch induziertes Dissoziationsverhalten aus dem relaxierten CT-Grundzustand aufweisen. Für die PTB7:PCBM-Solarzellen haben feldabhängige Experimente zur PL-Löschung zusammen mit einer theoretischen Modellierung bereits relevante Einblicke in die Grenzflächenenergien ergeben [90]. Eine entsprechende Ausarbeitung wäre ebenfalls für die P3HT:PCBM-Solarzellen erstrebenswert.

Außerdem bietet die einen intermolekularen CT-Zustand nahelegende Signatur negativer Anisotropie in der reinen PTB7-Phase einen besonders hervorstechenden Anknüpfungspunkt für weitere Untersuchungen, da diese einen direkten Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und deren Implikation auf die Eigenschaften des Ladungsträgertransfers herstellen könnten.

Schließlich wäre eine Erweiterung der Untersuchungen zum Ladungsträgertransfer und zur Rolle der CT-Zustände auf die seit Kurzem aufkommenden Materialsysteme mit Nicht-Fullerenmolekülen als Akzeptoren interessant [66–68].

Im letzten Kapitel der Arbeit wird eine Methode zur eindimensionalen Positionsbestimmung von Lichtpulsen vorgestellt, die mit einer 8 mm langen Fotodiodengeometrie eine bemerkenswerte Genauigkeit von bis zu 12 μm in der Ortsmessung der Anregung erreicht. Basis der demonstrierten Methode bilden transiente Fotostrommessungen, welche aufgrund des signifikanten Elektrodenwiderstandes und der hohen geometrischen Kapazität des Bauteils eine für den Ort der Anregung charakteristische Stromantwort des Positionssensors aufzeichnen. Neben der hohen Präzision in der Positionsbestimmung besticht die Methode insbesondere dadurch, dass nur ein einziges Signal zur Lokalisation des Lichtpulses ausgelesen werden muss.

An der in dieser Dissertation gegebenen Demonstration des Funktionsprinzips und ersten Realisierung des Positionssensors würde die Variation des verwendeten Elektrodenmaterials sinnvoll anknüpfen, um einerseits ein vollständig flexibles Bauteil zu ermöglichen, andererseits um durch den Elektrodenwiderstand die RC-Konstante des Positionssensors an Anregungsquellen mit größerer Pulsweite anzupassen. Dieser Ausblick stellt sowohl eine besondere Chance für die erfolgreiche Systemintegration aber auch eine Herausforderung hinsichtlich der Sensitivität des Positionssensors dar.

Chance und Herausforderung beschreiben auch die Zukunft organischer Elektronik ganz im Allgemeinen vom gegenwärtigen Zeitpunkt aus in treffender Weise.

Abbildungsverzeichnis

2.1	(a) Atomorbitale zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome und die Molekülorbitale des sich daraus bildenden Ethens, nach Referenz [8]. (b) Molekülorbitale des Benzols, nach Referenz [28].	6
2.2	Energieniveaus des Ethens. Die Pfeile geben den Elektronenspin an. Die σ -Bindungen zum Wasserstoff sind nicht abgebildet. Nach Referenz [8].	7
2.3	Schematische Darstellung der räumlichen und energetischen Zustandsverteilung, wie sie für ungeordnete organische Halbleitersysteme typisch ist.	8
2.4	Darstellung der (a) Absorption und (b) Emission zwischen den vibronischen Niveaus zweier elektronischer Anregungszustände nach dem Franck-Condon-Prinzip. In (c) sind die zu den Übergängen entsprechenden Emissions- und Absorptionsspektren gezeigt.	10
2.5	Jablonski-Diagramm zur Illustration fundamentaler strahlender (durchgezogene Pfeile) und nicht-strahlender (gestrichelte Pfeile) Übergänge zwischen elektronischen (dicke Linien) und vibronischen (dünne Linien) Energiezuständen. Nach Referenz [8].	11
2.6	Veranschaulichung der Separationsradien verschiedener Exzitontypen	13
2.7	Schematische Darstellung einer <i>bulk heterojunction</i> -Solarzelle mit den für die Umwandlung des Sonnenlichtes in elektrischen Strom elementaren Prozessen: 1 - Lichtabsorption und Bildung eines Exzitons, 2 - Exzitondiffusion an die Donator-Akzeptor-Grenzfläche, 3 - Bildung und Dissoziation eines CT-Exzitons, 4 - Ladungsträgertransport und -extraktion.	15
2.8	Strom-Spannungs-Kennlinien einer Fotodiode unter Beleuchtung und im Dunkeln. Zusätzlich ist die Leistungskurve eingezeichnet. Die einzelnen Betriebspunkte bezeichnen die Sperrrichtung (A), den Kurzschluss (B), den Punkt maximaler Leistungsentnahme (MPP) (C), den Leerlauf (D) und die Durchlassrichtung (E). Das eingefügte Ersatzschaltbild beschreibt den Fall des photovoltaischen Betriebes.	16
2.9	Verlauf der Energieniveaus für unterschiedliche Betriebszustände einer organischen Fotodiode.	17
2.10	Chemische Strukturformeln der in dieser Arbeit für die fotoaktive Schicht verwendeten Polymere und Fullerenderivate.	20
2.11	Illustration des Elektronentransfers nach Marcus mit der zusätzlichen Erweiterung um diskrete Vibrationsmoden.	22

2.12	Vereinfachtes Jablonski-Diagramm der relevanten Übergänge und Zustandsenergien auf dem Weg zu fotogenerierten Ladungsträgern in organischen Donator-Akzeptor-Heterostrukturen nach [23, 80].	25
2.13	Schematische Darstellung des Aufbaus eines eindimensionalen optischen Positionssensors. Aufgrund des signifikanten elektrischen Flächenwiderstandes einer der beiden Elektroden (offene und geschlossene schwarze Fläche) kann über die Ströme I_1 und I_2 der Auftrittsort der Lichtanregung bestimmt werden. Die fotoaktive Schicht, in welcher die fotoelektrische Umwandlung stattfindet, ist rot dargestellt. . .	26
3.1	Ein nach vollständiger Prozessierung durch die Glasrückseite fotografiertes Substrat mit vier P3HT:PCBM-Solarzellen. Die opaken Bereiche entstehen durch die Al-Elektrode. Die Bereiche des strukturierten ITOs sind aufgrund ihrer Transparenz weiß umrandet. Die aktiven Bereiche entstehen mit einer Fläche von $0,105 \text{ cm}^2$ in der Überschneidung von Al- und ITO-Elektrode und sind rot umrandet. Kontakt 1 geht zur besseren Kontaktierung über eine Al-Schicht an die ITO-Elektrode, Kontakt 2 direkt an die Al-Elektrode der oberen Solarzelle.	31
3.2	(a) Schichtaufbau und (b) Energieniveaus der P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzelle. Die Energieniveaus sind den Referenzen [117–119] entnommen.	32
3.3	(a) Schichtaufbau und (b) Energieniveaus der PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzelle. Die Energieniveaus sind den Referenzen [61, 117, 118, 129] entnommen. E_F bezeichnet die Fermi-Energien des ZnO und MoO ₃	34
3.4	Grafische Übersicht der für die Herstellung der Fotodiodenfinger notwendigen Prozessabfolge.	35
3.5	Auflichtmikroskopiebilder der strukturierten ITO-Streifen nach dem nasschemischen Ätzen.	36
3.6	Schematische Darstellung des Aufbaus einer Streak-Kamera, nach [130].	37
3.7	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur zeitaufgelösten PL-Spektroskopie. BS bezeichnet einen Strahlteiler. Durch die Positionsänderung des Umklappspiegels US lässt sich von der SHG- zur fundamentalen Ti:Sa-Anregung wechseln.	38
3.8	Mit der Streak-Kamera aufgenommene Messung einer P3HT:PCBM-Solarzelle bei 10 K. Durch spaltenweises Aufsummieren des PL-Signals entsteht ein Spektrum, durch zeilenweises Aufsummieren eine Transiente der Aufnahme.	39
3.9	Schema zur Messung polarisationsabhängiger PL. Durch Einstellung des Polarisationsfilters II kann die zu detektierende Polarisationsrichtung der PL ausgewählt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Transmissionseffizienzen der Versuchsinstrumente weicht das Verhältnis der gemessenen Größen I_{vv} , I_{vh} von dem der tatsächlichen Größen $I_{ }$, I_{\perp} ab.	40

3.10	Ermittelte Korrekturfunktionen $G(\lambda)$ für die in der Arbeit gewählten Spektralbereiche. Die mathematische Funktionsanpassung an die für die 512 Pixel der CCD-Kamera gebildeten Intensitätsverhältnisse erfolgt mit einem Polynom 6. bzw. 3. Grades. Für die Diskussion der späteren Spektren in Kapitel 4 sind die stark verrauschten Bereiche $E > 1,8$ eV, im Falle des Messaufbaus für das P3HT:PCBM, und $E > 1,6$ eV im Falle des Messaufbaus für das PTB7:PCBM, von keiner Relevanz.	41
3.11	Winkel und Projektionen des Übergangsdipolmomentes für (a) kollineare und (b) nicht-parallele Absorptions- und Emissionsdipolmomente.	43
3.12	(a) Fotografie einer kontaktierten und angeregten Fotodiode durch das Glassubstrat in Aufsicht. Die ITO-Anode ist zur besseren Kenntlichkeit mit einer schwarz gestrichelten Linie eingefasst. Der zentrale Kontaktstift kontaktiert das ITO, eine einzelne Zacke des äußeren Kontaktkranzes kontaktiert die Al-Kathode auf der dem Betrachter abgewandten Substratseite. (b) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der transienten Stromantwort der Fotodiode.	45
4.1	Optische Abschwächung der untersuchten organischen Dünnschichtfilme.	48
4.2	Hell- und Dunkelkennlinien der untersuchten Solarzellen.	49
4.3	Polarisationsabhängige Spektren des P3HT-Films bei (a) 10 K und (b) 290 K.	50
4.4	Zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie des (a) P3HT- und (b) PTB7-Films bei 10 K und 290 K. (a) zeigt zusätzlich die an die Anisotropien angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen. In (b) ist die Anisotropie des intermolekularen CT-Zustandes in der PTB7-Phase (offene Kreise, 1,21-1,40 eV für 10 K und 1,28-1,42 eV für 290 K) und die der S_1 -Exzitonen (gefüllte Quadrate, 1,40-1,70 eV für 10 K und 1,42-1,70 K für 290 K) getrennt dargestellt.	51
4.5	Polarisationsabhängige Spektren des PTB7-Films bei (a) 10 K und (b) 290 K. Die Bereiche negativer Anisotropie sind orange hinterlegt.	53
4.6	Polarisationsanisotropie einer verdünnten PTB7-Lösung mit der Konzentration von $10^{-10} \text{ Mol ml}^{-1}$. Das Lösungsmittel ist Chlorbenzol, und die Transienten sind bei 290 K mit einer Anregungswellenlänge von 705 nm aufgenommen worden.	54
4.7	PL-Transienten des PTB7-Films in Abhängigkeit von der Energiefluenz der Anregung für (a) 10 K und (b) 290 K.	55
4.8	Polarisationsabhängige Spektren der P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzelle für (a) 10 K und (b) 290 K. Die Spektralbereiche der CT- und S_1 -Emission sind grau hinterlegt und deren Transienten für (c) 10 K und (d) 290 K dargestellt. Die Transienten entsprechen einer polarisationsunabhängigen Emission (<i>magic angle</i> -Bedingung).	56

4.9	Polarisationsabhängige Spektren der PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzelle für (a) 10 K und (b) 290 K, mit grau hinterlegtem Hintergrund für die Spektralbereiche der CT- und S ₁ -Emission, und die Transienten der CT- und S ₁ -Emission bei (c) 10 K und (d) 290 K. Die Transienten entsprechen einer polarisationsunabhängigen Emission (<i>magic angle</i> -Bedingung).	57
4.10	Zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie der (a) P3HT:PC ₆₁ BM- und (b) PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzellen für 10 K und 290 K. In (a) ist die Anisotropie der CT-Emission zwischen 1,18 und 1,33 eV und der S ₁ -Emission zwischen 1,46 und 1,91 eV getrennt abgebildet. In (b) umfasst die Anisotropie den Spektralbereich der CT-Emission zwischen 1,10 und 1,31 eV.	58
4.11	Anfängliche Polarisationsanisotropie der PL zum Zeitpunkt null für die (a) P3HT:PC ₆₁ BM- und (b) PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzellen bei 10 K und 290 K.	62
4.12	PL-Transienten des intermolekularen CT-Zustandes der PTB7-Phase (1,21-1,40 eV für 10 K und 1,28-1,42 eV für 290 K) und des CT-Zustandes in der PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzelle (1,10-1,31 eV) bei 10 K und 290 K (unter <i>magic angle</i> -Bedingung).	63
4.13	Grafische Darstellung der in diesem Abschnitt beobachteten Depolarisationsprozesse. (a) zeigt die Anregung der Polymere durch einen Laser mit bestimmter Polarisationsrichtung, (b) den Energietransfer zwischen den Polymeren und (c) den Ladungstransfer an der Polymer-Fulleren-Granzfläche.	64
5.1	Optische Abschwächung der untersuchten organischen Dünnschichtfilme.	68
5.2	Hell- und Dunkelkennlinien der untersuchten Solarzellen.	69
5.3	BF-TEM- und SAED-Aufnahmen in der Probenaufsicht für den P3HT:PC ₆₁ BM-Film mit dem Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1 zu 0,9.	71
5.4	BF-TEM- und SAED-Aufnahmen in der Probenaufsicht für den P3HT:PC ₆₁ BM-Film mit dem Polymer-zu-Fulleren-Verhältnis von 1 zu 2.	71
5.5	BF-TEM- und SAED-Aufnahmen des PTB7:PC ₇₁ BM-Films in der Probenaufsicht.	72
5.6	Grafische Darstellung der Mikrostrukturen der P3HT:PC ₆₁ BM-Filme mit den Polymer-zu-Fulleren-Verhältnissen von (a) 1:0,9 und (b) 1:2, und des (c) PTB7:PC ₇₁ BM-Films.	72
5.7	Streak-Kameraaufnahmen des (a) P3HT-Films, (b) PC ₆₁ BM-Films und der P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit dem Mischverhältnis (c) 1:0,5, (d) 1:0,9 und (e) 1:2. Die Aufnahmen entstanden mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm bei 290 K.	73
5.8	In 100 ps-Zeitintervallen integrierte Spektren der P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit dem Mischverhältnis (a) 1:0,5, (b) 1:0,9 und (c) 1:2. Die Aufnahmen entstanden mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm bei 290 K. Zum Vergleich ist das Spektrum des P3HT-Films eingefügt, dessen logarithmische Intensität sich jedoch nicht an der angegebenen relativen y-Achsenkalierung orientiert.	74

- 5.9 (a) Transienten des gesamten PL-Spektrums von 1,24 bis 2,07 eV für P3HT, PCBM und die P3HT:PCBM-Solarzellen. Transienten der S_1 -Emission im Spektralbereich von 1,55 - 2,07 eV mit einem angepassten monoexponentiellen Zerfall und der CT-Emission im Spektralbereich von 1,24 - 1,55 eV mit einem angepassten biexponentiellen Zerfall für die P3HT:PCBM-Solarzellen mit dem Mischverhältnis von (b) 1:0,5, (c) 1:0,9 und (d) 1:2. Die Aufnahmen entstanden mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm bei 290 K. 76
- 5.10 (a) Lebensdauer der S_1 -Exzitonen und der (b) CT-Zustände für die P3HT:PCBM-Solarzellen mit unterschiedlicher Filmkomposition. Die Lebensdauern entstammen den an die PL-Transienten angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen. Die den Daten zugrundeliegenden PL-Spektren sind mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm und bei 290 K aufgenommen worden. 78
- 5.11 Amplitude A_{S_1} der kurzlebigen Komponente (linke Achse) und Amplitude A_{CT} der langlebigen Komponente (rechte Achse) der an die PL-Transienten angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Beide Amplituden sind für die jeweiligen Wellenlängen auf die Anzahl der Anregungsphotonen normiert. Alle den Daten zugrunde liegenden PL-Spektren sind mit einer Anregungswellenlänge von 440 nm und bei 10 K aufgenommen worden. 79
- 5.12 Streak-Kameraaufnahmen des (a) $PC_{71}BM$ -Films und der (c) PTB7: $PC_{71}BM$ -Solarzelle bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm und des (b) PTB7-Films und der (d) PTB7: $PC_{71}BM$ -Solarzelle bei einer Anregungswellenlänge von 705 nm. Die Aufnahmen erfolgten bei 10 K. 81
- 5.13 In 200 ps-Zeitintervallen integrierte Spektren der PTB7: $PC_{71}BM$ -Solarzelle für eine Anregungswellenlänge von (a) 400 nm und (b) 705 nm. Über den gesamten Spektralbereich integrierte transiente PL des PTB7-Films, $PC_{71}BM$ -Films und der PTB7: $PC_{71}BM$ -Solarzelle für eine Anregungswellenlänge von (c) 400 nm und (d) 705 nm. Die Aufnahmen erfolgten bei 10 K. 82
- 5.14 Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzspektren des P3HT-Films, $PC_{61}BM$ -Films und der P3HT: $PC_{61}BM$ -Solarzellen. Die EL-Spektren sind mit einem Injektionsstrom von 1 mA in Vorwärtsrichtung aufgenommen worden. 84
- 5.15 Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzspektren des PTB7-Films, $PC_{71}BM$ -Films und der PTB7: $PC_{71}BM$ -Solarzelle. Die EL-Spektren sind mit einem Injektionsstrom von 1 mA in Vorwärtsrichtung aufgenommen worden. 85
- 5.16 (a) Temperaturabhängige PL-Spektren zwischen 500 und 600 ps nach Anregung und (b) Transienten der 1:2 P3HT: $PC_{61}BM$ -Solarzelle. 87
- 5.17 Amplitude A_{CT} der langlebigen CT-Komponente der an die temperaturabhängigen Transienten der 1:2 P3HT: $PC_{61}BM$ -Solarzelle angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen. 88

5.18	(a) Temperaturabhängige PL-Spektren zwischen 400 und 1800 ps nach Anregung und (b) Transienten der PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzelle. Die in (b) eingefügte Grafik gibt die durch die ebenfalls abgebildeten biexponentiellen Zerfallsfunktionen ermittelten Lebensdauern der CT-Zustände an.	89
5.19	Die durch das Produkt von A_{CT} und τ_{CT} des biexponentiellen Zerfalls angenäherte CT-Intensität in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für die (a) 1:2 P3HT:PC ₆₁ BM- und (b) PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzelle. Die gestrichelten Kurven stellen die jeweilige Anpassung nach dem im Text beschriebenen Arrhenius-Modell dar.	90
5.20	Jablonski-Schema mit den beobachteten Prozessen der Exzitonendissoziation für die (a) P3HT:PC ₆₁ BM- und (b) PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzelle. Pfeile mit durchgehender Linie bezeichnen optische Übergänge, solche mit gestrichelter Linie nicht-strahlende Prozesse. CS bezeichnet die Zustände freier Ladungsträger (vom Engl. <i>charge separation</i>).	92
6.1	Ersatzschaltbild des Positionssensors. An der organischen Fotodiode mit dem Elektrodenwiderstand R_E und der Kapazität C fällt die Spannung U_{Diode} ab. Die Fotodiode wird mit einer Vorspannung U_B von -5 V betrieben. R_L bezeichnet den Lastwiderstand des angeschlossenen Oszilloskops und R_S den Kontaktwiderstand innerhalb des Aufbaus.	96
6.2	Schematische Darstellung der Probengeometrie in der (a) Probenaufsicht und im (b) Querschnitt. Die aktive Schicht befindet sich in dem von der ITO- und Al-Elektrode gebildeten Zwischenraum und ist zusammen mit ihren geometrischen Abmessungen in rot dargestellt.	97
6.3	Simulierte Fotostromtransienten für unterschiedliche Abstände des anregenden Lichtpulses vom externen Kontakt. Die schwach in grauer Farbe abgebildeten Stromtransienten entsprechen Zwischenpositionen in 250 μm -Schritten.	99
6.4	Experimentelle Fotostromtransienten für anregende Einzellichtpulse mit unterschiedlichen Abständen vom externen Kontakt. Die schwach in grauer Farbe abgebildeten Stromtransienten entsprechen Positionen in 250 μm -Schritten. Die grau hinterlegten Zeitintervalle entsprechen den für die im Text beschriebene Positionsbestimmung relevanten Bereichen.	100
6.5	(a) Das logarithmische Verhältnis der gemittelten Fotoströme von Einzellichtpulsanregungen für die im Text angegebenen Zeitintervalle. Abgebildet sind die aus 16 Einzelmessungen gebildeten Mittelwerte mit ihrer Standardabweichung und einer polynomialen Anpassung fünften Grades. Die eingefügte Grafik illustriert die Ermittlung der Positions-Standardabweichung Δx . (b) Die Positions-Standardabweichung Δx und der aus fünf Datenpunkten gebildete gleitende Mittelwert.	101
6.6	Transiente Fotoströme für die Anregung mit einem variablen und einem zweiten, festen Lichtpuls an der Position (a) 0 mm und (b) 8 mm.	103

6.7 Das logarithmische Verhältnis der gemittelten Fotoströme von Doppellichtpulsanregungen mit unterschiedlicher Lokalisation und für die im Text angegebenen Zeitintervalle. Die Position des 2. Puls bezieht sich auf die örtlich feste Anregung. Zum Vergleich ist ebenfalls die charakteristische Funktion der Einzellichtpulsanregung in schwarz angegeben. 104

Tabellenverzeichnis

3.1	Prozessparameter der Rotationsbeschichtung für die Herstellung der P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen.	31
3.2	Prozessparameter der Rotationsbeschichtung für die Herstellung der PTB7:PC ₇₁ BM-Solarzellen.	33
4.1	Kenngößen der untersuchten Solarzellen.	50
4.2	Parameter der an die zeitaufgelösten Anisotropiezerfälle des P3HT-Films in Abbildung 4.3 angepassten biexponentiellen Zerfallsfunktionen.	52
4.3	Mittlere Polarisationsanisotropie der CT-Emission. Aufgrund der Überlagerung mit der S_1 -Emission zu früheren Zeiten werden für P3HT:PC ₆₁ BM nur Werte mit $t \geq 200$ ps einbezogen. Für PTB7:PC ₇₁ BM werden aufgrund des geringen CT-Signals zu späteren Zeiten nur Werte mit $t \leq 1000$ ps betrachtet.	60
5.1	Kenngößen der untersuchten Solarzellen.	69
5.2	Aus der biexponentiellen Anpassung an die PL-Transienten gewonnene Lebensdauern der S_1 - und CT-Exzitonen, und die daraus berechneten Effizienzen der dynamischen sowie statischen PL-Löschung.	77
5.3	Energien des CT-Emissionsmaximums beobachtet in der Elektrolumineszenz (EL) und Photolumineszenz (PL).	85

Literaturverzeichnis

- [1] A. Pochettino. Sul comportamento foto-elettrico dell' antracene. *Rendiconti*, 15:355–363, 1906.
- [2] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux. Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques. *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, 50:64–68, 1958.
- [3] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183, 1986.
- [4] C. W. Tang and S. A. Vanslyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913–915, 1987.
- [5] J. H. Burroughes, D. C. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539–541, 1990.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, S.C. Gau, C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. G. Macdiarmid, and A. J. Heeger. Electrical Conductivity in Doped Polacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, 1977.
- [7] A. J. Heeger. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie*, 40(14):2591–2611, 2001.
- [8] H. Bässler and A. Köhler. *Electronic processes in organic semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1st edition, 2015.
- [9] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–6, 1992.
- [10] 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*, 270:1789–1791, 1995.
- [11] NREL Research Cell Record Efficiency Chart. *URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>*, abgerufen am 18.07.2017.
- [12] Organic and Printed Electronics Association. Organic and printed electronics - applications, technologies and suppliers. 7. Edition. *Roadmap*, 2017.
- [13] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Bundesbericht Energieforschung 2017 - Forschungsförderung für die Energiewende. 2017.

- [14] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(27):9966–9970, 2004.
- [15] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. *Nature Communications*, 3:770, 2012.
- [16] G. Buchberger, R. A. Barb, J. Schoeftner, S. Bauer, W. Hilber, B. Mayrhofer, and B. Jakoby. Transparent, flexible, thin sensor surfaces for passive light-point localization based on two functional polymers. *Sensors and Actuators A: Physical*, 239:70–78, 2016.
- [17] 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):1–7, 2015.
- [18] D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Loppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heindinger, T. Windmann, and A. Colsmann. Solar glasses: A case study on semitransparent organic solar cells for self-powered, smart, wearable devices. *Energy Technology*, 5:1–11, 2017.
- [19] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. van Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, and J. V. Manca. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 18(14):2064–2070, 2008.
- [20] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, and J. V. Manca. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. *Nature Materials*, 8(11):904–909, 2009.
- [21] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, and J. V. Manca. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, 81(12):125204, 2010.
- [22] 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.
- [23] T. M. Clarke and J. R. Durrant. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11):6736–67, 2010.
- [24] H. Bässler and A. Köhler. Hot or cold: how do charge transfer states at the donor-acceptor interface of an organic solar cell dissociate? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:28451–28462, 2015.
- [25] S. Few, J. M. Frost, and J. Nelson. Models of charge pair generation in organic solar cells. *Physical Chemistry of Chemical Physics*, 17(4):2311–2325, 2015.

- [26] K. Vandewal. Interfacial Charge Transfer States in Condensed Phase Systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2016.
- [27] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3rd edition, 2005.
- [28] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3rd edition, 1998.
- [29] G. D. Scholes and G. Rumbles. Excitons in nanoscale systems. *Nature materials*, 5:683–696, 2006.
- [30] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. *Physica Status Solidi (b)*, 175(15):15–56, 1993.
- [31] J. Franck. Elementary Processes of Photochemical Reactions. *Transactions of the Faraday Society*, 21:536–542, 1925.
- [32] E. Condon. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Physical Review*, 28:1182–1201, 1926.
- [33] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3rd edition, 2005.
- [34] S. D. Dimitrov and J. R. Durrant. Materials Design Considerations for Charge Generation in Organic Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26:616–630, 2014.
- [35] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen. Exciton Diffusion and Dissociation in Conjugated Polymer/Fullerene Blends and Heterostructures. *Physical Review B*, 59(23):15346–15351, 1999.
- [36] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, 20:3516–3520, 2008.
- [37] S. Cook, A. Furube, R. Katoh, and L. Han. Estimate of singlet diffusion lengths in PCBM films by time-resolved emission studies. *Chemical Physics Letters*, 478:33–36, 2009.
- [38] H. Wang, H.-Y. Wang, B.-R. Gao, L. Wang, Z.-Y. Yang, X.-B. Du, Q.-D. Chen, J.-F. Song, and H.-B. Sun. Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films. *Nanoscale*, 3(5):2280–2285, 2011.
- [39] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom, and M. A. Loi. Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers. *Energy & Environmental Science*, 5(5):6960–6965, 2012.
- [40] B. Yang, Y. Yi, C.-R. Zhang, S. G. Aziz, V. Coropceanu, and J.-L. Brédas. Impact of Electron Delocalization on the Nature of the Charge-Transfer States in Model Pentacene/C60 Interfaces: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:27648–27656, 2014.

- [41] V. I. Arkhipov, P. Heremans, and H. Bässler. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Applied Physics Letters*, 82(25):4605, 2003.
- [42] A. V. Nenashev, S. D. Baranovskii, M. Wiemer, F. Jansson, R. Österbacka, A. V. Dvurechenskii, and F. Gebhard. Theory of exciton dissociation at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor. *Physical Review B*, 84(3):035210, 2011.
- [43] M. Wiemer, M. Koch, U. Lemmer, A. B. Pevtsov, and S. D. Baranovskii. Efficiency of exciton dissociation at internal organic interfaces beyond harmonic approximation. *Organic Electronics*, 15(10):2461–2467, 2014.
- [44] S. Tscheuschner, H. Bässler, K. Huber, and A. Köhler. A Combined Theoretical and Experimental Study of Dissociation of Charge Transfer States at the Donor-Acceptor Interface of Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(32):10359–71, 2015.
- [45] T. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 6(2):56–75, 1948.
- [46] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, 1953.
- [47] L. Stryer. Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler. *Annual Review of Biochemistry*, 47(5):819–846, 1978.
- [48] K. Mertens. *Photovoltaik - Lehrbuch zu Grundlagen, Technologien und Praxis*. Carl Hanser Verlag, München, 1st edition, 2011.
- [49] P. T. Landsberg and P. Baruch. The thermodynamics of the conversion of radiation energy for photovoltaics. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 22:1911–1926, 1989.
- [50] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [51] T. Kirchartz, K. Taretto, and U. Rau. Efficiency Limits of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113:17958–17966, 2009.
- [52] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, G. C. Takacs, C. J. Bazan, and A. J. Heeger. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nature Materials*, 11:44–48, 2012.
- [53] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T. R. Russell, and Y. Chen. A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, 137:3886–3893, 2015.
- [54] F. Zhang, O. Inganäs, Y. Zhou, and K. Vandewal. Development of polymer-fullerene solar cells. *National Science Review*, 3:222–239, 2016.

- [55] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 13(1):85–88, 2003.
- [56] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials*, 15:1617–1622, 2005.
- [57] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*, 23(31):3597–3602, 2011.
- [58] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, and V. Dyakov. Energetics of excited states in conjugated polymer poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B*, 81:085202, 2010.
- [59] 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):E135–8, 2010.
- [60] L. Lu and L. Yu. Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and Optimizing Polymer Solar Cells Based on It. *Advanced Materials*, 26:4413–4430, 2014.
- [61] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics*, 6(9):593–597, 2012.
- [62] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanfullerene Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 60:532–538, 1995.
- [63] T. Liu and A. Troisi. What Makes Fullerene Acceptors Special as Electron Acceptors in Organic Solar Cells and How to Replace Them. *Advanced Materials*, 25:1038–1041, 2013.
- [64] F. C. Jamieson, B. Domingo, T. Mc Carthy-Ward, M. Heeney, and J. R. Durrant. Fullerene crystallisation as a key driver of charge separation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Chemical Science*, 3:485–492, 2012.
- [65] B. M. Savoie, A. Rao, A. A. Bakulin, S. Gelinias, B. Movaghar, R. H. Friend, T. J. Marks, and M. A. Ratner. Unequal Partnership: Asymmetric Roles of Polymeric Donor and Fullerene Acceptor in Generating Free Charge. *Journal of the American Chemical Society*, 136(7):2876–84, 2014.
- [66] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, and X. Zhan. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Advanced Materials*, 27(7):1170–1174, 2015.
- [67] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, and J. Hou. Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability. *Advanced Materials*, pages 4734–4739, 2016.

- [68] Y. Lin, F. Zhao, Q. He, L. Huo, Y. Wu, T. C. Parker, W. Ma, Y. Sun, C. Wang, D. Zhu, A. J. Heeger, S. R. Marder, and X. Zhan. High-Performance Electron Acceptor with Thienyl Side Chains for Organic Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 138(14):4955–4961, 2016.
- [69] Z. Zheng, O. M. Awartani, B. Gautam, D. Liu, Y. Qin, W. Li, A. Bataller, K. Gundogdu, H. Ade, and J. Hou. Efficient Charge Transfer and Fine-Tuned Energy Level Alignment in a THF-Processed Fullerene-Free Organic Solar Cell with 11.3% Efficiency. *Advanced Materials*, 29(5):1604241, 2017.
- [70] D. Veldman, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen. The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 19(12):1939–1948, 2009.
- [71] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):966–978, 1956.
- [72] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Review of Modern Physics*, 65(3):599–610, 1993.
- [73] T. Liu and A. Troisi. Absolute rate of charge separation and recombination in a molecular model of the P3HT/PCBM interface. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(5):2406–2415, 2011.
- [74] K. H. Hendriks, A. S. G. Wijkema, J. J. van Franeker, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. Dichotomous Role of Exciting the Donor or the Acceptor on Charge Generation in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 138(31):10026–10031, 2016.
- [75] T. Unger, S. Wedler, F.-J. Kahle, U. Scherf, H. Bässler, and A. Köhler. The Impact of Driving Force and Temperature on the Electron Transfer in Donor-Acceptor Blend Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121:22739–22752, 2017.
- [76] J. Jortner. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 64(12):4860–4867, 1976.
- [77] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestra, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters*, 340:232–236, 2001.
- [78] A. R. Marsh, J. M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, and R. H. Friend. Effect of annealing on P3HT:PCBM charge transfer and nanoscale morphology probed by ultrafast spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3):923–930, 2010.
- [79] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, 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*, 3:297–303, 2009.
- [80] K. Vandewal, S. Albrecht, E. T. Hoke, K. R. Graham, J. Widmer, J. D. Douglas, M. Schubert, W. R. Mateker, J. T. Bloking, G. F. Burkhard, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, A. Amassian, M. K. Riede, M. D. McGehee, D. Neher, and A. Salleo. Efficient Charge Generation by Relaxed Charge-Transfer States at Organic Interfaces. *Nature Materials*, 13(1):63–8, 2014.

- [81] L. Onsager. Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 2(9):599, 1934.
- [82] L. Onsager. Initial Recombination of Ions. *Physical Review*, 54:554–557, 1938.
- [83] C. L. Braun. Electric Field Assisted Dissociation of Charge Transfer States as a Mechanism of Photocarrier Production. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9):4157, 1984.
- [84] M. Wiemer, A. V. Nenashev, F. Jansson, and S. D. Baranovskii. On the efficiency of exciton dissociation at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor. *Applied Physics Letters*, 99(1):013302, 2011.
- [85] C. Schwarz, S. Tscheuschner, J. Frisch, S. Winkler, N. Koch, H. Bässler, and A. Köhler. Role of the effective mass and interfacial dipoles on exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells. *Physical Review B*, 87(15):155205, 2013.
- [86] S. Barth, D. Hertel, Y.-H. Tak, H. Bässler, and H. H. Hörhold. Geminate pair dissociation in random organic systems. *Chemical Physics Letters*, 274(1-3):165–170, 1997.
- [87] T. Offermans, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen. Charge recombination in a poly(paraphenylene vinylene)-fullerene derivative composite film studied by transient, nonresonant, hole-burning spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 119(20):10924, 2003.
- [88] P. Peumans and S. R. Forrest. Geminate pair dissociation in random organic systems. *Chemical Physics Letters*, 398:27–31, 2004.
- [89] D. P. McMahon, D. L. Cheung, and A. Troisi. Why holes and electrons separate so well in polymer/fullerene photovoltaic cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:2737–2741, 2011.
- [90] M. Gerhard, A. P. Arndt, M. Bilal, U. Lemmer, M. Koch, and I. A. Howard. Field-induced exciton dissociation in PTB7-based organic solar cells. *Physical Review B*, 95(19):536–40, 2017.
- [91] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov. Origin of the Efficient Polaron-Pair Dissociation in Polymer-Fullerene Blends. *Physical Review Letters*, 103(3):036402, 2009.
- [92] A. A. Bakulin, A. Rao, V. G. Pavelyev, P. H. M. van Loosdrecht, M. S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, and R. H. Friend. The role of driving energy and delocalized States for charge separation in organic semiconductors. *Science*, 335(6074):1340–4, 2012.
- [93] D. H. K. Murthy, M. Gao, M. J. W. Vermeulen, L. D. A. Siebbeles, and T. J. Savenjie. Mechanism of Mobile Charge Carrier Generation in Blends of Conjugated Polymers and Fullerenes : Significance of Charge Delocalization and Excess Free Energy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:9214–9220, 2012.
- [94] H. Tamura and I. Burghardt. Potential Barrier and Excess Energy for Electron–Hole Separation from the Charge-Transfer Exciton at Donor–Acceptor Heterojunctions of Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(29):15020–15025, 2013.

- [95] 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.
- [96] B. Bernardo, D. Cheyns, B. Verreert, R. D. Schaller, B. P. Rand, and N. C. Giebink. Delocalization and dielectric screening of charge transfer states in organic photovoltaic cells. *Nature Communications*, 5:3245, 2014.
- [97] J. Lee, K. Vandewal, S. R. Yost, M. E. Bahlke, L. Goris, M. A. Baldo, J. V. Manca, and T. van Voorhis. Charge Transfer State Versus Hot Exciton Dissociation in Polymer-Fullerene Blended Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132:11878–11880, 2010.
- [98] G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, and G. Lanzani. Hot Exciton Dissociation in Polymer Solar Cells. *Nature Materials*, 12(1):29–33, 2012.
- [99] H. Tamura and I. Burghardt. Ultrafast Charge Separation in Organic Photovoltaics Enhanced by Charge Delocalization and Vibronically Hot Exciton Dissociation. *Journal of the American Chemical Society*, 135:16364–16367, 2013.
- [100] 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.
- [101] L. G. Kaake, D. Moses, and A. J. Heeger. Coherence and Uncertainty in Nanostructured Organic Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:2264–2268, 2013.
- [102] E. R. Bittner and C. Silva. Noise-induced quantum coherence drives photo-carrier generation dynamics at polymeric semiconductor heterojunctions. *Nature communications*, 5:3119, 2014.
- [103] S. M. Falke, C. A. Rozzi, D. Brida, M. Maiuri, M. Amato, E. Sommer, A. De Sio, A. Rubio, G. Cerullo, E. Molinari, and C. Lienau. Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Science*, 344(6187):1001–1005, 2014.
- [104] B. Hu, Liang Yan, and M. Shao. Magnetic-Field Effects in Organic Semiconducting Materials and Devices. *Advanced Materials*, 21:1500–1516, 2009.
- [105] A. Rao, P. C. Y. Chow, S. G elinas, C. W. Schlenker, C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, D. S. Ginger, and R. H. Friend. The role of spin in the kinetic control of recombination in organic photovoltaics. *Nature*, 500(7463):435–9, 2013.
- [106] J. T. Wallmark. A New Semiconductor Photocell Using Lateral Photoeffect. *Proceedings of the IRE*, 45(4):474–483, 1957.
- [107] B. P. Rand, J. Xue, M. Lange, and S. R. Forrest. Thin-film organic position sensitive detectors. *IEEE Photonics Technology Letters*, 15(9):1279–1281, 2003.

- [108] R. Koeppe, P. Bartu, S. Bauer, and N. S. Sariciftci. Light- and Touch-Point Localization using Flexible Large Area Organic Photodiodes and Elastomer Waveguides. *Advanced Materials*, 21(34):3510–3514, 2009.
- [109] G. Buchberger, J. Schoeftner, J. Schwoediauer, B. Jakoby, W. Hilber, and S. Bauer. Modeling of large-area sensors with resistive electrodes for passive stimulus-localization. *Sensors and Actuators A: Physical*, 202:37–43, 2013.
- [110] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C61 blends. *Applied Physics Letters*, 87(8), 2005.
- [111] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nature Materials*, 5(3):197–203, 2006.
- [112] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, and J. R. Durrant. Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene. *Applied Physics Letters*, 86(6):1–3, 2005.
- [113] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang. “Solvent Annealing” Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Advanced Functional Materials*, 17(10):1636–1644, 2007.
- [114] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D’Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J. V. Manca. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14):2150–2158, 2006.
- [115] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, and N. S. Sariciftci. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 80(7):1288–1290, 2002.
- [116] S. K. M. Jönsson, E. Carlegrim, F. Zhang, W. R. Salaneck, and M. Fahlman. Photoelectron Spectroscopy of the Contact between the Cathode and the Active Layers in Plastic Solar Cells: The Role of LiF. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(6A):3695–3701, 2005.
- [117] C. Y. Yu, C. P. Chen, S. H. Chan, G. W. Hwang, and C. Ting. Thiophene/Phenylene/Thiophene-based low-bandgap conjugated polymers for efficient near-infrared photovoltaic applications. *Chemistry of Materials*, 21(14):3262–3269, 2009.
- [118] R. J. Davis, M. T. Lloyd, S. R. Ferreira, M. J. Bruzek, S. E. Watkins, L. Lindell, P. Sehati, M. Fahlman, J. E. Anthony, and J. W. P. Hsu. Determination of energy level alignment at interfaces of hybrid and organic solar cells under ambient environment. *Journal of Materials Chemistry*, 21(6):1721, 2011.
- [119] H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(3):5994, 2012.

- [120] C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, and F. So. High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolodione-based polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6(2):115–120, 2011.
- [121] J. Subbiah, C. M. Amb, J. R. Reynolds, and F. So. Effect of vertical morphology on the performance of silole-containing low-bandgap inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97:97–101, 2012.
- [122] M. F. G. Klein, F. M. Pasker, S. Kowarik, D. Landerer, M. Pfaff, M. Isen, D. Gerthsen, U. Lemmer, S. Höger, and A. Colmann. Carbazole-phenylbenzotriazole copolymers as absorber material in organic solar cells. *Macromolecules*, 46(10):3870–3878, 2013.
- [123] H. C. Liao, C. C. Ho, C. Y. Chang, M. H. Jao, S. B. Darling, and W. F. Su. Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells. *Materials Today*, 16(9):326–336, 2013.
- [124] 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:PC 71 BM Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1):65–74, 2013.
- [125] F. Liu, W. Zhao, J. R. Tumbleston, C. Wang, Y. Gu, D. Wang, A. L. Briseno, H. Ade, and T. P. Russell. Understanding the morphology of PTB7:PCBM blends in organic photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 4:1301377, 2014.
- [126] A. Foertig, J. Kniepert, M. Gluecker, T. Brenner, V. Dyakonov, D. Neher, and C. Deibel. Nongeminate and geminate recombination in PTB7:PCBM solar cells. *Advanced Functional Materials*, 24(9):3870–3878, 2014.
- [127] J. Kniepert, I. Lange, J. Kurpiers, T. J. K. Brenner, L. J. A. Koster, and D. Neher. Effect of solvent additive on generation, recombination, and extraction in PTB7:PCBM solar cells: a conclusive experimental and numerical simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119:8310–8320, 2015.
- [128] H. T. Nicolai, G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, A. J. Kronemeijer, B. de Boer, and P. W. M. Blom. Space-charge-limited hole current in poly(9,9-dioctylfluorene) diodes. *Applied Physics Letters*, 96:172107, 2010.
- [129] J. Meyer and A. Kahn. Electronic structure of molybdenum-oxide films and associated charge injection mechanisms in organic devices. *Journal of Photonics for Energy*, 1:011109, 2011.
- [130] Hamamatsu Photonics K. K.. Guide to streak cameras. *Herstellerbrochüre*, 2008.
- [131] J. Mooney and P. Kambhampati. Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:3316–3318, 2012.
- [132] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer Sci. Bus. Media, New York, 3rd edition, 2007.

- [133] B. Valeur. *Molecular fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1st edition, 2001.
- [134] S. W. Kettlitz. Transiente Untersuchungen an organischen Fotodioden. *Diplomarbeit*, Karlsruher Institut für Technologie, 2008.
- [135] A. P. Arndt, M. Gerhard, M. Koch, U. Lemmer, and I. A. Howard. Identifying Charge-Transfer States in Polymer:Fullerene Heterojunctions by Their Emission Polarization Anisotropy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121:6357–6364, 2017.
- [136] 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.
- [137] J. Clark, C. Silva, R. Friend, and F. Spano. Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Physical Review Letters*, 98(20):206406, 2007.
- [138] F. C. Spano and C. Silva. H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65:477–500, 2014.
- [139] F. C. Spano, J. Clark, C. Silva, and R. H. Friend. Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics*, 130(7):074904, 2009.
- [140] N. Banerji, S. Cowan, E. Vauthey, and A. J. Heeger. Ultrafast Relaxation of the Poly(3-hexylthiophene) Emission Spectrum. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:9726–9739, 2011.
- [141] F. Paquin, G. Latini, M. Sakowicz, P.-L. Karsenti, L. Wang, D. Beljonne, N. Stingelin, and C. Silva. Charge Separation in Semicrystalline Polymeric Semiconductors by Photoexcitation: Is the Mechanism Intrinsic or Extrinsic? *Physical Review Letters*, 106(19):197401, 2011.
- [142] Y. Xie, Y. Li, L. Xiao, Q. Qiao, R. Dhakal, Z. Zhang, Q. Gong, D. Galipeau, and X. Yan. Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Study of P3HT/PCBM Blend Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(34):14590–14600, 2010.
- [143] P. Parkinson, C. Müller, N. Stingelin, M. B. Johnston, and L. M. Herz. Role of Ultrafast Torsional Relaxation in the Emission from Polythiophene Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19):2788–2792, 2010.
- [144] A. B. Matheson, S. J. Pearson, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel. Transient absorption imaging P3HT:PCBM photovoltaic blend: evidence for interfacial charge transfer state. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:4166–4171, 2013.
- [145] S. Cho, B. S. Rolczynski, T. Xu, L. Yu, and L. X. Chen. Solution Phase Exciton Diffusion Dynamics of a Charge-Transfer Copolymer PTB7 and a Homopolymer P3HT. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(24):7447–56, 2015.

- [146] B. S. Rolczynski, J. M. Szarko, H. J. Son, Y. Liang, L. Yu, and L. X. Chen. Ultrafast Intramolecular Exciton Splitting Dynamics in Isolated Low- Band-Gap Polymers and Their Implications in Photovoltaic Materials Design. *Journal of the American Chemistry Society*, 134:4142–4152, 2012.
- [147] M. Westerling, H. Aarnio, R. Österbacka, H. Stubb, S. M. King, A. P. Monkman, M. R. Andersson, K. Jespersen, T. Kesti, A. Yartsev, and V. Sundström. Photoexcitation dynamics in an alternating polyfluorene copolymer. *Physical Review B*, 75(22):224306, 2007.
- [148] B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen, and L. Yu. Examining the effect of the dipole moment on charge separation in donor-acceptor polymers for organic photovoltaic applications. *Journal of the American Chemical Society*, 133(50):20468–75, 2011.
- [149] J. M. Szarko, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, T. Xu, J. Strzalka, T. J. Marks, L. Yu, and L. X. Chen. Photovoltaic Function and Exciton/Charge Transfer Dynamics in a Highly Efficient Semiconducting Copolymer. *Advanced Functional Materials*, 24(1):10–26, 2013.
- [150] L. G. Kaake, J. J. Jasieniak, R. C. Bakus, G. C. Welch, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. Photoinduced Charge Generation in a Molecular Bulk Heterojunction Material. *Journal of the American Chemical Society*, 134(48):19828–38, 2012.
- [151] F. Provencher, N. Bérubé, A. W. Parker, G. M. Greetham, M. Towrie, C. Hellmann, M. Côté, N. Stingelin, C. Silva, and S. C. Hayes. Direct observation of ultrafast long-range charge separation at polymer-fullerene heterojunctions. *Nature Communications*, 5:4288, 2014.
- [152] G. Grancini, D. Polli, D. Fazzi, J. Cabanillas-Gonzalez, G. Cerullo, and G. Lanzani. Transient absorption imaging P3HT:PCBM photovoltaic blend: evidence for interfacial charge transfer state. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:1099–1105, 2011.
- [153] B. R. Gautam, A. Barrette, C. Mai, L. Yan, Q. Zhang, E. Danilov, W. You, H. Ade, and K. Gundogdu. Direct Optical Observation of Stimulated Emission from Hot Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(34):19697–19702, 2015.
- [154] G. D’Avino, S. Mothy, L. Muccioli, C. Zannoni, L. Wang, J. Cornil, D. Beljonne, and F. Castet. Energetics of Electron- Hole Separation at P3HT/PCBM Heterojunctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:12981–12990, 2013.
- [155] M. Bixon, J. Jortner, and J. W. Verhoeven. Lifetimes for radiative charge recombination in donor-acceptor molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 116:7349–7355, 1994.
- [156] I. R. Gould, R. H. Young, L. J. Mueller, A. C. Albrecht, and S. Farid. Electronic structures of exciplexes and excited charge-transfer complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 116:8188–8199, 1994.
- [157] Y.-S. Huang, S. Westenhoff, I. Avilov, P. Sreearunothai, J. M. Hodgkiss, C. Deleener, R. H. Friend, and D. Beljonne. Electronic structures of interfacial states formed at polymeric semiconductor heterojunctions. *Nature Materials*, 7(6):483–9, 2008.

- [158] K. Vandewal, K. Tvingstedt, and O. Inganäs. Polarization anisotropy of charge transfer absorption and emission of aligned polymer:fullerene blend films. *Physical Review B*, 86(3):035212, 2012.
- [159] A. P. Arndt, M. Gerhard, A. Quintilla, I. A. Howard, M. Koch, and U. Lemmer. Time-Resolved Charge-Transfer State Emission in Organic Solar Cells: Temperature and Blend Composition Dependences of Interfacial Traps. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119:13516–13523, 2015.
- [160] M. Gerhard, A. P. Arndt, I. A. Howard, A. Rahimi-Iman, U. Lemmer, and M. Koch. Temperature- and Energy-Dependent Separation of Charge-Transfer States in PTB7-Based Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(51):28309–28318, 2015.
- [161] S. S. van Bavel, M. Bärenklau, G. de With, H. Hoppe, and J. Loos. P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Blend Composition and 3D Morphology on Device Performance. *Advanced Functional Materials*, 20(9):1458–1463, 2010.
- [162] M. Sanyal, B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, A. Colsmann, C. Munuera, A. Vorobiev, U. Lemmer, W. Schabel, H. Dosch, and E. Barrena. Effect of photovoltaic polymer/fullerene blend composition ratio on microstructure evolution during film solidification investigated in real time by X-ray diffraction. *Macromolecules*, 44:3795–3800, 2011.
- [163] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D. J. Miller, J. Chen, K. Hong, L. Yu, and S. B. Darling. Hierarchical nanomorphologies promote exciton dissociation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Nano Letters*, 11:3707–3713, 2011.
- [164] G. J. Hedley, A. J. Ward, A. Alekseev, C. T. Howells, E. R. Martins, L. A. Serrano, G. Cooke, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel. Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells. *Nature Communications*, 4:2867, 2013.
- [165] K. J. Ihn, J. Moulton, and P. Smith. Whiskers of Poly(3-alkylthiophenes)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(9-10):735–742, 1993.
- [166] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters*, 5(4):579–583, 2005.
- [167] X. Yang, J. K. J. Van Duren, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, and J. Loos. Crystalline organization of a methanofullerene as used for plastic solar-cell applications. *Advanced Materials*, 16(9-10):802–806, 2004.
- [168] L. F. Drummy, R. J. Davis, D. L. Moore, M. Durstock, R. A. Vaia, and J. W. P. Hsu. Molecular-scale and nanoscale morphology of P3HT:PCBM bulk heterojunctions: energy-filtered TEM and low-dose HREM. *Chemistry of Materials*, 23:907–912, 2011.
- [169] B. A. Collins, E. Gann, L. Guignard, X. He, C. R. McNeill, and H. Ade. Molecular Miscibility of Polymer-Fullerene Blends. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(21):3160–3166, 2010.

- [170] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and R. H. Friend. Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, 241(1-2):89–96, 1995.
- [171] C. X. Sheng, M. Tong, S. Singh, and Z. V. Vardeny. Experimental determination of the charge/neutral branching ratio η in the photoexcitation of π -conjugated polymers by broadband ultrafast spectroscopy. *Physical Review B*, 75(8):1–7, 2007.
- [172] M. Hallermann, I. Kriegel, E. Da Como, J. M. Berger, E. von Hauff, and J. Feldmann. Charge Transfer Excitons in Polymer/Fullerene Blends: The Role of Morphology and Polymer Chain Conformation. *Advanced Functional Materials*, 19(22):3662–3668, 2009.
- [173] D. Jarzab, K. Szendrei, M. Yarema, S. Pichler, W. Heiss, and M. A. Loi. Charge-Separation Dynamics in Inorganic-Organic Ternary Blends for Efficient Infrared Photodiodes. *Advanced Functional Materials*, 21(11):1988–1992, 2011.
- [174] I. A. Howard and F. Laquai. Optical Probes of Charge Generation and Recombination in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(19):2063–2070, 2010.
- [175] A. J. Barker, K. Chen, and J. M. Hodgkiss. Distance Distributions of Photogenerated Charge Pairs in Organic Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(34):12018–12026, 2014.
- [176] J. Piris, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. H. M. van Loosdrecht, W. Knulst, M. T. Trinh, J. M. Schins, and L. D. A. Siebbeles. Photogeneration and Ultrafast Dynamics of Excitons and Charges in P3HT/PCBM Blends. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(32):14500–14506, 2009.
- [177] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito. Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly (3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Films with Different Regioregularities and Morphologies. *Journal of the American Chemical Society*, 132(6):6154–6164, 2010.
- [178] S. D. Baranovskii, M. Wiemer, A. V. Nenashev, F. Jansson, and F. Gebhard. Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3:1214–1221, 2012.
- [179] M. Gerhard. Photoexcitation dynamics and disorder effects in organic donor/acceptor systems. *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, 2016.
- [180] F. Piersimoni, S. Chambon, K. Vandewal, R. Mens, T. Boonen, A. Gadisa, M. Izquierdo, S. Filippone, B. Ruttens, J. D’Haen, N. Martin, L. Lutsen, D. Vanderzande, P. Adriaensens, and J. V. Manca. Influence of fullerene ordering on the energy of the charge-transfer state and open-circuit voltage in polymer:fullerene solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:10873–10880, 2011.

- [181] S. Shoaee, S. Subramaniyan, H. Xin, C. Keiderling, P. S. Tuladhar, F. Jamieson, S. A. Jenekhe, and J. R. Durrant. Charge Photogeneration for a Series of Thiazolo-Thiazole Donor Polymers Blended with the Fullerene Electron Acceptors PCBM and ICBA. *Advanced Functional Materials*, 23(26):3286–3298, 2013.
- [182] J. Yao, T. Kirchartz, M. S. Vezić, M. A. Faist, W. Gong, Z. He, H. Wu, J. Troughton, T. Watson, D. Bryant, and J. Nelson. Quantifying Losses in Open-Circuit Voltage in Solution-Processable Solar Cells. *Physical Review Applied*, 4(1):014020, 2015.
- [183] K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa, F. Zhang, J. Manca, and O. Inganäs. Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(33):11819–24, 2009.
- [184] K. Tvingstedt, K. Vandewal, F. Zhang, and O. Inganäs. On the Dissociation Efficiency of Charge Transfer Excitons and Frenkel Excitons in Organic Solar Cells: A Luminescence Quenching Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:21824–21832, 2010.
- [185] M. A. Loi, S. Toffanin, M. Muccini, M. Forster, U. Scherf, and M. Scharber. Charge transfer excitons in bulk heterojunctions of a polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. *Advanced Functional Materials*, 17(13):2111–2116, 2007.
- [186] D. Veldman, O. Ipek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. van Bavel, J. Loos, and R. A. J. Janssen. Compositional and electric field dependence of the dissociation of charge transfer excitons in alternating polyfluorene copolymer/fullerene blends. *Journal of the American Chemical Society*, 130(24):7721–35, 2008.
- [187] C. Kästner, K. Vandewal, D. A. M. Egbe, and H. Hoppe. Revelation of Interfacial Energetics in Organic Multiheterojunctions. *Advanced Science*, 4(4):9–18, 2017.
- [188] J. Aragón and A. Troisi. Dynamics of the Excitonic Coupling in Organic Crystals. *Physical Review Letters*, 114(2):026402, 2015.
- [189] R. Westphäling, T. Breitkopf, S. Bauer, and C. Klingshirn. Photoluminescence quantum efficiency and dynamics in $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ mixed crystals. *Journal of Luminescence*, 72-74:980–982, 1997.
- [190] J. Zhang, A. C. Jakowetz, G. Li, Di Di, S. M. Menke, A. Rao, R. H. Friend, A. A. Bakulin, C. Li, J. Hou, Y. Chen, K. Gundogdu, F. Gao, H. Yan, M. Zhang, T. P. Russell, and Y. Chen. On the energetics of bound charge-transfer states in organic photovoltaics. *Journal of Material Chemistry A*, 5(23):11949–11959, 2017.
- [191] Y. H. Lee, A. Yabushita, C. S. Hsu, S. H. Yang, I. Iwakura, C. W. Luo, K. H. Wu, and T. Kobayashi. Ultrafast relaxation dynamics of photoexcitations in poly(3-hexylthiophene) for the determination of the defect concentration. *Chemical Physics Letters*, 498(1-3):71–76, 2010.
- [192] S. Albrecht, K. Vandewal, J. R. Tumbleston, F. S. U. Fischer, J. D. Douglas, J. M. J. Fréchet, S. Ludwigs, H. Ade, A. Salleo, and D. Neher. On the Efficiency of Charge Transfer State Splitting in Polymer:Fullerene Solar Cells. *Advanced Materials*, 26(16):2533–9, 2014.

- [193] A. P. Arndt, S. W. Kettlitz, J. Mescher, and U. Lemmer. Position Sensing by Transient Photocurrents of Organic Photodiodes. *IEEE Photonics Technology Letters*, 28(6):617–620, 2016.
- [194] S. Valouch, M. Nintz, S. W. Kettlitz, N. S. Christ, and U. Lemmer. Thickness-dependent transient photocurrent response of organic photodiodes. *IEEE Photonics Technology Letters*, 24(7):596–598, 2012.
- [195] S. W. Kettlitz, J. Mescher, N. S. Christ, M. Nintz, S. Valouch, A. Colsmann, and U. Lemmer. Eliminating RC-Effects in Transient Photocurrent Measurements on Organic Photodiodes. *IEEE Photonics Technology Letters*, 25(7):682–685, 2013.
- [196] N. Christ, S. W. Kettlitz, J. Mescher, and U. Lemmer. Extracting the charge carrier mobility from the nanosecond photocurrent response of organic solar cells and photodiodes. *Applied Physics Letters*, 104(5):053302, 2014.
- [197] J. Mescher, S. W. Kettlitz, A. Egel, C. Moosmann, N. S. Christ, S. Valouch, and U. Lemmer. RC-constant in organic photodiodes comprising electrodes with a significant sheet resistance. *IEEE Photonics Technology Letters*, 28(6):617–620, 2014.
- [198] S. W. Kettlitz, J. Mescher, and U. Lemmer. Compensation for RC-effects in organic photodiodes with large sheet resistances. *Proceedings of the 14th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices*, pages 177–178, 2014.
- [199] S. W. Kettlitz. Partikeldetektion in mikrofluidischen Systemen. *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [200] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom. Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(13):133504, 2007.
- [201] J. Cabanillas-Gonzalez, O. Pena-Rodriguez, I. Suarez Lopez, M. Schmidt, M. I. Alonso, A. R. Goni, and M. Campoy-Quiles. Organic position sensitive photodetectors based on lateral donor-acceptor concentration gradients. *Applied Physics Letters*, 99(10):103305, 2011.
- [202] B. Dörfling, A. Sánchez-Díaz, O. Artega, A. Veciana, M. I. Alonso, and M. Campoy-Quiles. Controlled Pinning of Conjugated Polymer Spherulites and Its Application in Detectors. *Advanced Optical Materials*, 5:1700276, 2017.
- [203] J. Yun, Y. H. Park, T.-S. Bae, S. Lee, and G.-H. Lee. Fabrication of a completely transparent and highly flexible ITO nanoparticle electrode at room temperature. *ACS Applied Material Interfaces*, 5(1):164–172, 2012.
- [204] F. Nickel, T. Haas, E. Wegner, D. Bahro, S. Salehin, O. Kraft, P. A. Gruber, and A. Colsmann. 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.
- [205] K. Chen, J. K. Gallaher, A. J. Barker, and J. M. Hodgkiss. Transient grating photoluminescence spectroscopy: An ultrafast method of gating broadband spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(10):1732–1737, 2014.

Danksagung

Eine Dissertation braucht immer jemanden der sie schreibt, aber dieser jemand reicht noch lange nicht aus, damit sie auch geschrieben werden kann. In diesem Sinne möchte ich allen danken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und unterhalten haben.

Einen besonderen Dank möchte ich an meinen Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer für seine uneingeschränkte Förderung meiner wissenschaftlichen Arbeit und auch persönlichen Entwicklung richten - vielen Dank für das Vertrauen der letzten Jahre!

Bei Prof. Dr. Martin Koch bedanke ich mich für die sehr gute und aufgeschlossene Kooperation während meiner Promotionszeit und für die Übernahme des Korreferats.

Ein sehr großer Dank geht an Dr. Ian Howard für sein reges Interesse, die vielen Diskussionen und zahlreichen Impulse zu meiner Arbeit.

Dr. Aina Quintilla danke ich ganz herzlich für die ersten gemeinsamen Schritte im Gebiet der organischen Fotovoltaik.

Dr. Marina Gerhard möchte ich für die vielen spannenden Marburger Messwochen, das gut vorbereitete Labor und die unzähligen Diskussionen um das Thema der CT-Zustände danken.

Dr. Siegfried Kettlitz danke ich für seine beständigen und erfolgreichen Bemühungen mich von der Faszination der Elektrotechnik berühren zu lassen.

Für die guten Tipps zu den magischen Zauberrezepten organischer Solarzellen bedanke ich mich bei Jens Czolk.

Dr. Christian Kübel vom Institut für Nanotechnologie danke ich für seinen interessierten Einsatz bei den TEM-Aufnahmen der organischen Solarzellen.

Bei Dr. Uli Würfel und Mathias List vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme bedanke ich mich für die schönen Tage an ihrem Elektrolumineszenz-Messplatz in Freiburg.

Dr. Justin Hodgkiss von der Victoria University of Wellington danke ich für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Unterstützung meines Forschungsvorhabens. Dr. Kai Chen danke ich für die zahlreichen gemeinsamen und lehrreichen Labortage am TGPLS-Aufbau, und seiner großen Freude am Teilen von Wissen.

Für die finanzielle Unterstützung meines wunderschönen Gastaufenthaltes auf der anderen Seite der Erde möchte ich vielmals dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) und der Karlsruhe School of Optics & Photonics (KSOP) danken.

Der KSOP möchte ich ebenfalls für die vielen interessanten und regelmäßigen Veranstaltungen innerhalb des Doktorandennetzwerkes danken und dass mir außerdem mit der Teilnahme am *MBA*

Fundamentals Program die Möglichkeit gegeben wurde mein Wissen während der Doktorarbeit auch abseits des naturwissenschaftlich-technischen Verständnisses zu erweitern.

Astrid Henne und Claudia Holeisen möchte ich für die immer freundliche Art mit der sie mir bei so vielen bürokratischen Angelegenheiten geholfen haben danken.

Mario Sütsch und seinen Männern aus der Werkstatt danke ich für die unkomplizierte, schnelle und kompetente Hilfe bei der Anfertigung zahlreicher mechanischer Bauteile, die, skizziert auf einem Bierdeckel, meistens eigentlich immer schon sofort benötigt wurden.

Felix Geislhöringer danke ich für seinen steten und dokumentierten Einsatz rund ums LTI, insbesondere aber für die akribische Verdrahtung meines Kryostaten.

Christian Kayser und Thorsten Feldmann möchte ich für die Übernahme der meisten meiner Aufdampftermine und ihrer Unterstützung in allen weiteren Reinraumangelegenheiten danken.

Für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit möchte ich mich bei Marina Gerhard, Ruben Hünig, Adrian Mertens, Jan Mescher und Tjadina bedanken.

Ein Riesendank geht an alle Kollegen des LTI während meiner Promotionszeit - ohne euch wäre die Zeit nicht so besonders gewesen wie sie war, es hat mir viel Spaß gemacht mit euch!

Ein koffeiniertes Dank geht noch an Carsten Eschenbaum für die schönste Geräteanschaffung am LTI: die Espressomaschine im Raum 014.

Teilweise und sehr gut in Erinnerung bleiben mir die Ausflüge abseits wissenschaftlicher Wirklichkeitswelten mit Adrian, Jan, Ruben, und Simon.

Ich danke meinen Eltern Marianne und Horst dafür, dass sie eigentlich immer alles gut fanden, was ich tat - oder sich im möglichen Falle des Gegenteils still enthielten - und so mein ganzes Tun, was das Schreiben dieser Arbeit einschließt, erst möglich gemacht haben.

Meine ♡-Dame hat die wenigen negativen Begleiterscheinungen meiner Promotion mit mir ausgehalten und mich im Auskosten der vielen Positiven bestärkt: vielen, lieben Dank, Tjadina!

Karlsruhe, den 7. November 2017

Andreas Arndt