

# **Ternäre Bulk-Heterojunctions zur Verbesserung der thermischen Stabilität organischer Solarzellen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTOR-INGENIEURS**

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

M.Sc. Dominik Landerer

geb. in: Freiburg im Breisgau

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2018

Hauptreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Alexander Colsmann

Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

## Kurzfassung

Seit kurzer Zeit werden neben den gängigen binären Absorbergemischen auch ternäre Absorbergemische für die photoaktiven Schichten von organischen Solarzellen diskutiert. Diese bieten Lösungsansätze für einige der noch bis zur Kommerzialisierung bevorstehenden Herausforderungen. Gerade bei der thermischen Stabilität, die auf Grund industrierelevanter Laminationsverfahren ein wichtiger Faktor bei der Herstellung und der Integration von organischen Solarzellen ist, weisen ternäre Absorbergemische großes Verbesserungspotenzial auf.

Binäre Absorbergemische verlieren bei einer thermischen Behandlung von 2 Stunden bei 120°C bis zu 70% ihres anfänglichen Wirkungsgrades. Ternäre Absorbergemische hingegen, weisen durch die Zugabe einer geringen Menge eines zusätzlichen Akzeptors oder Donators (10-30 Gew.%) nach der thermischen Behandlung immer noch 90% ihres anfänglichen Wirkungsgrades auf. Durch eine umfassenden optoelektronische und spektroskopische Charakterisierung wurde der Grund der erhöhten thermischen Stabilität in einer verbesserten Molekül- und Domänenformation der photoaktiven Schicht gefunden.

Um die thermische Stabilität über einen langen Belastungszeitraum zu gewährleisten, wurde das Konzept des Vernetzens untersucht. Hierfür wird als dritte Komponente ein Vernetzer in das Absorbergemisch hinzugegeben, wodurch die Morphologie der photoaktiven Schicht „fixiert“ wurde. Selbst nach Belastungsdauern von bis zu 200 Stunden weisen die Solarzellen immer noch über 90% ihrer anfänglichen Leistungsfähigkeit auf.

Darüber hinaus kann mit ternären Absorbergemischen eine Wirkungsgradsteigerung um bis zu 10% (rel.) hervorgerufen werden, wodurch Wirkungsgrade von bis zu 10,2% erzielt wurden.

Um außerdem perspektivisch die Kosten von organischen Solarzellen zu senken, wurden ternäre Absorbergemische untersucht, welche als dritte Komponente ein Ladungstransportmaterial enthalten. Dieses Konzept ermöglicht das Einsparen einer diskreten Transportschicht beim Herstellungsprozess und gewährleistet dennoch einen Wirkungsgrad von 7%, was dem Referenzwert der Solarzelle mit einer diskreten Transportschicht entspricht.

Des Weiteren konnte durch die Variation des Mischverhältnisses der ternären Absorbermischung die Anpassung der Farbe und der Farbneutralität von semi-transparenten Solarzellen erzielt werden. Das Absorbergemisch wurde anschließend in die Prototypstudie der *Solarbrille* integriert, welche die Möglichkeiten für viele neue energie-autarke und mobile Anwendungen mit organischen Solarzellen aufzeigt.



## Publikationen

### Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, **D. Landerer**, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution*, Energy Environ. Sci. **2015**, 8 (9), 2744-2752. doi:10.1039/c5ee01917f.
- J. Czolk, **D. Landerer**, M. Koppitz, D. Nass, A. Colsmann, *Highly Efficient, Mechanically Flexible, Semi-Transparent Organic Solar Cells Doctor Bladed from Non-Halogenated Solvents*, Advanced Materials Technologies **2016**, 1 (9), 1600184. doi:10.1002/admt.201600184.
- T. Schneider, J. Czolk, **D. Landerer**, S. Gärtner, A. Pütz, M. Bruns, J. Behrends, A. Colsmann, *n-Doping of organic semiconductors for enhanced electron extraction from solution processed solar cells using alkali metals*, Journal of Materials Chemistry A **2016**, 4 (38), 14703-14708. doi:10.1039/C6TA04770J.
- Z. Cui, J. Sun, **D. Landerer**, C. Sprau, R. Thelen, A. Colsmann, H. Hölscher, W. Ma, L. Chi, *Seeing Down to the Bottom: Nondestructive Inspection of All-Polymer Solar Cells by Kelvin Probe Force Microscopy*, Advanced Materials Interfaces **2016**, 3 (18), 1600446. doi:10.1002/admi.201600446.
- M. Koppitz, N. Hesse, **D. Landerer**, L. Graf von Reventlow, E. Wegner, J. Czolk, A. Colsmann, *Organic Solar Modules: Fully Doctor Bladed on Glass in Air*, Energy Technol. **2017**, 5 (7), 1105-1111. doi:10.1002/ente.201600666.
- **D. Landerer**, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, A. Colsmann, *Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices*, Energy Technol. **2017**, 5 (11), 1936-1945. doi:10.1002/ente.201700463.

- **D. Landerer**, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions*, npj Flexible Electronics **2017**, 1 (11).  
doi:10.1038/s41528-017-0011-z.
- **D. Landerer**, C. Spau, D. Baumann, P. Pingel, T. Leonhard, D. Zimmermann, C. L. Chochos, H. Krüger, S. Janietz, A. Colsmann, *Thermal Stabilization of the Bulk-Heterojunction Morphology in Polymer:Fullerene Solar Cells Using a Bisazide Cross-linker*, (in Vorbereitung).
- J. Fragoso, T. Friedrich, **D. Landerer**, M. Koppitz, A. Colsmann, *Invisible monolithic connections in semitransparent all-solution organic solar modules* (in Vorbereitung).
- **D. Landerer**, S. Petrick, T. Leonhard, A. Colsmann, *Polymer Bulk-Heterojunction Solar Cells with intermixed Electron Transport Molecules*, (in Vorbereitung).

#### Beiträge zu Konferenzen (nur Erstautorenschaft)

#### Vorträge

- **D. Landerer**, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions*, ISOS-9, **2016**, Freiburg, Deutschland.
- **D. Landerer**, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions*, MRS Spring Meeting, **2017**, Phoenix, Vereinigte Staaten von Amerika.
- **D. Landerer**, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, A. Colsmann, *Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices*, 6. Jahrestagung des KIT-Zentrums für Energie, **2017**, Karlsruhe, Deutschland.
- **D. Landerer**, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, A. Colsmann, *Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices*, ISFOE17, **2017**, Thessaloniki, Griechenland.

- 
- **D. Landerer**, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions*, SPIE, **2017**, San Diego, Vereinigte Staaten von Amerika.
  - **D. Landerer**, C. Spau, D. Baumann, P. Pingel, T. Leonhard, D. Zimmermann, C. L. Chochos, H. Krüger, S. Janietz, A. Colsmann, *Thermal Stabilization of the Bulk-Heterojunction Morphology in Polymer:Fullerene Solar Cells Using a Bisazide Cross-linker*, ISOS-10 **2017**, St. Julians, Malta.
  - **D. Landerer**, C. Spau, D. Baumann, P. Pingel, T. Leonhard, D. Zimmermann, C. L. Chochos, H. Krüger, S. Janietz, A. Colsmann, *Thermal Stabilization of the Bulk-Heterojunction Morphology in Polymer:Fullerene Solar Cells Using a Bisazide Cross-linker*, MRS Spring Meeting, **2018**, Phoenix, Vereinigte Staaten von Amerika.
  - **D. Landerer**, C. Spau, D. Baumann, P. Pingel, T. Leonhard, D. Zimmermann, C. L. Chochos, H. Krüger, S. Janietz, A. Colsmann, *Thermal Stabilization of the Bulk-Heterojunction Morphology in Polymer:Fullerene Solar Cells Using a Bisazide Cross-linker*, SPIE, **2018**, San Diego, Vereinigte Staaten von Amerika.

### Buchveröffentlichungen

- **D. Landerer**, C. Sprau, B. Ebenhoch, A. Colsmann, *New directions for thin film organic solar cells: stability and performance in Micro & Nano Technology Books: Advanced Nanomaterials Series*, 1. Auflage, (Ed.: D. Ginley, T. Fix), Elsevier **2018**, Großbritannien, (in Vorbereitung).



## Betreute studentische Arbeiten

- Dieter Freis, *Thermische Stabilität von ternären organischen Solarzellen*, Bachelorarbeit in Physik, 2016.
- Daniel Baumann, *Verbesserung der thermischen Stabilität von organischen Solarzellen mithilfe eines Bisazid-Vernetzers*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2016.
- Julian Englert, *Organische Solarzellen mit thiophenbasierten Fullerenakzeptoren*, Bachelorarbeit in Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2016.
- Janek Benz, *Entwicklung eines ternären Absorbergemisches für semi-transparente organische Solarzellen*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2016.
- Simon Petrick, *BuPBD in Polymer/Fulleren-Mischsystemen zur verbesserten Ladungsträgerextraktion aus organischen Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017.
- Moritz Braun, *In Luft prozessierte quaternäre Bulk-Heterojunction Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2017.
- Andreas Tangemann, *Winkelabhängige Farbveränderung semi-transparenter organischer Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2018.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Funktionsweise organischer Solarzellen</b>	<b>7</b>
2.1	Elektrische Eigenschaften und charakteristische Parameter von Solarzellen	7
2.2	Organische Solarzellen	10
2.2.1	Organische Halbleiter	11
2.2.2	Ladungsträgergeneration und -extraktion	13
2.2.3	Komponenten der Bulk-Heterojunction	17
2.2.4	Ternäre Bulk-Heterojunctions	21
2.3	Degradationsprozesse in organischen Solarzellen	25
2.4	Grundlagen der Farbmeterik	29
<b>3</b>	<b>Probenherstellung</b>	<b>33</b>
3.1	Solarzellen-Architekturen und -Layouts	33
3.2	Herstellung von Solarzellen im Labormaßstab	37
3.2.1	Substratvorbereitung	38
3.2.2	Flüssigprozessierung	38
3.2.3	Vakuum-Sublimation	40
3.2.4	Verkapselung der Solarzellen	41
<b>4</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>43</b>
4.1	Bildgebende Messmethoden	43
4.2	Profilometer Messung	45
4.3	Photoelektronenspektroskopie an Luft	45
4.4	Photolumineszenz-Spektroskopie	46
4.5	UV-Vis Spektroskopie	46
4.6	Spektroskopische Ellipsometrie	47
4.7	jU-Charakterisierung	49
4.8	Externe Quanteneffizienz	51
4.9	Kontaktwinkelmessung	51

<b>5 Ternäre Bulk-Heterojunction mit zwei Akzeptoren</b>	<b>55</b>
5.1 Verwendete Materialien	55
5.2 Ternäre D-A-A-Bulk-Heterojunctions zur Verbesserung des Wirkungsgrades und der thermischen Stabilität	59
<b>6 Ternäre Bulk-Heterojunction mit zwei Donatoren</b>	<b>65</b>
6.1 Leistungsfähigkeit und Stabilität binärer Bulk-Heterojunctions	65
6.2 Ternäre D-D-A-Bulk-Heterojunctions zur Verbesserung der Stabilität	70
6.3 Untersuchung der Domänenformation via spektroskopischer Ellipsometrie	75
6.4 Übertragung auf andere Materialsysteme	79
<b>7 Ternäre Bulk-Heterojunction mit einem Vernetzer als dritte Komponente</b>	<b>83</b>
7.1 Langzeitstabilisierung der Bulk-Heterojunction durch Vernetzung	83
7.2 Charakterisierung des Vernetzers TBA-X	84
7.3 TBA-X in P3HT:PC <sub>61</sub> BM-Solarzellen	89
7.4 Übertragung auf andere Bulk-Heterojunctions	92
<b>8 Ternäre Bulk-Heterojunction mit einem Elektronentransportmaterial als dritte Komponente</b>	<b>97</b>
8.1 Diskrete Elektronentransportschichten in regulären PTB7:PC <sub>71</sub> BM-Solarzellen	97
8.2 Entwicklung eines ternären Mischsystems mit PTB7:PC <sub>71</sub> BM und BuPBD	99
8.3 Spezielle Bauteilarchitekturen	101
8.4 Untersuchung der Oberfläche der ternären Bulk-Heterojunction	103
8.5 Organische Solarzellen mit unterschiedlichen Metallelektroden	107
<b>9 Ternäre Bulk-Heterojunctions für die Anwendung in semi-transparenten Solarzellen</b>	<b>111</b>
9.1 Entwicklung eines farbneutralen ternären Absorbergemisches für die Anwendung in semi-transparenten Solarzellen	111
9.2 Prototyp Studie: Solarbrille - Photovoltaik mit Durchblick	114
<b>10 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>A Erweiterte Grundlagen</b>	<b>123</b>
A.1 Chemische Grundbegriffe	123
A.2 Berechnung des Farbwiedergabe-Index (CRI)	125
<b>B Präparation der Lösungen zur Flüssigprozessierung</b>	<b>127</b>

<b>C Prozessparameter</b> . . . . .	<b>131</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>135</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>143</b>



# 1 Einleitung

Eine Welt ohne industriell gefertigte Konsumgüter, ohne beleuchtete oder beheizte Gebäude, ohne die Möglichkeit jeden noch so weit entfernten Ort mit den unterschiedlichsten Transportmitteln zu erreichen oder ohne überall Zugang zu dem Internet zu haben, ist nicht mehr vorstellbar. Grundlage dieses Luxus unserer heutigen Gesellschaft ist die Großindustrielle Gewinnung von Energie, welche zu Beginn des 19. Jahrhunderts ihren Anfang nahm<sup>1</sup>. Die Energie wurde damals wie heute hauptsächlich aus fossilen Energieträgern gewonnen, welche sich über Millionen von Jahren in der Erde gebildet haben. Im Jahr 2016 betrug der Anteil an Energie aus Kohle, Öl und Gas immer noch über 85% des weltweiten Primärenergieverbrauchs<sup>2</sup>. In Deutschland wurden im gleichen Zeitraum ebenfalls noch etwa 80% des Primärenergieverbrauchs über diese nur endlich vorhandenen Energieträger gedeckt<sup>2,3</sup>. Zudem leidet die Umwelt immer mehr an den Folgen der zu schnellen Freisetzung von Energie aus fossilen Energieträgern und den dabei entstehenden Nebenprodukten wie z.B. dem Treibhausgas CO<sub>2</sub>, welches mit 56 % den überwiegenden Anteil am Treibhauseffekt besitzt<sup>4,5</sup>.

Der so bereits spürbare, globale Klimawandel treibt weltweit die Diskussionen über nachhaltige, umweltschonende Energiekonzepte voran. In Deutschland wurde aus diesen Gründen schon vor einigen Jahren die Energiewende beschlossen, welche den Energiemix der Zukunft

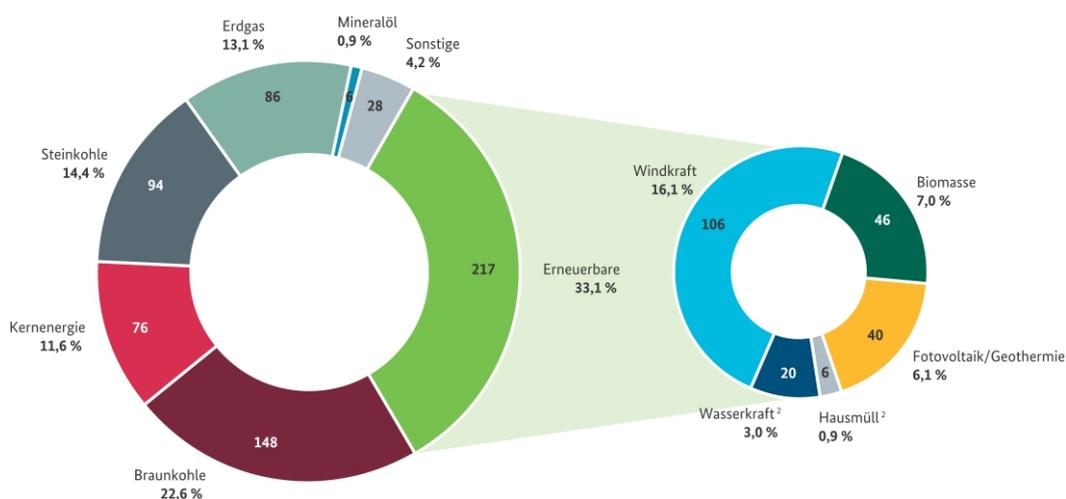


Abbildung 1.1: Anteile der verschiedenen Energiequellen an der Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2017. Insgesamt wurden 2017 in Deutschland 654,2 TWh elektrischer Energie produziert.<sup>3</sup>

neu definieren soll. Zentrale Säule der Energiewende ist der Ausbau der erneuerbaren Energien, die unsere Energieversorgung klima-, umweltverträglicher und unabhängiger von den knapper werdenden fossilen Brennstoffen machen soll. Als politisches Steuerinstrument wurde im Jahr 2000 das Erneuerbare-Energien-Gesetz konzipiert, welches die Förderung der erneuerbaren Energien in Deutschland regelt. Dessen Neufassung aus dem Jahre 2014 setzt eine Steigerung des Anteils der regenerativen Energiequellen auf 80% des Stromverbrauches im Jahre 2050 fest<sup>6</sup>. Wie Abbildung 1.1 zeigt, wird aktuell 33,1% des Stromverbrauches über erneuerbare Energien, wie Windkraft, Wasserkraft, Verbrennung von Biomasse oder Photovoltaik, gedeckt. Obwohl der prozentuale Anteil Jahr für Jahr steigt und die Stromerzeugung in Deutschland immer „grüner“ wird, sind bis zum Erreichen der ambitionierten Ziele noch einige Herausforderungen zu bewältigen.

Unter all den unterschiedlichen Technologien, die die regenerativen Energiequellen nutzen, nimmt die Photovoltaik auf Grund des quasi unerschöpflichen Energieangebotes der solaren Einstrahlung eine Sonderrolle ein, da sie es ermöglicht, die eingestrahlte Energie auf direktem Weg in die hochwertige Energieform Elektrizität zu konvertieren.

Den Beginn dieser Technologie stellte die Siliziumwafer-basierte Photovoltaik dar, die mit ihren rund 26,6% Zell-Wirkungsgrad im Labormaßstab und ihren Modulwirkungsgraden von 15% bis 20% den heutigen Markt dominiert<sup>4,7</sup>. Ein hohes Potenzial, die etablierten Solarzellen aus Silizium auf dem umkämpften Markt zu ergänzen, besitzen Solarzellen der zweiten und dritten Generation, die mittels Dünnschichttechnologien hergestellt werden. Diese setzen auf sehr dünne Materialschichten, welche vor allem hinsichtlich des Gesamtgewichts und des Materialaufwands besondere Vorteile für die Energierückgewinnungszeiten und die CO<sub>2</sub>-Bilanz bieten<sup>8,9</sup>. Ein aufstrebender Vertreter dieser Dünnschichttechnologien ist die organische Photovoltaik (OPV), welche den fachlichen Rahmen dieser Dissertation absteckt.

### **Organische Photovoltaik - Energiegewinnung aus Kunststoff**

Seit der Herstellung der ersten organischen Solarzelle konnte der Wirkungsgrad mittlerweile auf etwa 14% gesteigert werden<sup>11</sup>. Auch wenn dieser geringer ist als von herkömmlichen Silizium-Solarzellen im Labormaßstab, gewinnt diese Technologie durch ihre umweltfreundlichen und energiearmen Prozessierungsmöglichkeiten an Relevanz. Da die verwendeten Materialien flüssig prozessiert werden können, ist das Ziel eine großflächige Herstellung in Rolle-zu-Rolle-Druckprozessen. Dadurch können Energierücklaufzeiten und Kosten pro Leistung im Vergleich zu Silizium-basierten Solarzellen deutlich reduziert werden<sup>12</sup>. Außerdem sind auf Grund der individuellen Gestaltungsmöglichkeiten die Einsatzmöglichkeiten so vielfältig wie bei keiner anderen Photovoltaik-Technologie. So können organische Solarzellen auf mechanisch flexiblen Oberflächen appliziert werden, was leichte, faltbare Solarzellen für die unter-



Abbildung 1.2: Durch ihr geringes Gewicht und ihre mechanische Flexibilität konnten semi-transparente organische Solarzellen in die sogenannten Solarbäume auf der Weltausstellung *Expo 2015* in Mailand integriert werden<sup>10</sup>.

schiedlichsten mobilen Anwendungen ermöglicht, wie z.B. der aufrollbare *Solar Charger* von infinityPV zeigt<sup>13,14</sup>. Durch den Einsatz semi-transparenter Materialien und Elektroden können auch farbige oder (halb)-transparente Solarzellen hergestellt werden, welche sich für die Integration in Fensterfassaden, Panoramadächer für Automobile oder Wearables eignen, wodurch bereits bestehende, ungenutzte Flächen zur Stromerzeugung beitragen können. Zum Beispiel wurden semi-transparente organische Solarzellen im deutschen Pavillon auf der EXPO in Mailand 2015 integriert und leisteten dort ihren Beitrag für die autarke Stromversorgung (Abbildung 1.2)<sup>15</sup>. Der in Abbildung 1.3 gezeigte und im Laufe dieser Dissertation mitgestaltete Prototyp einer intelligenten und energieautarken Sonnenbrille zeigt zudem eindrucksvoll, dass die Energiewende auch im kleinen Maßstab stattfinden kann. So wurde hier die größte vorhandene Fläche, die Gläser der Brille, zur Energieerzeugung „auf der Nasenspitze“ genutzt und damit eine intelligente Schaltung betrieben<sup>16</sup>. Hierbei profitieren alle diese Anwendungen vom exzellenten Schwachlichtverhalten und der zuverlässigen Energieerzeugung unter verschiedenen Beleuchtungswinkeln, wodurch auch bei nicht-direkter Sonneneinstrahlung noch Energie generiert werden kann<sup>17-19</sup>.

Alle diese Studien und visionären Anwendungen zeigen auf, wo der Weg der organischen Photovoltaik auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften hinführen kann. Diese Technologie hat die Möglichkeit, neben der Silizium-basierten Solarzellentechnologie als Ergänzung zur Energieerzeugung zu bestehen und so die Energiewende im Großen und Kleinen mitzugestalten.



Abbildung 1.3: Die im Rahmen dieser Arbeit mitgestaltete Prototyp-Studie intelligenter Sonnenbrillen (*Solarbrille* oder *Solar Glasses*). Die in die Brillengläser integrierten organischen Solarzellen liefern auch bei Raumbelichtung genügend Energie, um eine elektrische Schaltung und zwei Displays zu betreiben.

### **Einordnung der vorliegenden Dissertation**

Trotz der vielen Vorteile, die die organische Photovoltaik bietet, gibt es immer noch einige Hürden auf dem Weg zur Kommerzialisierung zu meistern. Als große Herausforderung der organischen Photovoltaik gilt es, neben der kontinuierlichen Steigerung des Wirkungsgrades, auch (weiterhin) die einfache und kostengünstige Herstellung mittels Druckverfahren zu gewährleisten. Ferner müssen organische Solarzellen während der Herstellung sowie im Betrieb vielen unterschiedlichen Belastungen standhalten. Speziell die thermische Stabilität der organischen Solarzellen ist bisher ein eher wenig betrachtetes Themenfeld. Allerdings müssen gerade organische Solarzellen, die in Fensterfassaden oder Panoramadächern für Automobile eingesetzt werden, harschen Herstellungsbedingungen standhalten. Da bei Panoramasscheiben und auch manchen anderen Anwendungen keine klassische Doppelverglasung in Frage kommt, müssen die Solarzellen in dünne Glasscheiben oder Folien integriert werden. Dies geschieht üblicherweise durch einen Laminationsprozess, bei dem Temperaturen von 120° C über einen Zeitraum von zwei Stunden auftreten können. Daher muss die thermische Stabilität aller Materialien und Schichten der organischen Solarzellen für die Dauer der Belastung gewährleistet sein.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden deshalb Lösungsansätze gesucht und diskutiert, welche die Effizienz, die thermische Stabilität und die einfache Herstellung der organischen Solarzellen adressieren und dadurch zur stetigen Weiterentwicklung dieser Technologie beitragen können. Hierfür wird das bereits in der Literatur diskutierte Konzept eines heterogenen Gemisches aus drei Komponenten (*ternäre Bulk-Heterojunction*) vorgeschlagen und untersucht. In Kapitel 2 bis 4 werden hierzu zuerst die theoretischen Grundlagen sowie die

---

Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden erörtert. Anschließend werden in Kapitel 5 und 6 ternäre Bulk-Heterojunctions entwickelt und diskutiert, welche durch eine kostengünstige Kombination aktuell in der Forschung und Industrie verwendeter Materialien den Wirkungsgrad sowie die thermische Stabilität der organischen Solarzellen für die industrierelevanten Laminationsprozesse verbessern können. In Kapitel 7 wird die thermische Langzeitstabilität organischer Solarzellen erforscht und durch das Verwenden eines Vernetzers in einer Bulk-Heterojunction die Stabilität für 200 Stunden bei einer Temperatur von 120°C gewährleistet. Das darauffolgende Kapitel 8 beschäftigt sich mit der kostengünstigen Herstellung per Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Hierfür wird ein ternäres Gemisch entwickelt, welches das Einsparen einer funktionellen Schicht der organischen Solarzelle ermöglicht. Im abschließenden Kapitel 9 werden die entwickelten ternären Bulk-Heterojunctions in semi-transparente organische Solarzellen integriert und in einer Machbarkeitsstudie die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der organischen Photovoltaik aufgezeigt. Abschließend werden die Problemstellung und die entwickelten Methoden zusammengefasst. Dabei wird auch ein Ausblick auf deren Verbesserungsmöglichkeiten und etwaige Anwendungsmöglichkeiten in der Zukunft gegeben.



## 2 Funktionsweise organischer Solarzellen

*Dieses Kapitel beschreibt den physikalischen und chemischen Hintergrund der vorliegenden Arbeit. Zuerst wird in Kapitel 2.1 ein grundlegendes Verständnis über die Funktionsweise von Solarzellen geschaffen. In Kapitel 2.2 wird speziell auf die in dieser Arbeit verwendete organische Photovoltaik eingegangen. Hierin werden die grundlegenden Eigenschaften organischer Halbleiter diskutiert (Kapitel 2.2.1), das Konzept und die Funktionsweise einer binären und ternären Bulk-Heterojunction erörtert und diskutiert (Kapitel 2.2.2 und 2.2.4) sowie die verwendeten organischen Materialien beschrieben (Kapitel 2.2.3). Daraufgehend wird in Kapitel 2.3 auf die möglichen Degradationsmechanismen in organischen Solarzellen hingewiesen und speziell die thermisch induzierte Degradation diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 2.4 die Grundlagen der Farbmeterik aufgeführt, welche für semi-transparente Solarzellen eine wichtige Rolle spielen.*

### 2.1 Elektrische Eigenschaften und charakteristische Parameter von Solarzellen

Die elektrischen Eigenschaften einer Solarzelle, ob organisch oder anorganisch, lassen sich modellhaft anhand verschiedener Ersatzschaltbilder und Gleichungen beschreiben. Prinzipiell funktioniert eine Solarzelle ähnlich wie eine Diode und kann daher durch die Shockley-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 2.1)<sup>20</sup>:

$$j = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{eU}{mk_{\text{B}}T}\right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

Um die Shockley-Gleichung für die Beschreibung einer realen Solarzelle unter Beleuchtung zu erweitern, müssen der Photostrom  $I_{\text{ph}}$  sowie die Verluste, die bei der Energieerzeugung in einer Solarzelle entstehen können, berücksichtigt werden. Zur Berücksichtigung aller ohmschen Widerstände, die auf Kontakt oder Flächenwiderstände zurückgeführt werden können, ist ein Serienwiderstand  $R_{\text{S}}$  mit der Diode in Reihe zu schalten. Des Weiteren muss ein Parallelwiderstand  $R_{\text{P}}$  parallel zur Diode in das erweiterte Model integriert werden, um mögliche Leckströme zwischen den Elektroden zu berücksichtigen<sup>4,21</sup>. Das so entstehende Ein-Dioden-Model, welches durch das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.1 und die dazugehörige Gleichung 2.2 definiert

ist, beschreibt eine reale Solarzelle hinreichend genau<sup>4</sup>. Dabei ist anzumerken, dass üblicherweise der erzeugte absolute Strom  $I$  einer beleuchteten Solarzelle durch die von der aktiven Fläche  $A_{\text{aktiv}}$  unabhängigen Stromdichte  $j = \frac{I}{A_{\text{aktiv}}}$  ersetzt wird.

$$j = \underbrace{j_0 \left[ \exp \left( \frac{e(U - jR_S)}{mk_B T} \right) - 1 \right]}_{\text{Dunkelstromdichte}} + \underbrace{\frac{U - jR_S}{R_P}}_{\text{Widerstände}} - \underbrace{j_{\text{Ph}}}_{\text{Photoströmdichte}} \quad (2.2)$$

Die Gleichung des Ein-Dioden-Modells verknüpft die Spannung  $U$  mit der Gesamtstromdichte  $j$  durch die Sperrstromdichte einer unbeleuchteten Diode  $j_0$ , die Elementarladung  $e$ , die Boltzmann-Konstante  $k_B$ , die Temperatur  $T$ , den Diodenidealitätsfaktor  $m$  (für die meisten Solarzellentypen wird  $m = 1$  angenommen<sup>22</sup>) sowie die oben schon beschriebenen Serien- und Parallelwiderstände  $R_S$  und  $R_P$ . Der erzeugte Photostrom  $j_{\text{ph}}$  ist dabei proportional zur Bestrahlungsstärke  $E_{\Phi}$ <sup>4</sup>.

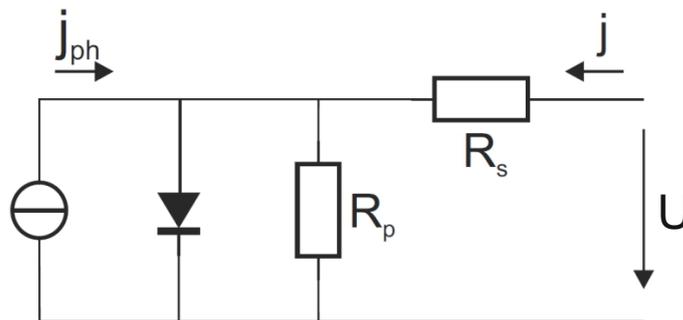


Abbildung 2.1: Ein-Dioden-Ersatzschaltbild einer organischen Solarzelle. Der Photostrom  $j_{\text{ph}}$  wird durch eine Stromquelle und die ohmschen und Rekombinationsverluste durch die Serien- und Parallelwiderstände  $R_S$  bzw.  $R_P$  berücksichtigt.

Die aus dem Ein-Dioden-Ersatzschaltbild herleitbare Stromdichte-Spannungskennlinie ( $j$ - $U$ -Kennlinie) einer Solarzelle ist in Abbildung 2.2a dargestellt, und die charakteristischen Punkte sind kenntlich gemacht. Dabei wird zwischen der Dunkelkennlinie, also der Kennlinie einer Diode ( $j_{\text{ph}} = 0$ ), und der Hellkennlinie, welche unter Beleuchtung gerade um die Kurzschlussstromdichte (engl. *short-circuit current density*,  $j_{\text{SC}}$ ) in negativer  $y$ -Richtung verschoben ist, unterschieden. Die Kurzschlussstromdichte ergibt sich, wenn die Elektroden kurzgeschlossen sind ( $U = 0$ ), und lässt Rückschlüsse auf die Effizienz der Ladungstrennung und des Ladungstransportes in der photoaktiven Schicht zu (siehe Kapitel 2.2.2). Die Leerlaufspannung (engl. *open-circuit voltage*,  $U_{\text{OC}}$ ) bezeichnet die maximale an der Solarzelle abgreifbare Spannung. An diesem Punkt werden gerade so viele Ladungsträger generiert wie zur gleichen Zeit rekombinieren. Dadurch entsteht ein Gleichgewicht und somit ein Strom von 0 A. Wird dieser

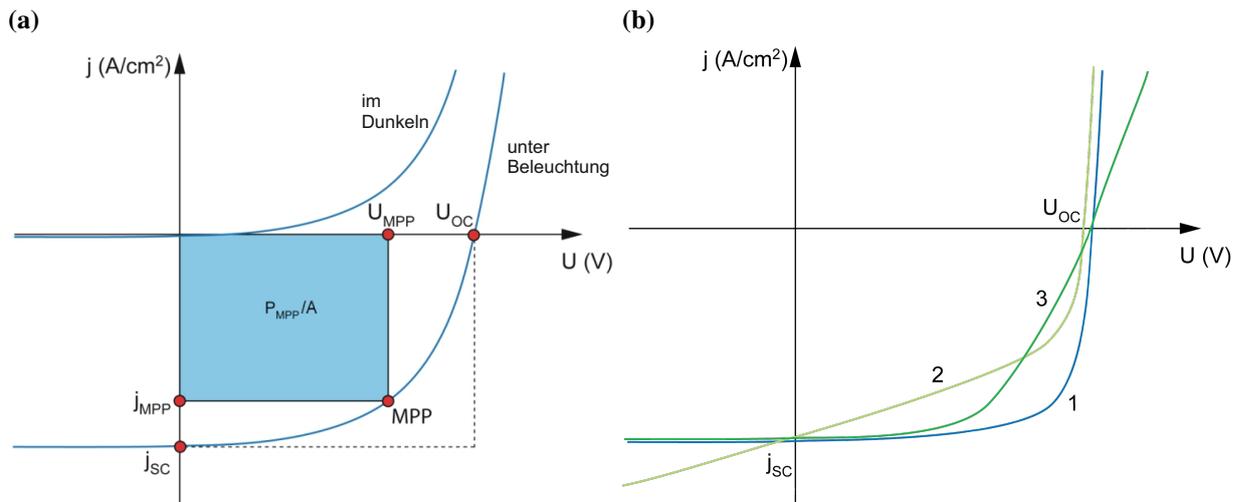


Abbildung 2.2: a) Stromdichte-Spannungskennlinie einer Solarzelle, in der die charakteristischen Kenngrößen hervorgehoben sind. b) Abhängigkeit der Kennlinien von Parallel- und Serienwiderstand. 1) Ideale Kennlinie mit  $R_P = \infty$  und  $R_S = 0$ . Die Verluste werden in 2) durch  $R_P < \infty$  und in 3) durch  $R_S > 0$  berücksichtigt<sup>23</sup>.

Punkt überschritten wandelt sich die Solarzelle von einem Generator zu einem Verbraucher. Der optimale Arbeitspunkt einer Solarzelle, also der Punkt maximal abgreifbarer Leistung (engl. *maximum power point*, MPP), entspricht der größtmöglichen Fläche eines Rechtecks, welches zwischen Kennlinie und Koordinatenachsen gelegt werden kann. Durch das Verhältnis zwischen der Leistung im MPP und der theoretisch maximalen Leistung, bestimmt durch  $U_{OC}$  und  $j_{SC}$ , kann über die Gleichung 2.3 der Füllfaktor (FF) einer Solarzelle berechnet werden. Dieser ist ein wichtiges Gütemaß<sup>21</sup>.

$$FF = \frac{P_{MPP}}{P_{max}} = \frac{U_{MPP} \cdot j_{MPP}}{U_{OC} \cdot j_{SC}} \quad (2.3)$$

Ferner ist er direkt in der Kennlinie durch das Flächenverhältnis zwischen dem eingezeichneten blauen Rechteck und dem gestrichelten Rechteck in Abbildung 2.2a abzuschätzen. Der Füllfaktor würde daher bei einer idealen Solarzelle ( $R_S = 0$  und  $R_P = \infty$ ) einen Wert von ca. 0.9 besitzen. Jedoch ist dieser ideale Fall durch Verluste und die damit verbundene Abhängigkeit des MPP von Serien- und Parallelwiderständen nicht möglich. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 2.2b dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass ein endlicher Parallelwiderstand zu einer Abflachung der Kennlinie hin zu kleineren Strömen im MPP führt. Ein erhöhter Serienwiderstand führt zu einem Abflachen der Steigung bei reduziertem inneren elektrischen Feld. Diese

beiden Abhängigkeiten führen in realen Solarzellen zu einem verringerten Füllfaktor. In der organischen Photovoltaik sind Füllfaktoren von 60 bis 70 % üblich und charakterisieren gute Solarzellen. Aus den gerade diskutierten charakteristischen Kenngröße lässt sich der Wirkungsgrad  $\eta$  (engl. *power conversion efficiency*, PCE) einer Solarzelle berechnen. Er beschreibt das Verhältnis der Leistung im MPP ( $P_{\text{MPP}}$ ) zu der einfallenden Leistung des Lichts  $P_{\Phi}$  oder zur Bestrahlungsstärke  $E_{\Phi}$  und der Solarzellenfläche  $A$  (siehe Gleichung 2.4)<sup>21</sup>.

$$\eta = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\Phi}} = \frac{P_{\text{MPP}}}{E_{\Phi} \cdot A} = \text{FF} \cdot \frac{U_{\text{OC}} \cdot j_{\text{SC}}}{E_{\Phi}} \quad (2.4)$$

### 2.2 Organische Solarzellen

Organische Solarzellen bestehen aus unterschiedlichen funktionalen Schichten, die je nach Anordnung in zwei unterschiedliche Bauteilarchitekturen eingeordnet werden. In dieser Arbeit wurden die sogenannte reguläre Architektur und die invertierte Architektur verwendet (Abbildung 2.3). Mittlerweile wird meistens die invertierte Architektur bevorzugt, bei welcher der Ladungsträgerfluss im Vergleich zum regulären Aufbau umgekehrt vonstattengeht. Dies liegt hauptsächlich an den verbesserten Stabilitätskriterien, die durch den Austausch der hygroskopischen, sauren, lochleitenden Materialien, die üblicherweise in einer regulären Architektur verwendet werden, durch intrinsisch stabile elektronenleitende Oxide zu erreichen sind. Hierdurch lassen sich bei ambienten Bedingungen langzeitstabile Solarzellen mit geringerer Degradation fertigen<sup>24</sup>. Deshalb wird diese Solarzellenarchitektur auch für großflächige Rolle-zu-Rolle-Prozessierungen bevorzugt<sup>25,26</sup>.

Beide Architekturen bestehen aus mindestens einer transparenten Elektrode, um das auftretende Sonnenlicht möglichst ohne Absorptionsverluste zur photoaktiven Schicht durchzulassen. Des Weiteren sind die Anoden- und Kathode so zu wählen, dass durch die Differenz ihrer Austrittsarbeiten  $\Delta\Phi$  ein inneres elektrisches Feld in der Solarzelle entsteht, welches eine effiziente Ladungsträgerseparation ermöglicht (Kapitel 2.2.2). Zwischen der photoaktiven Schicht und den gerade beschriebenen Elektroden werden zusätzlich Ladungstransportschichten bzw. Blockschichten eingefügt, mit deren Hilfe der Ladungstransport zu den Elektroden verbessert bzw. unterbunden werden kann. Speziell kommen hier Elektronentransportschichten (engl. *electron transport layer*, ETL) und Lochtransportschichten (engl. *hole transport layer*, HTL) zur Anwendung (siehe Abbildung 2.3). Im Kern besitzt die organische Solarzelle eine photoaktive Schicht (auch Absorber genannt), die auf Grund der Verwendung von organischen Halbleitermaterialien dieser Solarzellentechnologie ihren Namen gibt.

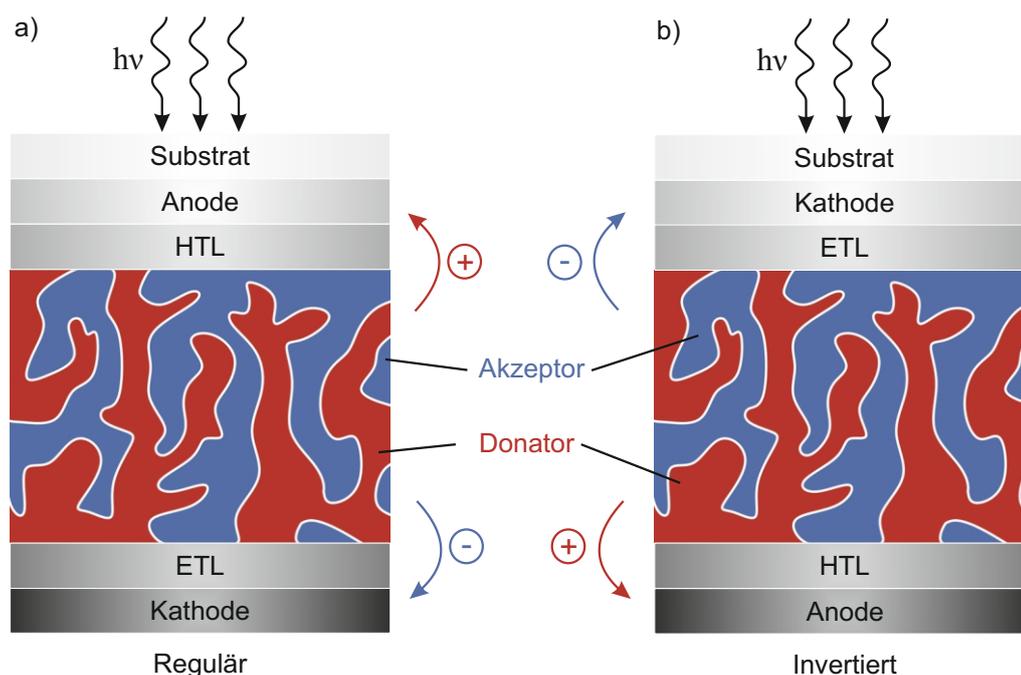


Abbildung 2.3: Schichtabfolge in einer organischen Solarzelle: a) Reguläre und b) invertierte Architektur (Darstellung nach<sup>27</sup>).

### 2.2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffverbindungen, deren halbleitende Eigenschaften sich mit dem Orbitalmodell erklären lassen. Elementarer Kohlenstoff besitzt 6 Elektronen und hat die Grundzustandskonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$  (siehe Abbildung 2.4a). Somit sind das  $1s$ -Orbital und das  $2s$ -Orbital voll besetzt. Die zwei weiteren Elektronen befinden sich in dem  $2p_x$ -, sowie dem  $2p_y$ -Orbital mit jeweils einem Elektron. Das  $2p_z$ -Orbital bleibt im Grundzustand unbesetzt. Durch diese Konfiguration ergeben sich für Kohlenstoff vier Valenzelektronen, deren Orbitale sogenannte Hybridorbitale ausbilden können, um mit anderen Atomen zu binden. Der Grund für die Ausbildung dieser speziellen Hybridorbitale ist, dass eine Linearkombination der Wellenfunktionen energetisch günstigere Lösungen der Schrödinger Gleichung ermöglicht. Mathematisch gesehen entsprechen die Lösungen der Wellenfunktionen einem Fundamentalsystem, weshalb eine Linearkombination der Lösungen auch eine gültige Lösung ist. Für die Leitfähigkeit der organischen Halbleiter spielt vor allem die  $sp^2$ -Hybridisierung eine Rolle. Von einer  $sp^2$ -Hybridisierung spricht man, wenn ein Elektron des  $2s$ -Orbitals des Kohlenstoffes in das freie  $2p_z$ -Orbital übergeht und dann durch Hybridisierung drei gleichwertige  $sp^2$ -Hybridorbitale entstehen. Diese liegen alle um  $120^\circ$  versetzt in einer Ebene. Das  $2p_z$ -Orbital verbleibt orthogonal zu dieser Ebene. Abbildung 2.4b zeigt eine Visualisierung des  $sp^2$ -Hybridorbitals. Das einfachste Molekül, in dem die Kohlenstoffatome in dieser Hybridisierung vorliegen, ist Ethen (siehe Abbildung 2.4c und d). Dessen Kohlenstoff

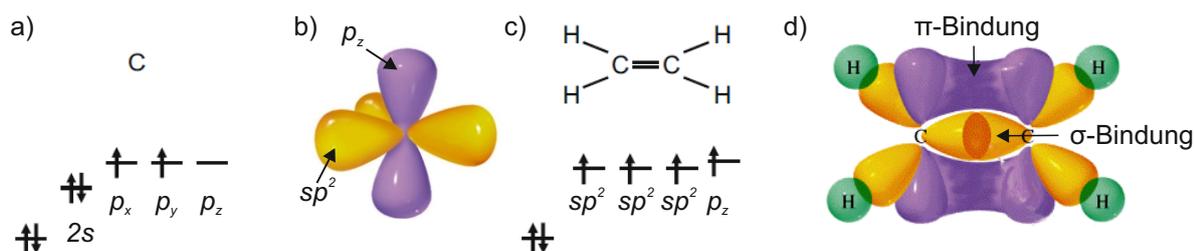


Abbildung 2.4: a) Strukturformel und Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff, b) Visualisierung des  $sp^2$ -Hybridorbitals, c) Strukturformel und Elektronenkonfiguration sowie d) Orbitalmodell von Ethen, welches aus  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff besteht. Die überlappenden  $sp^2$ -Orbitale der Kohlenstoffatome bilden eine  $\sigma$ -Bindung, und zusätzlich entsteht eine  $\pi$ -Bindung durch die parallel zueinander stehenden  $2p_z$ -Orbitale (Darstellung nach <sup>27,30</sup>).

bindet die beiden Wasserstoffatome jeweils mit einem der drei gleichwertigen  $sp^2$ -Orbitale und dem  $1s$ -Orbital des H-Atoms. Die beiden Kohlenstoffe des Ethens sind über eine Doppelbindung gebunden, welche sich über zwei unterschiedliche Bindungstypen charakterisieren lässt. Zum einen über die stabile und stärkere  $\sigma$ -Bindung, die durch die Überlappung jeweils eines  $sp^2$ -Orbitals entsteht, und zum anderen über die wesentlich schwächere  $\pi$ -Bindung, die von den zwei parallel zueinander stehenden  $2p_z$ -Orbitalen eingegangen wird<sup>28</sup> (siehe Abbildung 2.4d). Neben den dargestellten, durch additiver Überlagerung ( $\varphi_A + \varphi_B$ ) der Wellenfunktion der Elektronen entstehenden,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Molekülorbitale entstehen gleichzeitig durch die subtraktive Überlagerung ( $\varphi_A - \varphi_B$ ) auch antibindende, sogenannte  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Molekülorbitale. Diese besitzen jedoch höhere Energien, als die bindenden Orbitale und sind deshalb im Grundzustand nicht besetzt. Der energetisch höchste, noch besetzte Zustand im  $\pi$ -Orbital eines Moleküls (engl. *highest occupied molecular orbital*) wird als HOMO, der energetisch niedrigste, noch unbesetzte Zustand im  $\pi^*$ -Orbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) als LUMO bezeichnet<sup>29</sup>.

Befinden sich nun in einem Molekül mehrere  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome hintereinander und würden sich Doppelbindungen mit Einfachbindungen abwechseln, kann keine Aussage mehr getroffen werden, wo genau sich die  $\pi$ -Bindung ausbildet. Stattdessen kann man die Doppelbindungspositionen mit sogenannten mesomeren Grenzstrukturen beschreiben, deren Energiegehalt jedoch höher als der tatsächliche Energiegehalt der Verbindungen ist<sup>31</sup>. Es ist also davon auszugehen, dass die tatsächliche Bindungssituation eine Überlagerung aller Grenzstrukturen darstellt und somit sich die  $\pi$ -Bindung (HOMO und LUMO) ebenfalls über das ganze Molekül erstreckt. Die zusammenwirkenden Energieniveaus in einem organischen Halbleiter können dabei eher als Zustandsansammlungen beschrieben werden. Deshalb verwendet man anstelle des Energiebänderschemas die Beschreibung über Zustandsansammlungen, deren makroskopische Eigenschaften allerdings den Eigenschaften von Bändern ähneln. Die daraus resultierende Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über das ganze Molekül ermöglicht so die intra-

molekulare Leitfähigkeit organischer Verbindungen. Diese wird durch ein Springen thermisch angeregter Elektronen von Zustand zu Zustand hergestellt. Auf Grund der Lokalisierung der Wellenfunktionen auf der Molekülebene findet der intermolekulare Ladungstransport im organischen Halbleiter durch den sogenannten Hopping-Prozess statt, in dem sich die Ladungsträger von einem  $\pi$ -System zum nächsten bewegen. Die intramolekulare Beweglichkeit ist dabei um einiges höher, als die des intermolekularen Zustandwechsels. Ursache hierfür ist die größere zu überwindende Energiebarriere. Somit ist es möglich durch eine Erhöhung der Temperatur die Beweglichkeit der Ladungsträger zu erhöhen.

Allerdings hat der Funktionsmechanismus des Ladungstransports auch Auswirkungen auf die elektrischen Verluste in organischen Bauteilen und ist einer der Gründe, warum organische Halbleiterschichten im Vergleich zu anorganischen Halbleiterschichten sehr dünn sein müssen (ca. 20 - 200 nm), um einen effizienten Ladungstransport zu ermöglichen.

### 2.2.2 Ladungsträgergeneration und -extraktion

Werden nun organische Halbleitermaterialien als photoaktive Schicht in einer organischen Solarzelle verwendet und diese beleuchtet, so wird durch die Absorption von Licht in der photoaktiven Schicht ein ladungsneutrales Elektronen-Loch-Paar generiert (auch Exziton oder genauer Frenkel-Exziton genannt). Während bei anorganischen Halbleitern überwiegend Mott-Wannier-Exzitonen vorliegen und dort die thermische Energie bei Raumtemperatur ( $E_{\text{th}} = k_{\text{B}}T \approx 26 \text{ meV}$ ) ausreicht, um das Elektronen-Loch-Paar zu trennen, so benötigt man auf Grund der verhältnismäßig niedrigen Permittivität  $\epsilon_r$  organischer Materialien ( $\epsilon_r \approx 3 - 4$ ) und der damit verbundenen hohen Bindungsenergie von etwa  $E_{\text{B}} = 0,3 - 0,5 \text{ eV}$  ein anderes Konzept für die Dissoziation des Frenkel-Exzitons<sup>32</sup>. Um die Dissoziation der generierten Frenkel-Exzitonen zu ermöglichen, wird als photoaktive Schicht ein Donator-Akzeptor-Mischsystem (engl. *bulk-heterojunction*, BHJ) verwendet, bei welchem sich ein Akzeptor (A) und ein Donator (D) in einer Mischschicht befinden (Abbildung 2.5: roter Bereich = Donator, Blauer Bereich = Akzeptor). Damit eine Dissoziation in diesem Halbleitergemisch möglich ist, müssen die Elektronen im LUMO des Donators mindestens um die Bindungsenergie des Exzitons höher liegen, als das LUMO des Akzeptors. Analog gilt dies für den Übergang der Löcher in einen energetisch günstigeren Zustand. Ist dieser Unterschied in dem Mischsystem der zwei organischen Halbleiter gegeben, so können in der entstehenden Domänenstruktur, welche eine sehr große Grenzfläche bietet, Exzitonen dissoziieren.

In Abbildung 2.5 sind die photophysikalischen Prozesse, die mit der Absorption eines Photons in der Donator-Phase beginnen, schematisch dargestellt. Die Absorption und Exzitonentstehung im Akzeptor funktioniert analog. Die Entstehung freier Ladungsträger durch die Absorption eines Photons ist in (A) dargestellt und soll nun genauer betrachtet werden:

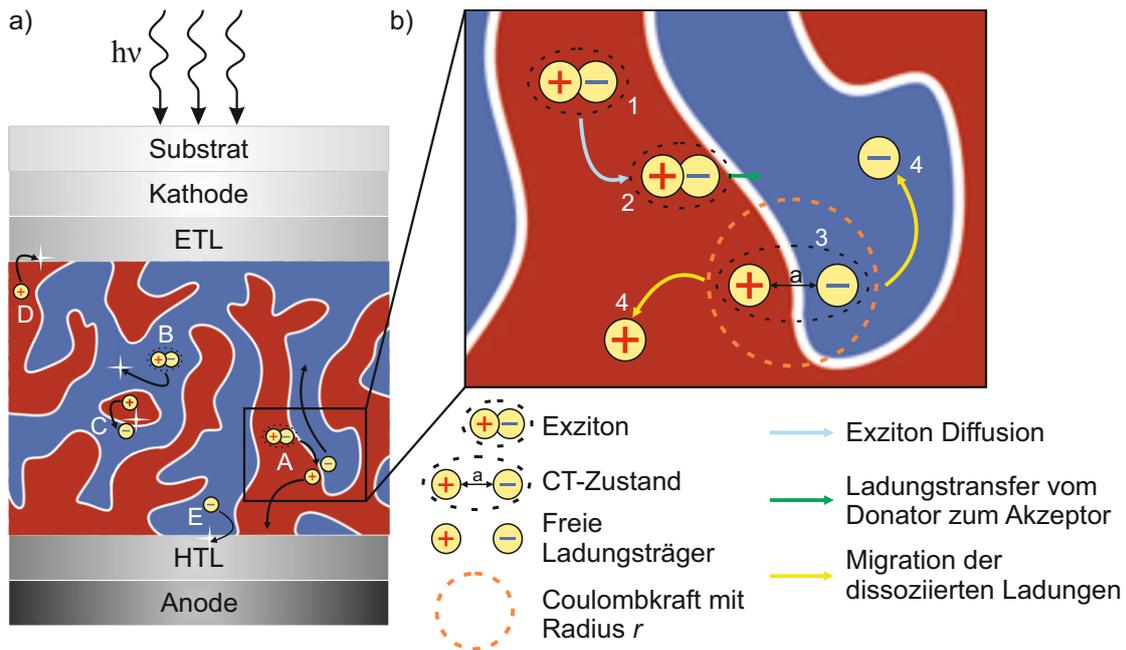


Abbildung 2.5: Generations- und Rekombinationsprozesse in der Bulk-Heterojunction einer organischen Solarzelle (Blauer Bereich = Akzeptor, roter Bereich = Donator): Der Ausschnitt (A) beschreibt die Dissoziation eines Exzitons: (1) Das durch eine Absorption eines Photons erzeugte Exziton diffundiert zur Grenzfläche und bildet dort ein CT-Zustand, indem es in (2) einen Ladungstransfer (engl. *charge transfer*) vom Donator zum Akzeptor, auf Grund deren Energiedifferenz, vollzieht. (3) Das Polaron, welches mit der Coulombkraft des Radius  $r$  gebunden ist, kann durch das einwirkende innere elektrische Feld getrennt werden und anschließend in (4) über den Akzeptor und den Donator zu der jeweiligen Elektrode transportiert werden. (B) Ein erzeugtes Exziton rekombiniert, da es innerhalb der Diffusionslänge auf keinen Grenzübergang stößt. (C) Rekombination eines freien Loches mit einem in einer Inseldomäne gefangenen Elektron. Elektron (D) und Loch (E) rekombinieren an der jeweiligen entgegengesetzten Elektrode (Darstellung nach<sup>27,33,34</sup>).

Wie zuvor beschrieben wird durch die Absorption eines Photons ein Exziton generiert, welches durch eine starke Bindungsenergie  $E_B$  gebunden ist. Innerhalb der Diffusionslänge des Exzitons (ca. 10 nm) muss es auf eine Donator-Akzeptor Grenzfläche treffen, um zu dissoziieren (1). Durch die energetische Differenz des Donators zum Akzeptor ist es möglich, dass das Exziton in (2) einen Elektronentransfer (engl. *charge transfer*, CT) an der Grenzfläche vom Donator zum Akzeptor vollzieht<sup>35</sup>. Auch wenn nun das Elektron-Loch-Paar auf verschiedenen Materialien lokalisiert ist, bleibt es weiterhin über die Coulombkraft in Abhängigkeit des Radius  $r$  gebunden und muss nicht direkt in freie Ladungen übergehen (3). Diesen nennt man auch Elektronentransfer-Zustand (engl. *charge transfer state*, CT-Zustand). Falls der CT-Zustand, ein Polaron, nicht rekombiniert, können mit Hilfe des inneren elektrischen Feldes, welches durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Elektroden erzeugt wird, freie Ladungsträger gebildet und zu den jeweiligen Elektroden abgeführt werden. Dies ist in (4) illustriert. In Abbil-

dung 2.5a) sind ebenfalls schematisch Rekombinationsmechanismen eingezeichnet. Da die Diffusionslänge der Exzitonen ein limitierender Faktor ist, kann bei zu großen Domänenstrukturen ein photogeneriertes Exziton rekombinieren, sofern es nicht innerhalb der Diffusionslänge auf eine Grenzschicht trifft (B). Dieser Verlustmechanismus ist nicht vom elektrischen Feld abhängig, da das Exziton ladungsneutral ist. Liegt nach der Exzitonentrennung ein CT-Zustand vor, so kann auch dieser Zustand einem Rekombinationsprozess unterliegen. Da die rekombinierenden Ladungsträger aus einem gemeinsamen Elektronen-Loch-Paar generiert wurden, nennt man diese Rekombination auch paarweise Rekombination (engl. *geminate pair recombination*). Diese Rekombination ist monomolekularer Natur, erfolgt direkt im leitenden Zustand und nimmt mit schwächerem inneren elektrischen Feld zu, da die Trennung des CT-Zustands zu freien Ladungsträgern bei einem großen E-Feld begünstigt ist. Die Rekombination von Ladungsträgern, welche einen unterschiedlichen Entstehungsort bzw. aus unterschiedlichen Photonen generiert wurden, nennt man nicht-paarweise Rekombination (engl. *non-geminate recombination*). Dieser zweistufige Prozess ist von bimolekularer Natur und tritt zum Beispiel dann auf, wenn ein freier Ladungsträger in einer Domänen-Insel zurückbleibt und mit einem anderen freien Ladungsträger an einer Grenzfläche rekombiniert (C). Die Rate dieses Rekombinationsprozesses steigt mit zunehmender Elektronen- und Löcher-Konzentration, welche wiederum beide proportional zur optischen Generationsrate sind<sup>27</sup>. Ein weiterer Rekombinationsmechanismus kann über Fallenzustände (engl. *traps*) hervorgerufen werden. Diese besitzen Energieniveaus innerhalb der Energielücke der Materialien und können so dafür sorgen, dass freie Elektronen und freie Löcher „eingefangen“ werden und miteinander rekombinieren. Außerdem spielen auch Ladungsträger eine Rolle, die zur entgegengesetzten Elektrode diffundieren. Dies ist in (D) und (E) für ein Elektron und ein Loch dargestellt. Weiterführende Betrachtungen der Rekombinationsmechanismen können der Literatur entnommen werden<sup>36–38</sup>.

Die in Abbildung 2.5 dargestellte Domänenstruktur ist schematisch vereinfacht. Dennoch ist auch hier zu erkennen, dass die innere Struktur einer organischen Solarzelle für die effiziente Ladungstrennung und für die Unterdrückung von Rekombination sowie für die Ladungsextraktion eine große Rolle spielt. Hierbei begünstigen größere Domänen die Transporteigenschaften von freien Ladungsträgern, können aber auch zu einer weniger effizienten Exzitonendiffusion zur Grenzfläche führen, da die Diffusionslänge der Exzitonen nur ca. 10 nm beträgt. Ist die Durchmischung der Bulk-Heterojunction hingegen besonders stark ausgeprägt, kann es wiederum sein, dass keine durchgängigen Perkolationspfade zur jeweiligen Elektrode existieren. Um Einfluss auf die Bildung der Morphologie und damit auf die Wirkungsweise und letztendlich auf den Wirkungsgrad einer organischen Solarzelle Einfluss zu nehmen, gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten:

- die Wahl des Hauptlösemittels des Donator-Akzeptor-Gemisches<sup>39</sup>,

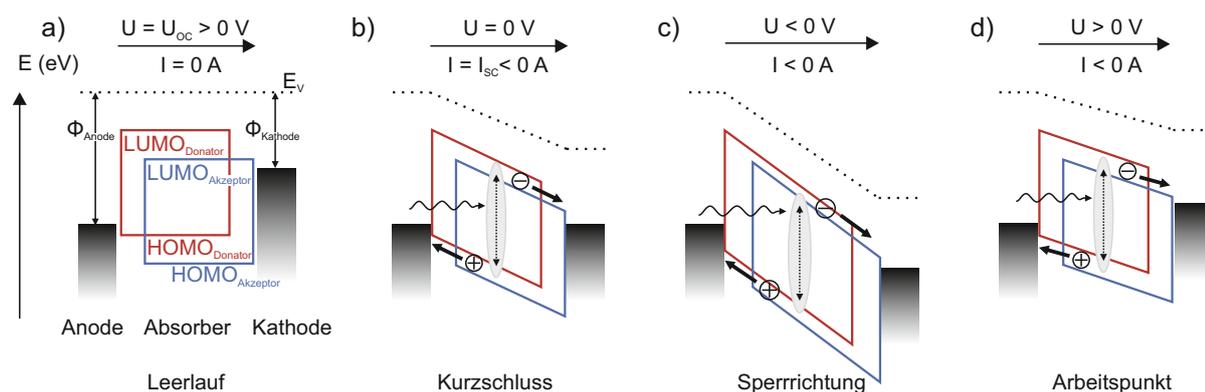


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer BHJ-Solarzelle anhand der Energie-diagramme bei verschiedenen Arbeitspunkten. a) Die Solarzelle befindet sich im Leerlauf beziehungsweise Flachbandfall. b) Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten sorgen beim Kontaktieren der Elektroden für die Ausbildung eines inneren elektrischen Feldes und so zur Verkipfung der Energiebänder. Dadurch ist ein Abführen der generierten freien Ladungsträger zu den Elektroden möglich. c) Das Anlegen einer negativen Spannung verbessert die Ladungstrennung durch das stärker ausgeprägte E-Feld. d) Ausprägung der Energieniveaus in einer organischen Solarzelle im Arbeitspunkt.

- die Zugabe von Prozessadditiven (eng. solvent additive) zur Donator-Akzeptor-Lösung<sup>39–41</sup>,
- die Variation des Mischverhältnisses zwischen dem Donator und Akzeptor in einer Bulk-Heterojunction,
- das nachträgliche Ausheizen (engl. thermal annealing) der aufgetragenen photoaktiven Schicht<sup>42,43</sup>,
- das kontrollierte Trocknen der Schicht unter Lösemittelatmosphäre (engl. solvent annealing)<sup>44</sup>,
- die Beschleunigung der Trocknung des Filmes durch das Aufbringen der Lösung auf ein erwärmtes Substrat, bzw. das Aufbringen von warmer Lösung<sup>43,45</sup>.

Um die erzeugten Ladungsträger aus der Bulk-Heterojunction abzuführen ist vor allem das innere elektrische Feld sowie der Betriebspunkt der Solarzelle ausschlaggebend. In Abbildung 2.6 sind die vereinfachten Banddiagramme von verschiedenen Arbeitspunkten einer organischen Solarzelle aufgezeigt. Hierbei wurde auf die zusätzliche Darstellung von Ladungstransportschichten im Banddiagramm verzichtet. Außerdem sei angemerkt, dass sich die Überlagerung der Zustandsansammlungen von Donator und Akzeptor über den ganzen Bereich des Absorbers der Bulk-Heterojunction erstreckt und nur aus Gründen der Darstellung eine Verschiebung herbeigerufen wurde. Des Weiteren wird der Strom durch das Bauteil nach dem Verbraucherzählpfeilsystem von Anode zur Kathode definiert.

In Abbildung 2.6a ist das Energiediagramm im Leerlauf dargestellt. Durch die Ausbildung flacher Energieniveaus (Flachbandfall) können keine Ladungsträger abgeführt werden ( $I = 0$  A). Das Vakuumniveau  $E_V$  verläuft in diesem Fall horizontal, also ohne Verkipfung. Außerdem sind die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden sowie die HOMOs- und LUMOs von Donator und Akzeptor der photoaktiven Schicht verzeichnet. Durch das Kontaktieren der Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten gleichen sich die Energieniveaus an, und es entsteht ein linearer Potentialabfall, welcher das innere elektrische Feld (engl. *built-in field*) hervorruft. Werden nun im Kurzschlussfall ( $U = 0$  V) nun durch den Photoeffekt freie Ladungsträger generiert, können diese über die Elektroden extrahiert werden und es entsteht ein negativer Strom (Abbildung 2.6b). Wird wie in Abbildung 2.6c gezeigt eine negative Spannung ( $U < 0$  V) an das Bauteil angelegt, so wird der Potentialabfall steiler und dadurch das innere Feld verstärkt. Die Solarzelle wird in Rückwärtsrichtung betrieben. Hierdurch kann eine verbesserte Ladungsträger-Extraktion erreicht werden, was zu einem höheren Strom bzw. geringeren Rekombinationsverlusten führen kann.

Wird die externe Spannung positiv, aber bleibt trotzdem unterhalb der Leerlaufspannung  $0 < U < U_{OC}$ , wird die Solarzelle in ihrem Arbeitsbereich betrieben (Abbildung 2.6d). Hier ist das innere elektrische Feld noch ausreichend groß um die Ladungsträger zu den entsprechenden Elektroden abzuführen. Übersteigt die Spannung die Leerlaufspannung, liegt das interne Feld in umgekehrter Richtung in dem Bauteil vor ( $U > U_{OC}$ ). Das führt dazu, dass die Ladungsträger nun in die entgegengesetzte Richtung wandern, Ladungsträger über die Elektroden injiziert werden können und somit ein Stromfluss größer Null entsteht. Für eine detaillierte Betrachtung des Verlaufes der Energieniveaus von organischen Halbleitern in der Nähe von Metall-Elektroden wird auf die Literatur verwiesen<sup>46,47</sup>.

### 2.2.3 Komponenten der Bulk-Heterojunction

Als funktionelle organische Halbleiter in der Bulk-Heterojunction einer organischen Solarzelle wird üblicherweise ein heterogenes Gemisch aus einem Polymer und kleinen Molekülen (engl. *small molecules*) verwendet. Das Polymer fungiert dabei typischerweise als Donator und die kleinen Moleküle als Akzeptor.

#### Konjugierte Polymere als Donator

Um möglichst effiziente organische Halbleiter für die Bulk-Heterojunction zu gestalten, sollten diese eine relativ geringe optische Energielücke  $E_g$  (1,2 - 1,8 eV) und eine starke optische Absorption im solaren Spektralbereich haben sowie ein ausgeprägtes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen. Durch das Aneinanderreihen einer Vielzahl von identischen Moleküleinheiten (Monomeren) entstehen sogenannte Polymere, bei welchen sich im Idealfall das  $\pi$ -Elektronensystem über

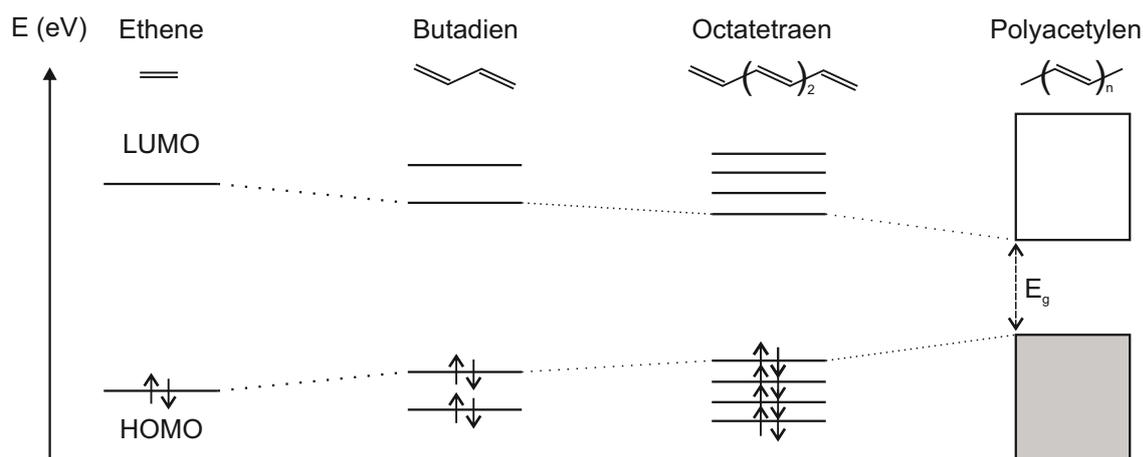


Abbildung 2.7: Änderung der HOMO- und LUMO-Energien vom Ethen Molekül bis hin zum konjugierten Polymer Polyacetylen. Mit steigender Polymerkettenlänge und damit größerem  $\pi$ -Elektronensystem, verringert sich die Energielücke ( $E_g$ ) zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO).  $n$  steht hier für die Anzahl der Monomereinheiten in der Polymerkette.

das gesamte Polymer ausbreitet. Dabei wird die Energielücke des Polymers, also der energetische Abstand von HOMO und LUMO, durch die charakteristische Energielücke der Moleküleinheiten bestimmt. Durch das Einbauen von Heteroatomen (Atome, die kein Kohlenstoff oder Wasserstoff sind) lässt sich die Energielücke variieren. Hierzu dienen z.B. Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff. So entstehen vielfältige Möglichkeiten, organische Halbleiter für den individuellen Gebrauch maßzuschneidern<sup>28</sup>. Allerdings wird die Energielücke gleichzeitig auch von der Moleküleinheit beschränkt. Die Energielücke sinkt nämlich mit steigender Kettenlänge des Polymers bis zu einem Minimum ab. Diese Kettenlänge wird als effektive Konjugationslänge bezeichnet und beschreibt die Sättigung der Rotverschiebung<sup>48,49</sup>. So spricht man von konjugierten Polymeren, wenn deren Energielücke durch Erhöhung der Kettenlänge des Polymeres nicht weiter absinkt. Die Verringerung der HOMO-LUMO Energielücke ist damit begründet, dass die Übergangsenergie zwischen dem  $\pi$ -Orbital und dem angeregten  $\pi^*$ -Orbital abnimmt, da durch das starke räumliche Verbreitern der Wellenfunktion der delokalisierten  $\pi$ -Elektronen zusätzliche Eigenenergien vorhanden sind. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

In der flüssigprozessierbaren organischen Photovoltaik werden eine Vielzahl dieser konjugierten Polymere verwendet. Das wohl bekannteste Polymer, das als eines der Urtypen lichtabsorbierender Polymere bezeichnet werden kann, ist:

- Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT).

Dieses Polymer hat über Jahre hinweg die Forschung geprägt und gilt als das meist erforschte in der organischen Photovoltaik<sup>50</sup>. Allerdings erlaubt P3HT auf Grund seiner großen Energielü-

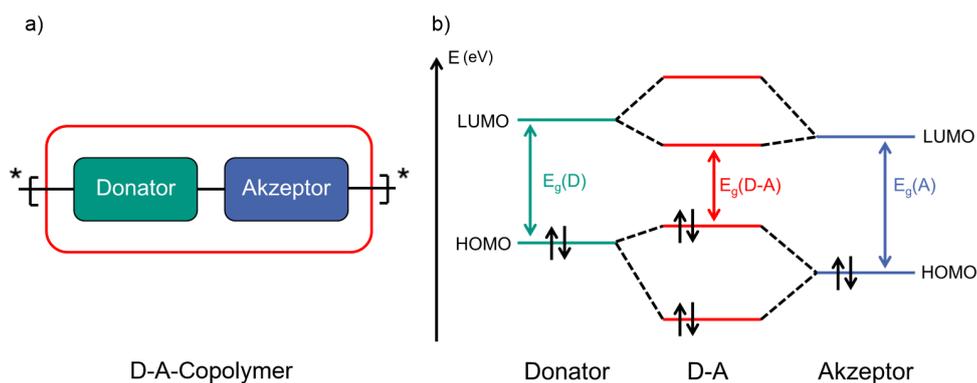


Abbildung 2.8: a) Schema eines D-A-Copolymers mit Donator- und Akzeptoreinheit, b) Molekülorbitalwechselwirkungen zwischen Elektronendonator (D) und Elektronenakzeptor (A) führen zu einer geringeren Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO des Polymers.

cke  $E_g = 1,9$  eV lediglich die Absorption von Licht bis zu einer Wellenlänge von 650 nm. Daher bleibt bei Verwendung dieses Halbleiters ein Großteil des Sonnenspektrums ungenutzt.

## Copolymere

Um die Energielücke weiter zu verringern und die Absorption von Licht längerer Wellenlänge zu ermöglichen, haben sich sogenannte Copolymere (oder auch Heteropolymere) hervorgetan. Durch die Kombination zweier unterschiedlicher Monomereinheiten in einem sogenannten Donator-Akzeptor-Copolymer (auch D-A-Copolymer genannt) kann die Energielücke weiter verringert werden (Abbildung 2.8a). Die Monomereinheit mit höher liegenden HOMO/LUMO-Energien wird als Donator bezeichnet, diejenige mit niedrigeren HOMO/LUMO-Energien als Akzeptor. Hierbei ist wichtig, dass die Bezeichnungen *Donator* und *Akzeptor* in diesem Kapitel für die kombinierten Monomereinheiten gelten und nicht mit den in der Bulk-Heterojunction verwendeten Halbleitern zu verwechseln sind. Die Kombination verschiedener Donator- und Akzeptor-Monomere ermöglicht zusätzliche Variationsmöglichkeiten bei der Gestaltung organischer Halbleiter. Das LUMO-Niveau des Akzeptors und das HOMO-Niveau des Donators bestimmen die Energielücke des entstehenden Donator-Akzeptor-Copolymers (zu sehen in Abbildung 2.8b). Maßgeblich ist hierfür der „push-pull“-Effekt der alternierenden Donator-Akzeptor-Einheiten, bei dem „elektronenziehende“ Gruppen das LUMO absenken und „elektronenschiebende“ Gruppen das HOMO anheben können<sup>49</sup>. Außerdem können solche Push-Pull-Strukturen auch die Ladungsträgerbeweglichkeit verbessern<sup>51,52</sup>.

In dieser Arbeit wurden eine Vielzahl verschiedener Donator-Akzeptor-Copolymere mit unterschiedlichen Donatoren und Akzeptoren verwendet (Abbildung 2.9):

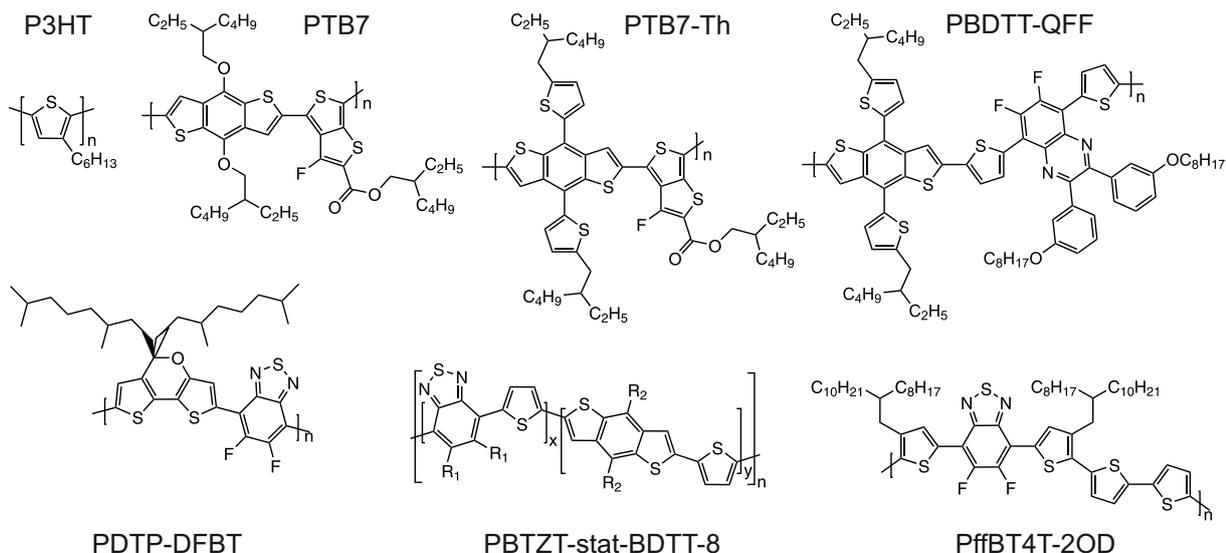


Abbildung 2.9: Strukturformel des verwendeten konjugierten Polymeres P3HT sowie die Strukturformeln der Donator-Akzeptor-Copolymere PTB7, PTB7-Th, PBDTT-QFF, PDTP-DFBT, PBTZT-stat-BDTP-8 und PffBT4T-2OD.

- Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-b]thiophenediyl)] (PTB7)
- (Poly([2,6-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b:3,3-b]dithiophene]3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl)) (PTB7-Th)
- Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophene-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-co-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)quinoxaline) (PBDTT-QFF)
- Ein Statistisches Copolymer der Firma Merck, das mit einer Monomereinheit aus einem Benzodithiophen- und Thiophenmolekül sowie der anderen Monomereinheit aus einem Benzothiadiazol- und einem Thiophenmolekül ausgestattet ist. Die Seitengruppen R1 und R2 sind nicht näher bekannt. (PBTZT-stat-BDTP-8)
- Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol)] (PDTP-DFBT)
- Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-(3,3''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (PffBT4T-2OD)

Durch ihre unterschiedlichen Donator- und Akzeptor-Bausteine weisen diese Polymere unterschiedliche optoelektronische und Prozessierungseigenschaften auf. Auf die spezifischen Eigenschaften der Polymere wird nochmals separat in den Ergebniskapiteln eingegangen (Kapitel 5 bis 9). Die für die Beschreibung von Polymeren wichtigen chemischen Eigenschaften, z.B.

die Molekulargewichte ( $M_n$  und  $M_w$ ) sowie der Polydispersitätsindex ( $D$ ), werden im Anhang A.1 genauer definiert.

### Fullerene als Akzeptor

In Bulk-Heterojunctions mit konjugierten Polymeren haben sich flüssig prozessierbare niedermolekulare Verbindungen, hier Fullerene, als Akzeptoren bewährt. Dabei spielen auf Grund der reproduzierbaren Synthese von niedermolekularen Verbindungen das Molekulargewicht und die Polydispersität keine Rolle. In dieser Arbeit kamen die folgenden Fullerenderivate zum Einsatz (siehe auch Abbildung 2.10):

- [6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -buttersäuremethylester (PC<sub>61</sub>BM)
- [6,6]-Phenyl- $C_{71}$ -buttersäuremethylester (PC<sub>71</sub>BM)

PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM weisen, auf Grund der unterschiedlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen in ihrem Käfig leicht unterschiedliche Formen auf. Die beiden Derivate eignen sich deshalb für die Verwendung in Solarzellen, da sie ein niedriges LUMO besitzen, das sich für die meisten Donator-Akzeptor-Copolymere eignet, die als Donator in einer BHJ verwendet werden. Dadurch können die durch Absorption von Licht erzeugten Exzitonen leicht dissoziieren. Des Weiteren sind beide Fullerene sehr gut löslich in aromatischen Lösemitteln, die für die Herstellung von organischen Solarzellen Verwendung finden<sup>53,54</sup>.

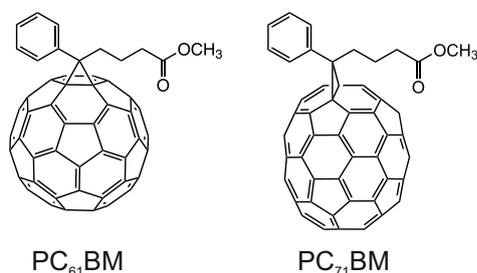


Abbildung 2.10: Strukturformeln der Fullerene PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM, die typischerweise in Bulk-Heterojunctions organischer Solarzellen eingesetzt werden.

### 2.2.4 Ternäre Bulk-Heterojunctions

Die binäre Bulk-Heterojunction (Verwendung eines Donators und eines Akzeptors in einem Mischsystem) ist die gebräuchlichste Struktur der photoaktiven Schicht organischer Solarzellen<sup>55</sup>. Da jedoch die diskreten Energieniveaus organischer Halbleiter (Abbildung 2.7) zu einer intrinsisch schmalen Absorption führen (siehe Kapitel 2.2.3), können dünne binäre photoaktive Schichten aus Donatoren und Akzeptoren nur einen Teil des Sonnenspektrums nutzen und begrenzen damit  $U_{OC}$  und  $j_{SC}$ . Dadurch ist eine weitere Effizienzverbesserung für

Einschicht-Solarzellen nur eingeschränkt möglich<sup>56</sup>. Um die Wirkungsgrade weiter zu steigern, wurde in den letzten Jahren vermehrt an Möglichkeiten geforscht, um mehrere Komponenten mit komplementären Absorptionsspektren (z.B. zwei komplementär absorbierende Donator-Akzeptor-Copolymere) in einem Bauteil zu vereinen. Hierbei haben sich vor allem Multischicht-Solarzellen (z.B. Tandem-Solarzellen, bei denen zwei Solarzellen übereinander gestapelt werden) und ternäre Bulk-Heterojunction-Solarzellen (z.B. eine Bulk-Heterojunction mit drei photoaktiven Materialien) hervorgerufen<sup>57</sup>. Im Vergleich zu Multischicht-Bauelementen, die aufwendige Herstellungsverfahren und Restriktionen unterliegen, behalten ternäre Bulk-Heterojunction-Solarzellen die Einfachheit von Solarzellen mit lediglich einer photoaktiven Schicht bei und ermöglichen so weiterhin eine einfache Herstellung über Druckprozesse. Dabei kann eine dritte Materialkomponente einer ternären Bulk-Heterojunction nicht nur eine Spektral verbreiterte Lichtabsorption durch ein komplementäres Absorptionsspektrum ermöglichen, sondern auch andere Eigenschaften der organischen Solarzelle beeinflussen. So kann eine dritte Komponente zu einer verbesserten Filmmorphologie beitragen, die zu einer erleichterten Exzitonendissoziation sowie zu einem verbesserten Ladungstransport führen kann. Als Ergebnis können die charakteristischen Parameter ( $U_{OC}$ ,  $j_{SC}$  und FF) gleichzeitig oder einzeln verbessert werden, was letztendlich in einer erhöhten Leistungsfähigkeit resultiert. In dieser Arbeit wird darüber hinaus diskutiert, welche Verbesserungen aus der Verwendung von ternären Bulk-Heterojunctions hinsichtlich der Herstellung von Solarzellen, der Farbe und der Farbwiedergabe der photoaktiven Schicht sowie der thermischen Stabilität organischer Solarzellen erzielt werden können.

Je nach Art der dritten Materialkomponente unterscheidet man drei Typen von ternären Bulk-Heterojunctions:

- Einen Donator und zwei Akzeptoren ( $D/A_1/A_2$ )
- Zwei Donatoren und einen Akzeptor ( $D_1/D_2/A$ )
- Einen Donator, einen Akzeptor und ein nicht flüchtiges Additiv ( $D/A/NA$ )

Dabei bestimmt die zusätzlich verwendete Komponente die Einordnung in die jeweilige Kategorie. Zudem kann die Zusammensetzung der Komponenten innerhalb der Bulk-Heterojunction zu unterschiedlich ausgeprägten Strukturen und Funktionsmechanismen führen. Die innere Struktur, oft zusammengefasst unter dem Begriff der Morphologie, kann wiederum darüber entscheiden ob eine ternäre Bulk-Heterojunction effizienter funktioniert, als eine binäre. Hierbei können zur Beeinflussung der Morphologie die gleichen Methoden angewandt werden, wie in Kapitel 2.2.2 für binäre Bulk-Heterojunctions bereits beschrieben. Die entstehenden inneren Strukturen werden im Folgenden für den Fall zweier Donatoren und eines Akzeptors ( $D_1/D_2/A$ ) diskutiert, gelten aber auch analog für die anderen Materialkombinationen:

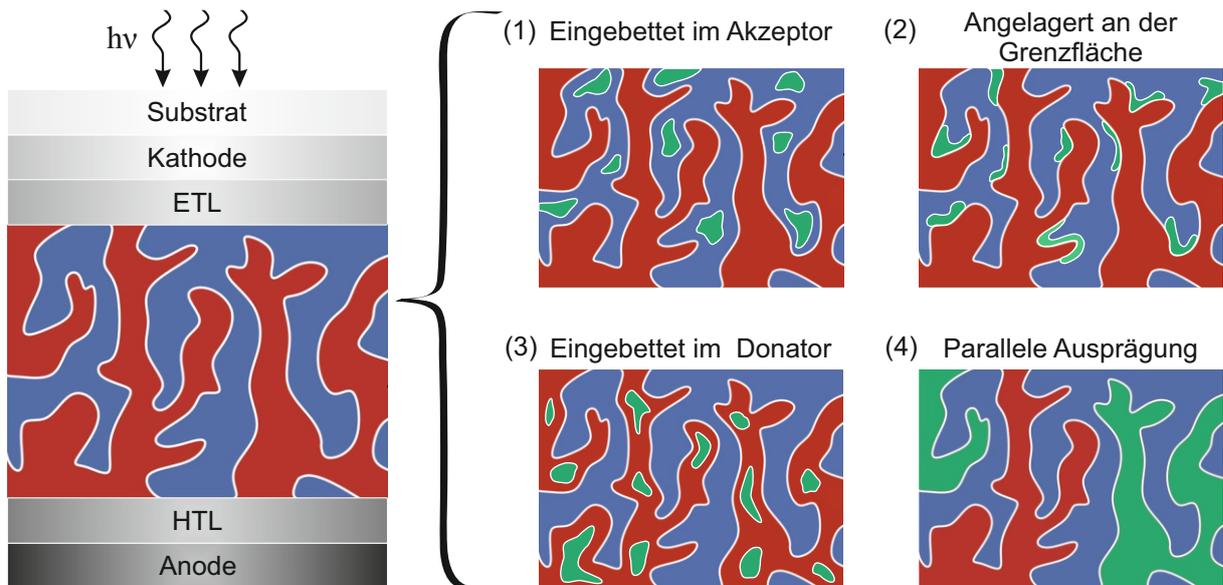


Abbildung 2.11: Die Morphologie einer ternären Bulk-Heterojunction kann sich auf unterschiedliche Art und Weise ausprägen (Blauer Bereich = Akzeptor, roter Bereich = erster Donator, grüner Bereich = zweiter Donator): (1) Der zweite Donator ist eingebettet im Akzeptor. (2) Der zweite Donator lagert sich an der Grenzfläche des ersten Donators an. (3) Der zweite Donator ist eingebettet im ersten Donator. (4) Die beide Donatoren bilden eine parallele Strukturen aus<sup>58</sup>.

1. Der zweite Donator  $D_2$  ist eingebettet im Akzeptor A.
2. Der zweite Donator  $D_2$  lagert sich an der Grenzschicht zwischen dem ersten Donator  $D_1$  und Akzeptor A an.
3. Der zweite Donator  $D_2$  befindet sich eingebettet im ersten Donator  $D_1$ .
4. Der zweite Donator  $D_2$  bildet parallel zum ersten Donator  $D_1$  eine Bulk-Heterojunction mit dem Akzeptor A aus.

Für den hier diskutierten Fall einer Bulk-Heterojunction mit zwei Donatoren ist die Materialkombination (1) (Abbildung 2.11) ungünstig, da der zweite Donator  $D_2$  eingebettet in dem Akzeptor A vorliegt, was meistens zu einer erhöhten Rekombination und einer geringeren Leistungsfähigkeit der Solarzelle führt. Lagert sich der zweite Donator  $D_2$  allerdings wie in Struktur (2) oder (3) an der Grenzfläche oder innerhalb des ersten Donators  $D_1$  an, spielen auf Grund der unterschiedlichen energetischen Eigenschaften der Komponenten zwei unterschiedliche Mechanismen eine Rolle, die die photovoltaischen Prozesse in ternären organischen Solarzellen bestimmen: der Ladungstransfer und der Energietransfer.

Ternäre Bulk-Heterojunctions, die durch einen Ladungstransfer zwischen der dritten Komponente und ihrem Pendant dominiert sind, werden auch Sensitizer-Systeme genannt. Dabei

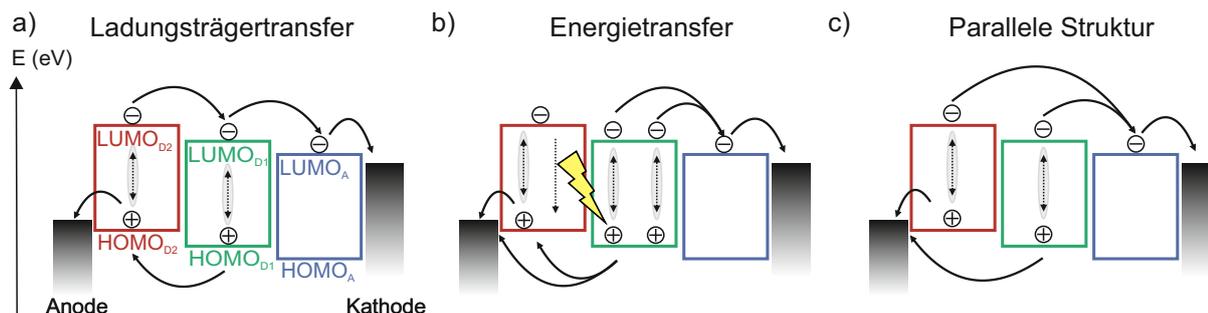


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der grundsätzlichen Funktionsmechanismen in ternären Bulk-Heterojunctions: a) Ladungstransfer, b) Energietransfer und c) Parallele Struktur. Die Pfeile illustrieren die möglichen Ladungstransfers und Transportwege.

lagert sich die dritte Komponente, der Sensitizer (hier Donator  $D_2$ ), an der Grenzfläche des Donators  $D_1$  an. Diese Struktur ist in Abbildung 2.11 (2) illustriert. Exzitonen, die auf dem Donator  $D_2$  entstehen, können an der Grenzfläche zwischen  $D_2$  und dem Akzeptor A getrennt werden. Ein Ladungstransfer findet dann statt, wenn die generierten freien Ladungsträger, auf Grund der günstigeren Energieniveaus von Donator  $D_1$ , von  $D_2$  auf  $D_1$  übergehen und zur Elektrode abtransportiert werden (Abbildung 2.12a). Somit können Photonen über einen größeren Wellenlängenbereich absorbiert und zu freien Ladungsträgern getrennt werden, wobei der Ladungstransport der Löcher des gesamten Bauteils weiterhin hauptsächlich auf Donator  $D_1$  vonstattengeht und damit dominiert.

In Energietransfer-dominierten ternären Bulk-Heterojunctions erzeugt die dritte Komponente nicht direkt freie Ladungen, sondern fungiert als Energietransfermedium. Bei Überlappung des Emissionsspektrums des Energiedonators und des Absorptionsspektrums des Energieakzeptors kann Energie über den Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) oder den Dexter-Energietransfer (DET) übertragen werden. Allerdings müssen der Energiedonator und der Energieakzeptor auf Grund der Begrenzung des Energieübertragungsradius ( $< 10$  nm für FRET,  $< 1$  nm für DET) in engem Kontakt miteinander stehen<sup>59–61</sup>. Diese Energietransfers können bei den Materialkombinationen (2) und (3) auftreten. Bei dem Energietransfer entstehen beim Rekombinieren von Exzitonen im Energiedonator (Donator  $D_2$ ) Photonen, die dann zu einer unmittelbaren Absorption im Energieakzeptor (Donator  $D_1$ ) führen. Dadurch wird es dem Energiedonator möglich, photogenerierte, angeregte Zustände auf den Energieakzeptor zu übertragen, dort zu dissoziieren und dadurch mehr freie Ladungsträger zu erzeugen, was zu einer höheren Stromdichte führt.

Sollte ein unabhängiges Ladungstransportnetzwerk zwischen zwei Donatoren oder Akzeptoren nach dem Hinzufügen der dritten Komponente entstehen (siehe Abbildung 2.11 (4) und 2.12c), kann die ternäre BHJ wie eine parallel verbundene Tandem-Solarzelle beschrieben werden<sup>62–64</sup>. Dadurch wird die  $U_{OC}$  der ternären Bulk-Heterojunction nicht ausschließlich durch

den Unterschied zwischen den Energieniveaus von Donator und Akzeptor bestimmt, sondern stellt sich z.B. zwischen den Werten der  $U_{OC}$  für  $D_1/A$  und  $D_2/A$  ein. Dieser Mechanismus kann auch durch das „Alloy-Modell“ erklärt werden, bei welchem die zwei Donatoren oder zwei Akzeptoren eine elektronische Legierung mit dem höchsten Energieniveau des HOMOs und dem niedrigsten Energieniveau LUMOs bilden.

Üblicherweise sind die entstehenden Funktionsmechanismen nicht unabhängig, sondern meistens miteinander verflochten, was die direkte Zuordnung oft schwierig gestaltet.

### 2.3 Degradationsprozesse in organischen Solarzellen

Verschiedene äußere Umweltbedingungen können einen Einfluss auf die Wirkungsweise organischer Solarzellen haben, und so zu einer Verschlechterung der Leistungsfähigkeit führen. Vor allem die Beleuchtungsintensität, die Temperatur, die mechanische Belastung und die Kontamination mit Sauerstoff oder Wasser können Degradationsmechanismen innerhalb der organischen Solarzelle auslösen<sup>65–67</sup>. Dabei müssen die externen Einflüsse nicht konstant oder separiert auftreten, sondern können während der Lebensdauer des Bauteils und je nach Betriebsumgebung variieren oder kombinierte Degradationsprozesse hervorrufen. Neben den Umwelteinflüssen können auch intrinsische Degradationsmechanismen innerhalb der organischen Solarzelle auftreten. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, umfasst die Absorberschicht ein interpenetrierendes, phasengetreuntes Netzwerk von Donatoren und Akzeptoren. Da diese intrinsische Phasentrennung der Bulk-Heterojunction oft metastabil ist, kann sich im Laufe der Zeit die lokale molekulare Zusammensetzung ändern. Meistens werden diese intrinsischen Degradationsmechanismen jedoch durch äußere Einflüsse, wie z.B. die Temperatur, ausgelöst, weshalb sie zusammen mit den extrinsischen Einflüssen diskutiert werden.

In den letzten Jahren wurden viele unterschiedliche Strategien entwickelt, um die Auswirkungen von Umwelteinflüssen auf die intrinsischen und extrinsischen Degradationsmechanismen zu verringern oder zu eliminieren<sup>66</sup>. Die meisten dieser Strategien umfassen das Design von stabilen Donatoren und Akzeptoren, speziellen Herstellungstechniken, neuen Absorberschichtkonzepten, Bauelementarchitekturen sowie neuartigen Ladungsträgertransportmaterialien und Elektroden oder die Verkapselung von den Bauelementen<sup>66</sup>. Diese Arbeit fokussiert sich vor allem auf die Unterdrückung der thermisch induzierten Degradationsmechanismen.

#### Thermisch induzierte Degradation

Organische Solarzellen sind während ihrer Lebensdauer unterschiedlichen Temperatureinflüssen ausgesetzt, angefangen beim Herstellungsprozess, bei dem die Solarzellen bei der Trocknung des Dünnschichtfilms teilweise hohen Temperaturen standhalten müssen. Außerdem ist es bei der Herstellung von Fenster- oder Fassadenelementen nötig, die organischen Solarzellen in eine

Verkapselungsfolie oder zwischen Verkapselungsglas zu laminieren, wobei Temperaturen von über 120°C für mehrere Stunden auftreten können<sup>15,68</sup>.

Die Betriebstemperatur von organischen Solarzellen befindet sich typischerweise zwischen 20 und 60°C, was weit unterhalb der Zersetzungstemperaturen der meisten organischen Halbleiter liegt. Wenn jedoch die Umgebungstemperatur die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Halbleiters (siehe Kapitel 5.1) bzw. der Bulk-Heterojunction übersteigt, wird das Donator-Akzeptor-Mischsystem einem physikalischen Degradationsmechanismus ausgesetzt<sup>69</sup>. Die Glasübergangstemperatur beschreibt hierbei den Phasenübergang von einem glasartigen Zustand, in dem der Halbleiter „eingefroren“ ist, hin zu einem eher „gummiartigen“ Zustand, bei dem eine weitreichende Bewegung der Moleküle möglich ist. Dieser physikalische Degradationsmechanismus kann z.B. zu Materialdiffusion an den Absorber-Ladungsträger-transporterschicht-Grenzfläche<sup>70</sup> bzw. den Elektroden-Grenzflächen führen<sup>71</sup>. Ferner ist eine makroskopische Separation des Donators und Akzeptors in der Bulk-Heterojunction möglich. Der Ursprung dieser Separation der Bulk-Heterojunction unter thermischer Belastung kann häufig in den üblicherweise verwendeten Fulleren-Akzeptoren PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM gefunden werden, die dazu neigen, bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur der Bulk-Heterojunction zu aggregieren<sup>72-75</sup>. Diese Fulleren-Aggregate (oft auch Fulleren-Kristalle genannt) können eine Größe von bis zu einigen Mikrometern erreichen, wodurch die Grenzfläche zwischen den Polymer-Donator- und den Fulleren-Akzeptordomänen reduziert und somit die Exzitonendissoziationsrate verringert wird (Abbildung 2.13). Als Folge kann eine erhöhte Rekombination der generierten Exzitonen und freien Ladungsträger auftreten, was in eine verminderten Leistung der Solarzelle mündet<sup>76,77</sup>. Wie Abbildung 2.14 beispielhaft illustriert, können diese Fulleren-Aggregate in Bulk-Heterojunctions sowohl mit (semi)-kristallinen<sup>78-80</sup>, als auch amorphen Polymeren auftreten<sup>72,81</sup>. Typischerweise treten diese Fulleren-Aggregate in hexagonaler Ordnung auf<sup>82,83</sup>, können innerhalb einer Polymermatrix aber eine eher scheiben- oder nadelartige Form aufweisen<sup>72,74,76</sup>. Dabei umgibt die Fulleren-Aggregate eine polymerreiche Verarmungszone (siehe Abbildung 2.14b). Außerdem neigen Fulleren-Aggregate, dazu aus der Oberfläche herauszuragen und können dabei eine Höhe von einigen hundert Nanometern erreichen, obwohl die Schichtdicke der photoaktiven Schicht gewöhnlich nur etwa 100 nm beträgt<sup>84</sup>.

Die Kristallisation der Fullerene kann durch die zwei treibenden thermodynamischen Prozesse Nukleation (Keimbildung) und Wachstum beschrieben werden. Die Nukleation initiiert die Kristallisation. Dabei wird zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden. Homogene Nukleation tritt in sehr reinen Materialien auf und beinhaltet keine Fremdstoffe, wohingegen für eine heterogene Nukleation eine weitere Substanz, z.B. eine Verunreinigung oder eine Oberfläche, benötigt wird. Damit ein Kristall zu wachsen beginnt, muss sich zuerst ein stabiler Kristallisationskeim bilden<sup>85</sup>. Sobald dieser eine kritische Größe erreicht, wachsen die Kerne entweder einbau- oder diffusionsbegrenzt weiter<sup>85</sup>. Sollte während

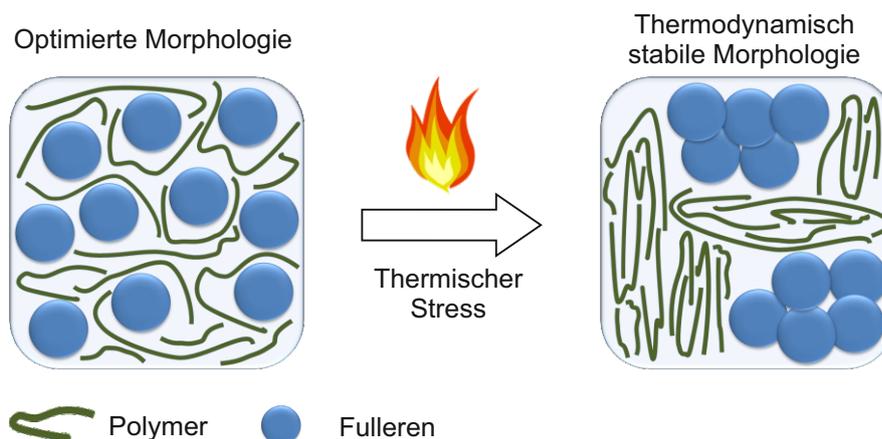


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der thermischen Alterung: Die ursprüngliche Morphologie kann sich bei thermischer Belastung hin zu einer thermodynamisch stabilen Morphologie ändern. Die dabei entstehenden Fulleren-Aggregate (auch Fulleren-Kristalle genannt) können die Exzitonendissoziation reduzieren und damit auch die Leistungsfähigkeit der Solarzelle.

des Wachstumsprozesses die Materialzusammensetzung um die Kristalle herum unverändert bleiben, so wird das Wachstum durch Reorganisation an der Kristallgrenzfläche bestimmt. Es ist somit einbaubegrenzt. Im Gegensatz dazu wird das diffusionsbegrenzte Wachstum durch die Diffusionsrate des kristallisierenden Materials bestimmt, da eine entstehende Verarmung um die Kristallwachstumsfront einen Konzentrationsgradienten in dem umschließenden Volumen hervorruft (siehe Abbildung 2.14b)<sup>85</sup>.

Bei Fullerenen wird von einer geringen heterogenen Nukleation und einem diffusionsbegrenzten Wachstum ausgegangen, wobei die Wachstumsrate exponentiell mit der Temperatur steigt. So wird durch eine niedrige Gesamtkeimbildungsrate das Wachstum von mikrometergroßen Fulleren-Aggregaten gefördert<sup>74</sup>.

Um die Entmischung von Polymeren und Fullerenen zu unterdrücken, und somit die Veränderung der entsprechenden Heteroübergänge unter thermischer Belastung zu verhindern, wurden bereits verschiedene Konzepte in der Literatur diskutiert. Zum einen ist es vorteilhaft wenn das verwendete Donator-Polymer eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur besitzt<sup>69</sup>. Zum anderen erwiesen sich Polymere mit einem höheren Molekulargewicht sowie steifen molekularen Einheiten innerhalb der Polymer-Hauptkette als thermisch stabiler<sup>69,86</sup>. Alternativ können auch Polymere mit thermisch abspaltbaren Seitenketten ausgestattet werden, um die Donator-Akzeptor-Konformation zu fixieren<sup>87</sup>. Weitere Anstrengungen wurden unternommen, um vernetzbare Seitenketten an den Donator<sup>88,89</sup> oder den Akzeptor<sup>90–94</sup> anzubringen und durch eine externe Stimulation eine chemische Reaktion und damit die Vernetzung der Komponenten zu starten. Damit kann die anfängliche molekulare Konformation fixiert werden.

Um die Kristallisation der Fullerene PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM zu reduzieren, kann ihr Grundgerüst

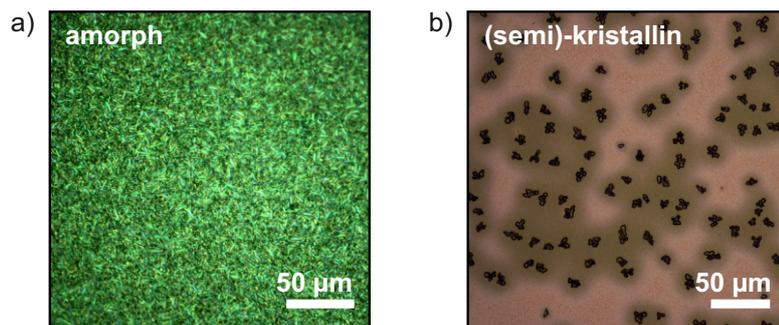


Abbildung 2.14: Mikroskopbilder von Fulleren-basierten Bulk-Heterojunctions nach einer thermischen Behandlung: a) Verwendung eines mit einem amorphen und b) mit eines eher kristallinen Polymers.

mit sperrigen Substituenten funktionalisiert werden<sup>95-97</sup>. Außerdem ist die Verwendung von Bis- oder Trisaddukt-Fullerenen eine weit verbreitete Strategie, um die sterische Hinderung von Fullerenen zu erhöhen und so die ursprüngliche Konformation zu bewahren<sup>87,98-102</sup>. Die aufkommende Klasse der nicht auf Fullerenen basierenden Akzeptoren für die organische Photovoltaik, die sogenannten *Non-Fullerene-Acceptors*, haben in ersten Experimenten gezeigt, dass sie herausragende thermische Stabilitätseigenschaften besitzen. Daher ist diese Materialklasse sehr vielversprechend für die Zukunft, wurde in dieser Arbeit aber nicht untersucht<sup>103-106</sup>.

Ein weiteres vielversprechendes Konzept, um die thermische Degradation von organischen Solarzellen, welche Fullerene als Akzeptoren einsetzen, zu reduzieren, ist die Verwendung ternärer Bulk-Heterojunctions mit einem weiteren Donator<sup>107</sup>, Akzeptor<sup>94,108-112</sup> oder nicht-verschwindenden Additiven, wie z.B. isolierende Polymere<sup>113</sup> oder Vernetzer<sup>70,114-118</sup>. Die vorliegende Arbeit wird sich ausgiebig mit den verschiedenen Möglichkeiten zur Stabilisierung lichtabsorbierender Schichten mittels ternärer Bulk-Heterojunctions auseinandersetzen und ein vertieftes Verständnis über deren Funktionsmechanismen erarbeiten.

## 2.4 Grundlagen der Farbmatrik

Eine große Stärke von organischen Solarzellen ist, dass sie durch die Wahl von semi-transparenten Materialien für die photoaktive Schicht sowie für die Elektroden einen Teil des eingestrahnten Sonnenlichts transmittieren können und somit für Anwendungen in Fensterfassaden, Automobilen oder Wearables attraktiv werden<sup>15,16,119</sup>. Deswegen spielen nicht nur die elektrischen, sondern auch die optischen Eigenschaften einer Solarzelle eine Rolle. Bei semi-transparenten Solarzellen ist es deshalb wichtig zu wissen, wie viel Licht transmittiert wird und welche Farbeigenschaften dieses Licht besitzt. Dazu muss das Transmissionspektrum der Solarzellen näher betrachtet werden.

Für kommerzielle Anwendungen sind vor allem der Farbort, die Farbwiedergabe sowie das für das menschliche Auge sichtbare Transmissionspektrum  $T_{\text{vis}}$  einer organischen Solarzelle ausschlaggebend.

### Sichtbare Transmission

Die für das menschliche Auge sichtbare Transmission berechnet sich aus dem Verhältnis des transmittierten Lichtstroms  $\phi_{\text{trans}}$  und des eingestrahnten Lichtstroms  $\phi_{\text{Sonne}}$ . Alternativ kann sie auch über das Transmissionspektrum einer organischen Solarzelle  $T_{\text{O}}(\lambda)$  beschrieben werden, das mit dem Sonnenspektrum  $S(\lambda)$  und der spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tageslicht  $V(\lambda)$  multipliziert wird<sup>120</sup>.

$$T_{\text{vis}} = \frac{\phi_{\text{trans}}}{\phi_{\text{Sonne}}} = \frac{\int T_{\text{O}}(\lambda)S(\lambda)V(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)V(\lambda)d\lambda} \quad (2.5)$$

### Farbort

Die mathematische Bestimmung einer Farbvalenz wird hier, anhand einer semi-transparenten Solarzelle gezeigt. Die Farbvalenz entspricht einem Punkt, dem Farbort, innerhalb eines dreidimensionalen Farbraums. Für die Beschreibung der Farbvalenz gibt es mehrere Farbräume. Da Farbe erst im Auge und Gehirn eines Lebewesens entsteht und daher sehr unterschiedlich wahrgenommen werden kann, und da sich elektromagnetische Strahlung nur in Intensität und Wellenlänge unterscheidet, kann ihr rein physikalisch keine Größe zugeordnet werden. Daher hat die Commission internationale de l'Éclairage (CIE) (internationale Beleuchtungskommission) einige Normen aufgestellt, die eine Beschreibung der Farbe ermöglichen.

In dieser Arbeit wird die CIE 1931 Normfarbtafel, auch bekannt als „Farbsohle“ oder „Farbzunge“, benutzt (Abbildung 2.16). Um die Farbkoordinaten der Farbvalenz einer semi-transparenten Solarzelle, die von der Sonne bestrahlt wird, bestimmen zu können, ist das Transmissionspektrum der Solarzelle  $T_{\text{O}}(\lambda)$  mit dem Sonnenspektrum  $S(\lambda)$  zu multiplizieren. Des Weiteren

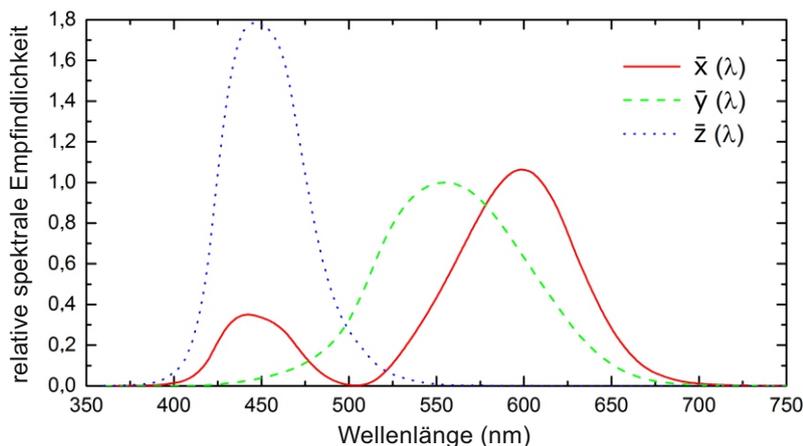


Abbildung 2.15: Die CIE-Normspektralwertfunktionen.  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  und  $\bar{z}(\lambda)$  spiegeln die Empfindlichkeit der Rezeptoren, welche für das photopische Sehen verantwortlich sind, wieder<sup>121</sup>.

werden die Normspektralfunktionen des Normbetrachters benötigt<sup>122</sup>. Diese sind durch die CIE genormt und werden mit  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  und  $\bar{z}(\lambda)$  bezeichnet (Abbildung 2.15)<sup>123</sup>. Durch diese Empfindlichkeitskurven lassen sich die Tristimuluswerte  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  bestimmen.

$$\begin{aligned} X &= \int T_O S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d(\lambda) \\ Y &= \int T_O S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda) \\ Z &= \int T_O S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d(\lambda) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Diese Koordinaten bestimmen jede Farbvalenz eindeutig, auch wenn sie durch unterschiedliche spektrale Zusammensetzungen zustande gekommen ist. Da eine Darstellung im dreidimensionalen Raum meistens umständlich ist, wird die Summe dieser Werte auf eins normiert. Dadurch lässt sich der Farbort nur durch die Werte  $x$  und  $y$  zweidimensional darstellen und der dritte Wert kann aus  $z = 1 - x - y$  bestimmt werden.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.7)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.8)$$

Mithilfe dieser zwei Werte lässt sich eine Farbvalenz auf der CIE 1931 Normfarbtafel darstellen. Auf dem Spektralwellenzug liegen die reinen Spektralfarben der jeweiligen Wellenlänge. Auf dem planckschen Kurvenzug innerhalb der Farbtafel befinden sich die Farborte aller

Schwarzkörperstrahler mit bestimmter Farbtemperatur. E beschreibt den „Unbuntpunkt“ und liegt bei  $x = y = 0,3$ .

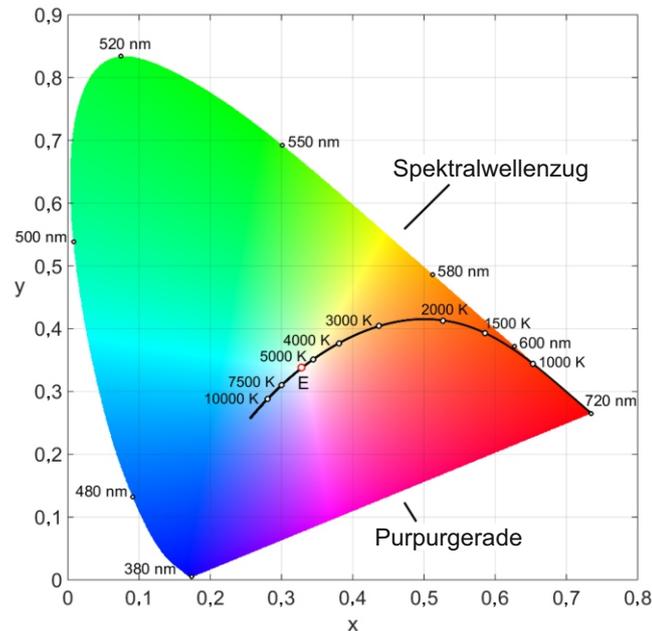


Abbildung 2.16: Die CIE 1931 Normwertfarbtafel mit  $x$  und  $y$  Koordinaten. Auf dem Spektralwellenzug liegen die reinen Spektralfarben der jeweiligen Wellenlänge. Auf dem planckschen Kurvenzug innerhalb der Farbtafel befinden sich die Farborte aller Schwarzkörperstrahler mit bestimmter Farbtemperatur. E beschreibt den Unbuntpunkt und liegt bei  $x = y = 0,3$ <sup>121</sup>.

## Farbtemperatur

Die Farbtemperatur (engl. *correlated color temperature*, CCT) ermöglicht eine Beschreibung des Farbeindrucks einer Lichtquelle. Dabei entspricht die Farbtemperatur der Lichtquelle genau der Temperatur des Schwarzkörpers, dessen Farbort den kleinsten Abstand zum Farbort der Lichtquelle im Farbraum besitzt. Jedoch wird dieser nicht, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, im CIE 1931 Farbraum  $(x,y)$  berechnet, sondern im CIE 1960 UCS Farbraum  $(u,v)$ . Dazu müssen die Koordinaten  $u$  und  $v$  wie folgt ermittelt werden:

$$u = \frac{4x}{-2x + 12y + 3} \quad (2.9)$$

$$v = \frac{6x}{-2x + 12y + 3} \quad (2.10)$$

### **Farbwiedergabe-Index**

Ein weiteres Gütemaß einer Lichtquelle und im Besonderen von semi-transparenten Solarzellen ist der Farbwiedergabe-Index (engl. *color rendering index*, CRI)<sup>124,125</sup>. Er beschreibt die Qualität der Wiedergabe von Farben, die mit einer Lichtquelle beleuchtet werden bzw. die Qualität der Farbe, die durch eine semi-transparente Solarzelle gesehen wird. Die Sonne und Glühlampen haben dabei einen CRI von annähernd 100, was einer perfekten Farbwiedergabe entspricht. Um den CRI einer Lichtquelle beschreiben zu können werden acht definierte Testfarben mit der zu untersuchenden Lichtquelle und einem Referenzspektrum beleuchtet. Die Farbwiedergaben der beiden Beleuchtungen werden dann miteinander verglichen. Der CRI darf laut CIE-Norm nur bestimmt werden, wenn der Abstand zwischen Farbort der Lichtquelle und Schwarzkörperkurve im CIE 1960 UCS Farbraum weniger als  $\Delta = 5,4 \times 10^{-3}$  beträgt<sup>126</sup>. Die genau Bestimmung des CRI wird im Anhang A.2 erläutert.

### 3 Probenherstellung

*In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Bauteilarchitekturen verwendet, die reguläre und die invertierte Architektur, welche einleitend mit den verwendeten Materialien in diesem Kapitel beschrieben werden. Des Weiteren können organische Solarzellen in ihrer Form frei gestaltet werden, weshalb die Festsetzung eines Labordesigns sinnvoll ist. Dies wird in diesem Kapitel genauso diskutiert, wie die unterschiedlichen Solarzellen-Designs für semi-transparente Solarzellen und Solarmodule. Zur Herstellung der Solarzellen sind verschiedene Abscheidungsprozesse aus der Flüssig- und Dampfphase nötig. Diese grundlegenden Prozessschritte werden abschließend beschrieben.*

#### 3.1 Solarzellen-Architekturen und -Layouts

Wie bereits in Kapitel 2.2 diskutiert, können organische Solarzellen in einer regulären, oder in einer invertierten Architektur aufgebaut werden. Damit das eintreffende Sonnenlicht in beiden Architekturen möglichst verlustfrei zur Absorberschicht gelangen kann, müssen die der Sonne zugewandte Elektrode sowie die Transportschicht transparent sein. Hierfür bietet sich als Elektrode in beiden Architekturen Indium-Zinnoxid (engl. *indium-tin-oxide*, ITO) an, das zur Gruppe der transparenten und leitfähigen Oxide (engl. *transparent conducting oxides*, TCO) gehört und eine hohe Transparenz aufweist. Die für ein transparentes Material sehr gute Leitfähigkeit (6.500 S/cm) sowie die Austrittsarbeit von 4,7 eV, machen ITO für die organische Elektronik so wertvoll<sup>24</sup>.

Solarzellen, die in der regulären Architektur aufgebaut werden, besitzen oberhalb der ITO Elektrode eine etwa 20 nm dicke Lochtransportschicht, welche die positiven Ladungsträger vom Absorber zur Elektrode führt. In dieser Arbeit wurde für diese lochleitende Schicht Poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Poly(styrensulfonat) (PEDOT:PSS) verwendet, das durch seine große Energielücke nahezu transparent wirkt. Die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS liegt bei etwa 5,2 eV. Aufgrund seiner sauren (pH-Wert: bei 20 °C zwischen 1,2 und 2,2<sup>127</sup>) und hygroskopischen Eigenschaften kann die Verwendung von PEDOT:PSS zur einer Verringerung der Stabilität der Solarzelle führen<sup>128</sup>. In dieser Arbeit wurde das Produkt VPAI 4083 der Firma Heraeus verwendet, das ein Mischverhältnis zwischen PEDOT und PSS von 1 : 6 besitzt.

Zur Herstellung der invertierten Solarzellen wird hingegen auf die ITO Oberfläche eine etwa 20 nm dicke Elektronentransportschicht aus Zinkoxid (ZnO) abgeschieden. ZnO ist ein intrinsisch

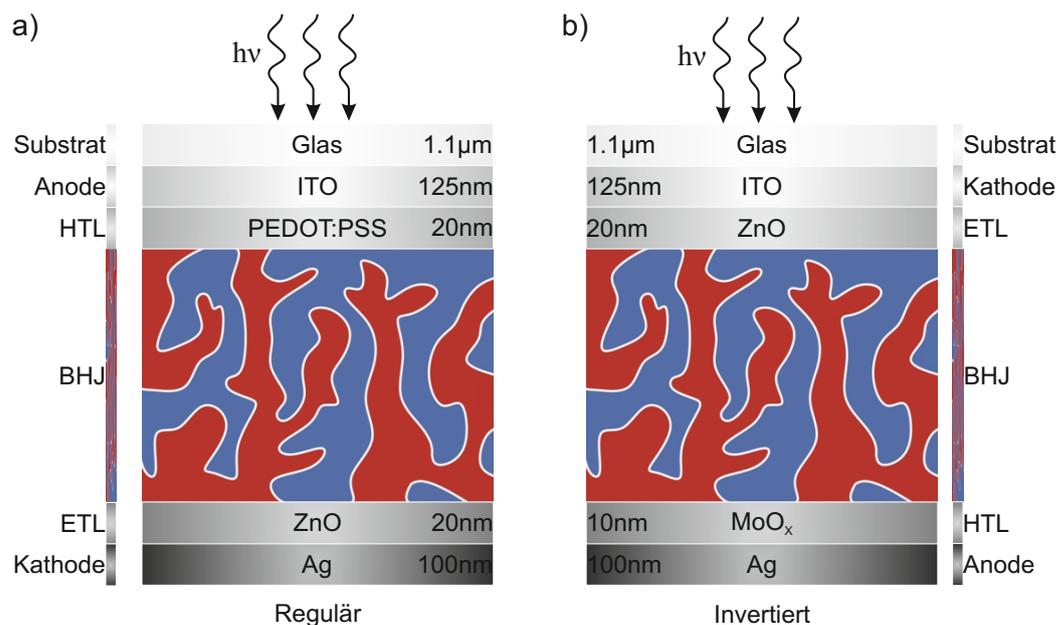


Abbildung 3.1: Schichtabfolge organischer Solarzellen mit a) regulärer und b) invertierter Architektur. (Darstellung nach<sup>27</sup>).

n-dotierter, direkter Halbleiter und gehört zur Gruppe der Metalloxide. Das Material besitzt eine Bandlücke von 3,4 eV und weist deswegen eine Transmission von ca. 90% auf<sup>129</sup>. Außerdem weist ZnO eine hohe Elektronen-Mobilität und eine niedrige Austrittsarbeit von 4,2 eV auf<sup>130</sup>. Für diese Arbeit wurde eine Dispersion von Zinkoxid-Nanopartikeln (ZnO-NP) in Isopropanol der Firma Avantama AG verwendet (2,5 Gew. %).

Auf die Transportschichten wird in beiden Architekturen die photoaktive Schicht abgeschieden, die meist eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 300 nm besitzt. Die Funktionsweise und die verwendeten Materialien wurden bereits im Kapitel 2 eingeführt. Die genauen Lösungszusammensetzungen sowie die Prozessparameter und Schichtdicken der einzelnen Materialkombinationen sind im Anhang B und C zu finden.

Um die negativen Ladungsträger aus der aktiven Schicht der regulären Solarzellenarchitektur zu extrahieren wird eine etwa 20 nm dicke Elektronentransportschicht aus ZnO verwendet. In der invertierten Solarzellenarchitektur kommt eine 10 nm dicke Schicht aus dem Metalloxid Molybdän(VI)oxid (MoO<sub>3</sub>) als Lochtransportschicht zum Einsatz. Die Austrittsarbeit des vakuumsublimierten MoO<sub>3</sub> wurde zu 5,9 eV bestimmt<sup>131</sup>. Durch seine große Bandlücke von ca. 3,0 eV besitzt es ebenfalls eine hohe Transparenz. In dieser Arbeit wurde MoO<sub>3</sub> mit einer Reinheit von 99,99 % der Firma Sigma Aldrich verwendet.

In beiden Solarzellarchitekturen wurde als opake Elektrode eine 100 nm dicke Schicht aus Silber (Ag) verwendet. Silber besitzt eine Austrittsarbeit von 4,26 eV und eignet sich auf Grund seiner hohen Leitfähigkeit ( $6,1 \times 10^7$  S/cm) hervorragend als Elektrode.

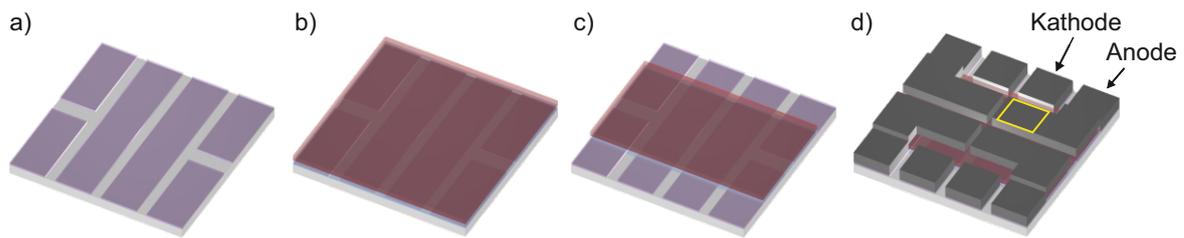


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer Solarzelle im Labormaßstab: a) Ein bereits mit ITO vorstrukturiertes Substrat der Größe  $A_{\text{Sub}} = 16 \times 16 \text{ mm}^2$ ; b) Aufbringen der funktionalen Schichten; c) Durch Kratzen wird die Anode freigelegt, um eine Kontaktierung des ITO zu ermöglichen; d) Aufdampfen der Elektroden. Die aktive Fläche  $A_{\text{aktiv}}$  einer Solarzelle ist mit einem gelben Rechteck gekennzeichnet<sup>132</sup>.

### Kleinflächige opake Solarzellen

Aus den beschriebenen Architekturen lassen sich unterschiedliche Solarzellen-Layouts realisieren, die für die jeweiligen Eigenschaften, Anwendungen und Materialien speziell geeignet sind. Das typischerweise im Labor verwendete opake Solarzellen-Layout sieht pro Substrat vier identische Einzelzellen jeweils mit einer aktiven Fläche  $A_{\text{aktiv}} = 10,5 \text{ mm}^2$  vor (Gesamtfläche des Substrats  $A_{\text{Sub}} = 16 \times 16 \text{ mm}^2$ ). Hierbei wird die aktive Fläche jeder Einzelsolarzelle durch die Schnittfläche der längeren transparenten (siehe Abbildung 3.2a) und der L-förmigen opaken Elektrode (siehe Abbildung 3.2d) definiert. Die aktive Fläche einer der vier Solarzellen ist in Abbildung 3.2d farblich gekennzeichnet. Auf Grund der vernachlässigbar kleinen lateralen Leitfähigkeiten der verwendeten flüssigprozessierten Schichten kann ein Beitrag von außerhalb der aktiven Fläche erzeugten Ladungsträger ausgeschlossen werden. Dieses Layout zeichnet sich durch den geringen benötigten Materialaufwand, eine homogene Beschichtung und die große Zahl an Solarzellen pro Experiment aus. Es eignet sich damit hervorragend, um die maximale Leistungsfähigkeit von Solarzellen abzuschätzen sowie ausreichend Statistik zu gewährleisten. Abbildung 3.2 zeigt das verwendete Labordesign sowie die bei der Herstellung durchlaufenen Prozessschritte, die nachfolgend erörtert werden (Kapitel 3.2).

### Semi-transparente Solarzellen

Neben den opaken Solarzellen können auf Basis organischer Halbleiter auch semi-transparente Solarzellen hergestellt werden. Allerdings muss dafür die opake Gegenelektrode durch eine weitere transparente Elektrode ersetzt werden. Hierfür eignen sich die flüssigprozessierbaren PEDOT:PSS-Derivate FHC Solar und HYE (Firma Heraeus). Beide weisen eine erhöhte laterale Leitfähigkeit als VPAI 4083 auf. Die Formulierung HYE besitzt auf Grund von dispergierten Silbernanodrähten in der PEDOT:PSS-Dispersion eine weitaus höhere elektrische Leitfähigkeit als das FHC Solar. Allerdings wird durch die Silbernanodrähte ein etwas diffusen Eindruck

erzeugt und etwa ca. 10% weniger Licht transmittiert. Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke, Flächenwiderstand und sichtbarer Transmission ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Transmission beider Elektroden exponentiell und der Flächenwiderstand mit  $1/d$  von dünnen zu dicken Schichten abnimmt. Folglich muss abgewägt werden wie dick die obere Elektrode appliziert wird, um zum einen eine hohe Transmission, zum anderen aber auch einen niedrigen Flächenwiderstand zu gewährleisten. Typischerweise wird hier eine Schichtdicke zwischen 150 - 250 nm gewählt<sup>133,134</sup>. Für eine ausführliche Betrachtung von transparenten Elektroden und deren Anwendung in semi-transparenten Solarzellen und Modulen wird auf die Literatur verwiesen<sup>16,133–136</sup>.

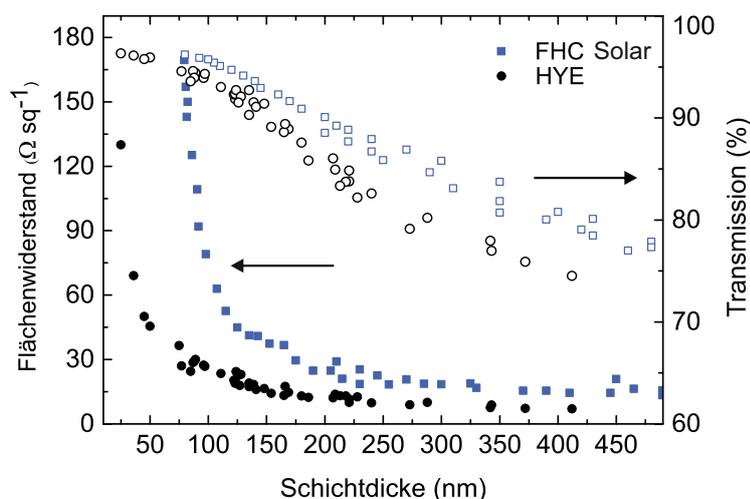


Abbildung 3.3: Gegenüberstellung der Transmissioneigenschaften und des Flächenwiderstandes von FHC Solar und HYE in Abhängigkeit der Schichtdicke<sup>137</sup>.

## Solarmodule

Aus der opaken und der semi-transparenten Architektur lassen sich neben Solarzellen im Labormaßstab auch großflächige Solarzellen herstellen. Allerdings steigen durch die größere aktive Fläche die durchschnittlichen Ströme in den Elektroden und damit auch die ohmschen Verluste an. Eine Möglichkeit, die resultierenden ohmschen Verluste zu reduzieren, bietet die monolithische Verschaltung einzelner Solarzellen von geringer Breite zu einem Solarmodul. Die organischen Schichten und die Elektroden müssen dafür so strukturiert werden, dass die Kathode und die Anode benachbarter Solarzellen kontaktiert werden können. Zur besseren Unterscheidung werden die Strukturierungsschritte als P1 (Strukturierung der Frontelektrode), P2 (funktionale Schichten) und P3 (Rückelektrode) bezeichnet. In der monolithischen Verschaltung rekombinieren die gegensätzlichen Ladungsträger der beiden beteiligten Solarzellen, während sich die Leerlaufspannungen der verschalteten Einzelsolarzellen addieren und sich die maximale Stromdichte in den Elektroden auf Grund der geringeren Fläche der einzelnen Solarzellen deutlich re-

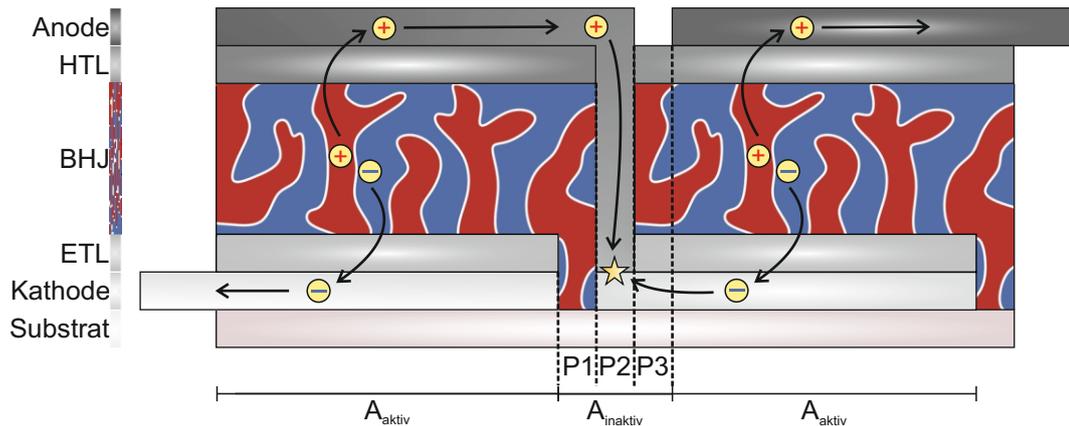


Abbildung 3.4: Monolithische Verschaltung zweier invertierter Solarzellen zu einem Solarmodul. Durch Strukturierung der Frontelektrode (P1), der funktionalen Schichten (P2) und der Rückelektrode (P3) entsteht die Verschaltung. In der monolithischen Verschaltung rekombinieren die entgegengesetzten Ladungsträger, wobei sich die Spannungen addieren. Durch diese Verschaltung werden die Stromdichte in den Elektroden und dadurch die ohmschen Verluste stark reduziert. Im Bereich der Strukturierung ( $A_{\text{inaktiv}}$ ) kann kein Strom erzeugt werden. Die Breite der monolithischen Verschaltung resultiert aus der Summe der drei notwendigen Strukturierungsschritte. Die Ablation kann mechanisch oder unter Zuhilfenahme eines Lasers erfolgen.

duziert. In dieser Arbeit wurden Solarmodule hergestellt, die aus 8 einzelnen Solarzellen einer Breite von 0,425 cm bestehen. Die aktive Fläche des Solarmoduls beträgt  $A_{\text{aktiv}} = 25 \text{ cm}^2$ , wobei die Gesamtfläche des Substrates  $A_{\text{Sub}} = 6,4 \times 6,4 \text{ cm}^2$  beträgt. Allerdings kann durch die Strukturierung verlorene Fläche  $A_{\text{inaktiv}}$  nicht zu dem durch das Solarmodul erzeugten Strom beitragen. Daher wird üblicherweise der Wirkungsgrad der Solarmodule mit Bezug auf die aktive Fläche des Moduls angegeben. Abbildung 3.4 zeigt schematisch die monolithische Verschaltung zweier benachbarter Solarzellen. Das hierfür verwendete Layout wird in den Dissertationen von M. Koppitz und K. Glaser näher diskutiert<sup>136,138</sup>.

### 3.2 Herstellung von Solarzellen im Labormaßstab

Der Herstellungsprozess der unterschiedlichen Bauteilarchitekturen und Layouts folgt den gleichen prozesstechnischen Grundlagen und ist auf Grund der sehr dünnen, meist luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, organischen Schichten gewissen Restriktionen unterworfen. Um bei der Prozessierung möglichst wenige Verunreinigungen oder schädigende Einflüsse zuzulassen, werden die Bauelemente in den Reinräumen des Lichttechnischen Institutes (LTI) und des Materialwissenschaftlichen Zentrum für Energiesysteme (MZE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) hergestellt. Diese genutzten Reinräume verfügen über Bereiche mit der Reinraumklassen ISO 6 bis ISO 8. Die meisten Prozessschritte werden jedoch in Handschuhboxen (engl. *glove-box*) unter einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Um beim Transport zwischen den ein-

zelenen Herstellungsschritten und Charakterisierungsplätzen die Solarzellen nicht der sauerstoff- und wasserhaltigen Normal-Atmosphäre auszusetzen, werden diese in gasdichten Boxen (Lock Lock, Firma HanaCobi) transportiert. Eine spezifische Auflistung der Herstellungsparameter ist dem Anhang C zu entnehmen.

#### 3.2.1 Substratvorbereitung

Um das TCO auf den Trägersubstraten (1,1 mm) zu strukturieren werden diese je nach Design und Bedarf entweder mit einer selbstklebenden strukturierten Folie beklebt oder mittels Photolithographie und einem anschließenden Ätzprozess in Salzsäure strukturiert. Durch das Ätzen löst sich das ITO von den ungeschützten Bereichen der Platte, und zurück bleibt die Struktur des Photolacks oder der Klebefolie im ITO mit einer Schichtdicke von ca. 125 nm. Das verwendete ITO besitzt einen Flächenwiderstand von ca.  $13 \Omega/\square$ . Nachdem die Photolackreste bzw. die Klebefolie und Kleberreste von der Glasplatte entfernt wurden, können die Probensubstrate mit Hilfe eines Glasschneiders auf die gewünschte Größe (z.B.  $16 \times 16 \text{ mm}^2$  (siehe Abbildung 3.2a)) aus den strukturierten ITO-beschichteten Platten geschnitten werden. Verunreinigungen, die sich nach dem das Schneiden und durch die Strukturierung noch an der Oberfläche befinden, wurden durch Reinigen der Substrate in einem Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol entfernt.

#### 3.2.2 Flüssigprozessierung

Um organische Solarzellen perspektivisch kostengünstig und schnell herstellen zu können, bietet sich das Abscheiden der organischen Halbleiter aus der Flüssigphase an. Gerade das Rolle-zu-Rolle-Verfahren bietet für die Zukunft großartige Möglichkeiten<sup>139</sup>. Hierfür werden die verwendeten Halbleiter gelöst und dann auf das Substrat aufgetragen. Bei mehrschichtigen Systemen ist es wichtig, darauf zu achten, dass nur Schichten übereinander abgeschieden werden, deren Lösungsmittel die darunterliegende Schicht nicht ablösen.

Alle Lösungen, die in dieser Arbeit zur Herstellung organischer Bauelemente verwendet wurden, sind im Anhang B aufgeführt.

#### Rotationsbeschichtung

Um organische Solarzellen im Labor mit einer hohen Schichthomogenität auf kleiner Fläche herzustellen, bietet sich das Rotationsbeschichtungsverfahren (engl. *spincoating*) an. Das Verfahren ist in Abbildung 3.5a illustriert. Hierbei kann die Schichtdicke  $d$  vor allem durch die Rotationsgeschwindigkeit ( $v_{SC}$ ) beeinflusst werden. Jedoch haben physikalische Eigenschaften des Systems (Konzentration und Viskosität der Lösung, Benetzung der Lösung auf dem Substrat

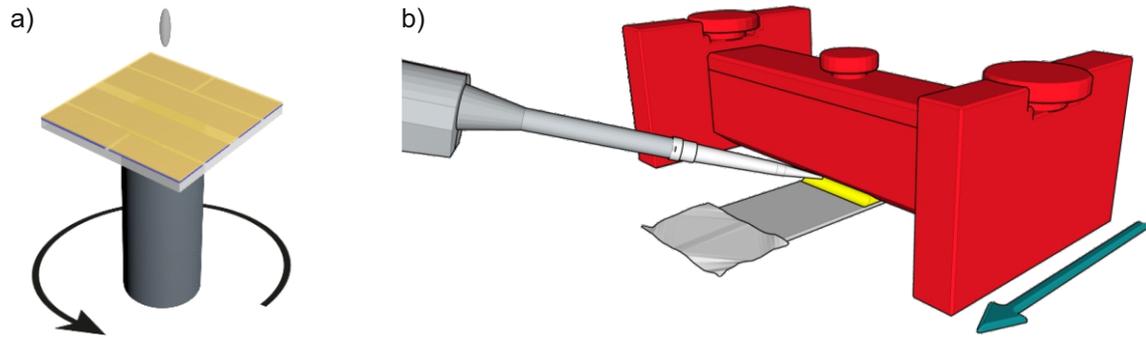


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Herstellungsverfahren: a) Spincoating eines Substrates im Labor. Die Lösung wird auf das Substrat aufgetragen und dann rotiert. b) Rakelverfahren und der verwendete Applikator. Die Flüssigkeit wird zwischen dem Applikator und dem Substrat pipettiert, und der Applikator dann horizontal über das Substrat hinweg bewegt<sup>140</sup>.

und das Gasvolumen des Spincoaters, zusammengefasst in den empirischen Parametern  $k$  und  $\alpha$ ) ebenfalls einen Einfluss auf die Schichtbildung und damit auf die Schichtdicke sowie die Schicht-Morphologie. Dieser Zusammenhang kann mit Gleichung 3.1 beschrieben werden<sup>141</sup>:

$$d = k \cdot v_{SC}^{\alpha} \quad (3.1)$$

In dieser Arbeit wurden Spincoater der Marke Süss MicroTec (Delta RC-5 und Delta RC-6) in Handschuhboxen unter Stickstoff-Atmosphäre verwendet. Allerdings ist dieses Verfahren auf Grund des hohen Materialbedarfs und des geringen Bauteildurchsatzes nicht für eine industrielle Produktion geeignet.

Die spezifischen Rotationsbeschichtungsparameter für die verwendeten Lösungen sind im Anhang C zusammengefasst.

## Rakelverfahren

Um Schichten auf größeren Oberflächen abzuscheiden eignet sich ein Verfahren, das sich als Vorstufe des Rolle-zu-Rolle-Verfahrens etabliert hat: das Rakelverfahren. Hierbei wird auf einer temperierbaren Fläche das zu beschichtende Substrat platziert. Die zu applizierende Lösung wird zwischen dem Substrat und einem Applikator, der über dem Substrat platziert wird, eingebracht und dieser anschließend mit einer definierten Geschwindigkeit über das Substrat bewegt. Dieser Aufbau ist beispielhaft in Abbildung 3.5b dargestellt. Der sich zwischen der Oberfläche des Substrats und der Klinge des Applikators ausbildenden Meniskus bestimmt dabei maßgeblich die Schichtdicke und Schichtbildung. Beeinflusst wird der Meniskus sowohl durch die Eigenschaften der Flüssigkeit (z.B. die Konzentration der Lösung und ihre Viskosität) als auch durch die Eigenschaften des Systems (z.B. Volumen der Flüssigkeit, Spaltabstand und Klängen-

form). Die Gleichung 3.2 erlaubt eine Abschätzung der resultierenden Schichtdicke des Films in Abhängigkeit der Applikatorgeschwindigkeit  $v_R$ . Dabei werden die Meniskus-beeinflussenden Parameter mit der explizit für jedes System empirisch zu bestimmenden Konstante  $c$  beschrieben<sup>142</sup>:

$$d = c \cdot v_R^{2/3} \quad (3.2)$$

Durch dieses Verfahren sind nicht nur großflächige Flächen beschichtbar, sondern es wird auch im Vergleich zum Spincoaten wesentlich weniger Material verbraucht, um die gleiche Fläche zu beschichten. In dieser Arbeit wurde ein Filmziehgerät der Firma Zehntner GmbH Testing Instruments (Typ ZAA 2300) genutzt. Als Applikatoren kamen ein Universal-Applikator (ZUA 2000 Universal-Applikator, Zehntner GmbH Testing Instruments) sowie ein runder Rakelstab (Durchmesser 10 mm) zum Einsatz, die je nach Art der zu applizierenden Lösung gewählt wurden. Das System wurde dahingehend modifiziert, dass eine exponentielle Beschleunigung des Applikators möglich ist, um so eine konstante Schichtdicke über große Substratlängen zu ermöglichen. Diese kann ansonsten durch Verringerung der Lösungsmenge beim Beschichten abnehmen<sup>143</sup>.

Die spezifischen Beschichtungsparameter des Rakelverfahrens sind dem Anhang C zu entnehmen.

#### 3.2.3 Vakuum-Sublimation

Einiger Ladungstransportschichten und die opake Elektrode wurden durch Vakuum-Sublimation abgeschieden. Um die Proben zu bedampfen, werden diese in einen Halter gelegt. Mit Hilfe einer Kratzmaske und einer Pinzette wird das ITO an den Kontaktflächen freigelegt (siehe Abbildung 3.2c). So wird eine Kontaktierung der Metallelektrode und des ITOs möglich. Danach wird eine Schattenmaske auf dem Halter befestigt, die den Bereich der Metallelektroden definiert (Abbildung 3.2d). Der Halter wird anschließend in die Vakuumkammer der verwendeten Hochvakuum-Aufdampfanlage vom Typ Lesker Spectros eingebaut und zum Rotieren gebracht. Durch Evakuieren der Vakuumkammer auf etwa  $10^{-7}$  mbar werden die Kontaminationswahrscheinlichkeit minimiert, der Siedepunkt der zu evaporierenden Materialien herabgesetzt und die mittlere freie Weglänge der Moleküle erhöht. Zusammen mit der Rotation und dem großen Abstand der Proben zu den Quellen (ca. 50 cm) wird eine homogene Sublimation der Materialien gewährleistet. Außerdem entstehen keinerlei Benetzungs- oder Delaminationsprobleme, wie bei der Flüssigprozessierung, da keine Lösemittel verwendet werden. Die Aufdampfprate kann über einen Schwingquarz kontrolliert werden, dessen Eigenfrequenz sich mit der Masse des aktuell aufgedampften Materials ändert.

### **3.2.4 Verkapselung der Solarzellen**

Um die Solarzellen vor Luftfeuchte sowie Sauerstoff aus der Umgebungsluft zu schützen und somit die Degradation zu verlangsamen, werden die Solarzellen bei Bedarf verkapselt. Dies geschieht in einer Handschuhbox unter Stickstoff-Atmosphäre. Hierfür wird ein speziell entwickelter Klebstoff auf Epoxidharz-Basis verwendet (KATIOBOND OB642, Firma DELO). Dieser weist gute Hafteigenschaften auf Glas- und Polymeroberflächen auf und besticht durch eine besonders geringe Wasseraufnahme. Der Kleber wird nach Auflegen des Verkapselungsglases mittels UV-Strahlung einer Quecksilber-Niederdrucklampen in der Glovebox für 5 min ausgehärtet. Die UV-Strahlung hat keine merkliche schädigende Wirkung auf die Solarzellen, da das Licht nahezu vollständig im Kleber absorbiert wird.



## 4 Messmethoden

*Um die hergestellten Dünnschichten und Solarzellen zu charakterisieren, wurden unterschiedliche Messmethoden angewandt. Diese werden in diesem Kapitel vorgestellt.*

### 4.1 Bildgebende Messmethoden

#### **Auflichtmikroskopie**

Zur ersten Analyse der Probenoberfläche wurde ein Lichtmikroskop der Firma Zeiss (Axioplan 2 Imaging) verwendet. Dieses Mikroskop erlaubt es, die Oberfläche mit einer bis zu 100-fachen Vergrößerung zu untersuchen, was einer Auflösung von ca. 1  $\mu\text{m}$  entspricht. Um Aufnahmen der Schichten zu machen, kann zusätzlich die am Objektiv angebrachte Kamera des Typs Axiocam ICC 3 vom gleichen Hersteller genutzt werden. Die aufgenommenen Daten können anschließend mit der systemeigenen Software weiter bearbeitet werden.

#### **Rasterkraftmikroskopie**

Um die Oberfläche der organischen Schichten im mikroskopischen Maßstab zu untersuchen wurde für diese Arbeit ein Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscopy*, AFM, Typ Dimension Icon, Firma Bruker) verwendet, das sich zur Reduktion von Vibrationen auf einer aktiven Schwingungsdämpfung (Typ Herzan TS-140) befindet. Zusätzlich ist der Aufbau in einer Glovbox untergebracht, wodurch eine Degradation der Solarzellen während der Untersuchung ausgeschlossen ist. Um ein Höhenprofil zu erstellen, also jedem definierten Punkt der lateralen Koordinate  $x$  und  $y$  eine Höhe  $z$  zuzuweisen, wird die Oberfläche mit einer Messspitze abgetastet, welche an einer Blattfeder befestigt ist (engl. *cantilever*). Die Messspitze besitzt typischerweise einen Radius im Bereich von 2 bis 40 nm und bestimmt damit maßgeblich die maximal mögliche Auflösung des AFMs. Der Cantilever wird bei Verwendung des Tapping-Modus, bei welchem die Messspitze die Probe gerade nicht oder nur sehr sanft berührt, mit einer Frequenz knapp unterhalb seiner Resonanzfrequenz (typischerweise 75 - 400 kHz) mechanisch angeregt. Ändert sich nun die Topographie der Probe, so schwingt der Cantilever weiter mit seiner Frequenz, allerdings ändert sich die Amplitude der Schwingung. Diese Auslenkung wird mittels einer Vier-Quadrantenphotodiode und einem Laser detektiert, der auf die Rückseite der Blattfeder ausgerichtet ist. Wirkt nun eine Kraft auf die Messspitze, so wird die Blattfeder ausgelenkt,

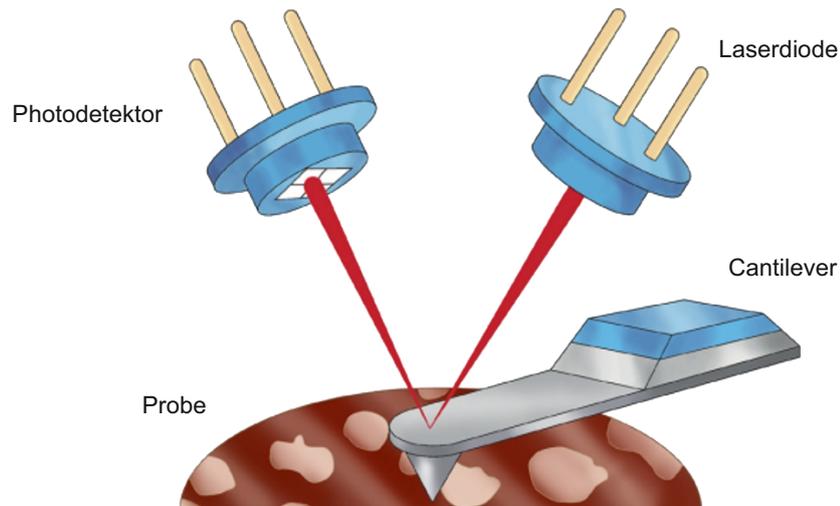


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops: Ein Laser wird über die Rückseite des Cantilevers auf eine Quadrantenphotodiode reflektiert. Diese detektiert die durch Wechselwirkung mit der Probe auftretende Verbiegungen des Cantilevers, sodass dadurch auf die Topographie der Probe geschlossen werden kann<sup>145</sup>.

der Laser abgelenkt und dieses durch die Photodiode detektiert. Durch die Daten der Photodiode kann über eine Regelschleife die Höhe des Cantilevers mit Hilfe eines Piezoaktors angepasst werden, sodass wieder das ursprüngliche Signal an der Photodiode anliegt. Ein Höhenprofil der Topographie kann nun durch die Höheninformation des Piezoaktors nachgebildet werden. Aus dem erstellten Höhenbild, welches durch die systemeigene Software von Verkippungen und Verbiegungen befreit werden kann, lassen sich nun weitere analytische Größen bestimmen. So kann die Durchschnittsrauigkeit  $R_{\text{rms}}$  nach dem root-mean-square-Verfahren berechnet werden. Für jeden Punkt auf der Oberfläche wird die Differenz zum arithmetischen Mittel von  $z$  ermittelt und anschließend quadratisch aufsummiert.  $R_{\text{rms}}$  entspricht dann der Quadratwurzel der resultierenden Summe, die davor durch die Gesamtzahl der Datenpunkte dividiert wurde.  $R_{\text{max}}$  bezeichnet typischerweise die maximale Rauigkeit der Probe.

Ferner kann eine Kontaktpotentialmessung mithilfe des AFM (engl. *kelvin probe force microscopy*, KPFM) durchgeführt werden um lokal aufgelöst die Kontaktpotentialdifferenz (CPD) zu bestimmen. Für eine genaue Beschreibung dieser Messmethode wird auf die Literatur verwiesen<sup>132,144</sup>.

## 4.2 Profilometer Messung

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein taktiles Profilometer (DektakXT, Firma Bruker AXS) verwendet. Für die Messung wird eine dünne Diamantnadel (Durchmesser: 12,5 µm) mit einer definierten Kraft über die Oberfläche des Prüflings bewegt. In der dazugehörigen systemeigenen Software kann der Anpressdruck, die Geschwindigkeit sowie die abzutastende Länge der Messnadel individuell festgelegt werden. Ein Höhenprofil wird erstellt, indem die vertikale Auslenkung der Nadel während der Bewegung über den Prüfling protokolliert wird und anschließend von der Messelektronik zu einem Höhenprofil zusammengesetzt wird. Um an einer Probe (z.B. Solarzelle) nun eine Schichtdicke zu messen, müssen die zu messende Schicht bzw. der Schichtstapel bis auf die darunterliegende Oberfläche freigekratzt werden. Hierfür eignen sich spitze Gegenstände, wie z.B. ein Skalpell, eine Pinzette oder Glasstücke. Die Messnadel muss nun senkrecht über die frei gelegte Stelle bewegt werden. Die Differenz zwischen der Probenoberfläche und der ITO Schicht ergibt die Schichtdicke.

## 4.3 Photoelektronenspektroskopie an Luft

Für die Bestimmung des Ionisationspotenzials mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. *photoelectron spectroscopy in air*, PESA) wurde das Messgerät „Surface Analyzer AC-2E“ der Firma RIKEN KEIKI Co. Ltd. verwendet. Hierbei kann das Ionisationspotential von organischen Materialien in erster Näherung gleich dem HOMO des Materials angenommen werden. Die Materialien werden bei ansteigender UV-Energie, die durch eine Bestrahlung mit einer Deuteriumlampe und einem Monochromator ermöglicht wird, untersucht. Der Energiebereich kann zwischen 3,4 eV - 6,2 eV (364 - 200 nm) variiert werden. Sobald die Bestrahlungsenergie das Ionisationspotential des Halbleitermoleküls erreicht bzw. übersteigt, treten Elektronen aus und ionisieren den Sauerstoff in der Luft. Die Sauerstoff-Ionen dienen als Träger des Elektrons zum Elektronendetektor, der oberhalb der Probe angebracht ist. Um nun das HOMO einer Probe zu bestimmen, wird eine sogenannte Baseline aufgenommen, die die Elektronen berücksichtigt, welche unterhalb des Ionisationspotentials des Halbleitermoleküls vom Detektor registriert werden. Das HOMO ergibt sich dann aus dem Schnittpunkt dieser Grundlinie mit einer linearen Regression der ansteigenden Messpunkte nach dem Austritt der Elektronen aus dem Prüfling.

#### 4.4 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz beschreibt die spontane Photonen-Emission (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) eines Materials (Dünnschicht oder Lösung). Zur Messung wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt (meistens mit Licht der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Materials), und dadurch werden angeregte Energiezustände erzeugt (Elektronen-Loch-Paare). Diese rekombinieren anschließend strahlend. Durch einen Filter gelangt nun das Licht eines Wellenlängenbereichs auf den Photodetektor. Der so gemessene Spannungsverlauf des Photodetektors kann intern direkt in eine Intensität umgerechnet werden. Zur Messung wurde das Gerät Cary Eclipse (Firma Agilent Technologies) verwendet.

#### 4.5 UV-Vis Spektroskopie

Zur Charakterisierung des spektralen Transmissionsverhaltens von Absorberschichten wurde das UV-Vis-NIR Photospektrometer von Agilent Technologies (Cary5000) verwendet. Dieses Gerät ermöglicht durch seine Vielzahl an verschiedenen Modulen und Messmethoden eine umfangreiche Analyse im Wellenlängenbereich von 175 bis 3300 nm. Hier sollen die Messmethoden beschrieben werden, die zur Transmissionsmessung von dünnen Filmen zum Einsatz kamen. Hierfür wird das Zwei-Strahl-Messprinzip verwendet, bei dem das in der Quelle erzeugte Licht über einen Monochromator in die zur Messung benötigte Wellenlänge zerlegt und von dort auf einen Strahlteiler geleitet wird. Dieser teilt das Licht in einen Referenz- und Messstrahl auf, wovon einer der zwei parallelen Lichtstrahlen auf eine Referenz (z.B. ein Glassubstrat) und der andere auf die Probe (z.B. ein Glassubstrat mit aktiver Schicht) gelenkt wird. Die Referenz dient dazu, den Messeinfluss durch das Substrat zu reduzieren. Als Maß für die Charakterisierung wird die Extinktion (oder auch optische Dichte, engl. *absorbance*) herangezogen. Dazu tragen alle Prozesse bei, die zur Schwächung der direkten Transmission beitragen. Die Extinktion eines Materials lässt sich wie folgt bestimmen:

$$\text{Extinktion} = -\log_{10} \frac{I_{\Phi}(d)}{I_{\Phi}(0)} \quad (4.1)$$

Die Formel beinhaltet hier das logarithmisch aufgetragene dekadische Absorptionsmaß des Intensitätsquotienten. Dieser berechnet sich aus den transmittierten Lichtstrahlen der Referenz  $I_{\Phi}(0)$  und der Probe  $I_{\Phi}(d)$ .

Da Verluste, die durch Reflexion und Streuung hervorgerufen werden, nicht betrachtet werden, kann der Absolutwert der Extinktion möglicherweise größer ausfallen, als die tatsächliche Absorption im Film. Deshalb wird für die Charakterisierung von Schichtstapeln, bei denen Reflexion und Brechungen an Grenzflächen sowie die Streuung nicht vernachlässigt

werden können, eine Ulbricht-Kugel (engl. *integrating sphere*) verwendet. Diese sorgt durch eine Spektraltonbeschichtung dafür, dass gestreutes oder reflektiertes Licht ebenfalls auf den Transmissionsdetektor gelenkt wird und dort zum Messsignal beiträgt. So kann durch Messung der totalen Transmission  $T_O = T_{O,direkt} + T_{O,diffus}$  sowie der Reflektion die Absorption nach  $A_O = 1 - T_O - R_O$  bestimmt werden. Für die sichtbare Transmission  $T_{vis}$  ist wie in Kapitel 2.4 beschrieben, lediglich der Bereich zwischen 350 - 750 nm von  $T_O$  zu beachten.

#### 4.6 Spektroskopische Ellipsometrie

Eine Methode zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der hergestellten Dünnschichten ist die spektroskopische Ellipsometrie. Das grundlegende Messprinzip beruht darauf, dass sich die Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  für p- und s-polarisiertes Licht unterscheiden, sofern das Licht bei einem Winkel von  $\theta \neq 0$  auftrifft. Abbildung 4.2 illustriert den Messaufbau. In diesem Kapitel wird nur das grundlegende prinzipielle Funktionsprinzip der Messmethode beschrieben. Für eine detaillierte Beschreibung sowie die Herleitung der Grundlagen wird auf die weiterführende Literatur verwiesen<sup>18,27,146,147</sup>.

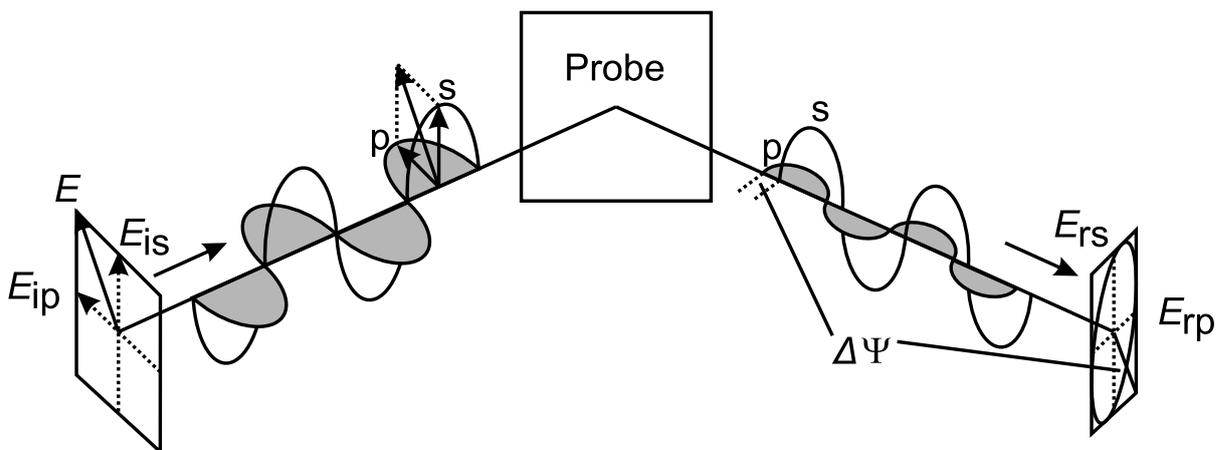


Abbildung 4.2: Messprinzip der spektroskopischen Ellipsometrie: Die Probe wird mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Durch die unterschiedlichen Feldreflexionskoeffizienten werden die Teilstrahlen unterschiedlich stark reflektiert. Gemessen werden die Werte  $\Psi$  und  $\Delta$ , die nach Formel 4.2 das Verhältnis von reflektiertem p- zu s-Anteil des Lichtes bestimmen<sup>146,147</sup>.

Wird die Probe mit linear polarisiertem Licht bestrahlt, werden nach Fresnel die p- und s-Anteile des Lichtes unterschiedlich stark reflektiert, woraus eine Änderung des Amplitudenverhältnisses und der Phasendifferenz des p- und s-polarisierten Licht resultiert (siehe Gleichungen 4.3). Das am Detektor auftreffende Licht ist dann im Allgemeinen elliptisch polarisiert, woher auch die Messmethode der Ellipsometrie ihren Namen hat. Anhand des Amplitudenverhältnisses

nisses  $\Psi$  und der Phasenverschiebung  $\Delta$  lässt sich der komplexe ellipsometrische Parameter  $\rho$  bestimmen. Dieser ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} \equiv \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (4.2)$$

Über die Fresnel-Gleichungen wird deutlich, dass  $r_p$  und  $r_s$  und damit auch  $\Psi$  und  $\Delta$  vom komplexen Brechungsindex  $N(\lambda)$  des betrachteten Materials abhängen.

$$r_p \equiv \frac{|\vec{E}_{rp}|}{|\vec{E}_{ip}|} = \frac{N_t \cos(\theta_i) - N_i \cos(\theta_t)}{N_t \cos(\theta_i) + N_i \cos(\theta_t)} \quad (4.3a)$$

$$t_p \equiv \frac{|\vec{E}_{tp}|}{|\vec{E}_{ip}|} = \frac{2N_i \cos(\theta_i)}{N_t \cos(\theta_i) + N_i \cos(\theta_t)} \quad (4.3b)$$

$$r_s \equiv \frac{|\vec{E}_{rs}|}{|\vec{E}_{is}|} = \frac{N_i \cos(\theta_i) - N_t \cos(\theta_t)}{N_i \cos(\theta_i) + N_t \cos(\theta_t)} \quad (4.3c)$$

$$t_s \equiv \frac{|\vec{E}_{ts}|}{|\vec{E}_{is}|} = \frac{2N_i \cos(\theta_i)}{N_i \cos(\theta_i) + N_t \cos(\theta_t)} \quad (4.3d)$$

Darin beschreiben  $N_i$  und  $N_t$  die komplexen Brechungsindizes der beiden betrachteten Medien.  $\theta_i$  und  $\theta_t$  stehen für die Winkel des einfallenden bzw. ausfallenden Wellenvektors. Will man den Einfluss der Probe auf die Reflexion des Lichtes betrachten, so kann man den komplexen Brechungsindex  $N(\lambda)$  durch den Brechungsindex  $n(\lambda)$  und den Extinktionskoeffizienten  $k(\lambda)$  beschreiben<sup>146,148</sup>:

$$N = n - ik \quad (4.4)$$

Will man dagegen untersuchen, wie das elektrische Feld der Welle die Anregungen im Material der Probe beeinflusst, so wählt man die Beschreibung über die dielektrische Funktion  $\epsilon$  für das Dielektrikum.

$$N = \frac{(\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}}{(\epsilon_0 \epsilon \mu_0)^{-1/2}} \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, dass für die magnetische Permeabilität  $\mu(\lambda) = 1$  ist, ergibt sich zwischen der komplexen dielektrischen Funktion  $\epsilon$  und  $N(\lambda)$  folgender Zusammenhang:

$$N = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_1 - i\epsilon_2} \quad (4.6)$$

Über Kramers-Kronig Relationen sind wiederum  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  mit  $n(\lambda)$  und  $k(\lambda)$  verknüpft. Die Kramers-Kronig Relationen besagen, dass der Realteil von  $\epsilon$  aus seinem Imaginärteil bis auf

eine Konstante berechnet werden kann. Hierbei bezeichnen  $\omega = 2\pi/T$  die Kreisfrequenz und  $P$  das sogenannte Cauchy-Hauptwertintegral<sup>149</sup>.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.7)$$

Somit können durch eine komplexe Auswertung der Messdaten des Ellipsometers entweder der Brechungsindex  $n(\lambda)$  und der Extinktionskoeffizient  $k(\lambda)$  oder die dielektrische Funktion  $\varepsilon$  bestimmt werden. Dadurch sind auch Rückschlüsse über die Bildung der Domänen innerhalb der Bulk-Heterojunction möglich (siehe Kapitel 6).

Für sämtliche Messungen stand ein winkelverstellbares Spektroskopisches Ellipsometer (engl. *variable angle spectroscopic ellipsometer*, VASE<sup>®</sup>, J. A. Woollam Co. Inc.) mit einer rotierbaren Verzögerungsplatte (AutoRetarder<sup>®</sup>) zur Verfügung<sup>148</sup>. Hierbei handelt es sich um ein Ellipsometer mit rotierendem Analysator (engl. *rotating analyzer ellipsometer*, RAE). Für Datenaquirierung und -auswertung wurde die zugehörige Software WVASE<sup>®</sup> genutzt.

Das Licht für die Messung wird von einer Xenon-Gasentladungslampe erzeugt, dessen Spektrum von 190 nm bis 3200 nm reicht. Darauf folgen ein Monochromator und ein Chopper, die den Strahl periodisch unterbrechen, so dass durch externe Lichtquellen hervorgerufene Strahlung herausgefiltert werden kann und somit die ellipsometrischen Messungen unabhängig von den Beleuchtungsbedingungen sind. Um eine hohe Sensitivität der Messung zu erreichen, wird das Licht nach dem Polarisator (Glan-Taylor-Prismas) noch einer Phasenverschiebung durch den AutoRetarder unterzogen, wodurch es letztendlich zirkular polarisiert auf die Probe trifft. Nach Reflexion an der Probe durchläuft das Licht einen rotierenden Analysator und trifft dann anschließend auf einen Photodetektor. Dieser generiert aus dem Verhältnis  $r_p/r_s$  ein Signal für  $\psi$  und  $\Delta$ .

#### 4.7 jU-Charakterisierung

Um die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (jU-Kennlinie) der organischen Solarzellen zu ermitteln, müssen diese unter künstlich erzeugtem Licht vermessen werden. Unter Standardtestbedingungen (ASTM G173-03) wird eine Solarzelle mit einem nachgebildeten Sonnenspektrum bestrahlt, welches eine Bestrahlungsstärke von 1000 W/m<sup>2</sup> besitzt. In dieser Arbeit wurden zwei Messsysteme genutzt, die diesen Standard hinreichend erfüllen. Nicht verkapselte Bauelemente wurden in einer Glovebox unter einem Xenon-Solarsimulator vermessen. Dieser bildet das Normspektrum durch eine Anpassung seines Xenon-Lampen-Spektrums mittels Filtern hinreichend genau nach, sodass eine gute Übereinstimmung der beiden Spektren herrscht. Hierfür wurde ein 300 W Solarsimulator (Oriel, Firma Newport) verwendet, welcher sowohl spektral über ein kalibriertes Spektrometer (Firma StellarNet Inc., Modell EPP2000), als auch über ei-

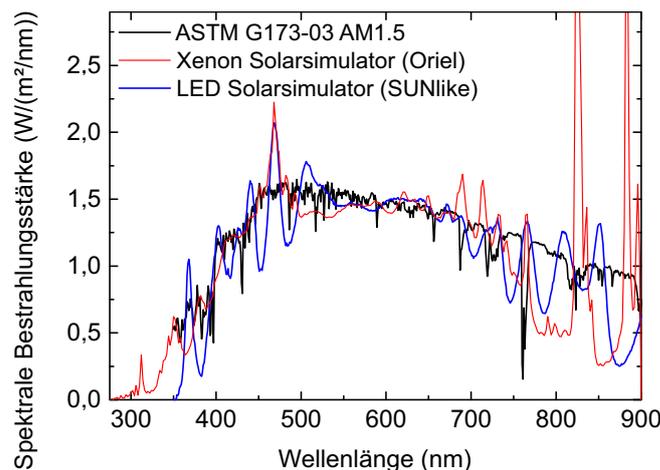


Abbildung 4.3: Das Sonnenspektrum nach Standard ASTM G173-03 und die Spektren der verwendeten Solarsimulatoren.

ne KG5 gefilterte Si-Referenzsolarzelle (91150-KG5, Newport) überwacht wurde. Über eine Vierpunkt-Messung werden die Hell- und Dunkelkennlinie aufgezeichnet. Eine SMU (engl. *source measurement unite*, Keithley 238) der Firma Keithley Instruments Inc. stellt die benötigte Spannung zur Verfügung und misst den Strom. Verkapselte Bauelemente wurden an Luft mittels eines 26-Kanal LED-Solarsimulators (SUNlike, FUTURELED) vermessen. Dieser ermöglicht die individuelle Regelung der LEDs, womit die spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke eingestellt werden kann. Somit kann neben dem ASTM G173-03 Normspektrum auch jedes beliebige Spektrum (z.B. das einer weißen LED, wie sie heutzutage in vielen Wohnräumen und Büros verwendet wird) nachgebildet werden. Zur Überwachung der spektralen Verteilung der 26-Kanäle wurde eine kalibrierte Photodiode (AUT.LED.PHDIODE, Metrohm Autolab) verwendet. Auch hier findet für die Messung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie eine SMU der Firma Keithley Instruments Inc. (Keithley 2420) Verwendung. Bei beiden Solarsimulatoren ermöglicht eine institutseigene Software die einfache und schnelle Auswertung und Weiterbearbeitung der Daten, indem sie die  $jU$ -Kennlinie, die Leerlaufspannung, den Kurzschlussstrom, die Kurzschlussstromdichte, den Füllfaktor und den Wirkungsgrad als Messdaten zur Verfügung stellt.

## 4.8 Externe Quanteneffizienz

Als Externe Quanteneffizienz (engl. *external quantum efficiency*, EQE) bezeichnet man das Verhältnis der extrahierten freien Ladungsträger  $N_e(\lambda)$  zu der Anzahl der eintreffenden Photonen  $N_{Ph}(\lambda)$ , einer definierten Wellenlänge  $\lambda$ .

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_{Ph}(\lambda)} \quad (4.8)$$

Eine andere Beschreibung der EQE ist:

$$EQE(\lambda) = SR(\lambda) \cdot \frac{hc}{e\lambda} \quad (4.9)$$

Über die darin enthaltene spektrale Empfindlichkeit  $SR(\lambda)$ , die ein Maß für die Kurzschlussstromdichte  $j(\lambda)$  bei gegebener Strahlungsdichte  $I_{\Phi}(\lambda)$  ist, lässt sich durch Integration über das gesamte Spektrum die Kurzschlussstromdichte ermitteln:

$$j_{SC} = \int_0^{\infty} SR(\lambda) I_{\Phi}(\lambda) d\lambda \quad (4.10)$$

In dieser Arbeit wurde ein Messplatz genutzt, welcher das Licht, das durch eine 450 W Xenon-Kurzbogenlampe (XBO 450W OFR, Osram Licht AG) erzeugt wird, in einem Gittermonochromator (Omni- $\lambda$  300, LOT-QuantumDesign GmbH) in einzelne Wellenlängen zerlegt. Der dadurch entstehende monochromatische Strahl wird geteilt und trifft auf die Probe und auf eine Monitordiode (K1713-09, Hamamatsu Photonics K.K.), die die Leistungsdichte bestimmt. Da durch die spektrale Aufteilung des einfallenden Lichts die Intensität gegenüber einer Messung am Solarsimulator reduziert ist, wird ein optischer Zerhacker (engl. *chopper*, hier: C-995, Terahertz Technologies Incorporated) gemeinsam mit einem Trägerfrequenzverstärker (engl. *lock-in amplifier*, hier: eLockIn 23, Anfatec Instruments AG) verwendet, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung zu verbessern und es unabhängig von konstanter Zusatzbeleuchtung zu machen. Um das System zu kalibrieren stehen je nach benötigtem Spektralbereich zwei verschiedene Kalibrationsproben (Silizium- oder Germaniumdiode) zur Verfügung. Da von den Kalibrationsproben das EQE-Spektrum bekannt ist, kann durch die Referenz der Kalibrationsmessung der gemessene Strom in eine externe Quanteneffizienz umgerechnet werden.

## 4.9 Kontaktwinkelmessung

Die Abscheidung von Dünnschichten aus der Flüssigphase wird maßgeblich von der Oberflächenbenetzung der Flüssigkeit auf dem jeweiligen Untergrund beeinflusst. Allgemein gilt, dass unpolare Flüssigkeiten polare Oberflächen schlecht benetzen, und umgekehrt. Als Maß für die

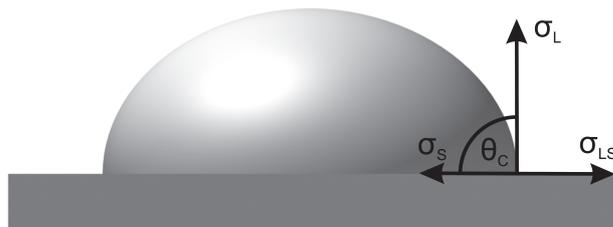


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Definition des Kontaktwinkels am Dreiphasenpunkt<sup>33</sup>.

Benetzungsqualität wird der Kontaktwinkel, der Winkel zwischen einer Tangente des Tropfenrandes, die sich im Dreiphasenpunkt mit der Oberflächenkante des Substrats schneidet und der Substratoberfläche, definiert (Abbildung 4.4). Ein kleiner Kontaktwinkel beschreibt eine hohe energetische Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Oberfläche, die zu einer guten Benetzung führt. Der Zusammenhang von Kontaktwinkel und Oberflächenenergie  $\gamma_S$  wird durch die Young'sche Gleichung (Gleichung 4.11) beschrieben<sup>150</sup>. Hierbei stehen  $\gamma_L$  für die bekannte Oberflächenspannung der Testflüssigkeit und  $\gamma_{LS}$  für die unbekannte Grenzflächenenergie.

$$\cos(\theta_C) = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L} \quad (4.11)$$

Um die Oberflächenenergie exakt zu bestimmen, ist es nötig, die zweite unbekannte  $\gamma_{LS}$  zu eliminieren. Dies lässt sich mit dem Ansatz von Owens, Wendt, Rabel und Kälble erreichen<sup>151</sup>. Dieser nutzt aus, dass sich freie Oberflächenenergie in einen polaren und einen dispersiven Anteil aufspalten lässt<sup>152</sup>. Dabei beschreibt der polare Teil die Wechselwirkungen von ständigen und induzierten Dipolen, der dispersive Teil hingegen die unpolaren Wechselwirkungen<sup>153</sup>.

$$\gamma_L = \gamma_L^P + \gamma_L^D \quad (4.12)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D \quad (4.13)$$

Mit der Annahme, dass nur die polaren bzw. dispersiven Anteile miteinander wechselwirken, kann  $\gamma_{LS}$  mit Hilfe des geometrischen Mittels berechnet werden und es entsteht die Good-Gleichung:

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot (\sqrt{\gamma_L^D \cdot \gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_L^P \cdot \gamma_S^P}) \quad (4.14)$$

Durch Einsetzen der Good-Gleichung (Gleichung 4.14) in die Young'sche Gleichung (Gleichung 4.11) erhält man eine Geradengleichung der Form  $y = ax + b$ , aus der sich der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergie eines Festkörpers aus dem Achsenschnittpunkt und der Steigung der Trendgerade bestimmen lassen<sup>154</sup>.

$$\underbrace{\frac{\cos(\theta_C + 1)}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^D}}}_y = \underbrace{\sqrt{\gamma_S^P}}_a \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}}}_x + \underbrace{\sqrt{\gamma_S^D}}_b \quad (4.15)$$

Durch die Verwendung von drei verschiedenen Testflüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung (siehe Tabelle 4.1) ist so eine Bestimmung der Oberflächenenergie von Feststoffen bzw. Flüssigkeiten mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung zu erreichen. In dieser Arbeit wurden die Kontaktwinkel mittels Makrophotographie, unter Zuhilfenahme einer Canon EOS 5D Kamera und softwaregestützter Auswertung, bestimmt.

Tabelle 4.1: Bei der Kontaktwinkelmessung verwendete Testflüssigkeiten mit ihren jeweiligen Oberflächenspannungen<sup>155</sup>.

Flüssigkeit	$\gamma_L^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Wasser	51,0	21,8
Dimethylsulfoxid	8,7	34,9
Glycerin	26,4	37,0



## 5 Ternäre Bulk-Heterojunction mit zwei Akzeptoren

*Um organische Solarzellen in naher Zukunft kostengünstig über ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren herstellen zu können, muss die Bulk-Heterojunction einer organischen Solarzelle gewissen Restriktionen genügen. So müssen alle Komponenten möglichst effizient, kostengünstig und stabil sein, um eine zukunftssträchtige Herstellung zu gewährleisten. Gerade die thermische Stabilität ist für die Herstellung und die Integration von organischen Solarzellen essentiell. Denn während der Herstellung bzw. des anschließenden industrierelevanten Laminationsprozesses, müssen die Solarzellen Temperaturen von bis zu 120°C über einer Dauer von 2 Stunden standhalten. Deshalb werden zu Beginn dieses Kapitels die in der Industrie und Forschung häufig verwendeten Fullerenderivate PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM, welche in einer Bulk-Heterojunction häufig als Akzeptoren eingesetzt werden, untersucht. Da beide gewisse Vor- und Nachteile besitzen, aber nicht alle geforderten Bedingungen erfüllen, wird im anschließenden Kapitel 5.2 eine ternäre Bulk-Heterojunction basierend auf den beiden Fullerenderivaten entwickelt, um den Wirkungsgrad und die thermische Stabilität der organischen Solarzellen zu verbessern.*

### 5.1 Verwendete Materialien

In den Grundlagen-Kapiteln wurde bereits das Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle erläutert. Die Donatoren und Akzeptoren einer Bulk-Heterojunction sollen ein eintreffendes Photon möglichst effizient in freie Ladungsträger trennen und somit zu einem hohen Wirkungsgrad führen.

#### Die Fullerenderivate PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM

Typischerweise finden die bereits in Kapitel 2.2.3 eingeführten Fullerene PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM als Akzeptoren in einer organischen Solarzelle Verwendung (Abbildung 2.10). Das HOMO des in dieser Arbeit verwendeten PC<sub>61</sub>BM wurde mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (siehe Kapitel 4.3) zu -6,0 eV bestimmt. Die optische Energielücke wurde durch UV-Vis Spektroskopie des Fulleren-Films zu  $E_{\text{opt}} = 2,0 \text{ eV}$  bestimmt. Aus diesen beiden Werten wird das LUMO zu -4,0 eV berechnet ( $E_{\text{opt}} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ ). Die Energieniveaus des PC<sub>71</sub>BM wurden der Literatur entnommen und befinden sich bei  $E_{\text{HOMO}} = -6,1 \text{ eV}$  und  $E_{\text{LUMO}} = -4,3 \text{ eV}$ <sup>24</sup>. PC<sub>71</sub>BM weist hier eine höhere Absorption im blauen Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums auf (siehe Abbildung 5.2a) und kann dadurch meist höhere Photoströme und Wirkungs-

grade erziele. Die hier verwendeten Produkte stammen von der Firma Solenne und lagen mit einer Reinheit von 99% vor.

Allerdings sind bei einer industriellen und wirtschaftlich rentablen Herstellung von organischen Solarzellen die Kosten der einzelnen Komponenten zu beachten. Auf Grund des rund viermal höheren Preises von PC<sub>71</sub>BM im Vergleich zu PC<sub>61</sub>BM hat es für industrielle Anwendungen nahezu keine Bedeutung. Der hohe Preis resultiert aus der geringen Ausbeute bei der Synthese der Fulleren-Derivate, denn dort fällt PC<sub>71</sub>BM nur zu einem geringen Bruchteil an und muss sehr aufwendig und mit hohen Energiekosten von den anderen Fulleren-Derivaten separiert und aufgereinigt werden<sup>156</sup>. Daher ist es sinnvoll, die Prozesse in der industrienahen Forschung frühzeitig auf das Fulleren PC<sub>61</sub>BM umzustellen und Methoden zu entwickeln, die gleichzeitig eine günstige sowie effiziente Herstellung erlauben.

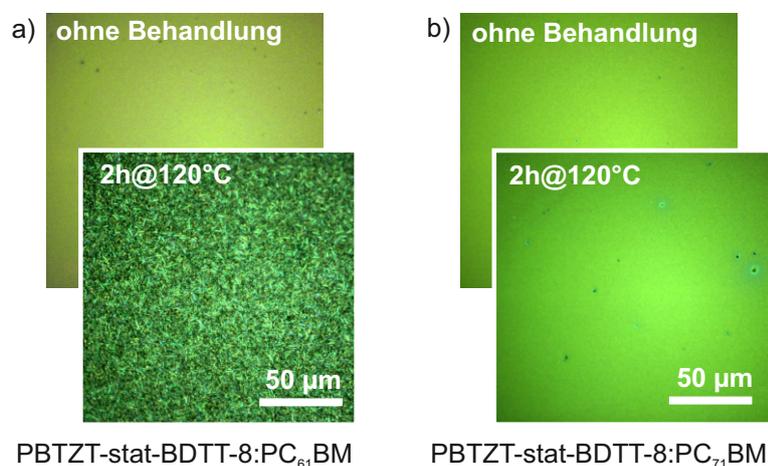


Abbildung 5.1: Mikroskopische Aufnahmen von a) PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM und b) PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>71</sub>BM Schichten, vor (hinten) und nach der thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C (vorne). Bei den PC<sub>61</sub>BM-basierten Bulk-Heterojunctions ist deutlich eine Aggregation durch die thermische Behandlung zu erkennen, wohingegen PC<sub>71</sub>BM-basierte Bulk-Heterojunctions nahezu keine Veränderung der Oberfläche zeigen.

Jedoch weisen PC<sub>61</sub>BM-basierte binäre Bulk-Heterojunctions, neben den meist etwas geringeren Wirkungsgraden, auch eine schlechte thermische Stabilität auf. Es bilden sich zum Beispiel in den Filmen einer Bulk-Heterojunction aus dem Copolymer PBTZT-stat-BDTT-8 und PC<sub>61</sub>BM nach einer thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C, was der Temperatur während eines industrierelevanten Laminationsprozesses entspricht, große Aggregate, welche auf eine Kristallisation des Fulleren hindeuten (siehe Mikroskopische Aufnahmen in Abbildung 5.1a).

Die Kristallisation von PC<sub>61</sub>BM in Bulk-Heterojunctions wurde bereits in Kapitel 2.3 erörtert und kann auf die schlechte Mischbarkeit der verwendeten Komponenten zurückgeführt werden<sup>97,157</sup>. Ferner beschleunigt die geringere Glasübergangstemperatur der Bulk-Heterojunction

die thermische Degradation bei Belastungstemperaturen über der Glasübergangstemperatur. Dabei setzt sich die Glasübergangstemperatur der Bulk-Heterojunction näherungsweise aus den Glasübergangstemperaturen der verwendeten Materialien, jeweils bezogen auf deren Gewichtsanteil in der Bulk-Heterojunction, zusammen. PC<sub>61</sub>BM z.B. besitzt eine Glasübergangstemperatur bei etwa  $T_g \sim 110\text{-}150^\circ\text{C}$ <sup>81,158-162</sup>, womit je nach verwendetem Polymer die Glasübergangstemperatur unter die kritische Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  fallen und damit die thermische Degradation auslösen kann. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur eines Polymers ist allerdings sehr schwierig und oft nicht möglich<sup>69</sup>, weshalb für die hier verwendeten Polymere auch keine Glasübergangstemperaturen bekannt sind und daher die Glasübergangstemperatur der Bulk-Heterojunction nur vermutet werden kann.

Wie Abbildung 5.1b illustriert, weisen Bulk-Heterojunctions mit dem Fulleren PC<sub>71</sub>BM im Gegensatz zu PC<sub>61</sub>BM-basierten binären Bulk-Heterojunctions keine Aggregate nach der thermischen Behandlung auf. Das kann zum einen auf die höher Glasübergangstemperatur von etwa  $T_g \sim 160^\circ\text{C}$ <sup>163</sup> zurückführt werden, wodurch sich auch die Glasübergangstemperatur der Bulk-Heterojunction erhöht, zum anderen besitzt PC<sub>71</sub>BM eine stärkere sterische Hinderung und kann aus diesen Gründen zu einer stabilisierten Bulk-Heterojunction führen<sup>69,157</sup>. Damit wird deutlich, dass die Wahl des Fulleren-Akzeptors einen großen Einfluss auf den Wirkungsgrad, die thermische Stabilität und die Kosten der organische Solarzelle besitzt.

Um trotzdem mit dem industrierelevanten Fulleren PC<sub>61</sub>BM eine möglichst stabile Morphologie zu gewährleisten und gleichzeitig hohe Wirkungsgrade bei niedrigen Kosten zu erzielen, werden im Folgenden ternäre Bulk-Heterojunctions untersucht, welche neben dem Fulleren PC<sub>61</sub>BM und einem Copolymer Beimischungen eines zusätzlichen Akzeptors, des Fulleren PC<sub>71</sub>BM, besitzen. Vorarbeiten auf dem Gebiet der ternären D-A-A-Bulk-Heterojunctions zeigen, dass Mischungen aus einem Donator und zwei verschiedenen Akzeptoren die Effizienz der photoaktiven Schicht sowie deren thermische Stabilität verbessern können<sup>108,109,112,164</sup>.

### Auswahl des Donator-Copolymers

Für die Untersuchung von D-A-A-Bulk-Heterojunctions werden alternativ zwei der aktuell meist verwendeten Copolymere gewählt: PBTZT-stat-BDIT-8 und PffBT4T-2OD. PBTZT-stat-BDIT-8 besitzt eine sehr gute Löslichkeit und kann in ambienter Atmosphäre verarbeitet werden, wodurch bereits großflächige, semi-transparente Solarmodule an Luft hergestellt werden konnten<sup>15,133,134,165</sup>. Die Energieniveaus  $E_{\text{HOMO}} = -5,2\text{ eV}$  und  $E_{\text{LUMO}} = -3,5\text{ eV}$  des PBTZT-stat-BDIT-8 wurden der Literatur entnommen<sup>165</sup>. Die Energielücke beträgt  $1,7\text{ eV}$ . Abbildung 5.2a zeigt das Extinktionspektrum des Films.

Des Weiteren wird das für Fulleren-basierte organische Solarzellen zur Zeit effizienteste Copolymer PffBT4T-2OD verwendet (Abbildung 2.9)<sup>43</sup>. Das Copolymer besteht aus einem elek-

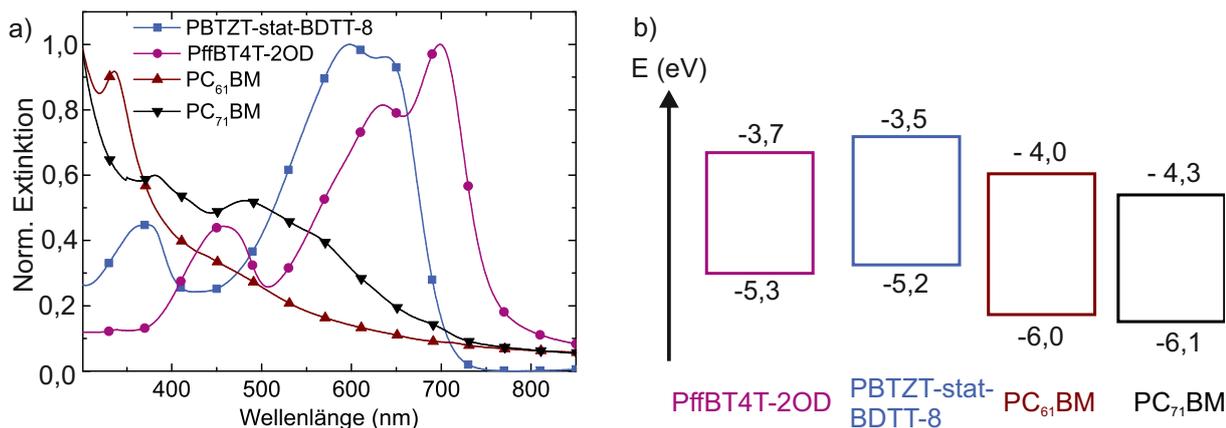


Abbildung 5.2: a) Die normierte Extinktion und b) das Energiediagramm der verwendeten Halbleiter: PffBT4T-2OD, PBTZT-stat-BDTT-8, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM.

tronenarmen difluorierten Benzothiadiazol (ffBT) als Akzeptor und einem elektronenreichen Quaterthiophen (4T) mit verzweigten Alkylketten an der zweiten Position des Quaterthiophen (4T-2OD) als Donator. Auf Grund der verwendeten Akzeptor- und Donator-Einheiten und der verzweigten Seitenkette weist dieses Polymer ein starkes temperaturabhängiges Aggregationsverhalten auf, das die Kristallisation der Polymer/Fulleren-Mischung während der Filmtrocknung stark beeinflusst. So kann bei kontrollierter Filmherstellung eine hoch kristalline Bulk-Heterojunction entstehen, die eine hohe Phasenreinheit der Polymer- und Fulleren-Domänen aufweist<sup>166</sup>. Die daraus resultierende, nahezu ideale Morphologie führt zu Wirkungsgraden von bis zu 11%<sup>43</sup>. Allerdings führt dieses Aggregationsverhalten auch zu einer aufwendigen und fehleranfälligen Herstellung. So müssen bei der Prozessierung sowohl die abzuschneidende Lösung als auch das zu beschichtende Substrat bei Temperaturen über 100°C verarbeitet werden, um eine optimale Filmtrocknung zu ermöglichen<sup>167,168</sup>. Abbildung 5.2a zeigt das Extinktionsspektrum von PffBT4T-2OD. Die Energien des HOMOs und des LUMOs wurden der Literatur entnommen und betragen  $E_{\text{HOMO}} = -5,34 \text{ eV}$  bzw.  $E_{\text{LUMO}} = -3,69 \text{ eV}$ <sup>43</sup>. Das Polymer wurde von 1-Material bezogen und besitzt ein Molekulargewicht und einen Polydispersitätsindex von 100 kg/mol bzw. 2,5.

Unter Berücksichtigung der Eigenschaften der beiden Fullerene und Copolymere, wurden invertierte organische Solarzellen aus PBTZT-stat-BDTT-8, PffBT4T-2OD, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM hergestellt. Die Halbleiter wurden dabei aus der umweltfreundlichen halogenfreien Lösemittelkombination *o*-Xylol und *p*-Anisaldehyd (AA) abgeschieden<sup>39</sup>. Die genauen Lösungszusammensetzungen und Herstellungsparameter sowie die Schichtdicken der photoaktiven Schichten sind im Anhang (Kapitel B und C) zu finden.

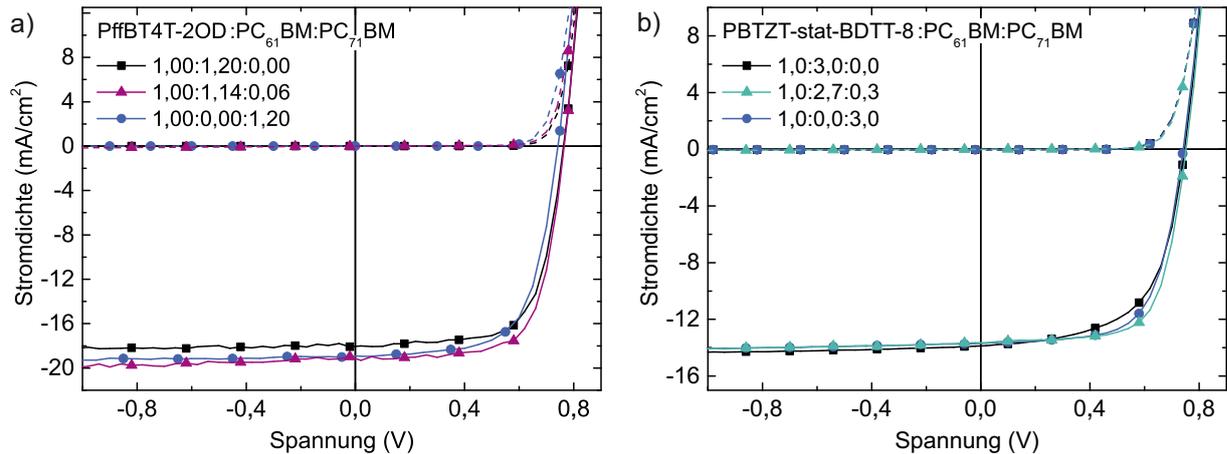


Abbildung 5.3: a) Typische  $jU$ -Kennlinien binärer PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM-, PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM- sowie ternärer PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen (Gew./Gew./Gew.). b)  $jU$ -Kennlinien binärer PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM-, PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>71</sub>BM- sowie ternärer PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen (Gew./Gew./Gew.). Beide Materialsysteme wurden unter AM 1.5-Bestrahlung (durchgezogene Linien) und im Dunkeln (gestrichelte Linien) charakterisiert.

## 5.2 Ternäre D-A-A-Bulk-Heterojunctions zur Verbesserung des Wirkungsgrades und der thermischen Stabilität

Die Kenngrößen der hergestellten Solarzellen mit einer ternären Bulk-Heterojunction sowie die binären Referenzsolarzellen sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengetragen. Die dazugehörigen  $jU$ -Kennlinien sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

Für binäre PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen konnte wie erwartet eine etwas höhere Kurzschlussstromdichte als in binären PC<sub>61</sub>BM-basierten Solarzellen gemessen werden. Letztere weisen jedoch eine etwas höhere Leerlaufspannung auf, wodurch letztendlich für beide binäre PffBT4T-2OD-Solarzellen nahezu identische Wirkungsgrade von 9,4% bzw. 9,2% erreicht wurden. Beide Polymer:Fulleren-Konfigurationen erfordern jedoch auf Grund des starken Aggregationsverhaltens eine außerordentlich zeitkritische und aufwendige Herstellung. Durch den Einsatz einer ternären Bulk-Heterojunction, welche sich durch vorhergehende Optimierung aus einem PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM Verhältnis von 1,00:1,14:0,06 (Gew./Gew./Gew.) zusammensetzt, konnte die hohe Leerlaufspannung des PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM- ( $U_{OC} = 765$  mV) und die höhere Kurzschlussstromdichte des PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM-Gemisches ( $j_{SC} = 18,8$  mA/cm<sup>2</sup>) kombiniert werden. Begleitet von einem höherem Füllfaktor  $FF = 70\%$  übertrifft die ternäre Mischung deutlich die beiden binären Mischungen mit einem maximalen Wirkungsgrad von 10,2%. Somit konnte durch das Ersetzen von lediglich 5 Gew.% des PC<sub>61</sub>BM mit PC<sub>71</sub>BM der Wirkungsgrad um 10% (rel.) gesteigert werden und trotzdem hauptsächlich das industrierelevantere Fulleren PC<sub>61</sub>BM Verwendung finden.

Tabelle 5.1: Kenngrößen von binären PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM-, PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM- sowie ternären PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen (Gew./Gew./Gew.) vor und nach der thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C. In den ternären Bulk-Heterojunctions wurden 5 Gew.% des PC<sub>61</sub>BM mit PC<sub>71</sub>BM ersetzt. Pro Eintrag sind mehr als 8 Solarzellen in die Statistik eingegangen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle und <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE).

PffBT4T-2OD: PC <sub>61</sub> BM: PC <sub>71</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
1,00:1,20:0,00	ohne	-17,9 ± 0,1	799 ± 4	69 ± 1	9,4 ± 0,1	9,6	20
	2h@120°C	-4,9 ± 0,1	821 ± 5	48 ± 1	1,9 ± 0,1	2,0	
1,00:1,14:1,06	ohne	-18,8 ± 0,5	765 ± 3	70 ± 2	10,1 ± 0,1	10,2	77
	2h@120°C	-14,7 ± 0,4	792 ± 3	66 ± 2	7,5 ± 0,3	7,8	
1,00:0,00:1,20	ohne	-18,6 ± 0,2	741 ± 2	67 ± 1	9,2 ± 0,1	9,4	73
	2h@120°C	-14,4 ± 0,3	772 ± 4	60 ± 2	6,7 ± 0,5	7,1	

Ferner wurde eine erhöhte Löslichkeit des ternären Absorbergemisches gegenüber den binären Gemischen wahrgenommen. Dies spiegelt sich in erster Linie durch eine verbesserte Handhabung der Lösung und einer besseren Verteilung der Lösung auf dem heißen Substrat wieder. Dadurch konnte die Prozessierungstemperatur auf moderate 85°C gesenkt werden, was wesentlich schonenderen Herstellungsparametern entspricht, als aus der Literatur für binäre PffBT4T-2OD:Fulleren-Mischungen bekannt sind<sup>43</sup>. Da die Kombination von zwei Fullerenen die Molekülordnung in der Morphologie beeinflussen kann, ist ebenfalls eine geringere molekulare Aggregation in Lösung nahe der Löslichkeitsgrenze zu erwarten<sup>169,170</sup>. Zudem ermöglicht die verbesserte Löslichkeit ein breiteres Verarbeitungsfenster, um homogene Absorberschichten und damit reproduzierbare Wirkungsgrade zu gewährleisten. Weitere Untersuchungen zur Löslichkeitsverbesserung wurden von J. Englert während seine Bachelorarbeit angefertigt und sind dort zu finden<sup>30</sup>.

Auch für das Gemisch aus PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM konnte eine Verbesserung des Wirkungsgrades erzielt werden. So weisen ternäre Bulk-Heterojunctions mit 10 Gew.% PC<sub>71</sub>BM (bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Fullerene) einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von 6,8% auf, was einer Steigerung von 10% (rel.) gegenüber den PC<sub>61</sub>BM-basierten Solarzellen gleichkommt. Auch hier wurde die hohe Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte kombiniert und vor allem nochmals der Füllfaktor gesteigert, was für eine günstige Ausbildung der Morphologie der Bulk-Heterojunction spricht. Somit konnte für beide Polymer:Fulleren-Systeme eine Verbesserung der Effizienz der organischen Solarzellen durch

Tabelle 5.2: Kenngrößen von binären PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM-, PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>71</sub>BM- sowie ternäre PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen (Gew./Gew./Gew.) vor und nach der thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C. In den ternären Bulk-Heterojunctions wurden 10 Gew.% des PC<sub>61</sub>BM mit PC<sub>71</sub>BM ersetzt. Pro Eintrag sind mehr als 8 Solarzellen in die Statistik eingegangen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle und <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE).

PBTZT-stat-BDTT-8:PC <sub>61</sub> BM:PC <sub>71</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
1,0:3,0:0,0	ohne	-13,7 ± 0,1	747 ± 5	60 ± 2	6,2 ± 0,2	6,4	26
	2h@120°C	-4,8 ± 0,1	833 ± 5	43 ± 2	1,7 ± 0,2	1,9	
1,0:2,7:0,3	ohne	-13,5 ± 0,5	750 ± 3	70 ± 1	6,8 ± 0,5	7,5	97
	2h@120°C	-12,9 ± 0,5	775 ± 3	66 ± 1	6,6 ± 0,4	7,1	
1,0:0,0:3,0	ohne	-13,8 ± 0,2	741 ± 2	67 ± 1	6,6 ± 0,2	7,1	92
	2h@120°C	-11,9 ± 0,2	785 ± 2	65 ± 1	6,1 ± 0,2	6,4	

die Kombination zweier Fullenderivate erreicht werden. Die Wirkungsgradverbesserung in beiden Materialsystemen kann mithilfe der Literatur auf das in Kapitel 2.2.4 bereits diskutierte „Alloy-Modell“ zurückgeführt werden, wodurch ein größerer, interpenetrierter Bereich in der amorphen Fulleren-Phase entsteht<sup>108,165</sup>.

Die entwickelten ternären Bulk-Heterojunctions wurden anschließend auf ihre thermische Stabilität untersucht. Diese Experimente werden hier anhand der ternären Bulk-Heterojunction aus PBTZT-stat-BDTT-8, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM veranschaulicht, gelten aber analog für PffBT4T-2OD-basierte Bulk-Heterojunctions, wie die Werte aus Tabelle 5.1 zeigen.

Nach der thermischen Behandlung der PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM Solarzelle für 2 Stunden bei 120°C auf einer Heizplatte nimmt der Wirkungsgrad um 74% (rel.) (von 6,2% auf 1,7%) ab (siehe Abbildung 5.4). Die Leerlaufspannung erhöht sich bei thermischer Behandlung leicht, was wahrscheinlich auf eine Diffusion der Fullerene an die Transportschicht-Grenzfläche während der thermischen Behandlung<sup>157</sup> oder auf eine bessere Phasentrennung und reinere Materialdomänen von PBTZT-stat-BDTT-8 und PC<sub>61</sub>BM nach der Behandlung zurückzuführen ist<sup>43</sup>. Der Hauptverlustmechanismus ist allerdings die Verringerung der Kurzschlussstromdichte, die auf Grund der Reduktion der Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren und der dadurch verminderten Dissoziation der photogenerierten Exzitonen einen Verlust von 74% (rel.) aufweist. Wie die Mikroskopaufnahmen aus Abbildung 5.1a und 5.4b zeigen, sind große Fulleren-Aggregat zu erkennen. Eine genauere Betrachtung der Topographie mit dem AFM

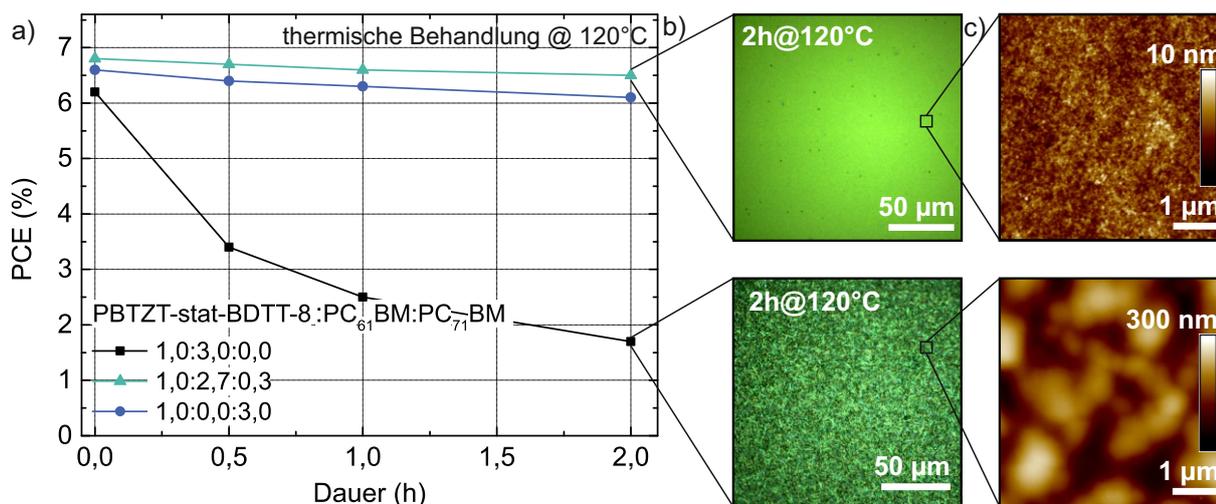


Abbildung 5.4: a) Veränderung des Wirkungsgrades von PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen bei einer thermischen Behandlung bei 120°C, aufgetragen über die Dauer der Behandlung. b) Mikroskop und c) Topographieaufnahmen der Solarzellen mit PC<sub>61</sub>BM und dem Gemisch aus PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM nach 2 Stunden bei 120°C.

zeigt Fulleren-Aggregate mit einer Höhe von über 200 nm, die auf Grund der Absorberschichtdicke von ca. 200 nm zwangsläufig zu Shunts führen.

Wie bereits aus den Mikroskopbildern in Abbildung 5.1b ersichtlich, weisen PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen keine großen Aggregate nach der thermischen Behandlung auf. Die Kurzschlussstromdichte sinkt jedoch um etwa 14%, was dadurch trotzdem eine minimale Veränderung der Morphologie der Bulk-Heterojunction vermuten lässt. In Kombination mit der leicht erhöhten Leerlaufspannung und dem stabilen Füllfaktor, ergibt sich immer noch ein durchschnittlicher Wirkungsgrad von 6,1%. Ternäre Bulk-Heterojunctions aus PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM zeigen hingegen nach zwei Stunden thermischer Behandlung bei 120°C keine nennenswerte Degradation, so dass immer noch ein bemerkenswerter Wirkungsgrad von 6,6% erzielt werden kann. Die Kurzschlussstromdichte sinkt zwar weiterhin um etwa 5% (rel.), weist aber nach der thermischen Behandlung einen um 8% (rel.) bzw. 63% (rel.) höheren Wert als binäre Solarzellen mit PC<sub>71</sub>BM bzw. PC<sub>61</sub>BM auf. Auch ist auf den Mikroskop- und AFM-Aufnahmen keine Aggregatbildung festzustellen (siehe Abbildung 5.4b und c). Somit konnte durch Hinzugeben von lediglich 10 Gew.% PC<sub>71</sub>BM (bezogen auf den Feststoffgehalt des Fulleren) die heterogene Nukleation in der Bulk-Heterojunction unterdrückt werden, womit kein bzw. wenig Kristallwachstum bei einer thermischen Behandlung eintritt. Ein Grund könnte eine höhere Glasübergangstemperatur des PC<sub>71</sub>BM sein, wodurch sich auch die Glasübergangstemperatur der Bulk-Heterojunction etwas erhöhen würde. Des Weiteren könnte die verbesserte Stabilität auch auf eine stärkere sterische Hinderung des PC<sub>71</sub>BM oder die bessere Mischbarkeit mit PBTZT-stat-BDTT-8 zurückzuführen sein. Es sei darauf hingewiesen, dass

auch bereits 5 Gew% des PC<sub>71</sub>BM ausreichen, um die Morphologie dieses Polymer:Fullern-Gemisches zu stabilisieren, wie auch Solarzellen mit PffBT4T-2OD zeigen (siehe Tabelle 5.1). Auf Basis der erzielten Erkenntnisse wurde daraufhin das von der Firma SolenneBV hergestellte Technical Grade PCBM (techPCBM) evaluiert, welches aus ähnlichen Fullerenmischungen besteht, allerdings auch noch weitere Derivate enthalten kann. Technical Grade wird aus dem Syntheseprozess ohne Aufreinigung gewonnen und ist deshalb günstiger als reines PC<sub>61</sub>BM zu erwerben, wobei es trotzdem alle hier diskutierten Vorteile, wie die verbesserte Effizienz und die verbesserte thermische Stabilität, aufweist. Somit konnten alle Restriktionen, die für ein wirtschaftliches Druckverfahren erforderlich sind, mit einem D-A-A-Bulk-Heterojunction erreicht werden.



## 6 Ternäre Bulk-Heterojunction mit zwei Donatoren

*In diesem Kapitel wird eine weitere ternäre Bulk-Heterojunction entwickelt, die die Aggregation des Fullerenakzeptors PC<sub>61</sub>BM während der thermischen Behandlung unterdrückt. Zuerst werden in Kapitel 6.1 weiter binäre Bulk-Heterojunctions auf ihre Leistungsfähigkeit und thermische Stabilität untersucht und deren Potenzial für die Verwendung in einer ternären Bulk-Heterojunction abgeschätzt. Daraufhin wird in Kapitel 6.2 eine D-D-A-Bulk-Heterojunction eingeführt und deren Leistungsfähigkeit, der vorherrschende Funktionsmechanismus sowie die thermische Stabilität untersucht und bewertet. Dabei wurde die mikroskopische Domänenformation mittels Rasterkraftmikroskopie und spektroskopischer Ellipsometrie untersucht (Kapitel 6.3). Abschließen wird in Kapitel 6.4 dieser Ansatz auf ein weiteres Polymer:Fulleren-Gemisch übertragen.*

*Teile dieses Kapitels sind in Zusammenarbeit mit Dr. Adrian Mertens und im Verlauf der Bachelorarbeit „Thermische Stabilität von ternären organischen Solarzellen“ von Dieter Freis sowie der Masterarbeit „Ellipsometrische Untersuchung von ternären Absorbern für organische Solarzellen“ von Robert Droll entstanden<sup>18,147,171</sup>. Die Ergebnisse sind in dem Fachjournalbeitrag „Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions“ in *npj Flexible Electronics* publiziert<sup>107</sup>.*

### 6.1 Leistungsfähigkeit und Stabilität binärer Bulk-Heterojunctions

Neben den in Kapitel 5 diskutierten Polymeren haben sich vor allem Copolymere mit einem Benzodithiophen (BDT) als Donatoreinheit hervorgetan. BDT zeichnet sich durch einen effizienten Lochtransport aus, welcher durch die sehr gute Überlappung der  $\pi$ -Systeme zustande kommt. Dies wird durch die symmetrische und planare konjugierte Struktur der BDT-Einheit und die daraus folgende Anordnung der Polymerketten in der photoaktiven Schicht ermöglicht<sup>172</sup>. Außerdem besitzt BDT eine geringe Elektronenaffinität, weshalb es sich sehr gut als Donatoreinheit in dem Copolymer einsetzen lässt und somit hohe Wirkungsgrade und gute Füllfaktoren in einer Bulk-Heterojunction Solarzelle verspricht.

Die bekanntesten BDT-basierten Copolymere sind PTB7<sup>173</sup> und PTB7-Th<sup>174</sup> (Abbildung 2.9). Diese besitzen als Akzeptor ein Thienopyrroledione (TPD), das auf Grund seiner kompakten planaren Struktur, des zu erwartenden niedrigen HOMOs (starker elektronenziehender Effekt<sup>175</sup>) sowie der relativ einfach und kostengünstigen Herstellung besonders attraktiv für

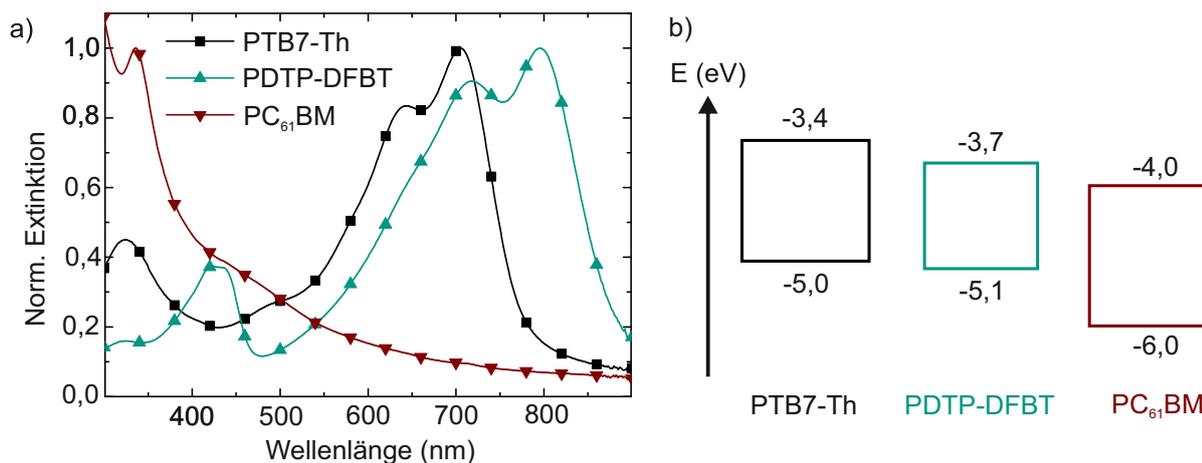


Abbildung 6.1: a) Die normierte Extinktion und b) das Energiediagramm der verwendeten Halbleiter: PTB7-Th, PDTP-DFBT und PC<sub>61</sub>BM.

die zukünftige Multigramm-Synthese von Polymeren für die organische Elektronik ist<sup>176</sup>. Allerdings weisen beide Polymere eine unzureichende Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen auf<sup>177,178</sup>. Gerade im Bezug auf die thermische Stabilität sind zusammen mit den Fulleren-derivaten PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM große Defizite bekannt<sup>114,157,179</sup>. Die Ursachen sowie mögliche Verbesserungsansätze werden in diesem Kapitel untersucht und diskutiert.

Das Polymer PTB7-Th weist ein HOMO- und LUMO-Niveau von -5,0 eV und -3,4 eV auf. Das Hauptabsorptionsspektrum befindet sich im Bereich von 450 nm - 785 nm (Abbildung 6.1). Neben dem Absorptionsmaxima bei etwa 700 nm ist zusätzlich ein kleinerer Absorptionsspek bei 320 nm zu finden. Das PTB7-Th für diese Arbeit wird von 1-Material Inc. bezogen und weist ein Molekulargewicht von 108 kg/mol auf. Als Akzeptor wurde PC<sub>61</sub>BM ausgewählt, das zusammen mit dem Polymer aus *o*-Xylol mit 2 Vol.% AA abgeschieden wird. Hierbei wurde wieder bewusst PC<sub>61</sub>BM und nicht PC<sub>71</sub>BM gewählt, da es das industriell relevantere, aber weniger stabilisierende Fulleren ist. Die genauen Lösungszusammensetzungen und Herstellungsparameter sind im Anhang (Kapitel B und C) zu finden.

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzelle ist in Abbildung 6.2 dargestellt und die wichtigsten Leistungsparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Nach der thermischen Behandlung der Solarzelle für 2 Stunden bei 120°C nimmt der Wirkungsgrad um 30% (rel.) (von 7,4% auf 5,2%) ab. Obwohl sich auch in diesem Materialsystem die Leerlaufspannung bei thermischer Behandlung leicht erhöht, ist der Hauptverlustmechanismus, wie in Kapitel 5, die Reduktion der Kurzschlussstromdichte. Da die in den Mikroskopaufnahmen der Filme keine großen Aggregate auf der Oberfläche gefunden wurden, ist eine einfache Zuordnung des Verlustmechanismus nicht möglich. Um den Ursprung der verringerten Kurzschlussstromdichte in diesem Materialsystem zu untersuchen, wurden deshalb externe Quanteneffizienzmessungen (EQE) durchführt. Die thermische Behandlung reduziert

die EQE der PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen über das gesamte Wellenlängenspektrum drastisch. Um eine Zuordnung auf die zwei beteiligten Komponenten zu ermöglichen, wurden die EQEs auf ihre maximale Amplitude normiert. Die normierten EQEs sind in Abbildung 6.2b dargestellt und zeigen, dass die EQE der thermisch behandelten Solarzelle vor allem im Wellenlängenbereich unterhalb 550 nm einen drastischen Einbruch aufweist. Dies lässt, mit dem Blick auf die Absorptionsspektren der Halbleiter (Abbildung 6.1), wieder eine Aggregation der Fullerene vermuten. Tatsächlich finden sich in den AFM-Aufnahmen (Abbildung 6.2c) schmale Fulleren-Domänen, welche scharfe Peaks mit einer maximalen Höhe  $R_{\max} = 74,8$  nm aufweisen ( $R_{\text{rms}} = 1,2$  nm vor und 2,4 nm nach der thermischen Behandlung). Diese Aggregate besitzen eine andere Form bzw. Ausprägung als die Aggregate aus Kapitel 5. Dies könnte auf eine veränderte Anlagerung des BDT-basierten Polymers und des Fulleren, im Vergleich zu dem Polymer PBTZT-stat-BDIT-8, hinweisen, wodurch weniger Nukleationszentren entstehen, aber sich dadurch hohe und schmale Aggregate während einer thermischen Behandlung ausbilden. Des Weiteren wurden PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen untersucht, welche ohne den Zusatz von AA hergestellt wurden (Abbildung 6.2a). Diese weisen auf einem niedrigeren Effizienzniveau die gleichen Wirkungsgradverluste von 30% (rel.) bei einer thermischen Behandlung auf. Während herkömmliche Additive, wie z.B. 1,8-Diiodoctan (DIO), teilweise in der Bulk-Heterojunction verbleiben können und somit zu einer beschleunigten Degradation führen<sup>157</sup>, weist der Zusatz AA einen niedrigen Siedepunkt auf, sodass es vollständig während oder kurz nach der Filmabscheidung verdampfen kann<sup>39</sup>, und so sich nicht nachteilig auf die Lebensdauer der Solarzelle auswirkt. Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, können Solarzellen mit PC<sub>71</sub>BM als Akzeptor eine verbesserte thermische Stabilität aufweisen. Bei Verwendung von PTB7-Th ist allerdings festzustellen, dass der Austausch von PC<sub>61</sub>BM durch PC<sub>71</sub>BM zu einer noch stärkeren Degradation führt<sup>107</sup>. Dies kann dem höheren Beitrag des PC<sub>71</sub>BM zum Photostrom zugeschrieben werden und dem damit größeren Verlust bei der Bildung von großen Fulleren-Aggregate. Auch der Ansatz aus Kapitel 5, bei dem die beiden Fullerene PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM gemischt wurden, zeigt bei diesem Materialsystem keine stabilisierende Wirkung, weshalb eine andere Methode gefunden werden musste, um die PTB7-Th-basierte Bulk-Heterojunction thermisch zu stabilisieren.

Ternäre Bulk-Heterojunctions können mit unterschiedlichen funktionellen dritten Komponenten ausgestattet werden (siehe Grundlagenkapitel 2.2.4). So ist neben der Zugabe eines zweiten Akzeptors (Kapitel 5) auch die Zugabe eines zweiten Donators möglich, um die Eigenschaften der Bulk-Heterojunction zu beeinflussen. Hierfür muss allerdings ein passender zweiter Donator gefunden werden, welcher sich zusammen mit dem ersten Donator verarbeiten lässt, am besten ein komplementäres Absorptionsspektrum aufweist und dadurch eine effiziente Kaskadenstruktur der Energieniveaus bildet. Ein Polymer, das hauptsächlich im infraroten Spektralbereich eine Absorption besitzt, ist PDTP-DFBT<sup>180–182</sup>. Wie Abbildung 6.1 zeigt, absorbiert dieses Polymer

Tabelle 6.1: Kenngrößen von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM ([1-x]:x:1,5 Gew./Gew./Gew.) Solarzellen vor und nach thermischer Behandlung für 2 Stunden bei 120°C. Pro Eintrag sind mehr als 20 Solarzellen in die Statistik eingegangen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle, <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE) und <sup>c</sup> Solarzellen, die ohne die Zugabe des Prozessadditivs AA hergestellt wurden.

PTB7-Th: PDTP-DFBT: PC <sub>61</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
1,0:0,0:1,5 <sup>c</sup>	ohne	-13,8 ± 0,3	793 ± 3	60 ± 1	6,5 ± 0,2	6,9	70
	2h@120°C	-11,2 ± 0,1	805 ± 3	51 ± 2	4,6 ± 0,1	4,8	
1,0:0,0:1,5	ohne	-14,3 ± 0,4	789 ± 4	66 ± 1	7,4 ± 0,2	7,9	70
	2h@120°C	-11,4 ± 0,4	808 ± 4	52 ± 1	5,2 ± 0,2	5,5	
0,8:0,2:1,5	ohne	-14,1 ± 0,5	767 ± 6	65 ± 2	7,0 ± 0,2	7,5	83
	2h@120°C	-12,8 ± 0,3	792 ± 2	58 ± 2	5,8 ± 0,2	6,1	
0,6:0,4:1,5	ohne	-14,0 ± 0,3	749 ± 5	62 ± 2	6,6 ± 0,2	7,1	91
	2h@120°C	-13,4 ± 0,2	777 ± 3	57 ± 1	6,0 ± 0,1	6,1	
0,4:0,6:1,5	ohne	-13,4 ± 0,4	736 ± 5	61 ± 1	6,0 ± 0,2	6,5	93
	2h@120°C	-12,9 ± 0,2	759 ± 4	57 ± 1	5,6 ± 0,1	5,8	
0,2:0,8:1,5	ohne	-12,5 ± 0,5	722 ± 3	57 ± 1	5,1 ± 0,2	5,4	98
	2h@120°C	-12,0 ± 0,5	748 ± 2	56 ± 1	5,0 ± 0,2	5,2	
0,0:1,0:1,5	ohne	-11,4 ± 0,4	724 ± 8	55 ± 1	4,5 ± 0,3	4,9	100
	2h@120°C	-11,3 ± 0,2	750 ± 2	53 ± 1	4,5 ± 0,1	4,8	

bis zu einer Wellenlänge von 900 nm, wobei das Absorptionsmaximum bei 800 nm zu finden ist und somit ein komplementäres Absorptionsspektrum zu PTB7-Th vorliegt. Die HOMO- und LUMO-Energien wurden mittels PESA- und UV-Vis-Messung zu -5,1 eV und -3,7 eV bestimmt.

Das in diese Arbeit verwendete Derivat von PDTP-DFBT wird von 1-Material Inc. bezogen und besitzt ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht von 37 kg/mol, weshalb lediglich ein Wirkungsgrad von 4,5 % erreicht werden konnte (Tabelle 6.1 und Abbildung 6.2d).

Bemerkenswerterweise zeigen PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen nach zwei Stunden thermischer Behandlung bei 120°C keine nennenswerte Degradation, so dass immer noch ein Wirkungsgrad von 4,5 % zu erzielen ist. Dies ist vor allem auf die leicht gestiegene Leerlaufspannung, die stabile Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor zurückzuführen, die weniger als 1% (rel.) ihres Anfangswertes einbüßen.

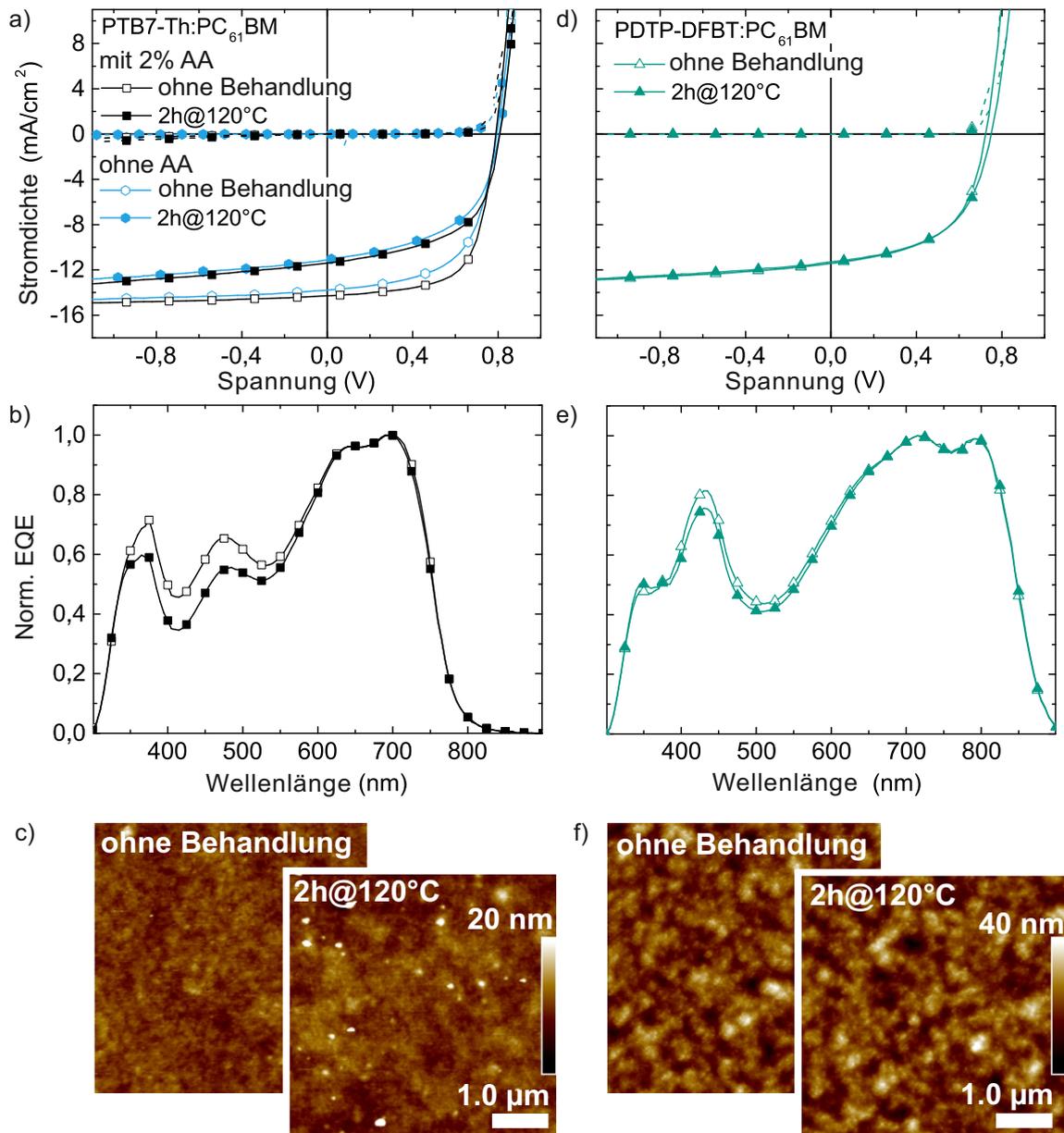


Abbildung 6.2: a) Typische  $jU$ -Kennlinien von binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) unter AM1.5-Beleuchtung (durchgezogene Linien) und im Dunkeln (gestrichelte Linien). Des Weiteren sind Solarzellen mit 2% AA (schwarz) und ohne Zugabe des Additivs (blau) dargestellt. Die Proben wurden vor (offene Symbole) und nach der thermischen Behandlung (120°C, 2 Stunden, geschlossene Symbole) gemessen. b) normierte externe Quanteneffizienzen. c) engl. atomic force microscope (AFM)-Aufnahmen der binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen mit 2% AA vor (hinten) und nach der thermischen Behandlung (vorne). d) - f) Gleiche Kenngrößen der Solarzellen die eine PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Absorberschicht (1:1,5 Gew./Gew.) enthalten.

Die normierte EQE in Abbildung 6.2e zeigt im Absorptionsbereich des Fullerenes, wo zuvor große Verluste bei PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen festgestellt werden konnten, nahezu keinen Abfall der EQE. Das lässt auf eine weiterhin intakte und große Donator-Akzeptor-Grenzfläche innerhalb der Bulk-Heterojunction schließen.

Auch die AFM-Aufnahmen der Topographie der PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen lassen das vermuten. Obwohl die Oberflächenrauigkeit von PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Absorberschichten etwas höher ist ( $R_{\text{rms}} = 4,6 \text{ nm}$  vor und  $4,8 \text{ nm}$  nach der thermischen Behandlung) als die Oberflächenrauigkeit von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Schichten, so ist nur eine geringe Zunahme der maximalen Höhe der Rauigkeit  $R_{\text{max}}$ , aber keine scharfen, hohen Peaks wie auf PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Oberflächen festzustellen (siehe Abbildung 6.2f). Dies deutet abermals auf eine stark unterdrückte Aggregation von PC<sub>61</sub>BM in PDTP-DFBT hin. Gründe für die hervorragende thermische Stabilität, können z.B. eine bessere Mischbarkeit von PDTP-DFBT und PC<sub>61</sub>BM und somit eine günstigere Formation bzw. Anlagerung der Fullerene<sup>97,157</sup>, oder eine höhere Glasübergangstemperatur von PDTP-DFBT<sup>69</sup> sein.

Somit bleibt festzuhalten, dass PDTP-DFBT effizient die Aggregation von Fullerenen in binären Bulk-Heterojunctions unterdrückt und somit die Herstellung einer thermisch stabilen organischen Solarzelle ermöglicht. Nachfolgend wird untersucht, ob PDTP-DFBT auch PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Bulk-Heteroübergänge stabilisieren kann und wie sich das komplementäre Absorptionsspektrum auf die Effizienz der ternären D-D-A-Bulk-Heterojunctions auswirkt.

### 6.2 Ternäre D-D-A-Bulk-Heterojunctions zur Verbesserung der Stabilität

Um die Leistungsfähigkeit, den Funktionsmechanismus sowie die thermische Stabilität der ternären Bulk-Heterojunction zu untersuchen, wurden Solarzellen hergestellt, bei denen sukzessive der PDTP-DFBT-Gehalt ( $x$ ) erhöht und gleichzeitig der PTB7-Th-Gehalt ( $1-x$ ) reduziert wurde. Die Gesamtfeststoffkonzentration ( $25 \text{ mg/ml}$ ) sowie das Mischverhältnis zwischen Polymeren und Fulleren ( $1:1,5 \text{ Gew./Gew.}$ ) wurden dabei konstant gehalten.

Die Kenngrößen der jeweiligen PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen ( $[1-x]:x:1,5 \text{ Gew./Gew.}$ ) sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst und graphisch in Abbildung 6.4 aufbereitet. Zusätzlich zeigt Abbildung 6.3 die  $j_U$ -Kennlinie, die EQE und die normierte Extinktion. Ausgehend von der binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Absorberschicht bleibt  $j_{\text{SC}} = -14 \text{ mA/cm}^2$  bis zu einer PDTP-DFBT-Konzentration von  $x = 40 \text{ Gew.}\%$  konstant. In diesem Konzentrationsbereich wird das Absinken der EQE im Bereich der PTB7-Th-Absorption durch die höhere EQE im langwelligen PDTP-DFBT-Absorptionsbereich kompensiert (Abbildung 6.3b). Oberhalb von  $x = 40 \text{ Gew.}\%$  ist der durch PDTP-DFBT verursachte EQE-Gewinn nicht ausreichend, um die EQE-Verringerung im PTB7-Th Absorptionsbereich zu kompensieren. Folglich fällt die Kurzschlussstromdichte der ternären Absorbermischung ab und konvergiert letztendlich auf die

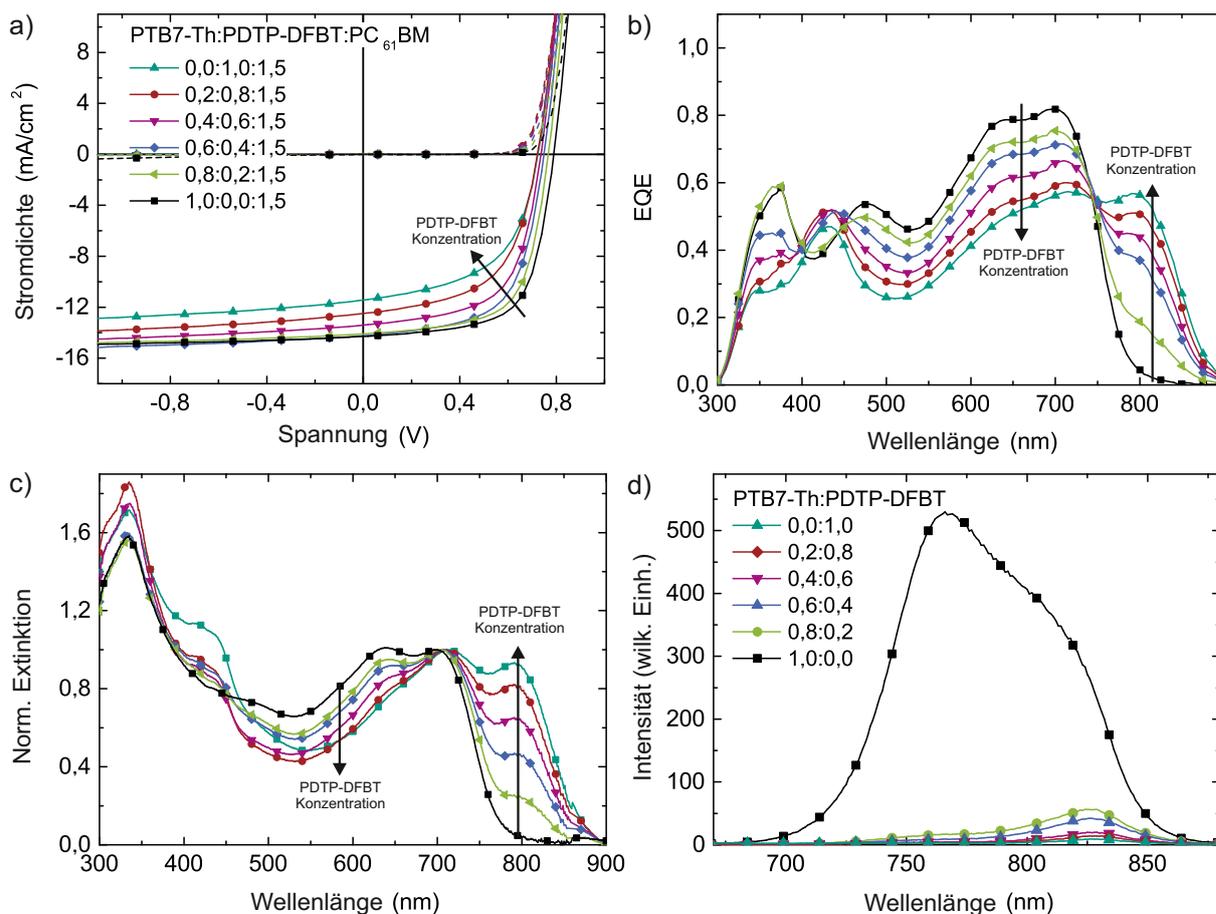


Abbildung 6.3: a) jU-Kennlinien von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM ([1-x]:x:1,5 Gew./Gew./Gew.) Solarzellen unter AM 1.5-Bestrahlung (durchgezogene Linien) und im Dunkeln (gestrichelte Linien). b) Dazugehörige externe Quanteneffizienz und c) normierte Extinktion. d) Photolumineszenzspektren von binären PTB7-Th:PDTP-DFBT-Donatormischungen als Film. Diese zeigen bei einer Anregung mit  $\lambda = 610$  nm ein effizientes Quenching der PTB7-Th-Photolumineszenz durch das PDTP-DFBT.

Kurzschlussstromdichte der binären PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen. Damit erzeugen ternäre PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Bulk-Heterojunctions trotz der spektral verbreiterten Absorption (siehe Abbildung 6.3c) keinen höheren Photostrom, als die binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen. Der Füllfaktor und die Leerlaufspannung nehmen auf ähnliche Art und Weise von 66% auf 55% bzw. 793 mV auf 750 mV ab, sobald der PDTP-DFBT-Gehalt in dem ternären Gemisch erhöht wird. So stellt sich der Wirkungsgrad von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen zwischen den binären Werten von PTB7-Th- (7,4% bei x = 0 Gew.%) und PDTP-DFBT-Solarzellen (4,5% bei x = 100 Gew.%) ein.

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 diskutiert, können sich ternäre Bulk-Heterojunctions auf unterschiedliche Art und Weise innerhalb der Schicht anlagern und damit verschiedene Funktionsmechanismen resultieren. Um den hier vorliegenden ternären Absorber PTB7-Th:PDTP-

## 6 Ternäre Bulk-Heterojunction mit zwei Donatoren

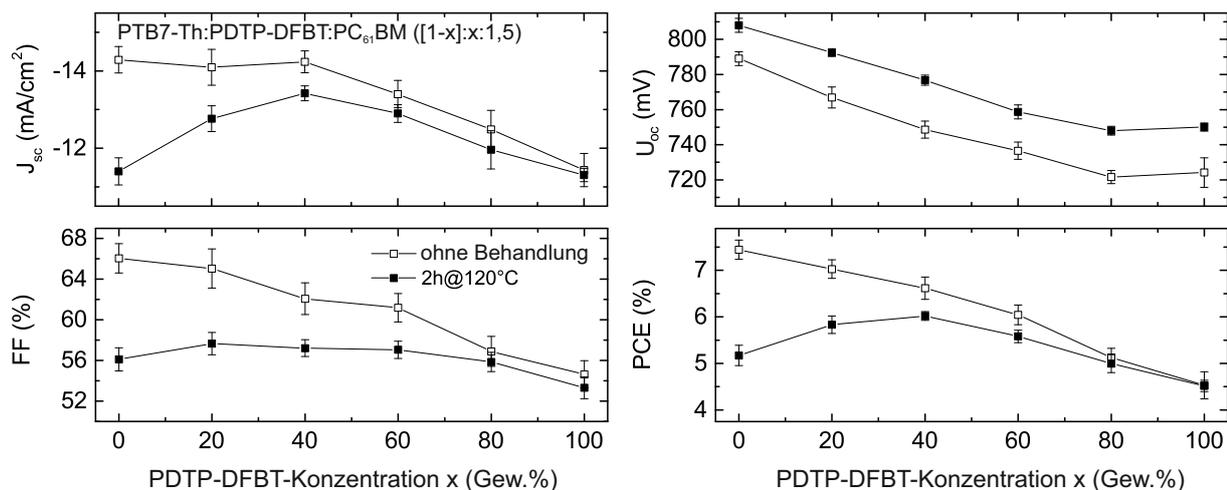


Abbildung 6.4: Kenngrößen der ternären PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM ([1-x]:x:1,5 Gew./Gew./Gew.) Solarzellen aufgetragen über der PDTP-DFBT-Konzentration x vor (offene Quadrate) und nach (geschlossene Quadrate) der thermischen Behandlung (120°C, 2 Stunden).

DFBT:PC<sub>61</sub>BM zu klassifizieren, wird mittels Photolumineszenz Spektroskopie (PL) die Wechselwirkung zwischen PTB7-Th und PDTP-DFBT in Filmen ohne die Anwesenheit von PC<sub>61</sub>BM untersucht. In den entstehenden PL-Spektren (Abbildung 6.3d) zeigt unverdünntes PTB7-Th einen breiten Emissionspeak von 720 bis 850 nm. Damit überlappen das Emissionsspektrum von PTB7-Th mit dem Absorptionsspektrum von PDTP-DFBT (siehe Abbildung 6.1), was prinzipiell einen Energietransfer ermöglichen sollte. Durch das Hinzugeben von PDTP-DFBT zu PTB7-Th steigt das PL-Signal von PDTP-DFBT kontinuierlich an (Emission zwischen 800 - 850 nm), während die Emission von PTB7-Th ausgelöscht wird. Dadurch kann für die PTB7-Th:PDTP-DFBT-Gemische von einem Energietransfer von PTB7-Th zu PDTP-DFBT ausgegangen werden, was prinzipiell für die Anlagerung als Typ 2 oder 3 spricht (Abbildung 2.11). Da der Energietransfer von PTB7-Th zu PDTP-DFBT vonstattengeht, kann mit Blick auf die Kenngrößen für ternäre Bulk-Heterojunctions mit einem hohen Anteil an PDTP-DFBT ( $x > 60$  Gew.%) von genau diesem Mechanismus ausgegangen werden, denn hier ist die Leerlaufspannung konstant auf dem Wert von PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen. Dies zeigt, dass dieses Materialsystem der Hauptakteur in der Bulk-Heterojunction ist. Außerdem steigt die Kurzschlussstromdichte im Vergleich zum binären System mit der PDTP-DFBT-Konzentration an, was die Effizienz dieses Mechanismus unterstreicht. Unterhalb einer PDTP-DFBT von 60 Gew.% steigt die Spannung allerdings linear an und endet bei dem Wert von binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen. Dies könnte in diesem Konzentrationsbereich für die Ausprägung einer parallelverschalteten ternären Bulk-Heterojunction sprechen, in der sich die Leerlaufspannung je nach Verhältnis der aktiven Komponente einstellt<sup>62-64</sup>. Daher ist zu vermutet, dass sich mit Verschiebung der Polymerkonzentrationen ebenfalls der dominante Funktionsmecha-

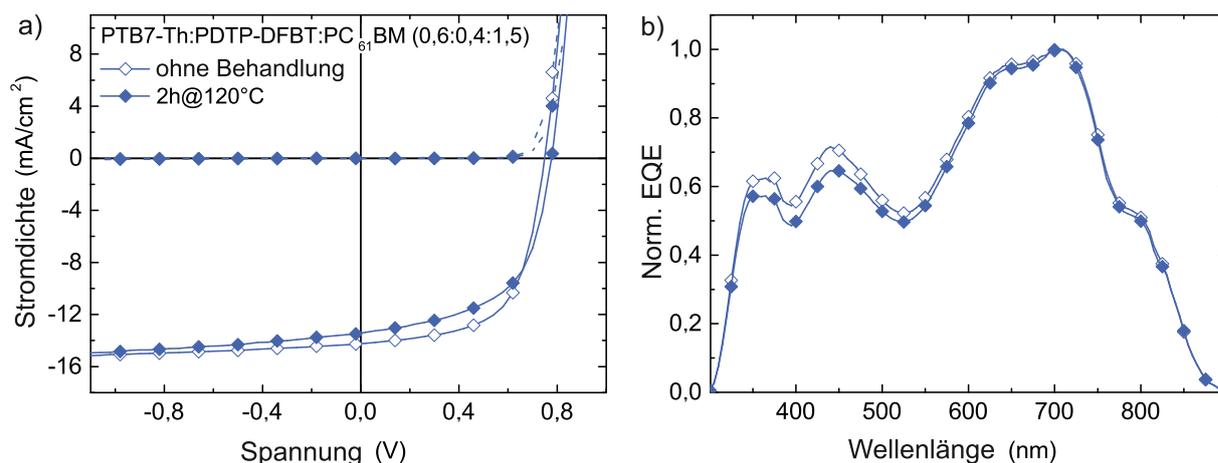


Abbildung 6.5: a) Typische  $jU$ -Kennlinien von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM (0,6:0,4:1,5 Gew./Gew./Gew.) Solarzellen unter AM 1.5-Bestrahlung (durchgezogene Linien) und im Dunkeln (gestrichelte Linien) vor und nach der thermischen Behandlung (120°C, 2 Stunden). Die Solarzellen mit einer ternären D-D-A-Bulk-Heterojunction weisen eine wesentlich verbesserte thermische Stabilität im Vergleich zu binären Bulk-Heterojunctions auf. b) Die entsprechenden normierten externen Quanteneffizienzen zeigen nur eine geringe Verschlechterung des Fullerenabsorptionsbereichs.

nismus, von einem Energietransfer hin zu einem parallelverschalteten System, ändert. Allerdings konnte eine lineare Verschiebung der Leerlaufspannung auch bereits in Energietransferdominierten ternären Bulk-Heterojunctions beobachtet werden<sup>62,183–187</sup>. Ein genauer Funktionsmechanismus hierfür ist allerdings auch in der Literatur noch nicht bekannt.

Um die thermische Stabilität der ternären PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen bei verschiedenen PDTP-DFBT-Konzentrationen zu untersuchen, wurden alle Proben thermisch für 2 Stunden bei 120°C behandelt. Die zugehörigen Kenngrößen sind in Abbildung 6.4 über der PDTP-DFBT-Konzentration aufgetragen und in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Messdaten zeigen, dass im Vergleich zu binären Solarzellen mit PTB7-Th eine Stabilisierung der Kenngrößen durch eine ternäre Bulk-Heterojunction eintritt. So konnten Solarzellen gemessen werden, die nach der thermischen Behandlung Wirkungsgrade von über 6% aufweisen und sogar 15% mehr Photostrom erzeugten, als binäre PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen. Über den gesamten Konzentrationsbereich von PDTP-DFBT folgt der Wirkungsgrad dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte, da der FF nach der thermischen Behandlung für alle Gemische konstant bei etwa 56% liegt und die Leerlaufspannung auf einem etwas höheren Niveau dem gleichen linearen Abfall folgt, wie nicht behandelte Solarzellen (siehe Abbildung 6.4). Der optimale „trade-off“ zwischen Wirkungsgrad und Stabilität ist bei dem ternären Gemisch PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM (0,6:0,4:1,5 Gew./Gew./Gew.) zu finden. Die  $jU$ -Kennlinie und das EQE-Spektrum einer repräsentativen Solarzelle aus diesem Mischsystem ist in Abbildung 6.5 zu finden. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Leerlaufspannung leicht von 749 mV auf

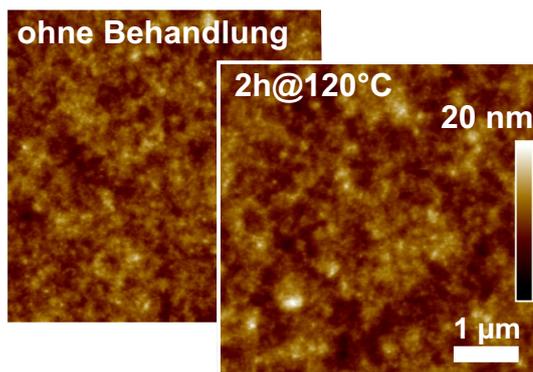


Abbildung 6.6: AFM-Aufnahmen von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM (0,6:0,4:1,5 Gew./Gew./Gew.) Filmen, vor (hinten) und nach der thermischen Behandlung (vorne). Es ist nahezu keine Veränderung der Topographie nach der thermischen Behandlung zu erkennen.

777 mV durch die thermische Behandlung erhöht. Außerdem weist der Füllfaktor einen geringfügigen Rückgang von 62% auf 57% auf, übertrifft damit aber immer noch die binären Solarzellen mit PTB7-Th oder PDTP-DFBT. Die ausschlaggebende Verbesserung nach der thermischen Behandlung weist die Kurzschlussstromdichte auf. Nach der thermischen Behandlung weist diese einen Wert von  $-13,4 \text{ mA/cm}^2$  auf, was lediglich einer Reduktion von 4% (rel.) entspricht. Somit liefert die Solarzelle einen Wirkungsgrad von 6% nach der thermischen Behandlung, was einem Verlust von nur 9% (rel.) entspricht. Zum Vergleich, binäre Solarzellen mit PTB7-Th zeigen einen Verlust von 30% (rel.).

Somit konnte durch die Zugabe von PDTP-DFBT in PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM effektiv der Verlustkanal der Fullerenkristallisation unterdrückt werden, was sich auch in den EQE-Messungen in Abbildung 6.5b widerspiegelt. Die Reduktion der EQE im Fullerenabsorptionsbereich nach der thermischen Behandlung ist weit weniger ausgeprägt, als bei binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen, und ähnelt stark den relativen Verlusten, die in binären PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen beobachtet wurden. Außerdem konnte in den AFM-Aufnahmen der ternären PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Schichten (Abbildung 6.6) keine Änderung in der Rauigkeit oder Beschaffenheit der Topographie nach der thermischen Behandlung festgestellt werden, was ebenfalls eine wirksame Unterdrückung der PC<sub>61</sub>BM-Aggregation widerspiegelt.

So konnte durch den Einsatz einer ternären D-D-A-Bulk-Heterojunction eine thermische Stabilisierung für 2 Stunden bei 120°C erreicht werden. Darüber hinaus wurden die ternären Bulk-Heterojunctions auch anderen thermischen Belastungstests unterzogen, welche teilweise über einen längeren Zeitraum (200 Stunden bei 85°C und 30 Stunden bei 120°C) oder bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden (30 min bei 150°C). Die Ergebnisse dieser Studie sind in der dazugehörigen Veröffentlichung zu finden, weisen aber auch bei diesen verschärften Bedingungen eine verbesserte thermische Stabilität gegenüber binären Bulk-Heterojunctions auf<sup>107</sup>.

### 6.3 Untersuchung der Domänenformation via spektroskopischer Ellipsometrie

Der Ursprung der thermischen Stabilität der ternären PTB7-Th:PDTP-DFBT:-PC<sub>61</sub>BM-Bulk-Heterojunction liegt in der Molekül- und Domänenkonformation der Morphologie verborgen. Um Aufschluss über die Zusammensetzung der Morphologie zu erhalten, wurden Untersuchungen mittels spektroskopischer Ellipsometrie unternommen<sup>1</sup>. Auf Grund der Wechselwirkung der Domänen mit dem elektromagnetischen Feld und der damit verbundenen Abhängigkeit der effektiven dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}$  von der Polarisierbarkeit der Domänen, können Rückschlüsse über die Volumenanteile der Komponenten sowie der Form der Domänen gezogen werden. Der Zusammenhang zwischen der dielektrischen Funktion und der Polarisierbarkeit ist über die Clausius-Mossotti-Beziehung gegeben:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_e \alpha}{3\epsilon_0} \quad (6.1)$$

Dadurch kann man von einer makroskopisch messbaren Größe (der dielektrischen Funktion  $\epsilon$ ) auf die Polarisierbarkeit  $\alpha$ , die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  und die Anzahl der Elektronen im dielektrischen Medium  $N_e$  sowie die damit verbundene mikroskopische Struktur eines Materials schließen.

Die Untersuchung von Domänenformen und Ausprägungen in binären Bulk-Heteroübergängen durch spektroskopische Ellipsometrie wurde bereits von Engmann et al. beschrieben<sup>188</sup>. Dabei verwendeten sie das Bruggeman-Modul, um die Molekülverteilungen in der Dünnschicht durch die komplexen Brechungsindizes ( $n$ ,  $k$ ) zu beschreiben<sup>189</sup>. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich die effektive dielektrische Funktion  $\epsilon$  des Materialgemisches aus Donator und Akzeptor durch ein effektives Medium aus den einzelnen Komponenten beschreiben lässt. Formel 6.2 beschreibt diesen Zusammenhang für eine binäre Bulk-Heterojunction:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_a \epsilon_b + \kappa \epsilon_h (f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b)}{\kappa \epsilon_h + (f_a \epsilon_b + f_b \epsilon_a)} \quad (6.2)$$

Dabei sind  $\epsilon_a$  und  $\epsilon_b$  die dielektrischen Funktionen der reinen Materialien, während  $f_a$  und  $f_b$  die entsprechenden Volumenanteile darstellen.  $\epsilon_h$  ist die dielektrische Funktion des *Host*-Mediums, also das Material, das die beiden Einzelkomponenten umschließt. Wird angenommen, dass das *Host*-Medium aus Material a besteht, also  $\epsilon_h = \epsilon_a$ , und das zweite Material in kugelförmigen Domänen darin vorkommt, spricht man von der sog. Maxwell-Garnett-

<sup>1</sup> Die Messungen wurden von Dr. Adrian Mertens im Rahmen seiner Dissertation und von Robert Droll während seiner Masterarbeit angefertigt<sup>18,147</sup>.

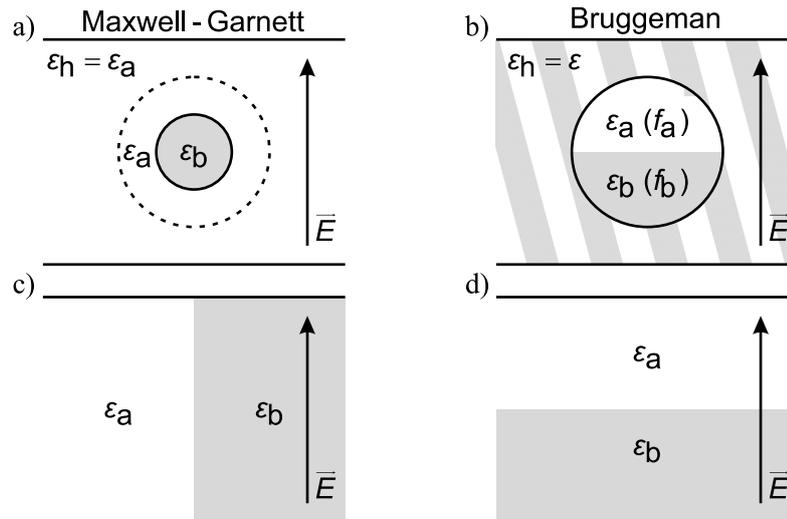


Abbildung 6.7: Ansätze der Effektiv-Medien-Theorie: a) Maxwell-Garnett: Material a beherbergt kugelförmige Domänen aus Material b. b) Bruggeman: beide Materialien bilden ein effektives Medium. Die Volumenanteile geben die Wahrscheinlichkeit an, das entsprechende Material in einer kugelförmigen Domäne vorzufinden. c)  $q = 0$ : Keine gegenseitige Abschirmung des elektrischen Feldes durch die beiden Domänen. d)  $q = 1$ : Maximale gegenseitige Abschirmung des elektrischen Feldes durch die beiden Domänen<sup>146,147</sup>.

Approximation (Abbildung 6.7a). In dem hier verwendeten, allgemeineren Bruggeman-Ansatz (Abbildung 6.7b), geben die Volumenanteile lediglich die Wahrscheinlichkeit an, mit der die entsprechenden Komponenten in einer kugelförmigen Domäne vorliegen. Dazu wird  $\epsilon_h = \epsilon$  gesetzt<sup>146</sup>. Der Parameter  $\kappa = (1 - q)/q$  wird über den Depolarisationsfaktor  $q$  definiert und beschreibt die Abschirmung des elektromagnetischen Feldes durch die beiden Komponenten. Dieser Faktor kann mit der Ausdehnung und Form der umschlossenen Materialdomänen korreliert werden. Bei einer Veränderung der Domänenform ändert sich also auch der entsprechende  $q$ -Faktor. Seine Bestimmung ist im Allgemeinen sehr schwierig und kann analytisch nur für wenige Formen berechnet werden. Neben dem Depolarisationsfaktor  $q = 1/3$  für eine Kugel, sind in Abbildung 6.8 die beiden Wien'schen Grenzfälle mit  $q = 0$  und  $q = 1$  eingezeichnet. Im Fall  $q = 0$  verlaufen alle Grenzflächen parallel zu den elektrischen Feldlinien des äußeren Feldes, wie etwa bei dünnen Platten oder langen Zylindern. Die Polarisierungen der Domänen stören sich also nicht gegenseitig, da die Feldlinien nur durch ein Material laufen. Im Fall  $q = 1$ , stehen die Grenzflächen orthogonal zu den Feldlinien und somit bekommen die Dipole über das elektrische Feld den vollen Einfluss der Dipole des anderen Materials zu spüren. Der Depolarisationsfaktor wird deshalb gelegentlich auch als Abschirmungs-Faktor (engl. *screening factor*) bezeichnet. Zwischen diesen beiden Spezialfällen kann der Depolarisationsfaktor entsprechend der Form der Domänen jeden beliebigen Wert annehmen.

Da der Depolarisationsfaktor  $q$  somit geeignet scheint, um die Domänenkonformation inner-

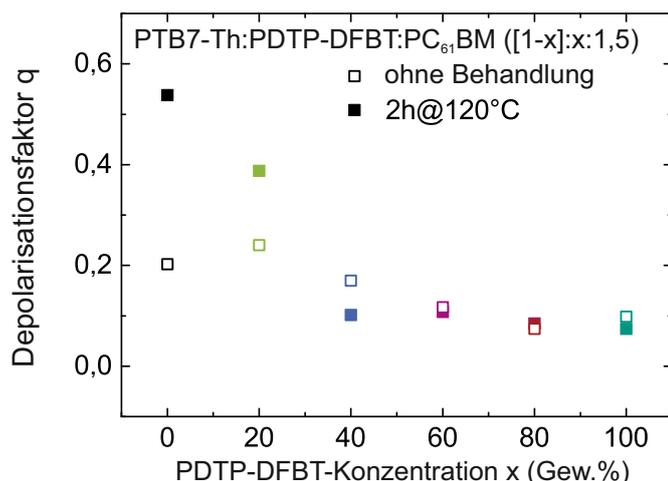


Abbildung 6.8: Depolarisationsfaktor  $q$  der ternären PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM Bulk-Heterojunction aufgetragen über der PDTP-DFBT-Konzentration  $x$  vor (offene Quadrate) und nach der thermischen Behandlung (120°C, 2 Stunden, geschlossene Quadrate).

halb der ternären Bulk-Heterojunction zu beschreiben, wurden anhand der in Kapitel 4.6 beschriebenen Messmethode das Amplitudenverhältnis  $\Psi$  und die Phasenverschiebungen  $\Delta$  der verwendeten Materialien PTB7-Th, PDTP-DFBT und PC<sub>61</sub>BM auf Glassubstraten gemessen und anschließend modelliert. Hierfür wurde das aus der Literatur bekannte verallgemeinerte (Gauss)-Oszillatormodell verwendet<sup>146,190</sup>. Anschließend wurden die optischen Konstanten ( $n$ ,  $k$ ) der reinen Materialien zu einem effektiven Medium kombiniert, so dass eine Beschreibung der ternären Bulk-Heterojunction möglich ist. Dabei stellt  $k$  im Wesentlichen die Absorption der ternären Bulk-Heterojunction dar und zeigt eine exzellente Übereinstimmung mit der zuvor diskutierten Absorption und der EQE der ternären Mischungen. Somit konnte gezeigt werden, dass dieses Modell sich auf beliebig viele beteiligte Materialien in der Mischung verallgemeinern lässt<sup>107</sup>.

Um nun Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der ternären Bulk-Heterojunctions zu ermöglichen, wurden ellipsometrische Messungen an PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Filmen gemacht. Dabei wurde das Mischverhältnis, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, über den Anteil an PDTP-DFBT variiert. Des Weiteren wurden diese Messungen sowohl für Schichten vor als auch nach der thermischen Behandlung bei 120°C über 2 Stunden angefertigt. In Abbildung 6.8 ist der Depolarisationsfaktor  $q$  über die PDTP-DFBT-Konzentration  $x$  aufgetragen. Vor der thermischen Behandlung (offene Vierecke) zeigt sich nur eine geringe Abhängigkeit von der PDTP-DFBT-Konzentration. Tendenziell steigt  $q$  für geringere Anteile PDTP-DFBT in der ternären Bulk-Heterojunction an, was bereits auf eine Änderung in der Schichtmorphologie hindeutet und auch in gutem Einklang mit den AFM-Aufnahmen aus Abbildung 6.2c und f ist. Dort konnte eine höhere Rauigkeit für PDTP-DFBT-Solarzellen festgestellt

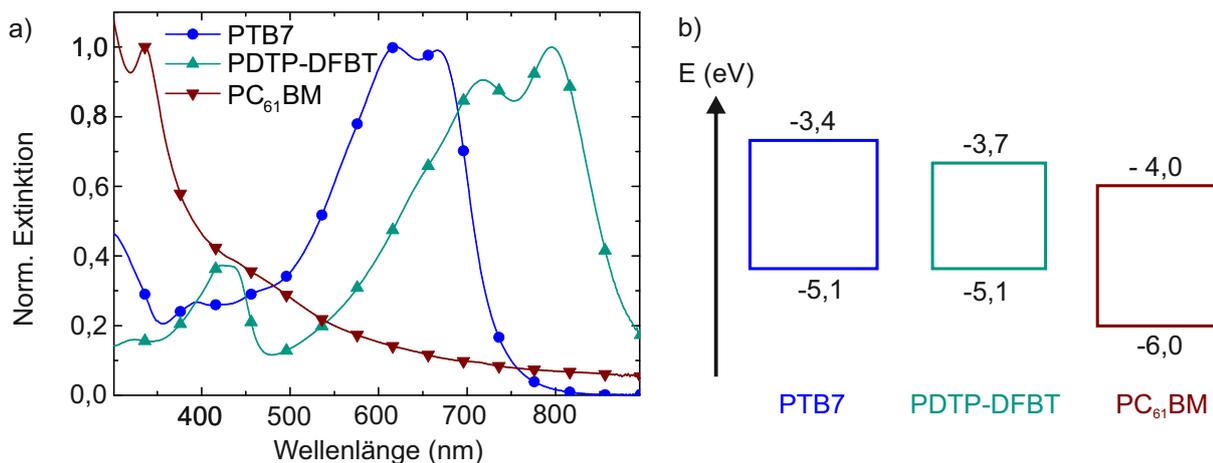


Abbildung 6.9: a) Die normierte Extinktion und b) das entstehende Energiediagramm der verwendeten Materialien: PTB7, PDTP-DFBT und PC<sub>61</sub>BM.

werden, was schon damals als eine veränderte Schichtmorphologie interpretiert wurde. Nach der thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C verdreifacht sich der Wert für  $q$  von binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Mischungen ( $x=0$  Gew.%). Dies deutet auf eine Änderung der Domänenkonformation (Größe, Form und Anordnung) in der Bulk-Heterojunction hin, welche letztendlich in der Reduktion der Kurzschlussstromdichte bzw. des Wirkungsgrades der PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen sichtbar wird (siehe Kapitel 6.1). Diese könnten sich sogar bis zur Oberfläche ausgeprägt haben, und bereits in den AFM-Aufnahmen in Abbildung 6.2c zu sehen sein. Bei binären PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen ( $x=100$  Gew.%) hingegen, ist keine Änderung des Depolarisationsfaktor  $q$  nach der Behandlung festzustellen. Dies kann einer stabilen Domänenkonformation zugeschrieben werden und entspricht der Leistung sowie den AFM-Aufnahmen von PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen vor und nach der Behandlung (Vergleiche hier Abbildung 6.2d - f). Zwischen diesen beiden Extremen verändert sich der Depolarisationsfaktor je nach PDTP-DFBT-Konzentration  $x$ . Ab einer Konzentration von  $x=40$  Gew.% bleibt  $q$  nahezu unverändert trotz thermischer Behandlung. Dies spiegelt die erhöhte thermische Stabilität ternärer Mischungen mit hohem PDTP-DFBT-Gehalt wieder und erklärt das optimale Mischungsverhältnis von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM (0,6:0,4:1,5 Gew./Gew./Gew.), ab dem die Kurzschlussstromdichte nur noch um ca. 4% (rel.) auf Grund der thermischen Behandlung reduziert wird.

Somit konnten mittels ellipsometrischen Messungen und durch die Beschreibung durch ein effektives Medium Rückschlüsse über die Schichtmorphologie gezogen werden. Dabei konnte über den Depolarisationsfaktor  $q$  nachgewiesen werden, dass die Domänenkonformation bzw. Morphologie innerhalb der ternären Bulk-Heterojunction ab einer PDTP-DFBT-Konzentration von  $x=40$  Gew.% erhalten bleibt, und somit eine erhöhte thermische Stabilität aufweist.

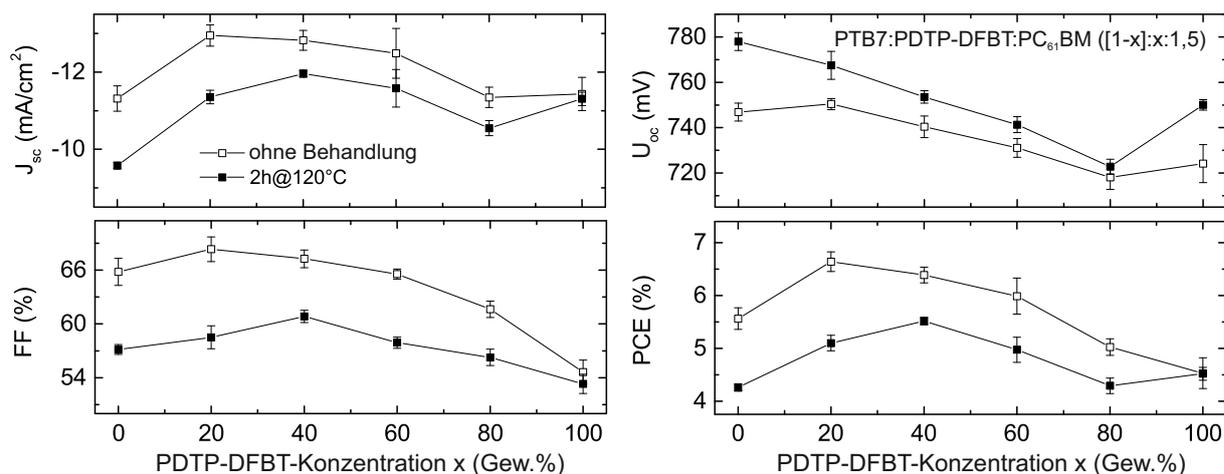


Abbildung 6.10: Kenngrößen der ternären PTB7:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM ([1-x]:x:1,5 Gew./Gew./Gew.) Solarzellen aufgetragen über der PDTP-DFBT-Konzentration  $x$  vor (offene Quadrate) und nach (geschlossene Quadrate) der thermischen Behandlung (120°C, 2 Stunden).

## 6.4 Übertragung auf andere Materialsysteme

Da das BDT-Polymer PTB7-Th durch eine ternäre D-D-A-Bulk-Heterojunction thermisch stabilisiert werden konnte, soll nun versucht werden, das strukturell ähnliche BDT-Polymer PTB7 zu stabilisieren. Dieses BDT-Polymer verzichtet auf die zusätzlichen Thiophene an der Verknüpfung zu den Seitenketten der Benzodithiophen-Einheit (Abbildung 2.9) und weist damit ein leicht ins Blau verschobenes Absorptionsspektrum auf (siehe Abbildung 6.9a). Damit zeigt PTB7 im Vergleich zu PTB7-Th ein noch stärker abweichendes Spektrum zu PDTP-DFBT. Daher sollte sich dieses Material ebenfalls für den Einsatz in einer ternären Bulk-Heterojunction eignen. Das in dieser Arbeit verwendete Polymer wurde von 1-Material Inc. bezogen und besitzt ein Molekulargewicht von 125 kg/mol und weist eine Polydispersität von  $\bar{D}=2,5$  auf. Die HOMO- und LUMO-Energien von PTB7 wurden zu -5,1 eV und -3,4 eV bestimmt. Die Kaskaden-Struktur der Energieniveaus in der ternären Bulk-Heterojunction ist in Abbildung 6.9b dargestellt.

Angelehnt an die Experimente mit PTB7-Th wurde auch bei ternären Bulk-Heterojunctions mit PTB7 sukzessive der PDTP-DFBT-Gehalt ( $x$ ) erhöht und gleichzeitig der PTB7-Gehalt ( $1-x$ ) reduziert. Auch hier wurde die Gesamtfeststoffkonzentration (25 mg/ml) sowie das Mischverhältnis zwischen Polymeren und Fulleren (1:1,5 Gew./Gew./Gew.) konstant gehalten. Die Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 6.2 zu finden und über der PDTP-DFBT-Konzentration  $x$  in Abbildung 6.10, vor und nach der thermischen Behandlung, aufgetragen. Wie zu erkennen ist, konnte durch das Ersetzen von 20% PTB7 mit PDTP-DFBT der durchschnittliche Wirkungsgrad von 5,7% auf 6,6% gesteigert werden, was einer Verbesserung um 16% (rel.) entspricht. Die besten Solarzellen weisen sogar Wirkungsgrade von bis zu 7,0%

Tabelle 6.2: Kenngrößen von PTB7:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM ([1-x]:x:1,5 Gew./Gew./Gew.) Solarzellen, vor und nach der thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C. Pro Eintrag sind mehr als 10 Solarzellen in die Statistik eingeflossen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle, <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE).

PTB7: PDTP-DFBT: PC <sub>61</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
1,0:0,0:1,5	ohne	-11,3 ± 0,3	746 ± 4	66 ± 1	5,7 ± 0,2	6,0	74
	2h@120°C	-9,6 ± 0,1	778 ± 4	57 ± 1	4,2 ± 0,1	4,4	
0,8:0,2:1,5	ohne	-13,0 ± 0,3	750 ± 2	68 ± 1	6,6 ± 0,2	7,0	77
	2h@120°C	-11,4 ± 0,2	767 ± 6	59 ± 1	5,1 ± 0,1	5,4	
0,6:0,4:1,5	ohne	-12,8 ± 0,3	740 ± 5	67 ± 1	6,4 ± 0,1	6,7	86
	2h@120°C	-12,0 ± 0,1	753 ± 3	61 ± 1	5,5 ± 0,1	5,7	
0,4:0,6:1,5	ohne	-12,5 ± 0,6	731 ± 4	65 ± 1	6,0 ± 0,3	6,5	83
	2h@120°C	-11,6 ± 0,5	741 ± 3	58 ± 1	5,0 ± 0,2	5,4	
0,2:0,8:1,5	ohne	-11,3 ± 0,3	718 ± 3	61 ± 1	5,0 ± 0,2	5,3	86
	2h@120°C	-10,6 ± 0,2	722 ± 3	56 ± 1	4,3 ± 0,1	4,5	
0,0:1,0:1,5	ohne	-11,4 ± 0,4	724 ± 8	55 ± 1	4,5 ± 0,3	4,9	100
	2h@120°C	-11,3 ± 0,2	750 ± 2	53 ± 1	4,5 ± 0,1	4,8	

auf, was für PC<sub>61</sub>BM-basierte Fulleren-Solarzellen sehr gute Wirkungsgrade sind. Begründet ist die Leistungssteigerung in der gestiegenen Kurzschlussstromdichte für nahezu alle ternären Mischungen. Für die effizienteste Mischung konnte sogar eine Kurzschlussstromdichte gemessen werden, die nahezu 2 mA/cm<sup>2</sup> höher ist, als die einer binärer Solarzellen mit PTB7. Damit unterscheidet sich dieses ternäre System grundlegend von dem in dem vorherigen Kapitel mit PTB7-Th, mit dem anfänglich keine Leistungsverbesserung erreicht werden konnte. Daher kann vermutet werden, dass auf Grund der komplementären Absorption sowie der Kaskadenstruktur der Energieniveaus PDTP-DFBT in dieser Bulk-Heterojunction als Infrarot-Sensitizer wirkt und einen Ladungstransfer mit bereits getrennten Ladungen von PDTP-DFBT auf PTB7 vollzogen wird. Somit wird die spektrale Absorption erhöht, jedoch die Ladungstransporteigenschaften der binären PTB7:PC<sub>61</sub>BM Bulk-Heterojunction benutzt. Diese Vermutung wird durch eine Veröffentlichung von Zhang et al. bestätigt, in der das System bereits in Kombination mit PC<sub>71</sub>BM untersucht wurde<sup>182</sup>. Dort konnte der Funktionsmechanismus bis zu 30% PDTP-DFBT dem Ladungsträgertransfer von PDTP-DFBT auf PTB7 zugeordnet werden, was eine Anlagerung von PDTP-DFBT in der Morphologie nach Abbildung 2.12, Prozess 2 oder

3 erahnen lässt. Über die Konzentration hinaus wurden keine weiteren Daten veröffentlicht. Auf Basis der hier generierten Daten, lässt sich allerdings folgern, dass ab einer Konzentration von etwa 40% PDTP-DFBT eine Überlagerung des Ladungstransfers mit einem sich ausprägenden parallelen Kanal wahrscheinlich ist, da ab etwa dieser Konzentration die Leerlaufspannung sinkt, was typisch für eine parallel operierende Bulk-Heterojunction ist. Jedoch wurden keine weiteren Untersuchungen unternommen um den Funktionsmechanismus genauer zu bestimmen. Wie in Kapitel 6.2 wurde größere Aufmerksamkeit den thermischen Stabilisierungseigenschaften des ternären Systems gewidmet. Denn auch hier kann eine thermische Stabilisierung durch die Zugabe eines weiteren Donators festgestellt werden. Wiederum sticht das ternäre Gemisch PTB7:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM (0,6:0,4:1,5 Gew./Gew./Gew.) hervor, welches nach der thermischen Behandlung bei 120°C für 2 Stunden lediglich einen relativen Verlust von 14% zeigt und damit auch den höchsten Wirkungsgrad mit 5,5% in dieser Versuchsreihe darstellt. Das vor der thermischen Behandlung beste Gemisch mit einem Verhältnis von 0,8:0,2:1,5 (Gew./Gew./Gew.) zeigt eine wesentlich stärkere Degradation. Hier ist der Anteil an stabilisierenden PDTP-DFBT-Domänen offensichtlich nicht ausreichend um eine thermisch stabile Morphologie hervorzurufen. Dennoch bleibt festzustellen, dass alle ternären Gemische die binären Solarzellen aus PTB7:PC<sub>61</sub>BM in relativen Wirkungsgradverlusten und wirklicher Leistung nach Ende der thermischen Behandlung übertreffen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels bestärken den Ansatz, eine Verbesserung der Stabilität und des Wirkungsgrades durch die Zugabe eines weiteren Donators in die Bulk-Heterojunction zu erreichen. Zusammen mit dem Konzept aus Kapitel 5 erhält man durch die Verwendung einer ternären D-A-A- oder D-D-A-Bulk-Heterojunction vielfältige Möglichkeiten, die verwendeten Copolymere und Fullerene zu kombinieren und damit maßgeschneiderte Bulk-Heterojunctions zu entwerfen, die den Wirkungsgrad und die Stabilität weiter verbessern können.



## 7 Ternäre Bulk-Heterojunction mit einem Vernetzer als dritte Komponente

*In den vorherigen beiden Kapiteln 5 und 6 wurden ternäre D-A-A- bzw. D-D-A-Bulk-Heterojunctions eingesetzt, um die Leistungsfähigkeit und vor allem die thermische Stabilität der Solarzellen zu verbessern. In diesem Kapitel wird ein weiterer Typ einer ternären Bulk-Heterojunction eingeführt. Ein Vernetzer wird als zusätzliche, sich nicht verflüchtigende Komponente der Bulk-Heterojunction hinzugegeben, um die Morphologie der Solarzelle vor einer thermisch induzierten Alterung über einen langen Belastungszeitraum (bis zu 200 Stunden) zu schützen. Zu Beginn des Kapitels wird das Konzept des Vernetzens vorgestellt und anschließend der verwendete Vernetzer in Kapitel 7.2 charakterisiert. Um das Stabilisierungsvermögen des Vernetzers zu überprüfen, werden in Kapitel 7.3 entsprechend P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen hergestellt und charakterisiert. Im darauffolgenden Kapitel 7.4 wird die Methode auf andere Materialsysteme übertragen.*

*Teile dieses Kapitels sind in Zusammenarbeit mit Hartmut Krüger vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) aus Potsdam und innerhalb der Bachelorarbeit „Verbesserung der thermischen Stabilität von organischen Solarzellen mithilfe eines Bisazid-Vernetzers“ von Daniel Baumann entstanden<sup>191</sup>.*

### 7.1 Langzeitstabilisierung der Bulk-Heterojunction durch Vernetzung

In den vorhergehenden Kapiteln wurde die thermische Stabilisierung nur auf einer Zeitskala von bis zu 2 Stunden untersucht. Um eine Stabilisierung über einen längeren Belastungszeitraum (>100 Stunden) zu ermöglichen, wird in der Forschung das Konzept der Vernetzung diskutiert (Abbildung 7.1). In den letzten Jahren wurden viele Anstrengungen unternommen, um vernetzbare Materialien zu entwerfen, die die Morphologie zwischen der Donatoren, der Akzeptoren oder beider Komponenten fixiert. Dabei werden die Vernetzereinheiten entweder durch strukturelle Modifikation direkt an die funktionellen Materialien synthetisiert<sup>90,91,93</sup> oder der Vernetzer als dritte Komponente der Bulk-Heterojunction hinzugegeben<sup>114–117,192</sup>. Letzteres Konzept nutzt als funktionelle Vernetzereinheiten vor allem Azide<sup>114–117</sup> und Vinyl<sup>192</sup>. Gerade die Azid-basierten Vernetzer haben sich besonders hervorgetan, da die Vernetzungsreaktion mit den Komponenten der Bulk-Heterojunction durch Wahl des Reaktionstriggers (UV-Licht oder Temperatur) gesteuert werden kann<sup>114</sup>.

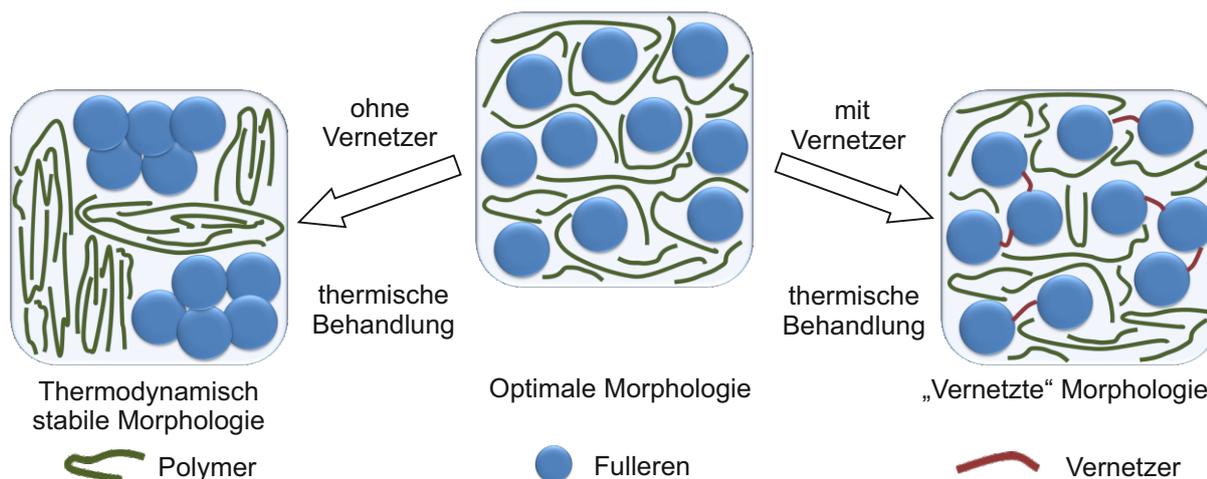


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der thermischen Alterung: Die ursprüngliche optimale Morphologie kann sich bei thermischer Behandlung hin zu einer thermodynamisch stabilen Morphologie ändern. Die so entstandenen Fulleren-Aggregate („Fullerenkristalle“) können die Exzitonendissoziation reduzieren und damit die Leistungsfähigkeit der Solarzelle. Auf Grund der Anwesenheit einer dritten Komponente, hier eines Vernetzers, kann die Anfangsmorphologie „eingefroren“ werden, in dem die Bildung von Fullerenkristallen in der Schicht unterdrückt wird.

In dieser Arbeit wurde der neuartige Azid-Vernetzer 1,2-Bis((4-(azidomethyl)phenethyl)thio)ethan (TBA-X, Abbildung 7.2) der Firma Specific Polymers hinsichtlich seiner Stabilisierungseigenschaften in Bulk-Heterojunctions untersucht. Die erzielten Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert.

## 7.2 Charakterisierung des Vernetzers TBA-X

Der Vernetzer TBA-X ist in Abbildung 7.2 abgebildet. Laut Hersteller kann der Vernetzer durch eine einfache, kostengünstige und skalierbare Syntheseroute synthetisiert werden und ist außerdem sehr gut löslich in den gängigen aromatischen Lösungsmitteln.

Üblicherweise werden Vernetzungsreaktionen durch einen externen Stimulus ausgelöst (chemisch, thermisch oder UV-Beleuchtung). So bilden beispielsweise Azide, welche auch als funktionelle Vernetzereinheit in TBA-X zu finden sind, durch UV-Beleuchtung oder hohen Temperaturen ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) reaktives Nitrin, das dann zufällig mit den Alkylseitenketten des Polymers oder des Fulleren reagieren kann (Abbildung 7.2)<sup>193</sup>. Allerdings kann UV-Licht in Polymer:Fulleren-Solarzellen auch zu einer ungewünschten Fulleren-Dimerisierung führen, die dadurch Fallenzustände für die Ladungsträger erzeugt und somit den Wirkungsgrad verringert<sup>194</sup>. Daher ist eine Aktivierung der Vernetzungsreaktion bei niedrigen Temperaturen wünschenswert. Aus der Literatur ist bekannt, dass Azide bei niedrigen Temperaturen (ab ca.  $80^{\circ}\text{C}$ ) mit Fullerenen reagieren können und über eine 1,3-dipolare-Cycloaddition

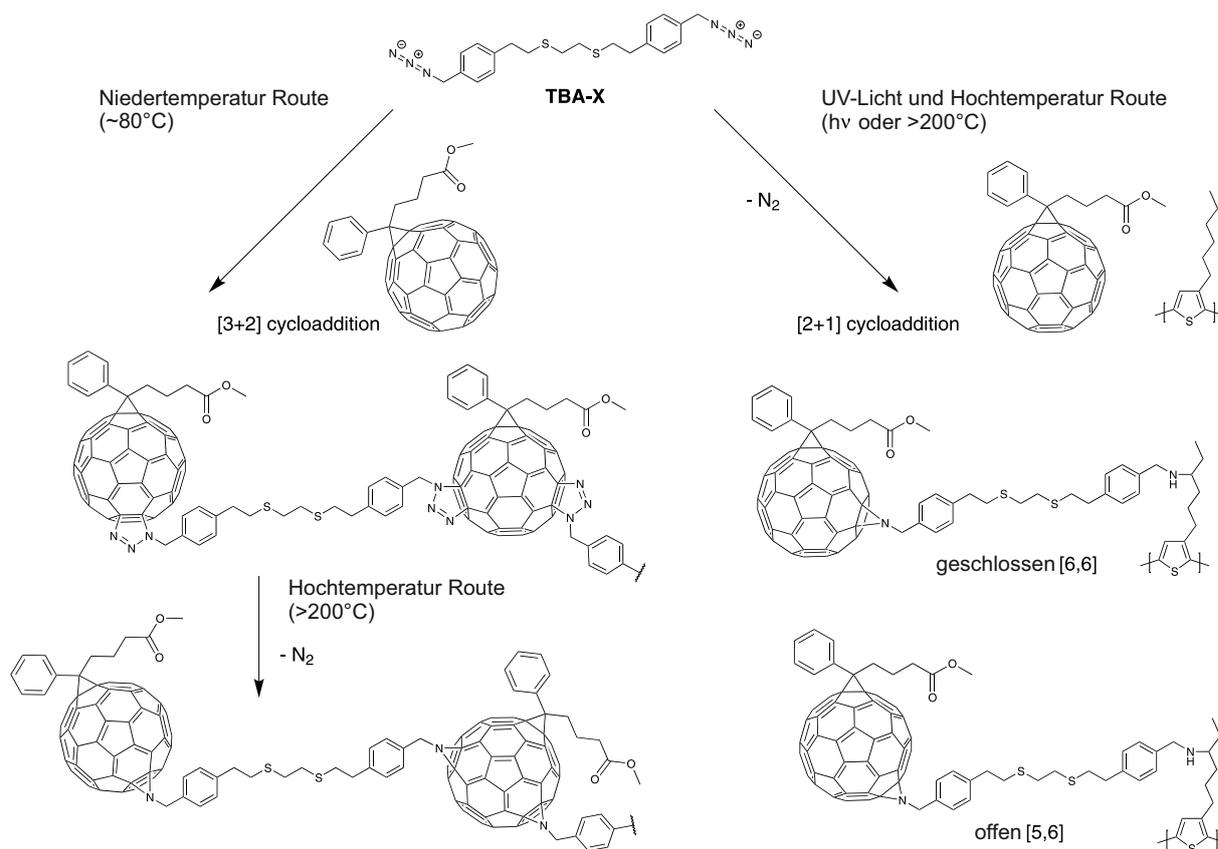


Abbildung 7.2: Mögliche Reaktionswege des Vernetzers TBA-X innerhalb einer Bulk-Heterojunction: Die UV-Licht-Route ermöglicht die Vernetzung durch die Bestrahlung mit UV-Licht oder hohe Temperaturen ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ). Auf dieser Route kann TBA-X sowohl mit dem Polymer P3HT als auch mit dem Fulleren  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  innerhalb der BHJ reagieren. Aufgrund der Vernetzungsreaktion entsteht ein Aziridinring und es wird zusätzlich  $\text{N}_2$  freigesetzt. Die Niedertemperatur-Route ermöglicht eine sehr selektive Vernetzung mit dem Fulleren. Dabei kann die Reaktion bei niedrigen Temperaturen (etwa.  $80^{\circ}\text{C}$ ) initiiert werden. Weiteres Erwärmen bei hohen Temperaturen ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) kann ebenfalls zur Bildung eines Aziridinrings durch freisetzen von  $\text{N}_2$  führen. Darstellung nach <sup>114</sup>.

Triazolino(4',5':1,2)-Fullerene bilden <sup>114</sup>. Dieser Reaktionspfad ist in Abbildung 7.2 illustriert. Um Aufschluss über die thermischen Eigenschaften des Vernetzer TBA-X zu erhalten und heraus zu finden, ob dieser Reaktionspfad mit den hier verwendeten Materialien möglich ist, wurde das Molekül zuerst mittels Thermogravimetrischer Analyse (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) untersucht. Bei dieser Charakterisierungsmethode wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemessen <sup>195</sup>. Wie Abbildung 7.3 zeigt, ist mindestens eine Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  nötig, um die Zersetzung des Moleküls hervorzurufen. Bei etwa  $230^{\circ}\text{C}$  verliert der Vernetzer TBA-X ca. 20% seiner Masse, was auf die Freisetzung von  $\text{N}_2$  zurückgeführt werden kann. Diese hohe Temperaturstabilität ermöglicht die Lagerung von reinem TBA-X bei Raumtemperatur. Des Weiteren kann auf Grund der stabilen

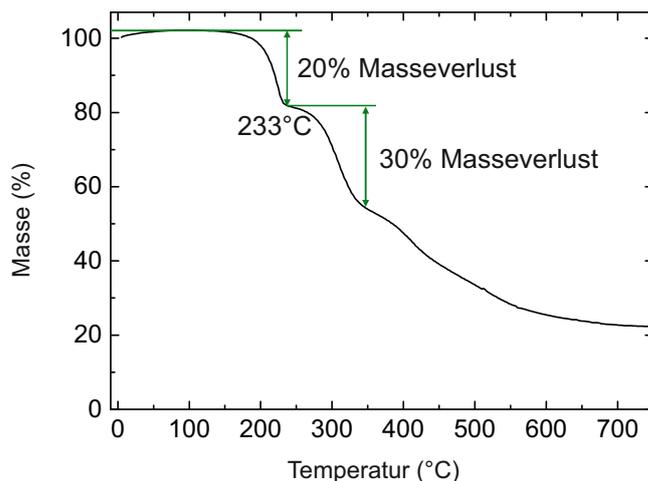


Abbildung 7.3: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von TBA-X. Die Messung wurde unter Stickstoff von Raumtemperatur bis 700°C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Das TGA-Thermogramm zeigt deutlich, dass TBA-X bis 200°C thermisch stabil ist, so dass eine Nitrenerzeugung unterhalb dieser Temperatur nicht stattfindet.

Molekül-Hauptkette des Vernetzers davon ausgegangen werden, dass er im Vergleich zu anderen Vernetzern auf Azid-Basis, die teilweise selbst initiierte chemische Reaktionen auslösen können, zu einer geringeren Reaktivität mit sich selbst neigt<sup>115</sup>.

Um die Vernetzungsreaktion in der Bulk-Heterojunction besser kontrollieren zu können, ist eine selektive Reaktion entweder mit dem Polymer oder dem Fulleren wünschenswert. Daher wurde zum einen die Vernetzungsreaktion nur mit dem Polymer und zum anderen nur mit dem Fulleren untersucht. Hierfür wurde das bereits in Kapitel 2.2.3 eingeführte konjugierte Polymer P3HT verwendet, da P3HT zusammen mit dem Fulleren PC<sub>61</sub>BM die am besten verstandene Materialkombination in der organischen Photovoltaik ist. Außerdem besitzt P3HT auf Grund seiner geringen Materialkosten eine gewisse Relevanz für künftige Rolle-zu-Rolle-Produktionsprozesse. Das in dieser Arbeit verwendete P3HT wurde von der Firma Rieke Metals bezogen und weist ein Molekulargewicht  $M_w = 57$  kg/mol, eine Polydispersität  $D = 2,4$  und eine Regioregularität  $RR = 91\%$  auf. Dabei gibt die Regioregularität an, wie viel Prozent der aufeinander folgenden Alkylketten die gleiche Orientierung besitzen. Eine Änderung der Orientierung kann zu einer Unterbrechung der Konjugation führen und so die Ladungstransporteigenschaften verschlechtern<sup>196,197</sup>. Das Polymer besitzt HOMO- und LUMO-Energien bei  $-4,7$  eV und  $-2,8$  eV, die mittels PESA und UV-Vis-Spektroskopie bestimmt wurden. Um nun die Reaktion zu untersuchen, wurden die Komponenten der Bulk-Heterojunction (P3HT und PC<sub>61</sub>BM) mit dem Vernetzer gemischt und einer Temperatur von 150°C eine abgeschwächte Totalreflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (engl. *attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy*, ATR-FTIR) durchgeführt. Diese strukturaufklärende Messmethode beruht auf Anregung von Schwingungszuständen in den Molekülen. Dadurch können Rück-

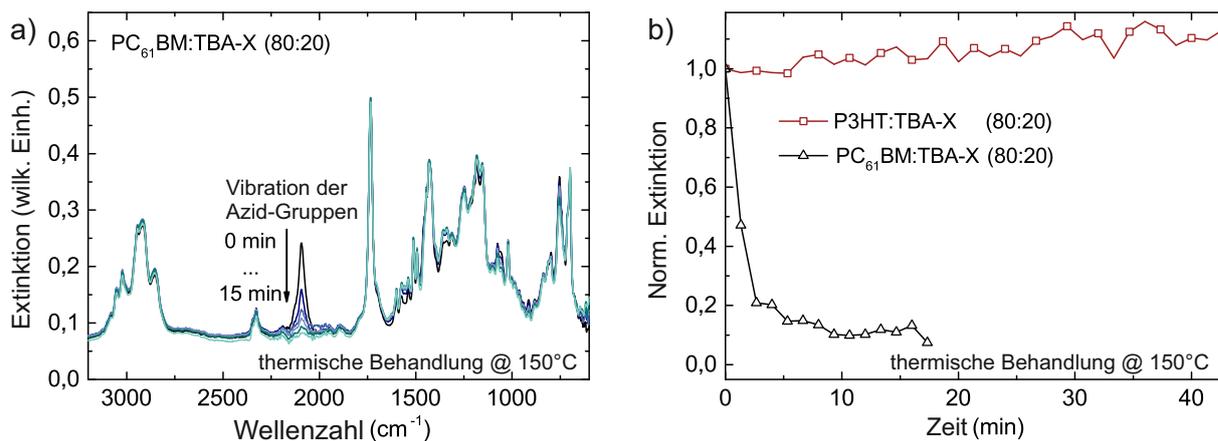


Abbildung 7.4: a) ATR-FTIR-Messung eines Gemischs aus PC<sub>61</sub>BM und dem Vernetzer TBA-X. Bei 150°C wird ein Absinken des Peaks bei der für Azide charakteristischen Wellenzahl (2100 cm<sup>-1</sup>) festgestellt. Dies kann als Zeichen für das Fortschreiten der Vernetzungsreaktion gedeutet werden. b) Auf den Anfangswert der Amplitude der charakteristischen Wellenzahl normierte Extinktion der ATR-FTIR-Messung. Hierbei wurde die Veränderung des Peaks bei der für Azide charakteristischen Wellenzahl für PC<sub>61</sub>BM:TBA-X (80:20, Gew./Gew.) und P3HT:TBA-X Gemische (80:20, Gew./Gew.) über der Zeit aufgetragen. Für Gemische aus P3HT:TBA-X ist keine Reduktion zu erkennen, weshalb von einer selektiven Reaktion des Vernetzers mit dem Fulleren auszugehen ist.

schlüsse auf das Vorhandensein und ggf. auf die Konzentration der funktionellen Gruppen, hier Azide, gezogen werden<sup>198</sup>.

Abbildung 7.4 zeigt, dass bei einer Temperatur von 150°C die charakteristische Extinktion der Azide, welche bei der Wellenzahl 2100 cm<sup>-1</sup> zu finden ist, nach ca. 15 Minuten verschwindet. Dies deutet darauf hin, dass bei einer Temperatur von 150°C eine Vernetzungsreaktion zwischen TBA-X und PC<sub>61</sub>BM stattfindet, die nach ca. 15 Minuten abgeschlossen ist. Abbildung 7.4b vergleicht die relative Amplitude der Azid-Schwingung (normiert auf den Anfangswert der Schwingung bei der Wellenzahl 2100 cm<sup>-1</sup>) von PC<sub>61</sub>BM:TBA-X (80:20, Gew./Gew.) und P3HT:TBA-X (80:20, Gew./Gew.) in Abhängigkeit der Zeit. Da sich bei dem Gemisch PC<sub>61</sub>BM:TBA-X die Amplitude der Azid-Schwingung über einen Zeitraum von 40 Minuten nicht verändert, ist davon auszugehen, dass bei einer Temperatur von 150°C keine Reaktion zwischen P3HT und TBA-X stattfindet. Wie bereits beschrieben, könnten allerdings hohe Temperaturen (> 200°C) dazu führen, dass sich das Fulleren oder das P3HT durch die Reaktion mit dem entstehenden Nitrin unter Bildung eines Aziridinrings mit dem Vernetzer verbindet<sup>199</sup>. Bei dieser Reaktion wird jedoch N<sub>2</sub> freigesetzt, was schädlich für die organischen Bauteile wäre. Allerdings konnte eine Reaktion dieser Art bei Versuchen mit Temperaturen bis 200°C nicht beobachtet werden. Zusammenfassend kann auf Grund des Verschwindens der charakteristischen Azid-Schwingung bei dem PC<sub>61</sub>BM:TBA-X-Gemisch und auf Grund der Persistenz der Schwingung bei Gemischen aus P3HT und TBA-X von einer selektiven, thermisch induzierten

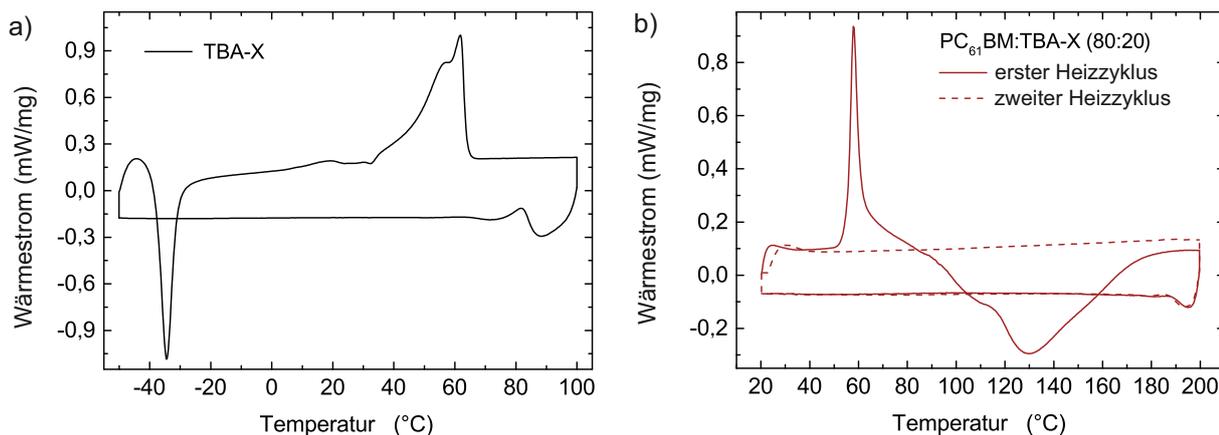


Abbildung 7.5: Dynamische Differenzkalorimetrie: a) TBA-X in einem thermischen Zyklus von -50 bis 100°C. b) PC<sub>61</sub>BM gemischt mit TBA-X (80:20, Gew./Gew.) in thermischen Zyklen von 20 bis 200°C.

Vernetzung mit dem Fulleren ausgegangen werden.

Um nun die minimal erforderliche Temperatur zu bestimmen, die eine Vernetzung der Fullere auslöst, werden reines TBA-X und ein Gemisch aus PC<sub>61</sub>BM und TBA-X mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) untersucht. Bei dieser Messmethode wird die zu untersuchende Probe Aufheiz- bzw. Abkühlzyklen ausgesetzt, um somit Rückschlüsse über exotherme oder endotherme Prozesse bzw. Phasenänderungen, wie Schmelzen oder Verdampfen, des zu untersuchenden Materials zu erhalten<sup>195</sup>. Das DSC-Diagramm in Abbildung 7.5a zeigt bei ca. 60°C den Schmelzpunkt von TBA-X und außerdem eine Rekristallisation des Vernetzers bei ca. -35°C. Wie Abbildung 7.5b zeigt wird durch die Hinzugabe von PC<sub>61</sub>BM der Schmelzpunkt des Materials nicht beeinträchtigt. Dieser ist weiterhin bei ca. 60°C zu beobachten. Allerdings findet ab einer Temperatur von ca. 80°C eine exotherme Reaktion statt, die der Vernetzungsreaktion zugeschrieben werden kann. Folgerichtig sind beim zweiten Heizzyklus weder eine Rekristallisation noch ein Schmelzen festzustellen. Dies kann zum einen auf den verwendeten Temperaturzyklus zurückgeführt werden, der in dieser Messung lediglich von 20°C - 200°C reicht. Zum anderen sind weder eine Rekristallisation noch ein weiteres Schmelzen zu erwarten, da der Vernetzer nach dem ersten Heizzyklus mit den Fulleren verbunden sein sollte.

Damit konnte eine thermische Stabilität des Vernetzers sowie eine selektive exotherme Reaktion mit den Fulleren ab ca. 80°C nachgewiesen werden. Im nächsten Abschnitt wird nun das Stabilisierungsvermögen des neuen Vernetzermaterials in organische Solarzellen untersucht.

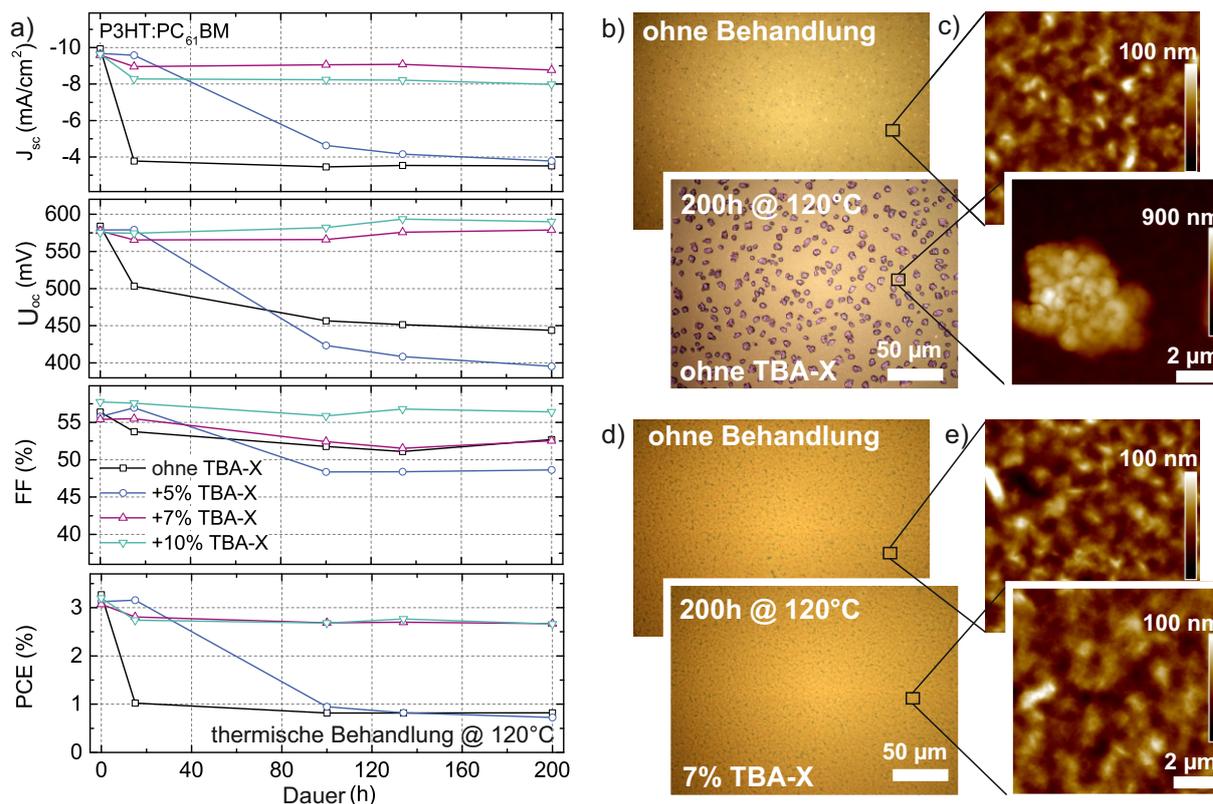


Abbildung 7.6: a) Kenngrößen der P3HT:PC<sub>61</sub>BM.TBA-X-Solarzellen (1:1 Gew./Gew.), aufgetragen über der Dauer der thermischen Behandlung bei 120°C. b) Lichtmikroskopische Aufnahmen von P3HT:PC<sub>61</sub>BM ohne den Vernetzer TBA-X, vor und nach der thermischen Behandlung für 200 Stunden bei 120°C. c) Topographie der entsprechenden Oberflächen. d), e) Mikroskop- und AFM-Bilder der P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Schichten die 7 Gew.% TBA-X (bezogen auf das Fulleren) enthalten.

### 7.3 TBA-X in P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen

Für eine umfangreiche Charakterisierung wurden eine Reihe von invertierten Solarzellen mit unterschiedlichen TBA-X Konzentrationen hergestellt (0 Gew.%, 5 Gew.%, 7 Gew.% und 10 Gew.%, bezogen auf den Fullergehalt). Es wurde beobachtet, dass die Zugabe des Vernetzers nicht merklich die Löslichkeit der Komponenten oder das Herstellungsverfahren via Rotationsbeschichtung beeinflusst, weshalb das Herstellungsverfahren identisch zu dem in Kapitel 3 beschriebenen durchgeführt wurde. Die genauen Lösungszusammensetzungen und Herstellungsparameter sind im Anhang (Kapitel B und C) zusammengefasst. Wie auch schon in den Versuchen der vorhergehenden Kapitel 5 und 6, wurde für die thermische Behandlung eine Temperatur von 120°C gewählt. Diese Temperatur wird in der Industrie für Laminationsprozesse genutzt. Der Prozess ist außerdem wesentlich anspruchsvoller, als der üblicherweise verwendete beschleunigte Lebensdauertest bei 85°C. Während der Herstellung der Solarzellen wurden kein zusätzlicher Prozessschritt für die Vernetzung verwendet. Die Vernetzungsreakti-

Tabelle 7.1: Kenngrößen von P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1 Gew./Gew.) vor und nach der thermischen Behandlung für 200 Stunden bei 120°C. Den Solarzellen wurde der Vernetzer TBA-X in unterschiedlichen Konzentrationen (5 - 10 Gew.% bezogen auf den Feststoffgehalt des Fullerenes) beigefügt. Pro Eintrag sind mindestens 8 Solarzellen in die Statistik eingegangen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle. <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE).

P3HT: PC <sub>61</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
ohne TBA-X	ohne	-9,9 ± 0,4	584 ± 7	56 ± 3	3,3 ± 0,2	3,7	24
	200h@120°C	-3,5 ± 0,1	444 ± 3	53 ± 1	0,8 ± 0,1	0,9	
5% TBA-X	ohne	-9,7 ± 0,4	578 ± 7	56 ± 2	3,1 ± 0,2	3,4	23
	200h@120°C	-3,8 ± 0,1	395 ± 6	49 ± 1	0,7 ± 0,1	0,8	
7% TBA-X	ohne	-9,6 ± 0,3	577 ± 6	55 ± 2	3,1 ± 0,2	3,3	87
	200h@120°C	-8,8 ± 0,1	588 ± 10	53 ± 2	2,7 ± 0,2	3,0	
10% TBA-X	ohne	-9,6 ± 0,2	575 ± 6	57 ± 2	3,2 ± 0,1	3,4	84
	200h@120°C	-8,0 ± 0,1	589 ± 9	56 ± 2	2,7 ± 0,2	2,9	

on findet vielmehr in den ersten Minuten der thermischen Behandlung statt. Die Kenngrößen der P3HT:PC<sub>61</sub>BM:TBA-X-Solarzellen unmittelbar nach der Herstellung und vor der thermischen Behandlung sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die unbehandelten Referenzsolarzellen (ohne TBA-X) weisen einen  $j_{SC}$  von -9,9 mA/cm<sup>2</sup>, eine  $U_{OC}$  von 584 mV und einen FF von 56% auf. Dies resultiert in einem Wirkungsgrad von 3,3%, welcher typischen Werten für P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen entspricht. Alle Solarzellen, die TBA-X in der Bulk-Heterojunction enthalten, weisen vor der thermischen Behandlung nahezu die gleichen Kenngrößen auf (siehe Tabelle 7.1).

Die Solarzellen wurden nun für 200 Stunden bei 120°C thermisch behandelt. Die Kenngrößen sind in Abbildung 7.6a über der Dauer der Behandlung aufgetragen sowie der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Auch wenn die Laminationsprozesse in der Industrie typischerweise eine Dauer von 2 Stunden nicht überschreiten, wurde für ein weiteres Verständnis über die Leistungsfähigkeit des Vernetzers die thermischen Belastungstests auf bis zu 200 Stunden ausgeweitet. Der Wirkungsgrad der Referenzsolarzellen ohne TBA-X hat nach 200 Stunden bei 120°C von 3,3% auf 0,8% abgenommen. Dieser Rückgang um 76% (rel.) kann vor allem durch den Einbruch der Kurzschlussstromdichte in den ersten Stunden der thermischen Behandlung erklärt werden (siehe Abbildung 7.6a). Dabei ist die Reduktion des  $j_{SC}$ , wie schon in den Kapiteln 5 und 6, auf die Bildung von Fulleren-Aggregaten zurückzuführen. Die Mikroskop- und AFM-Aufnahmen in Abbildung 7.6b und c zeigen Aggregate mit Durchmesser von 2 - 4 μm und mit

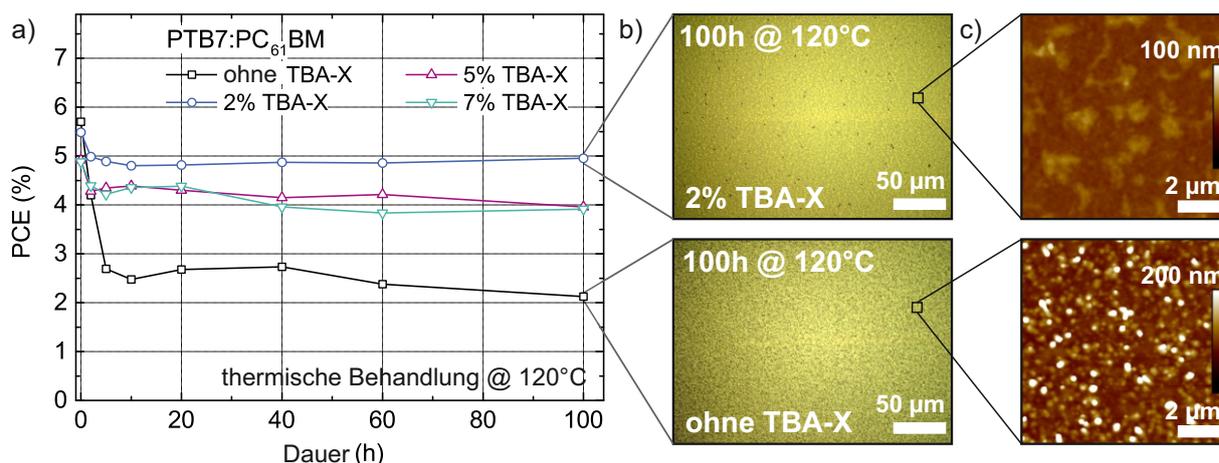


Abbildung 7.7: a) Wirkungsgrad von PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) während der thermischen Behandlung bei 120°C, aufgetragen über der Dauer der Behandlung. b) Mikroskop und c) Topographieaufnahmen der PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Schichten ohne und mit 2 Gew.% des Vernetzers TBA-X nach 100 h (120°C).

Höhen von bis zu 700 nm. Ein völlig anderes Bild zeigt sich jedoch bei Solarzellen, die TBA-X in der Bulk-Heterojunction enthalten. Alle untersuchten Konzentrationen von TBA-X in der Mischung zeigten während der ersten 15 Stunden eine stabile Morphologie und erreichten Wirkungsgrade bis zu 3,1%. Für längere Behandlungsdauern (100 - 200 Stunden) hing die Stabilität des Bauteils maßgeblich von der Menge des TBA-X in der Solarzelle ab. Vor allem die Zugabe von 7 Gew.% TBA-X in das P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Gemisch ist herauszuheben. Hier verringert sich der Wirkungsgrad nach 200 Stunden bei 120°C lediglich von 3,1% auf 2,7%, was einem Verlust von nur 13% (rel.) entspricht. Die Mikroskop- und AFM-Bilder der Oberfläche der Solarzellen mit 7 Gew.% TBA-X (Abbildung d und e) zeigen keine signifikante Änderung der Topographie oder sichtbare Fulleren-Aggregate nach der thermischen Behandlung. Während der Verlust der Kurzschlussstromdichte der Hauptverlustkanal der Referenzsolarzellen war, zeigten die Solarzellen mit 7 Gew.% lediglich eine leichte Verringerung von  $-9,6 \text{ mA/cm}^2$  auf  $-8,8 \text{ mA/cm}^2$ , was einem relativen Verlust von nur 8% entspricht. Die Leerlaufspannung hingegen steigt geringfügig über die Dauer der Behandlung an, was auf eine Umordnung der Domänen und/oder auf die Bildung von Fulleren-Mehrfachaddukten zurückgeführt werden kann<sup>200,201</sup>.

Damit können TBA-X bemerkenswerte Stabilitätseigenschaften während der thermischen Behandlung von P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Bulk-Heterojunctions attestiert werden. Jedoch ist das für die ersten Versuche verwendete Polymer P3HT nicht mehr eines der effizientesten Materialien in der organische Photovoltaik Forschung, weshalb dieser Ansatz im nächsten Abschnitt auf Copolymere mit höherem Wirkungsgrad übertragen wird.

## 7.4 Übertragung auf andere Bulk-Heterojunctions

Im nächsten Schritt wurde TBA-X in invertierte Solarzellen aus den bereits bekannten BDT-Polymeren PTB7, seiner Weiterentwicklung PTB7-Th, dem BDT-Chinoxalin-Polymer PBDTT-QFF<sup>202,203</sup> und dem hocheffizienten Polymer PffBT4T-2OD integriert. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem bisher verwendeten P3HT und diesen Halbleitern ist in der sich ausprägenden Morphologie der Bulk-Heterojunction zu finden. Während P3HT und PffBT4T-2OD eine (semi)-kristalline Morphologie ausbilden<sup>204</sup>, die die Bildung von Fulleren-Aggregaten begünstigen kann, bilden PTB7, PTB7-Th und PBDTT-QFF eher eine amorphe und damit eine besser durchmischte Bulk-Heterojunction<sup>157,205</sup>. Inwieweit sich diese Eigenschaften auf die Leistungsfähigkeit des Vernetzens TBA-X auswirkt, wird im Folgenden untersucht.

Die Kenngrößen der PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen unmittelbar nach der Herstellung und vor der thermischen Behandlung sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Referenz-Solarzellen (ohne TBA-X) weisen einen Wirkungsgrad von 5,7% auf, was der erwartbaren Leistungsfähigkeit dieser Solarzellen entspricht. Durch die Zugabe des Vernetzers verringert sich der Wirkungsgrad auf einen Wert von 4,9% bei einer Konzentration von 7 Gew.%. Dies ist vor allem durch einen geringeren Füllfaktor begründet, denn der Kurzschlussstrom bzw. die Leerlaufspannung bleiben konstant oder steigen sogar leicht an, wie z.B. die Solarzellen mit 2 Gew.% TBA-X zeigen (siehe Tabelle 7.2). Dies könnte durch eine positive Beeinflussung der Schichtbildung

Tabelle 7.2: Kenngrößen von PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) vor und nach der thermischen Behandlung für 100 Stunden bei 120°C. Den Solarzellen wurde der Vernetzer TBA-X in unterschiedlichen Konzentrationen (2 - 7 Gew.% bezogen auf den Feststoffgehalt des Fullerenes) beigelegt. Pro Eintrag sind mindestens 8 Solarzellen in die Statistik eingegangen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle. <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE).

PTB7: PC <sub>61</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
ohne TBA-X	ohne	-11,3 ± 0,3	746 ± 4	66 ± 1	5,7 ± 0,2	6,0	37
	100h@120°C	-8,9 ± 0,5	650 ± 12	35 ± 4	2,1 ± 0,2	2,3	
2% TBA-X	ohne	-12,5 ± 0,3	764 ± 10	57 ± 4	5,4 ± 0,4	6,1	91
	100h@120°C	-11,9 ± 0,1	789 ± 2	52 ± 1	4,9 ± 0,1	5,0	
5% TBA-X	ohne	-12,0 ± 0,5	754 ± 10	54 ± 3	4,9 ± 0,3	5,3	82
	100h@120°C	-11,1 ± 0,3	754 ± 10	47 ± 2	4,0 ± 0,2	4,4	
7% TBA-X	ohne	-11,9 ± 0,9	748 ± 10	54 ± 2	4,9 ± 0,3	5,3	80
	100h@120°C	-11,3 ± 0,2	753 ± 10	46 ± 1	3,9 ± 0,2	4,1	

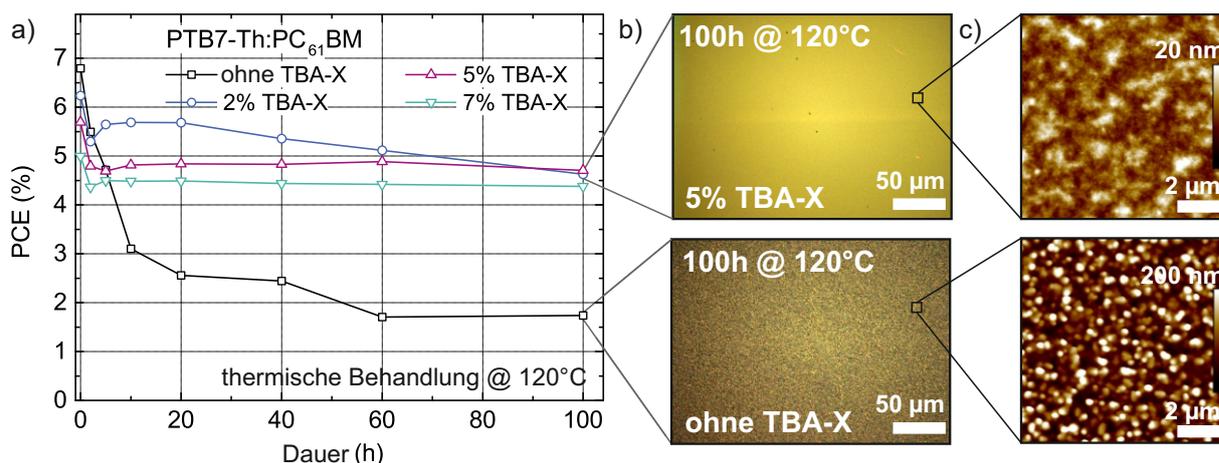


Abbildung 7.8: a) Wirkungsgrad von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) während der thermischen Behandlung bei 120°C, aufgetragen über der Dauer der Behandlung. b) Mikroskop und c) Topographieaufnahmen der PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Schichten ohne und mit 5 Gew.% des Vernetzers TBA-X nach 100 h (120°C).

durch den Vernetzer herbeigeführt werden, womit dieser ähnliche Merkmale wie ein Additiv (z.B. AA) aufweist. Wie schon bekannt aus Kapitel 6 weisen PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen während der thermischen Behandlung eine Verringerung des Wirkungsgrades auf. Abbildung 7.7 zeigt diese auf einer Zeitskala bis 100 Stunden. So fällt der Wirkungsgrad von PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen ohne TBA-X auf 2,1%, wobei der stärkste Abfall in den ersten 5 Stunden zu beobachten ist. Die Mikroskop- und AFM-Aufnahmen zeigen auch hier wieder eine stark ausgeprägte Fullerenkristallbildung (Abbildung 7.7b und c). PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen, die 2 Gew.% TBA-X enthalten, besitzen nach der thermischen Behandlung immer noch 91% ihres anfänglichen Wirkungsgrades (PCE = 4,9%). Auch hier konnte der Kurzschlussstrom stabilisiert werden, der sich lediglich um 5% (rel.) (von -12,5 mA/cm<sup>2</sup> auf -11,9 mA/cm<sup>2</sup>) verringert. Vergleicht man die Mikroskop- und AFM-Aufnahmen (Abbildung 7.7b und c), so ist eindeutig eine unterdrückte Fullerenaggregation zu erkennen. Auch für höhere TBA-X Konzentrationen (5 Gew.% und 7 Gew.%) konnte eine Stabilisierung erzielt werden. Trotz der anfänglichen Reduktion des Wirkungsgrades, konnten nach der thermischen Behandlung immer noch Wirkungsgrade um 4% gemessen werden, was 80% (rel.) der anfänglichen Effizienz entspricht.

Die gleiche Versuchsreihe wurde nun mit dem strukturell ähnlichen PTB7-Th wiederholt. Alle Daten zu diesem Versuch sind in Abbildung 7.8 graphisch aufbereitet sowie in Tabelle 7.3 zusammengetragen. Ähnlich zu den PTB7:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen verlieren PTB7-Th-basierte Solarzellen ohne Vernetzer 74% (rel.) ihres anfänglichen Wirkungsgrades von 6,8% nach einer thermischen Behandlung über 100 Stunden. Mit 5 Gew.% TBA-X kann die Morphologie ebenfalls stabilisiert werden, so dass die Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 4,9% noch 82% (rel.) ihrer anfänglichen Leistung besitzt. Es bleibt allerdings anzumerken, dass sich nach einer

Tabelle 7.3: Kenngrößen von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.), vor und nach der thermischen Behandlung für 100 Stunden bei 120°C. Den Solarzellen wurde der Vernetzer TBA-X in unterschiedlichen Mengen (2 - 7 Gew.% bezogen auf den Feststoffgehalt des Fulleren) beigefügt. Pro Eintrag sind mindestens 8 Solarzellen in die Statistik eingegangen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle und <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE).

PTB7-Th: PC <sub>61</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
ohne TBA-X	ohne	-14,3 ± 0,2	779 ± 6	61 ± 2	6,8 ± 0,3	7,2	26
	100h@120°C	-7,2 ± 0,3	706 ± 60	34 ± 3	1,8 ± 0,4	2,2	
2% TBA-X	ohne	-14,0 ± 0,3	786 ± 10	56 ± 2	6,2 ± 0,2	6,6	74
	100h@120°C	-11,7 ± 0,1	800 ± 3	50 ± 1	4,6 ± 0,1	4,7	
5% TBA-X	ohne	-14,0 ± 0,3	775 ± 10	52 ± 2	5,7 ± 0,3	6,3	82
	100h@120°C	-12,8 ± 0,2	745 ± 7	49 ± 1	4,7 ± 0,1	4,9	
7% TBA-X	ohne	-13,4 ± 0,3	763 ± 10	49 ± 2	5,0 ± 0,3	5,5	88
	100h@120°C	-12,8 ± 0,2	730 ± 10	47 ± 1	4,4 ± 0,1	4,5	

kürzeren Behandlungsdauer die Solarzellen mit 2 Gew.% TBA-X als leistungsfähiger erweisen. So besitzen diese nach einer 20 stündigen thermischen Behandlung noch einen Wirkungsgrad von 5,7%, was lediglich einem Abfall um 8% (rel.) entspricht.

Das bisher noch nicht diskutierte BDT-Polymer PBDTT-QFF verwendet die gleiche BDT-Donatoreinheit wie PTB7-Th, setzt allerdings als Akzeptoreinheit auf eine Chinoxalin-Einheit (engl. *quinoxaline*) (Abbildung 2.9). Die Chinoxalin-Einheit ist ein starker Elektronenakzeptor und wird auf Grund ihrer großen strukturellen Variationsmöglichkeit gerne für optoelektronische Anwendungen verwendet. Meistens wird sie zwischen zwei benachbarten Thiophen-Einheiten eingebaut, um so die sterische Hinderung zu reduzieren<sup>172</sup>. Das Polymer wurde von der Firma Advent Technologies SA aus Griechenland synthetisiert und im Rahmen des EU-Projekts MatHero zur Verfügung gestellt. Es weist HOMO- und LUMO-Energien von -5,0 eV und -3,3 eV auf und besitzt eine optische Energielücke von 1,7 eV. Die Werte wurden mittels UV-Vis Spektroskopie und PESA bestimmt.

Auch hier wurden Solarzellen mit dem Fulleren PC<sub>61</sub>BM hergestellt. Die Materialien wurden in 1,2-Dichlorbenzol (*o* – DCB) gelöst und 6 Vol% des Additivs 1,8-Diiodooctan (DIO) hinzugegeben. In Abbildung 7.9 sind der Wirkungsgrad über der Dauer der thermischen Behandlung sowie die Mikroskop- und AFM-Aufnahmen der Solarzellen gezeigt. Die Kenngrößen sind in Tabelle 7.4 zusammengetragen. Die Solarzellen weisen einen anfänglichen Wirkungsgrad von 6,7% auf. Auch hier kommt es auf Grund der Bildung von Fulleren-Aggregaten zu einer Reduk-

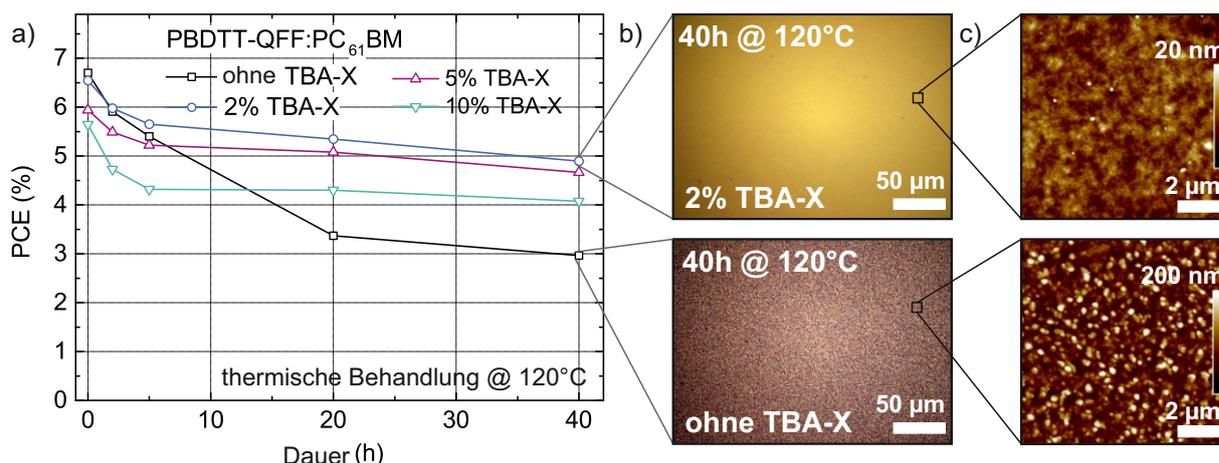


Abbildung 7.9: a) Wirkungsgrad von PBDTT-QFF:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) während der thermischen Behandlung bei 120°C, aufgetragen über der Dauer der Behandlung. b) Mikroskop und c) Topographieaufnahmen der PBDTT-QFF:PC<sub>61</sub>BM-Schichten ohne und mit 2 Gew.% des Vernetzers TBA-X nach 40 h (120°C).

tion des Wirkungsgrade von 6,7% auf 2,9% (das entspricht einem Abfall um 57% (rel.)). Durch das Hinzugeben von 2 Gew.% TBA-X in die Mischung der photoaktiven Schicht werden die anfänglichen Werte der Kenngrößen nicht beeinflusst. Nach der thermischen Behandlung der Solarzellen für 40 Stunden bei 120°C nimmt der Wirkungsgrad lediglich um etwa 25% (rel.) ab (von 6,5% auf 4,9%). Dies kann eindeutig der unterdrückten Fullerenaggregation durch die Vernetzung der Fullerenen zugeschrieben werden (siehe Abbildung 7.9b und c) und der damit verbundenen Stabilisierung des  $j_{SC}$ , der lediglich um etwa 9% (rel.) abnimmt (von  $-11,7 \text{ mA/cm}^2$  auf  $-10,6 \text{ mA/cm}^2$ ). Es bleibt anzumerken, dass  $U_{OC}$  und FF durch Verwendung einer höheren Konzentration des Vernetzers absinkt und dadurch die Leistungsfähigkeit nach der thermischen Behandlung ebenfalls sinkt. Dieser Effekt wurde in der Arbeit nicht weiter untersucht, könnte aber auf eine Beeinflussung der Morphologie durch den Vernetzer zurückzuführen sein.

Des Weiteren wurden noch Versuche mit dem bereits in Kapitel 5 verwendeten Material PffBT4T-2OD unternommen, welche hier lediglich erwähnt werden sollen. Auch für dieses Material manifestiert sich eine Stabilisierung des Wirkungsgrades durch die Vernetzung. Ohne Vernetzer weist die ternäre Bulk-Heterojunction (siehe Kapitel 5.2) einen Wirkungsgrad von 8,2% auf, der durch die thermische Behandlung (40 Stunden bei 120°C) auf 2,3% reduziert wird. Auch hier kann mit der Zugabe von 5 Gew.% TBA-X der Wirkungsgrad bei 5,3% stabilisiert werden, was 70% (rel.) des anfänglichen Wirkungsgrades von 8,1% entspricht.

Abschließend sei angemerkt, dass bei genauerer Betrachtung der Mikroskop- und AFM-Aufnahmen zu bemerken ist, dass alle Bulk-Heterojunctions, die BDT-basierten Polymere (PTB7, PTB7-Th, PBDTT-QFF) enthalten, ähnliche Fulleren-Aggregate während der thermischen Behandlung ausbilden (ähnlich in Größe, Höhe und Verteilung) (siehe Abbildung 7.7-7.9, je-

Tabelle 7.4: Kenngrößen von PBDTT-QFF:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) vor und nach der thermischen Behandlung für 40 Stunden bei 120°C. Den Solarzellen wurde der Vernetzer TBA-X in unterschiedlichen Konzentrationen (2 - 10 Gew.% bezogen auf den Feststoffgehalts des Fulleren) beigefügt. Pro Eintrag sind mindestens 8 Solarzellen in die Statistik eingegangen. <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle. <sup>b</sup> Verhältnis des Wirkungsgrades vor (PCE<sub>0</sub>) und nach der thermischen Behandlung (PCE).

PBDTT-QFF: PC <sub>61</sub> BM	Thermische Behandlung	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	PCE/PCE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (%)
ohne TBA-X	ohne	-11,3 ± 0,1	811 ± 4	73 ± 1	6,7 ± 0,1	6,8	43
	40h@120°C	-6,5 ± 0,1	787 ± 1	57 ± 2	2,9 ± 0,1	3,0	
2% TBA-X	ohne	-11,7 ± 0,1	790 ± 3	71 ± 1	6,5 ± 0,1	6,7	75
	40h@120°C	-10,6 ± 0,1	755 ± 2	61 ± 2	4,9 ± 0,2	5,1	
5% TBA-X	ohne	-11,4 ± 0,1	784 ± 4	67 ± 3	5,9 ± 0,3	6,2	80
	40h@120°C	-10,4 ± 0,1	732 ± 2	61 ± 1	4,7 ± 0,1	4,8	
10% TBA-X	ohne	-10,9 ± 0,2	789 ± 6	65 ± 1	5,6 ± 0,1	5,7	73
	40h@120°C	-10,1 ± 0,1	723 ± 2	56 ± 1	4,1 ± 0,1	4,2	

weils b und c). Diese unterscheiden sich jedoch stark von den Fulleren-Aggregaten, die sich in einer P3HT:PC<sub>61</sub>BM- oder PffBT4T-2OD:PC<sub>61</sub>BM-Bulk-Heterojunction ausbilden (Abbildung 7.6). Dies ergänzt die Beobachtungen, die bereits in Kapitel 5 und 6 gemacht wurden, wo ebenfalls unterschiedlich ausgebildete Aggregate für PTB7-Th und PBTZT-stat-BDTT-8 festgestellt werden konnten. Dies kann auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Polymere zurückgeführt werden. P3HT und PffBT4T-2OD weisen eher eine (semi)-kristalline Natur auf, was zu sehr reinen Polymer- und Fulleren-Phasen führt und damit zwangsläufig zu wenigen Nukleationszentren. Dadurch wachsen die Fullerenkristalle typischerweise in hexagonaler Form und werden von einer polymerreichen Verarmungszone umgeben (siehe Abbildung 2.14 und 7.6b)<sup>82,83</sup>. PTB7, PTB7-Th und PBDTT-QFF besitzen eine eher amorphe Natur, was zu einer stärkeren Vermischung mit dem Fulleren führt. Somit kann auch die Anzahl der Nukleationszentren steigen, wodurch die entstehenden Fulleren-Kristalle eine größere Verteilung aufweisen. Des Weiteren ist bekannt, dass die Fulleren-Kristalle innerhalb einer Polymermatrix eher in einer scheiben- oder nadelartige Form wachsen, was gut zu den hier erzielten Ergebnissen passt<sup>72,74,76</sup>. Jedoch scheint die Art der Morphologie keinen wesentlichen Einfluss auf die Funktionsweise des Vernetzers TBA-X zu besitzen, denn alle hier untersuchten Polymer:Fulleren-Bulk-Heterojunctions konnten über einen langen Behandlungszeitraum stabilisiert werden.

## 8 Ternäre Bulk-Heterojunction mit einem Elektronentransportmaterial als dritte Komponente

*Neben dem Erreichen hoher Wirkungsgrade und dem Gewährleisten einer guten Stabilität, stehen auch wirtschaftliche und schnelle Herstellungsprozesse für organische Solarzellen per Druckverfahren im Fokus. Ziel ist es mit möglichst wenig funktionellen Schichten innerhalb der Solarzelle auszukommen. Deshalb wird in diesem Kapitel der Ansatz einer ternären Bulk-Heterojunction untersucht, in die ein Transportmaterial für die bessere Anpassung an die Elektrode integriert wird. Somit kann eine diskrete Transportschicht eingespart werden. Zu Beginn des Kapitels werden binäre Solarzellen verglichen, die keine bzw. eine diskrete Elektronentransportschicht besitzen. Basierend auf diesen Ergebnissen werden in Kapitel 8.2 ternäre Bulk-Heterojunctions evaluiert und charakterisiert. In den darauffolgenden Kapiteln 8.3 bis 8.5 wird durch speziell ausgeführte Bauteilarchitekturen sowie Topographieuntersuchungen ein möglicher Erklärungsansatz für den Funktionsmechanismus der ternären Bulk-Heterojunction evaluiert.*

*Teile dieses Kapitels sind im Rahmen der Bachelorarbeit „BuPBD in Polymer/Fulleren - Mischsystemen zur verbesserten Ladungsträgerextraktion aus organischen Solarzellen“ von Simon Petrick entstanden<sup>206</sup>.*

### 8.1 Diskrete Elektronentransportschichten in regulären PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen

Wie bereits aus Kapitel 3.1 bekannt, besteht eine organische Solarzelle aus vielen diskreten Schichten, die nacheinander appliziert werden. Wenn es möglich wäre, eine dieser Schichten, z.B. eine der Transportschichten, einzusparen, ohne die Leistungsfähigkeit der Solarzelle drastisch zu reduzieren, könnten ein Prozessschritt innerhalb der Fertigung eingespart und dadurch die Kosten gesenkt werden. Da allerdings durch das Fehlen einer Transportschicht der Übergang vom LUMO oder HOMO des Absorbers in die jeweilige Elektrode energetisch ungünstig ist, kommt es zu Verlusten bei der Leerlaufspannung, was letztendlich zu einem verringerten Wirkungsgrad führt. Das zeigen reguläre PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen, die aus *o*-Xylol mit 2 Vol.% des Zusatzes AA hergestellt wurden (siehe Abbildung 8.1 und Tabelle 8.1). In diesem Kapitel wird daher versucht das Transportmaterial zusammen mit der Absorberschicht abzuscheiden, also eine ternäres Gemisch aus Donator, Akzeptor und dem Transportmaterial zu

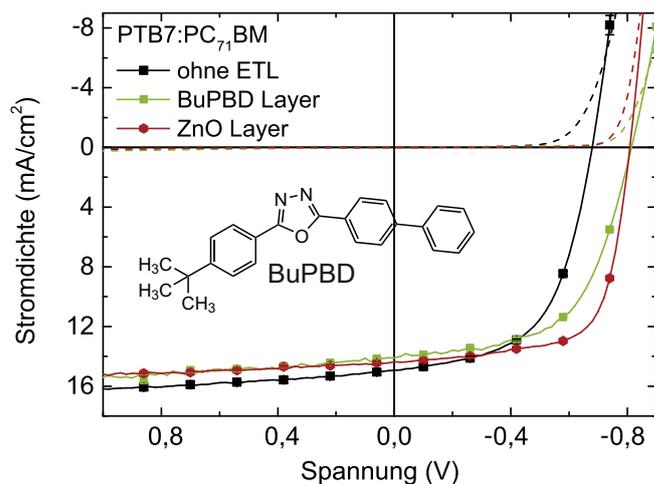


Abbildung 8.1:  $jU$ -Kennlinien von regulären PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) ohne und mit diskreten Elektronentransportschichten (ETL) aus BuPBD oder ZnO.

entwickeln. Hierfür muss jedoch zuerst ein Transportmaterial gefunden werden, welches sich als dritte Komponente in die der Bulk-Heterojunction integrieren lässt.

Wie bereits beschrieben, weisen reguläre PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen ohne Elektronentransportschicht eine reduzierte Leerlaufspannung gegenüber Solarzellen auf, die die typischerweise verwendete Elektronentransportschicht ZnO oberhalb des Absorbers besitzen (siehe Abbildung 8.1 und Tabelle 8.1). Auf Basis dieser Ergebnisse würde sich auf den ersten Blick ZnO als dritte Komponente der ternären Bulk-Heterojunction anbieten. Da ZnO allerdings nicht als Feststoff, sondern als nanopartikuläre Dispersion in Isopropanol vorliegt, ist eine Mischung mit der Lösung der photoaktiven Schicht, welche typischerweise aus *o*-Xylol abgeschieden wird, nicht möglich. Daher muss ein alternatives, elektronenleitendes Transportmaterial gefunden werden, welches sich in dem für den Absorber verwendeten Lösemitteln löst und prozessieren lässt.

Vorarbeiten von A. Colsmann auf dem Gebiet der Ladungstransportschichten in organischen Bauelementen geben hier einen guten Überblick<sup>23</sup>. So kann als Elektronentransportschicht das Material 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (BuPBD) z.B. für Solar-

Tabelle 8.1: Kenngrößen der regulären PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Referenzsolarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) ohne und mit diskreten Elektronentransportschichten (ETL). <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle.

ETL	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)
kein ETL	14,9 ± 0,2	-679 ± 4	57 ± 1	5,8 ± 0,1	5,9
ZnO	14,4 ± 0,1	-809 ± 4	69 ± 1	8,0 ± 0,1	8,0
BuPBD	14,1 ± 0,2	-815 ± 3	58 ± 1	6,6 ± 0,1	6,7

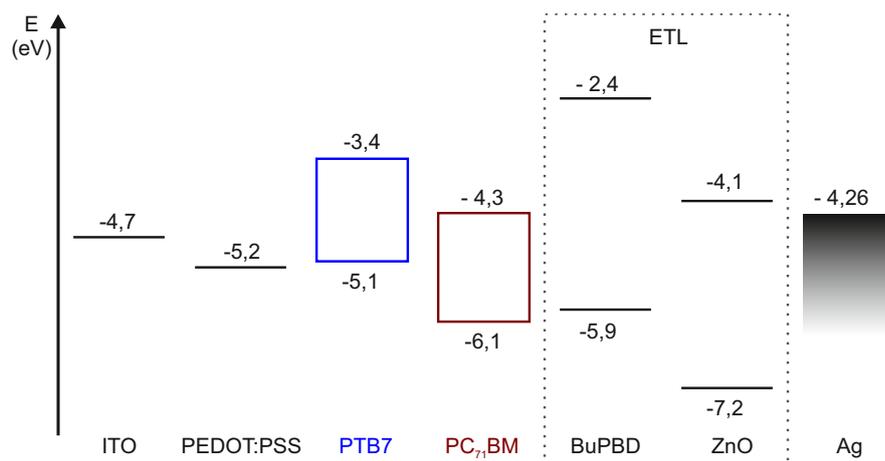


Abbildung 8.2: Energiediagramm einer regulären PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Solarzelle mit den beiden Elektronentransportmaterialien BuPBD und ZnO.

zellen und organische Leuchtdioden verwendet werden (siehe Abbildung 8.1)<sup>23,207–209</sup>. Die HOMO- und LUMO-Werte von BuPBD wurden mittels PESA und UV-Vis-Spektroskopie auf -5,9 eV und -2,4 eV bestimmt. Vergleicht man das typischerweise verwendete Elektronentransportmaterial ZnO mit BuPBD, fällt im Energiediagramm in Abbildung 8.2 auf, dass das LUMO von BuPBD für den Transport von negativen Ladungsträgern sehr ungünstig liegt. Dennoch weisen Solarzellen mit einer diskreten BuPBD-Schicht im Mittel Wirkungsgrade von 6,6 % auf (Tabelle 8.1). Der Füllfaktor von 58% entspricht dabei nahezu dem der Solarzellen ohne Transportschicht. Die Kurzschlussstromdichte von 14,1 mA/cm<sup>2</sup> befindet sich auf dem selben Niveau der Solarzellen mit ZnO-Schicht. Die Leerlaufspannung der Solarzelle mit BuPBD übertrifft mit -815 mV sogar die Leerlaufspannung von Solarzellen mit diskreter ZnO-Schicht. Jedoch wird aus der geringeren Steigung der Kennlinie vom vierten in den ersten Quadranten ersichtlich, dass die ohmschen Verluste zunehmen. Dies könnte auf eine zu dicke BuPBD-Schicht und damit auf einen hohen Serienwiderstand zurückzuführen sein. Trotz der scheinbar ungünstigen Energieniveaus belegen die Ergebnisse, dass BuPBD die Funktion eines Elektronentransportmaterials übernimmt. Dies wirft die Frage nach möglichen Transportmechanismen auf, die im Laufe dieses Kapitels untersucht werden. Da BuPBD als Feststoff vorliegt und sich im aromatischen Lösemittel *o*-Xylol hervorragend löst, wurde das Konzept einer ternären Bulk-Heterojunction aus Donator, Akzeptor und einem Elektronenleiter als dritte Komponente untersucht.

## 8.2 Entwicklung eines ternären Mischsystems mit PTB7:PC<sub>71</sub>BM und BuPBD

Für die Versuche wurde BuPBD der Absorberlösung PTB7:PC<sub>71</sub>BM in verschiedenen Konzentrationen (bezogen auf das Gesamtgewicht des verwendeten Feststoffes, Polymer + Fulleren) hinzugegeben. Die genauen Lösungszusammensetzungen und Herstellungsparameter sind im

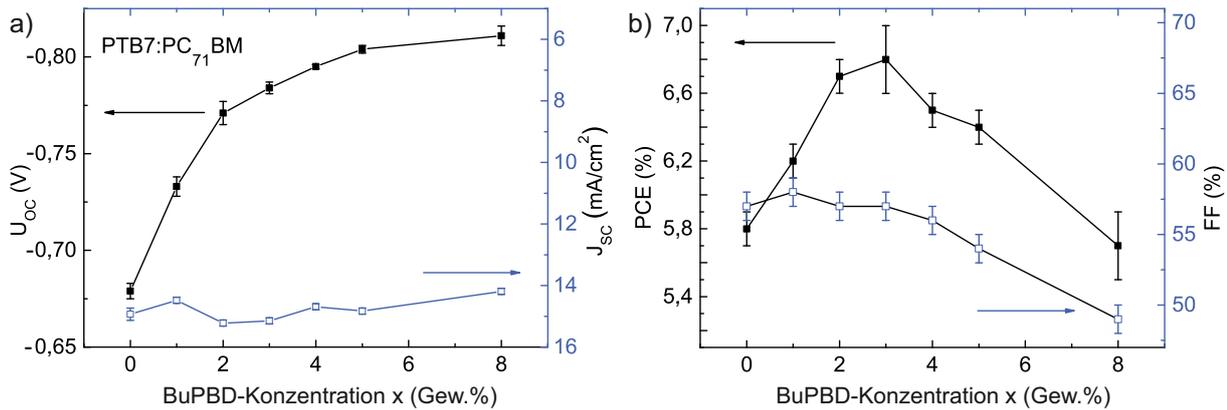


Abbildung 8.3: Kenngrößen der Solarzellen mit einer ternären Bulk-Heterojunction aus PTB7, PC<sub>71</sub>BM und BuPBD. Die Kenngrößen sind über der BuPBD Konzentration aufgetragen. Es ist ein klarer Anstieg der Leerlaufspannung zu erkennen, jedoch sinken ab einer zu hohen BuPBD-Konzentration der Füllfaktor und somit auch der Wirkungsgrad.

Anhang (Kapitel B und C) zu finden. Bei der Herstellung der Solarzellen konnte kein Einfluss des BuPBD auf die Haftung, Schichtbildung oder andere Prozessparameter festgestellt werden. Die Charakterisierung der Solarzellen ergab den in Abbildung 8.3 gezeigten Verlauf von Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, Füllfaktor und Wirkungsgrad über der BuPBD-Konzentration. In Tabelle 8.3 sind die Kenngrößen der Solarzellen mit unterschiedlichen BuPBD-Konzentrationen aufgelistet. Wie in Abbildung 8.3a zu erkennen, steigt die Leerlaufspannung von -679 mV (0 Gew.%) monoton mit Erhöhung der BuPBD-Konzentration bis zu -811 mV (8 Gew.%) an. Die Erhöhung der Spannung könnte durch die Ausbildung für den Ladungstransport günstigerer Energieniveaus erklärt werden. Ab einem gewissen Punkt sind dann ausreichend günstige Zustände vorhanden, was eine Sättigung der Leerlaufspannung der Solarzellen mit 8 Gew.% BuPBD auf dem Niveau einer Solarzelle mit einer diskreten Elektronentransportschicht zur Folge hat (siehe Tabelle 8.1 und 8.3). Die Kurzschlussstromdichte zeigt über die unterschiedlichen Konzentrationen lediglich geringe Änderungen, was dafür spricht, dass BuPBD keine Verlustmechanismen, wie z.B. Fallenzustände, in der Absorberschicht induziert. Ferner weisen die geringen Schwankungen darauf hin, dass das Absorptionsverhalten der Schicht und damit die Ladungsträgergeneration nur marginal durch BuPBD beeinflusst wird. Auf Grund der steigenden Spannung und des konstanten Stroms wird für ein optimales Gemisch aus PTB7:PC<sub>71</sub>BM und 3 Gew.% BuPBD in der ternären Bulk-Heterojunction ein Wirkungsgrad von bis zu 7 % erreicht. Damit ist eine Wirkungsgradsteigerung von 20% (rel.) im Vergleich zu Solarzellen ohne Transportschicht möglich.

Allerdings ist ein Sinken des Füllfaktors ab einer BuPBD-Konzentration von 3 Gew.% zu erkennen, was sich ebenfalls auf den Wirkungsgrad auswirkt. Vor allem die Solarzelle mit 8 Gew.% zeigt einen deutlichen Einbruch des Füllfaktors auf Grund eines auftretenden S-Shapes

Tabelle 8.2: Kenngrößen von PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) ohne und mit in unterschiedlichen Mengen beigemischem Transportmaterial BuPBD (1 - 8 Gew.% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Gemisches). <sup>a</sup> Wirkungsgrad der besten Solarzelle

+ BuPBD (Gew.%)	$j_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE <sup>a</sup> (%)
0	14,9 ± 0,2	-679 ± 4	57 ± 1	5,8 ± 0,1	5,9
1	14,5 ± 0,1	-733 ± 5	58 ± 1	6,2 ± 0,1	6,2
2	15,2 ± 0,1	-771 ± 6	57 ± 1	6,7 ± 0,1	6,9
3	15,2 ± 0,1	-783 ± 3	57 ± 1	6,8 ± 0,2	7,0
4	14,7 ± 0,1	-795 ± 1	56 ± 1	6,5 ± 0,1	6,6
5	14,8 ± 0,1	-804 ± 2	54 ± 1	6,4 ± 0,1	6,6
8	14,2 ± 0,1	-811 ± 5	49 ± 1	2,7 ± 0,2	6,1

in der Kennlinie (siehe<sup>206</sup>).

Diese Charakteristik kann in einem schlechten Ladungsträgertransport und daher dem Aufbau von Raumladung aus der Bulk-Heterojunction begründet sein, die zu steigenden Rekombinationsverlusten und einer damit einhergehenden Beeinträchtigung des internen elektrischen Feldes führen<sup>210</sup>. Diese Abhängigkeit von der BuPBD-Konzentration innerhalb der Bulk-Heterojunction könnte auf einen Grenzflächeneffekt zwischen den Komponenten des Absorber und der Elektrode hinweisen. Da jedoch nicht klar ist, wie sich BuPBD in der Absorberschicht verhält und ob es eine bevorzugte Phasentrennung bzw. Anlagerung an einem Material oder einer Grenzfläche gibt, wurden zur Überprüfung in den nächsten Kapiteln weitere Experimente durchgeführt.

### 8.3 Spezielle Bauteilarchitekturen

Um weitere Erkenntnisse darüber zu erlangen, ob ein Grenzflächeneffekt vorliegen könnte, wurden Solarzellen ohne Transportschichten aufgebaut (Inset der Abbildung 8.4a). Diese Architektur gibt auf Grund der fehlenden Transportschichten keinen bevorzugten Ladungsträgerfluss vor, wird sich aber je nach Anlagerungsort des BuPBD in eine bevorzugte Richtung ausbilden. Die Kennlinie in Abbildung 8.4 ohne beigemisches BuPBD zeigt, wie erwartet, keine typische Dioden-Charakteristik. Allerdings ist auf Grund der nicht zu vernachlässigenden Kurzschlussstromdichte von ca. 4 mA/cm<sup>2</sup> und der minimalen Verschiebung der Leerlaufspannung hin zu positiven Werten nicht von einem Kurzschluss, sondern von einer schlechten regulären Solarzelle auszugehen. Solarzellen mit einer BuPBD-Konzentration von 1 Gew.% konnten

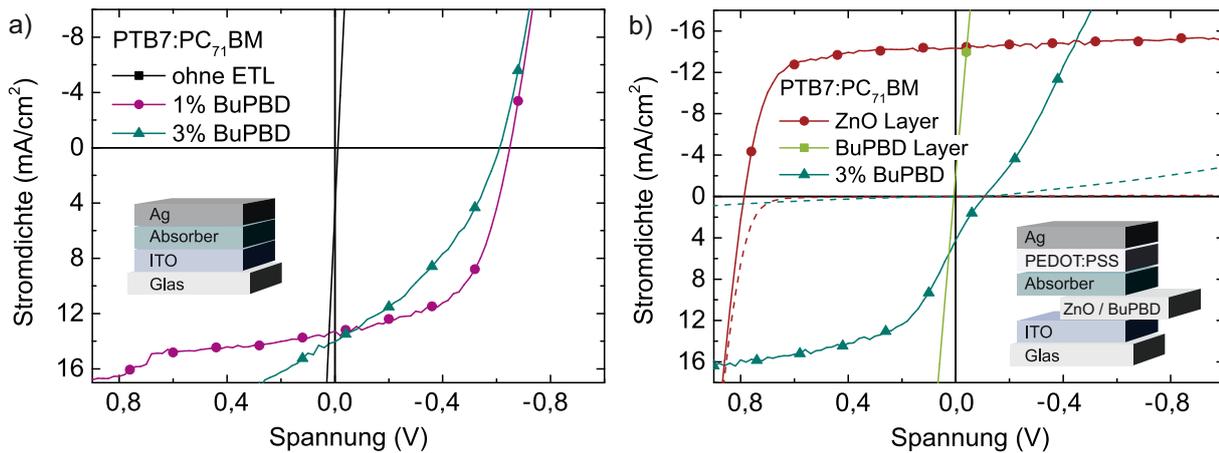


Abbildung 8.4: jU-Kennlinie der Solarzellen mit speziellen Bauteilarchitekturen. Im Inset der Abbildungen sind die verwendeten Solarzellenaufbauten zu erkennen. a) jU-Kennlinien von PTB7:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) ohne Transportschichten. Es wurde teilweise der Bulk-Heterojunction das Material BuPBD beigemischt (1-3 Gew.% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt). b) jU-Kennlinien von invertierten PTB7:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen (1:1,5 Gew./Gew.) mit diskreter ZnO und BuPBD-Schicht. Außerdem ist eine jU-Kennlinie einer invertierten Solarzelle ohne zusätzliche Elektronentransportschicht abgebildet, der 3 Gew.% BuPBD in die photoaktive Schicht hinzugegeben wurde.

einen Wirkungsgrad von 4,8 % erzielen. Der Füllfaktor dieser Solarzelle entspricht mit 56 % dabei fast dem Wert der Kennlinie gleicher Konzentration aus Tabelle 8.3, welche allerdings mit einer zusätzlichen PEDOT:PSS-Schicht ausgestattet sind. Die etwas niedrigere Leerlaufspannung von -649 mV und die Kurzschlussstromdichte von 13,3 mA/cm<sup>2</sup> sind dabei vermutlich auf die schlechtere Anpassung der Energieniveaus und der fehlenden Begünstigung des Transports der positiven Ladungsträger durch die nicht vorhandene PEDOT:PSS-Schicht zurückzuführen. Die 3 Gew.-%-Kennlinie weist auf Grund des niedrigen Füllfaktors von 36 % lediglich einen Wirkungsgrad von 3,1 % auf, zeigt ansonsten aber ähnliche Kenngrößen. Festzuhalten ist, dass die Kennlinien der funktionierenden Solarzellen keinen S-Shape aufweisen. Dies spricht für einen gut funktionierenden Ladungsträgertransport durch die Solarzelle. Ferner haben sich trotz symmetrischer Bauweise reguläre Kennlinien ausgebildet, was den positiven Ladungsträgertransport hin zur Silber-Elektrode begünstigt. Damit verstärkt sich die Hypothese eines Grenzflächeneffekts zwischen den Komponenten des Absorbers und der Metallelektrode. Hierbei könnte eine mögliche Wechselwirkung des BuPBD mit den Silberatomen zu günstigeren Transportzuständen führen.

Um nun eine Wechselwirkung während des Aufdampfvorgangs mit den Silberatomen an der oberen Grenzfläche der ternären Bulk-Heterojunction auszuschließen, wurde eine PEDOT:PSS-Schicht zwischen Absorber und Elektrode eingebaut, was einer invertierten Architektur ähnelt. Des Weiteren wurden invertierte Referenzsolarzellen mit diskreten ZnO- und BuPBD-Schichten

hergestellt, um deren Funktionsweise zu überprüfen. Während für die Solarzelle mit einer diskreten BuPBD-Schicht keine typischen  $jU$ -Kennlinien gemessen werden konnten, zeigt die Solarzelle mit einer diskreten ZnO-Schicht einen Wirkungsgrad von bis zu 7,9 % und einem Füllfaktor von 70 %. Die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte lagen dabei bei 787 mV und  $-14,3 \text{ mA/cm}^2$ . Dies lässt vermuten, dass BuPBD in einer invertierten Architektur als Blockschicht fungiert, und damit kein Ladungstransport zur ITO-Kathode ermöglicht, weshalb keine Solarzellencharakteristik erkennbar ist. Die Kennlinien (Abbildung 8.4) der Solarzellen mit ternärer Bulk-Heterojunction weisen dabei im direkten Vergleich mit der invertierten Referenzsolarzelle den Verlauf von Kennlinien regulärer Architektur und einen ausgeprägten S-Shape auf. Dieses Ergebnis zeigt durch die Ausbildung einer regulären Solarzellenkennlinie, dass vermutlich auf Grund eines Energieoptimums des thermodynamischen Systems eine Migration des BuPBD in Richtung Oberfläche der Absorberschicht stattfindet und den positiven Ladungsträgerfluss hin zur Silber-Elektrode fördert.

### 8.4 Untersuchung der Oberfläche der ternären Bulk-Heterojunction

Die Versuche aus den vorhergehenden Kapiteln führten zu der Annahme einer Migration des BuPBD zu der Absorberoberfläche. Aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich jedoch keine eindeutige Aussage über die Materialzusammensetzung an der Oberfläche treffen. Um in diesem Punkt weitere Erkenntnisse zu gewinnen, wurden Topographieuntersuchungen mit dem AFM angefertigt, so dass die Rauigkeit der Probenoberfläche bestimmt werden kann.

In Abbildung 8.5 sind die AFM-Aufnahmen zusammengetragen. Hier ist ein deutlicher Anstieg der root-means-square Rauigkeit mit zunehmender BuPBD-Konzentration zu erkennen, was eine Beeinflussung der Topographie durch BuPBD bestätigt. Bei diskreten BuPBD-Schichten auf der photoaktiven Schicht konnten keine homogene Oberfläche festgestellt werden. Stattdessen führte ein Inselwachstum zu kristallinen Nadeln (Abbildung 8.5f). Diese Nadelbildung tritt unabhängig von der Herstellungsmethode auf, da diese sowohl bei der Flüssigprozessierung als auch beim thermischen Aufdampfen des BuPBD beobachtet wurden<sup>23</sup>. Dies könnte dafür sprechen, dass sich das BuPBD nach der Prozessierung zusammenzieht, was prinzipiell nicht wünschenswert ist. Aus den Kristallisationseigenschaften des BuPBD könnte sich vielleicht auch die Ursache für die Zunahme der Rauigkeit des PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Mischsystems ableiten lassen. Neben den AFM-Messungen wurde auch versucht, mittels KPFM die ortsaufgelöste Austrittsarbeit der Oberfläche zu bestimmen (siehe Kapitel 4.1). Die Austrittsarbeit befindet sich über alle getesteten BuPBD-Konzentrationen hinweg ungefähr auf demselben Niveau bei 4,3 eV und kann somit keine direkte Zuordnung über die Materialverteilung an der Oberfläche liefern. Lediglich für die Probe mit einer diskreten BuPBD-Schicht konnte eine Zuordnung der Kompo-

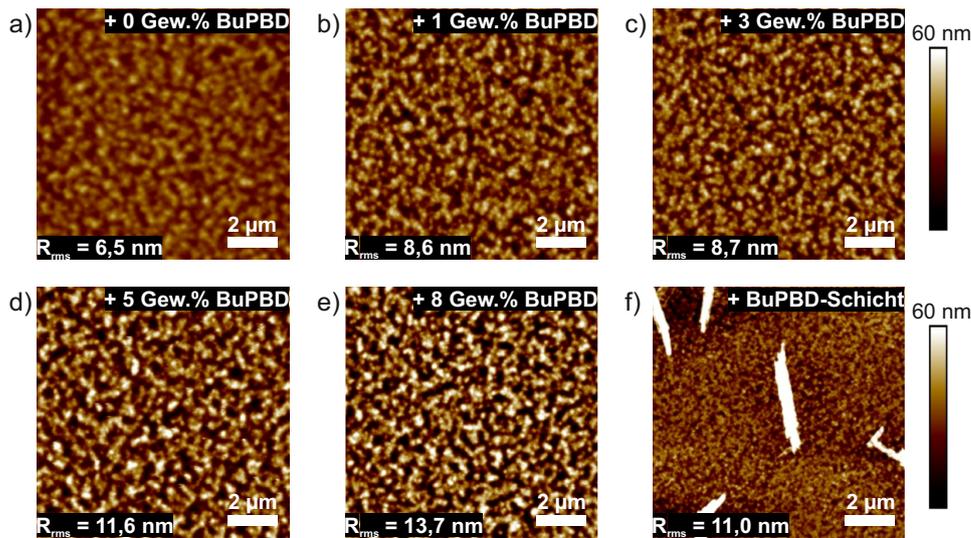


Abbildung 8.5: a) - e) AFM-Aufnahmen der Solarzellen ohne und mit BuPBD in der Bulk-Heterojunction (1 - 8 Gew.% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Gemisches). f) AFM-Aufnahme einer diskreten BuPBD-Schicht auf PTB7:PC<sub>71</sub>BM.

nungen erzielt werden. So zeigen die Nadeln eine um etwa 300 mV verschobene Austrittsarbeit im Vergleich zu der umliegenden Schicht, was klar auf das BuPBD hinweist.

Da bei einer AFM-Analyse nur kleine Ausschnitte der Oberfläche betrachtet werden, sind weitere Untersuchungen nötig, um einen Gesamteindruck der Schicht zu bekommen. Hierfür wurden Kontaktwinkelmessungen unternommen, um die Oberflächenenergien  $\gamma_S$  der Schichten zu bestimmen (siehe Kapitel 4.9). Diese sind von Interesse, da auf Grund unterschiedlicher Oberflächenenergien der organischen Materialien eine spontane Phasentrennung in der Bulk-Heterojunction hervorgerufen werden kann<sup>211,212</sup>. Hierzu wurden jeweils fünf Substrate pro zu testender Dünnschicht beschichtet und mit 15 µl Wasser, Dimethylsulfoxid und Glycerin benetzt. Mittels Makrophotographie wurde der Kontaktwinkel direkt nach Kontakt mit dem Substrat festgehalten (Inset Abbildung 8.6). Bei der Durchführung der Experimente wurde versucht, die Kontaktzeit der Flüssigkeit mit der Oberfläche zu minimieren, um den Einfluss von Anlöseprozessen gering zu halten. Jedoch ist ein Einfluss dieser Prozesse auf die bestimmten Winkel nicht auszuschließen. Um verlässlichere Werte zu erhalten, wurde deshalb der Mittelwert der Kontaktwinkel für die jeweiligen Proben gebildet. Mit Hilfe von Gleichung 4.15, aus Kapitel 4.9, konnte so die Oberflächenenergie  $\gamma_S$  berechnet werden. Die Oberflächenenergie  $\gamma_S$  sowie der dispersive ( $\gamma_S^D$ ) und der polare Anteil ( $\gamma_S^P$ ) sind in Tabelle 8.3 zusammengetragen und in Abbildung 8.6 visualisiert.

Aus der Literatur ist bekannt, dass ITO und PEDOT:PSS auf Grund ihrer hydrophilen und polaren funktionellen Gruppen hohe Oberflächenenergien besitzen<sup>213,214</sup>. Im Gegensatz dazu zeigen PTB7 und PC<sub>71</sub>BM niedrige Oberflächenenergien, die von ihrer hydrophoben/nichtpolaren

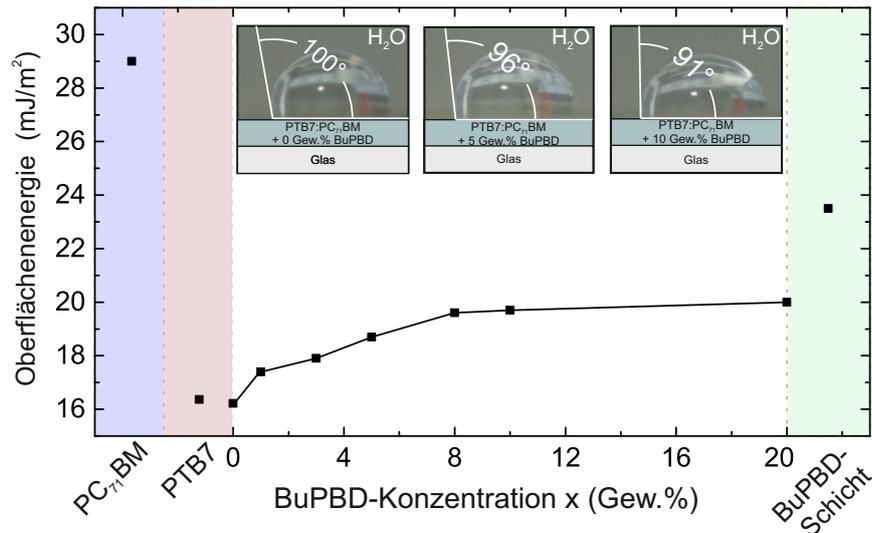


Abbildung 8.6: Oberflächenenergien der einzelnen Komponenten PTB7, PC<sub>71</sub>BM und BuPBD auf Glas sowie der ternären Bulk-Heterojunctions. Für die ternären Bulk-Heterojunctions, denen BuPBD beigemischt wurde, ist ein klarer Anstieg der Oberflächenenergie hin zu höheren BuPBD-Konzentrationen zu beobachten. Außerdem sind exemplarisch drei Kontaktwinkel zwischen Wasser und den ternären Bulk-Heterojunctions aufgezeigt. Es ist deutlich eine Verringerung des Kontaktwinkels zu erkennen.

Polymer-Hauptkette und ihren Alkylseitenketten herrühren. BuPBD auf Glas bzw. auf dem Absorber weisen Oberflächenenergien von  $\gamma_s = 24,8 \text{ mJ/m}^2$  bzw.  $\gamma_s = 23,5 \text{ mJ/m}^2$  auf. Diese liegen damit zwischen der von PTB7 und PC<sub>71</sub>BM. Auf Grund der Nadelbildung des BuPBD ist ein Einfluss der Rauigkeit und der Distribution der Nadeln auf die resultierende Oberflächenenergie nicht auszuschließen. Daher kann der Wert für die Oberflächenenergie von BuPBD lediglich als ungefährender Richtwert dienen.

Es ist bekannt, dass in mehrphasigen Systemen diejenige Phase bevorzugt zur freien Oberfläche diffundiert, deren Oberflächenenergie am geringsten ist<sup>215,216</sup>. Dies lässt sich damit begründen, dass die Wechselwirkungen mit der Gasphase auf Grund ihrer geringen Dichte sehr gering sind, und deshalb die Minimierung der freien Energie durch die Phase mit der jeweils niedrigsten Oberflächenenergie erreicht wird. In einer Bulk-Heterojunction aus PTB7 und PC<sub>71</sub>BM wäre also während des Trocknungsprozesses eine Diffusion von PTB7 zur freien Oberfläche zu erwarten. Diese Theorie wird durch die gemessene Oberflächenenergie der PTB7:PC<sub>71</sub>BM Bulk-Heterojunction unterstützt, welche mit dem Wert von  $16,3 \text{ mJ/m}^2$  nahezu der von PTB7 gleicht. Durch das Hinzugeben von BuPBD steigt die Oberflächenenergie des ternären Gemischs bis etwa 8 Gew.% auf  $\gamma_s = 20 \text{ mJ/m}^2$  an. Danach verändert sich die Oberflächenenergie nur noch geringfügig. Die resultierende Oberflächenenergie erreicht zwar nicht den Wert der reinen BuPBD-Schicht ( $\gamma_s = 24,8 \text{ mJ/m}^2$ ), bzw. einer BuPBD-Schicht auf dem Absorber ( $\gamma_s = 23,5 \text{ mJ/m}^2$ ), wird aber hydrophiler, was auch die Kontaktwinkel im Inset in Abbildung 8.6

Tabelle 8.3: Oberflächenenergien der untersuchten diskreten Komponenten sowie der ternären Bulk-Heterojunctions. <sup>a</sup> Werte aus<sup>213</sup>.

Oberfläche	$\gamma_S^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S$ (mJ/m <sup>2</sup> )
ITO <sup>a</sup>	13,0	32,5	45,5
PEDOT:PSS <sup>a</sup>	64,0	7,5	71,5
BuPBD	7,0	17,8	24,8 ± 1,7
PTB7	4,6	12,1	16,7 ± 1,4
PC <sub>71</sub> BM	10,9	18,1	29,0 ± 1,4
PTB7:PC <sub>71</sub> BM			
+ 0 Gew.% BuPBD	3,3	13,0	16,3 ± 0,4
+ 1 Gew.% BuPBD	3,7	13,6	17,4 ± 0,6
+ 3 Gew.% BuPBD	3,9	14,3	18,2 ± 0,2
+ 5 Gew.% BuPBD	4,6	14,1	18,7 ± 0,9
+ 8 Gew.% BuPBD	3,7	16,0	19,7 ± 1,8
+ 10 Gew.% BuPBD	6,6	13,0	19,6 ± 0,9
+ 20 Gew.% BuPBD	6,2	13,8	20,0 ± 1,0
+ BuPBD-Schicht	5,5	18,0	23,5 ± 2,0

zeigen. Jedoch lässt die Zugabe von BuPBD eindeutig auf eine Beeinflussung der Oberflächenenergie schließen, was folgende Gründe haben kann: 1) Zum einen können die Unterschiede in der Oberflächenenergie durch die zunehmende Rauigkeit beeinflusst werden. 2) Des Weiteren könnte das BuPBD zu einer Umordnung des PTB7:PC<sub>71</sub>BM Gemisches führen, sodass neben PTB7 auch PC<sub>71</sub>BM an der Oberfläche zu finden ist. 3) Ferner könnte die ansteigende Oberflächenenergie der PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Bulk-Heterojunction mit zunehmender BuPBD-Konzentration darauf hinweisen, dass auf der Oberfläche der photoaktiven Schicht vermehrt BuPBD zu finden ist. Um die Gesamtenergie des Systems zu minimieren und das thermodynamische Gleichgewicht aufrechtzuerhalten, wandert das BuPBD wahrscheinlich bevorzugt in Richtung der Oberfläche<sup>217,218</sup>. Weiter ließe sich der Effekt auch durch die unterschiedliche Löslichkeit der Materialien erklären. Durch ein zeitlich versetztes Ausfallen könnten sich die Materialien während des Trocknungsprozesses phasenseparieren. Ferner könnten sich mit Erhöhung der Konzentration größere BuPBD-Domänen ausbilden, die je nach räumlicher Orientierung ihrer Kristallbildung eine bestimmte Raumrichtung als Wachstumsrichtung bevorzugen und damit zur erhöhten

Rauigkeit führen können.

Wenn man nun davon ausgeht, dass ausschließlich BuPBD für die Veränderung an der Oberfläche verantwortlich ist und die relative Änderung der Oberflächenenergie prozentual beschreibt, kann vermutet werden, dass ab ca. 8 Gew.% etwa 50% der Oberfläche mit BuPBD bedeckt sind. Da jedoch alle drei diskutierten Möglichkeiten wahrscheinlich in einer gewissen Weise dazu beitragen, dass sich die Oberflächenenergie ändert, kann auf einen überlagerten Effekt geschlossen werden. Somit ist eine geschlossene BuPBD an der Oberfläche eher unwahrscheinlich. Jedoch reicht anscheinend eine nicht vollständig bedeckte Oberfläche aus, um die Leerlaufspannung der diskreten Schicht zu erreichen.

Somit kann nach den hier erhaltenen Ergebnissen und mit Blick auf die Kenngrößen aus Kapitel 8.2 und 8.3 (siehe Abbildung 8.3 und Tabelle 8.3) geschlossen werden, dass BuPBD sich teilweise an der Oberfläche der photoaktiven Schicht anlagert. Bei erhöhter BuPBD-Konzentration (z.B. 8 Gew.%) sinkt allerdings der Füllfaktor stark ab und es bildet sich in der  $jU$ -Kennlinie eine S-Shape aus. Dies deutet darauf hin, dass nur BuPBD, das nahe an der Grenzfläche zur Elektrode zu finden ist, effizient zum Ladungstransport beiträgt, wohingegen BuPBD, das sich innerhalb des Absorbers befindet oder das in großen Domänen bis weit in den Absorber hineinreicht, eher hemmend für den Ladungstransport wirkt und dadurch zu einem S-Shape führt.

## 8.5 Organische Solarzellen mit unterschiedlichen Metallelektroden

In dem vorhergehenden Abschnitt wurde die These aufgestellt, dass sich BuPBD an der oberen Grenzfläche ansammelt und es eine Interaktion mit der aufgedampften Metallelektrode gibt. Dies könnte dazu führen, dass Oberflächenzustände im BuPBD ein Fermi-Level-Pinning der Kathode bewirken und somit einen guten Kontakt zwischen der Elektrode und der BuPBD-Schicht ermöglichen<sup>219–223</sup>. Allerdings würde BuPBD dann trotzdem für Elektronen aus dem Absorber als Blockschicht wirken. Es ist auch denkbar, dass sich auf Grund des Kontaktes mit der Metallelektrode für den Ladungsträgertransport energetisch günstige Zustände zwischen HOMO und LUMO des BuPBD ausbilden. Dieses Phänomen konnte bereits für andere Materialien beobachtet werden. So zeigt z.B. das von Lage der HOMO- und LUMO-Energien große Ähnlichkeit zu BuPBD aufweisende 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) diesen Effekt<sup>224</sup>. Es wird allgemein angenommen, dass die Ausbildung der Transportzustände zwischen HOMO und LUMO auf einem Grenzflächeneffekt zwischen BCP und dem aufgedampften Metall beruht, bei dem ein sogenannter BCP-Metall-Komplex entsteht. Das LUMO dieses Komplexes liegt innerhalb der Energielücke von BCP und führt dadurch zu neuen günstigen Zwischenzuständen (sogenannte „*gap-states*“), die die Transporteigenschaften verbessern<sup>225,226</sup>. Die Bindungsenergie sowie HOMO- und LUMO-Niveaus des BCP-Metall-Komplexes wurden mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl. *ultraviolet photo-*

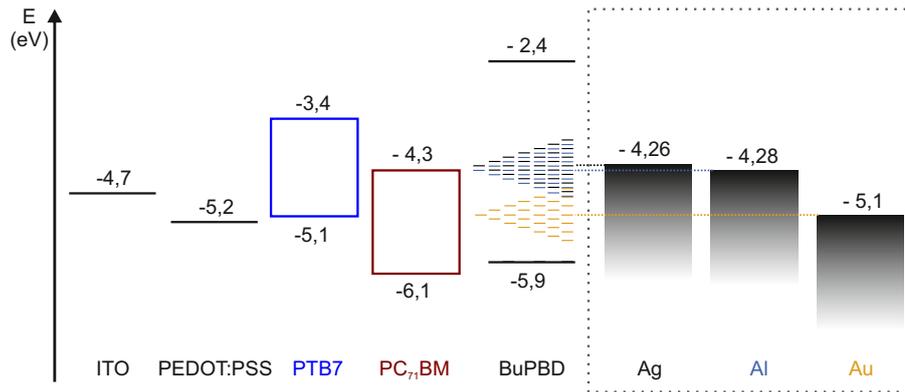


Abbildung 8.7: Energiediagramm einer regulären PTB7:PC<sub>71</sub>BM Solarzelle mit dem Elektronentransportmaterial BuPBD. Ferner werden die drei unterschiedlichen Metalle Aluminium (Al), Silber (Ag) und Gold (Au) verwendet. Die Austrittsarbeiten dieser Metalle sind der Literatur entnommen<sup>219</sup>.

*emission spectroscopy*, UPS) und inverser Niedrigenergie-Photoemissionsspektroskopie (engl. *low-energy inverse photoemission spectroscopy*, LEIPS) bestimmt und mittels Simulationen bestätigt<sup>226</sup>. Weiter wurde eine Abhängigkeit zur Austrittsarbeit des Metalls festgestellt und vermutet, dass Silber auf Grund der Ausbildung von elektronisch niedrig besetzten Transportzuständen die Ladungstransporteigenschaften des BCP, begünstigt. Dies würde gut mit den bisherigen Ergebnissen aus den vorherigen Kapiteln übereinstimmen (siehe Kapitel 8.1 bis 8.3). Auf Basis dieser Vorarbeiten soll in diesem Kapitel der Einfluss der Elektrode auf den vermutete Grenzflächeneffekt untersucht werden.

Hierzu werden Solarzellen hergestellt, welche Elektroden aus Silber, Aluminium und Gold besitzen. Die Austrittsarbeiten der Metalle sind in dem Energiediagramm der Solarzelle in Abbildung 8.7 visualisiert und der Literatur entnommen<sup>219</sup>. Es fällt auf, dass Gold mit einer Austrittsarbeit von  $\Phi_{\text{Gold}} = 5,1 \text{ eV}$  eine schlechte Anpassung an das LUMO des PC<sub>71</sub>BM besitzt, was sich in der Leerlaufspannung der Solarzellen niederschlagen wird. Des Weiteren ist zu erkennen, dass Aluminium durch seine etwas höhere Austrittsarbeit gegenüber zu Silber eine bessere Anpassung an das LUMO des Fullerens aufweist, was im direkten Vergleich zu einer Verbesserung führen dürfte. Des Weiteren sind die vermuteten Zwischenzustände schematisch in der BuPBD-Schicht dargestellt und farblich den entsprechen Metallen zugewiesen. Die Leerlaufspannung der Solarzellen über der BuPBD-Konzentration ist in Abbildung 8.7 dargestellt. Zudem sind die Leerlaufspannungen von Referenzsolarzellen mit einer diskreten BuPBD- und ZnO-Schicht am rechten Rand der Abbildung dargestellt. Referenzsolarzellen mit diskreter BuPBD- bzw. ZnO-Schicht zeigen sowohl mit einer Elektrode aus Silber, als auch aus Aluminium erwartbare und typische Leerlaufspannungen für dieses Materialsystem zwischen -770 bis -800 mV. Für Solarzellen ohne zusätzliches Transportmedium werden, wie zu erwarten, geringe Leerlaufspannungen gemessen. Die Leerlaufspannung der Solarzellen mit

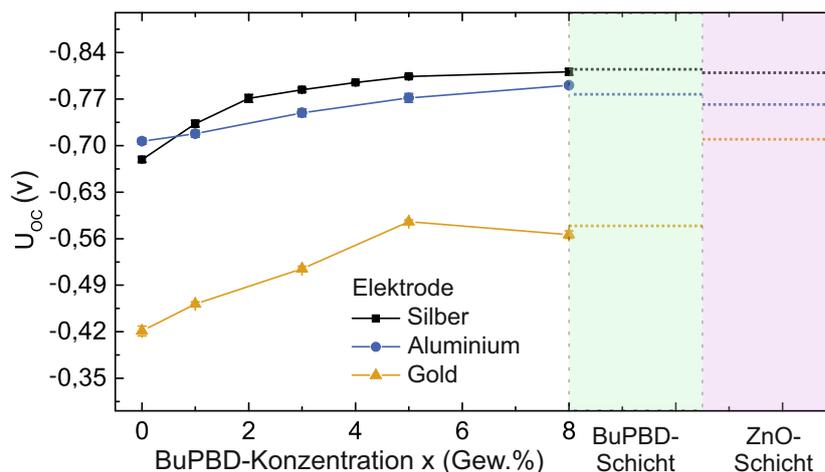


Abbildung 8.8: Leerlaufspannung der regulären Solarzelle mit unterschiedlichen Metallen als Kathode aufgetragen über der BuPBD Konzentration. Wie zu erkennen ist, steigt die Leerlaufspannung mit zunehmender BuPBD-Konzentration. Ferner wurden die Leerlaufspannungen für Solarzellen mit diskreten Transportschichten aus BuPBD und ZnO eingetragen.

Aluminium-Elektroden ist, wie erwartet, etwas höher als die mit Silber-Elektrode. Sobald allerdings die BuPBD-Konzentration erhöht wird, ist für beide Elektrodensysteme ein Anstieg der Leerlaufspannung festzustellen. Ab etwa einer Konzentration von 5 Gew.% erreichen nahezu alle Solarzellen die Leerlaufspannung, die mit einer diskreten BuPBD Schicht erreicht werden kann.

Lediglich bei Elektroden aus Gold ist ein anderes Verhalten zu erkennen. So weisen Solarzellen mit einer Gold-Elektrode und dem intrinsisch n-dotierten ZnO lediglich eine Leerlaufspannung von -710 mV auf. Dies liegt an der schlechteren Anpassung der Austrittsarbeit von Gold an das Transportmaterial. Solarzellen mit einer diskreten BuPBD-Schicht zeigen hingegen nur eine Leerlaufspannung von -580 mV. Diese ist zwar betragsmäßig um 160 mV höher gegenüber der Leerlaufspannung eines Bauteils ohne zusätzliche Transportschicht, liegt damit aber deutlich unter den Werten von Solarzellen mit ZnO-Schicht. Somit kann eine n-Dotierung des BuPBD nahezu ausgeschlossen werden, da im Falle einer n-Dotierung eine ähnlich hohe Leerlaufspannung erreicht werden sollte wie mit ZnO. Auch würde kein Abfall des Wirkungsgrades bzw. des Füllfaktors hin zu hohen BuPBD-Konzentrationen oder Schichtdicken beobachtet werden, da n-dotierte Schichten im Allgemeinen eine gute Leitfähigkeit besitzen<sup>23</sup>. Frühere Studien an dem strukturell ähnlichen BCP behaupten, dass mit der Verwendung von einer Gold-Elektrode keine günstigen Zwischenzustände ausgebildet werden, da die Austrittsarbeit des Metalls zu niedrig liegt<sup>224,227</sup>. In dem hier diskutierten Fall ist auf Grund des Anstieges der Leerlaufspannung mit der BuPBD Konzentration jedoch mit der Ausbildung von Zwischenzuständen zu rechnen, jedoch sollten diese, wie Abbildung 8.7 schematisch darstellt, ungünstig für eine verlustfreie Ladungsextraktion liegen, weshalb nur ein geringfügiger Anstieg der Leerlaufspannung festge-

stellt werden kann.

Somit kann aus den Ergebnissen in diesem und den vorherigen Abschnitten geschlossen werden, dass in BuPBD, ähnlich wie in BCP, oberflächennahe Zustände durch den direkt Kontakt mit einem aufgedampften Metall erzeugt werden. Somit können die Elektronen aus dem Absorber über die Zwischenzustände zur Elektrode abfließen. Dies erklärt sowohl das langsame Ansteigen der Leerlaufspannung bei geringen BuPBD-Konzentrationen als auch das Absinken des Wirkungsgrades hin zu hohen BuPBD-Konzentrationen und Schichtdicken. Ist die Konzentration des BuPBD zu hoch bzw. ist die Schicht zu dick, bilden sich große Domänen aus, womit die Elektronen aus der aktiven Schicht nicht die Zwischenzustände in der Transportschicht erreichen können und somit im Bauelement verbleiben und rekombinieren. Das führt letztendlich zur Verringerung der Kenngrößen wie z.B. dem FF oder der Ausbildung eines S-Shapes in der  $jU$ -Kennlinie. Ob sich ein BuPBD-Metall-Komplex ausbildet, ähnlich zu einem BCP-Metall-Komplex, auf dessen LUMO dann der Transport stattfindet, bleibt bis zum jetzigen Zeitpunkt ungeklärt<sup>226</sup>. Weitere Untersuchungen mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl. *ultraviolet photoemission spectroscopy*, UPS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) oder Sekundärionen-Massenspektroskopie (time of flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS) könnten Aufschluss über die genaue Zusammensetzung der Bulk-Heterojunction sowie der Grenzfläche zwischen Absorber und Elektrode geben.

## 9 Ternäre Bulk-Heterojunctions für die Anwendung in semi-transparenten Solarzellen

*In diesem abschließenden Ergebniskapitel werden die in dieser Dissertation evaluierten ternären Bulk-Heterojunctions in semi-transparente Solarzellen integriert. In Kapitel 9.1 wird auf Basis der bereits in Kapitel 5 diskutierten ternären Kombination aus PBTZT-stat-BDIT-8, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM ein farbneutrales Absorbergemisch entwickelt, welches sich hervorragend für die zukünftige Integration von semi-transparenten Solarzellen in z.B. Fensterfassaden eignet. Im darauffolgenden Kapitel 9.2 wird die farbneutrale, thermisch stabile und effiziente semi-transparente Solarzelle in die im Rahmen dieser Dissertation mitgestaltete Prototypstudie der Solarbrille integriert und somit das Potenzial der organischen Photovoltaik für zukünftige Anwendungen aufgezeigt.*

*Die in diesem Kapitel gezeigten Demonstratoren wurden auf der Hannover Messe 2017 und der LOPE-C 2018 ausgestellt. Außerdem sind Teile dieses Kapitels in dem Fachjournalbeitrag „Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices“ in Energy Technology publiziert<sup>16</sup>.*

### 9.1 Entwicklung eines farbneutralen ternären Absorbergemisches für die Anwendung in semi-transparenten Solarzellen

Die individuelle Gestaltungsmöglichkeit organischer Solarzellen ermöglicht die Integration in vielfältige (mobile) Anwendungen. Potenzielle Märkte reichen von Fassaden- und Fensterintegration bis hin zu mobiler Unterhaltungselektronik und intelligenten, energieautarken Geräten. Gerade die Anwendungen einer (semi)-transparenten Solarzelle in Fensterfassaden erscheint vielversprechend, da so auf bisher ungenutzten Flächen Energie erzeugt werden kann. Dabei kann je nach Anwendung eine bestimmte Farbe der semi-transparenten Solarzelle gewünscht sein. Der Farbeindruck einer (semi)-transparenten Solarzelle wird von all ihren Schichten beeinflusst, jedoch im Wesentlichen von der Zusammensetzung und der Schichtdicke der photoaktiven Schicht bestimmt<sup>137,147</sup>.

Wie die binären Absorbermischungen aus PBTZT-stat-BDIT-8 mit PC<sub>61</sub>BM oder PC<sub>71</sub>BM (siehe Kapitel 5) zeigen, kann je nach Bedarf die Farbe durch Anpassung des Mischverhältnisses zwischen Polymer und Fulleren (von 3:1 bis 1:4, Gew./Gew.) zwischen hellgrün, rot, braun und blau variiert werden (siehe Abbildung 9.1).

Durch die Anwendung des in Kapitel 5 evaluierten effizienten und thermisch stabilen ternären

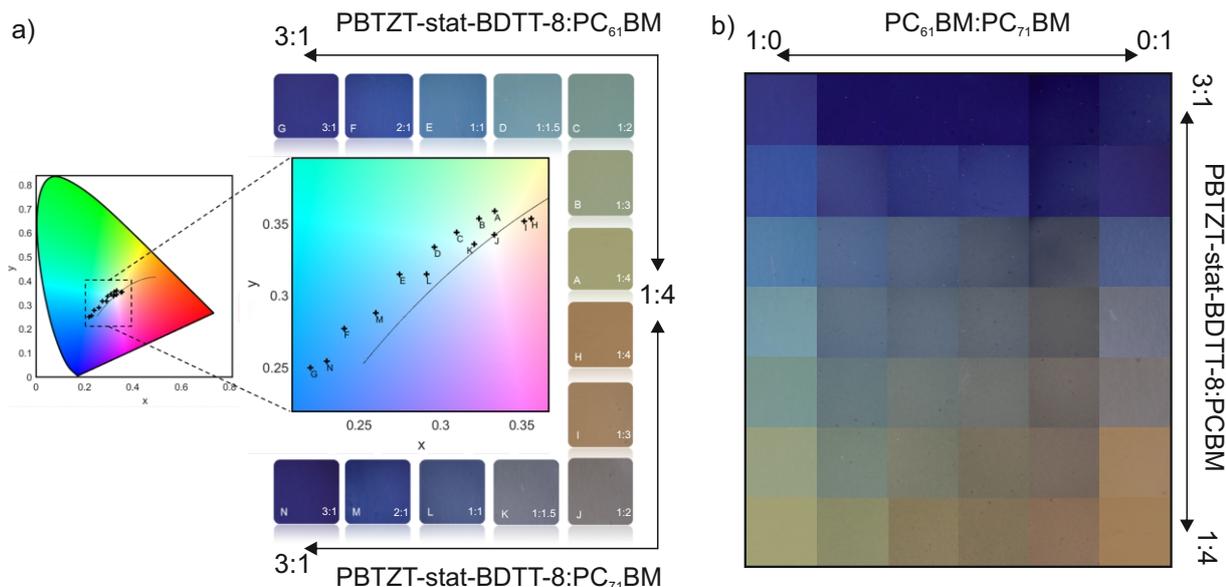


Abbildung 9.1: a) Farbkoordinaten unterschiedlicher Absorber-Mischverhältnisse im CIE1931 Farbraum. b) Mögliche Farbpalette durch den Einsatz eines ternären Absorbergemisches aus PBTZT-stat-BD TT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM<sup>137</sup>.

Absorbergemisches ist es ferner möglich, die Farbe der semi-transparenten Solarzelle durch die Variation der beiden Fullerene PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM je nach Bedarf zwischen den beiden Farbpunkten der binären Absorbergemische anzupassen. So entsteht die in Abbildung 9.1b dargestellte Farbvielfalt. Durch die Variation der Schichtdicke ist es zusätzlich möglich, den Farbeindruck eines Misch-Systems zu justieren.

Da für viele Anwendungen ein farbneutraler Eindruck der organischen Solarzelle wünschenswert ist, müssen semi-transparente organische Solarzellenarchitekturen meistens auf einen farbneutralen Eindruck mit möglichst hohem Farbwiedergabeindex (CRI) (siehe Kapitel 2.4 und Anhang A.2) hin optimiert werden. Neutrale Farben befinden sich nahe der Schwarzkörperkurve im Farbraum und weisen einen höheren Farbwiedergabeindex auf, je näher der Farbpunkt der Schwarzkörperkurve kommt<sup>228</sup>. Deshalb sind gerade die Polymer:Fulleren-Mischungen mit einem Mischverhältnis zwischen 1:2 und 1:3 interessant, da durch das Mischen der Fullerene eine gute Annäherung an die Schwarzkörperkurve möglich ist (siehe Abbildung 9.1a und b). In Abbildung 9.2 ist eine Auswahl relativ farbneutraler, thermisch stabiler Absorbermischungen mit kontinuierlich steigender Schichtdicke abgebildet. Der Farbwiedergabeindex (CRI) liegt für alle Variationen durchgehend zwischen 85 bis 97, was einer sehr hohen Farbneutralität entspricht. Bei einer über die Schichtdicke des Absorbers einstellbaren mittleren Transparenz zwischen 25% und 10% erreichen die semi-transparenten Solarzellen aus diesen Gemischen und mit einer Elektrode des PEDOT:PSS-Derivat FHC Solar (siehe Kapitel 3.1) Wirkungsgrade zwischen

9.1 Entwicklung eines farbneutralen ternären Absorbergemisches für die Anwendung in semi-transparenten Solarzellen

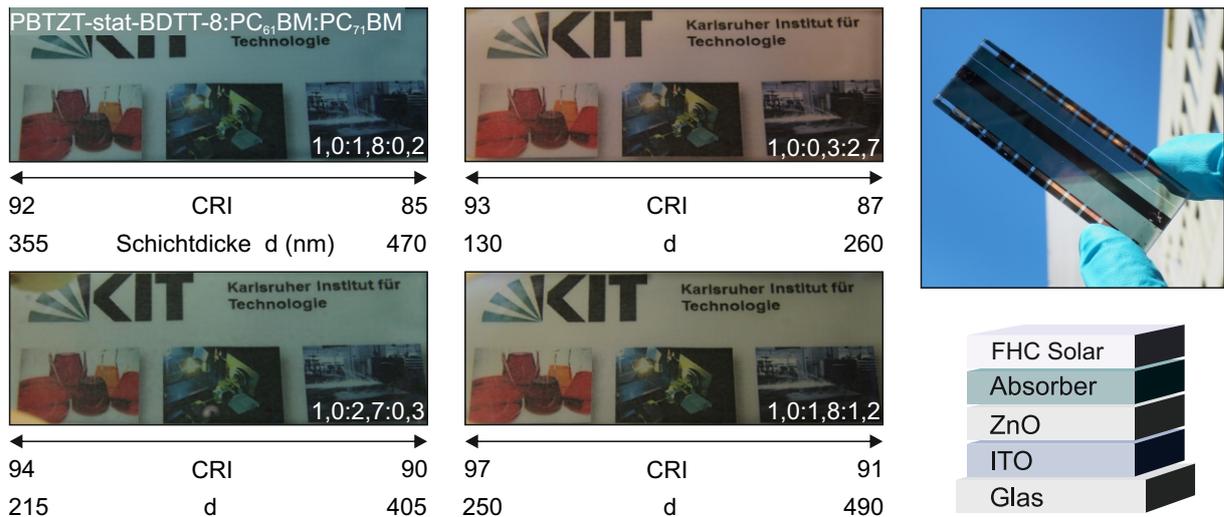


Abbildung 9.2: Farbneutrale ternäre Absorbergemische mit den zugehörigen schichtdickenabhängigen Farbwiedergabeindizes (CRI). Je nach Mischungsverhältnis und Schichtdicke können der Farbeindruck und der CRI variiert werden. Die Wirkungsgrade der semi-transparenten Solarzellenarchitektur liegen für alle farbneutralen Absorber zwischen 3,5% bis 5% bei einer aktiven Fläche von 0,25 cm<sup>2</sup>.

3,5% und 5%<sup>137</sup>. Jedoch unterschreitet der Wirkungsgrad durch die Variation der Fullerenzusammensetzung nie das Niveau der binären Solarzellen<sup>137</sup>.

Des Weiteren können auch farbneutrale, großflächige, semi-transparente Solarmodule mit einer Elektrode aus HYE hergestellt werden (siehe Kapitel 3.1). Diese können einen Wirkungsgrad von bis zu 5% erreichen und eignen sich mit einer Transmission von ca. 15% und einem CRI von 97 sehr gut für die Integration in Fensterfassaden (Abbildung 9.3a). Das Modell des „Farnworth House“ (Mies van der Rohe) zeigt außerdem eindrucksvoll, dass die neuartige

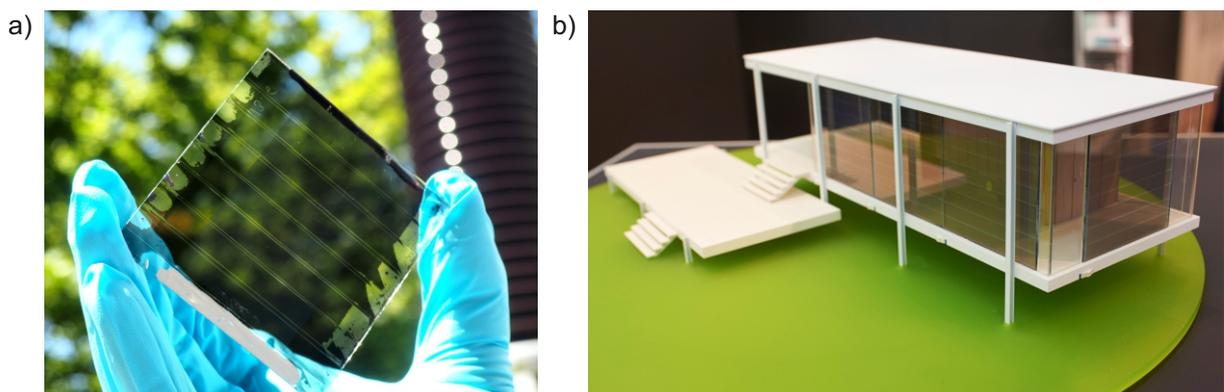


Abbildung 9.3: a) Semi-transparentes Solarmodul, welches mit der farbneutralen, thermisch stabilen und effizienten Absorbermischung aus PBTZT-stat-BD TT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM 1,0:1,8:1,2 (Gew./Gew./Gew.) beschichtet wurde. b) Model des „Farnworth House“ von Mies van der Rohe, welches die Integration von semi-transparenten Solarzellen in einer Fensterfront illustriert.

Energiegewinnung durch die Anwendung von farbneutralen, semi-transparenten organischen Solarzellen einem architektonisch ansprechenden Design nicht im Wege steht, sondern dieses eher unterstützt (siehe Abbildung 9.3b). Das hier vorgestellte Konzept zum Variieren der Farbe durch das Verändern des Mischverhältnisses zwischen dem verwendeten Polymer und den Fulleren-Derivaten ist auf Grund seiner Einfachheit überaus zukunftssträftig für die Herstellung mittels Rolle-zu-Rolle-Verfahren, da sich durch das Verändern der Mischverhältnisse der verwendeten Fullerene die Viskosität der Lösung nicht verändert und sich somit auf der selben Rolle-zu-Rolle-Anlage verschiedenfarbige Solarzellen fertigen lassen.

## 9.2 Prototyp Studie: Solarbrille - Photovoltaik mit Durchblick

Um das Potenzial des in dieser Dissertation entwickelten effizienten, thermisch stabilen und farbneutralen ternären Materialsystems aus PBTZT-stat-BDIT-8, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM in einer Machbarkeitsstudie aufzuzeigen, wurde die Integration der gerade diskutierten semi-transparenten organischen Solarzellen in ein mobiles, energieautarkes Gerät untersucht. Durch ihre Transmission, ihren farbneutralen Eindruck sowie ihre einfache Prozessierung eignen sich die semi-transparenten organischen Solarzellen hervorragend für die Integration in Brillengläser einer Sonnenbrille. Hierfür werden die semi-transparenten Solarzellen auf ein mit ITO beschichtetes, strukturiertes ovales Substrat mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht. Als transparente Elektrode wurde FHC Solar gewählt, um eine maximale Transmission zu gewährleisten (siehe Abbildung 3.3). Anschließend wurden die Gläser verkapselt. Jedes der hergestellten Brillengläser wiegt letztendlich nur 6,34 g bei einer Gesamtdicke von 1,6 mm, was handelsüblichen getönten Gläsern für Sonnenbrillen entspricht. Abbildung 9.4a zeigt schematisch den Aufbau der Brillengläser mit integrierten semi-transparenten organischen Solarzellen. In Abbildung 9.4b ist das Transmissionsspektrum sowie ein Foto des fertigen Brillenglasses aufgezeigt. Je

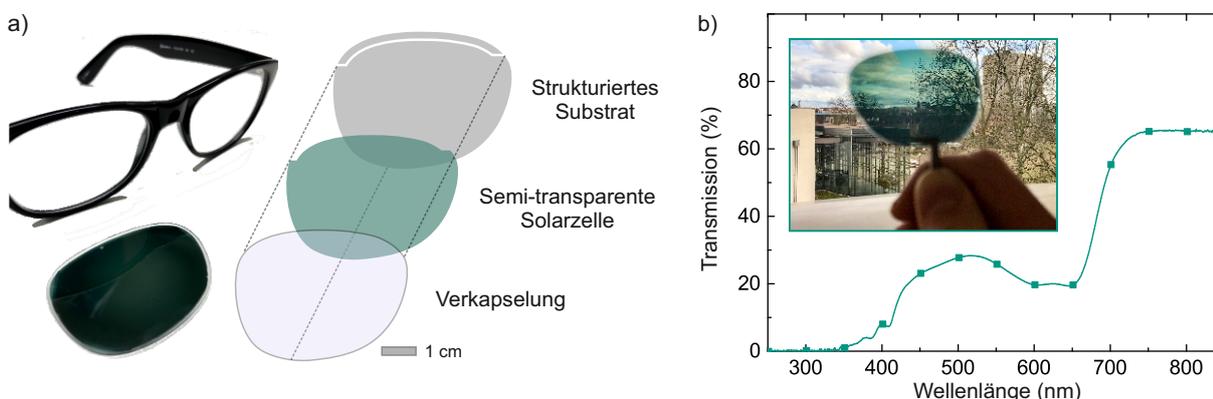


Abbildung 9.4: a) Darstellung des Brillenglasses der Solarbrille mit einer organischen Solarzellen zwischen einem ITO-beschichteten Substrat und einem Verkapselungsglas. b) Transmissionsspektrum sowie ein Bild des Brillenglasses mit semi-transparenter Solarzelle.

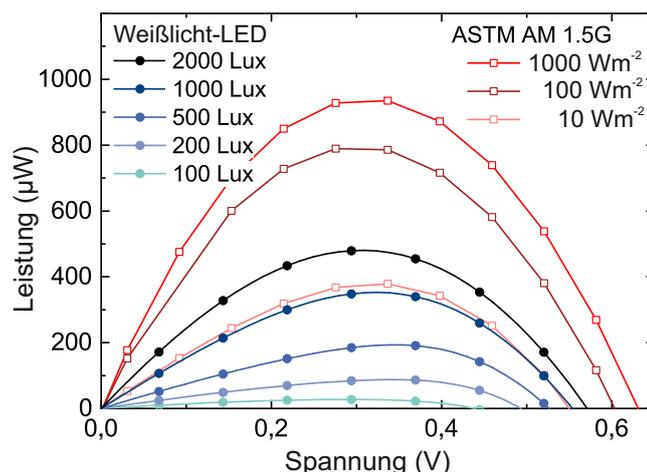


Abbildung 9.5: Ausgangsleistung der im Brillenglas integrierten semi-transparenten organischen Solarzelle, gemessen unter verschiedenen Beleuchtungsspektren und -intensitäten: zum einen das ASTM AM 1.5G-Spektrum zur Darstellung der Außenbeleuchtung und außerdem ein Weiβlicht-LED-Spektrum zur Simulation einer künstlichen Innenraumbeleuchtung.

nach ternärer Absorbermischung weisen die hier hergestellten Brillengläser eine Transmission und einen Farbwiedergabeindex von bis zu  $T_{\text{vis}} = 24\%$  und  $\text{CRI} = 97\%$  auf.

Um die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle einzuordnen, wurde in den vorherigen Kapiteln immer der Wirkungsgrad unter Standardtestbedingung bestimmt. Da für die Verwendung von organischen Solarzellen in mobilen und autarken Endgeräten aber nicht ausschließlich mit direkter Sonneneinstrahlung gerechnet werden kann, müssen die Brillengläser unter verschiedenen Beleuchtungsspektren und -intensitäten charakterisiert werden. Ferner ist der Wirkungsgrad einer Solarzelle der falsche Indikator, um das Leistungsvermögen einer Solarzelle für ein autarkes Gerät zu beurteilen. Wesentlich entscheidender ist die von den organischen Solarzellen erzeugte Ausgangsleistung. Abbildung 9.5 zeigt diese aufgetragen über der Spannung. Unter Standardtestbedingung, was einem sonnigen Tag entspricht, liefert die Solarzelle in dem Brillenglas eine maximale Leistung von fast 1 mW. Selbst bei einem  $1/100$  der Bestrahlungsstärke (stark bewölkter Himmel) lieferten die Solarzelle noch  $400 \mu\text{W}$ , was lediglich einer Reduktion um den Faktor 2,5 im Vergleich zur Beleuchtung mit voller Bestrahlungsstärke entspricht. Unter Beleuchtung mit einer Weiβlicht-LED, was heutigen Innenraumbeleuchtungen gleichkommt, weist die organische Solarzelle bei einer Intensität von 2000 Lux (typische Beleuchtung in Fabriken und Einkaufszentren) eine Ausgangsleistungen von  $500 \mu\text{W}$  auf. Bei 500 Lux (typische Büro Beleuchtung) erreichten die Solarzellen eine Ausgangsleistungen  $200 \mu\text{W}$ , was immer noch  $1/5$  der Leistung bei Standardtestbedingung entspricht. Da die elektrifizierte Sonnenbrille für einen autarken Betrieb ausgelegt sein soll, definiert die maximale Leistung bei Raumbeleuchtung ( $2 \times 200 \mu\text{W} = 400 \mu\text{W}$ ) das Anwendungsdesign. Mit dieser Leistung lassen sich z.B. zwei in den Bügeln integrierte Polymer stabilisierte Flüssigkristall-Netzwerke Displays

(engl. polymer network liquid crystal, PNLC) betreiben, die über einen elektrischen Schaltkreis von einem Mikroprozessor gesteuert werden. Auf den Displays werden der aktuell von den Solarzellen gelieferte Strom und die Umgebungstemperatur in Echtzeit als Balkengrafik vom Mikroprozessor ausgegeben. Damit sind hier mit der Datenverarbeitung im Mikroprozessor und dem Betrieb der entsprechenden Sensorik auch schon alle notwendigen Komponenten für noch deutlich intelligentere Anwendungen realisiert. Weitere typische Anwendungen mit Leistungsaufnahmen unter  $400\ \mu\text{W}$  wären z.B. Taschenrechner, Schrittzähler oder Hörgeräte. MP3-Player, Displays mit Hintergrundbeleuchtung, gewöhnliche LEDs oder das Aufladen von Mobiltelefonen benötigen hingegen eine durchschnittliche Leistung in der Größenordnung von einigen Milliwatt und benötigen daher Energiespeicherelemente, wie etwa Batterien oder Superkondensatoren, zum Puffern der Solarenergie.



Abbildung 9.6: Die Solarbrillen im Betrieb. Der erzeugte Strom wird genutzt, um die Sonneneinstrahlung und Umgebungstemperatur zu messen und auf zwei in den Bügeln integrierten LC-Displays anzuzeigen. Je nach verwendetem ternären Absorbergemisch können die Brillengläser in unterschiedlichen Farben gefertigt werden.

Abbildung 9.6 zeigt die aus einem handelsüblichen Kunststoffrahmen angefertigten smarten Sonnenbrillen, die auf Grund ihrer integrierten Solarzellen *Solarbrillen* oder *Solar Glasses* genannt wurden. Dieser Prototyp zeigt zum ersten Mal eindrucksvoll, wie organische Solarzellen für verbraucherorientierte, mobile und energieautarke Anwendungen eingesetzt werden können und nutzt dabei die einzigartigen charakteristischen Eigenschaften von organischen Solarzellen vollständig aus. Für weiterführende Details zu dieser Studie sei auf die Literatur verwiesen<sup>16</sup>.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Die organische Photovoltaik bietet auf Grund der einzigartigen Kombination aus geringem Gewicht, Semi-Transparenz und Anpassbarkeit der Farbe durch die große Auswahl an unterschiedlichen Absorbermaterialien vielfältige neuen Anwendungsmöglichkeiten, die vorher nicht realisierbar erschienen. Um allerdings der organischen Photovoltaik zur Marktreife zu verhelfen, bedarf es neben der Verbesserung des Wirkungsgrades, der Senkung der Kosten für die Herstellung und der verwendeten Materialien vor allem einer Optimierung der Stabilität. Insbesondere die thermische Stabilität ist ein wichtiges Kriterium, wie es zum Beispiel für die Integration von organischen Solarzellen in Fensterfassaden von Gebäuden oder in Panoramasscheiben in Automobilen gefordert wird. Bei dem für diese Anwendungen verwendeten Laminationsprozess, in welchem die Solarzelle zwischen zwei Glasplatten eingebettet wird, werden Temperaturen von 120°C über mehrere Stunden erreicht. Obwohl die in der photoaktiven Schicht der Solarzelle eingesetzten organischen Halbleiter selbst oft Temperaturen von über 200°C unbeschadet überstehen können, ist die Morphologie, die komplexe Mischstruktur der lichtabsorbierenden Schicht, anfällig für eine Phasenseparation unter Temperatureinwirkung. Dadurch kann der Wirkungsgrad der Solarzelle beträchtlich verringert werden. Das Ziel muss es deshalb sein, die Solarzellen thermisch zu stabilisieren, um zum einen unvermeidliche Herstellungsprozesse bei hohen Temperaturen ohne Verluste zu überstehen und zum anderen dabei einen möglichst hohen Wirkungsgrad bei geringen Kosten zu gewährleisten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Fulleren-basierten organischen Solarzellen zeigen nahezu alle nach der thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C einen Wirkungsgradverlust von bis zu 70% (rel.). Dies ist auf die Bildung großer Fulleren-Aggregate (oder Fulleren-Kristalle) zurückzuführen, die dadurch die effektive Grenzfläche zwischen den Polymerdonator- und den Fullerenakzeptordomänen reduzieren und somit die potenzielle Exzitonen-Dissoziationsrate verringern. Die Kristallisation des Fulleren kann auf eine heterogene Nukleation und ein diffusionsbegrenztes Wachstum zurückgeführt werden, welches exponentiell mit der Temperatur steigt. So wird durch eine niedrige Gesamtkeimbildungsrate das Wachstum von mikrometergroßen Fulleren-Aggregate gefördert. Diese Arbeit hatte daher das Ziel, Lösungsansätze zu finden, die die Effizienz, die thermische Stabilität und die einfache Herstellung der Fulleren-basierten organischen Photovoltaik verbessern.

Der in dieser Dissertation verfolgte Ansatz basiert auf der Verwendung eines heterogenen Gemisches aus drei Komponenten (*ternäre Bulk-Heterojunction*) für die photoaktive Schicht. Dabei kann sich die ternäre Bulk-Heterojunction aus zwei Akzeptoren und einem Donator (D-A-A), zwei Donatoren und einem Akzeptor (D-D-A) oder durch eine zusätzliche nicht photoaktive Komponente (D-A-N) zusammensetzen. Dabei wurden hauptsächlich das kostengünstige und weniger stabilisierende Fulleren-Derivat PC<sub>61</sub>BM verwendet werden, da es auf Grund seines niedrigen Preises eine Industrierelevanz besitzt.

In Kapitel 5 konnte durch diesen Ansatz eine effiziente, thermisch stabile und kostengünstige ternäre D-A-A-Bulk-Heterojunction entwickelt werden, welche auf die zwei Akzeptoren PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM zurückgreift. So weisen Solarzellen mit dem hocheffizienten Polymer PffBT4T-2OD sowie dem zukunftssträchtigen, einfach zu prozessierenden und luftstabilen Polymer PBTZT-stat-BDIT-8, Wirkungsgrade von bis zu 10,2% bzw. 7,5% auf. Die hergestellten Solarzellen sind somit etwa 10% (rel.) effizienter als binäre Referenzsolarzellen aus diesen Halbleitern. Ferner zeigen die ternären Bulk-Heterojunctions eine wesentlich verbesserte Stabilität bei einer thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 120°C, wodurch sie nur 8% (rel.) ihres ursprünglichen Wirkungsgrades verlieren. Die Verbesserung der thermischen Stabilität konnte auf die unterdrückte Fullerenkristallisation zurückgeführt werden, welche durch die Anwesenheit des zweiten Fulleren PC<sub>71</sub>BM das Wachstum von Mikrometer großen Fulleren-Aggregate in Polymer:PC<sub>61</sub>BM-Filmen verhindert. Darüber hinaus verspricht die Verwendung von Fullerengemischen die Kosten des Akzeptormaterials zu reduzieren, da auf energieaufwendige Aufreinigungs- und Separationsverfahren während der Herstellung der Fullerene verzichtet werden kann.

Im darauffolgenden Kapitel 6 wurde versucht, das Konzept einer ternären Bulk-Heterojunction auf die Materialien PTB7 und PTB7-Th zu übertragen. Da bei diesen eine Stabilisierung durch das evaluierte D-A-A-Konzept zu nicht zufriedenstellenden Resultaten führte, wurde eine ternäre Bulk-Heterojunction mit zwei Donatoren und dem Fullerenakzeptor PC<sub>61</sub>BM entwickelt. Hierfür wurde zunächst das thermisch stabile Polymer:Fulleren-Gemisch PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM herangezogen. Durch die Verwendung einer ternären D-D-A-Bulk-Heterojunction aus PTB7-Th, PDTP-DFBT und PC<sub>61</sub>BM konnte die Leistung der ternären Bulk-Heterojunction-Solarzellen auf dem hohen Niveau von binären PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen gehalten und zudem eine wesentlich verbesserte thermische Stabilität erzielt werden. Nach einer thermischen Behandlung von zwei Stunden bei 120°C weisen die Solarzellen noch einen Wirkungsgrad von 6% auf, was gerade mal eine Reduktion des Wirkungsgrades von 9% (rel.) entspricht. Durch eine umfassende Untersuchung mittels spektroskopischer Ellipsometrie und die Interpretation des daraus extrahierten Depolarisationsfaktors  $q$  konnte der Grund für die verbesserte Stabilität der ternären Mischung in einer stabilen Domänenformation gefunden werden, welche durch die Anwesenheit von PDTP-DFBT entsteht. Diese Ergebnisse sind außerdem im Einklang mit den

---

optoelektronischen und topographischen Untersuchungen der Solarzellen.

Des Weiteren wurde dieser Ansatz auf Bulk-Heterojunctions mit PTB7 übertragen, welche ebenfalls eine thermische Instabilität mit dem Fulleren PC<sub>61</sub>BM aufweisen. Bei diesen konnte neben einer erfolgreichen thermischen Stabilisierung der Morphologie außerdem der Wirkungsgrad um 16% (rel.) auf bis zu 7,0% gesteigert werden. Somit zeigen diese Versuche, dass ternäre D-D-A-Bulk-Heterojunctions aus zwei Polymeren und einem Akzeptor und D-A-A-Bulk-Heterojunction aus einem Polymer und zwei Akzeptoren vielversprechende Konzepte zur Steigerung des Wirkungsgrades und der thermischen Stabilität sind.

In Kapitel 7 wurde das Konzept der Vernetzung der Bulk-Heterojunction-Komponenten untersucht, welches die Stabilisierung der Bulk-Heterojunction über einen langen Behandlungszeitraum ermöglicht. Hierfür wurde zuerst ein neuer Azid-basierter Vernetzer (TBA-X) für die morphologische Stabilisierung von Polymer:Fulleren-Bulk-Heterojunctions eingeführt und charakterisiert. Der Vernetzer ermöglicht durch eine thermisch initiierte Reaktion bei 80°C eine selektive Vernetzung der Fullerene nach der Film- und Elektrodenabscheidung und unterdrückt damit effizient die Fullerenkristallisation. Dadurch konnten P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen über einen Behandlungszeitraum von 200 Stunden bei 120°C stabilisiert werden und weisen nach der thermischen Behandlung noch einen Wirkungsgrad von 2,7% auf, was knapp 90% (rel.) ihres ursprünglichen Wirkungsgrades entspricht. Im Vergleich dazu weisen Solarzellen ohne den Vernetzer lediglich noch 24% (rel.) ihres ursprünglichen Wirkungsgrades auf. Um die Allgemeingültigkeit dieses Ansatzes sowie die Funktionalität des Vernetzers TBA-X nachzuweisen, wurden weitere Untersuchungen mit wesentlich effizienteren Polymeren unternommen. So erreichen Solarzellen mit PTB7, PTB7-Th oder PBDTT-QFF auch nach der thermischen Behandlung bei 120°C für bis zu 100 Stunden Wirkungsgrade von 5%, was ebenfalls 90% (rel.) ihres anfänglichen Leistungsvermögens entspricht. Folglich konnten organische Solarzellen mit dem Vernetzer TBA-X erfolgreich gegenüber sehr hohen Temperaturen über langen Behandlungszeiten stabilisiert werden und ermöglichen dadurch Herstellungsverfahren, wie z.B. Laminationprozesse sowie langzeitstabile Anwendungen.

Auf Basis der erzielten Resultate sowie der internationalen Forschung in den letzten Jahren, sind viele der diskutierten Degradationsmechanismen mittlerweile gut verstanden und Lösungsansätze evaluiert worden, die zur kontinuierlichen Weiterentwicklung der organischen Photovoltaik beitragen. Um jedoch weiter die (thermische) Stabilität organischer Solarzellen zu verbessern, müssen die Gründe der Degradation nicht nur unterdrückt, sondern auch vermieden werden. Eine Möglichkeit der Überwindung der intrinsischen Probleme der Fullerenbasierten Solarzellen wären durch den Austausch des kostengünstigen PC<sub>61</sub>BM mit der aktuell aufkommenden Materialklasse der Non-Fulleren-Akzeptoren möglich. Diese weisen in ersten

Experimenten neben einem bemerkenswert hohen Wirkungsgrad auch eine sehr gute (thermische) Stabilität auf, was den Fokus der Forschung auf die Langzeitstabilität der organischen Solarzellen verschieben könnte und damit nochmals neue Horizonte eröffnet. Allerdings besitzt die Materialklasse der Non-Fullerene bisher noch hohe Preise und müssen deshalb zuerst ihre Relevanz für die industrielle Fertigung unter Beweis stellen.

Neben den diskutierten Bestrebungen, die Effizienz und die Stabilität der organischen Solarzellen zu verbessern, sollten für eine wirtschaftlich und industriell einfach umzusetzende Herstellung teure Materialien und komplexe Schichtenstapel vermieden werden. Vor diesem Hintergrund wurde in Kapitel 8 eine ternäre Bulk-Heterojunction entwickelt, die neben dem photoaktiven Donator und Akzeptor ein Elektronentransportmaterial beinhaltet, wodurch prinzipiell eine der funktionalen Schichten des Schichtstapels bei der Herstellung eingespart werden kann. So zeigt die entwickelte Bulk-Heterojunction aus PTB7 und PC<sub>71</sub>BM bei einer Zugabe von 3 Gew.% des Transportmaterials BuPBD einen Wirkungsgrad von 7%, was einer Steigerung um 20% (rel.), im Vergleich zu Solarzellen mit der gleichen Anzahl funktionaler Schichten (ohne zusätzliche Ladungstransportschicht), gleich kommt. Die Untersuchung des möglichen Funktionsmechanismus der ternären Bulk-Heterojunction ergab, dass es vermutlich zu einer Phasenseparation innerhalb der ternären Bulk-Heterojunction kommt und BuPBD sich mit Steigerung der Konzentration vermehrt an der Oberfläche der Absorberschicht befindet. Durch eine mögliche Wechselwirkung mit den Metallatomen der aufgedampften Metallelektrode könnte es zu der Ausbildung für den Ladungstransport energetisch günstiger Zwischenzustände kommen und somit zu einem verbesserten Transport der Ladungsträger aus dem Absorber. So zeigen die Versuche, dass eine ternäre Bulk-Heterojunction aus Donator, Akzeptor und BuPBD die Herstellung von effizienten Solarzellen ermöglicht. Dadurch kann perspektivisch auf eine diskrete Transportschicht verzichtet werden, was den Herstellungsprozess einer organischen Solarzelle weiter vereinfacht und damit ein weiterer Schritt in Richtung wirtschaftlicher und druckbarer organischer Solarzellen getan ist. Weitere Forschung auf diesem Themengebiet ermöglicht in der Zukunft vielleicht eine effiziente Einschichtsolarzelle aus einer quaternären oder quinternären Bulk-Heterojunction, bestehend aus Donator, Akzeptor, Elektronen- und Lochtransportmaterial.

Um abschließend das Potenzial der in dieser Dissertation entwickelten ternären Absorbiergemische aufzuzeigen, wurde das in Kapitel 5 evaluierte Gemisch aus PBTZT-stat-BDIT-8, PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM in Kapitel 9 in semi-transparente Solarzellen integriert. Besondere Aufmerksamkeit gilt hierbei der Variationsmöglichkeit der Farbe einer semi-transparenten Solarzelle, da dies viele Freiheitsgrade der Gestaltung für die unterschiedlichsten Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. Das hier vorgestellte neue Konzept zum Variieren der Farbe durch das Ver-

---

ändern des Mischverhältnis der ternären Bulk-Heterojunction ist auf Grund seiner Einfachheit überaus zukunftssträftig für die Herstellung mittels Rolle-zu-Rolle-Verfahren, da sich durch das Verändern der Mischverhältnisse der verwendeten Fullerene die Viskosität der Lösung nicht verändert und sich somit auf derselben Rolle-zu-Rolle-Anlage verschiedenfarbige Solarzellen fertigen lassen. Außerdem konnten neben den Farben rot, grün und blau auch farbneutrale Absorberzusammensetzungen gefunden werden, die einen besonders hohen Farbwiedergabeindex von 97 und eine Effizienz von 4,3 % bei einer Transmission von 21 % aufweisen. Ferner demonstrieren die in einem Modell des „Farnworth House“ (Mies van der Rohe) integrierten, mit diesem Absorbergemisch hergestellten, großflächigen Solarmodule, wie die Anwendung von semi-transparenten organischen Solarzellen in Fensterfassaden aussehen kann und dabei ein architektonisch ansprechendes Design unterstützen.

Des Weiteren konnten die entwickelten farbneutralen, thermisch stabilen und effizienten Absorbergemische erfolgreich in einer Machbarkeitsstudie integriert werden. Die entwickelte *Solarbrille* versorgt sich selbst durch die in die Brillengläser integrierten semi-transparenten organischen Solarzellen und nutzt dadurch zum ersten Mal effektiv die größte an einer Brille zur Verfügung stehende Fläche: Die Gläser. Das spart nicht nur den Platz und das Gewicht des Akkus, sondern ermöglicht einen zuverlässigen Betrieb der Solarbrille, selbst unter schlechten Lichtverhältnissen in geschlossenen Räumen. Der dabei erzeugte Strom wird dafür genutzt, die Sonneneinstrahlung und Umgebungstemperatur zu messen und auf zwei in den Bügeln integrierten Displays anzuzeigen. Durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung von neuen und hocheffizienten Materialien für die organische Photovoltaik, begleitet von der kontinuierlichen Verringerung des Energieverbrauchs integrierter mikroelektronischer Schaltungen, wird die weitere Integration von komplexeren Sensorsystemen für intelligente tragbare Elektronik ermöglicht und somit für weiteren Fortschritt in der Zukunft sorgen.



## A Erweiterte Grundlagen

### A.1 Chemische Grundbegriffe

In dem interdisziplinären Gebiet der organischen Photovoltaik sind nicht nur die physikalischen und elektrotechnischen Hintergründe einer Solarzelle zu beachten, sondern auch wichtige chemische Grundlagen der verwendeten Materialien zu nennen, um diese deuten und einordnen zu können.

Eine wichtige chemische Kenngröße ist die Molare Masse (engl. *molar mass*), welche die Summe der relativen Atommassen aller Atome im Molekül beschreibt. Durch die Polymerbildungsreaktion können sich unterschiedlich lange Ketten der Makromoleküle ausbilden, was eine exakte Definition der Molaren Masse eines Polymers nicht ermöglicht, da sich die Molmasse von Polymeren meist über einen mehr oder minder großen Bereich verteilt. Daher wird die Molmasse über eine Verteilung aufgetragen. So gelangt man zur sogenannten Molmasseverteilung (Abbildung A.1). Hierbei wird die Häufigkeit des Polymers der Molmasse  $M$  über die Molmasse  $M$ . Außerdem werden zum besseren Verständnis der Verteilung einige statistische Mittelwerte definiert:

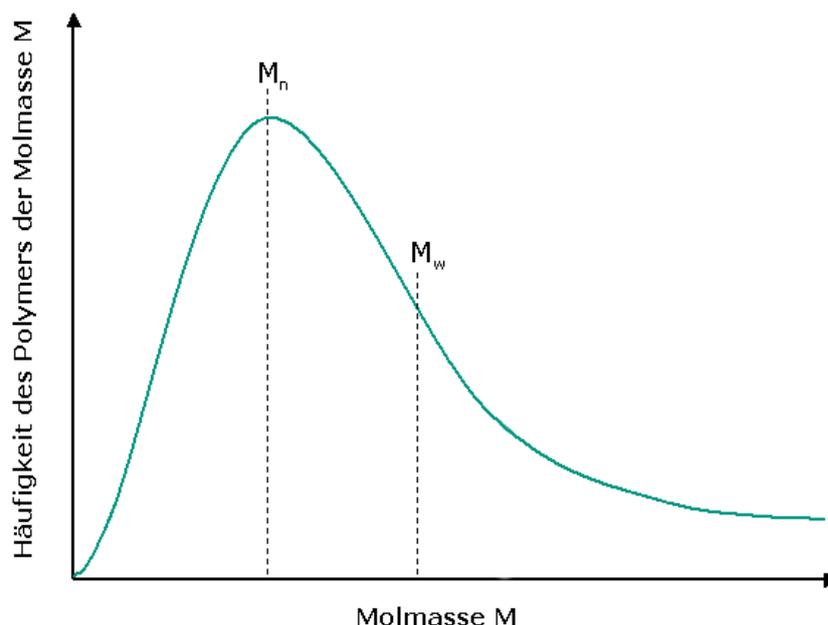


Abbildung A.1: Molmasseverteilung mit gekennzeichneten statistischen Mittelwerten<sup>229</sup>.

**Zahlenmittel der Molmasse ( $M_n$ )**

$M_n$  bezeichnet den Mittelwert der Zahlenverteilung oder der Häufigkeitsverteilung der Molmasse. Den Zahlenmittelwert kann man über die experimentelle Methode der Osmose bestimmen. Der Index n steht hier für die Abkürzung des englischen Worts „number average“<sup>230</sup>.

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad N_i = n_i \cdot N_A \quad \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (\text{A.1})$$

**Massenmittel der Molmasse ( $M_w$ )**

$M_w$  beschreibt die massengemittelte Molmasse. Experimentell kann man  $M_w$  z.B. durch das Verfahren der statischen Lichtstreuung bestimmen. Der Index w steht hier für die Abkürzung von „weight average“<sup>230</sup>.

$$M_w = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} \quad m_i = n_i \cdot M_i \quad \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (\text{A.2})$$

In den Gleichungen A.1 - A.2 steht  $M_i$  für die Molmasse i,  $N_i$  für die Zahl der Makromoleküle mit genau i-Einheit,  $N_A$  für die Avogadro-Zahl,  $m_i$  steht für die Gesamtmasse der Moleküle mit der Molmasse  $M_i$  für die Molmasse und  $n_i$  bezeichnet die Molzahl.

**Polydispersität**

Um die Molmasseverteilung weiter zu charakterisieren, greift man auf die Polydispersität zurück. Sie ist definiert als Quotient aus  $M_n$  und  $M_w$  und ist ein Maß für die Breite der Molmasseverteilung. Je größer der *Polydispersitätsindex* ( $\mathcal{D}$ ) ist, desto breiter ist die Verteilung der Molmasse. Die Werte für  $\mathcal{D}$  können zwischen 1 (molekulareinheitlich) bis ca. 60 (hyperververzweigte Polymere) variieren<sup>231</sup>.

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{A.3})$$

## A.2 Berechnung des Farbwiedergabe-Index (CRI)

Um den CRI zu berechnen, benötigt man zunächst die Tristimulus-Werte der Testfarben unter Beleuchtung des Testspektrums sowie des Referenzspektrums. Bei semi-transparenten Solarzellen entspricht das Testspektrum dem Produkt aus Transmissionsspektrum der Solarzelle und dem Sonnenspektrum ( $T_O(\lambda) \times S(\lambda)$ ). Dadurch ergeben sich folgende Tristimulus-Werte:

$$\begin{aligned} X_{t,i} &= \int T_O(\lambda) S(\lambda) F_i(\lambda) \bar{x}(\lambda) d(\lambda) \\ Y_{t,i} &= \int T_O(\lambda) S(\lambda) F_i(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda) \\ Z_{t,i} &= \int T_O(\lambda) S(\lambda) F_i(\lambda) \bar{z}(\lambda) d(\lambda) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$F_i(\lambda)$  ist der Remissionsgrad der  $i$ -ten Testfarbe und ist durch die CIE Norm definiert<sup>125</sup>. Analog können diese Gleichungen für eine Beleuchtung mit einem Referenzspektrum  $R_O(\lambda)$  aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} X_{r,i} &= \int R_O(\lambda) F_i(\lambda) \bar{x}(\lambda) d(\lambda) \\ Y_{r,i} &= \int R_O(\lambda) F_i(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda) \\ Z_{r,i} &= \int R_O(\lambda) F_i(\lambda) \bar{z}(\lambda) d(\lambda) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Aus den Tristimulus-Werten berechnen sich, wie in Abschnitt 2.4 und 2.4 beschrieben, die Koordinaten  $u$  und  $v$ . Da die Farborte des Testspektrums und des Referenzspektrums nicht identisch sind, wird dies mit den folgenden Berechnungen berücksichtigt<sup>125</sup>:

$$u'_{t,i} = \frac{10,872 + 0,404 \frac{c_{t,i}}{c_t} c_r - 4 \frac{d_{t,i}}{d_t} d_r}{16,518 + 1,481 \frac{c_{t,i}}{c_t} c_r - \frac{d_{t,i}}{d_t} d_r} \quad (\text{A.6})$$

$$v'_{t,i} = \frac{5,520}{16,518 + 1,481 \frac{c_{t,i}}{c_t} c_r - \frac{d_{t,i}}{d_t} d_r} \quad (\text{A.7})$$

Hierbei sind  $c$  und  $d$  wie folgt zu berechnen:

$$c = \frac{1}{v} (4 - u - 10v) \quad (\text{A.8})$$

$$d = \frac{1}{v}(1,708v + 0,404 - 1,481u) \quad (\text{A.9})$$

Dadurch ergeben sich folgende Farborte unter Testbeleuchtung sowie unter Referenzbeleuchtung im CIE 1964 Farbraum:

$$\begin{aligned} W^*_{t,i} &= 25(Y_{t,i})^{\frac{1}{3}} - 17 \\ U^*_{t,i} &= 13W^*_{t,i}(u'_{t,i} - u'_t) \\ V^*_{t,i} &= 13W^*_{t,i}(v'_{t,i} - v'_t) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} W^*_{r,i} &= 25(Y_{r,i})^{\frac{1}{3}} - 17 \\ U^*_{r,i} &= 13W^*_{r,i}(u'_{r,i} - u'_r) \\ V^*_{r,i} &= 13W^*_{r,i}(v'_{r,i} - v'_r) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Mit Hilfe des Abstandes der Farborte einer semi-transparenten Solarzelle unter Beleuchtung mit dem Test- und Referenzspektrum (auch als Farbverschiebung bezeichnet), kann nun der spezielle Farbwiedergabe-Index einer Testfarbe berechnet werden.

$$\Delta E_i = [(U^*_{t,i} - U^*_{r,i})^2 + (V^*_{t,i} - V^*_{r,i})^2 + (W^*_{t,i} - W^*_{r,i})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.12})$$

$$R_i = 100 - 4,6\Delta E_i \quad (\text{A.13})$$

Der allgemeine Farbwiedergabe-Index lässt sich nun aus den Mittelwerten der speziellen Wiedergabe-Indizes berechnen. Dabei werden nur die ersten acht Indizes verwendet<sup>232</sup>.

$$CRI = \frac{1}{8} \sum_{k=1}^8 R_i \quad (\text{A.14})$$

## B Präparation der Lösungen zur Flüssigprozessierung

Das Präparieren der Lösungen, die für das Anfertigen dieser Arbeit erforderlich waren, standen in den Reinräumen des LTI und MZE speziell für das Mischen von Flüssigkeiten und Feststoffen ausgelegte Handschuhboxen zur Verfügung. Für die Lösungen der verwendeten Polymere:Fulleren-Mischungen wurden Probefläschchen aus Braunglas verwendet, die vor der Benutzung mit einer Druckluftpistole von etwaigen Verschmutzungen befreit wurden. Die Polymere und Fullerene wurden je nach Material in unterschiedlichen Mischverhältnissen gemischt. In der Regel wurden zuvor optimierte Prozesse oder Literaturdaten verwendet. Dabei sind die Angaben zum Mischverhältnis bei Lösungen und Dispersionen auf deren Volumen (Vol., Tabelle B.1) und bei Feststoffen auf deren Gewicht (Gew., Tabelle B.2) bezogen.

Tabelle B.1: Präparationsparameter der verwendeten Lösungen. Hierbei sind die Mischverhältnisse auf das Volumen der Ursprungslösungen bezogen.

Material	Mischverhältnis (Vol./Vol.)	Feststoff- konzentration	Lösemittel	Additiv	Kapitel
ZnO-NP	2:3	1 Gew.%	Isopropanol	-	5 - 9
PEDOT:PSS (VPAI 4083)	1:3	-	Ethanol	-	8
FHC Solar	1:1:1	-	Wasser und Isopropanol	-	9
HYE		Verarbeitet wie geliefert			9

Tabelle B.2: Präparationsparameter der verwendeten Lösungen. Hierbei sind die Mischverhältnisse auf die Gesamtfeststoffkonzentration (Polymer + Fulleren) bezogen. Das Gemisch aus PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM wird zur Vereinfachung mit PC<sub>X</sub>BM abgekürzt. Das hinzugegebene Additiv bezieht sich prozentual auf die Gesamtlösungsmenge (Vol.%).

Material	Mischverhältnis (Gew./Gew.)	Feststoff- konzentration (mg/ml)	Lösemittel	Additiv (Vol.%)	Kapitel
BuPBD	-	1	Ethanol	-	8
P3HT:PC <sub>61</sub> BM	1:1	40	<i>o</i> -DCB	-	7
PTB7:PC <sub>61</sub> BM	1:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	6.4, 7.4
PTB7:PC <sub>71</sub> BM	1:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	8
PTB7-Th:PC <sub>61</sub> BM	1:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	-	6
PTB7-Th:PC <sub>61</sub> BM	1:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	6, 7.4
PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM	1:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	6
PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM	1:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	6
PTB7:PDTP- DFBT:PC <sub>61</sub> BM	(1-x):x:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	6.4
PTB7-Th:PDTP- DFBT:PC <sub>61</sub> BM	(1-x):x:1,5	25	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	6
PBDTT-QFF:PC <sub>61</sub> BM	1:1,5	25	<i>o</i> -DCB	+ 6 % DIO	7.4
PffBT4T-2OD:PC <sub>61</sub> BM	1:1,2	19,8	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	5
PffBT4T-2OD:PC <sub>71</sub> BM	1:1,2	19,8	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	5
PffBT4T-2OD:PC <sub>X</sub> BM	1,00:1,14:0,06	19,8	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	5, 7.4
PBTZT-stat-BDTT-8: PC <sub>61</sub> BM	1:3	35	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	5
PBTZT-stat-BDTT-8: PC <sub>71</sub> BM	1:3	35	<i>o</i> -Xylol	+ 2 % AA	5

---

PBTZT-stat-BDTT-8: techPCBM	1:3	35	<i>o</i> -Xylol	+ 2% AA	5
PBTZT-stat-BDTT-8: PC <sub>X</sub> BM	1:3	35	<i>o</i> -Xylol	+ 2% AA	9.1
PBTZT-stat-BDTT-8: techPCBM	1:3	42	<i>o</i> -Xylol	+ 2% AA	9.2
PBTZT-stat-BDTT-8: PC <sub>X</sub> BM	1:1 - 1:3	42	<i>o</i> -Xylol	+ 2% AA	9.2

---

Nach dem Anfertigen der Lösungen wurden diese meist für mehrere Stunden auf eine Heizplatte bei 50°C oder 85°C oder in einen Schüttler für ein schnelles Lösen des Feststoffes gestellt.



## C Prozessparameter

Die Herstellungsverfahren, die benutzten Architekturen und die damit begründete Schichtabfolgen wurden im Kapitel 3 diskutiert. Die exakten Prozessparameter sind in diesem Kapitel tabellarisch zusammengetragen. Des Weiteren finden die folgenden Abkürzungen Verwendung:

### Rotationsbeschichtung

- $V_{SC}$ : verwendetes Flüssigkeitsvolumen
- $T_{SC}$ : Temperatur der Lösung vor dem Aufpipettieren
- $T_{SC,Sub}$ : Temperatur des Substrates
- $v_{SC}$ : Rotationsgeschwindigkeit
- $a_{SC}$ : Beschleunigung zum Aufbau der Rotationsgeschwindigkeit
- $t$ : Dauer der Rotation

### Rakelprozessierung

- App: Verwendeter Applikator (Univ: Universalapplikator; St10: Stab, d=10 mm)
- $V_R$ : genutztes Flüssigkeitsvolumen
- $T_R$ : Temperatur der Lösung vor dem Aufpipettieren
- $T_{R,Sub}$ : Temperatur der Rakeloberfläche
- $g_R$ : Spaltabstand zwischen Substrat und Applikator
- $x_a$ : Anfangs- und Endpunkt der Beschleunigung („-“: konstante Geschwindigkeit)
- $v$ : Applikatorgeschwindigkeit  
(Anfangs- und Endwert der Geschwindigkeit, falls der Applikator während der Beschichtung beschleunigt wird)

## Strukturierung und Reinigung der Substrate

Tabelle C.1: Prozessparameter für das Herstellen und Reinigen von strukturierten transparenten Elektroden aus ITO . Hierfür werden 1,1 mm dicke ITO-beschichtete Glasplatten als Substrat genutzt. Die Schichtdicke des ITO beträgt ca. 125 nm und besitzt einen Flächenwiderstand von ca.  $13 \Omega/\square$  .

Arbeitsschritt	Parameter	Dauer
Strukturübertragung	Folienplotaufkleber MasterJet S500	
	Photolack ma-P 1215 (Micro Resist Technology)	
Ätzen	Salzsäure 39 %ig	7 min
Abwischen	Wasser und Aceton	-
	Aceton	10 min
Ultraschallbad	Isopropanol	10 min
	Trocknung mit Stickstoffpistole	-

## Flüssigprozessierung durch Rotationsbeschichtung

Die hier aufgeführten Parameter zur Flüssigprozessierung durch Rotationsbeschichtung sind in früheren Optimierungsprozessen entstanden oder sind der Literatur entnommen. Als Bezeichnung der Polymer:Fulleren-Gemische sind in der Tabelle C.2 lediglich die Polymere angegeben, da die Rotationsbeschichtungs-Parameter unabhängig von dem verwendeten Fulleren (PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM) sind. Deshalb wurden zur vereinfachten Darstellung auf die Aufzählung dieser verzichtet. Dies gilt ebenfalls für Gemische aus zwei Fullerenen und das ternäre Gemisch mit BuPBD. Zur Filmtrocknung wird für das Gemisch aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM auf das Verfahren des *solvent annealing* (SA) zurückgegriffen. Dies ermöglicht die langsame Trocknung der Schicht in Lösemittelatmosphäre und kann dadurch den Grad der Kristallisation erhöhen<sup>23</sup>.

Tabelle C.2: Diese Tabelle enthält die Prozessparameter zur Applikation der Transport- und Absorberschichten durch Rotationsbeschichtung.

Material	$V_{SC}$ ( $\mu$ l)	$T_{SC}$ (°C)	$T_{SC,Sub}$ (°C)	$\nu_{SC}$ (UPM)	$a_{SC}$ (UPM/s)	$t$ (s)	Filmtrocknung	$d$ (nm)
ZnO-NP	50	-	-	4000	1000	30	10 min @ 80°C	20
PEDOT:PSS (VPAI 4083)	50	-	-	1000	4000	30	10 min @ 80°C	20
BuPBD	50	-	-	4000	1000	30	10 min @ 80°C	-
P3HT	45	-	-	800	1000	30	SA	200
PTB7	45	-	-	1500	1000	60	10 min@60°C	100
PTB7-Th	45	-	-	1500	1000	60	10 min@60°C	100
PDTP-DFBT	45	-	-	1500	1000	60	10 min@60°C	100
PTB7:PDTP-DFBT	45	-	-	1500	1000	60	10 min@60°C	100
PTB7-Th:PDTP-DFBT	45	-	-	1500	1000	60	10 min@60°C	100
PBDTT-QFF	45	-	-	1000	1000	60	30 min@25°C	100
PffBT4T-2OD	45	95	85	800	1000	120	5 min@80°C	280
PffBT4T-2OD	45	85	85	800	1000	120	5 min@80°C	280
PBTZT-stat-BDTP-8	45	60	-	700 4000	1000 1000	60 20	10 min @ 60°C	220

### Flüssigprozessierung durch Rakeln

In Tabelle C.3 sind die Rakel-Parameter für die Herstellung der semi-transparenten Module aus Kapitel 9.1 zu finden. Die Rakel-Parameter für die Abscheidung von PBTZT-stat-BDTT-8 beziehen sich auf die spezielle Mischung PBTZT-stat-BDTT-8:PC<sub>61</sub>BM:PC<sub>71</sub>BM (1,0:1,8:1,6 Gew./Gew./Gew.), die einen besonders hohen CRI in semi-transparenten organischen Solarzellen erzielt.

Tabelle C.3: Prozessparameter zur Applikation der Transport- und Absorberschichten sowie der transparenten Elektroden durch das Rakeln.

Material	$V_R$ ( $\mu\text{l}$ )	$T_R$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{R,\text{Sub}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	App.	$g_R$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_a$ (mm)	$v$ mm/s	Filmtrocknung	$d$ (nm)
ZnO-NP	130	-	35	Univ	150	-	18	10 min @ 80 $^{\circ}\text{C}$	20
FHC Solar	100	-	55	Univ	300	2-75	5-25	10 min @ 100 $^{\circ}\text{C}$	150
HYE	200	-	65	St10	300	2-75	9-32	10 min @ 80 $^{\circ}\text{C}$	150
PBTZT-stat-BDTT-8	80	60	60	Univ	300	2-75	40-20	10 min @ 60 $^{\circ}\text{C}$	220

### Aufdampfen im Hochvakuum

Tabelle C.4: Diese Tabelle enthält die Parameter des thermischen Verdampfungsverfahrens unter Vakuum.

Aufdampfen im Hochvakuum	Druck (mbar)	Rate ( $\text{\AA s}^{-1}$ )	Schichtdicke (nm)
MoO <sub>x</sub>	$1 \times 10^{-7}$	1	10
Ag	$1 \times 10^{-7}$	2	100
Au	$1 \times 10^{-7}$	2	150
Al	$1 \times 10^{-7}$	2	200

## Abkürzungsverzeichnis

Dieses Verzeichnis enthält die im Laufe der vorliegenden Arbeit genutzten Abkürzungen. Die aufgeführten Einheiten entsprechen denen, die in dieser Arbeit üblicherweise genutzt wurden.

### Allgemeine und geometrische Größen

$n$	Anzahl	
$N_e$	Anzahl an Elektronen	
$N_{Ph}$	Anzahl an Photonen	
$l$	Länge	mm, cm
$b$	Breite	mm, cm
$d$	Schichtdicke bzw. Höhe	nm
$A_{aktiv}$	Photoaktive Fläche einer Solarzelle / eines Solarmoduls	cm <sup>2</sup>
$A_{inaktiv}$	Inaktive Fläche eines Substrats	cm <sup>2</sup>
$A_{Sub}$	Substratfläche	cm <sup>2</sup>
$GFF$	Geometrischer Füllfaktor ( $A_{aktiv}/A_{Sub}$ )	%
$v$	Geschwindigkeit	mm/s
$t$	Zeit oder Dauer	s
$T$	Temperatur	°C
$T_g$	Glasübergangstemperatur	°C

**Elektrische Größen**

$R$	Elektrischer Widerstand	$\Omega$
$R_s$	Serienwiderstand	$\Omega$
$R_p$	Parallelwiderstand	$\Omega$
$R_{\square}$	Flächenwiderstand	$\Omega/\square$
$I$	Strom	mA
$I_D$	Strom durch Diode	mA
$I_p$	Strom durch Parallelwiderstand	mA
$I_{Ph}$	Photostrom	mA
$I_S$	Sättigungsstrom	mA
$I_{SC}$	Kurzschlussstrom	mA
$j$	Stromdichte ( $I/A_{aktiv}$ )	mA/m <sup>2</sup>
$j_D$	Stromdichte durch Diode	mA/m <sup>2</sup>
$j_p$	Stromdichte durch Parallelwiderstand	mA/m <sup>2</sup>
$j_{Ph}$	Photostromdichte	mA/m <sup>2</sup>
$j_S$	Sättigungsstromdichte	mA/m <sup>2</sup>
$j_{SC}$	Kurzschlussstromdichte	mA/m <sup>2</sup>
$j_{MPP}$	Stromdichte bei höchster Leistungsabgabe	mA/m <sup>2</sup>
$U$	Spannung	V
$U_{OC}$	Leerlaufspannung	V
$U_{MPP}$	Spannung im Punkt höchster Leistungsabgabe	V
$m$	Diodenfaktor	
FF	Füllfaktor	%
PCE, $\eta$	Wirkungsgrad	%
MPP	Punkt maximaler Leistung	
EQE	Externe Quanteneffizienz	1

---

## Optische Größen

$E_{\Phi}$	Bestrahlungsstärke	$W/m^2$
$I_{\Phi}$	Strahlungsintensität	$W/sr^2$
$I_{ein}$	Einfallende Strahlungsintensität	$W/sr^2$
$P_{\Phi}$	Leistung des einfallenden Lichts	W
$SR$	Spektrale Antwort	$mA/mW$
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$T_O$	Transmission, manchmal auch totale Transmission ( $T_{O,total}$ )	%
$T_{O,direkt}$	Direkte Transmission	%
$T_{O,diffus}$	Diffuse Transmission	%
$T_{O,vis}$	für den Menschen sichtbare Transmission einer semi-transparenten Solarzelle	%
$R_O$	Reflexion	%
$A_O$	Absorption	%
$S(\lambda)$	Sonnenspektrum	
$V(\lambda)$	Spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges	
$\rho$	komplexer ellipsometrischer Parameter	
$\Psi$	Amplitudenverhältnis (Ellipsometrie)	
$\Delta$	Phasenverschiebung (Ellipsometrie)	
$N(\lambda)$	komplexer Brechungsindex	
$n(\lambda)$	Brechungsindex	
$k(\lambda)$	Extinktionskoeffizient	
$\varepsilon$	komplexe dielektrische Funktion	
CCT	Farbtemperatur (engl. correlated color temperature)	
CRI	Farbwiedergabe-Index (engl. color rendering index)	

**Energetische Größen**

$E$	Energie	eV, J
$E_{\text{th}}$	thermische Energie bei Raumtemperatur	eV
$E_{\text{g}}$	Energielücke	eV
$E_{\text{g}}(D)$	Energielücke des Donators in einem D-A-Copolymer	eV
$E_{\text{g}}(A)$	Energielücke des Akzeptors in einem D-A-Copolymer	eV
$E_{\text{g}}(D - A)$	Energielücke eines D-A-Copolymers	eV
$E_{\text{B}}$	Bindungsenergie	eV
$\Phi_{\text{Kathode}}$	Austrittsarbeit der Kathode	eV
$\Phi_{\text{Anode}}$	Austrittsarbeit der Anode	eV
$E_{\text{V}}$	Vakuumniveau	eV
$\Delta E$	Energiedifferenz	eV
$P$	Elektrische Leistung	W
$P_{\text{MPP}}$	Punkt maximal abgreifbarer Leistung	W
LUMO	<i>engl. lowest unoccupied molecular orbital</i> (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)	eV
HOMO	<i>engl. highest occupied molecular orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)	eV

**Chemische Größen**

$M$	Molare Masse	eV
$M_{\text{n}}$	Zahlenmittel der Molmasse	eV
$M_{\text{w}}$	Massenmittel der Molmasse	eV
$\mathcal{D}$	Polydispersitätsindex	eV

---

## Materialien und Lösemittel

A	Akzeptor
D	Donator
BDT	Benzodithiophen
TPD	Thienopyrroledione
PC <sub>61</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -buttersäuremethylester
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>71</sub> -buttersäuremethylester
techPCBM	komerziell erhältliches Gemisch aus PC <sub>61</sub> BM, PC <sub>71</sub> BM und anderer Fulleren-Derivate
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PTB7	Poly[(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)(3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-b]thiophendiyl)]
PTB7-Th	(Poly[(2,6-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b:3,3-b]dithiophene]3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl))
PBDTT-QFF	Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophene-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-co-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)quinoxaline)
PBTZT-stat-BDTT-8	Ein Statistisches Copolymer der Firma Merck, dass mit einer Monomereinheit aus einem Benzodithiophen- und Thiophenmolekül sowie der anderen Monomereinheit aus einem Benzothiadiazol- und einem Thiophenmolekül ausgestattet ist. Die Seitengruppen R1 und R2 sind nicht näher bekannt.
PDTP-DFBT	Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol)]
PffBT4T-2OD	Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-(3,3''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)]
ZnO	Zinkoxid
MoO <sub>x</sub>	Molybdän(VI)oxid

PEDOT : PSS Poly(3,4-ethylendioxythiophen):poly(styrolsulfonat)

BuPBD 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole

TBA-X 1,2-bis((4-(azidomethyl)phenethyl)thio)ethane

ITO *engl. indium tin oxide*, zu deutsch: Indiumzinnoxid

Ag Silber

Al Aluminium

Au Gold

EtOH Ethanol

*o* – Xylol 1,2-Dimethylbenzol

CB Chlorbenzol

*o* – DCB 1,2-Dichlorbenzol

AA *p*-Anisaldehyde

DIO 1,8-Diiodooctan

### Schichtstapel

HTL Lochtransportschicht

ETL Elektronentransportschicht

BHJ *engl. bulk-heterojunction* (Mischsystem der Absorbermaterialien)

### Charakterisierung und Prozessierung

$R_{\text{rms}}$  Rauigkeit der Oberfläche berechnet nach dem root-mean-square-Verfahren

$R_{\text{max}}$  Maximale Rauigkeit der Oberfläche

$v_{\text{SC}}$  Rotationsgeschwindigkeit während der Rotationsbeschichtung UPM

$v_{\text{R}}$  Applikatorgeschwindigkeit mm/s

$k, \alpha, c$  Empirische Konstanten der Beschichtungsprozesse div.

---

## Weitere Abkürzungen

AFM	<i>engl. atomic force microscope</i> (Rasterkraftmikroskop)
PESA	<i>engl. photoelectron spectroscopy in air</i> (Photoelektronenspektroskopie an Luft)
TGA	<i>engl. thermogravimetric analysis</i> (Thermogravimetrische Analyse)
ATR – FTIR	<i>engl. attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy</i> (abgeschwächte Totalreflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie)
DSC	<i>engl. differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
SMU	<i>engl. source measurement unit</i> (Quellen- und Messeinheit)
LTI	Lichttechnisches Institut
MZE	Materialwissenschaftliches Zentrum für Energiesysteme

## Konstanten

$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$q$	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$e$	Eulersche Zahl	2,718
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
$c$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$



## Literaturverzeichnis

- [1] V. Smil. *Energy: A Beginner's Guide*. Oneworld Publications, 2006.
- [2] BP p.l.c. BP Statistical Review of World Energy, 2017.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. *Energiedaten: Gesamtausgabe*, 2018.
- [4] V. Quaschnig. *Regenerative Energiesysteme*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2011.
- [5] World Meteorological Organisation. Greenhouse Gas Bulletin No. 13, 2017.
- [6] Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz. Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien, 2014.
- [7] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, and K. Yamamoto. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat. Energy*, 2(5):17032, 2017.
- [8] N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo, and F. C. Krebs. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. *Energy Environ. Sci.*, 5(1):5117–5132, 2012.
- [9] C. J. M. Emmott, N. J. Ekins-Daukes, and J. Nelson. Dynamic carbon mitigation analysis: the role of thin-film photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 7(6):1810–1818, 2014.
- [10] OPVIUS. Building-integrated Organic PV Installations for Vic-Montaner in South-West France, 2015.
- [11] Wanning Li, Long Ye, Sunsun Li, Huifeng Yao, Harald Ade, and Jianhui Hou. A High-Efficiency Organic Solar Cell Enabled by the Strong Intramolecular Electron Push-Pull Effect of the Nonfullerene Acceptor. *Adv. Mater.*, page 1707170, mar 2018.
- [12] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard, and M. Jørgensen. 25th Anniversary Article: Rise to Power - OPV-Based Solar Parks. *Adv. Mater.*, 26(1):29–39, 2014.

- [13] R. Garcia-Valverde, J.A. Villarejo, M. Hösel, M. V. Madsen, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs. Scalable single point power extraction for compact mobile and stand-alone solar harvesting power sources based on fully printed organic photovoltaic modules and efficient high voltage DC/DC conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 144:48–54, 2016.
- [14] InfinityPV. infinityPV Solar Charger, 2018.
- [15] 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. *Adv. Sci.*, 3(5):1500342, 2016.
- [16] D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, 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 Technol.*, 5(11):1936–1945, 2017.
- [17] J. Mescher, A. Mertens, A. Egel, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, and A. Colsmann. Illumination angle and layer thickness influence on the photo current generation in organic solar cells: A combined simulative and experimental study. *AIP Adv.*, 5(7):077188, 2015.
- [18] A. Mertens. *Lichtmanagement in organischen Einzel- und Tandemsolarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [19] C. L. Cutting, M. Bag, and D. Venkataraman. Indoor light recycling: a new home for organic photovoltaics. *J. Mater. Chem. C*, 4(43):10367–10370, 2016.
- [20] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal, and W. Shockley. Theory and Experiment for a Germanium p-n Junction. *Phys. Rev.*, 81(4):637–638, 1951.
- [21] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum, Akademischer Verlag GmbH, 2000.
- [22] A. Köhler and H. Bässler. Fundamentals of Organic Semiconductor Devices. In *Electron. Process. Org. Semicond.*, pages 307 – 388. Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [23] A. Colsmann. *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2008.

- [24] 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. *Nat. Photonics*, 6(9):591–595, 2012.
- [25] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today*, 15(1-2):36–49, 2012.
- [26] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs. Stability of Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.*, 24(5):580–612, 2012.
- [27] M. F.G. Klein. *Entwicklung von Analysetechniken zur Optimierung der Morphologie organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [28] W. Brütting and W. Riess. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Phys. J.*, 7(5):33–38, 2008.
- [29] P. W. Atkins and J. D. Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [30] J. Englert. *Organische Solarzellen mit thiophenbasierten Fullerenakzeptoren*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [31] E. Riedel. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter - verlag, 2008.
- [32] J. L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1691–1699, 2009.
- [33] M. Reinhard. *Hybride Dünnschichtphotovoltaik auf der Basis von Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> und organischen Halbleitern*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [34] M.-A. Muth. *Structure-Property Correlation of Electron Transport Materials in Organic Devices*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2013.
- [35] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.*, 22(37):4097–4111, 2010.
- [36] A. Foertig, J. Kniepert, M. Gluecker, T. Brenner, V. Dyakonov, D. Neher, and C. Deibel. Nongeminate and Geminate Recombination in PTB7:PCBM Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 24(9):1306–1311, 2014.
- [37] G. Lakhwani, A. Rao, and R. H. Friend. Bimolecular Recombination in Organic Photovoltaics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 65(1):557–581, 2014.
- [38] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer - fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports Prog. Phys.*, 73(9):096401, 2010.

- [39] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, and A. Colsmann. Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution. *Energy Environ. Sci.*, 8(9):2744–2752, 2015.
- [40] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J.S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11):3619–3623, 2008.
- [41] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat. Mater.*, 6(7):497–500, 2007.
- [42] 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. *Adv. Funct. Mater.*, 15(10):1617–1622, 2005.
- [43] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nat. Commun.*, 5:5293, 2014.
- [44] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater*, 4(11):864–868, 2005.
- [45] W. Ma, G. Yang, K. Jiang, J. H. Carpenter, Y. Wu, X. Meng, T. McAfee, J. Zhao, C. Zhu, C. Wang, H. Ade, and H. Yan. Influence of Processing Parameters and Molecular Weight on the Morphology and Properties of High-Performance PffBT4T-2OD:PC 71 BM Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 5(23):1501400, 2015.
- [46] W. Brütting. *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [47] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.*, 21(14-15):1450–1472, 2009.
- [48] H. Meier, U. Stalmach, and H. Kolshorn. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. *Acta Polym.*, 48(9):379–384, 1997.
- [49] A. Ajayaghosh. Donor-acceptor type low band gap polymers: polysquaraines and related systems. *Chem. Soc. Rev.*, 32(4):181–191, 2003.
- [50] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.*, 23(31):3597–3602, 2011.

- [51] Y. Li, S. P. Singh, and P. Sonar. A High Mobility P-Type DPP-Thieno[3,2-b]thiophene Copolymer for Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.*, 22(43):4862–4866, 2010.
- [52] H.N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, and K. Müllen. Ultrahigh Mobility in Polymer Field - Effect Transistors by Design. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(8):2605–2612, 2011.
- [53] Solenne BV. Material Safety Data Sheet (PC61BM), 2012.
- [54] Solenne BV. Material Safety Data Sheet (PC71BM), 2012.
- [55] 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 (80-. )*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [56] Y. Yang, W. Chen, L. Dou, W.-H. Chang, H.-S. Duan, B. Bob, G. Li, and Y. Yang. High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells. *Nat. Photonics*, 9(3):190–198, 2015.
- [57] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, and C. J. Brabec. Organic tandem solar cells: A review. *Energy Environ. Sci.*, 2(4):347, 2009.
- [58] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, and B. Hu. Versatile ternary organic solar cells: a critical review. *Energy Environ. Sci.*, 9(2):281–322, 2016.
- [59] T. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.*, 437(1-2):55–75, 1948.
- [60] D. Wöhrle, M. W. Tausch, and W.-D. Stohrer. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [61] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.*, 21(5):836–850, 1953.
- [62] T. H. Lee, M. A. Uddin, C. Zhong, S.-J. Ko, B. Walker, T. Kim, Y. J. Yoon, S. Y. Park, A. J. Heeger, H. Y. Woo, and J. Y. Kim. Investigation of Charge Carrier Behavior in High Performance Ternary Blend Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 6(19):1600637, 2016.
- [63] L. Yang, H. Zhou, S. C. Price, and W. You. Parallel-like Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(12):5432–5435, 2012.

- [64] M. Zhang, F. Zhang, J. Wang, Q. An, and Q. Sun. Efficient ternary polymer solar cells with a parallel-linkage structure. *J. Mater. Chem. C*, 3(45):11930–11936, 2015.
- [65] M. Jørgensen, J. E. Carlé, R. R. Søndergaard, M. Lauritzen, N. A. Dagnæs-Hansen, S. L. Byskov, T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, A. P.L. Böttiger, B. Andreasen, L. Fu, L. Zuo, Y. Liu, E. Bundgaard, X. Zhan, H. Chen, and F. C. Krebs. The state of organic solar cells - A meta analysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 119:84–93, 2013.
- [66] P. Cheng and X. Zhan. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.*, 45(9):2544–2582, 2016.
- [67] S. A. Gevorgyan, M. V. Madsen, B. Roth, M. Corazza, M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs. Lifetime of Organic Photovoltaics: Status and Predictions. *Adv. Energy Mater.*, 6(2):1501208, 2016.
- [68] S. Roberts and N. Guariento. *Building Integrated Photovoltaics: A Handbook*. Birkhäuser GmbH, 2009.
- [69] C. Müller. On the Glass Transition of Polymer Semiconductors and Its Impact on Polymer Solar Cell Stability. *Chem. Mater.*, 27(8):2740–2754, 2015.
- [70] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, and S. Choulis. Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS. *Org. Electron.*, 10(1):61–66, 2009.
- [71] I. T. Sachs-Quintana, T. Heumüller, W. R. Mateker, D. E. Orozco, R. Cheacharoen, S. Sweetnam, C. J. Brabec, and M. D. McGehee. Electron Barrier Formation at the Organic-Back Contact Interface is the First Step in Thermal Degradation of Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 24(25):3978–3985, 2014.
- [72] X. Yang, J. K. J. Van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, and J. Loos. Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37(6):2151–2158, 2004.
- [73] 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 Lett.*, 5(4):579–583, 2005.
- [74] C. Lindqvist, A. Sanz-Velasco, E. Wang, O. Bäcke, S. Gustafsson, E. Olsson, M. R. Andersson, and C. Müller. Nucleation-limited fullerene crystallisation in a polymer-fullerene bulk-heterojunction blend. *J. Mater. Chem. A*, 1(24):7174, 2013.

- [75] C. Lindqvist, J. Bergqvist, C.-C. Feng, S. Gustafsson, O. Bäcke, N.D. Treat, C. Bounioux, P. Henriksson, R. Kroon, E. Wang, A. Sanz-Velasco, P. M. Kristiansen, N. Stingelin, E. Olsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, and C. Müller. Fullerene Nucleating Agents: A Route Towards Thermally Stable Photovoltaic Blends. *Adv. Energy Mater.*, 4(9):1301437, 2014.
- [76] S. Bertho, I. Haeldermans, A. Swinnen, W. Moons, T. Martens, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, A. Senes, and A. Bonfiglio. Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91(5):385–389, 2007.
- [77] B. Conings, S. Bertho, K. Vandewal, A. Senes, J. D’Haen, J. Manca, and R. A. J. Janssen. Modeling the temperature induced degradation kinetics of the short circuit current in organic bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 96(16):163301, 2010.
- [78] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat. Mater.*, 7(2):158–164, 2008.
- [79] T. J. Savenije, J. E. Kroeze, X. N. Yang, and J. Loos. The effect of thermal treatment on the morphology and charge carrier dynamics in a polythiophene-fullerene bulk heterojunction. *Adv. Funct. Mater.*, 15(8):1260–1266, 2005.
- [80] C. Müller, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J. M. Frost, D. D. C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, and J. Nelson. Binary Organic Photovoltaic Blends: A Simple Rationale for Optimum Compositions. *Adv. Mater.*, 20(18):3510–3515, 2008.
- [81] C. Müller, J. Bergqvist, K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. S. Anselmo, R. Magnusson, M. I. Alonso, E. Moons, H. Arwin, M. Campoy-Quiles, and O. Inganäs. Phase behaviour of liquid-crystalline polymer/fullerene organic photovoltaic blends: thermal stability and miscibility. *J. Mater. Chem.*, 21(29):10676, 2011.
- [82] R. Dabirian, X. Feng, L. Ortolani, A. Liscio, V. Morandi, K. Müllen, P. Samorì, and V. Palermo. Micron-sized [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester crystals grown by dip coating in solvent vapour atmosphere: interfaces for organic photovoltaics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(17):4473, 2010.
- [83] L. Zheng and Y. Han. Solvated Crystals Based on [6,6]-Phenyl-C 61 -butyric Acid Methyl Ester (PCBM) with the Hexagonal Structure and Their Phase Transformation. *J. Phys. Chem. B*, 116(5):1598–1604, 2012.

- [84] C. He, D. S. Germack, R. Joseph Kline, D. M. Delongchamp, D. A. Fischer, C. R. Snyder, M. F. Toney, J. G. Kushmerick, and L. J. Richter. Influence of substrate on crystallization in polythiophene/fullerene blends. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95(5):1375–1381, 2011.
- [85] S. Raoux and M. Wuttig. *Phase Change Materials*. Springer US, 2009.
- [86] P. Papadopoulos, G. Floudas, C. Chi, and G. Wegner. Molecular dynamics of oligofluorenes: A dielectric spectroscopy investigation. *J. Chem. Phys.*, 120(5):2368–2374, 2004.
- [87] M. Helgesen, M. V. Madsen, B. Andreasen, T. Tromholt, J. W. Andreasen, and F. C. Krebs. Thermally reactive Thiazolo[5,4-d]thiazole based copolymers for high photochemical stability in polymer solar cells. *Polym. Chem.*, 2(11):2536, 2011.
- [88] C.-Y. Nam, Y. Qin, Y. S. Park, H. Hlaing, X. Lu, B. M. Ocko, C. T. Black, and R. B. Grubbs. Photo-Cross-Linkable Azide-Functionalized Polythiophene for Thermally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules*, 45(5):2338–2347, 2012.
- [89] B. Gholamkhash and S. Holdcroft. Toward Stabilization of Domains in Polymer Bulk Heterojunction Films. *Chem. Mater.*, 22(18):5371–5376, 2010.
- [90] M. Drees, H. Hoppe, C. Winder, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, W. Schwinger, F. Schäßler, C. Topf, M. C. Scharber, Z. Zhu, and R. Gaudiana. Stabilization of the nanomorphology of polymer - fullerene bulk heterojunction blends using a novel polymerizable fullerene derivative. *J. Mater. Chem.*, 15(48):5158, 2005.
- [91] B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, and J. M. J. Fréchet. Photocrosslinkable Polythiophenes for Efficient, Thermally Stable, Organic Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.*, 19(14):2273–2281, 2009.
- [92] S. Miyanishi, Y. Zhang, K. Tajima, and K. Hashimoto. Fullerene attached all-semiconducting diblock copolymers for stable single-component polymer solar cells. *Chem. Commun.*, 46(36):6723, 2010.
- [93] G. Griffini, J. D. Douglas, C. Piliego, T. W. Holcombe, S. Turri, J. M. J. Fréchet, and J. L. Mynar. Long-Term Thermal Stability of High-Efficiency Polymer Solar Cells Based on Photocrosslinkable Donor-Acceptor Conjugated Polymers. *Adv. Mater.*, 23(14):1660–1664, 2011.
- [94] Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, P.-J. Li, and C.-S. Hsu. Morphological Stabilization by In Situ Polymerization of Fullerene Derivatives Leading to Efficient, Thermally Stable Organic Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.*, 21(9):1723–1732, 2011.

- [95] Y. Zhang, H.-L. Yip, Or. Acton, S. K. Hau, F. Huang, and A. K.-Y. Jen. A Simple and Effective Way of Achieving Highly Efficient and Thermally Stable Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells Using Amorphous Fullerene Derivatives as Electron Acceptor. *Chem. Mater.*, 21(13):2598–2600, 2009.
- [96] S.-O. Kim, D. Sung Chung, H. Cha, J. Wan Jang, Y.-H. Kim, J.-W. Kang, Y.-S. Jeong, C. E. Park, and S.-K. Kwon. Thermally stable organic bulk heterojunction photovoltaic cells incorporating an amorphous fullerene derivative as an electron acceptor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95(2):432–439, 2011.
- [97] C. Zhang, A. Mumyatov, S. Langner, J.D. Perea, T. Kassar, J. Min, L. Ke, H. Chen, K. L. Gerasimov, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, T. Ameri, A. Osvet, D. K. Susarova, T. Unruh, N. Li, P. Troshin, and C. J. Brabec. Overcoming the Thermal Instability of Efficient Polymer Solar Cells by Employing Novel Fullerene-Based Acceptors. *Adv. Energy Mater.*, 7(3):1601204, 2017.
- [98] C.-Z. Li, S.-C. Chien, H.-L. Yip, C.-C. Chueh, F.-C. Chen, Y. Matsuo, E. Nakamura, and A. K.-Y. Jen. Facile synthesis of a  $56\pi$ -electron 1,2-dihydromethano-[60]PCBM and its application for thermally stable polymer solar cells. *Chem. Commun.*, 47(36):10082, 2011.
- [99] X. Meng, W. Zhang, Z. Tan, C. Du, C. Li, Z. Bo, Y. Li, X. Yang, M. Zhen, F. Jiang, J. Zheng, T. Wang, L. Jiang, C. Shu, and C. Wang. Dihydronaphthyl-based [60]fullerene bisadducts for efficient and stable polymer solar cells. *Chem. Commun.*, 48(3):425–427, 2012.
- [100] X. Meng, W. Zhang, Z. Tan, Y. Li, Y. Ma, T. Wang, L. Jiang, C. Shu, and C. Wang. Highly Efficient and Thermally Stable Polymer Solar Cells with Dihydronaphthyl-Based [70]Fullerene Bisadduct Derivative as the Acceptor. *Adv. Funct. Mater.*, 22(10):2187–2193, 2012.
- [101] S. Chen, G. Ye, Z. Xiao, and L. Ding. Efficient and thermally stable polymer solar cells based on a  $54\pi$ -electron fullerene acceptor. *J. Mater. Chem. A*, 1(18):5562, 2013.
- [102] A. Distler, T. Sauermann, H.-J. Egelhaaf, S. Rodman, D. Waller, K.-S. Cheon, M. Lee, and D. M. Guldi. The Effect of PCBM Dimerization on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 4(1):1300693, 2014.
- [103] 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. *Adv. Mater.*, 28(23):4734–4739, 2016.

- [104] S. Li, W. Liu, M. Shi, J. Mai, T.-Ki Lau, J. Wan, X. Lu, C.-Z. Li, and H. Chen. A spirobifluorene and diketopyrrolopyrrole moieties based non-fullerene acceptor for efficient and thermally stable polymer solar cells with high open-circuit voltage. *Energy Environ. Sci.*, 9(2):604–610, 2016.
- [105] F. Zhao, S. Dai, Y. Wu, Q. Zhang, J. Wang, L. Jiang, Q. Ling, Z. Wei, W. Ma, W. You, C. Wang, and X. Zhan. Single-Junction Binary-Blend Nonfullerene Polymer Solar Cells with 12.1% Efficiency. *Adv. Mater.*, 29(18):1700144, 2017.
- [106] H. Cha, J. Wu, A. Wadsworth, J. Nagitta, S. Limbu, S. Pont, Z. Li, J. Searle, M. F. Wyatt, D. Baran, J. Se. Kim, I. McCulloch, and J. R. Durrant. An Efficient, "Burn in" Free Organic Solar Cell Employing a Nonfullerene Electron Acceptor. *Adv. Mater.*, 29(33):1701156, 2017.
- [107] D. Landerer, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, and A. Colmann. Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions. *npj Flex. Electron.*, 1(1):11, 2017.
- [108] Y. Santo, I. Jeon, K. Sheng Yeo, T. Nakagawa, and Y. Matsuo. Mixture of [60] and [70]PCBM giving morphological stability in organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 103(7):073306, 2013.
- [109] C. Lindqvist, J. Bergqvist, O. Bäcke, S. Gustafsson, E. Wang, E. Olsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, and C. Müller. Fullerene mixtures enhance the thermal stability of a non-crystalline polymer solar cell blend. *Appl. Phys. Lett.*, 104(15):153301, 2014.
- [110] A. Diacon, L. Derue, C. Lecourtier, O. Dautel, G. Wantz, and P. Hudhomme. Cross-linkable azido C 60 -fullerene derivatives for efficient thermal stabilization of polymer bulk-heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem. C*, 2(35):7163, 2014.
- [111] N. Deb, R. R. Dasari, K. Moudgil, J. L. Hernandez, S. R. Marder, Y. Sun, A. Karim, and D. G. Bucknall. Thermo-cross-linkable fullerene for long-term stability of photovoltaic devices. *J. Mater. Chem. A*, 3(43):21856–21863, 2015.
- [112] P. Cheng, C. Yan, Y. Wu, J. Wang, M. Qin, Q. An, J. Cao, L. Huo, F. Zhang, L. Ding, Y. Sun, W. Ma, and X. Zhan. Alloy Acceptor: Superior Alternative to PCBM toward Efficient and Stable Organic Solar Cells. *Adv. Mater.*, 28(36):8021–8028, 2016.
- [113] T. A. M. Ferenczi, C. Müller, D. D. C. Bradley, P. Smith, J. Nelson, and N. Stingelin. Organic Semiconductor:Insulator Polymer Ternary Blends for Photovoltaics. *Adv. Mater.*, 23(35):4093–4097, 2011.

- [114] L. Derue, O. Dautel, A. Tournebize, M. Drees, H. Pan, S. Berthumeyrie, B. Pavageau, E. Cloutet, S. Chambon, L. Hirsch, A. Rivaton, P. Hudhomme, A. Facchetti, and G. Wantz. Thermal Stabilisation of Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Morphology for Efficient Photovoltaic Solar Cells. *Adv. Mater.*, 26(33):5831–5838, 2014.
- [115] J. W. Rumer, R.S. Ashraf, N. D. Eisenmenger, Z. Huang, I. Meager, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, M. L. Chabinyk, and I. McCulloch. Dual Function Additives: A Small Molecule Crosslinker for Enhanced Efficiency and Stability in Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 5(9):1401426, 2015.
- [116] Y.-C. Chao, C.-H. Chuang, H.-L. Hsu, H.-J. Wang, Y.-C. Hsu, C.-P. Chen, and R.-J. Jeng. Enhanced thermal stability of organic photovoltaics via incorporating triphenylamine derivatives as additives. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 157:666–675, 2016.
- [117] T. M. Grant, T. Gorisse, O. Dautel, G. Wantz, and B. H. Lessard. Multifunctional ternary additive in bulk heterojunction OPV: increased device performance and stability. *J. Mater. Chem. A*, 5(4):1581–1587, 2017.
- [118] G. Wantz, L. Derue, O. Dautel, A. Rivaton, P. Hudhomme, and C. Dagron-Lartigau. Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking. *Polym. Int.*, 63(8):1346–1361, 2014.
- [119] L. Lucera, F. Machui, H. D. Schmidt, T. Ahmad, P. Kubis, S. Strohm, J. Hepp, A. Vetter, H.-J. Egelhaaf, and C. J. Brabec. Printed semi-transparent large area organic photovoltaic modules with power conversion efficiencies of close to 5 %. *Org. Electron.*, 45:209–214, 2017.
- [120] C. H. Graham. *Vision and Visual Perception*. Wiley-VCH, Weinheim, 1966.
- [121] E. Wegner. *In ambienter Atmosphäre druckbare semitransparente organische Solarzellen auf flexiblen PET-Substraten*. Masterarbeit, Kalruher Institut für Technologie, 2016.
- [122] DIN 5033 Teil 2: Farbmessung - Normvalenz-Systeme, 1992.
- [123] International Commission on Illumination. Colorimetry. Technical report, 2004.
- [124] DIN 6169 Teil 2: Farbwiedergabe - Allgemeine Begriffe, 1976.
- [125] DIN 6169 Teil 2: Farbwiedergabe - Eigenschaften von Lichtquellen in der Beleuchtungstechnik, 1976.
- [126] International Commission on Illumination. Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources. *Color Res. Appl.*, 20(3):212–212, 1995.

- [127] Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG. Datasheet Clevios PVP AI 4083, 2010.
- [128] Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy, and A. J. Heeger. Efficient, air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using MoO<sub>x</sub> as the anode interfacial layer. *Adv. Mater.*, 23(19):2226–2230, 2011.
- [129] J. Subbiah, C. M. Amb, I. Irfan, Y. Gao, J. R. Reynolds, and F. So. High-Efficiency Inverted Polymer Solar Cells with Double Interlayer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4(2):866–870, 2012.
- [130] 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. *J. Mater. Chem.*, 21(6):1721, 2011.
- [131] S. Höfle, H. Do, E. Mankel, M. Pfaff, Z. Zhang, D. Bahro, T. Mayer, W. Jaegermann, D. Gerthsen, C. Feldmann, U. Lemmer, and A. Colmann. Molybdenum oxide anode buffer layers for solution processed, blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes. *Org. Electron.*, 14(7):1820–1824, 2013.
- [132] S. Gärtner. *Organische Nanopartikel zum Aufbau photoaktiver Schichten Organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [133] M. Koppitz, N. Hesse, D. Landerer, L. Graf von Reventlow, E. Wegner, J. Czolk, and A. Colmann. Organic Solar Modules: Fully Doctor Bladed on Glass in Air. *Energy Technol.*, 5(7):1105–1111, 2017.
- [134] M. Koppitz, E. Wegner, T. Rödlmeier, and A. Colmann. Hot-pressed hybrid electrodes comprising silver nanowires and conductive polymers for mechanically robust and all-doctor-bladed semitransparent organic solar cells. *Energy Technol.*, 2018.
- [135] J. Czolk, D. Landerer, M. Koppitz, D. Nass, and A. Colmann. Highly Efficient, Mechanically Flexible, Semi-Transparent Organic Solar Cells Doctor Bladed from Non-Halogenated Solvents. *Adv. Mater. Technol.*, 1(9):1600184, 2016.
- [136] Manuel Koppitz. *Bauteilarchitekturen für druck- und skalierbare organische Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [137] J. Benz. *Entwicklung eines ternären Absorbergemisches für semi-transparente organische Solarzellen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.

- 
- [138] K. Glaser. *Hochskalierung und Defektcharakterisierung an organischen Tandem-Solarzellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [139] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today*, 15(1-2):36–49, 2012.
- [140] F. Völz. *Herstellung und Charakterisierung organischer Mini-Solarmodule*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [141] F. C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(4):394–412, 2009.
- [142] L. Landau and B. Levich. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. In *Dyn. Curved Front.*, pages 141–153. Elsevier, 1988.
- [143] F. Nickel, C. Sprau, M.F.G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and A. Colmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 104:18–22, 2012.
- [144] Z. Cui, J. Sun, D. Landerer, C. Sprau, R. Thelen, A. Colmann, H. Hölscher, W. Ma, and L. Chi. Seeing Down to the Bottom: Nondestructive Inspection of All-Polymer Solar Cells by Kelvin Probe Force Microscopy. *Adv. Mater. Interfaces*, 3(18):1600446, 2016.
- [145] S. B. Kaemmer. Introduction to Bruker’s ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology, 2014.
- [146] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [147] R. Droll. *Ellipsometrische Untersuchung von ternären Absorbern für organische Solarzellen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [148] J. A. Woollam Company. Guide to Using WVASE 32: Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software, 2008.
- [149] T. Fließbach. *Elektrodynamik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik II*. Springer-Verlag, 2012.
- [150] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 95(0):65–87, 1805.

- [151] D. K. Owens and R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 13(8):1741–1747, 1969.
- [152] J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Cacialli. Surface energy and polarity of treated indium-tin-oxide anodes for polymer light-emitting diodes studied by contact-angle measurements. *J. Appl. Phys.*, 86(5):2774–2778, 1999.
- [153] Z. Zhong, Y. Zhong, C. Liu, S. Yin, W. Zhang, and D. Shi. Study on the surface wetting properties of treated indium-tin-oxide anodes for polymer electroluminescent devices. *Phys. status solidi*, 198(1):197–203, 2003.
- [154] G. J. Lauth and J. Kowalczyk. *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Springer-Verlag, 2016.
- [155] R. J. Moulds. Design and Stress Calculations for Bonded Joints. In *Handb. Adhes. Sealants*, pages 197–231. 2006.
- [156] A. Anctil, C. W. Babbitt, R. P. Raffaele, and B. J. Landi. Material and Energy Intensity of Fullerene Production. *Environ. Sci. Technol.*, 45(6):2353–2359, 2011.
- [157] S. B. Dkhil, M. Pfannmöller, M. I. Saba, M. Gaceur, H. Heidari, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, A. Mattoni, S. Bals, and J. Ackermann. Toward High-Temperature Stability of PTB7-Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Fullerene Size and Solvent Additive. *Adv. Energy Mater.*, 7(4):1601486, 2017.
- [158] J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, and B. V. Mele. Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and Its Implication for the Stability of Morphology. *J. Phys. Chem. B*, 113(6):1587–1591, 2009.
- [159] P. E. Hopkinson, P. A. Staniec, A. J. Pearson, A. D. F. Dunbar, T. Wang, A. J. Ryan, R. A. L. Jones, D. G. Lidzey, and A. M. Donald. A Phase Diagram of the P3HT:PCBM Organic Photovoltaic System: Implications for Device Processing and Performance. *Macromolecules*, 44(8):2908–2917, 2011.
- [160] T. T. Ngo, D. N. Nguyen, and V. T. Nguyen. Glass transition of PCBM, P3HT and their blends in quenched state. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 3(4):045001, 2012.
- [161] E. Verploegen, R. Mondal, C. J. Bettinger, S. Sok, M. F. Toney, and Z. Bao. Effects of Thermal Annealing Upon the Morphology of Polymer-Fullerene Blends. *Adv. Funct. Mater.*, 20(20):3519–3529, 2010.

- [162] C. Bruner, F. Novoa, S. Dupont, and R. Dauskardt. Decohesion Kinetics in Polymer Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(23):21474–21483, 2014.
- [163] D. Leman, M. A. Kelly, S. Ness, S. Engmann, A. Herzing, C. Snyder, H. W. Ro, R. J. Kline, D. M. DeLongchamp, and L. J. Richter. In Situ Characterization of Polymer - Fullerene Bilayer Stability. *Macromolecules*, 48(2):383–392, 2015.
- [164] S.-J. Ko, W. Lee, H. Choi, B. Walker, S. Yum, S. Kim, T. J. Shin, H. Y. Woo, and J. Y. Kim. Improved Performance in Polymer Solar Cells Using Mixed PC 61 BM/PC 71 BM Acceptors. *Adv. Energy Mater.*, 5(5):1401687, 2015.
- [165] I. Jeon, R. Sakai, S. Seo, G. E. Morse, H. Ueno, T. Nakagawa, Y. Qian, S. Maruyama, and Y. Matsuo. Engineering high-performance and air-stable PBTZT-stat-BDFT-8:PC61BM/PC71BM organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 6(14):5746–5751, 2018.
- [166] H. W. Ro, J. M. Downing, S. Engmann, A. A. Herzing, D. M. DeLongchamp, L. J. Richter, S. Mukherjee, H. Ade, M. Abdelsamie, L. K. Jagadamma, A. Amassian, Y. Liu, and H. Yan. Morphology changes upon scaling a high-efficiency, solution-processed solar cell. *Energy Environ. Sci.*, 9(9):2835–2846, 2016.
- [167] J. Zhao, Y. Li, A. Hunt, J. Zhang, H. Yao, Z. Li, J. Zhang, F. Huang, H. Ade, and H. Yan. A Difluorobenzoxadiazole Building Block for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.*, 28(9):1868–1873, 2016.
- [168] X. Liao, L. Zhang, L. Chen, X. Hu, Q. Ai, W. Ma, and Y. Chen. Room temperature processed polymers for high-efficient polymer solar cells with power conversion efficiency over 9%. *Nano Energy*, 37:32–39, 2017.
- [169] S.-J. Ko, W. Lee, H. Choi, B. Walker, S. Yum, S. Kim, T. J. Shin, H. Y. Woo, and J. Y. Kim. Improved Performance in Polymer Solar Cells Using Mixed PC 61 BM/PC 71 BM Acceptors. *Adv. Energy Mater.*, 5(5):1401687, 2015.
- [170] A.D. de Zerio Mendaza, A. Melianas, S. Rossbauer, O. Bäcke, L. Nordstierna, P. Erhart, E. Olsson, T. D. Anthopoulos, O. Inganäs, and C. Müller. High-Entropy Mixtures of Pristine Fullerenes for Solution-Processed Transistors and Solar Cells. *Adv. Mater.*, 27(45):7325–7331, 2015.
- [171] D. Freis. *Thermische Stabilität von ternären organischen Solarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.

- [172] M. Bolognesi, D. Gedefaw, D. Dang, P. Henriksson, W. Zhuang, M. Tessarolo, E. Wang, M. Muccini, M. Seri, and M. R. Andersson. 2D  $\pi$ -conjugated benzo[1,2 - b:4,5 - b']dithiophene- and quinoxaline - based copolymers for photovoltaic applications. *RSC Adv.*, 3(46):24543, 2013.
- [173] 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%. *Adv. Mater.*, 22(20):E135–E138, 2010.
- [174] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, and S.-A. Chen. Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance. *Adv. Mater.*, 25(34):4766–4771, 2013.
- [175] A. Najari, S. Beaupré, P. Berrouard, Y. Zou, J.-R. Pouliot, C. Lepage-Pérusse, and M. Leclerc. Synthesis and Characterization of New Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Derivatives for Photovoltaic Applications. *Adv. Funct. Mater.*, 21(4):718–728, 2011.
- [176] P. Berrouard, E. Gagnon, C. Tessier, M. Leclerc, and V. La. Synthesis and Characterization of Derivatives As New Monomers for Conjugated Copolymers. (4):6–9, 2011.
- [177] P. Cheng and X. Zhan. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.*, 45(9):2544–2582, 2016.
- [178] W. R. Mateker and M. D. McGehee. Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.*, 29(10):1603940, 2017.
- [179] P. Cheng, C. Yan, T.-K. Lau, J. Mai, X. Lu, and X. Zhan. Molecular Lock: A Versatile Key to Enhance Efficiency and Stability of Organic Solar Cells. *Adv. Mater.*, 28(28):5822–5829, 2016.
- [180] L. Dou, C.-C. Chen, K. Yoshimura, K. Ohya, W.-H. Chang, J. Gao, Y. Liu, E. Richard, and Y. Yang. Synthesis of 5H - Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran as an Electron -Rich Building Block for Donor - Acceptor Type Low - Bandgap Polymers. *Macromolecules*, 46(9):3384–3390, 2013.
- [181] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat. Commun.*, 4:1446, 2013.
- [182] S. Zhang, L. Zuo, J. Chen, Z. Zhang, J. Mai, T.-K. Lau, X. Lu, M. Shi, and H. Chen. Improved photon-to-electron response of ternary blend organic solar cells with a low

- band gap polymer sensitizer and interfacial modification. *J. Mater. Chem. A*, 4(5):1702–1707, 2016.
- [183] L. Lu, W. Chen, T. Xu, and L. Yu. High-performance ternary blend polymer solar cells involving both energy transfer and hole relay processes. *Nat. Commun.*, 6(1):7327, 2015.
- [184] P. P. Khlyabich, B. Burkhart, and B. C. Thompson. Compositional Dependence of the Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Two Donor Polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(22):9074–9077, 2012.
- [185] R.A. Street, D. Davies, P. P. Khlyabich, B. Burkhart, and B. C. Thompson. Origin of the Tunable Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(3):986–989, 2013.
- [186] S. Kouijzer, W. Li, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. Charge transfer state energy in ternary bulk - heterojunction polymer - fullerene solar cells. *J. Photonics Energy*, 5(1):057203, 2014.
- [187] P. P. Khlyabich, A. E. Rudenko, R. A. Street, and B. C. Thompson. Influence of Polymer Compatibility on the Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(13):9913–9919, 2014.
- [188] S. Engmann, V. Turkovic, G. Gobsch, and H. Hoppe. Ellipsometric Investigation of the Shape of Nanodomains in Polymer/Fullerene Films. *Adv. Energy Mater.*, 1(4):684–689, 2011.
- [189] D. E. Aspnes. Optical properties of thin films. *Thin Solid Films*, 89(3):249–262, 1982.
- [190] M. F. G. Klein, G. Q. Glasner de Medeiros, P. Kapetana, U. Lemmer, and A. Colmann. Modeling approach to derive the anisotropic complex refractive index of polymer:fullerene blends for organic solar cells utilizing spectroscopic ellipsometry. *J. Photonics Energy*, 5(1):057204, 2015.
- [191] D. Baumann. *Verbesserung der thermischen Stabilität von organischen Solarzellen mithilfe eines Bisazid-Vernetzers*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [192] D. He, X. Du, W. Zhang, Z. Xiao, and L. Ding. Improving the stability of P3HT/PC61BM solar cells by a thermal crosslinker. *J. Mater. Chem. A*, 1(14):4589, 2013.
- [193] R.-Q. Png, P.-J. Chia, J.-C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S.-H. Khong, H. S. O. Chan, J. H. Burroughes, L.-L. Chua, R. H. Friend, and P. K. H. Ho. High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains. *Nat. Mater.*, 9(2):152–158, 2010.

- [194] I. Fraga Domínguez, A. Distler, and L. Lüer. Stability of Organic Solar Cells: The Influence of Nanostructured Carbon Materials. *Adv. Energy Mater.*, 7(10):1601320, 2017.
- [195] A. Frick and C. Stern. *Einführung in die Kunststoffprüfung: Prüfmethoden und Anwendungen*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2017.
- [196] X. Jiang, R. Patil, Y. Harima, J. Ohshita, and A. Kunai. Influences of Self-Assembled Structure on Mobilities of Charge Carriers in  $\pi$ -Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B*, 109(1):221–229, 2005.
- [197] R. D. McCullough. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.*, 10(2):93–116, 1998.
- [198] H. Günzler, H.-U. Gremlich, and H. M. Heise. *IR-Spektroskopie: eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2017.
- [199] M. Prato, Q. C. Li, F. Wudl, and V. Lucchini. Addition of azides to fullerene C60: synthesis of azafulleroids. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(3):1148–1150, 1993.
- [200] M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom. Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.*, 20(11):2116–2119, 2008.
- [201] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, and Y. Li. Indene - C60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:1377–1382, 2010.
- [202] D. Liu, W. Zhao, S. Zhang, L. Ye, Z. Zheng, Y. Cui, Y. Chen, and J. Hou. Highly Efficient Photovoltaic Polymers Based on Benzodithiophene and Quinoxaline with Deeper HOMO Levels. *Macromolecules*, 48(15):5172–5178, 2015.
- [203] 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. *Adv. Mater.*, 29(5):1604241, 2017.
- [204] B. A. Collins, E. Gann, L. Guignard, X. He, C. R. McNeill, and H. Ade. Molecular Miscibility of Polymer - Fullerene Blends. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(21):3160–3166, 2010.
- [205] 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. *Adv. Energy Mater.*, 3(1):65–74, 2013.

- 
- [206] S. Petrick. *BuPBD in Polymer/Fulleren-Mischsystemen zur verbesserten Ladungsträgerextraktion aus organischen Solarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [207] J. Kalinowski, M. Cocchi, P. Di Marco, W. Stampor, G. Giro, and V. Fattori. Impact of high electric fields on the charge recombination process in organic light-emitting diodes. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 33(19):2379–2387, 2000.
- [208] C.-H. Kim and J. Shinar. Bright small molecular white organic light-emitting devices with two emission zones. *Appl. Phys. Lett.*, 80(12):2201–2203, 2002.
- [209] X. Yang, D. Neher, D. Hertel, and T. K. Däubler. Highly Efficient Single-Layer Polymer Electrophosphorescent Devices. *Adv. Mater.*, 16(2):161–166, 2004.
- [210] J. C. Wang, X. C. Ren, S. Q. Shi, C. W. Leung, and P. K. L. Chan. Charge accumulation induced S - shape J - V curves in bilayer heterojunction organic solar cells. *Org. Electron.*, 12(6):880–885, 2011.
- [211] Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, and K. Hashimoto. Self-Organized Buffer Layers in Organic Solar Cells. *Adv. Mater.*, 20(11):2211–2216, 2008.
- [212] K. Yao, L. Chen, X. Chen, and Y. Chen. Self-Organized Hole Transport Layers Based on Polythiophene Diblock Copolymers for Inverted Organic Solar Cells with High Efficiency. *Chem. Mater.*, 25(6):897–904, 2013.
- [213] O. Lösch. *Vertikale Phasenseparation in invertierten organischen Solarzellen*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2010.
- [214] H. Kang, S. Kee, K. Yu, J. Lee, G. Kim, J. Kim, J.-R. Kim, J. Kong, and K. Lee. Simplified Tandem Polymer Solar Cells with an Ideal Self-Organized Recombination Layer. *Adv. Mater.*, 27(8):1408–1413, 2015.
- [215] K.X. Ma, C.-H. Ho, F. Zhu, and T.-S. Chung. Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide. *Thin Solid Films*, 371(1-2):140–147, 2000.
- [216] Z. Xu, L. Chen, G. Yang, C.-H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C.-S. Hsu, and Y. Yang. Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 19(8):1227–1234, 2009.

- [217] J. Lee, H. Kang, J. Kong, and K. Lee. A Depletion-Free, Ionic, Self-Assembled Recombination Layer for Tandem Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 4(5):1301226, 2014.
- [218] H. Kang, S. Hong, J. Lee, and K. Lee. Electrostatically Self-Assembled Nonconjugated Polyelectrolytes as an Ideal Interfacial Layer for Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.*, 24(22):3005–3009, 2012.
- [219] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, 1980.
- [220] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, and J. C. Hummelen. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11(5):374–380, 2001.
- [221] C. M. Ramsdale, J. A. Barker, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. H. Friend, and N. C. Greenham. The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.*, 92(8):4266–4270, 2002.
- [222] H. F. Mander. Semiconductor Devices: Physics and Technology. *Microelectronics J.*, 13(4):44, 1982.
- [223] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, 2008.
- [224] T. Sakurai, S. Toyoshima, H. Kitazume, S. Masuda, H. Kato, and K. Akimoto. Influence of gap states on electrical properties at interface between bathocuproine and various types of metals. *J. Appl. Phys.*, 107(4):043707, 2010.
- [225] X. Hao, S. Wang, W. Fu, T. Sakurai, S. Masuda, and K. Akimoto. Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure. *Org. Electron.*, 15(8):1773–1779, 2014.
- [226] H. Yoshida. Electron Transport in Bathocuproine Interlayer in Organic Semiconductor Devices. *J. Phys. Chem. C*, 119(43):24459–24464, 2015.
- [227] Y. Matsuo, D. Son, Y. Shimoi, and K. Marumoto. Direct observation of spins at bathocuproine (BCP) interfaces: An electron spin resonance study on BCP/metal (Al or Au) thin films. *Chem. Phys. Lett.*, 607:29–33, 2014.
- [228] J. Czolk, A. Puetz, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, and A. Colmann. Inverted Semi-transparent Polymer Solar Cells with Transparency Color Rendering Indices approaching 100. *Adv. Energy Mater.*, 3(3):386–390, 2013.

- [229] B. Tiede. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [230] M. D. Lechner, K. Gehrke, and E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Birkhäuser, 2010.
- [231] H.-G. Elias. *Makromolekle: Band 3: Industrielle Polymere Und Synthesen*. Elias Makromolekule. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [232] R. R. Lunt. Theoretical limits for visibly transparent photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.*, 101(4):043902, 2012.



## Danksagung

Die letzten Seiten dieser Arbeit möchte ich dazu nutzen, um allen zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und ein konstruktives und schönes Umfeld geschaffen haben, in dem ich die letzten dreieinhalb Jahre forschen durfte.

Beginnen will ich bei Priv.-Doz. Dr. Alexander Colsmann, der mich seit meinen ersten wissenschaftlichen Schritten beim Anfertigen meiner Bachelorarbeit begleitet hat, und durch seine Förderung mir eine Dissertation in der organischen Photovoltaik erst ermöglichte. Besonders für das über die gesamte Zeit hinweg erwiesene Vertrauen sowie die vielen (wissenschaftlichen) Freiheiten, die Du mir ermöglicht hast, danke ich dir sehr.

Sehr herzlich danke ich Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée für die Übernahme des Korreferates.

Des Weiteren möchte ich mich bei der gesamten OPV-Gruppe bedanken, die durch den freundschaftlichen und starken Zusammenhalt ein hervorragendes Arbeitsumfeld geschaffen hat. Eure Anregungen, Tipps und Hilfestellungen weisen einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit auf. Danke euch allen für die super Zeit!

Darüber hinaus möchte ich ganz besonders meinen Studenten danken, ohne die nicht mal ein Bruchteil der Ergebnisse dieser Dissertation erreicht worden wären und durch die ich selbst auch einiges dazulernen konnte. Namentlich Dieter Freis, Daniel Baumann, Julian Englert, Janek Benz, Simon Petrick, Moritz Braun und Andreas Tangemann.

Stellvertretend für alle weiteren Kollegen am Lichttechnischen Institut möchte ich Prof. Dr. Uli Lemmer und dem Sekretariat um Astrid Henne und Claudia Holeisen danken, da ohne deren Arbeit keine Forschung möglich wäre. Derselbe Dank gilt auch dem Werkstattteam um Mario Sütsch sowie Felix Geislhöringer für das immer schnelle und sorgfältige Bearbeiten der unterschiedlichsten technischen Bauteile.

Bei Nico Bolse und Amos Egel bedanke ich mich für die Hilfe bei der Betreuung des Matlab-Praktikums.

Beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) bedanke ich mich dafür, dass Sie meine Arbeit im Rahmen des Projekts POPUP (Förderkennzeichen 03EK3501H) finanziell gefördert und somit möglich gemacht haben.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Projektpartner des POPUP-Projekts, die durch das zur Verfügung stellen von Materialien sowie den persönlichen Austausch bei Projektmeetings immer wieder neue Impulse für diese Arbeit setzen konnten.

Zum anderen möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen vom Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung (IAP) in Potsdam bedanken. Hier ganz besonders Silvia Janietz und Hartmut Krüger für die hervorragende und unkomplizierte Zusammenarbeit.

Zum Schluss möchte ich einen ganz besonderen Dank meiner Freundin, Freunden und meiner Familie aussprechen, die mich während meiner Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Vielen Dank euch Allen!