

Herstellung organischer Solarzellen aus halogenfreien Lösungsmitteln: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M.Sc. Christian Sprau

geb. in: Zweibrücken

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Februar 2019

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

Korreferenten: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl

Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer



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

Organische Solarzellen zeichnen sich durch einzigartige Eigenschaften aus. Semitransparent, mechanisch flexibel und in verschiedenen Farben herstellbar versprechen sie vielfältige neue Anwendungen in der zukünftigen Energieerzeugung. Dabei können die Schichten dieser Solarzellen aus der Flüssigphase abgeschieden werden, was sie für schnelle, kostengünstige und großflächige Beschichtungsprozesse ideal erscheinen lässt. Zudem basieren sie weder auf seltenen noch toxischen Ausgangsmaterialien und können energiearm und umweltschonend hergestellt werden. Organische Solarzellen beruhen auf Kohlenwasserstoffmolekülen, deren halbleitende Eigenschaften in der photoaktiven Schicht der Solarzelle zur Absorption des Lichts und Umwandlung in elektrische Energie genutzt werden. Ihren Erfolg verdanken sie der fortwährenden Entwicklung neuer Halbleiter, deren besser angepasste photovoltaische Eigenschaften die Wirkungsgrade organischer Solarzellen innerhalb von weniger als 15 Jahren von ca. 2 % auf über 10 % steigerten. Doch nicht nur die Halbleiter selbst, sondern auch die Beschaffenheit der aus der Lösung entstehenden Schicht, trägt essentiell zu den Eigenschaften der Solarzelle bei.

Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit neuen Polymeren, bei denen gezielte Modifikationen der chemischen Struktur zu verbesserten photovoltaischen Eigenschaften führen. Diese strukturellen Veränderungen ändern kaum die Absorption der Polymere, führen jedoch dazu, dass den Photonen deutlich höhere Energie in Form einer höheren Spannung der Solarzelle entnommen und so Wirkungsgrade von 4 % auf über 8 % gesteigert werden können. Um dabei in jedem Materialsystem eine optimale Schichtmorphologie zu gewährleisten, spielen Lösungsmitteladditive, die in wenigen Volumenprozenten der Lösung hinzugegeben werden, eine entscheidende Rolle. Typische halogenhaltige Lösungsmittel, wie sie im Labormaßstab eingesetzt werden, bergen jedoch Gefahren für Mensch und Umwelt und sind nur bedingt für eine industrielle Fertigung geeignet. Diesbezüglich werden im Rahmen dieser Arbeit die Einflüsse durch halogenfreie Lösungsmittel auf die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen untersucht. Für das Ersetzen dieser Lösungsmittel durch halogenfreie rücken insbesondere Lösungsmitteladditive in den Fokus, zu denen bisher kaum praktikable Alternativen existieren. In Solarzellen, die auf einem Benzodithiophen-Thienothiophen-Polymer (PTB7) und funktionalisierten Fullerenen (PC₇₁BM) basieren, werden verschiedene substituierte Benzaldehyde als Lösungsmitteladditive untersucht. Die Unterdrückung der Flüssigphasenseparation durch Lösungsmitteladditive, in denen das Polymer die geringste Löslichkeit

zeigt, ist nötig um Wirkungsgrade von 7 % anstatt von ca. 3 % zu erzielen. Anisaldehyd, welches keine Gefahrenhinweise besitzt, eignet sich bezüglich der Wirkungsgradoptimierung sogar besser, als das gemeinhin verwendete Diiodoktan. Insbesondere führt es zu einer deutlich kürzeren Schichttrocknungsdauer als unter Zugabe von Diiodoktan, wodurch es für eine zukünftige Verwendung in schnellen Beschichtungsprozessen weitaus besser geeignet ist. Darüber hinaus werden durch Zugabe dieses Lösungsmitteladditivs hohe Wirkungsgrade unabhängig von der Wahl des Hauptlösungsmittels erreicht. Dadurch können halogenfreie Lösungsmittel mit ausreichender Löslichkeit ohne Anforderungen an die Morphologiekontrolle ausgewählt werden. Halogenfreie Kombinationen aus Hauptlösungsmittel und Anisaldehyd werden somit universell zur Wirkungsgradoptimierung von verschiedenen Solarzellen eingesetzt, wobei Wirkungsgrade über 10 % erzielt und erfolgreich kleine Solarmodule gefertigt werden.

Publikationen

Referierte Artikel in internationalen Fachjournalen

- D. Landerer, **C. Sprau**, 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*, Sol. RRL **2019**, 3, 1800266
– gleicher Beitrag der ersten beiden Autoren –
- D. Zimmermann, **C. Sprau**, J. Schröder, V. G. Gregoriou, A. Avgeropoulos, C. L. Chochos, A. Colsmann, S. Janietz, H. Krüger, *Synthesis of D- π -A- π type benzodithiophene-quinoxaline copolymers by direct arylation and their application in organic solar cells*, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. **2018**, 56, 1457–1467.
- K. Glaser, P. Beu, D. Bahro, **C. Sprau**, A. Puetz, A. Colsmann, *Rapid experimental optimization of organic tandem solar cells: 200 absorber layer thickness combinations on a $4 \times 4 \text{ cm}^2$ substrate*, J. Mater. Chem. A **2018**, 6, 9257–9263.
- C. L. Chochos, A. Katsouras, S. Drakopoulou, C. Miskaki, M. Krassas, P. Tzourmpakis, G. Kakavelakis, **C. Sprau**, A. Colsmann, B. M. Squeo, V. G. Gregoriou, E. Kymakis, A. Avgeropoulos, *Effects of alkyl side chains positioning and presence of fused aromatic units in the backbone of low-bandgap diketopyrrolopyrrole copolymers on the optoelectronic properties of organic solar cells*, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. **2018**, 56, 138–146.
- P. Friederich, V. Gómez, **C. Sprau**, V. Meded, T. Strunk, M. Jenne, A. Magri, F. Symalla, A. Colsmann, M. Ruben, W. Wenzel, *Rational In Silico Design of an Organic Semiconductor with Improved Electron Mobility*, Adv. Mater. **2017**, 29, 1703505.
- C. L. Chochos, S. Drakopoulou, A. Katsouras, B. M. Squeo, **C. Sprau**, A. Colsmann, V. G. Gregoriou, A.-P. Cando, S. Allard, U. Scherf, N. Gasparini, N. Kazerouni, T. Ameri, C. J. Brabec, A. Avgeropoulos, *Beyond Donor-Acceptor (D-A) Approach: Structure-Optoelectronic Properties-Organic Photovoltaic Performance Correlation in New D-A₁-D-A₂ Low-Bandgap Conjugated Polymers*, Macromol. Rapid Commun. **2017**, 38, 1600720.

- 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*, Adv. Mater. Interfaces **2016**, 3, 1600446.
- **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, 2744–2752.

Buchveröffentlichungen

- D. Landerer, **C. Sprau**, B. Ebenhoch, A. Colsmann, *New Directions for Organic Thin-Film Solar Cells: Stability and Performance in Micro and Nano Technologies: Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*, 1. Auflage, (Hrsg.: D. Ginley, T. Fix), Elsevier **2019**, Großbritannien, im Druck.

Vorträge auf internationalen Konferenzen und Workshops

- **C. Sprau**, D. Zimmermann, C. L. Chochos, H. Krüger, A. Colsmann, *Benzodithiophene-quinoxaline copolymers for organic solar cells: from structure design to green synthesis and processing*, 10th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE17), Thessaloniki, 3.–6. Juli 2017.
– ausgezeichnet mit dem *Young Researcher Award* für den besten Vortrag –
- **C. Sprau**, J. Czolk, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Colsmann, *Eco-friendly layer deposition for organic solar cells*, MatHero Industrialisation Workshop, Barcelona, 26.–27. Mai 2016.
- **C. Sprau**, M. Wagner, D. Bahro, M. Koppitz, D. Landerer, A. Schulz, A. Colsmann, *Deposition of highly efficient polymer solar cells from non-halogenated xylene:anisaldehyde solution*, 11th International Conference on Organic Electronics (ICOE2015), Erlangen, 15.–17. Juni 2015.
- **C. Sprau**, A. Colsmann, H. Krüger, C. Chochos, M. Della Pirriera, M. Niggemann, S. Cros, M. Hidalgo, *New materials for highly efficient and reliable organic solar cells (MatHero)*, MESO Perovskite PV Workshop, Villars, 16.–19. Februar 2015.
- **C. Sprau** and A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells fabricated from non-chlorinated solvents*, 2014 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, 30. November – 5. Dezember 2014.

Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen und Workshops

- **C. Sprau**, M. Koppitz, S. Gärtner, A. Colsmann, *Eco-friendly deposition of the photo-active layer in organic solar cells*, 6. Jahrestagung KIT Zentrum Energie, Karlsruhe, 2. Juni 2017.
- B. Ebenhoch, **C. Sprau**, Michael Jenne, A. Colsmann, *Methods for investigating charge carrier transport in organic solar cell materials*, 5. Jahrestagung KIT Zentrum Energie, 15. Juni 2016.
- **C. Sprau**, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/ansaldehyde solution*, 5. Jahrestagung KIT Zentrum Energie, 15. Juni 2016.
- **C. Sprau**, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/ansaldehyde solution*, MatHero Industrialisation Workshop, Barcelona, 26.–27. Mai 2016.
- **C. Sprau**, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/ansaldehyde solution*, Bayern Innovativ 4th Congress on Organic & Printed Photovoltaics, Würzburg, 8.–9. Oktober 2015.
- **C. Sprau**, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/ansaldehyde solution*, MatHero Summer School, Freudenstadt, 23.–27. August 2015.
- **C. Sprau**, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells fabricated from non-chlorinated solvents*, Bayern Innovativ Workshop on Organic Photovoltaics, Nürnberg, 11. Dezember 2014.
- **C. Sprau**, A. Colsmann, *Highly efficient polymer solar cells fabricated from non-chlorinated solvents*, Rhin-Solar International Summer School on Organic Photovoltaics, Straßburg, 1.–4. September 2014.

Artikel eingereicht und in Vorbereitung

- X. Mu, A. Mazilkin, **C. Sprau**, A. Colsmann, C. Kübel, *Mapping structure and morphology of amorphous organic thin films by STEM pair distribution function analysis*, Microscopy, eingereicht.

- **C. Sprau**, Y. Li, J. Kattenbusch, R. Berger, J. Michels, E. Müller, D. Gerthsen, A. Colsmann, *Effective Solvent Additives for the Optimization of Organic Solar Cells: Analyzing a Series of Substituted Benzaldehydes*, in Vorbereitung.
- **C. Sprau**, A. M. Cruz, L. Bautista Pérez, L. Molina, M. Wagner, C. L. Chochos, M. Della Pirriera, A. Colsmann, *Green inks for the fabrication of PBDTTPD:PC₆₁BM solar cells*, in Vorbereitung.

Betreute studentische Arbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden studentischen Arbeiten betreut:

- Jens Kattenbusch, *Benzaldehyde als Lösungsmittel-Additive zur Herstellung organischer Solarzellen*, Bachelorarbeit, Mai 2018.
- Moritz Schmidt, *Thermische Behandlung fullerenfreier Polythiophen-Solarzellen*, Bachelorarbeit, Mai 2018.
- Daniel Baumann, *Verbesserung der thermischen Stabilität von organischen Solarzellen mithilfe eines Bisazid-Vernetzers*, Bachelorarbeit, September 2016.
- Michael Jenne, *Bestimmung der Ladungsträgermobilität von Aluminium-Chinoxalin-Komplexen und Polymer:Fulleren-Gemischen*, Masterarbeit, Juli 2016.
- Malte Martens, *Photovoltaische Eigenschaften von Benzodithiophen-Chinoxalin-Polymeren*, Bachelorarbeit, April 2015.
- Michael Wagner, *Halogenfreie Lösemittel zur Abscheidung organischer Solarzellen – Anisaldehyd als Additiv*, Bachelorarbeit, März 2015.
- Dominik Landerer, *Einfluss des Molekulargewichts und verschiedener Akzeptoreinheiten auf die photovoltaischen Eigenschaften von Benzodithiophen-Copolymeren*, Masterarbeit, September 2014.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Publikationen	iii
Betreute studentische Arbeiten	vii
1 Einleitung	1
1.1 Ziele der Arbeit	6
1.2 Gliederung der Arbeit	6
2 Organische Solarzellen	9
2.1 Organische Halbleiter	9
2.1.1 Elektronische Struktur von Kohlenstoffmolekülen	9
2.1.2 Von einfachen Kohlenstoffmolekülen zu Polymeren im Festkörper	12
2.1.3 Ladungstransport	18
2.1.4 Materialien organischer Solarzellen	18
2.2 Funktionsweise organischer Solarzellen	24
2.2.1 Prozesse innerhalb der photoaktiven Schicht	24
2.2.2 Elektrische Beschreibung organischer Solarzellen	31
2.2.3 Kenngrößen organischer Solarzellen im Detail	37
2.3 Flüssigprozessierung und Morphologie	44
2.3.1 Hansen-Löslichkeitsparameter	45
2.3.2 Mischbarkeit, Phasenseparation und Filmentstehung	47
2.3.3 Typische Morphologien in organischen Solarzellen	51
3 Herstellung und Charakterisierung	61
3.1 Architekturen und Materialauswahl	61
3.2 Probenpräparation	63
3.2.1 Substratvorbereitung	63
3.2.2 Flüssigprozessierte Schichten	64
3.2.3 Thermisch verdampfte Schichten	68
3.3 Optische und elektrische Charakterisierung	69
3.3.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	69

3.3.2	Photolumineszenzspektroskopie	72
3.3.3	Photoelektronenspektroskopie an Luft	73
3.3.4	Stromdichte-Spannungs-Kennlinie	75
3.3.5	Externe Quanteneffizienz	82
3.4	Schicht- und Morphologieuntersuchung	84
3.4.1	Profilometer-Messung	84
3.4.2	Rasterkraftmikroskopie	85
4	Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Benzodithiophen-Chinoxalin-Polymeren in Solarzellen	91
4.1	Materialstruktur-Veränderungen zur Wirkungsgradsteigerung	92
4.1.1	Experimentelle Untersuchungsmethodik	92
4.1.2	Einfluss der Polymerstruktur und des Additivs Diiodoktan	96
4.1.3	Zusammenfassung und Vergleich mit der Literatur	110
4.2	Polymere aus direkter Arylierungs-Synthese	118
4.2.1	Motivation	118
4.2.2	Photovoltaische Eigenschaften im Vergleich	120
4.2.3	Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse	123
5	Modifikation der Morphologie durch halogenfreie Lösungsmittel und Additive	125
5.1	Einfluss der Lösungsmittelwahl auf PTB7:PC ₇₁ BM Solarzellen	125
5.2	Alternative Additive: substituierte Benzaldehyde	129
5.2.1	Photovoltaische Eigenschaften	130
5.2.2	Morphologie der photoaktiven Schicht	135
5.2.3	Löslichkeit der Komponenten in Additiven	139
5.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	143
6	Identifikation halogenfreier Lösungsmittel und deren Einfluss auf die photovoltaischen Eigenschaften	147
6.1	Lösungsmittel-Identifikation durch Hansen-Löslichkeitsparameter	147
6.2	Einfluss der Hauptlösungsmittelwahl auf PBDT-TPD:PC ₆₁ BM Solarzellen . . .	151
6.3	Optimierung durch Additive	155
6.4	Optimierung durch Zweitlösungsmittel	159
6.4.1	Xylol:Benzaldehyd-Lösungsmittelmischungen	159
6.4.2	Eucalyptol:Benzaldehyd-Lösungsmittelmischungen	162
6.5	HSP-identifizierte Lösungsmittel für PBDTT-QFF:PC ₆₁ BM-Solarzellen	164
6.6	Zusammenfassung	168

7 Anwendbarkeit von Xylol+Anisaldehyd für effiziente organische Solarzellen	171
7.1 Trocknung von Schichten mit Anisaldehyd im Vergleich zu Diiodoktan	171
7.2 Effiziente Polymer:PC ₇₁ BM-Solarzellen	175
7.3 Skalierung von PBDTT-QFF:PC ₆₁ BM-Solarzellen	177
7.4 Xylol+Anisaldehyd zur Herstellung von fullerenfreien Polymersolarzellen	185
8 Zusammenfassung und Ausblick	193
A Materialien und Prozessierung	201
A.1 Halbleiter der photoaktiven Schicht	201
A.2 Hansen-Löslichkeitsparameter von PBDT-TPD und Fullerenen	202
A.3 Prozessierung photoaktiver Schichten	202
B Weitere Eigenschaften Additiv-prozessierter PTB7:PC₇₁BM-Schichten	207
C Übersicht der Solarzellen-Entwicklung	211
D Abkürzungsverzeichnis	215
Literaturverzeichnis	223
Danksagung	253

1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der Menschheit im 21. Jahrhundert ist die Gestaltung einer nachhaltigen Energieversorgung, die mit unserem Planeten vereinbar ist. Die globale Anpassung an ein hohes Wohlstandsniveau durch wirtschaftliche Entwicklung auf dem asiatischen, südamerikanischen und afrikanischen Kontinent wird zusammen mit dem Bevölkerungswachstum den weltweiten Bedarf an Energie weiter erhöhen. Dabei ist die Nutzung fossiler Energieträger, wie innerhalb der letzten einhundertfünfzig Jahre, ein Auslaufmodell. Der mit fossilen Energieträgern verbundene Ausstoß an Treibhausgasen und der dadurch verursachte Klimawandel sollten längst die treibende Kraft sein, einen Paradigmenwechsel hin zu erneuerbarer Energieerzeugung zu vollziehen, noch bevor eine Verknappung fossiler Energieressourcen einen rein marktwirtschaftlich motivierten Wandel hervorruft. Mit dem Pariser Klimaabkommen vom 12. Dezember 2015 haben sich die Vereinten Nationen zum Ziel gesetzt, die vom Menschen verursachte globale Erderwärmung auf 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen, wenn möglich sogar auf weniger als 1,5 °C [1]. Aktuell haben 184 Länder dieses Abkommen ratifiziert [2].

Es sind vor allem solche Energiequellen notwendige Grundlage eines zukünftigen Energiemixes, die über ihren gesamten Lebenszyklus gesehen möglichst wenig Treibhausgase ausstoßen. So ist es nicht verwunderlich, dass Prognosen über die zukünftige Energieerzeugung den erneuerbaren Energien einen stetig zunehmenden Anteil zuschreiben. Die Internationale Energieagentur (engl. *International Energy Agency*, IEA) kommt in ihrem aktuellen Weltenergieausblick in dem auf aktuell politischen Gegebenheiten basierenden Szenario (*New policies*) zur Prognose, dass im Jahr 2040 die weltweite Erzeugung elektrischer Energie zu 40 % (aktuell 24 %) aus erneuerbaren Energien¹ gedeckt werden wird, innerhalb der Europäischen Union sogar zu 62 % [3]. Selbst bezogen auf den globalen totalen Primärenergiebedarf werden erneuerbare Energien einen Anteil von 20 % einnehmen. Während mittelfristig neben der Solarenergie vor allem Windenergie maßgeblich zu einem erhöhten Anteil an regenerativen Energien beitragen wird, so machen Langzeitprognosen die Relevanz der Solarenergie noch deutlicher. Szenarien der Shell International B.V. (*New Lens Scenarios*) versuchen einen Blick in die Zukunft zu werfen und basieren auf Annahmen unterschiedlicher globaler und soziopolitischer Entwicklungen. Im Szenario *Mountains*, in dem politische Stabilität oberste Priorität hat, kommt fossilen Energieträgern noch lange die höchste Relevanz zu, dennoch wird die So-

¹ 10 % Solar PV, 12 % Wind, 15 % Wasserkraft, 3 % Bioenergie und Abfallverwertung

Solarenergie 2060 einen Anteil am Primärenergiebedarf von immerhin 5 % einnehmen [4]. Im Szenario *Oceans* dagegen, geprägt von Kompromissen, Reformen und wirtschaftlicher Produktivität, wird die Solarenergie im Jahr 2060 mit 20 % den von allen Primärenergieträgern größten Anteil stellen. Interessanterweise würden beide Szenarien daran scheitern, das 2 °C-Ziel der Vereinten Nationen zu erfüllen. Lediglich das visionäre Szenario *Sky*, geprägt von verändertem Konsumverhalten, Energieeffizienz, Wiederaufforstung, Kohlenstoffdioxidbesteuerung und hoher Elektrifizierung, kann es schaffen, die globale Erwärmung auf 1,5–2 °C zu begrenzen [5]. Hierbei wird Solarenergie im Jahr 2070 mit einem Anteil von 32 % die wichtigste Primärenergieform sein und soviel zur Energieversorgung beitragen, wie Öl, Kohle, Gas und Atomkraft zusammen.

Die zukünftige photovoltaische Energieerzeugung wird dabei zunächst weiter von markteta-blierten Technologien dominiert werden. Kristalline Silizium-Solarzellen besitzen einen hohen Wirkungsgrad mit Laborrekorden über 26 % [6], sogar in kommerziellen Modulen können Wirkungsgrade über 20 % realisiert werden [7]. Im Hinblick auf ihre hohe Langzeitstabilität und mittlerweile massiv reduzierte Silizium-Modulkosten [8] auf unter $0,4 \text{ € W}^{-1}$ [9] haben es alternative Technologien schwer, sich allein aufgrund günstiger Energieerzeugung am Markt zu etablieren. Allerdings erfordern neue Anwendungsgebiete Eigenschaften, welche die klassische Siliziumtechnologie nicht bietet. Hier kann vor allem die noch junge organische Photovoltaik mit bedeutsamen Alleinstellungsmerkmalen aufwarten. Auf dünnen Kunststofffolien großflächig druckbar können organische Solarmodule leicht und mechanisch flexibel gefertigt werden. Farbliche Freiheiten sind durch die Diversität der organischen Halbleiter gegeben. Zusammen mit transparenten Elektroden bieten vollflächig semitransparente Solarmodule neue gestalterische Möglichkeiten, die insbesondere für eine Integration in Fenster oder Gebäudefassaden höchst interessant erscheinen. Eine industriell großflächige Herstellung in schnellen Rolle-zu-Rolle Beschichtungsprozessen verspricht ein hohes Potential der Kostenreduktion. Darüber hinaus bestechen organische Solarzellen durch eine geringe Energierücklaufzeit von nur wenigen Monaten, was sie im Vergleich zu anderen Photovoltaiktechnologien besonders attraktiv macht [10, 11]. Weniger als ein Mikrometer dünne Schichten bedeuten einen sparsamen Umgang mit Materialien und Rohstoffen. Dazu besteht die photoaktive Schicht organischer Solarzellen aus ubiquitären Kohlenwasserstoffen, was sie im Gegensatz zu auf seltenen Erden oder toxischen Verbindungen basierenden Dünnschichttechnologien für eine Hochskalierung geradezu prädestiniert. Besonders aus Gründen der Umweltverträglichkeit ist die organische Photovoltaik gegenüber anderen Technologien, bei denen sich beispielsweise schädliche Metallverbindungen aus beschädigten Solarmodulen herauslösen können, unbedenklich [12]. Kann eine vernünftige Entsorgung, idealerweise Recycling, von organischen Solarmodulen garantiert werden [13], so wird der geringe ökologische Fußabdruck dieser nachhaltigen, „grünen“ Technologie ihr in Zukunft noch zu weit größerer Relevanz verhelfen.

Internationale Aufmerksamkeit erzielten organische Solarmodule bei der Weltausstellung Expo



Abbildung 1.1: „Solarbaum“ des deutschen Pavillons bei der Weltausstellung Expo 2015. Mechanisch flexible, semitransparente organische Solarmodule sind gestalterisch eindrucksvoll in textile Membranen integriert. Veröffentlicht von John Wiley and Sons unter Lizenz CC BY 4.0, 2015 [14].

2015. Wie Abbildung 1.1 zeigt, wurde der dortige deutsche Pavillon von sogenannten „Solarbäumen“ geschmückt, bei welchen semitransparente, blaue Solarmodule in die textile Membran eingelassen waren. Undenkbar für klassische Silizium-Solarmodule verkörpern architektonische Beispiele wie dieses die gestalterische Freiheit im Umgang mit organischer Photovoltaik, was sie trotz geringerem Wirkungsgrad gegenüber Silizium so attraktiv macht. Eine Weiterentwicklung hin zu organischen Solarmodulen, die keine metallischen Stromsammelschienen mehr benötigen, ließe flächige, tönende Elemente entstehen, die nicht einmal mehr als Solarmodul erkennbar und damit für eine Integration in Fensterscheiben prädestiniert wären. Aber auch kleine, mobile Anwendungen können von den mechanischen und optischen Eigenschaften profitieren. Die „Solarbrille“, bei der organische Solarzellen direkt in die Brillengläser integriert sind [15], stellt nur eine von vielen denkbaren Anwendungen dar.

Die Entwicklung der organischen Photovoltaik hin zu aktuellen Wirkungsgraden über 14 % in Einzelsolarzellen ist gekennzeichnet durch eine fortwährende Erforschung neuer Materialien. Im Gegensatz zu anderen Photovoltaiktechnologien gibt es nicht das eine Absorbermaterial in der photoaktiven Schicht, in welcher die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Ladungsträger stattfindet. In organischen Solarzellen finden Moleküle mit halbleitenden Eigenschaften Anwendung, welche den vielen Freiheiten der organischen Chemie unterliegen, d.h. als Kohlenwasserstoffverbindungen mit vielfältigen Variationen synthetisiert werden können. Mit den Entdeckungen des photoinduzierten Ladungstransfers zwischen leitfähigen Polymeren

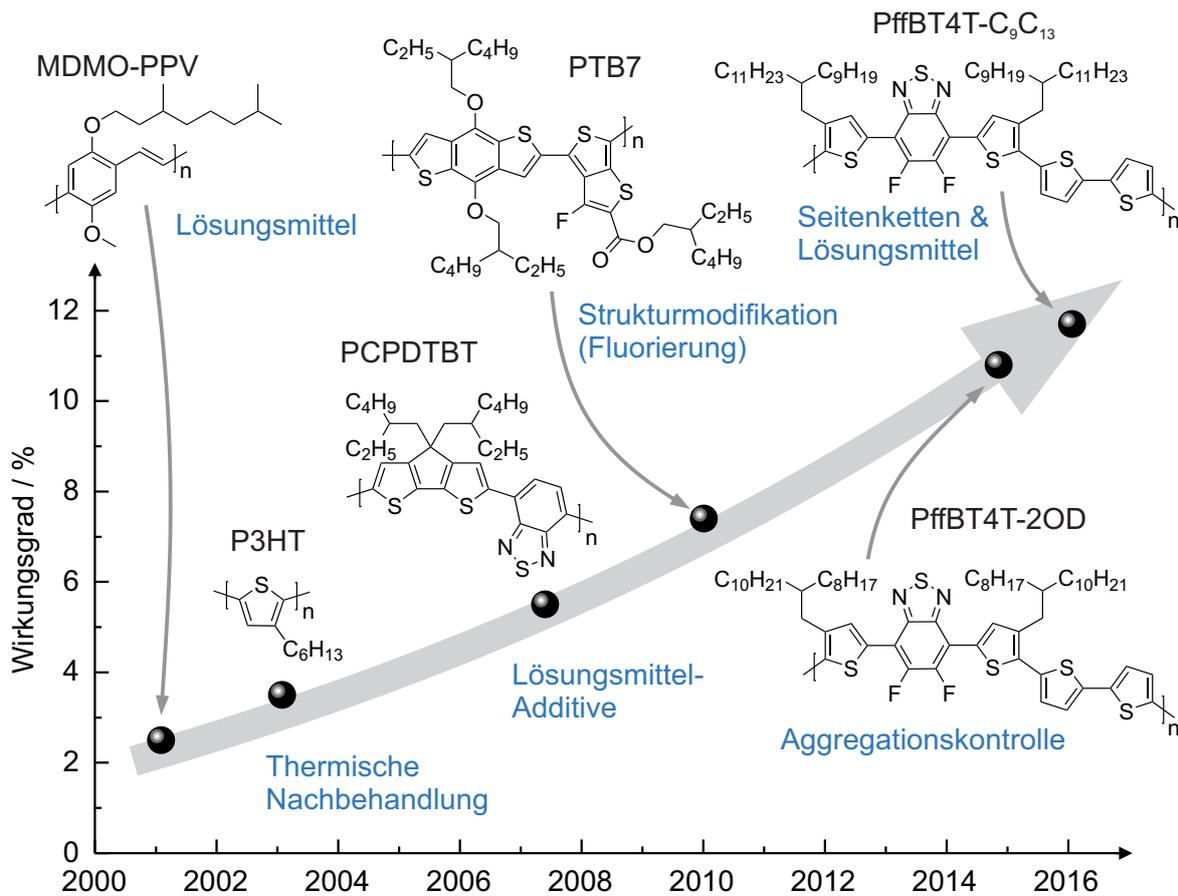


Abbildung 1.2: Entwicklung des Wirkungsgrades von organischen Polymer:Fulleren-Solarzellen anhand von einigen wichtigen Beispielen der letzten Jahre. Neben den Polymerstrukturen selbst trugen Erkenntnisse zur Prozessierung entscheidend dazu bei, dass sich die Morphologie der photoaktiven Mischschicht derart einstellt, dass effiziente Vorgänge der Ladungsträgergeneration und Extraktion zu einem hohen Wirkungsgrad führen. Angelehnt an eine Abbildung aus [19] und entsprechend aktualisiert.

und Fullerenen [16], funktionalisierter Fullerene höherer Löslichkeit [17] und hoher Lichtumwandlungseffizienz in einer Heteromischschicht aus Polymeren und Fullerenen [18] nahm die Entwicklung der Wirkungsgrade organischer Solarzellen ab Mitte der 90er Jahre ihren Lauf. Abbildung 1.2 zeigt, wie durch stetige Weiterentwicklung der Polymerstrukturen der Wirkungsgrad von Polymer:Fulleren-Solarzellen gesteigert werden konnte. Aus diesen Beispielen lässt sich klar erkennen, dass neben der Synthese neuer Absorberpolymere Maßnahmen der Prozessierung entscheidend zur stetigen Erhöhung des Wirkungsgrades beitragen. Innerhalb der photoaktiven Schicht liegen Polymere und Fullerene als Gemisch vor. Für die Effizienz aller Vorgänge, d.h. nach der Absorption des Lichts bis zur Extraktion von Ladungsträgern, sind die Größenordnungen und Art der Durchmischung, die sogenannte Morphologie, entscheidend. Die Schichtbildung beeinflussende Maßnahmen sind somit von ebenso großem Einfluss, wie die Wahl der Materialien selbst. Beispielsweise war für die Erhöhung des Wirkungsgrades von Poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinyl)en (MDMO-PPV):Fulleren So-

larzellen auf 2,5 % gegenüber vorigen Werten um 1 % die Wahl des Lösungsmittels ein entscheidender Faktor [20]. Die Morphologie von Solarzellen basierend auf Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und Fullerenen ließ sich durch eine thermische Nachbehandlung auf einer Heizplatte nach der Schichtabscheidung derart verändern, dass sich der Wirkungsgrad von zuvor 0,4 % auf 3,5 % fast verzehnfachte [21]. Für weiterentwickelte Materialsysteme war eine thermische Nachbehandlung jedoch nicht zur Optimierung der Morphologie geeignet. In Polymer:Fulleren-Solarzellen basierend auf Poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)) (PCPDTBT) konnte dagegen der Zusatz eines weiteren Lösungsmittels, eines sogenannten (Lösungsmittel-)Additivs, maßgeblich zur Erhöhung des Wirkungsgrades auf 5,5 % beitragen [22]. Eine Vielzahl von Polymeren, häufig basierend auf dem Molekülbaustein Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (BDT), brachte die Wirkungsgradentwicklung stetig voran, bis mit Poly(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl-alt-3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-*b*]thiophendiyl) (PTB7) im Jahr 2010 zum ersten mal ein Wert von über 7 % erzielt wurde [23]. Möglich wurde dies durch die Weiterentwicklung einer Serie von Polymeren [24] und aufgrund von gezielten kleineren Molekülmodifikationen, wie beispielsweise der Ersetzung einzelner Wasserstoffatome durch Fluor. Der Einsatz von Additiven war dabei ebenso entscheidend für das Erzielen einer effizienten Morphologie. Einen Sprung zu Wirkungsgraden deutlich über 10 % ermöglichten Polymere wie 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), die sich durch eine temperaturabhängige Aggregation auszeichneten [25]. Die Beherrschung der Schichtbildung aus heißer Lösung, Verwendung von Additiven und thermische Nachbehandlung erzielten gemeinsam eine optimale Morphologie. Strukturentwicklung und Prozessierung sind somit häufig im Zusammenhang zu sehen. Abgeschieden aus einem anderen Lösungsmittel und Additiv führte das Polymer Poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-alt-3,3''-di(2-nonyltridecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl) (PffBT4T-C₉C₁₃) zu den höchsten Wirkungsgraden von Polymer:Fulleren-Solarzellen von 11,7 %, signifikant PffBT4T-2OD überlegen, obwohl sich deren Strukturen lediglich in den Seitenketten um die Länge eines Kohlenstoffatoms unterscheiden [26]. Diese Beispiele zusammengenommen verdeutlichen, dass die Entwicklung der organischen Photovoltaik im Wesentlichen durch fortwährende Materialentwicklung und Morphologiekontrolle geprägt ist. Die große Freiheit in der Entwicklung und Charakterisierung neuer Materialien ist dabei auch in der Vielzahl von Publikationen zu organischen Solarzellen zu erkennen. Mit über 2000 Publikationen pro Jahr seit 2013 ist diese Gesamtzahl auf nun über 20000 angestiegen².

² Abfrage der *Web of Science Core Collection* Datenbanken im November 2018 mit den TOPIC Suchbegriffen: "organic solar" OR "polymer solar" OR "organic photovoltaic".

1.1 Ziele der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich zunächst mit neuen Materialien für die photoaktive Schicht von organischen Solarzellen. Ziel ist dabei herauszufinden, inwiefern sich strukturelle Modifikationen des Polymers auf die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen auswirken. Eine entscheidende Rolle spielen dabei die zur Herstellung der Polymer:Fulleren-Mischschicht verwendeten Lösungsmittel und insbesondere Additive, durch welche Einfluss auf die Morphologie genommen werden kann und Wirkungsgrade entsprechender Solarzellen mitunter deutlich gesteigert werden. Wirkungsgrade, wie sie im Labor erzielbar sind, müssen sich allerdings auch auf skalierten Industrieprozessen reproduzieren lassen. In diesem Hinblick besteht nach wie vor eine Diskrepanz zwischen Laborprozessen und industrieller Praktikabilität. Beispielsweise beruht die Herstellung von organischen Solarzellen im Labor typischerweise auf der Verwendung von halogenhaltigen, häufig für Mensch und Umwelt schädlichen Lösungsmitteln. Diese ließen sich kaum in einer industriellen Umgebung verwenden, ohne dass ein hoher technischer Aufwand und entsprechende zusätzliche Kosten entstünden. Die Nutzung halogenfreier, umweltfreundlicherer Lösungsmittel ist dadurch ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Mit der Abhängigkeit des Wirkungsgrades der Solarzellen von der jeweiligen Prozessierung gerät der Zusammenhang aus alternativen Lösungsmitteln, Additiven und den photovoltaischen Eigenschaften in den Fokus. Dabei gab es bislang, insbesondere zu den typischen in der Literatur eingesetzten halogenhaltigen Additiven, kaum Alternativen. Die Identifikation von neuen Lösungsmitteln, welche sich effektiv als Additiv zur Morphologiekontrolle eignen, wird zu einem zentralen Ziel dieser Arbeit. Sind solche Additive gefunden, kann idealerweise die Suche nach und Verwendung von halogenfreien Hauptlösungsmitteln von der Erzielung hoher Solarzellenwirkungsgrade entkoppelt betrachtet werden.

1.2 Gliederung der Arbeit

Zunächst werden im Grundlagenkapitel die Eigenschaften organischer Halbleiter aufgezeigt. Welche Prozesse innerhalb der organischen Solarzelle ablaufen und wie diese Einfluss auf die elektrischen Parameter der Solarzellen nehmen, wird im Anschluss diskutiert. Dabei gilt es, sämtliche Funktionsprinzipien im Zusammenhang mit einem Bild der Morphologie zu verknüpfen, auf welches durch Wahl der Materialien, Lösungsmittel und Additive Einfluss genommen werden kann. Mit den Fragestellungen, welche Rolle dabei Entmischung bzw. die Mischbarkeit der Halbleitermaterialien einnimmt und wie es möglich ist, geeignete Lösungsmittel nicht nur anhand der Trial-and-Error-Methode zu identifizieren, wird das Grundlagenkapitel abgeschlossen.

Im Folgekapitel werden die zur Herstellung organischer Solarzellen und deren Charakterisierung verwendeten Präparationstechniken und Methoden beschrieben. Der prinzipielle Aufbau

der Solarzelle und die verwendeten funktionalen Schichten werden darin ebenso diskutiert. Das erste Ergebniskapitel widmet sich der Untersuchung einer Serie von strukturell modifizierten Polymeren, deren Eigenschaften in Polymer:Fulleren-Solarzellen untersucht werden. Ziel ist die Verknüpfung der einzelnen Molekülmodifikationen mit den daraus resultierenden optoelektronischen sowie photovoltaischen Eigenschaften. Neben Polymeren aus klassischer Synthese werden auch die Eigenschaften solcher Polymere vorgestellt, welche einer neuen, umweltschonenderen Syntheseroute entspringen.

Das fünfte Kapitel widmet sich dem Einsatz halogenfreier, alternativer Lösungsmittel. Mit der Erkenntnis, dass die photovoltaischen Eigenschaften im Wesentlichen durch das Additiv beeinflusst werden, verlagert sich der Schwerpunkt des Kapitels auf die Identifikation von effektiven Additiven. Dazu wird eine Serie strukturell ähnlicher Benzaldehyde untersucht. Wie diese sich auf die Morphologie der Polymer:Fulleren-Mischschicht auswirken und infolgedessen den Wirkungsgrad der Solarzellen beeinflussen wird zum Kern dieses zweiten Ergebniskapitels.

Kapitel sechs untersucht die Verwendung alternativer Hauptlösungsmittel, welche durch Löslichkeitsparameter identifiziert wurden. Eine Kombination mit Additiven ist auch hier entscheidend, um die Solarzelleneigenschaften von der Wahl des Hauptlösungsmittels unabhängig zu machen.

Das siebte Kapitel beleuchtet die in den vorherigen Kapiteln erfolgreiche Lösungsmittelkombination Xylol+Anisaldehyd vom Standpunkt eines universellen Einsatzes und Verwendbarkeit in hochskalierten Prozessen. In einem abschließenden Teil finden auch neuartige, fullerenfreie Akzeptoren Anwendung, welchen aktuell eine verheißungsvolle Zukunft zugesprochen wird. Zusammengefasst werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel acht und diese zudem in Kontext mit der Entwicklung organischer Solarzellen in den letzten Jahren gebracht. Welche Herausforderungen weiterhin bestehen und welche Chancen sich für die organische Photovoltaik ergeben, darauf wird abschließend ein Ausblick gegeben³.

³ Hinweise zum Text: Mischsysteme, wie Donor:Akzeptor oder Lösungsmittel:Zweitlösungsmittel, werden durch A:B beschrieben, Additivzugaben zum Lösungsmittel durch A+B und Schichtabfolgen durch A/B.

2 Organische Solarzellen

Die photoaktive Schicht organischer Solarzellen, welche das Sonnenlicht absorbiert und dessen Strahlungsenergie in elektrische Energie umwandelt, besteht aus organischen Halbleitern. Um die Funktion der Solarzelle zu verstehen, werden im ersten Teil dieses Kapitels einige Grundlagen organischer Halbleiter diskutiert, bevor anschließend die Funktionsweise organischer Solarzellen erörtert wird.

2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter basieren auf Kohlenstoffmolekülen, deren halbleitende Eigenschaften auf der Delokalisation von Elektronen beruhen. Diese resultiert aus der elektronischen Besetzung von Molekülorbitalen, welche durch die Bindung von Kohlenstoff mit weiteren Kohlenstoffatomen oder anderen Atomen entstehen. Um dies genauer zu verstehen, gilt es zunächst die elektronische Struktur von Kohlenstoff zu betrachten [27].

2.1.1 Elektronische Struktur von Kohlenstoffmolekülen

Atomarer Kohlenstoff besitzt sechs Elektronen, die sich in Atomorbitalen um den Atomkern befinden. Zwei dieser Elektronen befinden sich im energetisch niedrigsten 1s Orbital, zwei im energetisch höher liegenden 2s Orbital, die beiden übrigen Elektronen in zwei der drei 2p-Orbitale $2p_x$, $2p_y$ oder $2p_z$. Diese Konfiguration lässt sich als $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ verkürzt schreiben. In dieser Konfiguration könnte das Kohlenstoffatom lediglich zwei kovalente Bindungen durch die Elektronen der p-Orbitale eingehen. Tatsächlich bilden sich jedoch sogenannte Hybridorbitale, wenn Kohlenstoff Bindungen mit weiteren Atomen, beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenstoff, eingeht. Die Energie, die für die Formung von Hybridorbitalen nötig ist, wird durch die frei werdende Bindungsenergie kompensiert, weshalb Hybridisierung energetisch sinnvoll ist. Hybridorbitale entstehen aus den 2s- und 2p-Orbitalen durch Linearkombination der Wellenfunktionen und werden von den darin befindlichen Elektronen eingenommen. Es gibt verschiedene Arten der Hybridisierung, je nachdem mit wie vielen Atomen ein Kohlenstoffatom Bindungen eingeht: sp^3 , sp^2 oder sp . Der hochgestellte Index beziffert dabei nicht die Anzahl der Hybridorbitale, sondern die Anzahl der ursprünglichen 2p-Orbitale, welche an der Bildung dieser Hybridorbitale beteiligt sind. Abbildung 2.1 stellt diese verschiedenen Hybridorbitale sowie exemplarische Verbindungen dar, in denen diese jeweils vorzufinden sind. Bei der sp^3 -

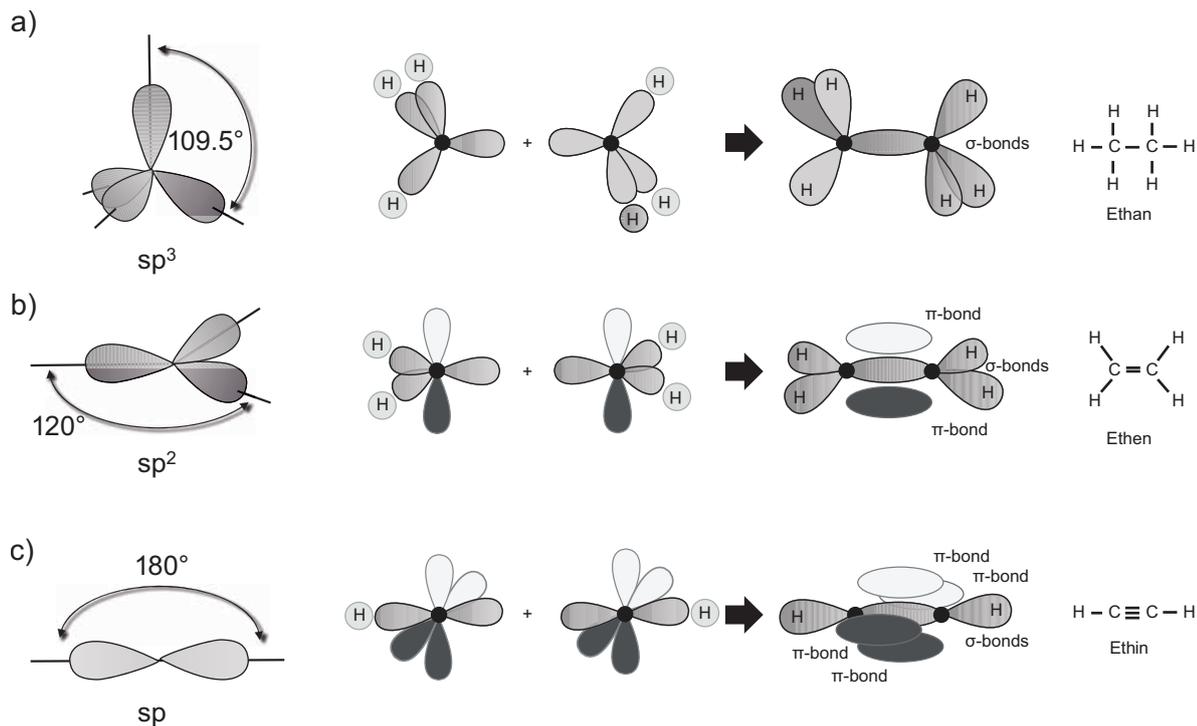


Abbildung 2.1: Anordnung von Hybridorbitalen sowie einfache Moleküle, in welchen Kohlenstoff diese Hybridisierung eingeht. a) sp^3 -Hybridisierung am Beispiel Ethan, b) sp^2 -Hybridisierung am Beispiel Ethen und c) sp -Hybridisierung am Beispiel Ethin. Abbildungen aus [27]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2015.

Hybridisierung bildet das 2s-Orbital zusammen mit allen drei p-Orbitalen vier äquivalente sp^3 -Hybridorbitale, welche tetraedisch in einem Winkel von $109,5^\circ$ zueinander um den Atomkern angeordnet sind und jeweils von einem der vier Elektronen besetzt sind. Methan (CH_4) beispielsweise basiert auf einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom, wobei jedes Elektron eine kovalente Bindung mit dem 1s-Elektron eines Wasserstoffatoms eingeht. Man kann sich diese kovalente Bindung als ein Paar von Elektronen vorstellen, das zusammen zu beiden an der Bindung beteiligten Atome gehört. Somit befinden sich die Elektronen nicht getrennt voneinander in ihren ursprünglichen Atomorbitalen, sondern gemeinsam in einem sogenannten Molekülorbital, in diesem Fall einem σ -Orbital, weshalb diese kovalente Bindung auch als σ -Bindung bezeichnet wird. Ebenfalls sp^3 -hybridisiert ist Kohlenstoff in der Verbindung Ethan (C_2H_6), bei welchem zwei Kohlenstoffatome mit sechs Wasserstoffatomen Bindungen eingehen. Es entstehen eine σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen und jeweils drei σ -Bindungen zu den Wasserstoffatomen.

Die sp^2 -Hybridisierung dagegen basiert auf der Formation von Hybridorbitalen aus dem 2s-Orbital und zwei der drei 2p-Orbitale, beispielsweise $2p_x$ und $2p_y$. Die drei sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene, hier der xy-Ebene, und bilden einen Winkel von 120° . Das verbleibende $2p_z$ -Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Im Molekül Ethen (C_2H_4) gehen die beiden

Kohlenstoffatome durch jeweils zwei der sp^2 -Hybridorbitale Bindungen mit Wasserstoff ein (σ -Bindungen), das jeweils dritte sp^2 -Hybridorbital wird für die σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen genutzt. Zwischen den zunächst jeweils senkrecht zur Bindungsebene stehenden $2p_z$ -Orbitale kommt es nun durch die Formation eines sogenannten π -Molekülorbitals ebenfalls zu einer Bindung, der π -Bindung. Für die beiden Elektronen der π -Bindung gibt es Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sowohl oberhalb als auch unterhalb der xy -Molekülebene.

Der Vollständigkeit wegen sei zuletzt auch die sp -Hybridisierung aufgeführt. Das $2s$ -Orbital bildet zusammen mit einem der drei $2p$ -Orbitale zwei sp -Hybridorbitale, welche um 180° zueinander stehen. Die verbleibenden zwei $2p$ -Orbitale, beispielsweise $2p_y$ und $2p_z$, stehen jeweils senkrecht zu dieser Achse in ihre Raumrichtung. Im Molekül Ethin (C_2C_2) gehen die beiden Kohlenstoffatome diese sp -Hybridisierung ein und bilden jeweils eine σ -Bindung mit einem Wasserstoffatom und eine σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Die $2p$ -Orbitale führen zu π -Bindungen, welche von jeweils zwei Elektronen besetzt sind.

Bindungen entstehen durch die Besetzung von Molekülorbitalen, wodurch das Molekül zusammengehalten wird. Molekülorbitale können als Linearkombination von Atomorbitalen (engl. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO) angenähert werden. Mit jeweils entweder einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz der Wellenfunktionen der Atomorbitale entstehen durch jede Überlagerung von Atomorbitalen zwei Molekülorbitale unterschiedlicher Energie. Ein einfaches Beispiel ist der Wasserstoff, welcher lediglich ein Elektron im $1s$ -Orbital besitzt. Nähern sich zwei Wasserstoffatome an, so entsteht durch konstruktive Interferenz der Wellenfunktionen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomkernen. Diese negative Ladung stabilisiert die Anordnung und bindet die Atome. Dieses (σ -)Molekülorbital ist bindend. Destruktive Interferenz der Wellenfunktionen dagegen reduziert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomkernen. Dieses Molekülorbital ist nichtbindend oder antibindend (σ^*), da die Atomkerne sich abstoßen. Je größer die Überlagerung zwischen den ursprünglichen Atomorbitalen ist, desto größer ist die Energiedifferenz zwischen bindendem und antibindendem Molekülorbital. Dieses Prinzip lässt sich auch anwenden, wenn sich in Atomen wie dem Kohlenstoff mehrere Atomorbitale zu mehreren Molekülorbitalen verbinden und so Bindungen entstehen. Dazu werden die Atomorbitale im Molekül Ethen betrachtet, welche zwischen den Kohlenstoffatomen interagieren (Abbildung 2.2). Das $1s$ -Orbital jedes Kohlenstoffs ist nah am Atomkern lokalisiert, sodass nur eine geringe energetische Aufspaltung zwischen 1σ und $1\sigma^*$ resultiert. Diese beiden Molekülorbitale sind energetisch nach wie vor niedriger als die Energien der Molekülorbitale aus der zweiten Schale und werden somit voll besetzt. In erster Näherung sind diese Molekülorbitale für die Bindung der Kohlenstoffe zu vernachlässigen und werden daher meist nicht als Molekülorbitale in Veranschaulichungen dargestellt. Die große Überlagerung zwischen den beiden $2sp^2$ -Hybridorbitalen führt zu einer großen energetischen Aufspaltung zwischen den Molekülorbitalen 2σ und $2\sigma^*$. Die jeweiligen Elektronen bevölkern daher das energetisch niedrige 2σ -Orbital, das für die starke Bindung

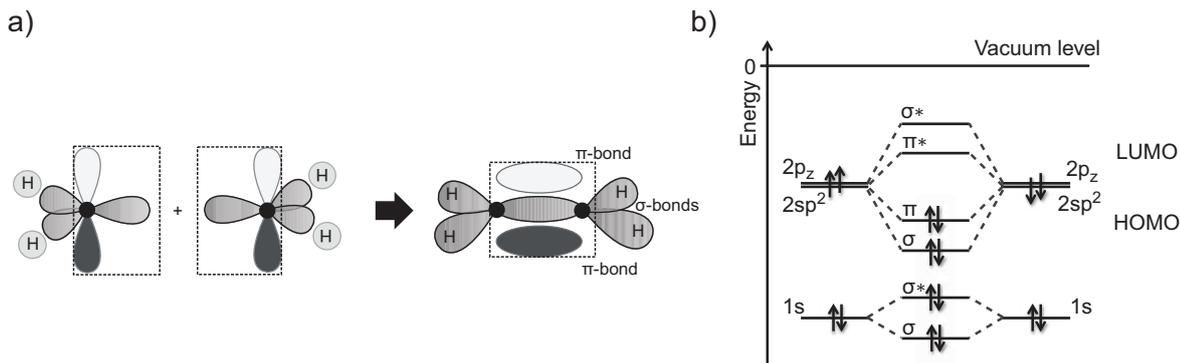


Abbildung 2.2: a) Bindung des Moleküls Ethen durch hybridisierten Kohlenstoff. b) Vereinfachtes Energiediagramm zur Veranschaulichung von σ - und π -Molekülorbitalenergien sowie deren Besetzung durch Elektronen. Nur diejenigen Atom- und Molekülorbitale sind dargestellt, die an der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen beteiligt sind. Abbildungen aus [27]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2015.

zwischen den Kohlenstoffatomen verantwortlich ist. Die beiden $2p_z$ -Orbitale liegen nicht auf der Achse zwischen den Atomkernen und erfahren eine geringere Überlagerung. Ihre Elektronendichte hat daher eine geringere Auswirkung auf die Kräfte zwischen den Atomkernen, weshalb sie zwar ebenso wie die σ -Orbitale eine energetische Aufspaltung erfahren, diese jedoch geringer ausfällt. Das π -Orbital wird von den beiden Elektronen bevölkert, das π^* -Orbital bleibt leer. Das π^* -Orbital ist somit das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), das π -Orbital das energetisch höchste besetzte Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO). Übergänge zwischen diesen Molekülorbitalen sowie die elektronische Besetzung von unbesetzten Molekülorbitalen (negative Aufladung) bzw. die Entnahme von Elektronen der besetzten Molekülorbitale (positive Aufladung) sind somit die Voraussetzungen für die halbleitenden Eigenschaften organischer Moleküle. π -Orbitale sind insofern wichtige Voraussetzungen, als dass die Energie zwischen π und π^* im Bereich des ultravioletten (UV) und sichtbaren Lichts liegt (vor allem bei größeren Molekülen). Typische Energieniveaus ermöglichen die verlustfreie Injektion und Extraktion an Grenzflächen zu den Metallelektroden.

2.1.2 Von einfachen Kohlenstoffmolekülen zu Polymeren im Festkörper

Die Konjugation, das heißt die Überlagerung von $2p_z$ -Atomorbitalen zu π -Molekülorbitalen, kann auch in größeren Molekülen stattfinden, die auf sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen basieren. Je mehr Kohlenstoffatome daran beteiligt sind, desto mehr π -Molekülorbitale unterschiedlicher Energie gibt es, welche von den Elektronen der Kohlenstoffatome innerhalb des π -Systems besetzt werden (je ein Elektron pro ursprünglichem p_z -Atomorbital, daher ein Elektron je Kohlenstoffatom). Abbildung 2.3a veranschaulicht dies anhand des Moleküls 1,3-Butadien (C_4H_6). Molekülorbitale unterschiedlicher Energie werden vom energetisch niedrigsten her

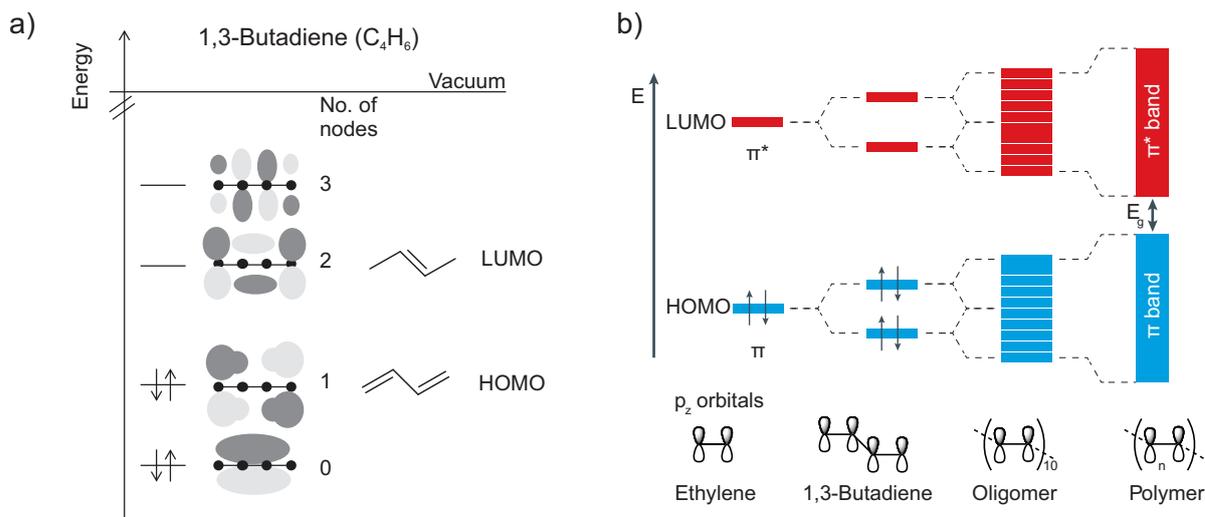


Abbildung 2.3: a) π -Molekülorbitale von 1,3-Butadien und deren Elektronenbesetzung. In Hell- und Dunkelgrau sind die Wellenfunktionen der Molekülorbitale dargestellt, welche unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Abbildung aus [27]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2015. b) Schematische Darstellung der Aufsplittung der π -Orbitalenergien hin zu größer werdenden Molekülen (von Ethen zum Polymer). In der Folge nimmt die Energie zwischen HOMO und LUMO ab. Abbildung aus [28]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2017.

nach dem Pauli-Prinzip mit jeweils zwei Elektronen aufgefüllt, was zu HOMO und LUMO führt. Mit einem größeren π -System entsteht eine ausgeprägtere Delokalisation der Elektronen, was zu geringeren Energieabständen zwischen den π -Molekülorbitalen führt. Folglich verringert sich auch die Energie zwischen HOMO und LUMO. Dies ist in Abbildung 2.3b ausgehend von Ethen über 1,3-Butadien bis hin zum Polymer vereinfacht dargestellt. Die Schwierigkeit besteht darin, die bisher theoretischen Überlegungen zu Orbitalenergien und Elektronenbesetzungen in einen Zusammenhang mit experimentellen Größen zu bringen [29]. Als (vertikales) Ionisationspotential (IP) bezeichnet man die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron zu Entfernen (ins Vakuumniveau anzuheben). Als (vertikale) Elektronenaffinität (EA) bezeichnet man die negative Energieänderung eines Elektrons, das von einem zuvor neutralen Molekül aufgenommen wird (nach dieser Definition haben die meisten π -konjugierten Moleküle eine positive EA). Einen Zusammenhang zu den Molekülorbitalenergien herzustellen ist nicht trivial. Zu deren Bestimmung müssten richtigerweise die Abstoßung der Atomkerne, die Wechselwirkung zwischen den Atomkernen und Elektronen und alle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, was die simulative Bestimmung von Molekülorbitalenergien schwierig macht. Meist wird nur der hypothetische Fall betrachtet, dass sich nur ein Elektron im Molekül befindet und die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen durch ein konstantes externes Feld (engl. *mean field*) angenähert. Als solches weichen bereits die Energien der (Ein-Elektron)-Molekülorbitale von der Realität des Viel-Elektronen-Moleküls und dessen Orbitalenergien ab. Für die experimentelle Abschätzung der Molekülorbitalenergien wird meist

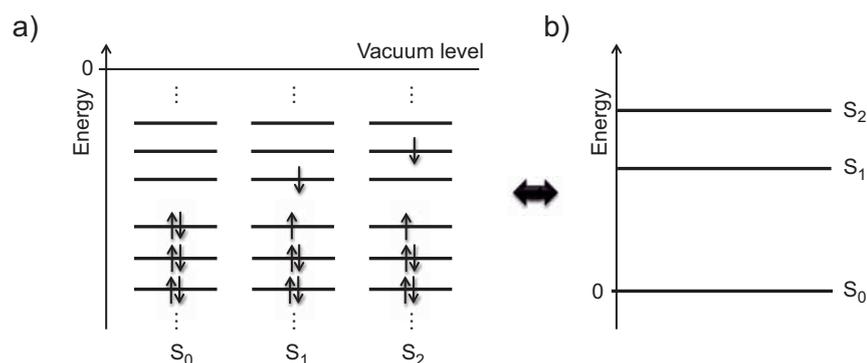


Abbildung 2.4: Gegenüberstellung der Singulett-Zustände S_0 , S_1 und S_2 im a) Orbitaldiagramm, basierend auf (Ein-Elektron)-Orbitalenergien oder im b) Zustandsdiagramm, das die Energien der molekularen elektronischen Zustände relativ zueinander darstellt. Abbildung aus [27]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2015.

die Näherung gemacht, dass sich die Lage der Energieniveaus durch Ionisation nicht ändert (Koopmans-Theorem). Nur dadurch entspricht das IP eines Moleküls dem HOMO, die EA dem LUMO. Als fundamentale Energielücke wird die Differenz $E_{\text{fund}} = \text{IP} - \text{EA}$ definiert. Soweit wurde der Fall des losgelösten Einzelmoleküls betrachtet, das heißt experimentell wären diese Energien durch Gasphasen-Elektronenspektroskopie zugänglich.

Für die weitere Diskussion ist es hilfreich, neben dem Bild der Orbitalenergien und Besetzungen das Bild der Zustandsenergien einzuführen. Abbildung 2.4 zeigt die Singulett-Zustände S_0 , S_1 und S_2 im Orbitaldiagramm und im Zustandsdiagramm. Im Grundzustand sind alle Orbitale bis zum HOMO gefüllt, im ersten angeregten Zustand S_1 wurde ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO angeregt, in S_2 vom HOMO ins das nächst höhere Molekülorbital, LUMO+1. Im Orbitaldiagramm lassen sich Molekülkonfigurationen, d.h. Besetzungen der Molekülorbitale durch Elektronen gut darstellen, Wechselwirkungen von Elektronen durch Elektron-Spin oder durch Coulomb-Kräfte allerdings nicht. Relative Energien von Zuständen, für die solche Wechselwirkungen jedoch eine Rolle spielen, lassen sich dagegen im Zustandsdiagramm darstellen. Nicht notwendigerweise entsprechen Energieabstände im Orbitaldiagramm denen im Zustandsdiagramm. Deutlich wird dies beispielsweise bei Elektronen mit parallelem Spin. Befindet sich ein Elektron im LUMO mit dem gleichen Spin wie der des Elektrons im HOMO, so handelt es sich um den ersten Triplett-Zustand T_1 , welcher energetisch niedriger liegt als der erste Singulett-Zustand. Dies ließe sich jedoch nicht im Orbitaldiagramm erkennen und darstellen, im Zustandsdiagramm ist dies möglich. Im Zustandsdiagramm wird der energetisch niedrigste mögliche Zustand zu null festgelegt (Grundzustand S_0) und die Energien der übrigen Zustände relativ dazu mit positiven Werten dargestellt. Die beiden Veranschaulichungen, Orbitaldiagramm und Zustandsdiagramm, sind von Fall zu Fall unterschiedlich gut dazu geeignet, mit experimentellen Größen in Verbindung gebracht zu werden, führen jedoch immer wieder zu Missverständnissen [27].

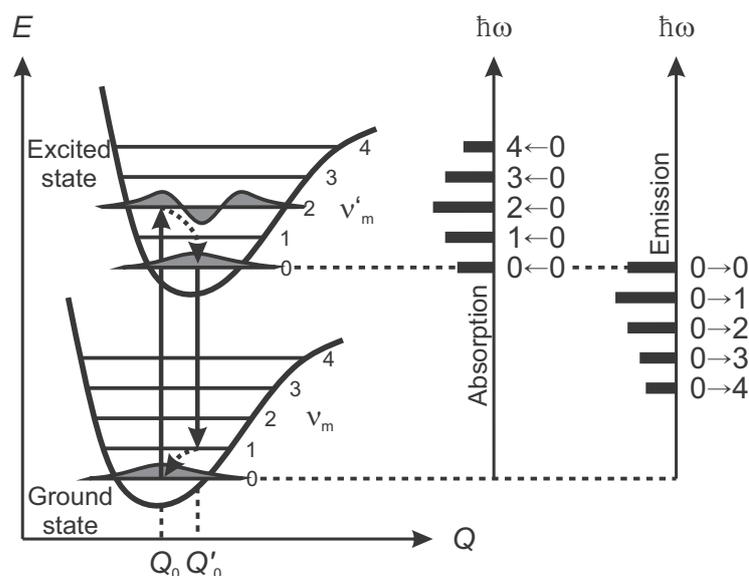


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Einflusses von Vibrationszuständen auf die Absorption und Emission eines Moleküls. Optische Anregung hebt ein Elektron des Grundzustands beispielhaft in das Vibrationsniveau v'_2 des angeregten Zustands an. Nach Relaxation zu v'_1 wird durch Emission der Zustand v_1 des elektronischen Grundzustands eingenommen, welcher dann zu v_0 relaxiert. Abbildung aus [30], veröffentlicht von KIT Scientific Publishing unter Lizenz CC BY-NC-ND 3.0, 2013.

Optische Übergänge lassen sich in beiden Bildern nachvollziehen. Die Absorption eines Photons führt dazu, dass ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO angehoben wird und somit ein angeregter Zustand $S_{\geq 1}$ entsteht. Die minimale Energie, die dafür nötig ist, wird als optische Energielücke (E_{opt}) bezeichnet. Im Gegensatz zu E_{fund} ist E_{opt} deutlich geringer. Dies liegt daran, dass im angeregten Zustand das Elektron im LUMO weiterhin stark an das Molekül gebunden ist, dadurch dass es eine Elektronenfehlstelle (Loch) im HOMO zurücklässt. In E_{fund} ist diese Energie berücksichtigt, in E_{opt} nicht.

Bisher wurde ein einzelnes stationäres Molekül in fester Position betrachtet. Tatsächlich sind die Atomkerne nicht fest, sondern oszillieren um eine Gleichgewichtslage mit einer gewissen Vibrationsfrequenz und Energieniveau v_m . Diese vibratorische Bewegung lässt sich wie die elektrische und der Spin mit einer weiteren Wellenfunktion beschreiben, welche alle zusammen den molekularen Zustand beschreiben [27]. Abbildung 2.5 veranschaulicht die Auswirkung der Vibration auf die Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Das Molekül befindet sich zunächst im Grundzustand S_0 im Vibrationsniveau v_0 . Durch optische Anregung wird der erste angeregte Zustand S_1 erreicht, wo das Vibrationsniveau v'_m eingenommen wird. Mit der gleichzeitigen Änderung des elektronischen und des vibratorischen Zustands spricht man auch von einem vibronischen Übergang. Im Gegensatz zum Grundzustand befindet sich der angeregte Zustand bei der Konfigurationskoordinate Q'_0 und damit erhöht gegenüber Q_0 aufgrund der stärkeren Abstoßung der Atomkerne, da das Elektron in ein

antibindendes Orbital übergegangen ist [27]. Anschließend relaxiert das Molekül strahlungslos in den Vibrationsgrundzustand des angeregten Zustands v'_0 und verliert dabei einen Teil seiner Energie. Die Konfigurationskoordinate ändert sich zu Q'_0 . Von diesem angeregten Zustand kann wiederum die Emission eines Photons ausgehen, wenn das Elektron in ein vibratorisches Niveau v_m des Grundzustands übergeht. Vibratorische Relaxation überführt das Molekül in den Grundzustand v_0 . Nach dem Franck-Condon-Prinzip sind die Intensitätsverteilungen der Absorption und Emission abhängig von der Überlappung der Vibrationswellenfunktionen von v_0 und v'_m (Absorption) bzw. v'_0 und v_m (Emission). Dadurch entstehen mehrere Spektrallinien, die zum selben angeregten Zustand S_1 gehören.

Als letzter Aspekt muss nun der Übergang vom losgelösten Molekül zum molekularen Festkörper betrachtet werden [31]. In diesem molekularen Festkörper werden Moleküle über schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Fluktuierende Ladungen induzieren Dipole, was zu einer anziehenden Kraft führt. Diese schwachen Kräfte führen zu einer eher geringen Festigkeit und geringem Schmelzpunkt, weshalb diese Art von Feststoffen auch als „weiche“ Materie (engl. *soft matter*) bezeichnet wird. Viele der (spektroskopischen) Eigenschaften des einzelnen Moleküls sind auch im Festkörper erkennbar. Daher werden beispielsweise Begriffe wie HOMO oder LUMO, welche eigentlich für das einzelne Molekül definiert sind, (inkorrektweise) auch für den (gesamten) Festkörper verwenden. Der große Unterschied in der Betrachtung der Moleküleigenschaften im Festkörper zum bisher losgelösten Molekül ist darin zu finden, dass jedes Molekül von weiteren Molekülen umgeben ist, wodurch eine Ladungsabschirmung aufgrund von Polarisierungseffekten möglich ist. Dies verhält sich ähnlich zu einem Molekül, das sich in einem Lösungsmittel befindet, wodurch es ebenso zu Polarisierung kommt. Aufgrund einer Verteilung von intermolekularen Abständen kommt es zudem zu einer deutlichen energetischen Verbreiterung von Übergängen, was aus den in Abbildung 2.5 angedeuteten Absorptions- und Emissionslinien kontinuierliche Spektren macht.

Abbildung 2.6 stellt die Veränderung der Energien vom Einzelmolekül zum amorphen, d.h. ungeordneten, molekularen Festkörper dar. Dabei sind beide Schemata, das der Orbitalenergien in Relation zum Vakuum (schwarz) und das der Zustandsenergien (rot) in einer Darstellung kombiniert. Dazu wird die Energie des Grundzustands S_0 auf das Niveau des HOMO gesetzt. Ausgehend von der Energielandschaft des Einzelmoleküls führt die Anwesenheit umgebender Moleküle im Festkörper zur bereits diskutierten Polarisierung. Diese führt dazu, dass ein Elektron leichter ins Vakuum entfernt werden kann, da die zurückbleibende positive Ladung von der Umgebung teilweise abgeschirmt wird. Dadurch reduziert sich das IP im molekularen Festkörper im Vergleich zum Einzelmolekül. Äquivalent gilt diese Betrachtung für die EA. Dadurch verringert sich die Energiedifferenz zwischen IP und EA. Da der Ladungstransport im molekularen Festkörper über geladene Moleküle geschieht, wird diese Energiedifferenz $E_{\text{transport}} = \text{IP} - \text{EA}$ als Transport-Energielücke bezeichnet [29, 31]. Sowie IP und EA verschoben werden, so wirkt sich der Übergang vom Einzelmolekül zum Festkörper auch auf E_{opt} aus. Was zuvor als E_{fund}

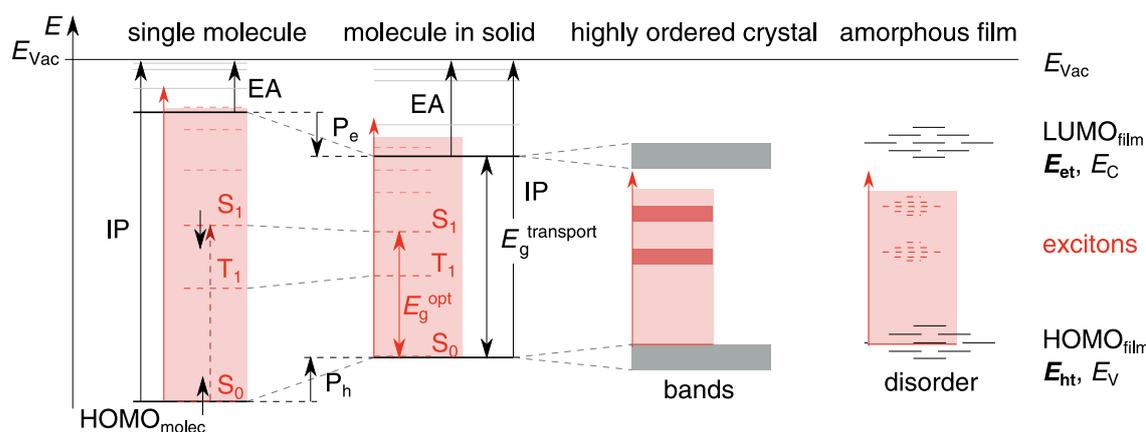


Abbildung 2.6: Energielandschaft eines molekularen Festkörpers im Vergleich zu den Energien eines losgelöst betrachteten Einzelmoleküls im Orbitaldiagramm. Die Polarisation (P) im Festkörper ist verantwortlich für eine Verschiebung von Energien durch die teilweise Abschirmung von Ladungen. In rot eingezeichnet ist das Zustandsdiagramm mit den Zustandsenergien. Dazu wurde der Grundzustand S_0 auf die jeweilige Position des HOMO festgelegt. Abbildung aus [31]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2014.

für das Einzelmolekül definiert wurde, entspricht nun $E_{\text{transport}}$. So wie aus $E_{\text{fund}} - E_{\text{opt}}$ die Bindungsenergie des Elektronen-Loch-Paares im Einzelmolekül abgeschätzt werden konnte, kann dies nun durch Messen von IP, EA und E_{opt} auch am molekularen Festkörper geschehen. Durch die ausgeprägte Polarisation, welche IP und EA um etwa 1 eV verschiebt, ist auch die Bindungsenergie des Elektronen-Loch-Paares, von nun an Exziton genannt, deutlich reduziert. Sie liegt aber dennoch in der Größenordnung einiger 100 meV [29]. Diese sogenannten Frenkel-Exzitonen in π -konjugierten Materialien sind aufgrund der räumlichen Lokalisation deutlich stärker gebunden, als Mott-Wannier-Exzitonen in klassischen anorganischen Halbleitern, bei denen bei Raumtemperatur ($k_{\text{B}}T \approx 26 \text{ meV}$) die Bindungsenergie von wenigen meV überwunden werden kann, sodass Exzitonen unmittelbar als freie Ladungsträger vorliegen. Für Exzitonen im molekularen Festkörper ist dies nicht der Fall. Für die Trennung (Dissoziation) der Exzitonen werden andere Konzepte benötigt (siehe späterer Abschnitt 2.2).

An dieser Stelle sei angemerkt, dass einige Energielagen experimentell oft nicht zugänglich sind. Eine gängige Praxis ist daher beispielsweise, die EA durch IP und E_{opt} abzuschätzen. Wie hier aufgezeigt wurde, ignoriert dieses Vorgehen jedoch die Exzitonenbindungsenergie und ist daher in gewisser Weise irreführend [29]. Bestenfalls können dadurch verschiedene Materialien relativ zueinander verglichen werden. Über die dabei verwendeten (inkorrekten) Näherungen sollte man sich jedoch stets bewusst sein.

Abbildung 2.6 zeigt ferner, dass die molekulare Anordnung im Festkörper auch Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften hat. In einem hoch geordneten molekularen Kristall würden die Orbitale aufgrund der Wellenfunktionsüberlagerung energetisch aufspalten und Zustandsbänder ähnlich derer in klassischen Halbleitern (Valenzband, Leitungsband) bilden. Die Ma-

Materialien organischer Solarzellen bilden jedoch typischerweise keine Kristalle. Es handelt sich vielmehr um eine ungeordnete Anordnung von Molekülen ohne Fernordnung. Durch diese Unordnung unterliegen sämtliche Energien von angeregten Zuständen, Grundzuständen oder ionisierten Molekülen einer energetischen Verteilung, was sich auf die optischen Übergänge und vor allem auf Ladungstransportprozesse auswirkt.

2.1.3 Ladungstransport

Aufgrund der π -Konjugation sind Elektronen intramolekular, d.h. in einem Molekül, delokalisiert. Jedoch würde sich die Delokalisation nur in einem idealen, defektfreien, planaren π -System über das komplette Molekül erstrecken, was beispielsweise bei Polymeren nicht der Fall sein muss. Daher ist die effektive Konjugation in halbleitenden Polymeren aufgrund von ungeordneter Ausrichtung wie torsionaler Verdrehung oder Knäuelbildung auf einzelne Segmente beschränkt und damit die Delokalisation deutlich reduziert. In einem amorphen Festkörper sind Elektronen auf intermolekularer Skala, d.h. zwischen den Molekülen, ohnehin als lokalisiert zu betrachten. Die Übertragung von Ladungen zwischen einzelnen molekularen π -Systemen wird durch Hopping-Prozesse möglich, d.h. einer Tunnelwahrscheinlichkeit von einem Segment zu einem anderen. In erster Näherung entsteht diese Übergangswahrscheinlichkeit aus der Überlagerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von benachbarten π -Systemen, d.h. der HOMOs für den Lochtransport bzw. der LUMOs für den Elektronentransport [31]. Geringe Übergangswahrscheinlichkeiten in amorphen organischen Festkörpern reduzieren die Ladungsträgermobilität gegenüber kristallinen deutlich. Für letztere Materialien konnten an molekularen Kristallen Mobilitäten $\mu = 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden [32]. Die in den Mischschichten organischer Solarzellen eingesetzten Halbleiter besitzen typischerweise eine deutlich geringere molekulare Ordnung und daher Mobilitäten im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Durch die geringen Mobilitäten sind die Leitfähigkeiten σ von (undotierten) organischen Halbleitern nach $\sigma = e \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p)$, mit der Elementarladung e und den Ladungsträgerdichten n (Elektronen) und p (Löcher), ebenfalls gering. Daher müssen organische Halbleiterschichten dünn sein, typischerweise wenige 100 nm. Andererseits besitzen organische Halbleiter hohe Absorptionskoeffizienten, sodass mit diesen dünnen Schichten bereits ein signifikanter Anteil des Sonnenlichts absorbiert werden kann.

2.1.4 Materialien organischer Solarzellen

Effiziente organische Solarzellen beruhen auf dem Konzept des Heteroübergangs. Mit einem Zweischicht-Aufbau aus unterschiedlichen Materialien gelang es Tang 1985, Wirkungsgrade von 1 % zu erzielen [33]. Dazu nutzte er eine Schicht aus Kupferphthalocyanin (CuPc), worauf eine zweite Schicht eines Perylenderivats abgeschieden war, eingebettet zwischen zwei Elektroden. Beide Materialien trugen dabei zur Absorption und Ladungsträgergeneration bei

und stellten somit zusammengenommen die photoaktive Schicht der Solarzelle dar. Die beiden Materialien unterschieden sich in ihren Energielagen (IP), wobei CuPc den Lochtransport übernahm und das Perylenderivat den Elektronentransport. Die gute Funktionalität dieser Solarzelle ist jedoch nicht nur dem Ladungstransport geschuldet, sondern vor allem der effizienten Generation von Ladungsträgern. Durch Variation der Schichtdicken d wurde gezeigt, dass lediglich die Grenzschicht der beiden Materialien effizient zur Dissoziation von Exzitonen beiträgt. Dabei gibt das Material geringerer EA das Elektron an das Material höherer EA ab, weswegen es als (Elektron-)Donor (D) bezeichnet wird. Dieser zweite Halbleiter nimmt das Elektron auf und wirkt als (Elektronen)-Akzeptor (A). Durch seine Elektronentransporteigenschaften führt es das Elektron zur Kathode, wohingegen das Loch im lochleitenden Donormaterial zur Anode transportiert wird.

Für die Materialien organischer Solarzellen gibt es somit zwei unterschiedliche Anforderungen: gute Lochtransporteigenschaften und Donorfunktion oder gute Elektronentransporteigenschaften und Akzeptorfunktion. Während sich die Transporteigenschaften aus der Mobilität eines Materials ergibt, so ist die Donor- bzw. Akzeptorfunktion aufgrund der relativen Energien zueinander immer im Kontext beider Materialien zu sehen. In einer guten Solarzellen müssen beide Eigenschaften, effiziente Ladungsträgertrennung an der Grenzschicht und effizienter Ladungstransport im jeweiligen Halbleiter, gemeinsam vorliegen. Diese ersten Solarzellen mit einem Zweischicht-Aufbau waren dadurch limitiert, dass lediglich Exzitonen, welche nahe (in wenigen Nanometern Entfernung) an der Grenzschicht gebildet wurden, zu dieser diffundieren konnten und dort getrennt wurden. Die am meisten verbreitete Möglichkeit diese Beschränkung zu umgehen ist, die beiden Materialien der photoaktiven Schicht in eine Mischschicht zu bringen. Bevor dieses Konzept im Detail beleuchtet wird, werden zunächst typische Vertreter organischer Halbleiter für Solarzellen vorgestellt.

Die von Tang verwendeten organischen Halbleiter gehören zur Kategorie der niedermolekularen Systeme, häufig auch als „kleine Moleküle“ (engl. *small molecules*) bezeichnet. Die Strukturformel von CuPc ist dazu in Abbildung 2.7 dargestellt. Niedermolekulare Systeme können durch thermisches Aufdampfen im Vakuum als dünne Schichten abgeschieden werden, wodurch frühe organische Solarzellen relativ einfach gefertigt werden konnten. Ein organischer Halbleiter mit guten Elektronentransporteigenschaften ist das Fulleren C_{60} , das als Akzeptor beispielsweise auch mit CuPc in effizienten Solarzellen eingesetzt wurde [34]. Im Sinne einer großflächigen, kostengünstigen Herstellung von organischen Solarmodulen entwickelte sich die organische Photovoltaik jedoch deutlich stärker in Richtung der Flüssigprozessierung. Dazu müssen organische Halbleiter löslich sein und eine gute Filmbildung ermöglichen. Für die Akzeptoren war die Funktionalisierung von C_{60} entscheidend [17], wodurch vor allem [6,6]-Phenyl- C_{61} -Buttersäuremethylester (PC₆₁BM) (und später [6,6]-Phenyl- C_{71} -Buttersäuremethylester, PC₇₁BM) für viele Jahre zum am häufigsten verwendeten Akzeptor in flüssigprozessierten, organischen Solarzellen wurde. Als Donor organischer Solarzellen rückten dagegen Polymere

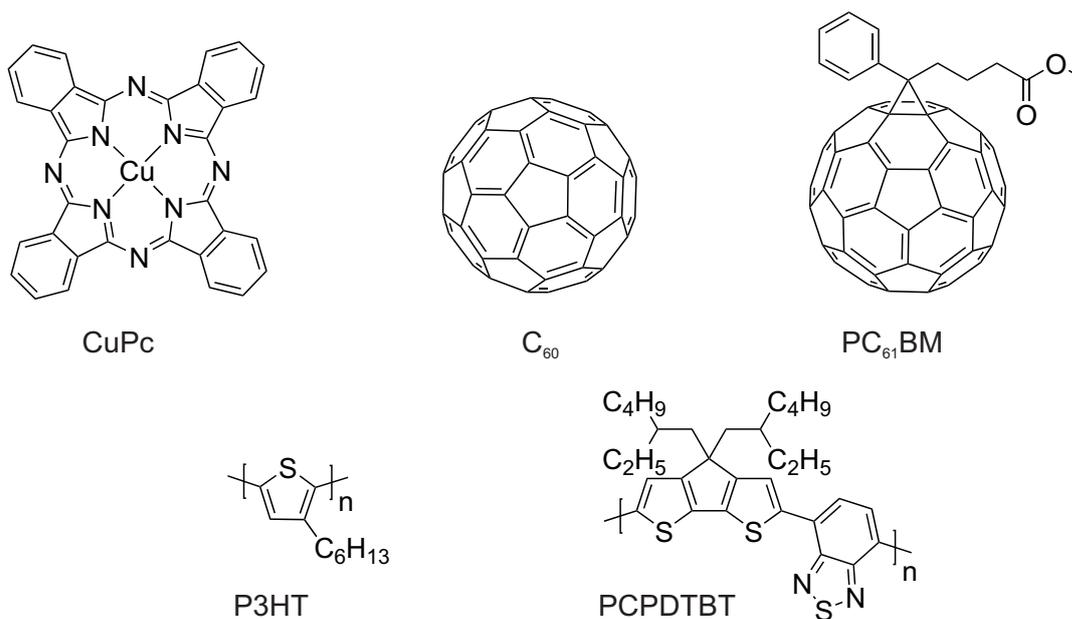


Abbildung 2.7: Typische organische Halbleiter, die in organischen Solarzellen zum Einsatz kommen. Niedermolekulare Verbindungen wie CuPc als Donor, Fullereene wie C₆₀ und seine funktionalisierte Form PC₆₁BM als Akzeptoren. In flüssigprozessierten organischen Solarzellen werden weitaus häufiger Polymere als Donor eingesetzt, hier beispielhaft P3HT und PCPDTBT.

deutlich mehr in den Fokus, da diese im Gegensatz zu kleinen Molekülen weniger zu Kristallisation neigen und daher bessere Filmbildungseigenschaften versprechen. Um die Löslichkeit von großen π -konjugierten Molekülen zu gewährleisten, sind (Alkyl-)Seitenketten entscheidend. Sie haben jedoch nicht nur Auswirkung auf Löslichkeitseigenschaften, sondern können maßgeblich die Anordnung der Polymere im Film beeinflussen. Dies wird am Beispiel von P3HT sehr deutlich. P3HT war über viele Jahre das Arbeitspferd der organischen Photovoltaik [35], nachdem Wirkungsgrade von über 3 % in P3HT:PC₆₁BM erzielt wurden [21]. P3HT setzt sich aus Thiophen-Monomeren zusammen, welche alle in 2,5-Position miteinander verknüpft sind (siehe Strukturformel in Abbildung 2.7). Die strenge Abfolge der Hexylketten-Positionen trägt entscheidend zu den photovoltaischen Eigenschaften von P3HT-Solarzellen bei. Hohe Wirkungsgrade wurden erzielt mit P3HT, bei dem die Seitenketten der Thiophenabfolgen zu einem hohen Anteil (>90 %) an der gleichen Stelle sind (regioregulär).

Ein Nachteil von P3HT ist die begrenzte Absorption im roten Spektralbereich ($E_{\text{opt}} \approx 1,9\text{eV}$). Mit Homopolymeren wie P3HT, die lediglich aus einer sich wiederholenden Monomerart bestehen, war es nicht möglich, E_{opt} in Richtung eines Optimums für Solarzellen weiter zu reduzieren. Dagegen konnte durch Polymere, welche aus unterschiedlichen Monomereinheiten aufgebaut waren, E_{opt} signifikant reduziert werden. Eines der ersten effizienten Polymere in organischen Solarzellen mit einer Absorption bis ca. 890 nm ($E_{\text{opt}} = 1,4\text{eV}$) war PCPDTBT [22, 36]. Dieses Polymer besteht aus den Einheiten Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT) und 2,1,3-Benzothiadiazol (BT), welche alternierend aneinandergereiht sind. Diese Art von

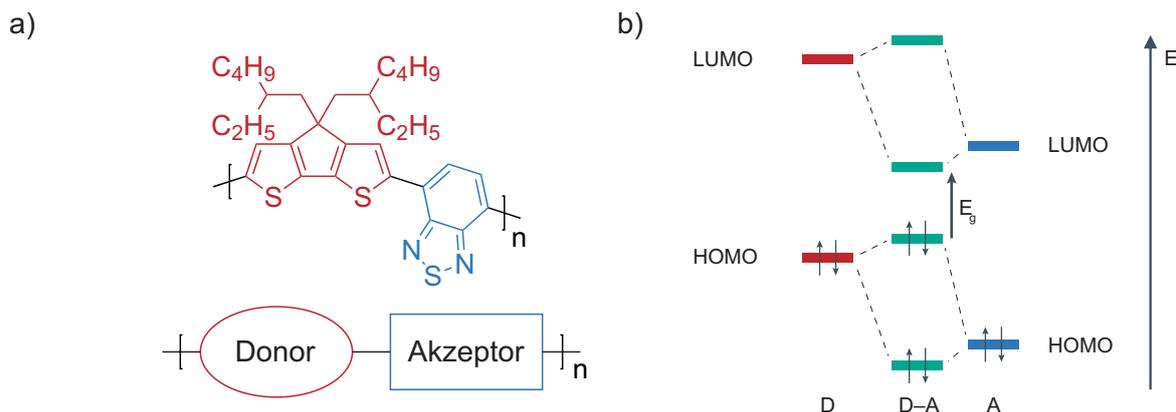


Abbildung 2.8: a) Beispielhaftes D-A-Copolymer PCPDTBT zur Reduktion von E_{opt} . Angelehnt an [37]. b) Veranschaulichung des Prinzips anhand des Energiediagramms. Modifizierte Abbildung aus [38]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2015.

Polymere bezeichnet man auch als Donor-Akzeptor-Copolymer (D-A-Copolymer), wobei die Begriffe von Donor und Akzeptor nicht mit der Donor- oder Akzeptorfunktion der beiden unterschiedlichen Halbleiter in organischen Solarzellen zu verwechseln sind. Die beiden Einheiten für sich betrachtet besitzen unterschiedliche HOMO- und LUMO-Energien, wodurch E_{opt} des Gesamtmoleküls durch eine intramolekulare Wechselwirkung beeinflusst wird. Abbildung 2.8 veranschaulicht diese Vorstellung, welche seitdem als gestalterisches Prinzip für die Entwicklung neuer Polymere herangezogen wird [37, 39–41].

Molekulargewichtsverteilung von Polymeren

Ein Polymer ist ein Makromolekül, das sich aus vielen Wiederholungseinheiten zusammensetzt, bei organischen Halbleitern aus typischerweise einigen zehn bis weit über hundert Einheiten. Das Polymer, sowie bereits die einzelne Wiederholungseinheit, kann dabei verschieden aufgebaut sein. Besteht die Wiederholungseinheit nur aus einem Monomer-Baustein, so ist das resultierende Polymer ein Homopolymer. Dagegen kann die Wiederholungseinheit selbst auch aus verschiedenen Monomeren aufgebaut sein, wodurch man von einem Heteropolymer spricht, wie beispielsweise bei einem D-A-Copolymer. Ist deren sequenzielle Abfolge innerhalb des Polymers stets abwechselnd, so handelt es sich um alternierende Copolymere. Ist die Abfolge der einzelnen Bausteine innerhalb des Polymers dagegen zufällig, so spricht man von einem statistischen Copolymer. Oftmals sind zwar die Abfolgen der Monomere innerhalb eines D-A-Copolymers alternierend, asymmetrische Monomere führen jedoch dazu, dass die exakte Abfolge womöglich nicht genau definiert ist, sondern eher einer gewissen Häufigkeitsverteilung unterliegt. Regularität spielt somit auch für D-A-Copolymere eine Rolle und kann mitunter die photovoltaischen Eigenschaften von Polymeren in organischen Solarzellen beeinflussen [42]. Im Gegensatz zu Polymeren sind Oligomere zu sehen, die sich durch eine geringe Anzahl von

Wiederholungseinheiten auszeichnen. Es sei angemerkt, dass im Kontext organischer Solarzellen der Begriff Oligomer häufig auch für niedermolekulare Systeme verwendet wird, welche aus (unterschiedlichen) Wiederholungseinheiten aufgebaut sind und dabei eine Struktur definierter Länge aufweisen. Ein Beispiel dafür sind Oligothiophene, welche auch als Donormaterialien in organischen Solarzellen eingesetzt werden [43, 44].

Polymere dagegen sind nicht nur deutlich längere Moleküle, sondern besitzen auch kein fest definiertes Molekulargewicht. Als Folge der Polymerisationsreaktion resultieren vielmehr einzelne Polymermoleküle verschiedener Länge, sodass die Gesamtmenge des Polymers einer Molekulargewichtsverteilung unterworfen ist. Diese Verteilung lässt sich anhand von Durchschnittswerten charakterisieren, die wichtigsten sind dabei das Zahlenmittel der Molmassenverteilung (engl. *number-average molecular weight*, \bar{M}_n) und das Massenmittel der Molmassenverteilung (engl. *weight-average molecular weight*, \bar{M}_w) [27]. Wie bei jedem Mittelwert \bar{x} einer Verteilung aus Werten x_i wird dazu die Summe aus allen Werten, multipliziert mit deren Eintrittswahrscheinlichkeit p_i , gebildet. Für \bar{M}_n bestimmt sich die Wahrscheinlichkeit der Molmasse x_i aus der Anzahl an Molekülen N_i mit der Masse M_i bezogen auf die Gesamtanzahl von Molekülen:

$$\bar{M}_n = \sum_i p_i M_i = \sum_i \left(\frac{N_i}{\sum_j N_j} \right) M_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_j N_j} \quad (2.1)$$

Bezieht man die Wahrscheinlichkeit der Molmasse x_i dagegen auf den Anteil der Masse von N_i Molekülen mit Masse M_i in Relation zur Gesamtmasse aller Moleküle, so ergibt sich \bar{M}_w :

$$\bar{M}_w = \sum_i p_i M_i = \sum_i \left(\frac{N_i M_i}{\sum_j N_j M_j} \right) M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_j N_j M_j} \quad (2.2)$$

Eine typische Molmassenverteilung eines Polymers ist in Abbildung 2.9 dargestellt, wobei \bar{M}_n und \bar{M}_w ebenfalls eingezeichnet sind. Das Verhältnis aus \bar{M}_n und \bar{M}_w ist ein Maß für die Breite der Verteilung und wird als Dispersität (\mathcal{D}) bezeichnet. Weiterhin können die Zahlenmittel der Molmassenverteilung durch das rechnerisch bestimmte Gewicht einer einzelnen Wiederholungseinheit geteilt werden, um dadurch eine Aussage über die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten eines Polymers zu erhalten. Dieser Wert wird auch als Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) bezeichnet.

Praktisch lässt sich die Molekulargewichtsverteilung eines Polymers mittels Flüssigphasenchromatographie, beispielsweise Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), bestimmen. Aufgrund eines unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmessers werden dabei Moleküle unterschiedlicher Größen getrennt, indem deren Diffusion in einem porösen Medium Einfluss auf die Retentionszeit hat. Eine Kalibration durch Polymere mit definiertem Molekulargewicht ermöglicht

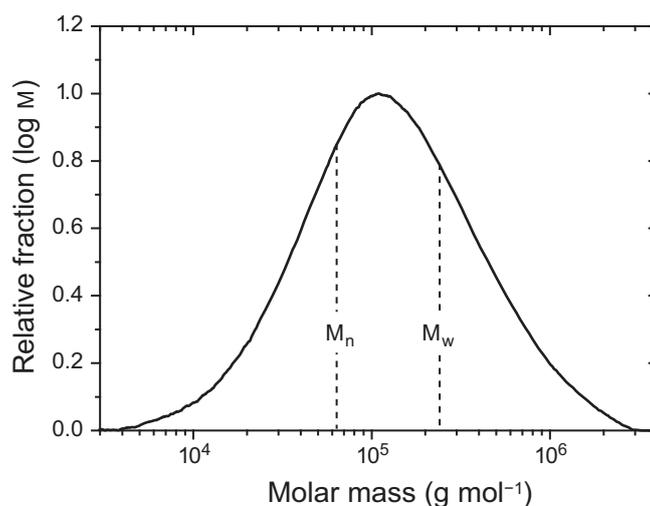


Abbildung 2.9: Verteilung der Molmassen eines typischen Polymers. Abbildung aus [27]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2015.

es, der Retentionszeitverteilung eines unbekanntes Polymers die durchschnittlichen Molmassen \overline{M}_n und \overline{M}_w zuzuweisen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Molekulargewichtsbestimmung von Faktoren wie beispielsweise Lösungsmittel und Temperatur stark beeinflusst werden kann. Angaben der Molekulargewichte aus verschiedenen, unabhängigen Messungen können großen Abweichungen unterliegen. Allgemein kann gesagt werden, dass sich Polymere, deren Molekulargewichte in verschiedenen Arbeitsgruppen bestimmt wurden, nur bedingt über die ermittelten Zahlenwerte vergleichen lassen. Molekulargewichte sollten demnach nur direkt miteinander verglichen werden, wenn sie am selben Gerät mit den gleichen Bedingungen gemessen wurden. Vergleiche mit der Literatur sind nur dann hilfreich, wenn jeweils verschiedene Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht untersucht wurden, wodurch ähnliche relative Beobachtungen untereinander in Bezug gesetzt werden können.

Ohne an dieser Stelle auf die in vielen Schritten und chemischen Reaktionen ablaufende komplexe Synthese eines Polymers eingehen zu wollen, gilt es abschließend zu erwähnen, dass zumeist nicht das gesamte Feststoffprodukt einer Polymerisation als Polymer weiter genutzt wird. Nach der abgeschlossenen Polymerisation verbliebene Monomere, kurzkettige Oligomere sowie Reste des metallischen Katalysators sollen die Eigenschaften des Polymers im Bauteil nicht beeinflussen. Darum findet typischerweise als einer der letzten Schritte der Synthese eine Aufreinigung statt, indem unterschiedliche Polymer-Fractionen des gesamten Polymerisationsprodukts mittels Soxhlet-Aufsatz anhand ihrer verschiedenen Löslichkeiten extrahiert werden. Nacheinander werden verschiedene Lösungsmittel zur Extraktion verwendet, beispielsweise Methanol, Hexan, Dichlormethan (DCM), Chloroform (TCM), Chlorbenzol (CB) und *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB), wie für die Polymere aus Kapitel 4 durchgeführt (siehe im Detail in [45]). Methanol- und Hexan-Fractionen beinhalten hauptsächlich Katalysatorreste und nie-

dermolekulare Oligomere und werden in dieser Arbeit nicht weiter charakterisiert. Die meisten Polymer-Fractionen, deren Eigenschaften in Solarzellen in dieser Arbeit untersucht werden, sind TCM- oder CB-Fractionen.

2.2 Funktionsweise organischer Solarzellen

Eine organische Solarzelle wandelt die Energie von Photonen in elektrisch verfügbare Energie. Von der Absorption des Lichts bis zum möglichen Betrieb einer elektrischen Last sind dabei diverse Abläufe zu betrachten, um zu verstehen, wie sich der Wirkungsgrad einer Solarzelle in Abhängigkeit von den Eigenschaften der verwendeten Materialien zusammensetzt.

2.2.1 Prozesse innerhalb der photoaktiven Schicht

Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 angedeutet, so beruht die Funktion einer effizienten organischen Solarzelle auf der Verwendung von zwei verschiedenen organischen Halbleitern. Organische Halbleiter sind typischerweise unipolar, d.h. sie sind entweder gute Elektronenleiter oder gute Lochleiter. Noch wichtiger ist, dass die Absorption eines Photons in einem organischen Halbleiter nicht zu einem freien Elektronen-Loch-Paar führt, sondern ein stark-gebundenes Exziton entsteht, welches zunächst getrennt werden muss. Ein Heteroübergang, wie er von Tang in Form eines Zweischichtaufbaus verwendet wurde [33], kann dafür genutzt werden. Abbildung 2.10a zeigt dazu schematisch den Aufbau einer solchen Solarzelle, mit einer photoaktiven Schicht bestehend aus einem Akzeptormaterial auf einem Donormaterial. Diese photoaktive Schicht ist im einfachsten Fall zwischen zwei Elektroden eingebettet, welche unterschiedliche Austrittsarbeiten Φ besitzen. Eine der Elektroden muss weiterhin transparent sein, sodass Licht in die photoaktive Schicht gelangen kann. Trifft nun ein Photon auf die photoaktive Schicht, so wird es absorbiert und erzeugt einen angeregten Zustand, ein Exziton. Dieses ladungsneutrale Quasiteilchen besitzt eine Diffusionslänge in der Größenordnung von 10 nm [47, 48]. Trifft es, bevor es rekombiniert, auf eine Grenzfläche zum zweiten Halbleiter, so kann es getrennt (dissoziiert) werden und es bildet sich ein Zustand eines intermolekularen Ladungstransfers (engl. charge transfer, CT). Dies geschieht, da es energetisch günstig ist, dass an dieser molekularen Anordnung von Donor und Akzeptor der angeregte Zustand eines Moleküls zu einer Ionisation beider Moleküle führt. Dabei gibt ein Molekül ein Elektron ab (Donor) und wird positiv geladen, das andere nimmt das Elektron auf (Akzeptor) und wird negativ geladen. Typischerweise wird die Erzielung dieses Zustands ausgehend von einem angeregten Zustand des Donors beschrieben (infolge dessen Absorption), äquivalent kann dieser Zustand jedoch auch infolge der Absorption des Akzeptormaterials eingenommen werden. Im Bild der Molekülorbitale ist die Energiedifferenz ΔE_{LUMO} zwischen $E_{\text{LUMO,D}}$ und $E_{\text{LUMO,A}}$ (bzw. EA) für Donorexzitonen bzw. ΔE_{HOMO} zwischen $E_{\text{HOMO,D}}$ und $E_{\text{HOMO,A}}$ (bzw. IP) für Akzeptorexzitonen somit sinnbildlich für die Antriebskraft, durch welche die Exzitonenbindungsenergie überwunden wird und wodurch die

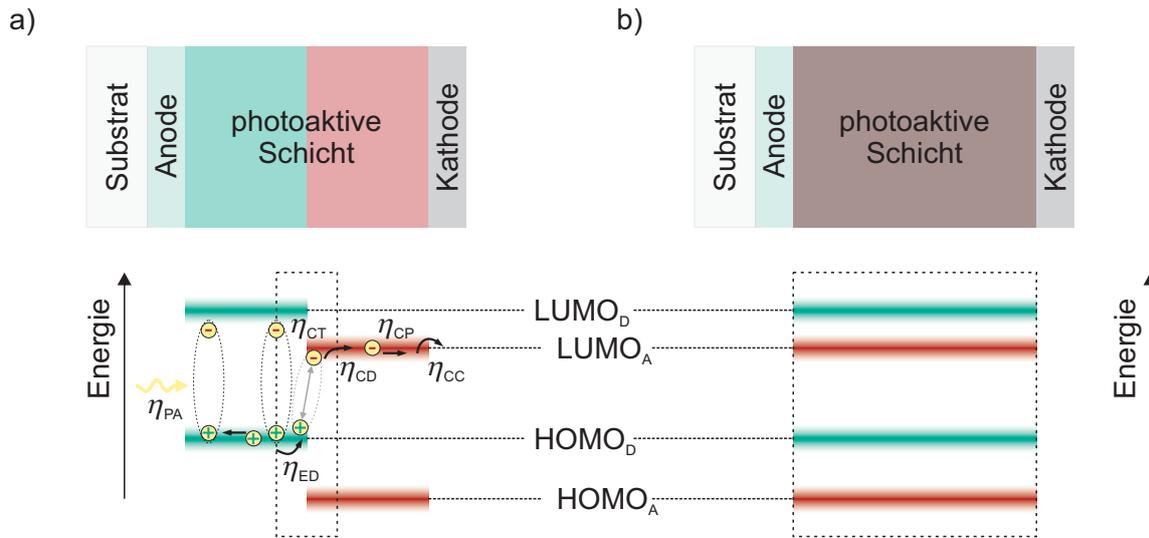


Abbildung 2.10: Vereinfachte Darstellung einer organischen Solarzelle mit a) Zweischicht-Aufbau oder b) BHJ, in welcher die beiden organischen Halbleiter eine Mischschicht bilden. Im Molekülorbitalbild in a) sind die Prozesse mit deren jeweiligen Effizienzen η_i dargestellt, welche die Absorption von Photonen (η_{PA}), Exzitonendiffusion (η_{ED}), den Ladungstransfer (η_{CT}), die Trennung des Ladungstransfers (η_{CD}), den Ladungstransports (η_{CP}) und die Kollektion der freien Ladungsträger (η_{CC}) an der Elektrode umspannen. Diese finden gleichermaßen in der BHJ statt. Während die effiziente Exzitonendiffusion in einem Zweischicht-Aufbau auf einen schmalen Bereich um die Grenzfläche beschränkt ist (≈ 20 nm), so ist dies in der BHJ in der gesamten Mischschicht möglich. HOMO und LUMO beziehen sich in dieser Abbildung auf die energetisch verteilte Zustandsansammlung aller Moleküle (Andeutung der Zustandsdichte ähnlich zu [46]). Aufteilung der Prozesse und der zugehörigen Effizienzen nach [31].

Bildung des CT-Zustands wahrscheinlich wird. Elektron und Loch der geladenen Moleküle sind im CT-Zustand weiterhin durch Coulombkräfte gebunden. Erst infolge einer räumlichen Trennung durch ladungsseparierte (engl. *charge separated*, CS) Zustände wird diese Coulombwechselwirkung überwunden und ein freies Elektron im Akzeptor bzw. ein freies Loch im Donor können zur jeweiligen Elektrode gelangen und dort extrahiert werden.

Die einzelnen Effizienzen der stattfindenden Prozesse multiplizieren sich zur externen Quanteneffizienz (EQE), welche die Anzahl von extern abgreifbaren Ladungsträgerpaaren in Relation zur Anzahl eingestrahelter Photonen bringt. Abbildung 2.10a führt diese jeweiligen Umwandlungseffizienzen η_i auf, welche im Folgenden näher erläutert werden [31, 49].

Photonenabsorption, $\eta_{PA}(\lambda)$. Ob ein Photon innerhalb der photoaktiven Schicht absorbiert wird, hängt von den Absorptionskoeffizienzen der organischen Halbleitermaterialien ab. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erläutert, ist die spektrale Absorption organischer Halbleiter durch vergleichsweise schmale Banden ausgezeichnet. Des Weiteren hängt das Absorptionsprofil, d.h. an welchem Ort innerhalb der photoaktiven Schicht welcher Anteil der eingestrahelten Photonen absorbiert wird, von der Verteilung des elektromagnetischen Feldes ab. Dieses steht im Zusammenhang mit den optischen Konstanten aller Schichten

innerhalb des Bauteils und mit deren Schichtdicken. Mit typischen Schichtdicken in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts kommt es zu Interferenz, besonders ausgeprägt durch Reflexion an der zumeist verwendeten metallischen Rückelektrode. Mögliche optische Verluste, welche $\eta_{PA}(\lambda)$ reduzieren können, entstehen durch Reflexion, auch aufgrund einer unvollständigen Absorption der organischen Halbleiter infolge der geringen Schichtdicken, sowie durch parasitäre Absorption in den Schichten, in denen keine photovoltaische Umwandlung stattfindet (Substrat, Elektroden, Anpassungsschichten).

Exzitonendiffusion, η_{ED} . Exzitonen müssen getrennt werden, was durch Erreichen eines Heteroübergangs ermöglicht wird. Aufgrund der geringen Diffusionslänge im Vergleich zu den Schichtdicken, welche für ausreichende Absorption nötig sind, sind Solarzellen im Zweischicht-Aufbau entweder in der Effizienz η_{ED} (zu dicke Schichten) oder $\eta_{PA}(\lambda)$ (zu dünne Schichten) stark limitiert. Nur ein dünner Bereich, der die Grenzschicht umgibt, erfährt eine hohe Effizienz η_{ED} , was in Abbildung 2.10a veranschaulicht ist. Diese Limitation kann dadurch umgangen werden, dass die beiden Materialien der photoaktiven Schicht in eine Hetero-Mischschicht (engl. *bulk-heterojunction*, BHJ) gebracht werden, was Mitte der 90er Jahre der organischen Photovoltaik zu einem Entwicklungssprung verhalf [18, 50, 51]. Für eine starke Durchmischung der Materialien in einem sich gegenseitig durchdringenden Netzwerk (engl. *interpenetrating network*), in welcher reine Materialphasen auf die Größenordnung der Exzitonendiffusionslänge beschränkt sind, ist ein Erreichen eines Heteroübergangs innerhalb der gesamten Schichtdicke möglich ($\eta_{ED} \approx 1$). Dies ist in Abbildung 2.10b veranschaulicht, wonach an jeder Stelle innerhalb der Mischschicht ein Heteroübergang erreicht werden kann.

Ladungstransfer, η_{CT} . Besteht eine ausreichende energetische Antriebskraft, so kann der photoinduzierte Ladungstransfer innerhalb von ca. 50 fs bis einige 100 fs ultraschnell und sehr effizient ablaufen [16, 52–54].

Ladungstransferzustands-Trennung, η_{CD} . Dieser Prozess ist essentiell für die effiziente Generierung freier Ladungsträger. Dennoch ist er noch nicht vollständig verstanden und unterliegt in Teilen einer kontroversen Diskussion. Dabei geht es um die Frage, ob zusätzliche Energie des angeregten Zustands zu einer effizienteren Generierung von freien Ladungsträgern führt, d.h. dass sich diese zusätzliche Energie auf sogenannte „heiße“ Ladungsträger (engl. *hot carriers*) überträgt und somit eine kurzzeitige Besetzung von energetisch höheren (heißen) Zuständen stattfindet, wodurch die Trennung des CT-Zustands wahrscheinlicher oder sogar eine Umgehung dessen ermöglicht wird. Für eine ausführliche Diskussion verschiedener Publikationen, welche die eine oder andere These unterstützen, sei an dieser Stelle auf zusammenfassende Artikel in der Literatur verwiesen [31, 55, 56]. Sehr überzeugend sind hinsichtlich dieser Frage die Arbeiten von Koen

Vandewal, durch welche die Relevanz von heißen Ladungsträgern für eine effiziente Generation freier Ladungsträger in Frage gestellt wird.

Für die Diskussion von CT-Zuständen ist es an dieser Stelle hilfreich, in das Bild der Zustandsenergien zu wechseln. Im Kontext eines Heteroübergangs ist dies in Abbildung 2.11 dargestellt. S_1 ist dabei der energetisch niedrigste angeregte Zustand, bei typischen Polymer:Fulleren-Solarzellen meist durch Anregung des Donorpolymers erreicht. Der energetisch niedrigste CT-Zustand liegt bei geringerer Energie und kann, wenn auch nur schwach absorbierend, direkt angeregt werden. Mit sensitiven Messmethoden zeigten Vandewal et al., dass freie Ladungsträger und damit eine spektral konstante Quanteneffizienz gleichermaßen effizient aus der Absorption der Halbleitermaterialien (S_1 und höhere Energien) wie auch direkt aus der Anregung des energetisch niedrigsten CT-Zustands generiert werden [57, 58]. Demnach ist eine Ladungstrennung mittels energetisch angeregter CT* Zustände, wie veranschaulicht in Abbildung 2.11, zumindest nicht notwendig. Eine kürzlich erschienene Publikation zeigte ferner, dass die feld- und temperaturabhängige Generation freier Ladungsträger nicht von der Anregungsenergie abhängt, was gleichermaßen unterstützt, dass sämtliche freie Ladungsträger aus dem selben Zwischenzustand, dem thermisch relaxierten CT-Zustand, entstehen [59]. Interessanterweise lag die Aktivierungsenergie, welche mit der Trennung des CT-Zustands hin zu freien Ladungsträgern verbunden ist, in der Größenordnung der thermischen Energie bei Raumtemperatur (um 20 meV) und hing bei verschiedenen Polymer:Fulleren-Systemen von der molekularen Ordnung ab. Unordnung erhöht die Aktivierungsenergie und ist von ähnlichem Einfluss, wie die Antriebskraft der Energiedifferenz zwischen S_1 und CT-Zustand. Eine der nicht vollständig geklärten Fragen ist in der Tat, wie es möglich ist, dass die Ladungsträgergeneration so effizient ablaufen kann, wenn die Bindungsenergie des Elektronen-Loch-Paares wie häufig mit einigen 100 meV angenommen wird, jedoch energetische Antriebskräfte deutlich geringer sind. Eine Delokalisation durch geordnete Materialphasen, elektrostatische Abschirmung sowie mögliche Grenzflächendipole können dazu beitragen, dass Elektronen-Loch-Paare des CT-Zustands deutlich schwächer gebunden sind, als man es anhand einer abgeschätzten Bindungsenergie in einem homogenen Medium mit geringer Dielektrizitätszahl erwarten würde [55].

Abbildung 2.11 veranschaulicht zudem, welche Verlustkanäle der Generation von freien Ladungsträgern entgegenstehen. Das Elektronen-Loch-Paar des CT-Zustands kann durch Rekombination in den Grundzustand übergehen. Ähnlich zur direkten optischen Anregung des CT-Zustands kann diese Rekombination auch strahlend erfolgen, was beispielsweise in Elektrolumineszenzmessungen beobachtet werden kann. Entstand das Elektronen-Loch-Paar des CT-Zustands aus dem gleichen Exziton, so wird diese Art der Rekombination auch paarweise Rekombination (engl. *gminate recombination*) genannt. Möglich ist auch, dass aus dem CT-Zustand heraus ein energetisch niedrigerer Triplett-

Zustand T_1 eingenommen wird [60]. Dies kann durch Interkombination (engl. *intersystem crossing*) geschehen und damit auch eine Form der paarweisen Rekombination aus dem Singulett-CT-Zustand heraus bedeuten [61]. Alternativ wird der CT-Zustand an der Grenzfläche auch durch die Rekombination von freien Ladungsträgern, welche nicht aus dem gleichen Exziton entstanden sind, besetzt, was man als nicht-paarweise Rekombination (engl. *non-geminate recombination*) bezeichnet. Auch darauf folgend kann ein energetisch günstiger T_1 besetzt werden [62], was aus einem Triplett-CT-Zustand CT_3 ohne Interkombination möglich ist [63]. Jedoch muss ein energetisch günstiger T_1 -Zustand nicht notwendigerweise die Effizienz η_{CD} und damit die Generation von freien Ladungsträgern reduzieren. Wenn aufgrund einer hohen molekularen Ordnung in der Nähe der Grenzfläche eine hohe Delokalisation dazu führt, dass der CT-Zustand effizient und schneller als die Lebenszeit des CT_3 -Zustands wieder in freie Ladungsträger aufgetrennt wird, so ist der Triplett-Verlustkanal effektiv ausgeschaltet [63]. Weiterhin kann die Effizienz η_{CD} durch eine Repopulation des Singulett-Zustands durch den CT-Zustand reduziert werden. Dies ist möglich, wenn die Energiedifferenz zwischen S_1 und CT-Zustand zu gering ausfällt und kann sich durch eine deutliche Singulett-Emission in Elektrolumineszenzmessungen äußern [64, 65].

Ladungstransport, η_{CP} . Separierte, freie Ladungsträger müssen zur jeweiligen Elektrode transportiert werden. Vor allem in der Mischschicht der BHJ kann das Aufeinandertreffen von unterschiedlichen Ladungsträgern (Elektronen und Löchern) zu nicht-paarweiser Rekombination führen. Um Rekombinationsverluste gering zu halten, scheint es logisch, dass die Ladungsträgerdichte im Bauteil gering gehalten wird und dass Ladungsträger möglichst kurzzeitig in der photoaktiven Schicht verbleiben. Folglich haben das elektrische Feld, welches auf die Ladungsträger wirkt, die Mobilität der Ladungsträger und die Ladungsträgerdichte infolge der Bestrahlungsintensität einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz des Ladungstransports. Außerdem ist die Morphologie entscheidend, da der Transport der verschiedenen Ladungsträger beispielsweise in jeweils verschiedenen, reinen Materialphasen ablaufen kann, wodurch deren Begegnungswahrscheinlichkeit deutlich reduziert wäre. Treffen dennoch Elektronen und Löcher aufeinander, so gilt zu beachten, dass diese nicht-paarweise Rekombination über den CT-Zustand abläuft. Dadurch haben auch sämtliche Vorgänge, die η_{CT} beeinflussen, in gewisser Weise eine Auswirkung auf die Effizienz η_{CP} . Vereinfacht gesprochen, in Materialsystemen, in denen die Generation von freien Ladungsträgern aus dem CT-Zustand sehr effizient abläuft, ist die Rekombination von freien Ladungsträgern stark unterdrückt.

Ladungskollektion, η_{CC} . Ladungsträger, welche die Elektrode erreichen, müssen dort effizient extrahiert werden können. Sind die Kontakte nicht ausreichend selektiv, so könnten in einer BHJ freie Ladungsträger, welche nah an der falschen Elektrode gebildet werden,

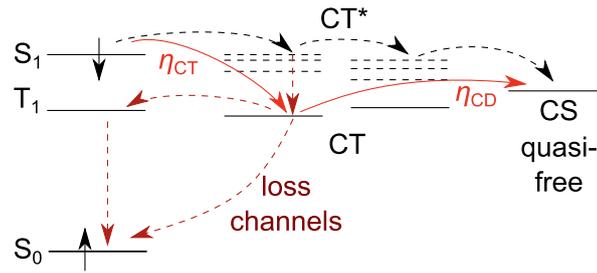


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Zustandsenergien, welche an der Generation von separierten, freien Ladungsträgern aus der Anregung durch Licht (S_1) beteiligt sind. Durchgezogene Pfeile repräsentieren die Trennung des angeregten Zustands über den CT-Zustand hin zu freien Ladungsträgern, gestrichelte Pfeile einen alternativen Weg über angeregte CT^* -Zustände. Gepunktete Pfeile deuten die konkurrierenden Verlustkanäle an, Relaxation des CT-Zustands in den Grundzustand oder Transfer zum Triplett-Zustand T_1 , wenn dieser energetisch günstiger liegt als der CT-Zustand. Abbildung aus [31]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2014.

an dieser rekombinieren und einen Verlust verursachen. Weiterhin ist es wichtig, dass die Extraktion von freien Ladungsträgern an den jeweiligen Elektroden schnell verläuft, damit keine Ladungsträgeranhäufung (engl. *space charge build-up*) entsteht, welche in der Folge η_{CP} beeinflussen würde.

Die EQE ergibt sich aus der Multiplikation aller Effizienzen η_i [31].

$$EQE(\lambda, U, T) = \eta_{PA}(\lambda) \cdot \eta_{ED}(T) \cdot \eta_{CT}(T) \cdot \eta_{CD}(F, T) \cdot \eta_{CP}(F, T) \cdot \eta_{CC}(F, T) \quad (2.3)$$

Darin sind jeweils die Abhängigkeiten der Effizienzen η_i von der Temperatur T , dem elektrischen Feld F und der Wellenlänge des Lichts λ angedeutet, was folglich die EQE abhängig macht von λ , T und der an der Solarzelle angelegten Spannung U , welche sich auf das interne elektrische Feld F auswirkt. Bezieht man diese Quanteneffizienz nur auf die Absorption von Photonen innerhalb der photoaktiven Schicht, so ergibt sich die interne Quanteneffizienz (IQE).

$$\begin{aligned} IQE(\lambda, U, T) &= \eta_{PA}^{-1} \cdot EQE(\lambda, U, T) \\ &= \eta_{ED}(T) \cdot \eta_{CT}(T) \cdot \eta_{CD}(F, T) \cdot \eta_{CP}(F, T) \cdot \eta_{CC}(F, T) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Wenn die Wellenlängenabhängigkeit in der IQE erhalten bleibt, wäre dies ein Indiz dafür, dass doch manche der Effizienzen, beispielsweise η_{CD} , von der Photonenenergie abhängen. Mit anderen Worten, eine signifikante Relevanz von heißen Ladungsträgern müsste sich demnach in einer spektral nicht konstanten IQE äußern. Andererseits ist es auch möglich, dass die unterschiedliche Anregung von Donor oder Akzeptor zu ungleichen Effizienzen η_i führt [66, 67]. Aus der IQE können demnach wichtige Schlüsse gezogen werden. Dabei gilt jedoch zu beachten, dass sich die IQE nicht trivial und direkt messen lässt, sondern aus der EQE bestimmt werden muss. Dafür sind optische Simulationen zur Bestimmung der parasitären Absorption

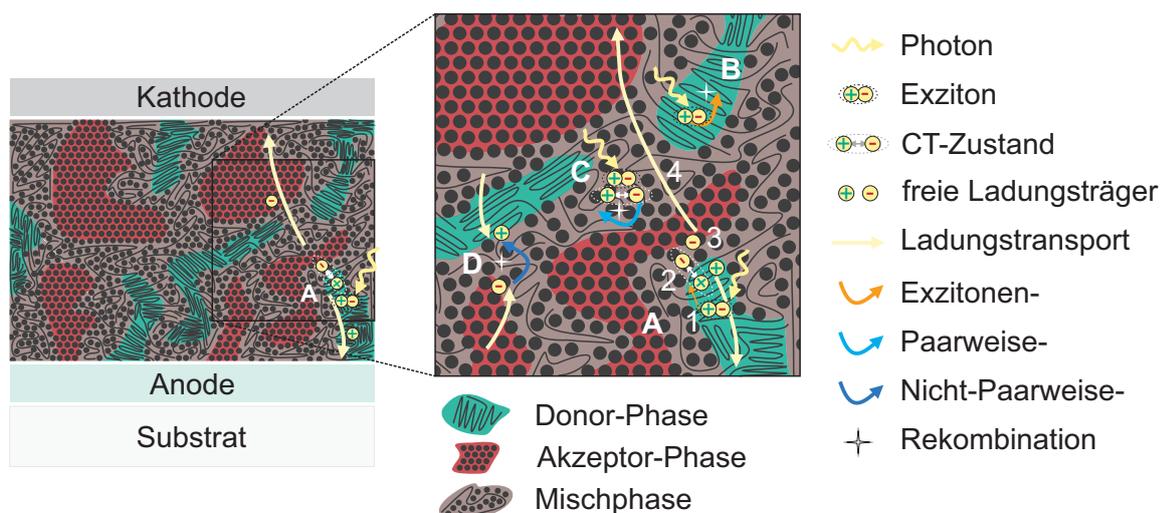


Abbildung 2.12: Veranschaulichung der BHJ einer organischen Solarzelle. Drei Bereiche sollen darin angedeutet werden: reine Phasen des Donors, reine Phasen des Akzeptors sowie Mischphasen aus Donor und Akzeptor. (A) Prozesse, die zur Extraktion freier Ladungsträger führen: (1) Die Absorption eines Photons erzeugt ein Exziton im Donor, welches (2) an die Grenzfläche zum Akzeptor diffundiert und (3) der dortige CT-Zustand getrennt wird, (4) danach können die freien Ladungsträger zur jeweiligen Elektrode transportiert werden. (B-D) Konkurrierende Verlustmechanismen: (B) Ein Exziton kann in einer reinen Phase innerhalb seiner Diffusionslänge keine Grenzschicht erreichen und rekombiniert. (C) Ein Elektronen-Loch-Paar des CT-Zustands rekombiniert paarweise. (D) Freie Ladungsträger begegnen sich auf ihrem Weg zur jeweiligen Elektrode und rekombinieren nicht-paarweise.

nötig, welche ergänzt mit der gemessenen Reflexion die Bestimmung der Absorption in der photoaktiven Schicht (und dadurch η_{PA}) möglich machen. [68, 69].

Infolge der verschiedenen Prozesse innerhalb der photoaktiven Schicht ist es in gewisser Weise erstaunlich, dass in effizienten Materialsystemen eine IQE $> 90\%$ herrscht [23, 70–72]. Selbst in Materialsystemen, in denen eine geringe Antriebskraft in Form einer Energiedifferenz zwischen S_1 und CT-Zustand von lediglich 0,1 eV herrscht, wurde eine spannungsunabhängige, hohe IQE $> 80\%$ beobachtet [65]. Inwiefern andere Materialsysteme durch eine der Effizienzen η_i limitiert sind, kann sich sehr stark von den jeweils betrachteten Materialien, deren relativen Energielagen sowie der jeweiligen Morphologie unterscheiden. Auch ist durch diese große Vielfalt an Materialsystemen zu erklären, weshalb es kein einheitliches Bild der verschiedenen relevanten Prozesse der Ladungsträgergeneration gibt, wodurch diskrepante Resultate auch weiterhin zu kontroversen Diskussionen in der Forschungsgemeinschaft führen.

Nicht nur die organischen Halbleiter selbst, sondern diverse Parameter wie beispielsweise die Wahl des Lösungsmittels oder thermische Nachbehandlungen wirken sich auf die Morphologie der photoaktiven Schicht aus und beeinflussen infolgedessen sämtliche Vorgänge und Verlustmechanismen. Abbildung 2.12 veranschaulicht die Durchmischung von Donor und Akzeptor (am Beispiel Polymer:Fulleren) in der BHJ. Eine anfängliche Vorstellung der BHJ aus zwei Phasen (Donor oder Akzeptor) gilt heute als überholt. Die Morphologie der Schicht spielt sich

vielmehr auf verschiedenen Längenskalen ab und erweist sich als entsprechend komplex. Für eine Veranschaulichung der BHJ, welche die zu beobachtenden Vorgänge zumindest einigermaßen abbilden kann, sind mindestens drei Phasen nötig, eine des Donors, eine des Akzeptors sowie eine Mischphase. Idealerweise liegen reine Materialphasen in den richtigen Größenordnungen vor, sodass darin ein effizienter Ladungstransport stattfinden kann, diese Phasen aber nicht derart groß sind, dass darin Exzitonenrekombination möglich wird. Zum anderen hat sich in den letzten Jahren die Relevanz der Mischphase gezeigt [73–75], in welcher die Dissoziation von Exzitonen überall möglich ist, jedoch auch Transportpfade, sogenannte Perkolationswege, für beide Ladungsträgerarten vorliegen müssen [71]. Idealerweise ist diese Mischphase nicht weit entfernt von reinen Phasen, wodurch eine Delokalisation des CT-Zustands dazu führt, dass dessen Trennung sehr effizient wird. Dieses Bild räumt der effizienten Generierung von Ladungsträgern (η_{CD}) und deren Transport (η_{CP} , vor allem in dickeren Schichten) einen höheren Stellenwert ein. Diese Vorgänge werden aktuell eher als die Herausforderungen der meisten Materialsysteme angeführt, als der Verlust durch Exzitonenrekombination (η_{ED}). Dies ist durch das Bild mit Mischphasen besser darstellbar. Die Relevanz von Mischphasen ist weiterhin im Hinblick auf eine effiziente Trennung des Elektronen-Loch-Paares im CT-Zustand hervorzuheben. Unterscheiden sich die Energielagen eines Materials, d.h. EA des Akzeptors oder IP des Donors, in der Mischphase und der jeweiligen reinen Phase, so hilft diese Energiekaskade bei der räumlichen Separation von Elektronen und Löchern [76–79], was die effiziente Generation von freien Ladungsträgern trotz einer geringen energetischen Antriebskraft erklären kann.

2.2.2 Elektrische Beschreibung organischer Solarzellen

Bauteilfunktionsweise

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Prozesse der Ladungsträgererzeugung innerhalb der photoaktiven Schicht sind in der organischen Solarzelle als Bauteil stets im Kontext ihres elektrischen Betriebspunkts zu sehen. Abbildung 2.13 stellt dazu die photoaktive Schicht als Teil einer organischen Solarzelle zwischen Anode und Kathode und je nach angelegter, äußerer Spannung dar. In dieser sehr vereinfachten Darstellung ist die Anordnung aus zwei Elektroden und der photoaktiven Schicht im Modell eines Metall-Isolator-Metall-Übergangs aufgeführt. Dazu werden zwei Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeit gewählt, sodass ein guter Kontakt des elektronentransportierenden Akzeptors (LUMO_A-Zustandssammlung) zum Metall mit geringer Austrittsarbeit der Kathode (Φ_{Kathode}) und ein guter Kontakt des löchertransportierenden Donors (HOMO_D-Zustandssammlung) zum Metall mit hoher Austrittsarbeit der Anode (Φ_{Anode}) entsteht. Im Kontakt gleichen sich die Fermi-niveaus (Austrittsarbeiten der Metalle) an, sodass es zu einer Verkippung der Vakuumenergie E_{Vak} und der HOMO/LUMO-Zustandssammlungen kommt. Die photoaktive Schicht fungiert in diesem Bild als Isolator, was aufgrund der zu vernachlässigbaren intrinsischen Ladungsträgerdichten von undotierten orga-

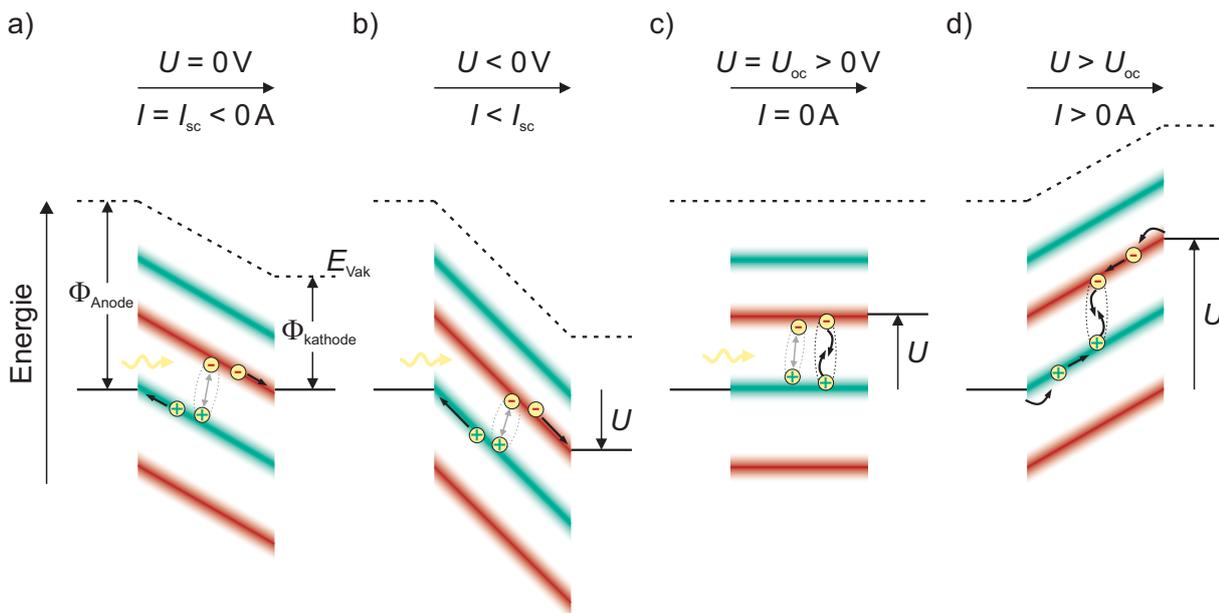


Abbildung 2.13: Funktion einer organischen Solarzelle im Modell eines Metall-Isolator-Metall-Übergangs. Im Kontakt kommt es aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Anode und Kathode zu einem internen elektrischen Feld. Von der photoaktiven Schicht (grün: Donor, rot: Akzeptor) sind die jeweiligen Zustandssammlungen HOMO_D und LUMO_A relevant, welche die unter Licht generierten freien Ladungsträger transportieren. a) Im Kurzschluss führt das interne elektrische Feld zu einem Drift von generierten freien Ladungsträgern, extern ist ein Strom I_{sc} zu messen. b) Bei negativer Spannung (Sperrrichtung) wird das interne Feld vergrößert, Ladungsträger driften schneller zu den jeweiligen Elektroden. c) Mit positiver Spannung verringert sich das interne Feld, im Grenzfall U_{oc} rekombinieren alle generierten Ladungsträger, extern fließt kein Strom. d) Bei einer höheren positiven Spannung dominiert die Injektion von Ladungsträgern über die Kontakte, Ladungsträger rekombinieren in der photoaktiven Schicht. Dies führt auch im Dunkeln zum Leiten des Bauteils. Angelehnt an [80, 81].

nischen Halbleitern durchaus gerechtfertigt ist [81]. Durch die Verwendung von Metallen mit verschiedener Austrittsarbeit kommt es folglich in der photoaktiven Schicht zu einem internen elektrischen Feld (engl. *built-in field*). Zusammen mit der von außen angelegten Spannung bestimmt das resultierende elektrische Feld über die Bewegung der in der photoaktiven Schicht generierten freien Ladungsträger. Im Kurzschluss, wenn $U = 0\text{V}$, führt dieses elektrische Feld dazu, dass freie Ladungsträger (nach der vollständigen Dissoziation von Exzitonen und des CT-Zustands, vergleiche Abschnitt 2.2.1) zur jeweiligen Elektrode driften und dort extrahiert werden. Folglich fließt ein Strom, der Kurzschlussstrom (I_{sc} , engl. *short-circuit current*). Eine zusätzlich angelegte Spannung $U < 0\text{V}$ verstärkt das elektrische Feld, Ladungsträger driften schneller und können womöglich verlustfreier, d.h. mit geringerer konkurrierender Rekombination, extrahiert werden. Mit zunehmender Spannung $U > 0\text{V}$ dagegen nimmt das interne Feld zunächst ab, generierte freie Ladungsträger driften langsamer, Ladungsträgerdichten steigen im Bauteil an und der Anteil an Rekombination nimmt zu. Im Grenzfall rekombinieren alle generierten freien Ladungsträger, es fließt nach außen hin kein Strom, der Fall der offe-

nen Klemmenspannung (U_{oc} , engl. *open-circuit voltage*) ist eingetreten. Ab einer Spannung von $U > U_{oc}$ dominiert die Injektion von Ladungsträgern von den jeweiligen Kontakten in die aktive Schicht. Das interne Feld lässt sowohl generierte als auch injizierte Ladungsträger aufeinander zubewegen, welche folglich rekombinieren. Diese Injektion von Ladungsträgern in die photoaktive Schicht ist ebenso für den Stromfluss durch die organischen Halbleiter verantwortlich, wenn keine Ladungsträger durch Licht erzeugt werden, d.h. wenn die Solarzelle als Diode im Dunkeln betrieben wird.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass der Verlauf der Energieniveaus im Bauteil deutlich komplexer ist. Grenzflächen zwischen Metallen und organischen Halbleitern können zu einem Ladungstransfer oder Dipolen führen, wodurch eine Anpassung der Fermienergieebenen stattfindet [82–87]. In diesem Kontext ist vor allem der Ladungstransfer an der Grenzfläche im Modell des ICT (engl. *integer charge-transfer*) zu nennen. Für eine ausführliche Diskussion der Grenzflächeneffekte sei an die zuvor referierte Literatur verwiesen. Darüber hinaus werden in einer effizienten organischen Solarzelle keine zwei Metalle verwendet. Stattdessen erzielen Metalloxide, dotierte organische Schichten oder Dipolschichten bessere Kontakteigenschaften zu den organischen Halbleitern und eine ausgeprägtere Ladungsträger-Selektivität wird möglich.

Kennlinie und Ersatzschaltbild

Das elektrische Bauteil einer Solarzelle lässt sich am besten durch seine Stromdichte-Spannungskennlinie ($J-U$ Kennlinie) beschreiben. Um dabei unabhängig von der Fläche der Solarzelle unterschiedliche Bauteile miteinander vergleichen zu können, werden gemessene Ströme I auf die aktive Fläche A_{aktiv} bezogen, wodurch sich die Stromdichte J zu $J = I \cdot A_{aktiv}^{-1}$ ergibt. Abbildung 2.14 zeigt typische $J-U$ Kennlinien organischer Solarzellen. Die Definition des Stromvorzeichens ist dabei nach dem Verbraucherzählpfeilsystem gewählt, da organische Solarzellen in ihrem Aufbau nah mit organischen Leuchtdioden verwandt sind. Ohne Beleuchtung verhält sich eine organische Solarzelle ähnlich wie eine organische Leuchtdiode, mit dem Unterschied dass infrarotes Licht emittiert wird und Solarzellen nicht bezüglich ihrer Emission optimiert sind. Bis zu einer gewissen Spannung U sperrt das Bauteil, es fließen nur sehr geringe Leckströme. Ab der Einsatzspannung steigt die Stromdichte steil an, wie es für eine Diode typisch ist. Die eigentliche Funktion einer Solarzelle offenbart sich jedoch unter Beleuchtung. Freie Ladungsträger werden generiert, welche sich je nach äußerer Spannung $U < U_{oc}$ im elektrischen Feld bewegen und aus der Solarzelle extrahiert werden. Charakteristisch für die Beschreibung einer Solarzelle ist die Kurzschlussstromdichte (J_{sc} , engl. *short-circuit current density*), wenn die äußere Spannung U gerade null beträgt. Üblicherweise wird der Betrag der J_{sc} angegeben, ohne dies explizit zu erwähnen. Bei U_{oc} dagegen sind Generation und Rekombination gerade im Gleichgewicht, die Stromdichte J ist null. Für $U > U_{oc}$ überwiegt die Injektion von Ladungs-

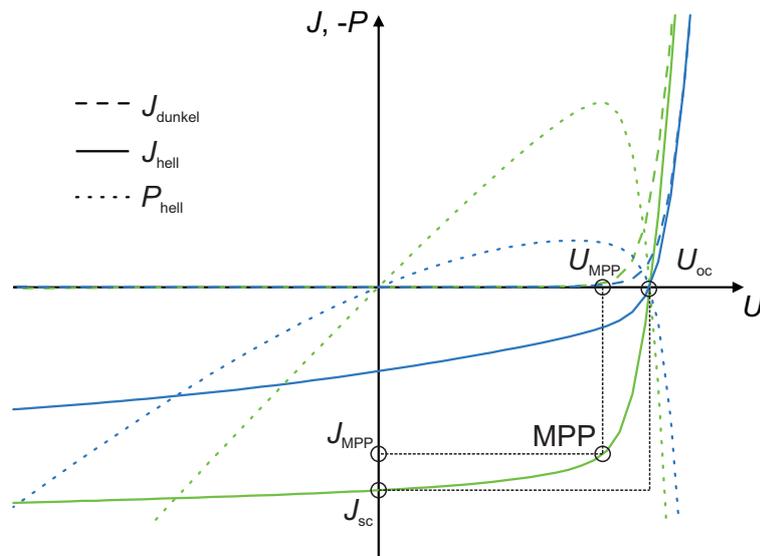


Abbildung 2.14: Charakteristische $J-U$ Kennlinien von organischen Solarzellen im Dunkeln (getrichelte Linien) und bei Beleuchtung (durchgezogene Linien). Exemplarisch sind die Kennlinien von einer optimierten (grün) im Vergleich zu einer verlustbehafteten organischen Solarzelle (des selben photoaktiven Materialsystems) dargestellt. Anhand der Flächenleistungsdichte P , dem Produkt aus Stromdichte J und Spannung U (gepunktete Linien), erkennt man die maximal abgreifbare Leistung unter Beleuchtung im Arbeitspunkt des MPP (bei U_{MPP} , J_{MPP}). Für die optimierte Solarzelle sind diese charakteristischen Kenngrößen des MPP sowie des Kurzschlusses (J_{sc}) und Leerlaufs (U_{oc}) dargestellt.

trägern, sowohl unter Beleuchtung als auch im Dunkeln.

Im Gegensatz zu einer Photodiode besteht die Aufgabe einer Solarzelle in der Erzeugung elektrischer Energie. Die von der Solarzelle verbrauchte Leistung ergibt sich aus dem Produkt von Strom und Spannung, bzw. auf die aktive Fläche der Solarzelle bezogen ergibt sich die Flächenleistungsdichte P zu $P = U \cdot J$. Für die $J-U$ Kennlinien unter Beleuchtung sind diese Leistungsdichtekurven ebenfalls in Abbildung 2.14 dargestellt. Verläuft die $J-U$ Kennlinie der Solarzelle unter Beleuchtung im vierten Quadranten, so ist das Produkt aus Spannung und Stromdichte negativ, im Verbraucherzählpfeilsystem entspricht dies einer Abgabe von Leistung, die Solarzelle liefert Energie. Durch externe Beschaltung, beispielsweise durch Widerstände oder an einem Spannungswandler, kann der Arbeitspunkt der Solarzelle eingestellt werden. Die meiste Energie kann die Solarzelle im Arbeitspunkt maximaler Leistung (MPP, engl. *maximum power point*) abgeben. Ein wichtiges Gütekriterium ist daher das Verhältnis aus Leistungsdichte im MPP ($P_{MPP} = J_{MPP} \cdot U_{MPP}$) zur virtuell maximalen Leistung von Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung ($P_{max} = J_{sc} \cdot U_{oc}$). Dieses Verhältnis wird als Füllfaktor (FF) bezeichnet.

$$FF = \frac{P_{MPP}}{P_{max}} = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (2.5)$$

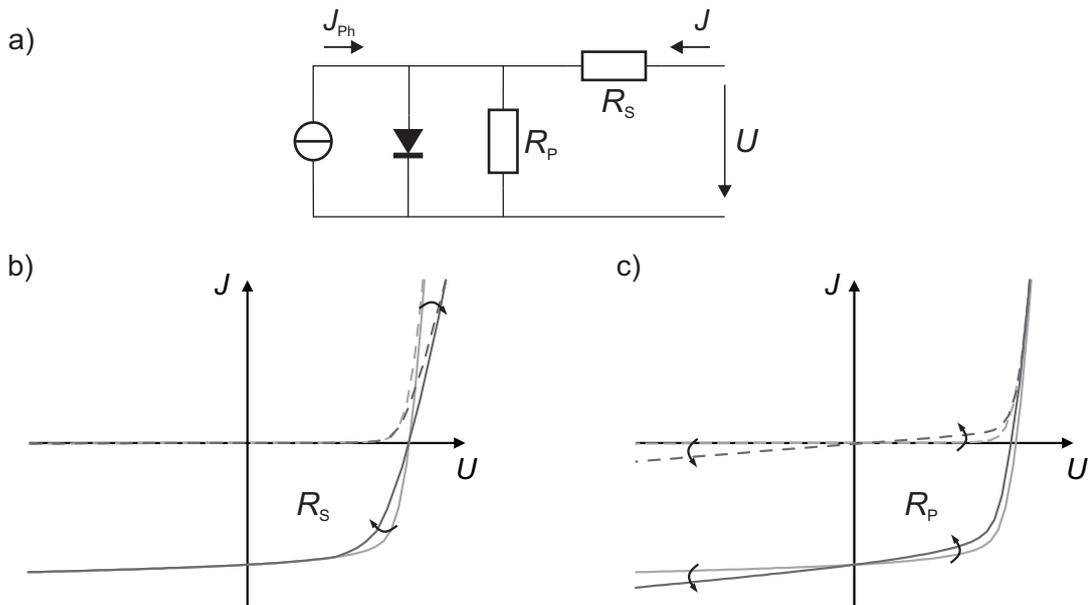


Abbildung 2.15: a) Ersatzschaltbild einer Solarzelle, welches sich jedoch nur bedingt dazu eignet, physikalische Bedeutungen aus den an die $J-U$ Kennlinie einer organischen Solarzelle angepassten Bauteilgrößen zu erschließen. b) Einfluss eines zunehmenden Serienwiderstands R_S , welcher sich in dieser Art beispielsweise durch die Verwendung von Elektroden mit geringer Leitfähigkeit äußert. c) Einfluss eines reduzierten Parallelwiderstands R_P , beispielsweise aufgrund von Leckströmen in einer unvollständig geschlossenen photoaktiven Schicht.

Für eine optimierte Solarzelle ($FF > 65\%$) sind die charakteristischen Strom- und Spannungspunkte in Abbildung 2.14 dargestellt.

Die wichtigste Metrik, um Solarzellen miteinander zu vergleichen, ist der Wirkungsgrad η . Der Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der von der Solarzelle maximal gelieferten Flächenleistungsdichte P_{MPP} zur Bestrahlungsstärke des Sonnenlichts E_{solar} , welche nach Standardtestbedingungen $E_{solar} = 1000 \text{ W m}^{-2}$ beträgt (siehe dazu Kapitel 3.3.4). Der Wirkungsgrad lässt sich somit aus dem Produkt von J_{sc} , U_{oc} , FF und E_{solar} bestimmen.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{E_{solar}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot U_{oc}}{E_{solar}} \quad (2.6)$$

Zur elektrotechnischen Beschreibung der $J-U$ Kennlinien organischer Solarzellen kann versucht werden, ein Ersatzschaltbild wie dargestellt in Abbildung 2.15a heranzuziehen. Dieses beruht auf der Beschreibung der $J-U$ Kennlinien der Solarzellen mit einem analytischen Ausdruck der Stromdichte J in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U .

$$J(U) = \underbrace{J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U - JR_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right)}_{\text{Diodenterm}} + \underbrace{\frac{U - JR_S}{R_P}}_{\text{Widerstände}} - \underbrace{J_{Ph}}_{\text{Photostromdichte}} \quad (2.7)$$

Die Diode wird durch die Shockley-Gleichung beschrieben [88], darin ist J_0 die Sperrsättigungsstromdichte, e die Elementarladung, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und n der Idealitätsfaktor, welcher typischerweise Werte von 1–2 annehmen sollte. Der Widerstandsterm berücksichtigt Einflüsse auf Spannung und Stromdichte durch modellhafte Widerstände R_S (Serienwiderstand) und R_P (Parallelwiderstand). Dabei ist die Fläche der Solarzelle in die Widerstände R_S und R_P miteinbezogen. Die spannungsunabhängige Photostromdichte J_{Ph} , hervorgerufen durch Beleuchtung, vervollständigt den analytischen Ausdruck.

Die $J-U$ Kennlinien von gut funktionierenden organischen Solarzellen lassen sich mit diesem Ersatzschaltbild (bzw. dem analytischen Ausdruck) ausreichend gut nachbilden. Die Nutzung des Ersatzschaltbildes zur Identifikation von physikalischen Vorgängen und Verlustmechanismen ist jedoch in vielerlei Hinsicht in Frage zu stellen. Das Ersatzschaltbild beruht auf der Shockley-Gleichung, welche für einen klassischen pn-Halbleiterübergang hergeleitet wurde. Darin wird die Aufspaltung der Quasiferminiveaus (interne Spannung) in Relation zur äußeren, angelegten Spannung gebracht. Für organische Solarzellen, welche sich durch um mehrere Größenordnungen geringere Mobilitäten auszeichnen, ist bereits diese Annahme nicht korrekt [89]. Dadurch sind die Ladungsträgerdichten in einer organischen Solarzelle keine triviale Funktion der äußeren Spannung, wobei die Shockley-Gleichung jedoch auf dieser Annahme basiert. Dies führt dazu, dass sich bei organischen Solarzellen mit typischen geringen Mobilitäten kleiner $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ Größen wie der Idealitätsfaktor oder R_P für verschiedene Beleuchtungsintensitäten (und damit für Hell- und Dunkelkennlinie) um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden, wenn deren $J-U$ Kennlinien analytisch nachgebildet werden [89]. Folglich ist es nahezu unmöglich, diese Parameter sinnvoll physikalisch zu interpretieren. Nur unter Einbeziehung der Transporteigenschaften (Mobilitäten, Rekombinationskoeffizienten) konnte ein analytischer Ausdruck hergeleitet und verwendet werden, welcher die $J-U$ Kennlinien von organischen Solarzellen über mehrere Größenordnungen der Beleuchtungsintensität, der Mobilitäten und verschiedenen Schichtdicken sinnvoll modelliert und in welchem die interne Spannung eine Funktion der von außen angelegten Spannung wird [89, 90]. Weiterhin wird die Photostromdichte J_{Ph} (Generationsrate G in erweiterten analytischen Modellen [89, 90]) als spannungsunabhängig angenommen. Wie in Abschnitt 2.2.1 jedoch bereits erwähnt, kann die Dissoziation des CT-Zustands feldabhängig sein, wodurch die Zahl generierter freier Ladungsträgern von der Spannung abhängt. Dies wurde auch in einigen (verlustbehafteten) organischen Solarzellen mit reduziertem Füllfaktor experimentell nachgewiesen [91–93]. Folglich ist es nicht möglich, mit analytischen Methoden derartige Verlustmechanismen voneinander zu unterscheiden, wenn diese nicht im Modell miteinbezogen werden. Die spannungsabhängige Differenz aus der Stromdichte unter Beleuchtung und der Stromdichte im Dunkeln ist typisch für nicht optimale organische Solarzellen, wie auch der Vergleich der $J-U$ Kennlinien in Abbildung 2.14 zeigen soll. Sowohl transportdominierte Ursachen als auch die feldabhängige Generation sind nicht trivial in analytische Modelle zu integrieren, was die Identifikation von Verlustprozessen durch

analytische Modelle äußerst schwierig gestaltet. Zuletzt lassen diese Beispiele auch fraglich erscheinen, welche Informationen in den Widerständen R_S und R_P vorhanden sind, selbst wenn sich eine $J-U$ Kennlinie anhand des Ersatzschaltbildes übereinstimmend modellieren lässt.

In der Praxis kann es dennoch sinnvoll sein, qualitative Beobachtungen der $J-U$ Kennlinienform, welche sich mit veränderten Widerständen des Ersatzschaltbildes beschreiben ließen, in Verbindung mit realen Eigenschaften des Bauteils zu bringen. Abbildung 2.15b zeigt dazu den Einfluss eines zunehmenden Serienwiderstands R_S , welcher beispielsweise durch die Verwendung von Elektrodenmaterialien mit geringerer Leitfähigkeit oder durch ohmsche Verluste in den Anpassungsschichten hervorgerufen werden könnte. Größere ohmsche Verluste reduzieren die Steigung der $J-U$ Kennlinie in Vorwärtsrichtung und führen zu einer Abnahme des FF. Abbildung 2.15c zeigt den Einfluss von R_P , wenn dieser sich reduziert (ideal: $R_P = \infty$). Die häufigste Ursache für diese Beobachtung, welche sich dann sowohl in der Dunkel- als auch Hellkennlinie in Form einer Verkippung um $U = 0V$ äußert, sind unvollständig geschlossene oder (lokal) zu dünne organische Schichten, weshalb Leckströme durch sogenannte *shunts* einen dominanten Einfluss erlangen. Als Konsequenz reduzieren sich sowohl der FF als auch die U_{oc} der Solarzelle.

2.2.3 Kenngrößen organischer Solarzellen im Detail

Der maximale Wirkungsgrad einer Einzelsolarzelle kann durch das Shockley-Queisser-Limit beschrieben werden und hängt von der Bandlücke des Materials ab [94]. Mit der Bandlücke wird bestimmt, welcher Teil des Sonnenspektrums absorbiert wird, aber auch welche Energie diesen absorbierten Photonen entnommen werden kann. Photonen mit einer höheren Energie als die der Bandlücke thermalisieren zunächst und die gegenüber der Bandlücke höhere Energie kann nicht genutzt werden. Andererseits werden Photonen mit einer kleineren Energie als die der Bandlücke transmittiert. Daraus ergibt sich ein Optimum der photovoltaischen Umwandlung in Abhängigkeit von der Bandlücke, was unter Standardtestbedingungen bei 1,34 eV liegt und zu einem maximalen Wirkungsgrad von 33,7 % führt [95]. Die Solarzellentechnologien der höchsten Einzelzell-Wirkungsgrade, Solarzellen aus Galliumarsenid (GaAs) und kristalline Siliziumsolarzellen, erzielen heute Rekorde von 28,8 % bzw. 26,7 % [7], wovon organische Solarzellen hingegen weit entfernt sind. Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ergibt sich, wie im vorherigen Abschnitt vorgestellt, aus den Kenngrößen J_{sc} , FF und U_{oc} . Wie diese bei organischen Solarzellen von deren Materialeigenschaften abhängen, wo die jeweiligen empirischen und fundamentalen Grenzen einer jeden Kenngröße liegen und welche Möglichkeiten es gibt, diese weiter zu optimieren, soll in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Kurzschlussstromdichte

Die J_{sc} einer Solarzelle ergibt sich aus dem Integral der EQE(λ) und der spektralen Bestrahlungsstärke der Sonne $E_{\lambda,\text{solar}}(\lambda)$.

$$J_{sc} = \int \text{EQE}(\lambda) \cdot E_{\lambda,\text{solar}}(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

Für eine maximale J_{sc} muss die EQE spektral konstante, hohe Werte aufweisen und sich möglichst weit in den infraroten Spektralbereich erstrecken. Der zuvor erwähnte optimale Wirkungsgrad erfordert einen Absorptionsbeginn bei 925 nm (1,34 eV). Dies gestaltet sich für organische Solarzellen aus mehreren Gründen schwierig. Ausgehend von den ersten effizienten Materialien wie P3HT lag der Fokus auf der Reduktion von E_{opt} , um von 1,9 eV in Richtung des Optimums zu gelangen. Dank des D-A-Copolymerkonzepts (vergleiche Abschnitt 2.1.4) war dies möglich und Polymere mit einem Absorptionsbeginn um 900 nm [22, 96] konnten synthetisiert werden. Die Schwierigkeit liegt jedoch darin, nicht nur den Beginn der Absorption und damit die EQE einzustellen, sondern eine hohe Absorption über den gesamten Spektralbereich bis zu Wellenlängen um 300 nm beizubehalten. Organische Halbleiter besitzen jedoch typischerweise schmale Absorptionsbanden, selbst in der Kombination mit dem zweiten organischen Halbleiter in der BHJ ist die Realisierung einer spektral breiten und hohen Absorption innerhalb der photoaktiven Schicht nicht trivial. Die Herausforderung besteht darin, die Absorption durch eine höhere Schichtdicke zu steigern, ohne dass Verluste durch Rekombination die J_{sc} (und vor allem den FF) reduzieren. Mit Materialien, deren Morphologie derart optimiert war, dass EQE-reduzierende Verluste gering waren und hohe FF auch in Solarzellen mit dickeren Schichten ($d \approx 300$ nm) erzielt werden konnten, ließen sich Werte der J_{sc} über 20 mA cm^{-2} erzielen [97]. Dies entspricht rund 60 % dessen, was sich anhand E_{opt} eines solchen Polymers nach Shockley-Queisser für die J_{sc} maximal erzielen ließe ($E_{\text{opt}} \approx 1,37 \text{ eV}$, $J_{sc} \approx 33 \text{ mA cm}^{-2}$). Ein aktueller Rekord lieferte eine J_{sc} von 27 mA cm^{-2} (bei $E_{\text{opt}} \approx 1,24 \text{ eV}$) [98], was in Relation zum dortigen Limit ($J_{sc} \approx 38 \text{ mA cm}^{-2}$) zu sehen ist.

Die Herausforderung für hohe Kurzschlussstromdichten liegt für organische Solarzellen in einer hohen, spektral konstanten EQE, was zumeist nur durch dickere Schichten erzielt werden kann und bei den meisten Materialsystemen bereits erhebliche Verluste durch Rekombination zugeführt hat. Kann eine ideale Morphologie erzielt werden, sodass alle Exzitonen dissoziiert, der CT-Zustand getrennt und alle freien Ladungsträger extrahiert werden, so gibt es gegenüber anderen Photovoltaiktechnologien jedoch keine fundamentalen Gründe, warum die J_{sc} organischer Solarzellen stärker begrenzt sein sollte.

Füllfaktor

Ein hoher FF in organischen Solarzellen wird dadurch erzielt, dass Rekombinationsverluste auch bei einem schwachen internen elektrischen Feld möglichst gering gehalten werden. Das Wechselspiel aus Extraktion und Rekombination von freien Ladungsträgern ist demnach entscheidend [90, 99, 100]. Hohe Mobilitäten und reduzierte Rekombinationskoeffizienten spielen eine entscheidende Rolle, besonders um einen hohen FF auch in Solarzellen mit dickeren Schichten beibehalten zu können. Dabei können Mobilitäten um $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ausreichend sein, da die Rekombination von freien Ladungsträgern in getrennten Materialphasen um mehrere Größenordnungen geringer sein kann, als es anhand der Langevin-Theorie in einem homogenen Medium zu erwarten wäre [101]. Eine optimale Mikrostruktur der BHJ mit einer hohen molekularen Ordnung und Reinheit der Materialphasen (engl. *domain purity*) ist in dieser Hinsicht entscheidend [102–104]. Der höchste Wirkungsgrad von fast 80 % wurde in einem Materialsystem erzielt, welches diese Eigenschaften vereinte [105]. Werte des FF über 70 % können in vielen Materialsystemen erzielt werden [99], ein FF über 75 % stellt weiterhin eine Ausnahme dar. Nach Shockley-Queisser müsste sich ein FF über 85 % erzielen lassen, dabei wird jedoch ausschließlich die strahlende Rekombination berücksichtigt [95]. Nur Galliumarsenid-Solarzellen und kristalline Siliziumsolarzellen erreichen diese Werte bisher, mit anderen Photovoltaiktechnologien können organische Solarzellen in puncto FF jedoch durchaus mithalten [7].

Leerlaufspannung

In organischen Solarzellen gibt es nicht die eine Bandlücke, welche sowohl den Absorptionsbeginn als auch die Energie des Elektronen-Loch-Paares determiniert. Durch das zur Trennung von Exzitonen nötige Heterokonzept mit zwei unterschiedlichen organischen Halbleitern sind die Absorption und der Ladungsträgertransport gewissermaßen entkoppelt, was sich auf die Energie des Elektronen-Loch-Paares und damit auf die U_{oc} auswirkt. Während für den Absorptionsbeginn (und damit J_{sc}) die geringere der beiden Energielücken der beiden Halbleiter $E_{opt,min} = \min\{E_{opt,D}; E_{opt,A}\}$ als Limitierung fungiert, so ist es für die U_{oc} die Energiedifferenz zwischen den Zustandssammlungen $HOMO_D$ und $LUMO_A$, welche die Ladungsträger, Löcher im Donor und Elektronen im Akzeptor, transportieren. Aufgrund der dadurch geringeren U_{oc} von organischen Solarzellen im Vergleich zum Limit nach Shockley-Queisser und gegenüber anderen Solarzellenarten werden die relevanten Einflüsse auf die U_{oc} im Folgenden diskutiert. Mit der nach Abbildung 2.13 vorgestellten Funktion einer organischen Solarzelle als Schicht zwischen zwei Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit ist es zunächst eine berechtigte Frage, wie sich die Austrittsarbeiten der Elektroden auf die U_{oc} der Solarzelle auswirken. Brabec et al. fanden jedoch heraus, dass die Austrittsarbeit der Kathode eine untergeordnete Rolle spielt, weshalb das Metall-Isolator-Metall-Modell zur Beschreibung der U_{oc} aufgrund einer Fermile-

vel-Anpassung durch geladene Zustände an den Grenzflächen angepasst werden muss [106]. Die Austrittsarbeit der Elektroden hat nur dann eine deutliche Auswirkung auf die U_{oc} und reduziert diese, wenn keine ohmschen Kontakte zu den organischen Halbleitern hergestellt werden [107]. Mit Elektroden, welche einen ohmschen Kontakt bilden, besteht ein linearer Zusammenhang in einer organischen Solarzelle zwischen U_{oc} und der Energielage $LUMO_A$ (mit dem gleichen Polymerdonor) [106] oder $HOMO_D$ (mit gleichem Akzeptor) [108, 109]. Basierend auf einer Vielzahl von Polymer:PC₆₁BM-Kombinationen formulierten Scharber et al. einen empirischen Zusammenhang der U_{oc} zu

$$U_{oc} = \frac{1}{e} |E_{HOMO,D} - E_{LUMO,A}| - \Delta \quad (2.9)$$

mit $\Delta = 0,3 \text{ V}$ bei Raumtemperatur und der Bestrahlungsintensität einer Sonne (nach Standardtestbedingungen). Die Höhe von Δ hängt dabei in gewissem Rahmen von der experimentellen Bestimmungsmethode ab. Während Scharber et al. Cyclovoltametrie (CV) verwendeten, um HOMO bzw. LUMO abzuschätzen, wurde $\Delta \approx 0,5 \text{ V}$ bestimmt, als Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Inverse Photoemissionsspektroskopie (IPES) für die Ermittlung der Transportenergien und deren Differenz eingesetzt wurden [110]. Mit der Möglichkeit, die Grenzfläche von Donor und Akzeptor anhand der CT-Zustandsenergie E_{CT} durch sensitive Absorption- und Emissionsspektroskopie zu quantifizieren, wurden lineare Zusammenhänge zwischen $e \cdot U_{oc}$ und E_{CT} beobachtet [111], wobei die Spannungsdifferenz Δ erneut davon abhängen kann, nach welcher Methode die Energie E_{CT} bestimmt wurde [111–114]. Mit der Bestimmung der CT-Energie war es zudem möglich, relevante Energien direkt anhand der Solarzelle zu untersuchen, von der auch die U_{oc} bestimmt wurde. Dadurch ließen sich auch Auswirkungen der Schichtprozessierung auf die U_{oc} , beispielsweise durch Variation des Massenverhältnisses von Donor und Akzeptor (D:A) oder thermische Nachbehandlung, anhand der veränderten CT-Energie verstehen [111–113].

Wie die U_{oc} mit E_{CT} über Eigenschaften des CT-Zustands zusammenhängt, untersuchten Vandewal et al. [115, 116]. In einer vereinfachten Überlegung anhand von Rekombinationsraten der Zustandsübergänge kann dieser Zusammenhang folgendermaßen dargestellt werden [56, 117]:

$$U_{oc} = \frac{E_{CT}}{e} + \underbrace{\frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{G}{k_{rad} N_{CT}} \right)}_{\Delta V_{rad}} + \underbrace{\frac{k_B T}{e} \ln(\eta_{EL})}_{\Delta V_{non-rad}} \quad (2.10)$$

Dabei ist k_{rad} die strahlende Rekombinationsrate aus dem CT-Zustand, N_{CT} die Dichte der CT-Zustände, G die Generationsrate durch Absorption von Licht und η_{EL} die Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz (EL) durch strahlenden Rekombination. Für die Herleitung des vollständigen Ausdrucks, in dem die strahlende Rekombination $k_{rad} N_{CT}$ weiter aufgelöst wird, sei an dieser Stelle an die entsprechende Literatur verwiesen [116]. Dominiert wird die U_{oc} durch die

Energie des CT-Zustands. Empirisch wurde $U_{oc} = \frac{1}{e}E_{CT} - 0,6\text{ V}$ anhand einer Vielzahl von verschiedenen Donor:Akzeptor-Materialsystemen bei Raumtemperatur und Bestrahlungsintensität einer Sonne erfasst [56, 118]. Diese Reduktion der U_{oc} teilt sich auf zwei Anteile auf, zum einen durch strahlende Rekombination (ΔV_{rad}), zum anderen durch nicht-strahlende Rekombination ($\Delta V_{non-rad}$).

Zur Reduktion der strahlenden Rekombination kann beispielsweise versucht werden, N_{CT} durch die Anzahl der Donor-Akzeptor-Schnittstellen zu reduzieren. In stark verdünnten Materialsystemen wurde gezeigt, dass dies ohne Veränderung der CT-Energie zu einer Zunahme der U_{oc} führen kann [119]. Allerdings steht eine Reduktion der Grenzflächen der effizienten Dissoziation von Exzitonen und daher der Generation von freien Ladungsträgern entgegen, weshalb die realisierbare U_{oc} -Erhöhung mit gleichzeitiger Wirkungsgraderhöhung nur in geringem Rahmen stattfinden kann. Der U_{oc} -Verlust durch nicht-strahlende Rekombination ist in organischen Solarzellen im Vergleich zu anderen Solarzellentechnologien sehr ausgeprägt. Messungen der EL typischer organischer Solarzellen zeigten $\eta_{EL} \approx 10^{-6}$, wodurch entsprechende Spannungsverluste auf 0,35 V zu beziffern waren und sich damit auch höher als diejenigen durch strahlende Rekombination erwiesen ($\approx 0,25\text{ V}$) [115, 116].

Mit anderen Photovoltaiktechnologien lässt sich dies folgendermaßen vergleichen: Spannungsverluste aufgrund strahlender Rekombination sind unvermeidlich. Im Shockley-Queisser-Limit des Einzelsolarzellen-Wirkungsgrades sind diese bereits in $U_{oc,SQ}$ berücksichtigt und liegen bei 0,25–0,32 V (für Bandlücken von 1–2 eV) [95]. Diesbezüglich liegen organische Solarzellen mit anderen Technologien gleichauf. Verluste durch nicht-strahlende Rekombination dagegen können in anderen Technologien deutlich geringer sein und liegen um 0,2 V bei kristallinen Siliziumsolarzellen oder Blei-Halogenid-Perovskitsolarzellen und bei Galliumarsenid-Solarzellen bei weniger als 0,05 V [120].

Ein weiterer großer Unterschied besteht darin, dass in organischen Solarzellen die Energielücke E_{opt} nicht mit der für Rekombination und damit U_{oc} verantwortlichen Energie des CT-Zustands festgelegt ist. Dabei ist jedoch E_{CT} im Bezug auf energetische Verluste das Pendant zur Bandlücke in anderen Solarzellentechnologien. Mit dieser Differenz aus $E_{opt,min}$ und E_{CT} fällt die Energiedifferenz $E_{Verlust} = E_{opt,min} - e \cdot U_{oc}$ in vielen organischen Solarzellen daher noch deutlicher aus. Abbildung 2.16 stellt die Energielagen einer typischen organischen Solarzelle im Molekülorbitalbild und Zustandsbild dar. Aufgrund der Heterostruktur ergibt sich zunächst, dass zur Analyse des Spannungsverlusts die Größe $E_{opt,min}$ betrachtet werden muss, da diese den Einsatz der Absorption und damit den niedrigsten angeregten Zustand S_1 festlegt. Die Energie des CT-Zustands ist demgegenüber meist reduziert, um eine ausreichende Antriebskraft zur effizienten Ladungsträgergeneration bereitzustellen. Dies geht einher mit einer ausreichenden Differenz zwischen $E_{LUMO,D}$ und $E_{LUMO,A}$ bzw. $E_{HOMO,D}$ und $E_{HOMO,A}$, allerdings ist die Betrachtung von Energiedifferenzen im Orbitalbild schwieriger zu erfassen als im Zustandsbild und messtechnisch ermittelte Energien, beispielsweise durch CV, führen womöglich zu

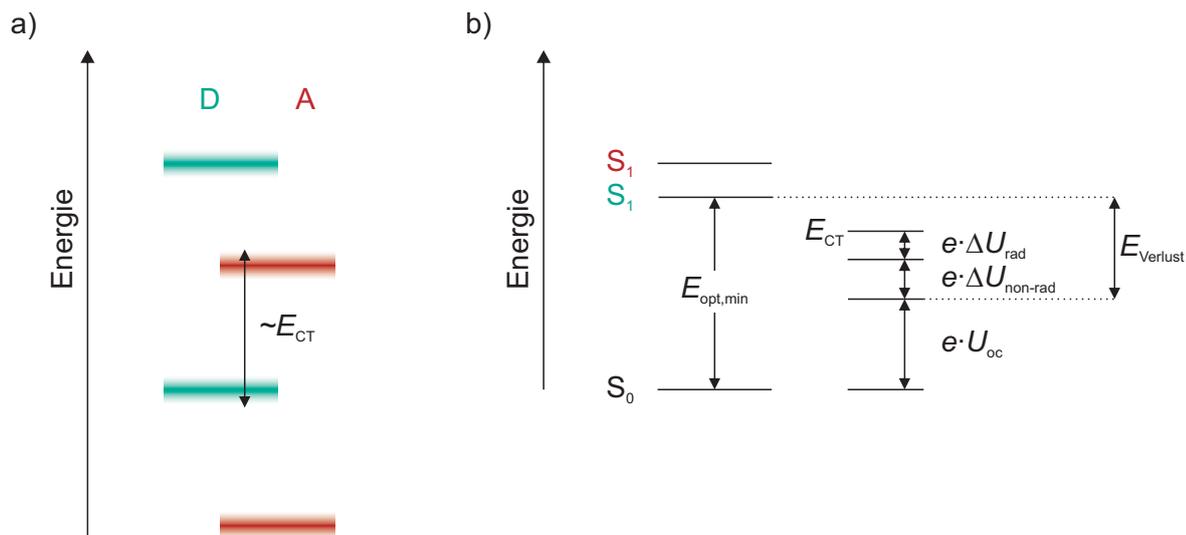


Abbildung 2.16: Abschätzung der Energieverluste in einer organischen Solarzelle. a) HOMO/LUMO-Energielagen von Donor und Akzeptor im Orbitalbild. Die Energie des CT-Zustands E_{CT} ist näherungsweise anhand der Differenz zwischen $HOMO_D$ und $LUMO_A$ zu erkennen. b) Energieverluste dargestellt im Zustandsdiagramm. Donor oder Akzeptor mit geringerer $E_{opt,min}$ bestimmt den niedrigsten angeregten Zustand S_1 . Energieverluste ergeben sich aus der Differenz von S_1 zu E_{CT} , welche um strahlende ($e \cdot \Delta U_{rad}$) und nicht-strahlende ($e \cdot \Delta U_{non-rad}$) Energieverluste gegenüber der Energie bei Leerlaufspannung ($e \cdot U_{oc}$) reduziert wird. Energielagen sind hier derart dargestellt, dass sie den empirischen Beobachtungen $e \cdot U_{oc} = E_{HOMO,D} - E_{LUMO,A} - 0,3 \text{ eV}$ und $e \cdot U_{oc} = E_{CT} - 0,6 \text{ eV}$ einer typischen organischen Solarzelle mit $U_{oc} = 0,8 \text{ V}$, $E_{opt,D} = 1,7 \text{ eV}$, $E_{opt,A} = 2 \text{ eV}$ entsprechen und Rekombinationsverluste typische Werte aufweisen ($e \cdot \Delta U_{rad} = 0,25 \text{ eV}$, $e \cdot \Delta U_{non-rad} = 0,35 \text{ eV}$).

einer verzerrten Interpretation. Im Zustandsdiagramm lassen sich energetische Verluste zwischen S_1 ($E_{opt,min}$) und E_{CT} erkennen, welche zur Energie $e \cdot U_{oc}$ um strahlende Energieverluste und nicht-strahlende Energieverluste weiter reduziert werden. Insgesamt ergeben sich dadurch Verluste von $E_{Verlust} = E_{opt,min} - e \cdot U_{oc}$, wonach sich organische Solarzellen gut miteinander vergleichen lassen.

Für eine optimale Ausnutzung der Photonenenergie in organischen Solarzellen müssen somit mehrere Voraussetzungen erfüllt sein. Donor und Akzeptor müssen derart energetisch aufeinander abgestimmt sein, dass eine möglichst hohe CT-Energie resultiert. Dabei muss jedoch weiterhin eine effiziente Ladungsträgergeneration gewährleistet werden. Für die viele Jahre auf Fulleren-Akzeptoren basierten Solarzellen bedeutet dies eine möglichst tief liegende Energielage $HOMO_D$. Solange eine effiziente Ladungsträgergeneration noch gewährleistet ist, kann gleichermaßen die Energielage $HOMO_A$ abgesenkt werden, um neben einer hohen U_{oc} auch eine möglichst spektral breite Absorption (geringe $E_{opt,D}$) und damit eine hohe J_{sc} zu erzielen. Einige Beispiele der letzten Jahre zeigten, dass die Energiedifferenz reduziert ($E_{opt,min} - E_{CT} \lesssim 100 \text{ meV}$) und trotzdem eine hohe IQE erhalten werden kann [121, 122]. Insbesondere neueste effiziente Materialsysteme, die Akzeptoren einsetzen, welche nicht auf Fullerenen basieren (engl. *non-fullerene acceptor*, NFA), scheinen dahingehend ein großes Po-

tential zu besitzen. Manche Polymer:NFA-Kombinationen wiesen bereits einen verschwindend geringen Verlust $E_{\text{opt,min}} - E_{\text{CT}}$ auf [123, 124]. Die Morphologie der BHJ, insbesondere die molekulare Ordnung und die Beschaffenheit der Grenzfläche, tragen essentiell dazu bei, dass effiziente eine Dissoziation von Exzitonen und des CT-Zustands trotz einer nominell geringen energetischen Antriebskraft möglich ist.

Für eine darüber hinausgehende Steigerung der U_{oc} müssen die nicht-strahlenden Verluste besser verstanden und Wege gefunden werden, diese zu reduzieren. Erste Erkenntnisse von Benduhn et al. zeigten, dass die nicht-strahlende Rekombination aufgrund der intramolekularen Vibration in organischen Halbleitern einen intrinsischen Prozess darstellen, welcher mit einer geringeren CT-Energie sogar noch zu verstärkten Verlusten führt [125]. Damit wäre dieser Verlustkanal fundamental von anorganischen Solarzellen verschieden, bei denen Defektzustände, Oberflächenrekombination oder Auger-Rekombination für nicht-strahlende Verluste verantwortlich sind. Inwiefern sich somit nicht-strahlende Spannungsverluste reduzieren lassen, ist fraglich. Gegenüber auf Fullerenen basierten Solarzellen sind jedoch bereits einige Polymer:NFA-Materialkombinationen in Erscheinung getreten, in welchen sich die nicht-strahlende Rekombination signifikant geringer zeigte und die Spannungsverluste $\Delta V_{\text{non-rad}}$ lediglich 0,25 V betragen [124, 126]. Mit gemeinsamen Aktivitäten zur Erhaltung einer effizienten Ladungsträgergeneration trotz einer geringen energetischen Antriebskraft ($E_{\text{opt,min}} - E_{\text{CT}} \rightarrow 0\text{eV}$) und der Reduktion von nicht-strahlenden Rekombinationsverlusten lassen sich gesamt-energetische Verluste E_{Verlust} damit gegenüber früheren Werten von über 0,6 eV weiter reduzieren und organische Solarzellen bezüglich ihrer U_{oc} zu anderen Photovoltaiktechnologien weiter aufschließen.

Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ergibt sich aus der Multiplikation von FF, J_{sc} und U_{oc} und bedarf daher eigentlich keiner gesonderten Diskussion. Allerdings entwickelten sich innerhalb der organischen Photovoltaik eigene Modelle für einen in der Praxis erreichbaren Wirkungsgrad, welche meist auf empirischen Beobachtungen beruhen. Deren Diskussion zeigt auf, dass die ursprünglichen Annahmen der Limitierung mittlerweile revidiert werden müssen und das Potential organischer Solarzellen noch lange nicht ausgeschöpft ist.

Die von Scharber et al. entwickelten Wirkungsgradmodelle für Polymer:Fulleren-Solarzellen basierten auf dem empirischen Zusammenhang von HOMO_{D} und LUMO_{A} nach Gleichung 2.9 und der Variation von $E_{\text{opt,D}}$, mit der Einschränkung, dass LUMO_{D} gegenüber LUMO_{A} um 0,3 eV höher liegen muss. Dies wurde als notwendige Bedingung für eine effiziente Exzitonendissoziation und freie Ladungsträgergeneration betrachtet und damit U_{oc} implizit auf $\frac{1}{2}E_{\text{opt,min}} - 0,6\text{V}$ limitiert [109, 127]. Auf der Basis der damals effizientesten Solarzellen wurde das Modell 2016 sogar auf $E_{\text{Verlust}} \geq 0,7\text{eV}$ begrenzt [128]. Mit Annahmen für den FF

(2006: 65 %, 2009: 75 %, 2016: 70 %) und für die durchschnittliche EQE (2006: 65 %, 2013: 80 %, 2016: 70 %) ergaben sich praktische Wirkungsgradlimits bei optimaler $E_{\text{opt,D}}$ von 1,5 eV von 10 % (2006), 15 % (2013) und 11 % (2016). Ein noch immer für Polymer:Fulleren-Solarzellen bestehender Wirkungsgradrekord von 11,7 % wurde 2016 aufgestellt [26], bei dem die Annahmen für FF und EQE von 2013 erfüllt wurden. Diese Materialkombination unterlag jedoch immernoch hohen Spannungsverlusten ($E_{\text{Verlust}} = 0,8 \text{ eV}$). Mit den aktuellen Beobachtungen einer effizienten Ladungsträgergeneration trotz deutlich geringeren energetischen Verlusten müssen die Modelle von Scharber et al. mittlerweile überdacht werden. Würfel et al. verwendeten dagegen ein analytisches Modell oder Drift-Diffusions-Simulationen zur Bestimmung der $J-U$ Kennlinien in Abhängigkeit von Ladungsträgermobilitäten und bauten darauf ein Modell zur Wirkungsgradabschätzung auf, welches zudem unterschiedliche Annahmen für die energetischen Verluste zwischen E_{opt} und der effektiven Bandlücke (entspricht gewissermaßen E_{CT}) berücksichtigte [89]. Mit solchen Verlusten von 0,2 eV kann ein Wirkungsgrad von fast 17 % selbst bei Mobilitäten von $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht werden. Für eine Reduktion der energetischen Verluste auf 0 eV sind Wirkungsgrade über 26 % bei Mobilitäten größer $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ möglich. Mit den zuvor beschriebenen Beobachtungen der effizienten Ladungsträgergeneration trotz einer verschwindend geringen energetischen Antriebskraft scheint es sinnvoll, Wirkungsgrade durch verbleibende energetische Verluste durch Rekombination abzuschätzen. Mit $E_{\text{Verlust}} = 0,4 - 0,5 \text{ eV}$ sind Wirkungsgrade $> 15 \%$ bereits in Reichweite [129]. Selbst wenn organische Solarzellen intrinsisch größeren Verlusten durch nicht-strahlende Rekombination unterlegen sind, so ergibt eine Anpassung des Shockley-Queisser-Limits einen theoretischen Wirkungsgrad von 25 % [125]. Mit der Annahme von in der Praxis bereits erzielten weiteren Kenngrößen (EQE = 85 %, FF = 80 %) würde dies einem Wirkungsgrad von 19,5 % entsprechen, der sich bei E_{opt} von 1,55 eV ergäbe. Im Jahr 2018 aufgestellte Wirkungsgradrekorde über 14 % von Polymer:NFA-Solarzellen, trotz E_{Verlust} über 0,65 eV [130, 131], stellen in Aussicht, dass Wirkungsgrade um 20 % tatsächlich realisiert werden können. Ein detailliertes Verständnis der Mechanismen innerhalb organischer Solarzellen sowie der genauen Morphologie der photoaktiven Schicht auf den verschiedenen Längenskalen und deren Entstehung sind dafür essentiell.

2.3 Flüssigprozessierung und Morphologie

Die Schichten organischer Solarzellen können durch Abscheidung aus der Flüssigphase hergestellt werden. Dies macht sie insbesondere für großflächige, schnelle Beschichtungsprozesse attraktiv, wodurch eine skalierbare und potentiell kostengünstige industrielle Herstellung anvisiert werden kann.

Für diese Flüssigprozessierung ist es nötig, die organischen Halbleiter in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu lösen und daraus die photoaktive Schicht herzustellen. Die BHJ

bildet sich dabei als Resultat der Lösungsmittelverdunstung. Da die Beschaffenheit der BHJ die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen essentiell beeinflusst, werden in diesem Abschnitt der Einfluss des Lösungsmittels sowie die zugrundeliegenden Prinzipien der Schichtentstehung diskutiert. Davor werden Löslichkeitsparameter vorgestellt, durch deren Verwendung sich adäquate Lösungsmittel identifizieren lassen.

2.3.1 Hansen-Löslichkeitsparameter

Löslichkeitsparameter können entscheidend dazu beitragen, aus der Vielzahl organischer Lösungsmittel diejenigen zu ermitteln, die eine ausreichende Löslichkeit erzielen und darüber hinaus weiteren Ansprüchen, beispielsweise Kosten, niedrige Gefahrenpotentiale oder physikalische Eigenschaften, genügen. Löslichkeitsparameter werden beispielsweise in der Lack- und Beschichtungsindustrie bereits seit längerem erfolgreich eingesetzt. Sie ermöglichen es, dem qualitativen Prinzip „Gleiches löst Gleiches“ quantitative Vorgehensweisen folgen zu lassen, um dadurch den experimentellen Aufwand der Lösungsmittelsuche deutlich zu reduzieren. Löslichkeitsparameter beziehen sich auf Kohäsionsenergien, welche Moleküle, beispielsweise in einer Lösung, zusammenhalten. Die Enthalpie der Verdampfung ΔH_V ist demnach ein direktes Maß für diese Kohäsionsenergie E . Löslichkeitsparameter gehen zurück auf Hildebrand und Scott [132], aus deren Arbeiten der Hildebrand-Löslichkeitsparameter δ als Wurzel der Energiedichte zu

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}} \quad (2.11)$$

definiert ist. Dabei ist V das molare Volumen, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Die Interaktion und der Zusammenhalt zwischen den Molekülen beruhen auf unterschiedlichen physikalischen Kräften, weshalb Hansen den Hildebrand-Löslichkeitsparameter weiter aufteilte [133].

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (2.12)$$

In diesem Zusammenhang werden atomare dispersive Kräfte (δ_D), molekulare Permanentdipol-Permanentdipol-Kräfte (δ_P) und molekulare Wasserstoffbrückenbindungen (δ_H) berücksichtigt. Diese werden als Hansen-Löslichkeitsparameter (engl. *Hansen solubility parameter*, HSP) bezeichnet. Stoffe mit ähnlichen HSP besitzen eine hohe Affinität füreinander und lösen sich darum ineinander, eine Aussage, welche für Stoffe mit gleichem Hildebrand-Parameter nicht ohne weiteres gilt.

Mit diesen Parametern lassen sich Stoffe in einem dreidimensionalen sogenannten Hansen-Raum darstellen, worin jeder Parameter δ_D , δ_P und δ_H eine Achse repräsentiert. Ein Löslichkeitsparameter-Abstand R_a kann zwei Stoffen (Index 1 und 2) zugeordnet werden, welcher sich zu

$$R_a = \sqrt{4 \cdot (\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \quad (2.13)$$

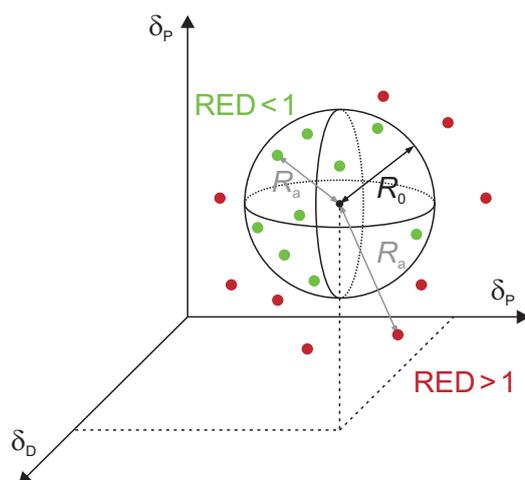


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Hansen-Raums zur Ermittlung der HSP eines Feststoffs. Darin ist der Löslichkeitsparameter δ auf die Wechselwirkungen durch atomare dispersive Kräfte (δ_D), molekulare Permanentdipol-Permanentdipol-Kräfte (δ_P) und molekulare Wasserstoffbrückenbindungen (δ_H) aufgeteilt. Zur Bestimmung der HSP eines Feststoffs wird dessen Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen HSP evaluiert und diese in gute Lösungsmittel (grün) und schlechte Lösungsmittel (rot) eingeordnet. Das Aufspannen eines Rotationsellipsoids (bei doppelter Skalierung der δ_D -Achse eine Kugel), welches die guten Lösungsmittel beinhaltet, führt zu den HSP des Feststoffs als dessen Zentrum sowie dem Radius R_0 .

ergibt. Die doppelt so starke Gewichtung der Differenz der Dispersionsanteile δ_D ergab sich aufgrund von experimentellen Beobachtungen einer höheren Auswirkung von δ_D auf die Löslichkeit. Dies wird auch deutlich, wenn viele verschiedene Lösungsmittel mit bekannten HSP verwendet werden, um die unbekannt HSP eines Feststoffs, beispielsweise ein Polymers, zu ermitteln. Dazu wird dieser Feststoff jeweils in den Lösungsmitteln gelöst und anhand eines Schwellwert der Löslichkeitkonzentration entschieden, ob es sich dabei um ein gutes oder schlechtes Lösungsmittel handelt. Die HSP des Feststoffs müssen sich im Hansen-Raum demnach dort befinden, wo gute Lösungsmittel zu verorten sind, wie in Abbildung 2.17 schematisch dargestellt wird. Es kann nun ein Rotationsellipsoid derart gewählt werden, dass es alle guten Lösungsmittel beinhaltet, alle schlechten dagegen außerhalb liegen. Dabei zeigt sich, dass dieses Rotationsellipsoid zu einer Kugel wird, wenn die Achsenskalierung von δ_D verdoppelt wird, d.h. es haben alle Punkte auf der Rotationsellipsoid-Oberfläche den gleichen Abstand R_a zum Mittelpunkt genau dadurch, dass die doppelte Gewichtung von δ_D in R_a vorgenommen wird. Mit den HSP des Rotationsellipsoid-Mittelpunkts und dem Radius R_0 sind die Löslichkeitsparameter des Feststoffs bestimmt. Ob es sich bei einem Lösungsmittel um ein gutes oder schlechtes handelt, lässt sich anhand der RED-Zahl zur Beschreibung der relativen Energiedifferenz erkennen.

$$\text{RED} = \frac{R_a}{R_0} \quad (2.14)$$

Eine RED-Zahl kleiner 1,0 spricht für ein gutes Lösungsmittel und hohe Affinität, bei $RED \approx 1$ befindet sich das Lösungsmittel an der Schwelle und darüber hinausgehende RED-Zahlen >1 sprechen für eine geringe Affinität und ein zunehmend ungeeigneteres Lösungsmittel. Hansen-Löslichkeitsparameter wurden auch bereits für die Halbleitermaterialien der photoaktiven Schicht organischer Solarzellen erfolgreich bestimmt, sowohl für niedermolekulare Verbindungen als auch für typische Donorpolymere [134–136].

Ein weiterer Vorteil der HSP besteht darin, dass gezielt Lösungsmittelgemische verwendet werden können, in denen die Feststoffe eine gute Löslichkeit besitzen. Durch volumenanteilige Addition der HSP zweier Lösungsmittel können die HSP des Lösungsmittelgemischs derart eingestellt werden, dass sich ein geringer Abstand R_a ($RED < 1$) zum Feststoff ergibt. Die Schwierigkeit der Verwendung von Lösungsmittelgemischen für organische Solarzellen besteht allerdings darin, dass zum einen das Lösen von zwei Komponenten (Donor und Akzeptor) nötig ist, zum anderen noch mehr als die Löslichkeit der Stoffe die resultierende Schichtbeschaffenheit von Bedeutung ist. Ein Gemisch aus zwei Lösungsmitteln, selbst wenn es eine hohe Löslichkeit ermöglicht, führt nicht notwendigerweise zu einer optimalen Mischschicht der beiden Feststoffe, erst recht nicht, wenn sich deren Volatilität unterscheidet und dies zu einer Veränderung der Lösungsmittelqualität während der Trocknung führt [137, 138].

Lösungsmittelgemische sind aber vor allem für einen geringeren experimentellen Aufwand der Bestimmung der HSP hilfreich. Anstatt die Löslichkeit des Feststoffs in einer Vielzahl von unterschiedlichen Lösungsmitteln zu untersuchen, verwendeten Machui et al. binäre Lösungsmittelgemische mit einem variierten Volumenverhältnis, um die HSP der organischen Halbleiter im Hansen-Raum zu ermitteln [139]. Mit dieser binären Gradientenmethode wurden auch die HSP einiger Materialien in dieser Arbeit ermittelt, weshalb für eine ausführlichere Erklärung des Vorgehens auf Kapitel 6.1 verwiesen wird.

2.3.2 Mischbarkeit, Phasenseparation und Filmentstehung

Entscheidend für die Funktion einer organischen Solarzelle ist die Durchmischung der Donor-Akzeptor-Mischschicht, welche sich durch die Abscheidung aus (mindestens) einem Lösungsmittel ergibt. An dieser Stelle sollen einige grundlegende Prinzipien vorgestellt werden, um Beobachtungen bei Mischschichten wie beispielsweise Phasenseparation interpretieren zu können.

Nach der Thermodynamik setzt sich die (freie) Gibbs-Energie G eines Systems aus dessen Enthalpie H und Entropie S bei der Temperatur T zusammen. Damit nun das Mischen, beispielsweise eines Feststoffs in einem Lösungsmittel, stattfinden kann, muss Energie freiwerden, d.h. die Änderung der Gibbs-Energie ΔG nach Gleichung 2.15 muss kleiner als Null sein.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.15)$$

Flory und Huggins entwickelten 1941 unabhängig voneinander eine Beschreibung der Entropieänderung bei Mischungen aus linearen Polymeren und einem Lösungsmittel [140, 141]. Nach dieser Flory-Huggins Theory kann die Entropieänderung durch die statistische Verteilung von Lösungsmittelmolekülen und Polymermolekülen in einem Gittermodell berücksichtigt werden. Zudem ändert sich die Enthalpie beim Mischen dadurch, dass nicht nur gleiche Moleküle miteinander wechselwirken, sondern auch Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen, beispielsweise Polymer und Lösungsmittel, zu berücksichtigen sind. Diese veränderte Wechselwirkung der Komponenten i und j kann im sogenannten Flory-Huggins Interaktionsparameter $\chi_{i,j}$ ausgedrückt werden. Für eine ausführlichere Herleitung wird an dieser Stelle an die Literatur verwiesen [142, 143].

Für ein Multikomponentensystem, wie es beispielsweise für organische Solarzellen relevant ist und das aus einem Lösungsmittel (Index LM), einem Donor (D) und einem Akzeptor (A) besteht, kann die Änderung der Gibbs-Energie durch Mischen folgendermaßen beschrieben werden [144–147]:

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \underbrace{\chi_{LM,D} \cdot \phi_{LM} \cdot \phi_D + \chi_{LM,A} \cdot \phi_{LM} \cdot \phi_A + \chi_{D,A} \cdot \phi_D \cdot \phi_A}_{\text{Enthalpie}} + \underbrace{\frac{\phi_{LM}}{N_{LM}} \cdot \ln(\phi_{LM}) + \frac{\phi_D}{N_D} \cdot \ln(\phi_D) + \frac{\phi_A}{N_A} \cdot \ln(\phi_A)}_{\text{Entropie}} \quad (2.16)$$

Darin sind ϕ_i die Volumenanteile ($\sum_i \phi_i = 1$) und N_i der relative Polymerisationsgrad bzw. die Zahl der Gitterplätze, welche ein Molekül der Komponente i einnimmt. Es bietet sich an, als Volumen des Gitterplatzes V_{Gitt} das molekulare Volumen des Lösungsmittels zu verwenden. Der Interaktionsparameter $\chi_{i,j}$ kann beispielsweise aus Löslichkeitsparametern bestimmt werden. Für nicht-polare Substanzen, in denen disperse Kräfte dominieren, können Hildebrand-Parameter verwendet werden um $\chi_{i,j}$ mittels

$$\chi_{i,j} = \frac{V_{\text{Gitt}}}{k_B T} (\delta_i - \delta_j)^2 + 0.34 \quad (2.17)$$

zu bestimmen, wobei 0,34 eine empirische Korrektur darstellt [133]. Auch ist es möglich, Hansen-Löslichkeitsparameter oder andere experimentelle Bestimmungsmethoden zu verwenden [133, 143], um $\chi_{i,j}$ zu bestimmen.

Anhand Gleichung 2.16 lassen sich folgende Aussagen ableiten: Der Entropie-Anteil ist immer negativ, da die Volumenanteile ϕ_i kleiner eins sind. Die Entropie erhöht sich, wenn Mischen stattfindet, wodurch sich die Gibbs-Energie reduziert. Der Enthalpie-Term ist positiv für $\chi_{i,j} > 0$, d.h. Mischen bringt Moleküle in Kontakt, welche abstoßenden Wechselwirkungen unterliegen. Die Enthalpie-Zunahme muss somit durch die Entropiezunahme kompensiert werden,

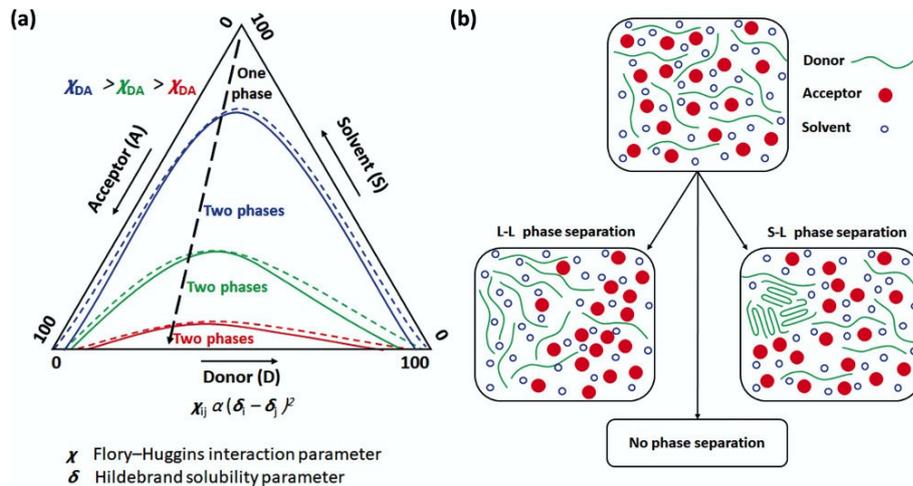


Abbildung 2.18: a) Schematische Darstellung eines Dreiphasendiagramms aus Lösungsmittel, Donor und Akzeptor. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels bei der Filmtrocknung findet eine Entwicklung entlang des Pfeils statt (Volumenverhältnis von Donor und Akzeptor 1:2). Mit dem Eindringen in das Zweiphasenregime setzt eine Flüssigphasenentmischung ein. Je größer die abstoßende Wechselwirkung von Donor und Akzeptor (je größer $\chi_{D,A}$), desto eher wird das Zweiphasenregime erreicht (Binodale gestrichelte, Spinodale durchgezogene Linien) und desto eher findet eine Entmischung statt. b) Schematische Darstellung der möglichen Phasenseparationsmechanismen. Flüssigphasenentmischung (L-L) setzt bei Überschreitung ins Zweiphasenregime ein. Fest-Flüssig-Phasenentmischung (S-L) geschieht aufgrund der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze einer der Komponenten. Abbildung aus [147]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2018.

damit ein stabiles homogenes Gemisch möglich ist. Aus dieser Gleichung können ternäre Phasendiagramme erstellt werden [144, 148]. Darin lassen sich Phasengleichgewichtslagen in Abhängigkeit der Volumenanteile darstellen und qualitativ nachvollziehen, was bei der Verdunstung des Lösungsmittels, d.h. einer Abnahme dessen Volumenanteils, geschieht [149]. Innerhalb der Binodalkurve ist die Bildung von zwei separaten Phasen thermodynamisch günstiger. Sie veranschaulicht lokale Minima in Abhängigkeit der Volumenanteile nach Gleichung 2.16, d.h. wann zwei getrennte Phasen gesamtenergetisch günstiger sind als eine Mischphase. Allerdings muss Energie aufgebracht werden, damit tatsächlich separate Phasen gebildet werden. Die Spinodale gibt an, wann eine Entmischung spontan einsetzt. Bei diesen Volumenanteilen wird die Energie zur Erzielung von separaten Phasen durch die freiwerdende Energie kompensiert, bereits leichte Fluktuationen führen zu einer spontanen Entmischung. Mit Hilfe von sogenannten Konoden (engl. *tie lines*) werden Phasen auf der Binodalen (auch Koexistenzkurve genannt) miteinander verbunden, welche das gleiche chemische Potential besitzen. Teilt sich die Lösung in zwei Phasen auf, so kann die jeweilige Zusammensetzung mit der Entwicklung der Volumenverhältnisse entlang der Konode nachvollzogen werden. Abbildung 2.18a zeigt ein exemplarisches Dreiphasendiagramm, welches die Zusammensetzung von Donor, Akzeptor und Lösungsmittel darstellt. In der Ausgangslösung sind die Volumenteile der Feststoffe gering (1–2 %), durch Verdunstung des Lösungsmittels nehmen diese jedoch entlang einer Linie des

eingestellten Volumenverhältnisses von Donor und Akzeptor zu. Mit dem geringer werdenden Lösungsmittelanteil besteht jedoch die Möglichkeit in eine Mischungslücke zu kommen, wenn die Binodale überschritten wird. Der Parameter $\chi_{D,A}$ ist mit entscheidend dafür, wie groß der Zweiphasenbereich gegenüber dem Einphasenbereich ausfällt. Je stärker die abstoßende Wechselwirkung von Donor und Akzeptor, desto größer $\chi_{D,A}$ und desto eher wird eine Separation von Phasen wahrscheinlich. Aus der homogenen Lösungsmischung kann folgendes geschehen, was in Abbildung 2.18b schematisch dargestellt ist: i) Der Zweiphasenbereich der Entmischung wird erreicht. Zwei flüssige Phasen trennen sich voneinander und bilden thermodynamisch stabile Phasengemische, deren Mischungsverhältnisse auf der Binodalen liegen. Unterhalb der Spinodalen geschieht dies aufgrund von Fluktuationen spontan. Im metastabilen Bereich zwischen der Binodalen und Spinodalen entsteht die Entmischung durch Keimbildung und Wachstum (engl. *nucleation and growth*) dadurch, dass zunächst eine Energiebarriere überwunden werden muss, um flüssige Phasen voneinander trennen zu können. Diese Art der Entmischung wird Flüssigphasenseparation (engl. *liquid-liquid (L-L) phase separation*) genannt. ii) Wenn sich der Lösungsmittelanteil verringert, so kann eine Fest-Flüssig-Phasenseparation (engl. *solid-liquid (S-L) phase separation*) einsetzen, dadurch dass die Löslichkeit einer Feststoffkomponente derart herabgesetzt wird, dass deren Aggregation einsetzt [144, 147]. Auch dabei spielen Keimbildung und Wachstum eine Rolle. iii) Mischbare Materialien mit geringem $\chi_{D,A}$ führen zu keiner Phasenseparation.

Die Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor ($\chi_{D,A}$) und das Molekulargewicht von Polymeren wirken sich auf das Dreiphasendiagramm und damit auf die mögliche Phasenseparation aus [146, 150]. Besonders der für Polymere geringere Entropiezugewinn durch Mischen führt dazu, dass eine Phasenseparation wahrscheinlich ist. Materialsysteme aus niedermolekularen Verbindungen, wie beispielweise Oligomerdonoren und Fullerene, sind aufgrund der Entropiezunahme allgemein deutlich besser mischbar und lassen zumeist keine Phasenseparation, zumindest keine Flüssigphasenentmischung, erkennen [136, 151].

Bei der Betrachtung der Phasenseparation sind jedoch aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels nicht nur thermodynamische Parameter zu berücksichtigen, welche sich im Phasendiagramm ablesen lassen. Die Trocknungskinetik, beeinflusst durch Parameter wie beispielsweise Siedepunkt (Dampfdruck) des Lösungsmittels oder die Beschichtungsmethode, können eine starke Auswirkung darauf haben, ob sich thermodynamisch stabile Phasen überhaupt einstellen. Sind beispielsweise die Molekülbeweglichkeiten in der übersättigten Lösung bereits derart herabgesetzt, dass sich eine thermodynamische Entmischung nicht mehr vollziehen kann, so wird die Mischung in diesem Zustand eingefroren (engl. *quenching*). Die Verfestigung der Donor-Akzeptor-Schicht findet in jedem Fall statt, unabhängig davon, ob Phasenseparationen einsetzen können oder thermodynamisch abgeschlossen sind.

Mechanismen der Phasenseparation wirken einander entgegen. Materialien, die stark zur Aggregation oder Kristallisation (streng geordnete Aggregation) neigen, trennen sich in Lösung

durch Fest-Flüssig-Phasenseparation. Durch diese Separation ändert sich bereits die Zusammensetzung der Mischphase, da sich die aggregierende Komponente davon absetzt. Dadurch kann die Flüssigphasenseparation verzögert, womöglich sogar verhindert werden.

2.3.3 Typische Morphologien in organischen Solarzellen

In der organischen Photovoltaik findet man Beispiele von Materialkombinationen für jede Form des Phasenverhaltens, sowohl Mischsysteme ohne deutliche Phasenseparation, als auch welche, in denen Flüssigphasenseparation dominiert, sowie andere, die sich durch Fest-Flüssig-Phasenseparation auszeichnen. Um zu verstehen, welche Einflüsse die Wahl des Lösungsmittels und der Zusatz von Lösungsmitteladditiven auf die Morphologie der photoaktiven Schicht haben, werden einige repräsentative Polymer:Fulleren-Beispiele vorgestellt und diskutiert.

Abscheidung aus einem Lösungsmittel

Die ersten effizienten Solarzellen mit Wirkungsgraden über 1 % basierten auf Derivaten von Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) in Kombination mit Fullerenen. Nach der Abscheidung aus dem Lösungsmittel Toluol waren MDMO-PPV:PC₆₁BM-Schichten von Merkmalen gekennzeichnet, welche aus einer Flüssigphasenseparation entstanden sein mussten. Der Umstieg bei der Wahl des Lösungsmittels von Toluol zu CB führte zum damaligen Rekord mit dreifach höherem Wirkungsgrad von 2,5 % [20]. Dies resultierte daraus, dass die Polymer:PC₆₁BM-Filme abgeschieden aus Toluol runde Erhöhungen von einigen 100 nm Durchmesser zeigten, welche als Fullerencluster identifiziert wurden [152]. Bei aus CB abgeschiedenen Schichten hingegen waren diese nicht an der Oberfläche zu erkennen und damit deutlich kleiner. Der Grund für die verbesserten photovoltaischen Eigenschaften war die geringere Phasenseparation, bzw. Phasenseparation auf kleinerer Längenskala [153]. Die geringere Löslichkeit von PC₆₁BM in Toluol wurde dafür verantwortlich gemacht, dass die Phasenseparation bei Abscheidung aus Toluol deutlich ausgeprägter war als aus CB. Die Größe der phasenseparierten Fullerencluster konnte zudem durch die Gesamtkonzentration (je höher, desto größer) oder das D:A-Mischungsverhältnis (je mehr PC₆₁BM, desto größer) beeinflusst werden. Diese phasenseparierten Fullerencluster waren zudem von einer oberflächennahen Schicht ähnlich einer Haut (engl. *skin layer*) überzogen, welche dem Polymer zugeordnet wurde [153]. Erklärungsansätze zur Entstehung der Fullerenphasen wurden bereits damals im Zusammenhang mit dem Dreiphasendiagramm aufgestellt. Durch die geringere Löslichkeit des PC₆₁BM würde eine Separation dessen vom Polymer im Zweiphasenregime einsetzen, sobald der Lösungsmittelanteil zur ausreichenden Löslichkeit des PC₆₁BM unterschritten wäre [154]. Auch in den ersten PC₇₁BM-Solarzellen mit MDMO-PPV als Donorpolymer wurden phasenseparierte Fullerencluster beobachtet, die nur durch die Verwendung des Lösungsmittels *o*-DCB vermieden werden konn-

ten [155].

In Polymer:Fulleren-Solarzellen basierend auf P3HT, welches nach PPV-Derivaten die organische Photovoltaik für viele Jahre prägte, findet dagegen keine Flüssigphasenseparation durch spinodale Entmischung statt, wie zahlreiche experimentelle Untersuchungen zeigten [156]. In einer P3HT:PC₆₁BM-Schicht, welche aus einem eher schnell verdunstenden Lösungsmittel abgeschieden wird, sind die Komponenten derart durchmischt, dass keine effiziente Extraktion von Ladungsträgern möglich ist, die Wirkungsgrade sind dabei typischerweise sehr gering. Die Kristallisation von P3HT lässt sich dadurch erzielen, dass ein sehr langsam trocknendes Lösungsmittel wie *o*-DCB verwendet wird und die Trocknung innerhalb der Gasphase, beispielsweise durch Abdecken mit einer Petrischale, verlangsamt vollzogen wird (engl. *slow-drying*) [157]. Dabei wird die Selbstorganisation des Polymers genutzt und diese Fest-Flüssig-Phasenseparation stellt die für hohe Wirkungsgrade entscheidende Morphologie her. Diese Art der Phasenseparation lässt sich auch nutzen, wenn die zunächst abgeschiedene Schicht nachträglich einem Lösungsmitteldampf ausgesetzt wird und die Kristallisation von P3HT im mit Lösungsmittel geschwollenen Film stattfindet [158]. Für diese Art der Filmbehandlung hat sich auch der englische Begriff *solvent vapor annealing* etabliert. Des Weiteren ist es möglich, ein anderes Lösungsmittel zur Nachbehandlung zu verwenden, als das aus dem die Schicht ursprünglich abgeschieden wurde [159]. Alternativ kann insbesondere für P3HT:PC₆₁BM eine Einstellung von kristallinen Polymerphasen durch eine thermische Nachbehandlung durchgeführt werden [21]. Die Kristallisation des P3HT, welche durch die Anwesenheit von PC₆₁BM in ungeordneten amorphen Phasen zunächst unterbunden ist, wird durch dessen Herausdiffusion bei einer erhöhten Temperatur möglich. Bei dieser Art der Nachbehandlung ohne Anwesenheit eines Lösungsmittels handelt es sich um eine Fest-Fest-Phasenseparation (engl. *solid-solid (S-S) phase separation*).

Ebenso ohne erkennbare Flüssigphasenseparation verhalten sich CPDT-BT D-A-Copolymere der nachfolgenden Generation kombiniert mit Fulleren-Akzeptoren [36, 160, 161]. In diesen lässt sich die für eine effiziente photovoltaische Funktion nötige phasenseparierte Morphologie jedoch nicht mit den gleichen Möglichkeiten erzielen, wie es bei P3HT der Fall ist. Stattdessen etablierten sich Lösungsmitteladditive, welche später im Detail diskutiert werden.

Für die Mehrheit von Polymer:Fulleren-Schichten mit weiterentwickelten D-A-Copolymeren wurden dagegen wieder übergroße, runde Fullerenbereiche beobachtet, welche aus einer Flüssigphasenseparation entstanden sein mussten. Dazu zählten Polymere basierend auf 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol (DPP), BDT, Thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (TPD) und viele weitere [162–166]. Herausragende Studien, in welchen die Entstehung dieser Fullerenphasen analysiert wurde, werden nachfolgend diskutiert.

Anhand von Polymer:PC₆₁BM-Mischschichten mit verschiedenen Fluoren-basierten Polymeren untersuchten Nilsson et al. die Auswirkung der Lösungsmittelwahl, D:A-Mischungsverhältnis und Trocknungsbedingungen auf die Flüssigphasenseparation [167]. Richtigerweise wurde

festgehalten, dass die Zweiphasenentmischung nie im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht wird. Die geringe Löslichkeit des PC₆₁BM würde bereits bei noch höheren Lösungsmittelvolumenanteilen dafür sorgen, dass eine Fest-Flüssig-Phasenseparation durch dessen Aggregation einsetzt, noch bevor der Lösungsmittelanteil erreicht wird, der zur Entmischung führen würde. Allerdings ist die Trocknung der Schicht kinetisch kontrolliert, sodass die Flüssigphasenseparation trotzdem einsetzen kann, weil PC₆₁BM in der übersättigten Lösung nicht ausreichend schnell aggregiert. Nur mit einer äußerst langsamen Trocknung, beispielsweise unter Lösungsmitteldampf-Atmosphäre, lässt sich die Fest-Flüssig-Phasenseparation dazu nutzen, PC₆₁BM-Kristalle wachsen zu lassen. Bei normaler Trocknung aus den verschiedenen Lösungsmitteln dominierte, wenn überhaupt, Flüssigphasenseparation. Zum einen wurde beobachtet, dass, aus dem gleichen Lösungsmittel abgeschieden, ein höherer Fullerenanteil am D:A-Mischungsverhältnis zu größeren phasenseparierten Inseln führte. Zum anderen zeigte sich ein großer Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf das Auftreten und die Größe der Inselbildung. Hierfür wurde die Verdunstungsrate als Erklärung herangezogen, da sich das Dreiphasendiagramm für verschiedene Lösungsmittel kaum änderte. Interpretiert wurde folglich, dass aufgrund der unterschiedlichen Verdunstung die Tiefe des Eindringens in den instabilen Zweiphasenbereich dafür verantwortlich sein könnte, welche Strukturen entstehen. Je schneller ein Lösungsmittel verdunstete, desto weiter entfernt vom stabilen Zweiphasengemisch würde die spinodale Entmischung einsetzen und die übersättigte Lösung in phasenseparierte Bereiche aufbrechen, die daraufhin in ihrer Größe zunehmen könnten. Das Gegenteil geschah bei sehr langsamer Trocknung. Die Phasenseparation fand scheinbar kontrollierter statt und kleinere Strukturen entstanden, oder die Flüssigphasenseparation war bereits zuvor mit Fest-Flüssig-Phasenseparation in Konkurrenz, sodass eine eindeutige Inselbildung ausblieb. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel nicht nur die Verdunstungsrate verändert, sondern Wechselwirkungen aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten weitreichendere Auswirkungen auf die Phasenseparation haben könnten, als dies durch marginale Änderungen am Phasendiagramm auffiele. Typischerweise führt eine langsamere Trocknung (geringere Rotationsbeschichtungs-Drehzahl) mit dem selben Lösungsmittel nämlich zu größeren Strukturen der Phasenseparation [136, 168]. Nilsson et al. beobachteten weiterhin, dass für manche der Polymere und bei einigen Lösungsmitteln die Inselbildung ausblieb [167]. Für eines der untersuchten Polymere jedoch, dessen abstoßende Wechselwirkungen mit PC₆₁BM deutlich ausgeprägter waren (größeres $\chi_{D,A}$), fand Flüssigphasenseparation bei nahezu allen Bedingungen statt. Unterschiedliche laterale Strukturen und Größen der Inseln, je nach verwendetem Lösungsmittel, wurden erkannt, konnten jedoch nicht genau verstanden werden. Die Viskosität könnte Einfluss darauf haben, wie genau sich der noch flüssige Film separiert und welche Größenordnungen dabei entstehen.

Die erste modellhafte Beschreibung der Flüssigphasenseparation in Polymer:Fulleren-Solarzellen wurde von Kouijzer et al. vorgestellt, beruhend auf experimentellen Daten eines DPP-

Polymers und PC₇₁BM, bei denen eine ausgeprägte Fulleren-Inselbildung bei aus TCM abgetrennten Schichten festgestellt wurde [144]. Sie nutzten eine zeitabhängige, zweidimensionale Simulation unter Berücksichtigung der Flory-Huggins Wechselwirkungen nach Gleichung 2.16 und der Grenzflächenwechselwirkungen zwischen lokal separierten Phasen nach Cahn und Hillard [169], um dadurch die spinodale Phasenseparation qualitativ nachzubilden. Nach der Unterschreitung eines kritischen Volumenanteils des Lösungsmittels zeigten sich runde Fullerenbereiche, die sich in der Simulation mit der Zeit (bei einer weiteren Abnahme des Lösungsmittelvolumens) vergrößerten und in ihrer Fullerenreinheit zunahmten. Letzteres konnte auch anhand des Dreiphasendiagramms nachvollzogen werden und deckte sich in seiner Auswirkung mit den photovoltaischen Eigenschaften von Solarzellen, bei denen die Phasenseparation durch die Herstellung (Rotationsdrehzahl) in ihrer Größe variiert wurde. In weiteren Arbeiten von van Franeker et al. im Jahr 2015 wurden zeitaufgelöste Messtechniken mit einem Modell zur Schichtdickenentwicklung bei der Rotationsbeschichtung kombiniert und ein Zusammenhang über die dominanten Längenskalen der Flüssigphasenentmischung in Polymer:PC₇₁BM-Schichten (DPP-Polymer oder Polystyrol, PS) erkannt [168]. Diese dominante Längenskala, die dem mittleren Durchmesser der phasenseparierten Inseln entspricht, hing über alle unterschiedlichen Bedingungen mit der Trocknungsrate zusammen, welche auf die finale Schichtdicke normiert werden muss. Je größer diese normierte Trocknungsrate, desto kleiner bzw. weniger weit separiert sind die gebildeten Inseln. Die Längenskala hängt dabei von zwei möglichen Bestimmungsfaktoren ab: der Filmdickenänderungsrate im Moment der einsetzenden spinodalen Entmischung (engl. *quench rate*) und/oder der verfügbaren Zeit, innerhalb derer phasenseparierte Bereiche durch Ostwald-Reifung wachsen können. Der kritische Lösungsmittelanteil, bei dem die Phasenseparation einsetzte, lag bei verschiedenen Materialsystemen um 70–80 %. Mit zusätzlichen Analysetechniken untersuchten van Franeker et al. die Phasenseparation von PS:PC₇₁BM und stellten einen qualitativ nachvollziehbaren Zusammenhang zum theoretischen Dreiphasendiagramm her [170]. Abbildung 2.19 zeigt die Flüssigphasenseparation und Inselbildung schematisch im Schichtquerschnitt eines Films sowie im Dreiphasendiagramm. In der homogenen Lösung aus PS, PC₇₁BM und Lösungsmittel *o*-Xylol (*o*-XY) setzte durch stetige Verdunstung die Phasenseparation ein, sobald ein kritisches Lösungsmittelvolumen unterschritten wurde, was hier zu 70 % bestimmt wurde. Wie sich anhand der Zusammensetzung auf der Binodalen ablesen lässt, besteht der Film dann zum einen aus PS:*o*-XY-Phasen, die einen geringen Teil PC₇₁BM enthalten, zum anderen aus PC₇₁BM:*o*-XY-Phasen, die nahezu rein sind. Diese Entmischung des ersten Stadiums vollzieht sich schnell und lokal kann zunächst ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt werden. Während der weiteren Verdunstung des Lösungsmittels findet die Minimierung der freien Energie durch eine Verringerung der Grenzflächen statt, lokale Phasen wachsen und können sich zusammenschließen. Da dafür die lokalen Gradienten der Zusammensetzung verantwortlich sind, lassen sich diese Vorgänge nicht direkt im Phasendiagramm erkennen. Was jedoch widerspiegelt wird, ist die größere Affinität von

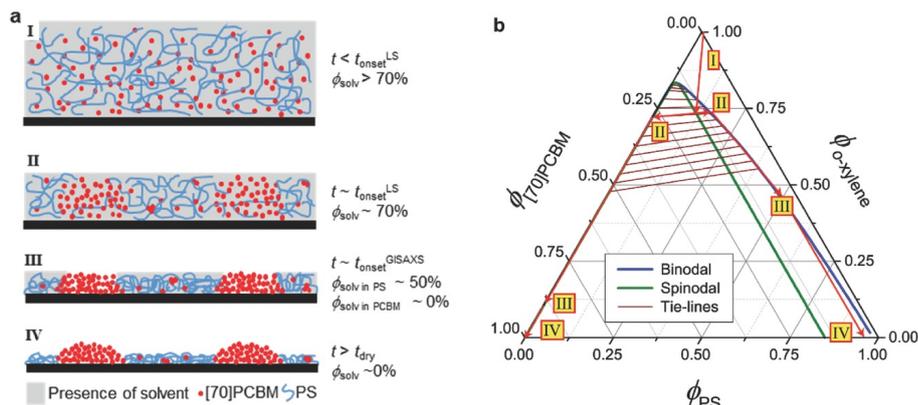


Abbildung 2.19: a) Schematische Darstellung der Entstehung von runden Fullerenbereichen durch spinodale Phasenseparation in einem Modellsystem aus PS:PC₇₁BM:*o*-XY. (I) Ab der Unterschreitung eines kritischen Lösungsmitteleils ϕ_{LM} setzt (II) die Flüssigphasenseparation ein und bildet Fulleren-Lösungsmittelphasen und Polymer-Lösungsmittelphasen mit einem gewissen Restanteil an Fulleren. Der Anteil des Lösungsmittels in den Polymermischphasen ist höher (II), weshalb sich (III) der Lösungsmitteleil in den Fullerenbereichen schneller reduziert. Dies führt dazu, dass (IV) Fullerenbereiche aus der Schicht herausragen, wenn das Lösungsmittel komplett verdunstet ist. Solange die Moleküle während der Entmischung noch ausreichend mobil sind, können Phasen anwachsen und dadurch Phasengrenzen reduziert werden (II–III). b) Vorgänge I–IV im Dreiphasendiagramm. Abbildung aus [170], veröffentlicht von John Wiley and Sons unter Lizenz CC BY 4.0, 2017.

o-XY zu PS als zu PC₇₁BM. Die Verkippung der Konoden zeigt qualitativ, dass in thermodynamisch stabilen Phasen der Volumenanteil von *o*-XY in PS höher ist, als in PC₇₁BM. Demnach sind PS-Phasen länger durch *o*-XY aufgeschwollen, auch dann wenn PC₇₁BM-Phasen bereits trocken sind. Durch die finale Verdunstung von *o*-XY auch aus den PS-Phasen ragen PC₇₁BM-Phasen aus der Schicht heraus. Von der gleichen Arbeitsgruppe im Jahr 2018 veröffentlichte dreidimensionale Simulationen konnten die Phasenseparation des DPP-Polymers und PC₇₁BM, abgeschieden aus TCM, sehr gut nachbilden [171]. Die im Experiment von der Drehzahl abhängige Verdunstungsrate führte auch in der Simulation zum gleichen Zusammenhang zwischen der dominanten Längenskalen der spinodalen Flüssigphasenentmischung und der normierten Trocknungsrate.

Wenn diese Art der Polymer:PC₇₁BM-Entmischung in Schichten organischer Solarzellen geschieht, so sind die resultierenden photovoltaischen Eigenschaften meist massiv beeinträchtigt. Lediglich ein schmaler Bereich um die Grenzfläche kann tatsächlich effizient zur Ladungsträgergeneration beitragen, denn die Solarzellenfunktion ist durch verschiedene Rekombinationsarten stark beeinträchtigt [93, 172, 173]. Möglichkeiten mussten gefunden werden, um trotzdem effiziente Solarzellen aus solchen Materialkombinationen zu erzielen.

Additive zur Morphologiebeeinflussung

Im Jahr 2007 wurden von Peet et al. das erste Mal Lösungsmitteladditive eingesetzt, durch deren Verwendung sich der Wirkungsgrad von Polymer:Fulleren-Solarzellen fast verdoppeln

ließ [22]. Bei diesen Lösungsmitteladditiven (kurz Additive¹) handelte es sich um Alkyldithiole, welche in einem geringen Volumenanteil von wenigen Prozent der Lösung aus PCPDTBT:PC₇₁BM hinzugegeben wurden. Alkyldithiole führten in einer vorherigen Untersuchung zu einer Erhöhung der Photoleitfähigkeit von P3HT:PC₆₁BM-Schichten, was zunächst zufällig erkannt wurde, als diese als Tenside für Goldnanopartikel im Überschuss eingesetzt wurden [177]. Bei PCPDTBT:PC₇₁BM führte die Zugabe von 2 % 1,8-Oktandithiol (ODT) zum Hauptlösungsmittel CB zu einer Steigerung des Wirkungsgrades von 2,8 % auf 5,5 %, was den damaligen Rekord darstellte [22]. Ohne Additive zeichnet sich PCPDTBT:PC₇₁BM durch eine zu geringe Phasenseparation aus, Donor und Akzeptor sind zu fein durchgemischt, wie bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert. Von Peet et al. wurde beobachtet, dass durch ODT die Schicht rauer und der 0–0 Absorptionsübergang erhöht wird, was beides auf eine gewisse Aggregation hindeutete, ohne dass sich PCPDTBT durch eine Kristallinität wie bei P3HT beobachten lässt. Lee et al. untersuchten weitere 1,8-Di(R)oktane (R: verschiedene funktionale Gruppen) zur Wirkungsgradsteigerung von PCPDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen, von denen sich 1,8-Diodoktan (DIO) am besten eignete [178]. Elektronenmikroskopische Messungen zeigten, dass DIO (wie auch ODT) zu einem faserartigen Netzwerk (engl. *fibrillar network*) führt. Weiterhin beobachteten sie, dass diese Additive die Fullerene gut lösen, jedoch nicht das Polymer. Dadurch formulierten sie zwei Kriterien, die ein effektives Additiv besitzen muss: i) selektive Löslichkeit des Fullerenes und ii) ein höherer Siedepunkt als das Hauptlösungsmittel [178]. Die Aggregation der Polymerketten in geordnetere Strukturen im Lösungsmittelgemisch bzw. während der Trocknung spielte dabei eine entscheidende Rolle und ließ sich bereits in Lösung beobachten [179]. Diese Additive setzen scheinbar während der Trocknung die Lösungsmittelqualität herab, induzieren dadurch eine langsame, geordnete Kristallisation des PCPDTBT und halten dabei das Fullerene gelöst [160, 180]. Auch in P3HT:PC₆₁BM-Schichten ließen sich Additive einsetzen, um eine optimale Morphologie durch bessere Phasenseparation zu erzielen. Interessanterweise führten zwei verschiedenen Additive, ODT (ein schlechtes Lösungsmittel für P3HT) und 1-Chlornaphthalin (CN) [181] (ein eher gutes Lösungsmittel für P3HT), zu einer ähnlichen Morphologie und gleichermaßen effizienten Solarzellen [182, 183]. Ohne Additiv und bei Verwendung eines eher schnell verdunstenden Lösungsmittels (CB) beginnen Aggregation und Kristallisation erst gegen Ende der Trocknung und enden abrupt. ODT leitet die zur Fest-Flüssig-Phasenseparation nötige Aggregation früher ein und unterstützt die Formation von kristallinen P3HT-Bereichen durch längeres Lösen des PC₆₁BM. CN lässt P3HT-Bereiche

¹ in dieser Arbeit werden Lösungsmitteladditive (engl. *solvent additives*) fortan als Additive bezeichnet, ohne sich explizit von Feststoffadditiven abzugrenzen. Einige wenige Veröffentlichungen existieren, in denen sich Feststoffadditive ebenso einsetzen ließen, um die Morphologie der BHJ hinsichtlich eines besseren Solarzellenwirkungsgrades und vergleichbarer Wirkung wie Lösungsmitteladditive zu optimieren [174–176]. Für Lösungsmitteladditive wird in der Literatur auch gelegentlich der Begriff *co-solvent* verwendet, um das große Volumenverhältnis gegenüber dem Feststoff nicht durch den Begriff Additiv zu schmälern. *Co-solvents* sollten nach Einschätzung dieser Arbeit jedoch eher diejenigen Zweitlösungsmittel genannt werden, die eine signifikante Auswirkung auf die Löslichkeit der Komponenten in der Ausgangslösung besitzen.

kristallisieren und löst weiterhin die Mischphase aus P3HT und PC₆₁BM, wodurch auch darin das Fulleren über einen längeren Zeitraum langsam herausgetrieben werden kann. In diesen beiden Materialsystemen, P3HT:PC₆₁BM und PCPDTBT:PC₇₁BM, liegt die Funktion der Additive in der Erzielung einer Fest-Flüssig-Phasenseparation, entweder dadurch, dass diese durch die geringere Lösungsmittelqualität und durch Aggregation des Polymers (Keimbildung) hervorgerufen wird (DIO, ODT bei beiden Polymer:Fulleren-Systemen), oder dadurch, dass die Kristallisation des Polymers erleichtert wird und über einen längeren Zeitraum stattfinden kann (CN zu P3HT:PC₆₁BM).

Seit diesen ersten Beispielen hat sich die Verwendung von Additiven zur Manipulation der Morphologie etabliert, sodass bei nahezu jedem neuen Materialsystem der Einsatz von Additiven zur Optimierung erkundet wurde [147, 166, 184, 185]. Interessanterweise zeigte sich, dass sich Additive auch dafür einsetzen lassen, die in der Mehrzahl von Polymer:Fulleren-Systemen beobachtete Flüssigphasenseparation zu verhindern. Ohne sich an dieser Stelle detaillierter mit Additiven auseinanderzusetzen, führt die Tatsache, dass Additive einerseits Phasen vergrößern können, aber andererseits auch verkleinern können, womöglich zu einer widersprüchlichen Interpretation der hauptsächlichen Wirkungsweise.

Es ist wichtig, für jedes Materialsystem die Auswirkung des Additivs im direkten Vergleich zu additivfreier Herstellung zu verstehen. Auch ist es hilfreich, Additive danach zu unterscheiden, ob sie tatsächlich eindeutig selektive Lösungsmittel für eine der beiden Komponenten sind (DIO, ODT), oder als eher gute Lösungsmittel für beide betrachtet werden können (CN). Zwar führten bei P3HT beide Arten von Additiven zu ähnlichen Wirkungsgraden, dennoch war die verschiedene Wirkungsweise eindeutig beobachtbar und interpretierbar [182, 183]. Für einige Polymer:Fulleren-Systeme war es möglich, die bei der Abscheidung nur aus dem Hauptlösungsmittel beobachtete Flüssigphasenseparation durch Verwendung von CN zu verhindern [186–189]. Gemeinsam haben diese Beispiele, dass die darin verwendeten Polymere eher wenig löslich sind und recht stark zur Aggregation neigen. Ein Additiv wie CN scheint somit dem Mischsystem bei der Trocknung Zeit zu geben sich selbst zu ordnen, das Polymer aggregieren zu lassen und dadurch eine Flüssigphasenseparation zu vermeiden. In der Mehrheit an Materialsystemen wurden Additive wie DIO eingesetzt, wodurch die Flüssigphasenseparation verhindert werden konnte und eine optimale Morphologie eingestellt wurde [166, 184, 190].

In Polymer:PC₇₁BM-Schichten basierend auf DPP-Polymeren wurde die Wirkungsweise von Additiven auf die Phasenseparation am eindrucksvollsten untersucht und verstanden. Aus TCM abgeschieden ließen sich die bereits im vorherigen Abschnitt diskutierten großen, runden Fullerenbereiche erkennen, welche aus einer Flüssigphasenseparation entstanden. Die Hinzugabe des Additivs *o*-DCB (für DPP-Polymere ist *o*-DCB ein schlechtes Lösungsmittel) ließ die Polymerketten während der Filmtrocknung zu einem faserartigen Netzwerk anordnen, in das sich PC₇₁BM einlagert [191]. Van Franeker et al. analysierten diesen zeitabhängigen Aggregationsmechanismus bei der Trocknung im Vergleich zur konkurrierend einsetzenden Flüssigphasen-

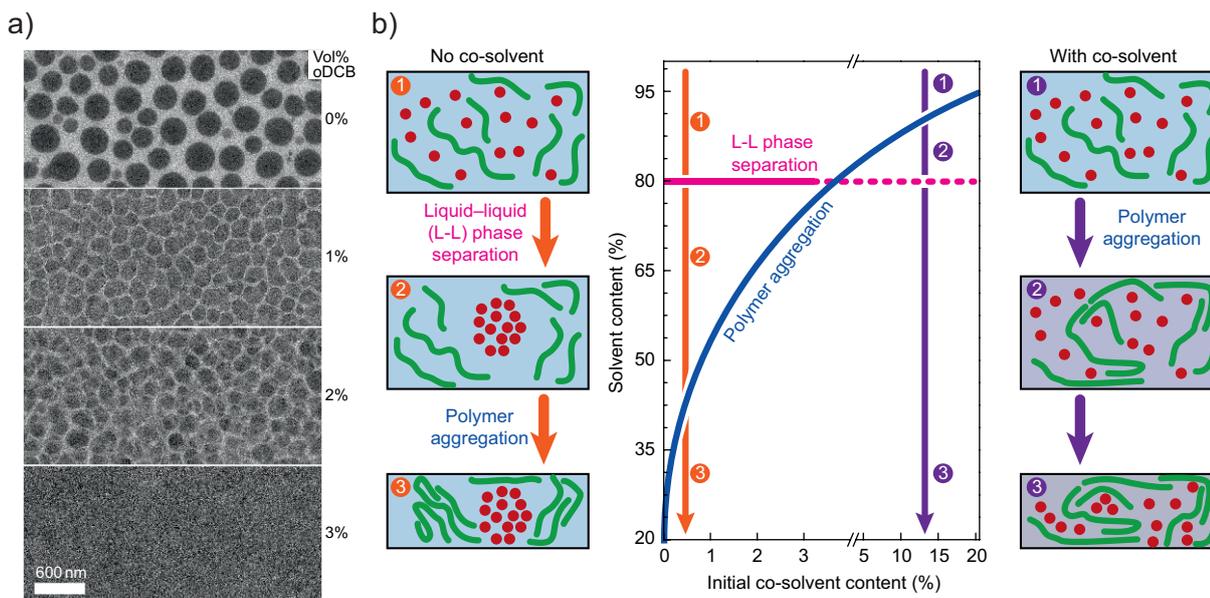


Abbildung 2.20: a) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von DPP-Polymer:PC₇₁BM-Schichten, abgeschieden aus TCM mit verschiedenen Additiv-Volumenanteilen. b) Schematische Darstellung der Wirkungsweise von Additiven bei diesem Materialsystem, das sich ohne Additiv durch Flüssigphasenseparation auszeichnet. Mit dem Additiv in ausreichendem Volumenanteil wird die Polymeraggregation eingeleitet, bevor der kritische Lösungsmittelvolumenanteil erreicht wird, ab welchem ansonsten Flüssigphasenseparation einsetzt. Abbildung aus [192]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2015.

separation [192]. Sie interpretierten, dass die verfrühte Aggregation durch ausreichend Nichtlösungsmittel nötig ist, bevor ansonsten die Flüssigphasenseparation bei Unterschreitung des kritischen Lösungsmittelvolumens einsetzt. Abbildung 2.20a zeigt Elektronenmikroskopieaufnahmen dieser DPP-Polymer:PC₇₁BM-Schichten, ausschließlich aus dem Hauptlösungsmittel TCM abgeschieden und wenn das Additiv (hier *o*-DCB) mit verschiedenen Volumenanteilen der Lösung zuvor hinzugeben wurde. Die ohne Additiv zu beobachtenden großen, runden Fullerenbereiche sind nicht länger vorhanden, wenn ausreichend Additiv verwendet wurde. Findet eine Aggregation des Polymers statt, bevor der kritische Lösungsmittelanteil (hier 80 %) unterschritten wird, so bleibt die Flüssigphasenseparation aus, wie in Abbildung 2.20b schematisch dargestellt wird. Van Franeker et al. stellten die Hypothese auf, dass das Additiv die Aggregation in der übersättigten Lösung induzieren muss, indem die Lösungsmittelqualität für das Polymer herabgesetzt wird. Dadurch müsste das Polymer gelieren und ein faserartiges Netzwerk entstehen und die schnell ansteigende Viskosität würde das Einsetzen der Flüssigphasenseparation verhindern [192]. Mit DIO statt *o*-DCB waren die Beobachtungen sehr ähnlich, wenn auch bei einem anderen DPP-Polymer in Mischschichten mit PC₇₁BM gezeigt wurde, dass die photovoltaischen Eigenschaften durch die Größe der Polymerfasern bestimmt werden, welche wiederum vom verwendeten Additiv und dem Polymermolekulargewicht durchaus beeinflusst werden können [193].

Hinsichtlich der unterdrückten Flüssigphasenseparation durch Additive kamen auch Liu et al.

zu einer ähnlichen Interpretation, als sie die Hinzugabe des Additivs DIO (Volumenanteil 2,5 %) zu CB beim Materialsystem PTB7:PC₇₁BM untersuchten [194]. Auch wenn PTB7, vor allem im Vergleich zu DPP-Polymeren, nur in geringem Maß zu molekularer Ordnung tendiert [195], so scheint dessen Aggregation in ähnlicher Weise notwendig, um die Flüssigphasenseparation zu verhindern [194].

Bei PTB7:PC₇₁BM beschäftigten sich weiterhin einige Arbeitsgruppen mit der Frage, wie genau die durch Flüssigphasenseparation ohne Additiv entstandenen phasenseparierten Bereiche zusammengesetzt sind. Einige Arbeiten kamen durch röntgenmikroskopische Methoden zur Erkenntnis, dass sich die Mischschicht in ihrem Gewicht zu 70 % aus Polymer zusammensetzt, die runden Bereiche dagegen zu 70–100 % aus PC₇₁BM bestehen [194, 196]. Interessanterweise lag der Massenanteil des PC₇₁BM von ca. 30 % in der Mischschicht beim gleichen Anteil, der durch Messung der thermodynamischen Mischbarkeit von PTB7 und PC₇₁BM festgestellt wurde [194, 196]. Hedley et al. wiesen weiterhin nach, dass die großen Fullerenbereiche mit einem Durchmesser von 100–200 nm selbst aus kleineren Fullerenaggregaten bestehen, die jeweils eine Größe von etwa 20–60 nm besitzen [197]. Zur Erkenntnis, dass größere flüssigphasenseparierte Fullerenbereiche aus kleineren Aggregaten zusammengesetzt sind, kam man auch bei der Untersuchung anderer Polymer:PC₇₁BM-Materialsysteme [163, 198]. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das Fulleren während der Trocknung aufgrund der Unterschreitung seiner Löslichkeitsgrenze durch Fest-Flüssig-Phasenseparation beginnt Aggregate zu bilden, die Flüssigphasenseparation dennoch einsetzt und diese Aggregate zusammenführt, welche sich dann vom übrigen Polymer (mit einem geringen Anteil Fulleren) in Flüssigphasen separiert. Additive könnten demnach auch einen Einfluss auf das Wachstum der Fullerenaggregate vor der Flüssigphasenseparation besitzen, bzw. da diese aufgrund der Aggregation des Polymers nicht mehr einsetzt, die Größe der Fullerenaggregate in der finalen Schicht bestimmen. Wie bereits gezeigt wurde, können unterschiedliche Additive und Additivgemische die Größe der Fullerenaggregate beeinflussen [198]. Die Behauptung, bereits in der ursprünglichen PTB7:PC₇₁BM:CB-Ausgangslösung, d.h. noch vor der Filmabscheidung, würden Fullerenaggregate existieren und das Additiv DIO würde sich auf deren Größe auswirken [199], konnte vor kurzem widerlegt werden. Sowohl ohne als auch mit DIO ist das Fulleren molekular gelöst [200].

Wenn auch nicht direkt für diese Arbeit relevant, hat sich der Einsatz von Additiven wie DIO auch in Oligomerdonor:Fulleren-Solarzellen etabliert [147]. In diesen aufgrund der Entropie typischerweise gut mischbaren Materialsystemen stellt die Flüssigphasenseparation ein geringeres Problem dar als in Polymer:Fulleren-Mischschichten. Entweder sind Oligomerdonor und Fulleren zu durchmischt und eine Fest-Flüssig-Phasenseparation in Form einer vereinfachten Kristallisation kann durch Additive (und auch Feststoffadditive) hervorgerufen werden [201–203]. Oder die Kristallisation ist bereits ohne Additive derart ausgeprägt, dass sich nicht die richtige Morphologie einstellt [204]. Bei einer zu starken Kristallisation kann diese durch Additive mit einer schlechten Lösungsmittelqualität (oder Feststoffadditive) kontrolliert werden

und zur Phasenseparation in den richtigen Größenordnungen führen [205, 206]. Typisch für Oligomerdonor:Fulleren-Solarzellen sind die deutlich geringeren Additivvolumina gegenüber Polymer:Fulleren-Systemen, welche jeweils zu optimalen Wirkungsgraden führen [151, 201, 207].

3 Herstellung und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Architekturen, die Probenpräparation sowie die eingesetzten Materialien abseits der photoaktiven Absorberschicht beschrieben und deren Funktion erklärt. Daran schließen sich die eingesetzten Charakterisierungsmethoden an. Diese sind in Methoden zur Untersuchung der optischen, elektronischen und morphologischen Eigenschaften unterteilt. Dabei werden auch typische Vorgehensweisen der Analyse und Datenauswertung erläutert, die in späteren Ergebniskapiteln zum Einsatz kommen.

3.1 Architekturen und Materialauswahl

Wie bereits im Grundlagenkapitel dargestellt, besteht eine organische Solarzelle im einfachsten Fall aus der photoaktiven Schicht zwischen zwei Elektroden, von denen mindestens eine transparent sein muss. Für eine effiziente organische Solarzelle ist die Verwendung weiterer funktionaler Schichten jedoch essentiell. Transportschichten für die Ladungsträger, die zur jeweiligen Elektrode gelangen sollen, dienen der Unterdrückung von Rekombination diffundierender Ladungsträger an der „falschen“ Elektrode und ermöglichen eine bessere Anpassung der Transportenergien der photoaktiven Schicht zu den Elektroden. In dieser Arbeit wurde vorrangig die in Abbildung 3.1 dargestellte invertierte Architektur verwendet. Dabei wird eine sogenannte Elektronentransportschicht (engl. *electron transport layer*, ETL) verwendet, wofür in dieser Arbeit Zinkoxid (ZnO) zum Einsatz kommt. ZnO ist ein Halbleiter mit typischerweise n-dotiertem Charakter und besitzt eine niedrige Austrittsarbeit, die zu 4,2 eV bestimmt wurde [208]. Diese liegt energetisch nahe am Elektronentransport-Niveau des Akzeptors der photoaktiven Schicht und ermöglicht dadurch einen verlustfreien Kontakt.

Entsprechend wird an der gegenüberliegenden Grenzschicht der photoaktiven Schicht zur Elektrode eine Lochtransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) verwendet, welche die effiziente Injektion und Extraktion von Löchern in und aus der photoaktiven Schicht begünstigt. Hierfür wird Molybdän(VI)oxid (MoO_x) verwendet, ein Metalloxid, welches ursprünglich fälschlicherweise als p-dotiert identifiziert wurde, bevor es mittels UPS eindeutig als n-dotiert charakterisiert werden konnte [209]. MoO_x zeichnet sich dabei durch eine hohe Austrittsarbeit aus, die zwischen etwa 5,4 eV und 6,9 eV liegt [210, 211]. Diese wird durch Anwesenheit von Luft oder Sauerstoff stark beeinflusst [212], wodurch die Varianz der experimentell bestimmten Werte erklärt werden könnte. Chen et al. fassten diverse *in situ* UPS Studien von thermisch verdampftem MoO_x auf Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) zusammen, wobei eine

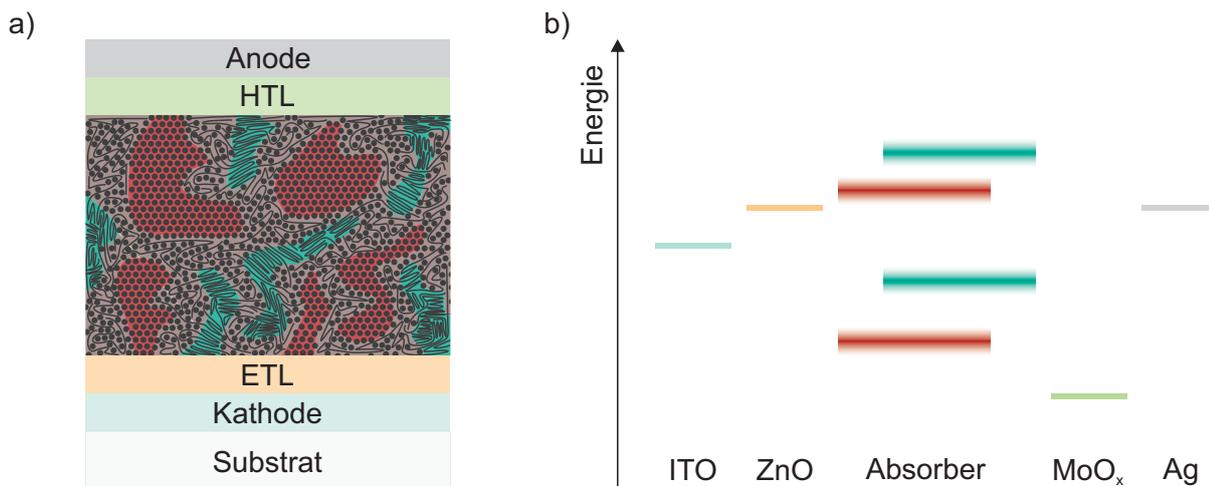


Abbildung 3.1: a) Schichtabfolge der verwendeten invertierten Architektur. b) Schematische Darstellung der Austrittsarbeiten der Elektroden- und Transportschichten im Vergleich zu den HOMO- und LUMO-Zuständen der photoaktiven Schicht vor dem Kontakt. Die Verwendung der ETL und HTL führt zur Funktion von ITO als Kathode und Ag als Anode.

deutliche Verschiebung des Vakuumlevels um 2 eV beobachtet wurde. Zudem quantifizierten sie die Austrittsarbeit zu $6,7 \pm 0,2$ eV, die um $0,5 \pm 0,2$ eV unterhalb der Valenzbandkante und $2,7 \pm 0,2$ eV oberhalb der Leitungsbandkante liegt [213]. Mit typischen organischen Donoren mit einem HOMO von 4,9–5,3 eV bildet MoO_x einen guten ohmschen Kontakt, selbst wenn es Luft ausgesetzt wurde oder wenn die Schicht aus Nanopartikeln oder durch Umsetzung eines Präkursors flüssigprozessiert hergestellt wird [214, 215].

Als Elektroden kommen Silber (Ag) und ITO zum Einsatz. Die transparente ITO-Elektrode befindet sich dabei auf dem Glassubstrat, sodass das Licht durch das Glas in die Solarzelle gelangt. Dieser Solarzellenaufbau wird auch als Superstrat-Konfiguration bezeichnet, wobei dieser Begriff in der organischen Photovoltaik wenig gebräuchlich ist, bedingt durch die fast ausschließliche Verwendung dieses Aufbaus. Daher wird auch hier im weiteren Verlauf für das Glas der Begriff Substrat verwendet. Das darauf befindliche ITO zeichnet sich dank einer Bandlücke von etwa 4 eV durch eine hohe Transmission von über 85 % im sichtbaren Spektralbereich und durch hohe Leitfähigkeit aus [216]. Dies macht es trotz hoher Kosten aufgrund begrenzter Indium-Ressourcen zum vorwiegend genutzten transparenten, leitfähigen Oxid (engl. *transparent conductive oxide*, TCO), beispielsweise auch in der Displaytechnologie. ITO besitzt eine Austrittsarbeit von etwa 4,5–4,7 eV [217, 218], die beispielsweise auch durch UV-Ozon oder Säurebehandlung verändert werden kann [219]. Da allerdings die Verwendung von ITO als Anode ohne weitere Zwischenschicht zur photoaktiven Schicht seit anfänglichen Studien kaum mehr Anwendung findet, ist die tatsächliche Austrittsarbeit von ITO von untergeordneter Relevanz. Entscheidend ist vielmehr der Kontakt der eingefügten Transportschicht mit den organischen Halbleitern der photoaktiven Schicht.

Als opake Elektrode auf der oberen Transportschicht wird in dieser Arbeit Silber verwendet, was in polykristalliner Form eine Austrittsarbeit von 4,26 eV besitzt [220]. Abbildung 3.1b zeigt schematisch die Austrittsarbeiten der Materialien in der verwendeten Architektur im Vergleich zu den (energetisch verteilten) HOMO- und LUMO-Energien der photoaktiven Schicht. Hier zeigt sich auch die Unabhängigkeit der Funktion der Solarzelle von der Austrittsarbeit-Differenz der Elektroden, die die Ladungsträger lateral führen: Während die in Kapitel 2.2 vereinfacht dargestellte photoaktive Schicht zwischen zwei Elektroden ein elektrisches Feld erfährt, was zur Extraktion der Elektronen am opaken Metallkontakt (Kathode) und der Löcher an der transparenten Elektrode (Anode) führt ($\Phi_{\text{ITO}} > \Phi_{\text{Metall}}$), so ergibt die Verwendung der gewählten Transportschichten eine umgekehrte Ladungsträgerbewegung (daher invertierte Architektur). Der Kontakt des Akzeptors der photoaktiven Schicht mit der ETL und des Donors mit der HTL ergibt ein internes Feld, welches photogenerierte Elektronen zur ITO-Elektrode (Kathode) und Löcher zur Silberelektrode (Anode) driften lässt ($\Phi_{\text{ETL}} < \Phi_{\text{HTL}}$).

3.2 Probenpräparation

Aufgrund geringer Schichtdicken von wenigen 10 nm bis 200 nm sind organische Solarzellen anfällig gegenüber eingelagerten Partikeln oder Verschmutzungen, die zu einer erheblichen Einschränkung der Funktionalität führen können. Die Herstellung der Bauteile muss demnach unter besonderen Umgebungsbedingungen geschehen. Die Probenherstellung erfolgt daher am Lichttechnischen Institut (LTI) in einem Reinraum der Klassifizierung 6 bis 8 (nach ISO 14644-1) bzw. am Materialwissenschaftlichen Zentrum für Energiesysteme (MZE) in einem Reinraum der Klassifizierung 6 und 7. Weiterhin sind organische Halbleiter empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser, was dazu führt, dass bereits die Verarbeitung selbiger in Luftumgebung zu Degradation führen kann. Zum Ausschluss von Beeinträchtigungen werden die Proben in Handschuhboxen (engl. *glovebox*), die eine definierte Stickstoffatmosphäre bereitstellen (O_2 und $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm), hergestellt und gelagert. Der Transport der Proben zwischen den Handschuhboxen wird in kurzzeitig gasdichten Kunststoffboxen (Lock&Lock, HanaCobi) durchgeführt. Im Folgenden werden die typischen Präparationsschritte zur Herstellung der organischen Solarzellen aufgeführt.

3.2.1 Substratvorbereitung

Als Substrat dienen mit 130 nm ITO beschichtete, 1,1 mm starke Glasplatten (Luminescence Technology Corp.) mit einem Flächenwiderstand von ca. 13 Ω . Diese werden zunächst mit einem Glasschneider auf eine Größe von 64 \times 64 mm² gebracht. Anschließend erfolgt eine Strukturierung durch einen Photolithographie-Prozess. Dabei wird ein Positiv-Photolack (ma-P 1215, Microresist Technology) flächig aufgebracht, thermisch vorbehandelt und anschließend durch eine Schattenmaske mit UV-Strahlung belichtet. Darauf folgt die Entwicklung (ma-D 331) und

eine thermische Nachbehandlung [221]. Die nun vom verbliebenen Photolack bedeckten Bereiche des ITO werden während des folgenden Ätzvorgangs für 7 min in 37 %ger Salzsäure geschützt und nur offen liegende ITO-Bereiche entfernt. Es folgt ein Abspülen der Säure mit Reinstwasser und ein Entfernen des Photolacks mit Aceton. Alternativ zum beschriebenen Photolithographie-Prozess wurden teilweise auch selbstklebende Folien eingesetzt, welche mittels einer Transferfolie die gewünschte Struktur auf das ITO-Glas übertragen lassen und ebenso die ITO-Bereiche bedecken, die nach dem folgenden Ätzprozess verbleiben sollen. Klebefolienreste werden anschließend mit Aceton entfernt, bevor in beiden Fällen die größeren Glassubstrate auf 16 gleichgroße Substrate von $16 \times 16 \text{ mm}^2$ geschnitten werden. Die geschnittenen Substrate werden in einem Teflonhalter nacheinander in Aceton und 2-Propanol (2-PA) für je 10 min in einem Ultraschallbad gereinigt und mit Stickstoff trocken geblasen. Abbildung 3.2a zeigt das strukturierte ITO-Glassubstrat, auf welchem die weiteren Schichten abgeschieden werden.

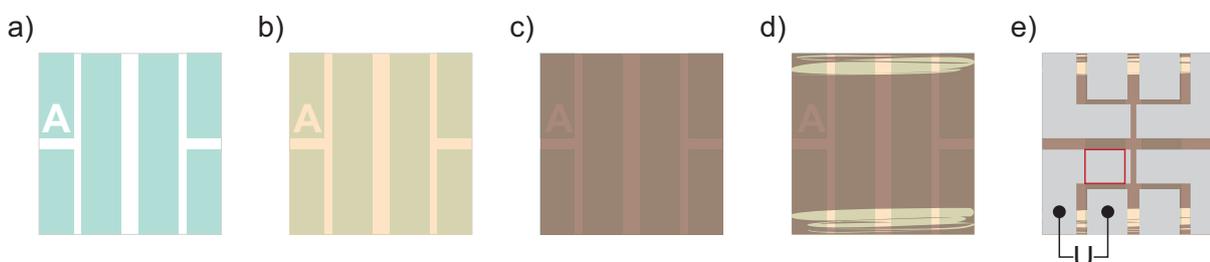


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte einer organischen Solarzelle. a) ITO-Struktur auf einem $16 \times 16 \text{ mm}^2$ großen Glassubstrat. b) Per Rotationsbeschichtung abgeschiedene ETL aus ZnO-Nanopartikeln und c) photoaktive Schicht. d) Freilegen der ITO-Kontaktflächen durch Kratzen mit einer Kunststoffpinzette. e) Durch das thermische Verdampfen des MoO_x und der Silberelektrode durch eine strukturvorgebende Schattenmaske werden die Solarzellen komplettiert. Vier identische Solarzellen pro Substrat können somit elektrisch unabhängig voneinander gemessen werden, die aktive Fläche einer dieser Solarzellen ist beispielhaft in rot hervorgehoben.

3.2.2 Flüssigprozessierte Schichten

Die folgenden Schichten werden aus einer Flüssigkeit abgeschieden, was perspektivisch geringe Kosten bei einer großflächigen industriellen Herstellung, beispielsweise in Rolle-zu-Rolle Beschichtungsverfahren, ermöglicht. In dieser Arbeit wird die Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) im Labormaßstab verwendet, die sich nur bedingt für große Flächen nutzen ließe. Dabei wird die verwendete Lösung auf das Substrat pipettiert, welches sich auf einem Drehteller befindet. Aus dem Zusammenspiel von adhesiver Flüssigkeits-Substrat-Kraft und Zentrifugalkraft infolge der Rotationsbewegung entsteht eine radiale Bewegung der Flüssigkeit, wodurch auch eine große Menge (typischerweise $>90 \%$) der Flüssigkeit vom Substrat geschleudert wird, jedoch eine dünne, homogene Schicht verbleibt. Gegenüber Material sparsameren Beschichtungsverfahren liegt der Vorteil dieser Methode in der einfachen Variabilität bei Beschichtung

vieler kleiner Substrate, was die Untersuchung verschiedener Lösungen oder unterschiedlicher Schichtdicken innerhalb eines Experiments ermöglicht. Diverse Faktoren nehmen bei der Rotationsbeschichtung Einfluss auf die Schichtdicke d . Ein erstes Modell für die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke infolge radialer Bewegung bei der Rotationsbeschichtung und unter diversen vereinfachenden Annahmen wurde von Emslie et al. aufgestellt (für den Fall einer zu Beginn homogenen Verteilung) [222].

$$\frac{dd}{dt} = -2 \frac{\rho \omega^2}{3\nu_0} d^3 \quad (3.1)$$

Dabei ist ρ die Dichte der Flüssigkeit, ν_0 die initiale Viskosität und ω die Winkelgeschwindigkeit der Drehbewegung. Die Schichtdickenabnahme ist somit zu Beginn der Rotationsbewegung am höchsten, wodurch sich infolge die Rate der Schichtdickenänderung sehr schnell verringert. Als weitere Phase der Schichtdickenveränderung während der Rotationsbeschichtung ist die Abnahme aufgrund der Flüssigkeitsverdunstung zu sehen. Dies hängt, wie von Bornside et al. gezeigt [223], von Stoffübergangskoeffizienten ab. Die Rate der Schichtdickenabnahme ist bis auf die finale Phase, in der der Volumenanteil des Lösungsmittels einen größeren Einfluss hat, konstant, was eine lineare Abnahme der Schichtdicke zur Folge hat [168]. Unter Berücksichtigung beider Vorgänge lassen sich selbst die zeitlichen Schichtdickenentwicklungen von Polymer:Fulleren-Lösungen bei der Rotationsbeschichtung gut beschreiben [168].

Für einen Zusammenhang aus finaler Schichtdicke und Winkelgeschwindigkeit ist die folgende empirische Beziehung anerkannt [224].

$$d = k \cdot \omega^\alpha \quad (3.2)$$

Darin hängen die empirischen Konstanten k und α von diversen Parametern ab, die die Interaktion zwischen Feststoff(en), Lösungsmittel sowie dem Substrat zusammenfassen. Sie werden weiterhin von physikalischen Größen, wie der Viskosität, Konzentration oder den rheologischen Parametern, bestimmt. Es wurde beobachtet, dass der Exponent α diverser Polymer-Lösungen einen Wert von $-0,5$ besitzt und nur geringfügig davon abweicht [224]. Winkelgeschwindigkeit, Viskosität und Konzentration bestimmen somit maßgeblich die finale Schichtdicke, wohingegen die zu Beginn aufgetragene Flüssigkeitsmenge, die Winkelbeschleunigung vor dem Erreichen der finalen Winkelgeschwindigkeit und die Zeit der Rotationsbeschichtung nur begrenzte Einflüsse haben [224]. Somit lässt sich die Schichtdicke einer bestimmten Lösung einer Konzentration c in gewissem Maße über die Drehzahl f_{rot} (in min^{-1}) mit $\omega = 2\pi f_{\text{rot}}$ einstellen. Dieser Schichtdickeneinstellung über die Drehzahl sind jedoch gewisse Grenzen gesetzt, einerseits durch die geringere Auswirkung hoher Drehzahlen aufgrund des $\sqrt{\omega}^{-1}$ -Zusammenhangs und die Begrenzung der maximalen Drehzahl des Geräts. Andererseits sind die Drehzahlen typischerweise auf über 600 min^{-1} beschränkt, da geringere Drehzahlen zu deutlichen Schicht-

Inhomogenitäten auf den Substraten führen, da die sich radial verteilende Flüssigkeit nicht über die Kante des Substrats geschleudert wird und dort in erhöhter Schichtdicke verbleibt.

In dieser Arbeit stehen Rotationsbeschichter (engl. *spin coater*) der Firma Süss Microtec, Modelle RC-5 und RC-6 zur Verfügung, die sich jeweils in Handschuhboxen unter Stickstoffatmosphäre befinden.

ZnO-Schicht

Wie in Abschnitt 3.1 bereits erwähnt, wird ZnO als ETL verwendet und als Schicht auf ITO abgeschieden. Hierfür kommen ZnO-Nanopartikel zum Einsatz, welche in einer 2-PA Dispersion mit einem ZnO-Massenanteil von 2,5 % als Produkt N-10 von Avantama AG bezogen werden. Diese Dispersion wird zunächst durch 2-PA auf einen ZnO-Massenanteil von 1 % verdünnt. Anschließend werden je 50 μL pro Substrat aufgetragen, welches bei 4000 min^{-1} und einer anfänglichen Winkelbeschleunigung von $1000 \text{ min}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für 30 s rotiert. Es folgt eine Temperaturbehandlung auf einer Heizplatte bei 80°C für 10 min, wodurch organische Stabilisatoren der Dispersion aus der Schicht entfernt werden. Abbildung 3.3a zeigt die Schicht aus ZnO-Nanopartikeln innerhalb der fertigen Bauteilarchitektur anhand des Querschnitts (engl. *cross section*) durch die Solarzelle. Dazu wurde ein fokussierter Ionenstrahl (engl. *focused ion beam*,

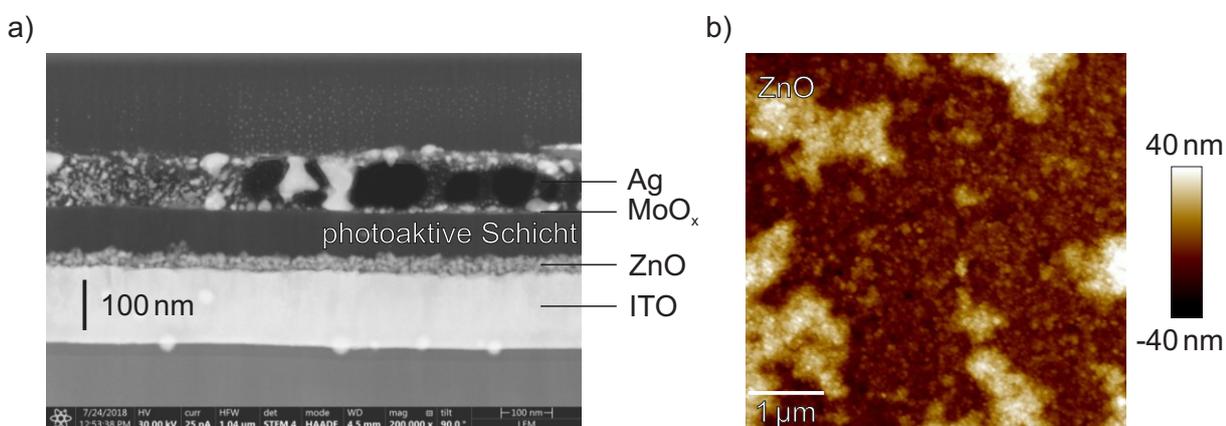


Abbildung 3.3: a) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer Solarzelle im Querschnitt, welche die Schichtabfolge der Bauteilarchitektur zeigt. Die Nanopartikel-Bestandteile der ZnO-Schicht sind gut zu erkennen. b) Mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmte Topographie der ZnO-Schicht.

FIB) verwendet, um eine dünne Lamelle von wenigen 100 nm aus der Probe herauszutrennen. Diese wurde anschließend mit einem Rasterelektronenmikroskop (engl. *scanning transmission electron microscope*, STEM) abgebildet. Die einzelnen Nanopartikel sind gut zu erkennen, ebenfalls die durchschnittliche Schichtdicke von 25 bis 30 nm. Auch fällt auf, dass die Schicht an ihrer Oberfläche nicht sehr eben ist. Abbildung 3.3b zeigt die Topographie der ZnO-Schicht auf ITO, charakterisiert mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (engl. *atomic force microscope*, AFM). Auffallend sind Bereiche einer erhöhten Topographie mit Abmessungen von wenigen

μm . Dadurch, und nicht durch die Größe der Nanopartikel selbst (wenige nm), besitzt die Schicht eine quadratische Rauheit (siehe Abschnitt 3.4.2) von 13 nm. Für darauf abgeschiedene photoaktive Schichten von etwa 100 nm und mehr stellt diese Rauheit jedoch kein größeres Problem dar. Allerdings kann sich die Topographie der ZnO-Schicht auch durch die darüber aufgetragene Schicht durchzeichnen (siehe Kapitel 4), was die Analyse photoaktiver Schichten in der eigentlichen Solarzellenarchitektur teilweise erschwert.

Photoaktive Schicht

Die Halbleiter der photoaktiven Schicht liegen als pulverförmige Feststoffe vor, weshalb sie vor der Beschichtung zunächst in flüssige Form gebracht werden müssen. Dazu werden sie in einem Lösungsmittel gelöst. Für die typische Zusammensetzung der photoaktiven Schicht aus einem (Polymer-)Donor und einem (Fulleren-)Akzeptor geschieht dies zunächst durch Abwiegen des Akzeptors mit Hilfe einer Feinwaage und Dazugeben des Lösungsmittels mit dem Volumen V_{LM} , sodass die Konzentration des Akzeptors c_{A} eingestellt wird ($c_{\text{A}} = m_{\text{A}}/V_{\text{LM}}$). Der Akzeptor wird nun für typischerweise 15 min bei erhöhter Temperatur von 85 °C auf einer Heizplatte vollständig gelöst. Der Donor wird ebenfalls abgewogen und die Akzeptorlösung hinzupipettiert, sodass zum einen die Konzentration des Donors c_{D} im Verhältnis zum Lösungsmittelvolumen V_{LM} eingestellt wird und zum anderen dadurch das Massen-Mischungsverhältnis (engl. *blend ratio*, D:A) zwischen Donor und Akzeptor definiert wird. Es ergibt sich eine Lösung mit einer Gesamtfeststoffkonzentration $c_{\text{D:A}} = c_{\text{D}} + c_{\text{A}}$ und einem Mischungsverhältnis D:A. Eine typische Gesamtfeststoffkonzentration $c_{\text{D:A}}$ liegt bei 20–40 gL⁻¹. Dieser Ansatz wird nun mindestens über Nacht bei 85 °C gelöst. Diese Vorgehensweise resultiert aus der Beobachtung, dass sich die Akzeptoren, typischerweise Fullerene oder Oligomere, deutlich schneller in den gewählten Lösungsmitteln vollständig lösen als Polymere, die in dieser Arbeit als Donor eingesetzt werden. Anschließend kann die Zugabe eines Additivs mit Volumen V_{Add} erfolgen, wobei sich der fortan angegebene Anteil x_{Add} als Additivvolumen im Verhältnis zum Hauptlösungsmittelvolumen angegeben ist ($x_{\text{Add}} = V_{\text{Add}}/V_{\text{LM}}$). Daraufhin kann die Beschichtung des Substrats mit dieser Lösung erfolgen, welche teilweise zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt wird, teilweise auch bei erhöhter Temperatur von 85 °C gehalten wird, bis davon 50 μL auf das Substrat pipettiert werden. Danach erfolgt die Rotationsbeschichtung bei einer Drehzahl zwischen 800 min⁻¹ und 2000 min⁻¹ und einer anfänglichen Winkelbeschleunigung von 1000 min⁻¹ s⁻¹ für 60 s. Je nach Lösungsmittel ist der Film während dieser Zeit vollständig getrocknet, oder die Trocknung der Schicht wird nach Platzieren des Substrats auf einem Tuch neben dem Rotationsbeschichter fortgesetzt. Auf diese Weise hergestellte photoaktive Schichten besitzen eine typische Dicke von 80–200 nm. Eine thermische Nachbehandlung findet in dieser Arbeit zumeist nicht statt.

Für ein zu untersuchendes Gemisch aus Donor und Akzeptor ergibt sich somit ein großer Para-

meterraum, wobei sich jeder Parameter auf die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen auswirken kann: Wahl des Lösungsmittels, Wahl des Additivs, Additivanteil, Donor:Akzeptor Massenverhältnis, Temperatur der Lösung, Drehzahl der Rotation und mögliche Nachbehandlung. Die genauen Herstellungsparameter der in den Ergebniskapiteln präsentierten Solarzellen sind im Anhang A.3 aufgeführt.

3.2.3 Thermisch verdampfte Schichten

Auch wenn es für die großflächige, kostengünstige Herstellung von organischen Solarmodulen im industriellen Umfeld nur bedingt sinnvoll wäre, Flüssigprozessierung und Vakuumabscheidung zu kombinieren, so hat dies im Labormaßstab durchaus Vorteile. Hohe Reproduzierbarkeit, Reinheit der Materialien und, vor allem für die Elektrode, eine einfache Möglichkeit der Strukturvorgabe beim thermischen Verdampfen sind ideale Voraussetzungen dafür, den Fokus der Solarzellen-Untersuchung auf die photoaktive Schicht zu legen. In dieser Arbeit werden sowohl die HTL aus MoO_x als auch die Elektrode aus Silber durch thermisches Verdampfen auf den Solarzellen abgeschieden. Dafür wird MoO_x in Pulverform mit einer Reinheit von $\geq 99,5\%$ (ACS Reagent) von Sigma-Aldrich bezogen, Silber als Draht mit 1 mm Durchmesser und einer Reinheit von 99,9% von chemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH. Als Aufdampfanlage werden am LTI eine Spectros von Kurt J. Lesker Company Ltd. und am MZE eine MB-ProVap 7G von M. Braun Inertgas-Systeme GmbH genutzt. Beide Anlagen sind mit Handschuhboxen verbunden und ermöglichen somit das Beladen unter Stickstoffatmosphäre. Dafür werden zunächst bis zu 16 Substrate in einem Halter positioniert und mit Hilfe einer Metallmaske und Kunststoffpinzette Bereiche der zuvor flüssigprozessierten Schichten durch Kratzen wieder entfernt. In Abbildung 3.2d ist schematisch dargestellt, um welche Bereiche es sich hierbei handelt. Damit wird ermöglicht, dass die ITO-Struktur freigelegt wird und an diesen Stellen die thermisch verdampften Schichten einen Kontakt zur unteren Elektrode erhalten. Dies ermöglicht die elektrische Kontaktierung der ITO-Elektrode und verbessert zudem den Kontaktwiderstand zwischen den Federkontaktstiften des Messhalters und der unteren Elektrode durch die eingefügte Silberschicht. Nach diesem Schritt werden durch das Kratzen freigesetzte und möglicherweise auf den Schichtbereichen der späteren Solarzellen angehäufte Partikel vorsichtig mit einer Stickstoffpistole entfernt. Danach wird die metallische Schattenmaske justiert, welche die Struktur der thermisch verdampften Schichten auf dem Substrat vorgibt. Der Halter wird nun kopfüber in eine rotierbare Aufnahme innerhalb der Vakuumkammer der Aufdampfanlage eingehängt und diese auf einen Nenndruck von $< 10^{-6}$ mbar gebracht. Es folgt die Überführung der Materialien in die Gasphase durch widerstandsbeheizte Quellen, wobei MoO_x direkt aus der festen in die gasförmige Phase übergeht (sublimiert), Silber zunächst schmilzt und anschließend verdampft. Durch Regelung des Stromflusses kann die Aufdampfrate eingestellt werden, welche über in der Kammer befindliche Schwingquarze fortwährend gemessen wird.

Typische Aufdampfraten liegen im Bereich von 0,5 bis 2,5 Å s⁻¹. Zunächst wird die MoO_x-Schicht aufgebracht. Bis sich eine entsprechende Rate eingefunden hat, können die Proben mit Hilfe eines mechanisch abschirmenden Schließers (engl. *shutter*) von der Gasphase ferngehalten werden. Mit dem Erreichen einer akzeptablen Rate wird dieser geöffnet und kontrolliert eine Schicht von 10 nm abgeschieden. Anschließend wird der Shutter wieder geschlossen, die Rate von MoO_x zurückgefahren, die Aufheizung von Silber eingeleitet und bei erreichter Rate der Shutter wieder geöffnet und 100 nm abgeschieden. Nach Abkühlen der Quellen wird die Vakuumkammer belüftet und die fertigen Solarzellen entnommen. Jede einzelne der 16 Proben besitzt nun eine wie in 3.2e dargestellte Elektrode, wodurch sich je Substrat vier elektrisch unabhängig messbare Solarzellen ergeben. Die aktive Fläche jeder Solarzelle ergibt sich aus dem überlappenden Bereich der ITO-Struktur und der oberen Elektrode zu $3,5 \times 3 \text{ mm}^2$.

3.3 Optische und elektrische Charakterisierung

3.3.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Zur optischen Charakterisierung der photoaktiven Materialien als Einzelschichten, Mischschichten oder in Lösungen wird das Absorptionsverhalten mit einem Spektrophotometer für den ultravioletten, sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich (engl. *ultraviolet, visible, near-infrared*, UV-Vis-NIR) gemessen. Abbildung 3.4 zeigt dazu den schematischen Messaufbau, wie er auch im verwendeten Gerät Cary5000 von Agilent Technologies Inc. zum Einsatz kommt. Das Licht einer Halogenlampe oder einer Deuterium-Lampe (UV-Bereich) wird in einem Monochromator in seine Spektralteile zerlegt. Die Ausgangswellenlänge λ kann dabei durch Drehung von optischen Gittern sequentiell durchgestimmt und somit nur ein schmaler Spektralteil mit einer typischen Bandbreite von 2 nm ausgelassen werden. Dieses monochromatische Licht, durch optische Filter um höhere Ordnungen reduziert, trifft auf einen Sektorspiegel in Form einer rotierenden Halbscheibe, sodass der Strahl zerhackt wird und abwechselnd ein Teil als Referenzstrahl, der andere Teil als Probenstrahl durch die Probenkammer geführt wird. In dieser kann die zu untersuchende Probe eingebaut werden, wobei es sich in dieser Arbeit entweder um dünne Schichten auf Glassubstraten handelt, die in einen Feststoffprobenhalter gesetzt werden, oder um Lösungen in Küvetten, die in einen mit Peltier-Elementen temperierbaren Küvettenhalter gesetzt werden. In den Referenzstrahl wird eine unbeschichtete Glasprobe oder eine Küvette mit reinem Lösungsmittel eingeführt. Das durch Probe und Referenz direkt transmittierte Licht fällt anschließend auf einen Detektor, bei dem es sich um einen Photonenvervielfacher, (engl. *photomultiplier tube*, PMT) für den UV- und sichtbaren Spektralbereich handelt und um einen Detektor aus Bleisulfid (PbS) für den infraroten Spektralbereich. Die für diesen sogenannten Zweistrahl-Aufbau relevante Messgröße ist der Vergleich der Strahlintensitäten I_λ von Probenstrahl und Referenzstrahl, bei der jeweiligen Wellenlänge λ . Als Absorbanz

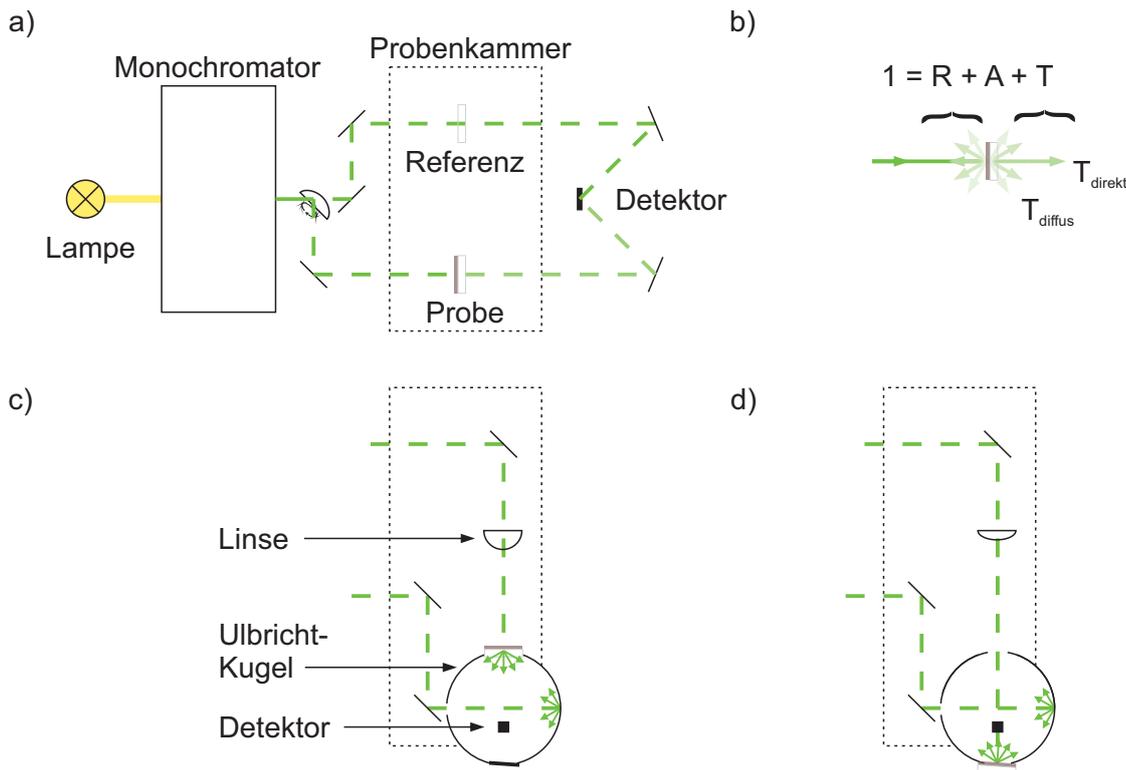


Abbildung 3.4: a) Schematischer Aufbau der UV-Vis-NIR-Messung zur Bestimmung der Absorbanz. Das monochromatische Licht wird dazu von einem Sektorspiegel abwechselnd auf die Probe oder die Referenz geleitet und die direkt transmittierte Intensität detektiert. b) Zur Messung der Absorption des Materials ist die direkte Transmission nicht mehr ausreichend, wenn Reflexion und diffuse Transmission nicht vernachlässigbar sind, was vor allem bei rauen Schichten der Fall ist. c) Messung der totalen Transmission (direkte und diffuse Anteile) mit Hilfe einer Ulbrichtkugel, mit der Probe am Eingang der Kugel. d) Messung der totalen Reflexion, mit der Probe an der äußeren Position der Ulbricht-Kugel. Mit Linsen wird der Fokus auf die beiden möglichen Probenpositionen gesetzt.

(engl. *absorbance*, Abs), auch dekadisches Absorptionsmaß genannt, bezeichnet man dabei das logarithmische Verhältnis aus Intensität I_0 vor der Probe und I dahinter:

$$\text{Abs}_\lambda = \log_{10} \frac{I_{0,\lambda}}{I_{1,\lambda}} \quad (3.3)$$

Aus praktischen Gründen bestimmt man die Intensität vor der Probe durch die transmittierte Intensität des Referenzstrahls. Korrekterweise gilt dieser Zusammenhang für die Absorbanz nur, wenn die an der Abschwächung des direkt transmittierten Lichts beteiligten Prozesse wie Streuung und Beugung vernachlässigbar sind und die Reflexion durch Messung der Referenzprobe richtig einbezogen wird. Ansonsten spricht man auch von Extinktion, oder auch von optischer Dichte, wenn die Abschwächung des Lichts beim Durchgang durch ein Medium beschrieben wird. Wie in Abbildung 3.4b schematisch dargestellt ist, wird die durch direkte Transmission gemessene Abschwächung des Lichts im Allgemeinen nicht nur von der eigentlichen Absorption im Medium und der direkten Reflexion beeinflusst, sondern auch durch diffuse Reflexion

und diffuse Transmission, vor allem wenn es sich um raue Oberflächen und streuende Strukturen in der Größenordnung der Lichtwellenlänge handelt. Um dementsprechende diffuse Abschwächung von der eigentlichen Absorption A zu unterscheiden, können die totale Transmission T und die totale Reflexion R getrennt voneinander gemessen und mit folgendem Zusammenhang die Absorption bestimmt werden:

$$A = 1 - T - R \quad (3.4)$$

Dazu wird ein Messaufbau mit einer Ulbricht-Kugel verwendet, wie er in Abbildung 3.4c für die Transmissionsmessung und in Abbildung 3.4d für die Reflexionsmessung dargestellt ist. In die Probenkammer wird ein Einsatz integriert, der Proben- und Referenzstrahl (nun getauscht) in eine Ulbricht-Kugel leitet. Diese ist im Inneren mit Spectralon, einem diffus reflektierenden Material aus Polytetrafluorethylen (PTFE), beschichtet, sodass das Licht solange reflektiert wird, bis es von dem am Boden befindlichen Detektor aufgenommen wird. Als Detektoren kommen dabei ein PMT für den UV- und sichtbaren Spektralbereich und zum anderen ein Photodetektor aus Indiumgalliumarsenid (InGaAs) für den Infrarotbereich zum Einsatz. Für die Transmissionsmessung wird eine Sammellinse in den Probenstrahlengang gesetzt, sodass dessen Licht auf einen kleinen Bereich auf der Probe fokussiert wird, die an der Außenseite der Ulbricht-Kugel montiert ist. Durch das Verwenden einer Linse in einem der Strahlgänge muss zudem zwingend eine Korrekturmessung ohne Probe durchgeführt werden, sodass der Vergleich von Referenzstrahl-Intensität und Probenstrahl-Intensität zu $T = 100\%$ korrigiert wird. Diese wellenlängenabhängige Korrektur wird folglich auf jede Probenmessung angewendet. Im Gegensatz dazu befindet sich bei der Reflexionsmessung die zu untersuchende Probe an der Rückseite der Ulbricht-Kugel. Durch eine Sammellinse mit größerer Brennweite wird das Licht auf die Probe fokussiert. Transmittiertes Licht verlässt die Ulbricht-Kugel, wohingegen das von der Probe reflektierte Licht nach Mehrfachreflexion auf den Detektor gelangt. Gleichmaßen muss vor der eigentlichen Messung eine Korrekturmessung durchgeführt werden, mit der durch Reflexion am Spectralon-Einsatz der Vergleich von Proben- und Referenzstrahl-Intensität zu $R = 100\%$ korrigiert wird.

Wie zu Beginn des Abschnitts diskutiert, können neben Schichtproben auch Lösungen untersucht werden, wofür der Zweistrahl-Aufbau und damit die Messung der Absorbanz zum Einsatz kommt. Während bei Schichten mit Dicken kleiner als die Wellenlänge des Lichts Dünnschichtinterferenzen eine entscheidende Rolle spielen, so können Lösungen in Küvetten als homogenes Medium betrachtet werden, und es gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$\text{Abs}_\lambda = \log_{10} \frac{I_{0,\lambda}}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda \cdot c_m \cdot d \quad (3.5)$$

Hierin sind d die Schichtdicke, in diesem Fall die Weglänge von 1 cm durch die Küvette, ε_λ der molare dekadische Absorptionskoeffizient und c_m die molare Konzentration der in der Lösung

absorbierenden Substanz (in molL^{-1} , dadurch ϵ_λ in $\text{L mol}^{-1} \text{m}^{-1}$). Über die molare Masse des Feststoffs M (in g mol^{-1}) kann mit $c_m = c/M$ der Zusammenhang auch anhand der Feststoff-Massenkonzentration c angegeben werden. Somit gilt ein linearer Zusammenhang zwischen Absorbanz und angesetzter Konzentration der Lösung. Dies wird genutzt, um zunächst bei definierten Konzentrationen den Koeffizienten ϵ_λ eines Materials zu bestimmen, womit anschließend die unbekannte Konzentration einer anderen Lösung bestimmt werden kann. Mit Hilfe des beschriebenen Vorgehens wird in dieser Arbeit die Löslichkeit eines Stoffs in diversen Lösungsmitteln ermittelt.

3.3.2 Photolumineszenzspektroskopie

Neben der Absorption photoaktiver Materialien liefert auch die Untersuchung der Photolumineszenz (PL), d.h. Emission von Licht bei Anregung mit Licht, hilfreiche Informationen. Hierfür wird ein Cary Eclipse Fluoreszenz-Spektrophotometer von Varian Inc. verwendet. In diesem wird das Licht einer Xenon-Blitzlampe von einem Monochromator in seine Spektralteile zerlegt, womit sich die Wellenlänge der Anregung selektieren lässt. Dieses Anregungslicht trifft auf die zu untersuchende Probe, wobei es sich in dieser Arbeit um beschichtete Glassubstrate handelt, welche in einen Feststoffhalter innerhalb der Probenkammer eingesetzt werden. In einem Winkel von 90° zum Anregungsstrahl befindet sich der Ausgang, durch den das emittierte Licht durch einen weiteren Monochromator spektral zerlegt und von einem PMT detektiert wird. Durch Drehung des in diesem Monochromator befindlichen optischen Gitters wird das Emissionsspektrum sequentiell aufgezeichnet. Durch den Feststoffhalter lässt sich die Probe in einem Winkel von 20° bis 35° zur Senkrechten der Anregung positionieren, sodass möglichst wenig Reflexion der Anregung die Messung der PL beeinflusst. Weiterhin können Filter sowohl für die Anregung als auch für die Emission gewählt werden, um Streulicht und höhere Ordnungen zu unterdrücken. Ein weiterer PMT-Detektor wird noch vor der Probenkammer über einen Strahlteiler beleuchtet, um als Referenz die Intensität der Anregung in der gemessenen Emission zu berücksichtigen. Mit dem verwendeten Gerät kann ein Spektralbereich von 200–900 nm sowohl für die Anregung als auch für die Emission untersucht werden.

In dieser Arbeit dient die Emissionsmessung der semi-quantitativen Bestimmung der PL-Löschung (engl. *quenching*). Dazu wird die PL des reinen Materials mit der PL des Materials im Gemisch verglichen, nachdem diese jeweils um die Absorbanz bei der Anregungswellenlänge korrigiert wurde. Dieser Vergleich liefert eine Aussage darüber, um wie viel geringer die PL des Materialgemischs im Vergleich zum reinen Material ist, da Grenzflächen durch Trennung der angeregten Exzitonen die Lichtemission reduzieren. Anders formuliert: Die Beobachtung von der dem reinen Material entsprechenden PL, auch im Materialgemisch, lässt auf unvollständige Exzitonentrennung schließen, ein Verlustmechanismus, der den Wirkungsgrad von organischen Solarzellen reduziert.

3.3.3 Photoelektronenspektroskopie an Luft

Mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. *photoelectron yield spectroscopy in air*, PESA) kann untersucht werden, wie sich Elektronen unter UV-Bestrahlung aus einem Material herauslösen. Somit kann das IP eines Materials bestimmt werden, anhand welchem sich verschiedene Materialien relativ zueinander gut vergleichen lassen. Ein großer Vorteil dieser PESA-Messung im Vergleich zu UPS ist die Messung an Luft anstelle von Vakuum, was den Probendurchsatz deutlich erhöht und eine relativ einfache Gerätenutzung ermöglicht. Weiterhin wird nicht wie bei UPS die kinetische Energie der Photoelektronen detektiert, sondern die Anregungsenergie der UV-Strahlung variiert und so die Photoelektronen-Ausbeute (engl. *yield*) gemessen. Somit handelt es sich um eine Art der Photoelektronen-Ausbeute (engl. *photoelectron yield spectroscopy*, PYS). In dieser Arbeit wird ein AC-2 von Riken Keiki Co., Ltd. verwendet, das auf dem Prinzip des Elektronen-Zählens an Luft (engl. *air counter*, auch *open counter* genannt) basiert [225–227]. Durch das Ausnutzen der Ionisation von Sauerstoff durch aus dem

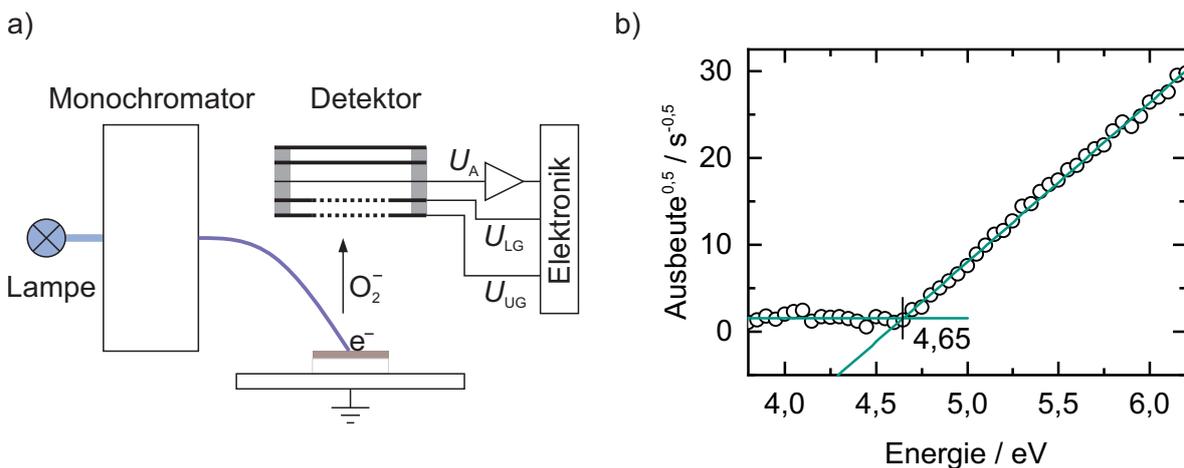


Abbildung 3.5: a) Funktionsweise der PESA-Messung. Monochromatisches UV-Licht wird durch eine optische Faser auf die Probenoberfläche geleitet und löst dort in Abhängigkeit der Energie Elektronen aus dem Material, welche den Luftsauerstoff ionisieren. Dieser driftet im elektrischen Feld zur Anode (U_A), wo er zuletzt stark beschleunigt wird und eine Elektronenlawine detektiert wird. Mittels Löschungsgitter (U_{LG}) und Unterdrückungsgitter (U_{UG}) wird die weitere Detektion von Sauerstoff verhindert, bis der Ausgangszustand wiederhergestellt ist. Somit wird ein Zählen von einzelnen Elektronen möglich. b) Darstellung der Photoelektronen-Ausbeute in Abhängigkeit der Energie des UV-Lichts am Beispiel einer ITO-Schicht. Ab einer Energie von (hier) 4,65 eV, dem IP des Materials, werden Elektronen aus dem Material gelöst und detektiert. Dieser Schwellwert ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Grundlinie und der Regressionsgeraden an die Ausbeute $^{0.5}$.

Material herausgelöste Elektronen und eine spezielle Anordnung sowie Beschaltung von Gitterelektroden im Detektor können einzelne Photoelektronen gezählt werden. Die Funktionsweise der Messung ist schematisch in Abbildung 3.5a dargestellt. Das UV-Licht einer Deuteriumlampe wird zunächst von einem Monochromator in seine Spektralteile im Bereich von 3,4–6,2 eV (364–200 nm) zerlegt und dann durch eine optische Faser in die Probenkammer geführt, wo es

auf die Probenoberfläche trifft. Ein herausgelöstes Photoelektron ionisiert den Sauerstoff der trockenen Luft. Dadurch driftet ein Sauerstoffanion zum Detektor, dessen äußeres Unterdrückungsgitter (engl. *suppressor grid*) sich auf einem Potential von 80 V um 1,5 cm entfernt von der geerdeten Probe befindet. Ein inneres Löschungsgitter (engl. *quenching grid*) befindet sich auf einem Potential von 100 V, nach dessen Durchquerung das Sauerstoffanion im elektrischen Feld zur inneren Anode (3,9 kV) stark beschleunigt wird. Die dort durch Stoßionisation erzeugte Elektronenlawine kann als eindeutiges Signal gemessen werden und erlaubt das Detektieren eines einzelnen initialen Photoelektrons. Zum Abbau der entstandenen positiven Gegenladung im Detektor und zur Unterdrückung der Bewegung weiterer Anionen zu diesem wird zum einen das Potential des Löschungsgitters auf 400 V angehoben, was die Auslöschung der Elektronenlawine zur Folge hat. Zum anderen wird das Potential des Unterdrückungsgitters auf -30 V gesetzt, was die Bewegung weiterer Anionen zum Detektor unterdrückt und die positive Gegenladung im Inneren des Detektors neutralisiert. Erst nach einer sogenannten Unterdrückungszeit (engl. *quenching time*) von $3 \mu\text{s}$ werden die ursprünglichen Potentiale wieder hergestellt und die Detektion eines weiteren Photoelektrons ermöglicht. Aus der Detektionsrate und der Unterdrückungszeit kann dann auf die eigentliche Photoelektronenrate geschlossen werden. Bei jedem Wellenlängen-Messpunkt wird die Zählrate typischerweise über 10 s gemittelt. Weiterhin erfolgt eine Korrektur der Messung durch die Bestimmung der Intensität jeder Wellenlänge mit einer Photodiode, die anstelle der Probe unter die optische Faser verfahren wird, was die Angabe einer Photoelektronen-Ausbeute ermöglicht. Neben der Auswahl des Energiebereichs kann für jede Probe die Intensität (bei 5,3 eV) so eingestellt werden, dass innerhalb des Messbereichs die rauschbehaftete Grundlinie (engl. *baseline*) von der ab einem gewissen Schwellwert ansteigenden Photoelektronenrate gut zu erkennen ist. Für in dieser Arbeit untersuchte Schichten photoaktiver Polymere wird typischerweise eine Intensität von 3 nW gewählt. Zur Bestimmung des IP, das für organische Halbleiter einer experimentellen Abschätzung des HOMO entspricht, wird der Schwellwert der Photoelektronen-Ausbeute herangezogen, ermittelt aus dem Schnittpunkt zwischen Grundlinie und der Regressionsgeraden der Ausbeute, welche sich um das IP als Schwellwert und mit der Anregungsenergie $h \cdot c_0 \cdot \lambda^{-1}$ folgendermaßen beschreiben lässt:

$$\text{Ausbeute}^{1/n} = h \cdot c_0 \cdot \lambda^{-1} - \text{IP} \quad (3.6)$$

Dabei hängt n von der Form der elektronischen Zustandsdichte (DOS, engl. *density of states*) und Photon-Elektron-Übergangsart ab [228], für (organische) Halbleiter ist sowohl $n = 2$ als auch $n = 3$ zu finden [229, 230]. In dieser Arbeit wurde $n = 2$ verwendet, wie es für ähnliche Halbleiter in der Literatur üblich ist [208, 231].

3.3.4 Stromdichte-Spannungs-Kennlinie

Solarsimulatoren und Messgeräte

Die zentrale Charakterisierung einer organischen Solarzelle erfolgt durch die Messung der $J-U$ Kennlinie unter Beleuchtung. Dazu wird das Solarzellensubstrat in einen Halter auf Federkontaktstifte gelegt und mit dem Licht eines Solarsimulators bestrahlt [30]. Dieser bildet das Spektrum des Sonnenlichts hinreichend genau nach. Als Zielgröße dient dabei das Sonnenspektrum nach Norm ASTM G173-03(2012) [232]. Dieses Normspektrum wird mit Hilfe des Modells SMARTS (engl. *simple model of the atmospheric radiative transfer of sunshine*) bestimmt, ausgehend von dem extraterrestrischen Sonnenspektrum, diversen Parametern für Atmosphären-einflüsse und unter einem Winkel von $48,2^\circ$ zwischen Sonne und Zenith auf die Erde fallend. Als Luftmasse (engl. *air mass*, AM) bezeichnet man die Weglänge des Lichts durch die Atmosphäre im Vergleich zur deren lokalen Höhe, was bei dem Winkel von $48,2^\circ$ und auf Meeresspiegelhöhe einem Wert von 1,5 entspricht. Neben der direkten Strahlung auf die Erdoberfläche ist in ASTM G173-03(2012) das Sonnenspektrum auf eine aus der Horizontalen um 37° zur Sonne geneigten Fläche definiert, wobei neben der direkten auch die diffuse Einstrahlung über den gesamten Halbraum berücksichtigt wird (hemisphärisch geneigtes Spektrum, engl. *hemispherical tilted spectrum*). Dieses Spektrum wird oft auch als globales oder global geneigtes AM1,5g bezeichnet, wobei der adjektivische Zusatz „global“ (g) laut Norm irreführend ist und nur für die Bestrahlung einer horizontalen Fläche, nicht jedoch für eine geneigte verwendet werden sollte. Die Bestrahlungsstärke des hemisphärisch geneigten AM1,5-Spektrums beträgt $E_{\text{solar}} = 1000 \text{ W m}^{-2}$. Die Aufgabe eines Solarsimulators ist es somit, dieses Spektrum im relevanten Wellenlängenbereich möglichst gut nachzuahmen.

In dieser Arbeit kommen zwei verschiedene Solarsimulatoren zum Einsatz. Am LTI steht ein Xenon-Lampen Solarsimulator Typ 91160 (300 W) von Newport zur Verfügung, der durch eine Einlassung in der Seitenwand einer Handschuhbox durch ein Quarzglas-Fenster einstrahlt [30]. Das Licht der Xenon-Lampe wird mittels Filter dem Normspektrum angepasst und beleuchtet homogen eine Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Durch einen mechanischen Shutter kann zwischen Hell- und Dunkelmessung automatisch umgeschaltet werden. Die Bestrahlungsstärke an der Position des Messhalters wird anhand einer kalibrierten Silizium-Referenzsolarzelle 91150-KG5 von Newport eingestellt. Somit kann die Leistung der Lampe so angepasst werden, dass die kalibrierte Referenzzelle ihren Nennstrom erreicht, was der Bestrahlung mit einer Sonne der Intensität aus obiger Norm entspricht. Zur elektrischen Vermessung wird eine Quellen- und Messeinheit (engl. *source measure unit*, SMU) Typ 238 von Keithley verwendet, die Spannungen über einen Multiplexer an die Kontakte der Solarzelle angelegt und gleichzeitig Ströme misst. An jedem der Federkontaktstifte sind weiterhin zwei Leitungen angebracht, sodass nach dem Vierleiter-Messprinzip der Einfluss von Zuleitungs-Widerständen eliminiert wird. Ansteuern und Auslesen der SMU sowie Steuerung des Shutters erfolgt mit einer am Insti-

tut entwickelten Software, die unter Angabe der Solarzellenfläche aus gemessenen Strömen die Stromdichten bestimmt und die wichtigsten Kenngrößen der Solarzelle (FF , U_{oc} , J_{sc} , η) ermittelt [221]. Am MZE kommt ein LED-Solarsimulator Oriel VeraSol-2 von Newport zum Einsatz, der ebenfalls an der Handschuhbox-Seitenwand durch ein Quarzglasfenster einstrahlt. Dieser Solarsimulator verfügt über 19 verschiedene Arten von Leuchtdioden (engl. *light emitting diode*, LED) und deckt damit einen Wellenlängenbereich von 400 bis 1100 nm ab, wobei seine homogen beleuchtete Fläche ebenso $5 \times 5 \text{ cm}^2$ beträgt. Damit lässt sich, im Gegensatz zum Xenon-Solarsimulator, die spektrale Bestrahlungsstärke durch unterschiedliche Aussteuerung der LEDs regeln. Von Felix Manger wurde dazu ein Programm entwickelt, mit welchem sich, neben der Ansteuerung der Messgeräte zur Aufnahme der $J-U$ Kennlinien, vorgegebene Spektren durch eine individuelle LED-Ansteuerung synthetisieren lassen [233]. Als elektrische Messgeräte dienen eine SMU Typ 2400 von Keithley und ein Multiplexer Typ 34972A von Keysight. Typischerweise werden in dieser Arbeit $J-U$ Kennlinien im Bereich -2 V bis $1,5 \text{ V}$ in Schrittweiten von $20-50 \text{ mV}$ aufgezeichnet. In Abbildung 3.6 sind die Spektren der Solar-

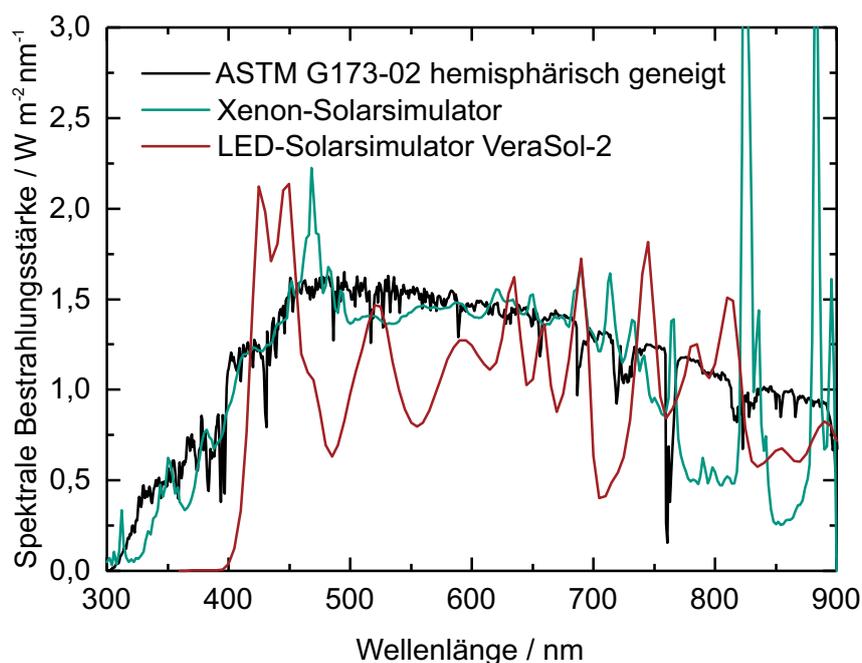


Abbildung 3.6: Spektrale Bestrahlungsstärke des verwendeten Xenon-Solarsimulators und LED-Solarsimulators im Vergleich zum AM1,5 Normspektrum nach ASTM G173-03(2012), der die direkte und diffuse Strahlung auf eine um 37° zur Sonne geneigten Fläche zugrunde liegt.

simulatoren im Vergleich zum AM1,5-Normspektrum dargestellt. Dabei handelt es sich beim LED-Solarsimulator-Spektrum um das vom Hersteller für AM1,5 vorgegebene Spektrum, welches in dieser Arbeit zur Beleuchtung von Solarzellen verwendet wurde. Im Gegensatz zum kontinuierlichen Spektrum des Xenon-Solarsimulators erkennt man beim LED-Solarsimulator die Zusammensetzung des Spektralverlaufs aus schmalbandigen Bereichen, die den einzelnen unterschiedlichen LEDs entsprechen. Ein weiterer wichtiger Unterschied zeigt sich im UV-

Bereich: Während der Xenon-Solarsimulator auch im Bereich $\lambda < 400\text{nm}$ weitgehend mit dem Normspektrum übereinstimmt, so beginnt das Spektrum des LED-Solarsimulators erst bei 400 nm. Dies hat keinerlei Auswirkung auf die Klassifizierung des Solarsimulators, da für den Spektralbereich von 300 bis 400 nm in der Norm ASTM-E927-10(2015) keine Anforderungen spezifiziert sind [234]. Prinzipiell wäre es sogar von Vorteil zur Charakterisierung von organischen Solarzellen, da UV-Licht für Degradationsprozesse hauptverantwortlich ist [235]. Stabilitätsuntersuchungen werden daher oft auch mit UV-Filtern durchgeführt [236], in einem finalen Solarmodul müssten UV-Barrierefolien diese Funktion übernehmen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich bei der Verwendung von ZnO eine starke Abhängigkeit der $J-U$ Kennlinie von der Bestrahlung mit UV-Anteilen im Licht ergibt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

ZnO-Funktionalität in Abhängigkeit der UV-Bestrahlung

Die Verwendung des LED-Solarsimulators führte zur Ausbildung von ausgeprägten Wendepunkten (engl. *inflection point*) in den $J-U$ Kennlinien unter Beleuchtung, wofür häufig auch der Begriff s-Kurvenverlauf (engl. *s-shape*) verwendet wird. Als Ursache hierfür konnte die Verwendung von ZnO als Elektronentransportschicht (siehe Abschnitt 3.1) identifiziert werden. Dies legt die Beobachtung von erhöhter Photoleitfähigkeit unter UV-Bestrahlung und je nach Umgebungsbedingungen (Luft, Sauerstoff, N_2) nahe, die für poröse ZnO-Schichten [237, 238], ZnO-Kristalle [239, 240] und ZnO-Dünnschichten beobachtet wurde [241], und die sich beispielsweise auch zur Realisierung von UV-Photodetektoren basierend auf ZnO-Nanodrähten verwenden ließ [242]. Der dabei zugrundeliegende Hauptmechanismus ist die Adsorption und Desorption von Sauerstoff und wird zumeist folgendermaßen erklärt: Im Dunkeln kann unter der Aufnahme von freien Elektronen (e^-) gasförmiger Sauerstoff ($\text{O}_2(\text{g})$) über Chemisorption als Sauerstoff-Ion ($\text{O}_2^-(\text{ad})$) angelagert werden, was eine Verarmungszone an der Oberfläche hervorruft. Wenn nun im ZnO durch Absorption von Licht mit einer Energie größer als die Bandlücke Elektronen-Loch-Paare generiert werden, können freie Löcher (h^+) die angelagerten Sauerstoff-Ionen entladen und diese desorbieren. Freie Elektronen verbleiben somit im Leitungsband des ZnO, erhöhen die Leitfähigkeit und reduzieren die Verarmungszone. Weiterhin kann durch Generierung freier Elektronen-Loch-Paare der Ausbau von Sauerstoff aus dem ZnO-Kristallgitter an der Oberfläche eine Rolle spielen [240, 243]. Neben der Beeinflussung der Leitfähigkeit von ZnO durch dessen Absorption konnte anhand einer ZnO-Nanopartikel-Polystyrol-Hybridschicht gezeigt werden, dass sich die durch angelagerten Sauerstoff reduzierte Leitfähigkeit auch durch Injektion von Ladungsträgern bei Anlegen einer positiven Spannung an der ITO/Poly(3,4-ethyldioxythiophen):poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS)-Elektrode aufheben lässt [244]. Interessanterweise wurde von den Autoren ebenso erwähnt, dass alternativ nur die Absorption von UV-Licht mit $\lambda < 420\text{nm}$ vom ZnO selbst zur deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit führt, dagegen in einer Hybridschicht von ZnO mit P3HT die Absorption des

Polymers von Licht mit $\lambda > 420\text{ nm}$ keine Erhöhung der Leitfähigkeit erzielt. Folglich führte nur die Generierung von Elektronen-Loch-Paaren durch Absorption von UV-Licht vom ZnO selbst, oder die Injektion von Löchern vom PEDOT:PSS ins ZnO, zur erwünschten Desorption von Sauerstoff und Leitfähigkeitssteigerung.

An organischen Solarzellen, die ZnO beinhalten, wurden aufgrund dieser Funktionalitätsabhängigkeit von UV-Licht und Umgebungsbedingungen diverse bauteilspezifische Verhalten beobachtet. Beispielsweise war bei der Verwendung von ZnO-Nanopartikeln als Elektronen-Akzeptor in einer Mischschicht mit MDMO-PPV die UV-Bestrahlung der Solarzelle von Nachteil, da eine hohe Leitfähigkeit des ZnO zu einem Kurzschluss des Bauteils führte [245]. Dagegen ermöglichte die Verwendung eines UV-Filters oder ein Aussetzen an Sauerstoff durch reduzierte ZnO-Leitfähigkeit gar erst ein Solarzellenverhalten mit einer typischen $J-U$ Kennlinie. Für den Einsatz von ZnO-Nanopartikeln zusammen mit PEDOT:PSS in der Rekombinationszone von organischen Tandem-Solarzellen jedoch ist UV-Licht wichtig, um die Funktion herzustellen. Die Verwendung eines UV-Filters in Kombination mit einer Halogenlampe, der den Spektralbereich $\lambda < 385\text{ nm}$ entfernt, führte zu s-Kurvenverläufen der $J-U$ Kennlinien [246]. Lillidal et al. untersuchten die Auswirkung diverser Nachbehandlungen von an Luft hergestellten, verkapselten Solarzellen mit ZnO-Nanopartikeln als ETL, darunter auch kontinuierliche Messungen der $J-U$ Kennlinien unter dem Solarsimulator mit UV-Anteil [247]. Der anfänglich beobachtete s-Kurvenverlauf reduzierte sich nur dann, wenn der UV-Anteil $\lambda < 400\text{ nm}$ nicht durch einen eingebrachten Filter entnommen wurde. Des Weiteren wurde auch von Vorbehandlungen der ZnO-Schicht berichtet, indem diese nach der Herstellung mit einer UV-Lampe beleuchtet wurden, womit sich deutliche Verbesserungen des Wirkungsgrades von Solarzellen erzielen ließen [248–250]. Vielfach wurde diese allgemeine Notwendigkeit der UV-Bestrahlung von ZnO-Schichten in organischen Solarzellen beobachtet [251], wobei beispielsweise ZnO-Schichtdicke [252], ZnO-Nanopartikelgröße [253] oder Herstellungsart der ZnO-Schicht (Nanopartikel, Präkursor-basiert) [254] eine Auswirkung hatten. Ähnliche Beobachtungen von s-Kurvenverläufen und gewünschte Funktionalität durch UV-Bestrahlung sind auch für Titanoxid (TiO_x) als Elektronentransportschicht bekannt [255, 256]. Für ZnO als ETL wurde dagegen auch eine zu hohe Leitfähigkeit als Problem identifiziert. Degradationsuntersuchungen von Solarzellen bei moderater Sonnenlicht-Konzentration auf die etwa vierfache Intensität zeigten, dass ZnO für unvollständiges Sperrverhalten (engl. *shunting*) verantwortlich ist, was U_{oc} und FF signifikant reduziert [254, 257, 258]. Dies wurde durch die sehr hohe Leitfähigkeit aufgrund der hohen UV-Intensität erklärt, welche die Selektivität des ZnO reduziert, Tunneln ermöglichte und dadurch für Shunts verantwortlich gemacht wurde [254, 257]. Nach eigener Interpretation könnte die Erklärung auch in der lateral erhöhten Leitfähigkeit der ZnO-Schicht zu finden sein, welche typischerweise flächig appliziert wird und somit eine durchgehende Verbindung zwischen den Elektroden schafft, und die nur bei geringer Leitfähigkeit einen zu vernachlässigenden Einfluss bedeutet. Interessanterweise konnten die Autoren

die Funktionalität des ZnO auch durch elektrische Vorbehandlung einstellen, indem eine hohe Spannung in Rückwärtsrichtung an die Solarzelle angelegt wurde [254, 257]. Die darauffolgende zu geringe Leitfähigkeit des ZnO führte zu geringen Strömen in Vorwärtsrichtung. Die volle Funktionalität wurde durch eine kontrollierte Beleuchtung mit UV-Licht (engl. *light-soaking*) wiederhergestellt. Dies zeigt ferner, dass die gewünschte Funktionalität von ZnO in organischen Solarzellen zwischen sehr hoher Leitfähigkeit (zu Shunts führend) und sehr geringer Leitfähigkeit (zu s-Kurvenverläufen führend) liegt und sensibel gegenüber UV-Licht und der elektrischen Historie ist. Dies führt insbesondere bei der Hochskalierung von Solarmodulen zu Herausforderungen, wo beispielsweise, im Gegensatz zu einer UV-aushärtenden Verkapselungsbarriere, die Verwendung von einer drucksensitiven Verkapselung zu s-Kurvenverläufen der $J-U$ Kennlinien führte, die sich erst durch lange Lichtbehandlung reduzierten [259, 260]. Vor allem im Hinblick auf den Einsatz von UV-absorbierenden Barrierefolien kann es zu Langzeitstabilitätsproblemen führen, wenn geringe eingedrungene Mengen von Sauerstoff bereits die Funktionalität von ZnO beeinträchtigen. Möglichkeiten, die Notwendigkeit der UV-Bestrahlung von ZnO zu reduzieren und damit auch die Stabilität von Solarzellen mit ZnO als ETL zu erhöhen, bestehen beispielsweise darin, die Oberfläche von ZnO durch Phosphorsäure-Moleküle zu funktionalisieren [261] oder Aluminium dotiertes ZnO zu verwenden [262].

In dieser Arbeit blieb die Abhängigkeit der ZnO-Funktionalität in den Solarzellen von der UV-Strahlung lange unbeobachtet. Durch den UV-Anteil des zunächst verwendeten Xenon-Solarsimulators erfolgte bereits bei der ersten Messung der $J-U$ Kennlinie unter Beleuchtung ein Verlauf ohne s-Kurvenform. Auch Wiederholungsmessungen ergaben keine signifikante Änderung, was darauf schließen lässt, dass bereits die Intensität des UV-Anteils im Xenon-Spektrum und die kurzzeitige Aussetzung (mehrere Sekunden vor der eigentlichen Messung) für die gewünschte ZnO-Leitfähigkeit ausreichend ist. Erst durch die Beobachtung erheblicher s-Kurvenverläufe der $J-U$ Kennlinien bei Beleuchtung mit dem LED-Solarsimulator wurde die UV-Abhängigkeit identifiziert. Abbildung 3.7 zeigt dazu $J-U$ Kennlinien, die sich durch Messung typischer organischer Solarzellen zum einen unter dem Xenon-Solarsimulator, zum anderen unter dem LED-Solarsimulator ergaben. Durchgezogene Linien entsprechen dabei Messungen bei Beleuchtung, wohingegen gestrichelte Linien in Dunkelheit aufgezeichnet wurden. Letztere Darstellung wird fortwährend in allen $J-U$ Kennlinien dieser Arbeit genutzt. Bei der Messung der $J-U$ Kennlinien unter dem Xenon-Solarsimulator konnte der Einfluss der ZnO-Veränderung in der Solarzelle nur dann beobachtet werden, wenn die erste Messung im Dunkeln vor der Hellmessung stattfand. In diesem Fall beobachtete man eine geringe Injektion von Ladungsträgern, verbunden mit einem nur geringen Anstieg der Stromdichte bei Spannungen jenseits der U_{oc} . Dagegen zeigte bereits die erste Hellmessung einen Kurvenverlauf ohne s-Form. Bei einer darauffolgenden Messung der Kennlinie im Dunkeln hatte sich die Injektion deutlich verbessert, da inzwischen die ZnO-Schicht während der Messung von Hellkennlinien ihre Funktionalität erlangen konnte. Bei weiteren Hellmessungen, wenn die Solarzelle

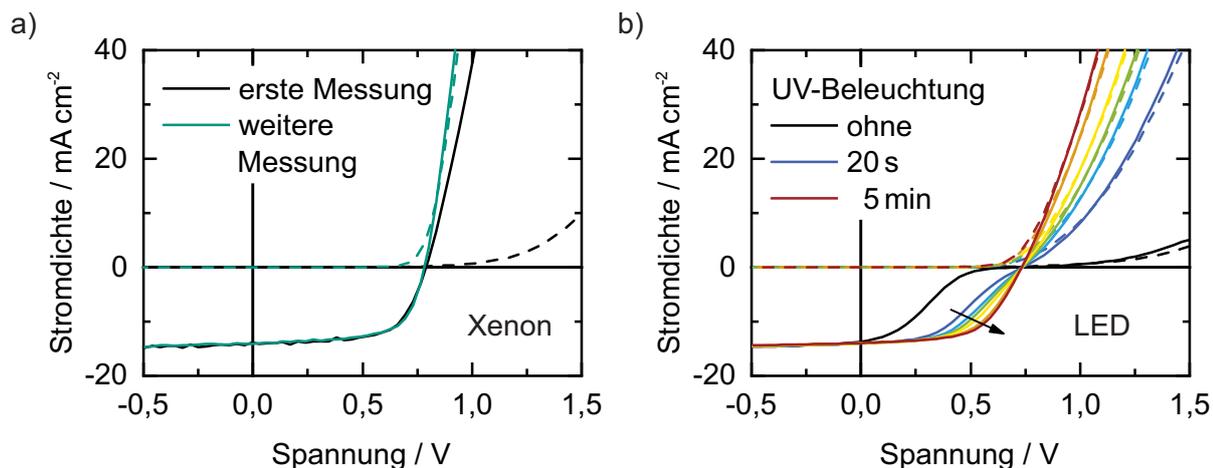


Abbildung 3.7: $J-U$ Kennlinien typischer Solarzellen im Dunkeln (gestrichelte Linien) und unter Beleuchtung (durchgezogene Linien) mit Licht des a) Xenon-Solarsimulators oder b) LED-Solarsimulators. a) Der Einfluss des UV-Anteils im Xenon-Spektrum lässt sich nur beobachten, wenn die Dunkelmessung vor der ersten Beleuchtung stattfindet, wodurch nur geringe Vorwärtsströme erzielt werden. Die erste Messung unter Beleuchtung zeigt keinen s-Kurvenverlauf, die Funktionalität des ZnO ist bereits hergestellt. b) Bei Beleuchtung mit dem LED-Solarsimulator ohne UV-Anteil ist ein deutlicher s-Kurvenverlauf in der $J-U$ Kennlinie zu erkennen. Durch Vorbehandlung der Solarzelle mittels UV-Belichtung bei 365 nm lässt sich die Funktionalität von ZnO herstellen.

zwischenzeitlich bereits mehrere Minuten dem UV-beinhaltenden Xenonlicht ausgesetzt war, zeigte sich eine leicht erhöhte Stromdichte in Vorwärtsrichtung. Für den Kurvenverlauf im vierten Quadranten wurde jedoch kein wesentlicher Einfluss beobachtet.

Ganz anders verhielten sich die unter dem LED-Solarsimulator gemessenen $J-U$ Kennlinien. Sowohl Hell- als auch Dunkelmessung besaßen eine geringe Injektion in Vorwärtsrichtung. Dazu kam ein ausgeprägter s-Kurvenverlauf bei der Hellmessung, was sich auch bei weiterer Bestrahlung mit dem UV-freien LED-Solarsimulatorlicht kaum veränderte. Aus diesem Grund wurden die Solarzellen vor der Messung mit einer zusätzlichen UV-Lichtquelle, einer Handlampe von Opsytec Dr. Gröbel GmbH, 6W, mit UV-Licht von $\lambda = 365 \text{ nm}$ bestrahlt. Die im Vergleich zur Xenon-Lampe des Solarsimulators geringere UV-Intensität der Handlampe macht eine Beobachtbarkeit der Reduktion des s-Kurvenverlaufs auf Minutenskala möglich. Erst nach einer Vorbehandlung von etwa 5 bis 10 min ist die Funktionalität der Solarzelle hergestellt. Der Effekt hält einige Stunden bis wenige Tage an. Aufgrund dieser Beobachtung wird für alle in dieser Arbeit mit dem LED-Solarsimulator charakterisierten Solarzellen unmittelbar vor der Vermessung eine UV-Vorbehandlung von 10 min durchgeführt.

Auswertung der Daten

In dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt, in denen der Einfluss unterschiedlicher Materialien, Lösungsmittel, Additive oder weiterer Prozessparameter auf die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen untersucht wurden. Im Zuge eines jeden Versuchs

wurden mindestens zwei Substrate auf identische Art hergestellt, was bei einem Probensatz von 16 Proben je Versuch zu maximal acht verschiedenen Variationen führte. Mit jeweils vier Solarzellen je Substrat, von denen typischerweise mindestens zwei $J-U$ Kennlinien unter Beleuchtung und im Dunkeln aufgezeichnet wurden, ergaben sich große Datenmengen. Um einen guten Überblick über die Charakteristika der Solarzellen zu erhalten und den Einfluss der variierten Parameter zu erfassen, bot es sich an, neben dem Vergleich repräsentativer $J-U$ Kennlinien in einem Graphen, die charakteristischen Kenngrößen aller Solarzellen (η , FF, J_{sc} , U_{oc}) in einem Überblick zu vergleichen. Hierfür wurden alle Solarzellen-Kenngrößen eines Versuchs mit der Software OriginPro in Boxplot-Graphen erfasst und wie in Abbildung 3.8 dargestellt. In jedem

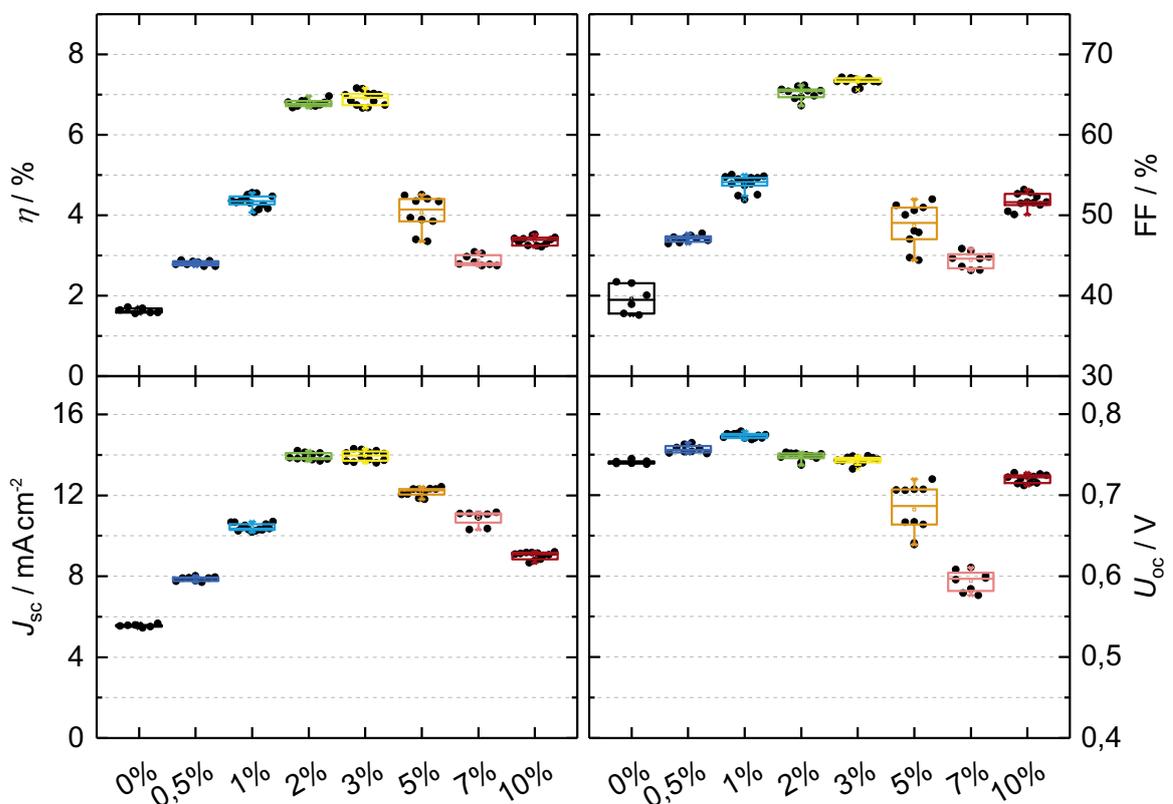


Abbildung 3.8: Typische Darstellung der Kenngrößen sämtlicher Solarzellen eines Versuchs durch Boxplots, wie er zur Analyse und statistischen Auswertung herangezogen wurde. Dies ermöglichte eine schnelle visuelle Erfassung des Einflusses der im Versuch variierten Parameter (hier am Beispiel des Anteils x_{Add} des zugegebenen Additivs).

einzelnen Boxplot wurden dabei die Kenngrößen aller Solarzellen dargestellt, die der selben Variation entsprechen. Der Boxplot besteht aus einer rechteckigen Box, welche durch zwei Antennen, sogenannte *Whisker* nach oben und unten erweitert werden. Innerhalb der Box befinden sich 50 % aller Messdaten, wobei die mittlere Linie, der Median, diese in jeweils 25 % aufteilt. Die Begrenzungen der Box werden als Quartile bezeichnet, wodurch 25 % der Messdaten kleiner als das untere Quartil, 25 % größer als das obere Quartil sind. Mit den Whiskern werden die Messdaten eingerahmt, die um maximal den 1,5-fachen Abstand der Boxhöhe von oberem

und unterem Quartil entfernt sind. Darüber hinaus liegende Messdaten werden als Ausreißer bezeichnet. Neben der statistischen Darstellung der Messdaten in Boxplots war es weiterhin von Vorteil, die Messdaten selbst als Punkte anzuzeigen. Dies ermöglicht einen Überblick über alle Daten, die der Erstellung der Statistik zugrunde liegen. Aufgrund diverser Fehleranfälligkeiten bei der Solarzellenherstellung selbst ist es nicht sinnvoll, die vollständigen Messdaten heranzuziehen, um eine Aussage bezüglich des variierten Parameters zu treffen, da aufgrund eines geringen Probenumfangs fehlerhafte Solarzellen zu sehr ins Gewicht fielen. Aus diesem Grund wurden insbesondere diejenigen $J-U$ Kennlinien, deren Kenngrößen zu Ausreißern führten, erneut betrachtet und entschieden, ob ein Prozessfehler als Ursache zu identifizieren war. Typische Herstellungsfehler, wie beispielsweise Partikel oder Kratzer in der Schicht, führen meist zu Kurzschlüssen oder Shunts, die sich an deutlich verringerten Werten von FF und/oder U_{oc} erkennen lassen. Die Kenngrößen dieser als fehlerhaft und dadurch nicht repräsentativ anzusehenden Solarzellen wurden der statistischen Erfassung im Boxplot entnommen.

Mit dem für jeden Versuch erstellten Boxplot lässt sich visuell sehr schnell erfassen, welche Variationsparameter einen signifikanten Einfluss besaßen, was Entscheidungshilfen für eine Optimierung in weiteren Versuchen bot. Auf Basis der in diesem Plot dargestellten Kenngrößen wurden weiterhin der statistische Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt, welche im weiteren Verlauf der Arbeit in Tabellen der Kenngrößen angegeben werden. Es sei abschließend erwähnt, dass die Darstellung anhand Boxplots den Vergleich der $J-U$ Kennlinien der Solarzellen selbst nicht ersetzt, welche oft eine tiefer gehende Analyse möglicher Verlustmechanismen innerhalb der Solarzelle ermöglichen. Boxplot-Darstellungen sind somit stets nur als Ergänzung anzusehen.

3.3.5 Externe Quanteneffizienz

Um die spektrale Zusammensetzung des Stroms organischer Solarzellen zu analysieren, wird die EQE betrachtet. Diese beschreibt das Verhältnis der spannungs- und wellenlängenabhängigen Anzahl extrahierter Elektronen N_e zur Anzahl einfallender Photonen N_{ph} . Sie ist damit ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einfallendes Photon der Wellenlänge λ zu einem extern abgreifbaren Elektron umgewandelt wird. Daher ist auch die Bezeichnung IPCE (engl. *incident photon-to-electron conversion efficiency*) geläufig, welche jedoch nicht mit der IQE verwechselt werden darf.

$$EQE(\lambda, U) = \frac{N_e(\lambda, U)}{N_{ph}(\lambda)} \quad (3.7)$$

Typischerweise wird die EQE im Kurzschluss ($U = 0 \text{ V}$) bestimmt, ohne dies explizit anzugeben und es wird nur die spektrale Abhängigkeit betrachtet. Da die Anzahlen von Elektronen und

Photonen messtechnisch schwer zu ermitteln sind, erfolgt die Bestimmung der EQE über die spektrale Antwort, engl. *spectral response* (SR).

$$\begin{aligned} \text{EQE}(\lambda) &= N_e(\lambda) \cdot \frac{1}{N_{\text{Ph}}(\lambda)} = \frac{J_{\text{sc}}(\lambda) \cdot A}{e} \cdot \frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot E(\lambda) \cdot A} \\ &= \frac{h \cdot c_0}{e \cdot \lambda} \cdot \text{SR}(\lambda) = 1239,8 \frac{\text{SR}(\lambda)}{\lambda} \text{nm W A}^{-1} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, e die Elementarladung, A die (beleuchtete) Fläche der Solarzelle und c_0 die Lichtgeschwindigkeit. Dadurch erfolgt die Bestimmung der EQE über die SR, die sich durch die Kurzschlussstromdichte $J_{\text{sc}}(\lambda)$ bei Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge λ und der Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ zu

$$\text{SR}(\lambda) = \frac{J_{\text{sc}}(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (3.9)$$

bestimmen lässt. Durch den Zusammenhang zwischen $J_{\text{sc}}(\lambda)$ und SR oder EQE lässt sich auch die Gesamt-Kurzschlussstromdichte bei beliebiger Bestrahlung, beispielsweise mit dem AM1,5-Normspektrum und dessen Bestrahlungsstärke $E_{\text{solar}}(\lambda)$, rechnerisch durch Integration ermitteln:

$$\begin{aligned} J_{\text{sc}} &= \int \text{SR}(\lambda) \cdot E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda \\ &= \frac{e}{h \cdot c_0} \int \lambda \cdot \text{EQE}(\lambda) \cdot E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (3.10)$$

In dieser Arbeit stand ein Messplatz zur Bestimmung der EQE zur Verfügung, der von Michael Klein im Rahmen seiner Dissertation entwickelt wurde [30], weshalb für eine vollständige Komponentenaufzählung auf jene Arbeit verwiesen wird. In diesem Aufbau wird das Licht einer Xenon-Lampe durch einen Zehacker (engl. *chopper*) moduliert und durch einen Czerny-Turner-Monochromator (Omni- λ 300 von LOT-QuantumDesign) in seine Spektralteile zerlegt. Darin kommen drei Gitter zur Auswahl, um den möglichen Wellenlängenbereich von 280 bis 1800 nm abzudecken. Ein Filtrerrad mit Langpassfiltern unterdrückt höhere Beugungsordnungen am Ausgang des Monochromators. Durch ein Quarzglasfenster gelangt das moduliertes, monochromatische Licht in den Innenraum der Handschuhbox, in der die eigentliche Messung an der Solarzelle stattfindet. Dazu wird zunächst ein Teil des Lichts durch einen Strahlteiler auf eine Monitor-Photodiode gelenkt, die als Si/InGaAs-Sandwich-Diode ausgeführt ist und deren Signal durch einen Stromverstärker (OE-200-S von Femto) erhöht wird. Der andere Teil des monochromatischen Lichts gelangt auf die zu untersuchende Probe. Deren moduliertes Stromsignal wird über einen weiteren Verstärker (DLPCA-S von Femto) erhöht und zusammen mit dem Stromsignal der Monitordiode durch einen digitalen Zwei-Kanal-Trägerfrequenzverstärker (engl. *Lock-in* Verstärker, eLockIn 203 von Anfattec Instruments) ausgewertet. Durch die Ver-

wendung eines Zerhackers zur Modulation des Lichtsignals und des Lock-in-Messprinzips können kleine Signale mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgezeichnet werden und die Messung wird unempfindlich gegenüber Umgebungslicht oder Zusatzbeleuchtung. Da die spektrale Bestrahlungsstärke auf der Probenoberfläche nicht bekannt ist, muss zunächst eine Kalibration des Messplatzes erfolgen. Dazu dienen zwei kalibrierte Referenz-Photodioden, aus Silizium oder Germanium, deren spektrale Antwort bekannt ist. Bei der Kalibration werden die Kurzschlussströme von Referenzdiode $I_{sc,Ref}(\lambda)$ und Monitordiode $I_{sc,Mon,Kalib}(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Bei der eigentlichen Messung einer Probe ergibt sich deren spektrale Antwort aus diesen Kalibrationsströmen, dem Flächenverhältnis von Referenzdiode A_{Ref} und Probe A_{Probe} , der bekannten spektralen Antwort der Referenzdiode SR_{Ref} sowie den Strömen der Probe $I_{sc,Probe}(\lambda)$ und Monitordiode $I_{sc,Mon,Messung}(\lambda)$ bei der eigentlichen Messung zu:

$$SR_{Probe}(\lambda) = \frac{I_{sc,Probe}(\lambda)}{I_{sc,Ref}(\lambda)} \cdot \frac{A_{Ref}}{A_{Probe}} \cdot \frac{I_{sc,Mon,Kalib}(\lambda)}{I_{sc,Mon,Messung}(\lambda)} \cdot SR_{Ref} \quad (3.11)$$

Die EQE der Probe ergibt sich folglich aus der SR anhand der Gleichung 3.8.

3.4 Schicht- und Morphologieuntersuchung

3.4.1 Profilometer-Messung

Die Schichtdicken der funktionalen Schichten der Solarzelle werden durch taktile Profilometrie bestimmt, wozu in dieser Arbeit ein DektakXT von Bruker zum Einsatz kommt. Mit einer feinen Nadel (12,5 μm) wird dabei ein Höhenprofil der Probenoberfläche aufgezeichnet. Um die Dicke einer Schicht zu bestimmen, muss diese zunächst durch Kratzen entfernt werden, wozu sich beispielsweise eine metallische Kanüle verwendet lässt, die zwar die weiche organische Schicht entfernt, nicht jedoch das Glassubstrat darunter beschädigt. Senkrecht zu diesem Kratzer wird dann die Nadel mit einer definierter Kraft über die Oberfläche der Probe geführt. Aus dem resultierenden Profil kann die Schichtdicke als Höhendifferenz zwischen Schichtoberfläche und Substratoberfläche bestimmt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Probenoberfläche lokale Strukturen aufweisen kann, deren laterale Abstände unterhalb der Nadeldimension liegen könnten. Für diesen Fall überschätzt die profilometrische Schichtdickenbestimmung die lokale Schichtdicke, welche dann nur mittels detaillierterer Mikroskopie-Methoden (siehe Abschnitt 3.4.2) aufgelöst werden kann. Es sei weiter angemerkt, dass aufgrund der Flüssigprozessierung zum einen selbst die Schichtdicke einer homogenen, glatten Schicht von Substrat zu Substrat leichten Schwankungen unterliegt, zum anderen leichte lokale Variationen auf einem Substrat messbar sind. Die in dieser Arbeit angegebenen Schichtdicken werden demnach zu je 5 nm gerundet angegeben, erfahrungsgemäß ist eine höhere Genauigkeit nicht sinnvoll.

3.4.2 Rasterkraftmikroskopie

Messverfahren und Modi

Zur Charakterisierung der Oberfläche von Schichten wird ein AFM Dimension Icon von Bruker eingesetzt, welches sich in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre befindet. Zur Reduktion von Störeinflüssen durch Vibration ist die Bodenplatte dieser Box als massive Stahlplatte von mehreren hundert Kilogramm Gewicht ausgeführt, zudem befindet sich das AFM auf einem aktiven Schwingungsdämpfer Typ TS-140 von Herzan. Die Rasterkraftmikroskopie beruht auf atomaren Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, wie sie sich für ungeladene Atome nach dem Lennard-Jones-Potential ergeben. Diese Interaktion zwischen Spitze und Probe kann beispielsweise dafür genutzt werden, die Topographie der Oberfläche zu erfassen. Dazu befindet sich die eigentliche nanoskopische Messspitze unterhalb einer Blattfeder (engl. *cantilever*), welche über einen Röhrenpiezo-Aktor in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Durch Piezoauslenkung in X- und Y-Richtung wird die Spitze somit über die Probe gerastert, wohingegen die Z-Bewegung die Höhenposition der gehaltenen Blattfeder wiedergibt, oder diese, je nach Messmodus, auch in Schwingung versetzen kann. Die Verbiegung der Blattfeder wird über den auf ihr reflektierten Laserdiodenstrahl auf einer Vierquadranten-Photodiode detektiert, wodurch sich eine Auslenkung (engl. *deflection*) gegenüber der ursprünglichen Position ergibt. Diese Ausgangslage, die Position des Laserstrahls auf der Blattfeder und auf der Vierquadranten-Photodiode, muss daher nach jedem Spitzenwechsel neu justiert werden, um eine möglichst hohe Signalstärke zu erhalten und eine stabile Messung zu gewährleisten. Diese Kernkomponenten der Rasterkraftmikroskopie sind zur Veranschaulichung der prinzipiellen Funktionsweise eines AFM in Abbildung 3.9 dargestellt. Die zu untersuchenden Proben werden auf einem Probenteller (engl. *chuck*) durch einen mechanischen Positioniertisch unter die Spitze verfahren und der Ort der Abrasterung kann, unterstützt durch eine Kamera, auf der Probe ausgewählt werden. Die eigentliche Messung ist dagegen durch die XY-Bewegung des Piezoaktors limitiert. Beim verwendeten Gerät beträgt die maximal messbare Fläche $93\ \mu\text{m} \times 93\ \mu\text{m}$. In Z-Richtung kann die Position der Spitze beim Abrastern der Oberfläche nachgeregelt werden. Die Art der Regelung, insbesondere deren Regelgröße, ist dabei vom verwendeten Messmodus abhängig. Beim prinzipiell einfachsten Messmodus, dem Kontaktmodus mit konstanter Kraft, ist die Spitze dauerhaft in Kontakt mit der Probe. Eine konstante Auslenkung, dies entspricht einer konstanten Kraft zwischen Oberfläche und Probe, ist die Führungsgröße (engl. *setpoint*) der Regelschleife (engl. *feedback loop*). Veränderungen der Oberfläche werden durch erhöhte oder verringerte Auslenkung wahrgenommen. Die Z-Position des Piezoaktors wird dabei so verändert, dass die ursprüngliche Auslenkung erhalten bleibt. Die Information der Topographie ist somit in der Stellgröße, der Z-Position des Piezoaktors, gespeichert. Dagegen ist die Auslenkung der Blattfeder über dem Messbereich konstant, sofern die Stellgröße in der zur Verfügung stehenden Zeit erreicht werden kann. Andernfalls ergibt sich ein Regelfehler (engl. *setpoint er-*

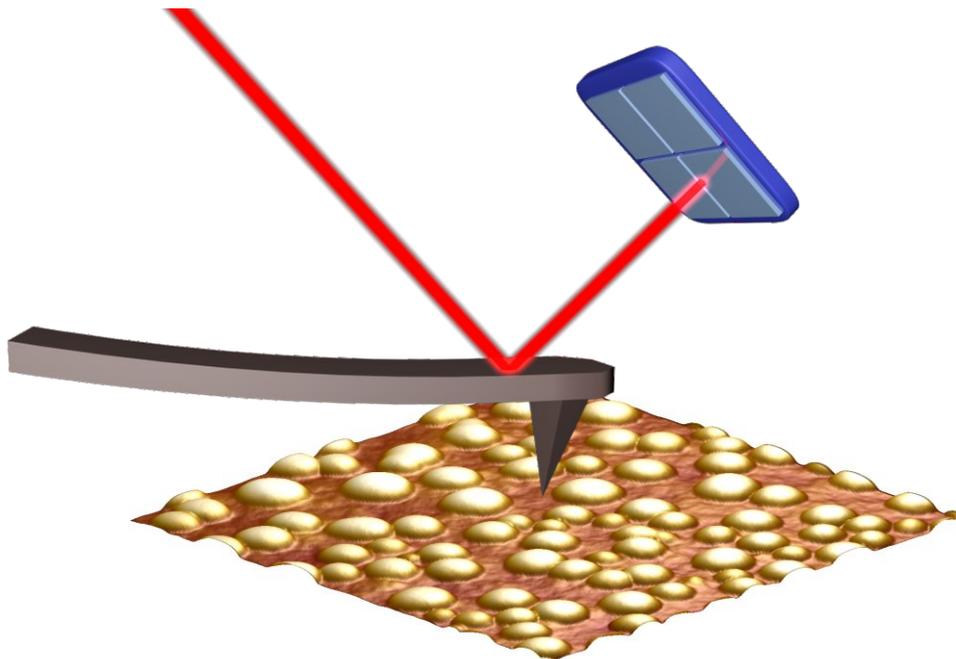


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Funktion eines AFMs. Die an der Blattfeder befindliche Spitze wird über die Oberfläche bewegt und rastert die Probe ab. Die veränderte Durchbiegung der Blattfeder wird durch einen reflektierten Laserstrahl von einer Vierquadranten-Photodiode detektiert. Dadurch kann die Z-Position nachgeregelt werden, woraus die Topographie der Probe bestimmt wird.

ror). Diese Fehler treten vor allem an Orten mit großer Topographieänderung auf. Diese beiden sogenannten Kanäle, Höhenposition und Regelfehler, können als Bild angezeigt werden. Dieser statische Modus hat den Nachteil, dass die Spitze während der gesamten Messdauer mit der Probe im Kraftkontakt ist und sich somit weichere Materialien, von der Spitze oder der Probe, abnutzen und diese sich während der Messung verändern können. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, die Kontaktkraft und -dauer zu reduzieren, was mit dynamischen Messmodi möglich wird. Beim intermittierenden Modus (engl. *intermittent contact mode*, meist *tapping mode* genannt) ist die Spitze selbst nur kurzzeitig mit der Probe in Wechselwirkung. Dazu wird die Blattfeder mit einer festen Frequenz nahe ihrer Resonanz zur Schwingung angeregt, wodurch diese weit entfernt von der Probenoberfläche mit ihrer freien Schwingungsamplitude oszilliert. Bei Annäherung führen die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu einer Verringerung dieser Schwingungsamplitude und die Phasenlage zwischen Anregung und Schwingung verschiebt sich. Dadurch kann eine gegenüber der freien Schwingung leicht verringerte Amplitude als Führungsgröße verwendet werden. Je geringer diese Amplitude eingestellt wird, desto stärker wird die Schwingung gedämpft, was mit einer vergrößerten abstoßenden Kraft zwischen Spitze und Probe einhergeht. Daher empfiehlt sich für eine möglichst schonende Messung eine hohe Schwingungsamplitude. Neben der Topographie, als Information in der Z-Position des Piezoaktors enthalten, ist die Phasenlage zwischen Anregung und Schwingung ein weiterer Ka-

nal, der Informationen über die Probe beinhalten kann. Dazu sollte jedoch ein Abgleich mit dem Bild des Regelfehlers gemacht werden, da sonst die Phaseninformation lediglich einer abrupten Höhenänderung entspricht, die zu einem Regelfehler führt.

Ein weiterer dynamischer Modus, der sogenannte *PeakForce Tapping* Modus, wurde von Bruker entwickelt und soll die Vorteile der geringen Kontaktzeit des Tapping-Modus um die Möglichkeit der lokalen Kraft-Abstands-Analyse ergänzen [263]. Dazu wird die Blattfeder weit unterhalb ihrer Resonanzfrequenz (typischerweise bei 2 kHz oder darunter) angeregt. Dies erlaubt die Bewegung der Blattfeder zeitlich nachzuverfolgen. Aus der zeitlichen Verbiegung der Blattfeder kann auf die Kraft zwischen Spitze und Probe geschlossen werden. Bei jedem Annäherungsvorgang erfährt die Spitze dabei zunächst überwiegend anziehende Kräfte. In der Praxis kommt ab einem gewissen Abstand der Kontakt zustande (engl. *snap in*). Bei der weiteren Bewegung der Spitze in Richtung der Probenoberfläche überwiegen repulsive Kräfte, welche bis zu einem vorgegeben Maximalwert zunehmen. Bei der Entfernungsbewegung der Spitze bleiben adhesive Kräfte länger bestehen, bevor der Kontakt gelöst wird und die restliche Bewegung der Spitze kraftfrei vollzogen wird und ein erneuter Annäherungsvorgang beginnt. Anstelle der Schwingungsamplitude bei Tapping kann nun die Kraft im Maximalwert der Annäherung als Führungsgröße der Regelung vorgegeben werden. Neben der Aufnahme des Höhenprofils sind weitere Informationen an jedem Ort in der Kraft-Abstandskurve enthalten. Wird eine Kalibration vorgenommen, sodass das Verhältnis aus Photodiodensignal bei Auslenkung und Blattfeder-Durchbiegung, die Federkonstante der Blattfeder und der Spitzenradius bekannt sind, so kann dieser Modus auch zur orts aufgelösten, quantitativen Bestimmung mechanischer Eigenschaften (engl. *quantitative nanomechanical mapping*, QNM) genutzt werden. Basierend auf physikalischen Modellen können Information wie Elastizitätsmodul, Dissipation, Adhesion oder die Eindringtiefe der Spitze (engl. *indentation*) analysiert werden.

Analyse der Topographie

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Topographiemessungen zur Analyse von organischen photoaktiven Mischschichten eingesetzt, um Rückschlüsse auf die lokale Schichtzusammensetzung ziehen zu können. Dabei muss beachtet werden, dass die Topographie selbst keinen Materialkontrast ermöglicht, sondern lediglich die Oberflächenbeschaffenheit zeigt. Allerdings können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Schicht, vor allem im relativen Vergleich, ermöglicht werden, wenn andere materialkontrast-bietende Messmethoden ergänzend eingesetzt werden. Vergleiche mit Literatur, in der Charakteristika ähnlicher Größenordnung mit weiteren ortsauflösenden Messmethoden beobachtet und Materialien zugeordnet werden konnten, bieten sich ebenfalls an, um die Topographie zu interpretieren. Neben der qualitativen Betrachtung und des Vergleichs von Topographien verschiedener Proben können Charakteristika auch quantifiziert werden. Eine sehr häufig analysierte Größe zur Beschreibung der Topographie einer Probe

ist die Rauheit. Die quadratische Rauheit (R_q), auch R_{rms} (engl. *root-mean-squared roughness*) genannt, berechnet sich aus den Abweichungsquadraten vom Mittelwert \bar{z} zu:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{m=1}^M \sum_{n=y}^N (z(x_m, y_n) - \bar{z})^2} \quad (3.12)$$

In der Praxis müssen vor der Bestimmung der quadratischen Rauheit die aufgenommenen Höhendaten einer Topographieaufnahme zunächst angepasst werden, wofür Bruker die Software NanoscopeAnalysis zur Verfügung stellt. Da nie gewährleistet werden kann, dass die Probenoberfläche parallel zur XY-Bewegungsebene des Piezoaktors liegt, müssen die Z-Höhendaten mit einer Ebenenkorrektur (engl. *plain fit*) versehen werden. Die Software bestimmt dazu die Ebene des vorgegebenen Polynomgrades, die der Höhenverteilung nach der Methode der kleinsten Quadrate (engl. *least squares*) entspricht, und subtrahiert die Daten um diese. Die Verwendung einer Ebene erster Ordnung ist in jedem Fall ratsam, um die Verkippung der Probe zu korrigieren. Höhere Ordnungen können bei größerer Bildaufnahme hilfreich sein, wenn die Bewegung der Spitze durch den Piezo selbst nicht mehr in einer planaren Ebene stattfindet. Weiterhin bietet es sich an, ungleich verteilte Erhebungen (beispielsweise hohe Aggregate) anhand einer Schwellwertvorgabe (engl. *threshold*) aus dieser Ebenenanalyse auszuschließen, sodass die Ebenensubtraktion selbst nicht zu einer ungewünschten Verkippung führt. Eine weitere Möglichkeit, die Höhen-Rohdaten zu korrigieren, ist die sogenannte *Flatten*-Methode. Dabei werden die einzelnen Linien anhand ihrer jeweiligen Mittelwerte gegeneinander angepasst. Auch sind für jede Linie individuelle polynomielle Korrekturen möglich, was jedoch eher zur Verfälschung der Daten führt. Für glatte Proben, bei denen eine Verschiebung oder gar Sprünge der jeweiligen Aufnahmelinien gegeneinander vorkommen können, kann die Mittelwertkorrektur jedoch von Nutzen sein. Auch hier sollten lokale Erhöhungen durch einen Schwellwertvergleich ausgeschlossen werden, da ansonsten ein Bild mit zusätzlichen Streifen durch die Korrektur selbst resultiert. Anschließend kann die Bestimmung der Rauheit erfolgen. Bei Proben, bei denen vereinzelt Erhöhungen aus der Schicht ragen, kann es zudem sinnvoll sein, diese auszuschließen und die Rauheit für die ansonsten gleichmäßige Oberfläche anzugeben. Die Rauheit sagt allerdings nichts über die lokale Verteilung der Höhen aus. Völlig unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten können die gleiche quadratische Rauheit besitzen. Um in dieser Arbeit lokal verteilte Erhöhungen zu charakterisieren, die als Merkmale einer Probe dienen, werden diese zudem mit den in Abbildung 3.10 dargestellten Methoden analysiert. Zum einen kann das Topographiebild um Höhenprofile ergänzt werden, die orts aufgelöste Höhen entlang einer Linie im Bild aufzeigen. Des Weiteren können mittels *Bearing*-Analyse Bereiche basierend auf einem Höhenschwellwert voneinander getrennt werden, um damit beispielsweise die Flächenanteile unterschiedlicher Höhenverteilungen anzugeben. Die in dieser Arbeit oft beobachteten runden Hügel lassen sich darüber hinaus gut mit der Partikel-Analyse der NanoscopeAnaly-

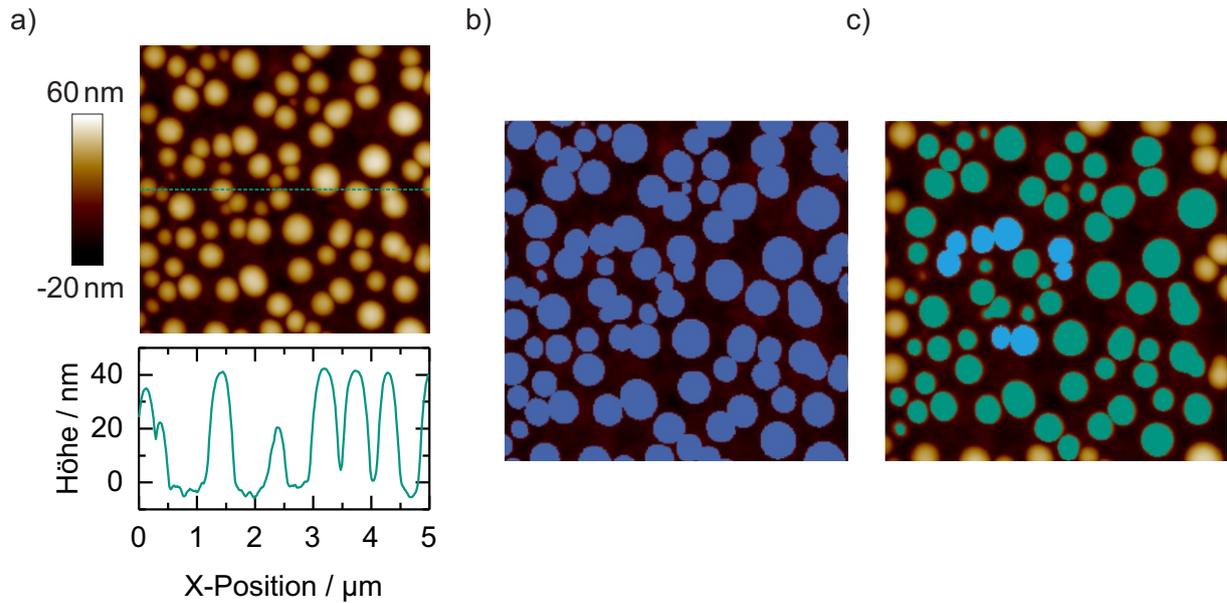


Abbildung 3.10: Analyse- und Beschreibungsmöglichkeiten der Topographie einer Probe, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt werden. a) Typisches Topographiebild und das Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie. b) *Bearing*-Analyse, mit Hilfe derer Flächenanteile oberhalb eines gewissen Schwellwerts bestimmt werden können. c) Partikel-Analyse, durch die sich Eigenschaften wie Höhe und Durchmesser von runden Merkmalen statistisch erfassen lassen. Große verbundene Partikel, blau dargestellt, lassen sich dabei ausschließen.

sis Software untersuchen und quantifizieren. Dazu werden kreisförmige Bildbereiche basierend auf einem Höhenschwellwert erkannt und zu diesen Bereichen diverse Eigenschaften, wie deren Anzahl, mittlerer Durchmesser oder mittlere Höhe bestimmt. Dies ergänzt die rein visuelle Erfassung der AFM-Bilder um quantitative Beschreibungen charakteristischer Besonderheiten.

4 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Benzodithiophen-Chinoxalin-Polymeren in Polymer:Fulleren Solarzellen

In diesem Kapitel werden D-A-Copolymere, basierend auf BDT und Chinoxalin (engl. quinoxaline, Q), welche am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) in Potsdam synthetisiert wurden, umfassend auf ihre optischen, elektrischen und morphologischen Eigenschaften in Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen untersucht. Dabei werden die Unterschiede in der Polymerstruktur mit den veränderten Eigenschaften in Zusammenhang gebracht, wozu das experimentelle Vorgehen so geplant wurde, dass strukturelle Unterschiede möglichst nicht von synthetischen Unterschieden (Molekulargewicht, Batchvariation) überlagert werden. Eine Entwicklung der Polymere im Hinblick auf hohe Wirkungsgrade war dabei das übergeordnete Ziel. Chlorierte Lösungsmittel, wie sie im Labor typischerweise eingesetzt werden, dienen zunächst der Optimierung und der Abschätzung des Wirkungsgrad-Potentials der Polymere. Eine besondere Rolle spielt dabei das Additiv DIO, welches zu geringen Mengen dem Hauptlösungsmittel zugesetzt wird, um die Eigenschaften der Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten zu verändern und Solarzellen zu optimieren. Dessen Einfluss wird ebenso wie die strukturellen Polymerunterschiede konsequent mituntersucht, um ein vollständigeres Bild der Polymereigenschaften zu erlangen. Wirkungsgrade der Solarzellen werden durch geringfügige Veränderung des Polymeren von 4 % auf 8 % erhöht, wobei sich mit allen Polymeren ein hoher FF über 70 % erzielen lässt, und die Wirkungsgraderhöhung im Wesentlichen auf bessere energetische Anpassung bei sehr ähnlicher Absorption zurückzuführen ist. Des Weiteren werden Solarzellen auf Basis von BDT-Q-Polymeren vorgestellt, welche einer neuartigen, ohne toxische zinnorganische Nebenprodukte auskommenden Polymerisation, der direkten Arylierung, entstammten. Diese Polymere werden mit den vorherigen Stille-Polymeren gleicher Struktur verglichen.

Vorarbeiten des ersten Kapitelteils entstanden dabei in der Bachelorarbeit von Malte Martens, der die Untersuchung diverser Polymere in seiner anschließenden Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft weiter verfolgte. Solarzellen basierend auf Polymeren aus direkter Arylierung wurden vor allem von Michael Wagner während seiner Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft untersucht. Teile dieses Kapitels sind in einer gemeinsamen Publikation mit dem IAP veröffentlicht [264].

4.1 Materialstruktur-Veränderungen zur Wirkungsgradsteigerung

In Zusammenarbeit mit dem IAP in Potsdam und Advent Technologies (ADVENT) in Patras, Griechenland, wurden innerhalb des MatHero-Projektes eine Vielzahl von Polymeren entwickelt, die als Donor in der photoaktiven Schicht organischer Solarzellen eingesetzt werden und diesbezüglich innerhalb dieser Arbeit auf ihre Eignung und Solarzellen-Wirkungsgrade untersucht wurden. Der Fokus lag dabei auf der Klasse der BDT-Q-Polymere, mit BDT als einem der am häufigsten eingesetzten Donormonomere in D-A-Copolymeren der organischen Photovoltaik [265, 266] und Chinoxalin (Q) als vielversprechendem Akzeptormonomer [267–269]. Im Jahr 2012 erzielte ein ähnliches BDT-Q-Polymer erfolgversprechende Wirkungsgrade [270], was die Auswahl dieses Polymermotifs inspirierte. Leichte strukturelle Veränderungen im Hinblick auf Seitenkettenart, -länge und deren Position sowie Modifikation durch Austausch von Wasserstoffatomen durch Fluor sollten demnach durch breitbandigere Absorption, angepasste Energieniveaus und verbesserte Morphologiebildung zur Erhöhung des Wirkungsgrades der Solarzellen beitragen. In diesem Sinne wurde von den Partnern aus der Chemie eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Polymere, Polymere unterschiedlicher Fraktionierung durch Lösungsmittelaufreinigung und diverser Chargen (engl. *batches*) des prinzipiell gleichen Polymeres, teils mit leicht abgewandelter Herstellungsrouten, synthetisiert, die innerhalb dieser Arbeit in organischen Solarzellen untersucht werden konnten. In diesem Kapitel werden diejenigen Polymere vorgestellt, die einerseits zu effizienten Solarzellen führten, andererseits einer klaren schrittweisen Modifikationssystematik folgen, wodurch Beziehungen zwischen der Polymerstruktur und den photovoltaischen Eigenschaften für diese Klasse von Polymeren abgeleitet werden. Abbildung 4.1 zeigt die allgemeine Struktur des BDT-Q-Polymeres, wobei zwischen BDT-Donor und Q-Akzeptor (nach dem Konzept des Donor-Akzeptor-Copolymeres, siehe Kapitel 2.1.4) Thiophene (Th) als Zwischenglieder (engl. *spacer*) verwendet werden, um die Verdrehung der Monomere gegeneinander aufgrund langer Seitenketten zu verhindern und eine planare Struktur des Polymeres zu realisieren. An der Chinoxalin-Einheit sind Phenylgruppen angebracht, an welchen sich bei allen hier gezeigten Polymeren lineare Octyloxy-Seitenketten in der *meta*-Position befinden. Der Chinoxalin-Akzeptor unterscheidet sich in dieser Serie im Grad der Fluorierung, mit einem Fluoratom (QF) oder zwei Fluoratomen anstelle der Wasserstoffatome (QFF). Der BDT-Donor unterscheidet sich in den verwendeten Seitenketten, wobei es sich bei diesen um entweder 2-Ethylhexyloxy (O), 2-Ethylhexyl an Thiophenmolekülen (T) oder zusätzlich durch Fluor modifizierte Thiophenmoleküle (FT) handelt.

4.1.1 Experimentelle Untersuchungsmethodik

Um die Vielzahl von ähnlichen Polymeren zu charakterisieren, galt es zunächst, eine geeignete Methodik zu etablieren, damit eine Vergleichbarkeit des Potentials der unterschiedlichen Polymere im Hinblick auf einen hohen Wirkungsgrad über viele Versuche hinweg möglich ist.

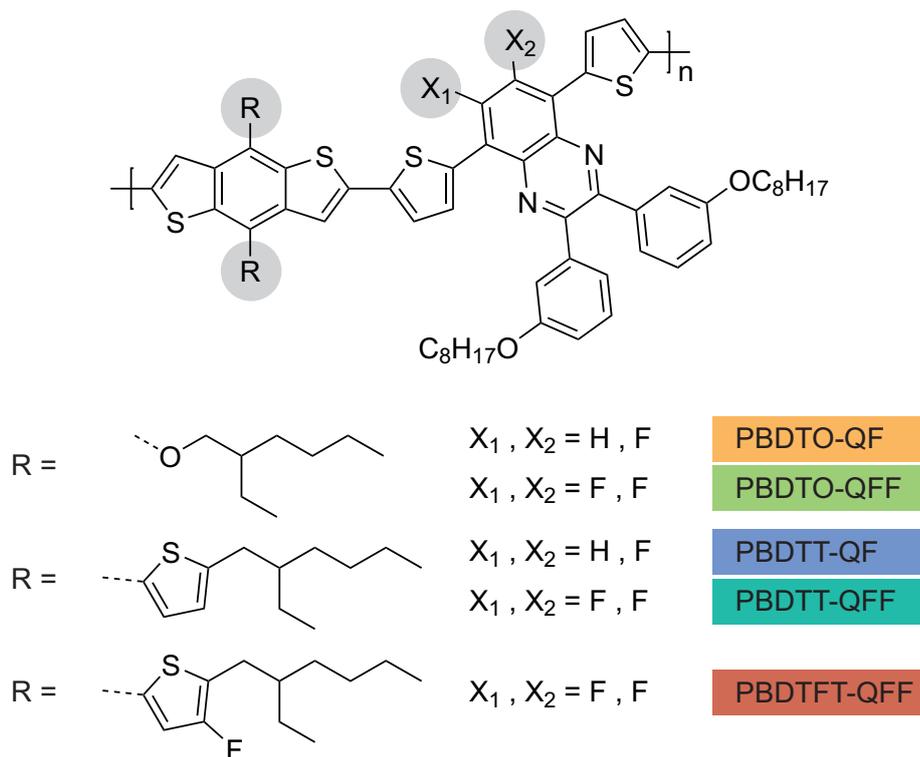


Abbildung 4.1: Polymerstruktur der Benzodithiophen-Chinoxalin (BDT-Q) Polymere, deren Struktur-Eigen-schaftsbeziehungen in Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen in diesem Kapitel untersucht werden. Sie unterscheiden sich in ihren Seitengruppen R am BDT-Donor sowie in der Fluorierung des Q-Akzeptors.

Dazu wurde zum einen die Solarzellen-Architektur, die funktionalen Schichten jenseits der photoaktiven Schicht, stets identisch ausgeführt. Des Weiteren galt es einzugrenzen, in welchem Parameterraum die photoaktive Schichten unterschiedlicher Polymere in ersten Untersuchungen (engl. *screening*) auszuführen ist. Verwendeter Akzeptor, Donor:Akzeptor Massenverhältnis, Wahl des Lösungsmittels, Additive sowie Nachbehandlungen wie thermisches Ausheizen können prinzipiell genauso große Einflüsse ausüben, wie die Unterschiedlichkeit der Polymere selbst. Somit musste zunächst eingegrenzt werden, welche Parameter sich gegenüber anderen als weniger einflussreich herausstellen, und der Einfluss welcher Parametervariation für die verschiedenen Polymere jeweils untersucht werden soll. Als Akzeptor fiel die Wahl auf PC₇₁BM, welches gegenüber PC₆₁BM den Vorteil höherer Absorption im sichtbaren Spektralbereich und damit Ergänzung und Erhöhung der EQE verspricht, was potentiell höhere Wirkungsgrade ermöglicht [155]. Dabei ist zu beachten, dass sich PC₆₁BM und PC₇₁BM nicht nur in ihren Absorptionseigenschaften unterscheiden, sondern auch in ihrer Löslichkeit und Mischbarkeit mit dem Donor-Polymer, weshalb sich bei ansonsten gleicher Prozessierung unterschiedliche Morphologien einstellen können [20, 155]. Bezüglich des Mischungsverhältnisses wurde in Versuchen anhand von zu Beginn verfügbaren Polymeren herausgefunden, dass zwischen einem Massenverhältnis D:A von 1:1, 1:1,5 und 1:2 keine wesentlichen Einflüsse zu beobachten waren,

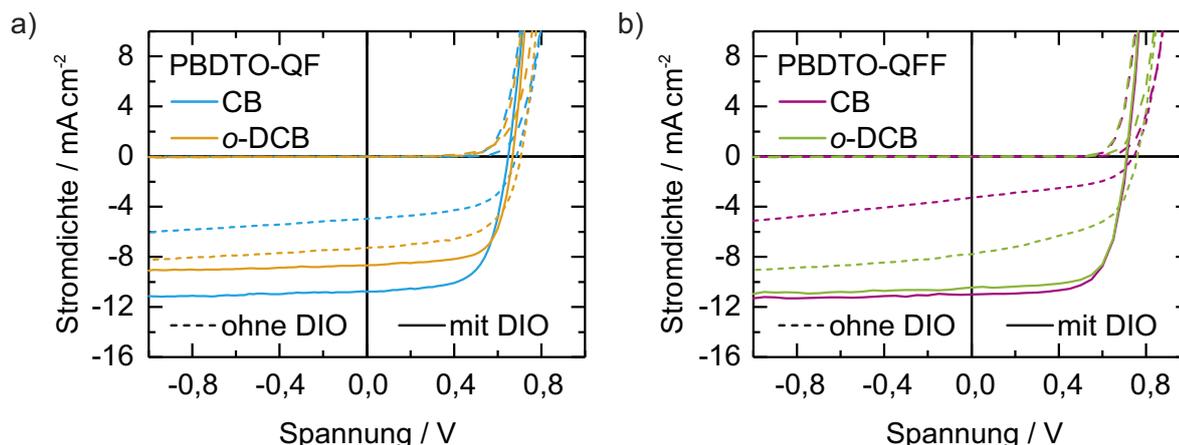


Abbildung 4.2: $J-U$ Kennlinien von Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen (1:1,5), die entweder aus CB oder *o*-DCB abgeschieden wurden, exemplarisch gezeigt für die beiden Polymere a) PBDTO-QF und b) PBDTO-QFF. Ohne Additiv sind bei Abscheidung aus *o*-DCB höhere Wirkungsgrade zu erzielen. Dagegen können in beiden Fällen durch die Verwendung von DIO der J_{sc} und der FF gesteigert werden. Dies verdeutlicht die für die meisten Polymere beobachtete höhere Notwendigkeit der Optimierung durch DIO-Zugabe bei Verwendung des Hauptlösungsmittels CB.

weshalb für alle folgenden Polymere stets ein Verhältnis von 1:1,5 gewählt wurde. Dies deckt sich auch mit Beobachtungen bei sehr ähnlichen BDT-Q Polymeren [271], weshalb $D:A = 1:1,5$ auch für einen Vergleich mit der Literatur als gute Wahl erschien. Die Gesamtfestkonzentration $c_{D:A}$ und Drehzahl der Rotationsbeschichtung wurden jeweils so angepasst, dass sich für alle Polymere, die sich durch unterschiedliche Löslichkeit auch in der daraus resultierenden Viskosität der Lösung unterscheiden können, eine vergleichbare Dicke der photoaktiven Schicht von 80–100 nm ergab. Mit die größte Auswirkung auf die Morphologie der photoaktiven Schicht und damit den Wirkungsgrad der Solarzelle haben oftmals die Wahl des Hauptlösungsmittels sowie etwaige Additivzugabe. Für eine Untersuchung der verschiedenen Polymere im Hinblick auf einen hohen Wirkungsgrad wurden zunächst Lösungsmittel verwendet, die sich im Allgemeinen durch hohe Löslichkeit für ähnliche Polymere auszeichnen und somit die Untersuchung anderer ungefährlicherer Lösungsmittel erst in einem weiteren Schritt angeschlossen wurde. Daher wurden CB und *o*-DCB ausgewählt und verglichen. Abbildung 4.2 zeigt dazu exemplarisch die $J-U$ Kennlinien von Solarzellen mit den Polymeren Poly(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-alt-5,8-bis-(thiophen-2-yl)-6-fluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin) (PBDTO-QF) und Poly(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-alt-5,8-bis-(thiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin) (PBDTO-QFF), deren photoaktive Schicht entweder aus CB oder *o*-DCB als Hauptlösungsmittel sowie unter Verwendung des Additivs DIO (hier $x_{Add} = 3\%$, bei $c_D = 8-10 \text{ gL}^{-1}$) abgeschieden wurde. Die dazugehörigen gemittelten Kenngrößen J_{sc} , U_{oc} , FF, η sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Verwendung von CB führte hier zu geringeren Wirkungsgraden im Vergleich zu *o*-DCB, was aus geringeren Werten für J_{sc} und FF resultierte, ein Indiz einer weniger op-

Tabelle 4.1: Durchschnittliche Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 4.2 in Abhängigkeit des verwendeten Hauptlösungsmittels (CB, *o*-DCB) und in Kombination mit dem Additiv DIO.

Polymer	Lösungsmittel	Additiv	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	U_{oc} / mV	FF /%	$\eta / \%$
PBDTO-QF	CB	–	5,0	698	58	2,1
		DIO	10,8	651	65	4,6
	<i>o</i> -DCB	–	7,2	696	57	2,9
		DIO	8,8	665	69	4,0
PBDTO-QFF	CB	–	3,3	742	48	1,2
		DIO	11,0	710	67	5,3
	<i>o</i> -DCB	–	7,9	761	52	3,1
		DIO	10,7	704	67	5,0

timalen Morphologie und damit Hinweis auf eine ineffizientere Generation und Extraktion von Ladungsträgern. Dies wurde auch für diverse andere BDT-Polymere in Polymer:Fulleren-Schichten beobachtet [23, 272]. Gründe dafür könnten in der höheren Löslichkeit von PC₇₁BM in *o*-DCB gegenüber CB zu finden sein [134], sowie im höheren Siedepunkt (Sdp.) von *o*-DCB (180 °C) gegenüber CB (131 °C). Durch die langsamere Trocknung könnte eine geordnetere Aggregation des Polymers ermöglicht werden, was zu einer geringeren Entmischung von Polymer und Fulleren führen würde. Für beide Lösungsmittel kann der Wirkungsgrad der Solarzellen jedoch durch Zugabe des Additivs DIO verbessert werden. In den aufgeführten Beispielen führte dies sogar zu einem höheren Wirkungsgrad in Kombination mit dem Hauptlösungsmittel CB. Dies offenbart jedoch auch die größere Notwendigkeit einer Optimierung durch Additive bei der Verwendung von CB. Des Weiteren wurde für einige Polymere und einige Fraktionen mit höherem Molekulargewicht festgestellt, dass die Verwendung von CB, im Vergleich zu *o*-DCB bei gleicher Konzentration, zu einer gelartigen Viskosität führen kann, womit keine dünnen Schichten hergestellt werden konnten. Diese Tatsache, zusammen mit der Vergleichbarkeit der Polymere im Hinblick auf eine womöglich bereits Additiv-frei optimale Funktion führten zur Entscheidung, alle Polymere immer (auch) mit dem Hauptlösungsmittel *o*-DCB zu untersuchen und den Einfluss von DIO auf den Wirkungsgrad zu erforschen. Der direkte Vergleich von CB und *o*-DCB zeigte auch, dass bei gleicher Konzentration und Rotationsgeschwindigkeit Schichten aus *o*-DCB dünner waren, was an einer geringeren Viskosität liegen könnte. Die geringere Schichtdicke ist auch für die jeweils mit DIO optimierten Solarzellen in Abbildung 4.2 als Grund für die unterschiedlichen Wirkungsgrade anzusehen. Um dem entgegenzuwirken wurde die Konzentration der *o*-DCB-Lösungen erhöht und im Folgenden immer $c_D = 12 \text{ gL}^{-1}$ gewählt. Dadurch ergab sich auch zumeist ein höherer optimaler Anteil des Additivs, der linear mit der Konzentration c_D auf $x_{\text{Add}} = 4,5 \%$ erhöht wurde. Dies ist insofern nachvollziehbar, als

Tabelle 4.2: Durchschnittliche Kenngrößen der Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen mit den Polymeren aus Abbildung 4.1 bei Abscheidung der Schicht aus *o*-DCB oder *o*-DCB+DIO. Diese gemittelten Werte wurden anhand mehrerer gleicher, unabhängiger Experimente bestimmt. Als Messunsicherheit wird die Standardabweichung der Mittelwertbestimmung angegeben.

Polymer	Additiv	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	U_{oc} / mV	FF /%	η /%	η_{max} /%
PBDTO-QF	–	$8,6 \pm 0,4$	714 ± 9	65 ± 2	$4,0 \pm 0,2$	4,4
	DIO	$10,2 \pm 0,1$	661 ± 4	66 ± 1	$4,4 \pm 0,1$	4,6
PBDTO-QFF	–	$10,0 \pm 0,4$	760 ± 8	66 ± 3	$5,0 \pm 0,4$	5,6
	DIO	$11,1 \pm 0,3$	706 ± 5	68 ± 2	$5,3 \pm 0,2$	5,7
PBDTT-QF	–	$11,0 \pm 0,7$	786 ± 6	63 ± 2	$5,4 \pm 0,4$	6,0
	DIO	$12,1 \pm 0,5$	729 ± 6	68 ± 2	$6,0 \pm 0,4$	6,9
PBDTT-QFF	–	$11,8 \pm 0,4$	826 ± 4	64 ± 2	$6,3 \pm 0,4$	7,1
	DIO	$12,4 \pm 0,4$	780 ± 6	68 ± 2	$6,6 \pm 0,4$	7,3
PBDTFT-QFF	–	$6,5 \pm 0,1$	960 ± 3	48 ± 2	$3,0 \pm 0,1$	3,1
	DIO	$11,5 \pm 0,4$	904 ± 4	73 ± 1	$7,5 \pm 0,3$	8,1

dass das Verhältnis von Feststoffmolekülen zu Additivmolekülen für die optimale Morphologiebildung entscheidend ist, was unter der Annahme einer nahezu vollständigen Verdunstung des Hauptlösungsmittels vor dem Verdunsten des deutlich höher siedenden Additivs durch den Additivanteil im Verhältnis zur Feststoffkonzentration vorgegeben ist. Bei einer Konzentrationsanpassung, beispielsweise zur Erhöhung der Schichtdicke oder beim Transfer auf eine andere Beschichtungsmethode, sollte dies stets berücksichtigt werden [193, 273, 274].

4.1.2 Einfluss der Polymerstruktur und des Additivs Diiodoktan

In diesem Abschnitt wird die Auswirkung der strukturellen Veränderung der in Abbildung 4.1 vorgestellten Polymere auf deren optoelektronische sowie photovoltaische Eigenschaften in Polymer:PC₇₁BM Solarzellen untersucht. Ein besonderes Augenmerk während der Untersuchung der Materialien lag dabei auf der Verwendung des Additivs DIO, das zur Optimierung des Wirkungsgrades eingesetzt wurde und dessen Einfluss und Funktionsweise hier aufgezeigt werden soll. Abbildung 4.3 zeigt dazu die $J-U$ Kennlinien der Solarzellen bei Abscheidung aus dem Hauptlösungsmittel *o*-DCB sowie unter vorheriger Hinzugabe von DIO zur Lösung. Abbildung 4.3a zeigt die Kennlinien der Solarzellen ohne Verwendung von DIO, um die unterschiedlichen Polymere miteinander vergleichen zu können. Zugehörige gemittelte Kenngrößen aller Solarzellen sind des Weiteren in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die U_{oc} liegt zwischen 0,71 V für PBDTO-QF und 0,96 V für Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluoro-thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxala-

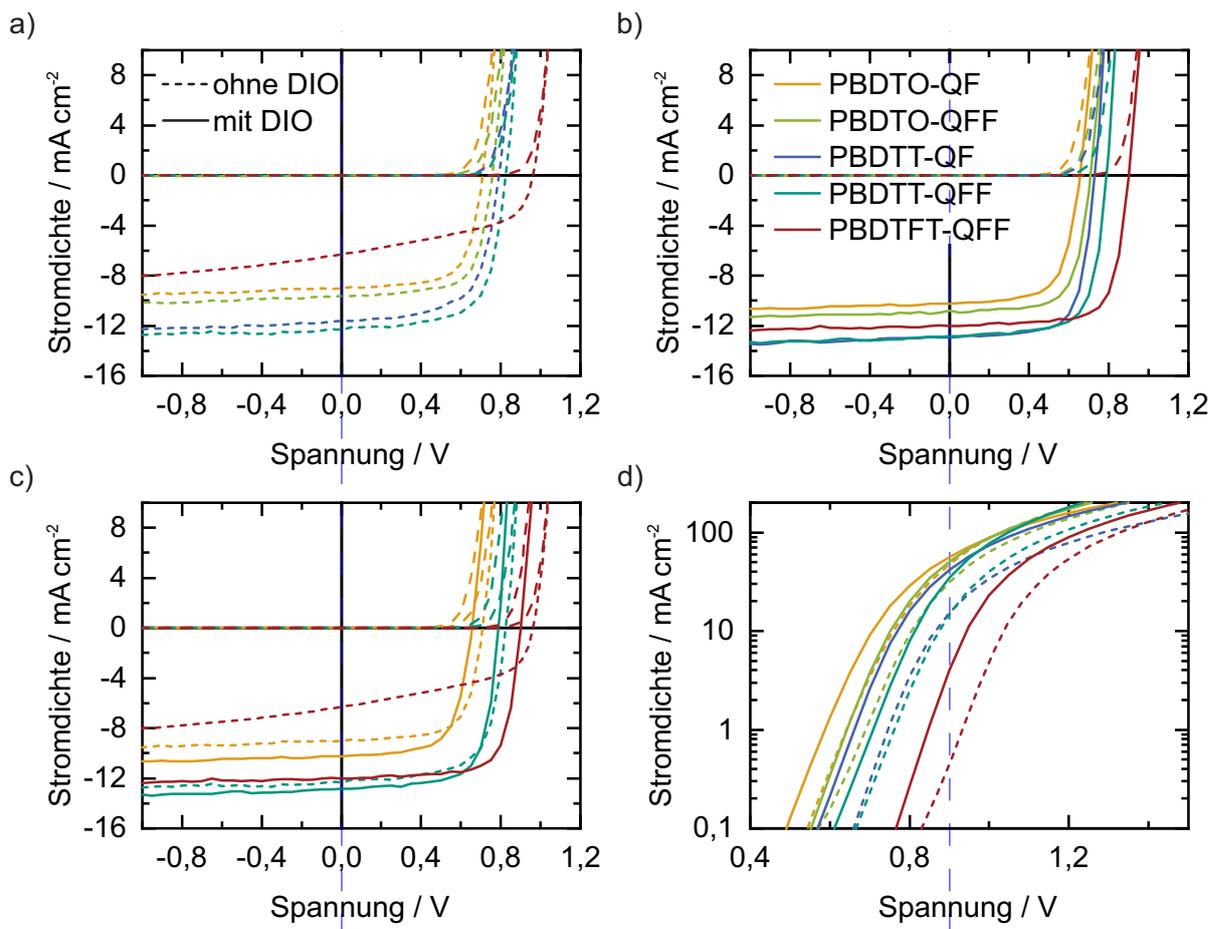


Abbildung 4.3: $J-U$ Kennlinien der Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen mit den Polymeren aus Abbildung 4.1, a) bei ausschließlicher Verwendung des Lösungsmittels *o*-DCB und b) wenn DIO als Additiv zur Optimierung eingesetzt wurde. c) Direkter Vergleich der $J-U$ Kennlinien aus a) und b), exemplarisch für drei Polymere. d) Vergleich der $J-U$ Kennlinien im Dunkeln in logarithmischer Darstellung.

lin) (PBDTFT-QFF). Die J_{sc} erreicht etwa 10 mA cm^{-2} für PBDTO-QF und PBDTO-QFF, wohingegen Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6-fluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin) (PBDTT-QF) und Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin) (PBDTT-QFF) etwa 12 mA cm^{-2} erzielen, mit einem FF von jeweils ca. 65 %. Von den Solarzellencharakteristiken dieser vier Polymere unterscheiden sich diejenigen mit PBDTFT-QFF deutlich, mit welchem ein geringerer J_{sc} von $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ und ein FF von weniger als 50 % erzielt wurde. Durch die Zugabe von DIO (Abbildung 4.3b) konnte vor allem der FF dieser PBDTFT-QFF-Solarzellen auf durchschnittlich über 70 % deutlich gesteigert werden, verbunden mit einer J_{sc} von fast 12 mA cm^{-2} . Auch bei den Solarzellen, in denen die anderen Polymere zum Einsatz kamen, wurde der FF auf über 65 % gesteigert sowie jeweils eine leichte Erhöhung der J_{sc} erzielt. Beim direkten Vergleich des Einflusses von DIO auf die $J-U$ Kennlinien der Solarzellen, exemplarisch gezeigt für

PBDTO-QF, PBDTT-QFF und PBDTFT-QFF in Abbildung 4.3c, fällt auf, dass die Erhöhung von FF und J_{sc} und damit der jeweils verbesserte Wirkungsgrad η mit einer leichten Reduktion der U_{oc} einhergeht. Diese Spannungsverschiebung fällt auch beim direkten Vergleich der Dunkelstromdichten der Solarzellen auf (Abbildung 4.3d). Die Solarzellen, bei denen DIO verwendet wurde, besitzen eine bei geringerer Vorwärtsspannung bereits ansteigende Stromdichte. Abschließend kann hier festgehalten werden, dass durch leichte Modifikationen der Polymerstruktur signifikant Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzellen genommen wurde, mit η im Bereich von 4 % bis 7 %. Durch Optimierung mit DIO konnte der Wirkungsgrad auf über 8 % weiter gesteigert werden. Inwiefern strukturelle Veränderungen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften der Polymere selbst und auf die Polymer:PC₇₁BM-Schichten besitzen und woher die Veränderungen der Solarzellencharakteristiken durch die Verwendung von DIO stammen, wird im Folgenden Schritt für Schritt erörtert.

Optische Eigenschaften und Kurzschlussstromdichte

Um zu ergründen, inwiefern die Unterschiede der Solarzellen bereits in den optischen Eigenschaften der Polymere selbst zu finden sind, wurde deren Absorption durch Messung der Absorbanz reiner Polymerschichten (ca. 40 nm Schichtdicke) untersucht, was in Abbildung 4.4a dargestellt ist. Die Materialien gleichen sich in ihrem Hauptabsorptionsbereich bei 500–700 nm, welcher in seiner Absorptionsstärke gegenüber dem Bereich 300–500 nm erhöht ist. In diesem lassen sich Unterschiede erkennen, welche sich durch die Thiophen-Seitenketten gegenüber den Alkoxy-Seitenketten ergeben: Mit Thiophen-Seitenketten (auch fluoriert) lassen sich zwei lokale Maxima, bei ca. 370 nm und 440 nm, beobachten, wohingegen bei den Polymeren mit Alkoxy-Seitenketten ein ausgeprägtes lokales Maximum bei 420 nm hervor tritt. Des Weiteren ist ein Einfluss auf die Wellenlänge des Absorptionsbeginns (λ_{an}) zu erkennen, welche den Einsatz (engl. *onset*) der Absorption eines Materials markiert. Dieser wurde für jeden Polymerfilm anhand des Schnittpunkts der Geradenapproximationen bestimmt, wie durch gestrichelte Linien in Abbildung 4.4a für PBDTO-QFF dargestellt ist. Aus dieser Wellenlänge lässt sich die optische Energielücke E_{opt} , inkorrekterweise oft auch bei organischen Halbleitern als Bandlücke bezeichnet, durch $E_{opt} = hc_0 \lambda_{an}^{-1}$ bestimmen. Die für alle Polymere bestimmten Werte sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass E_{opt} durch den Austausch von Alkoxy- durch Thiophenseitenketten um fast 0,1 eV verringert wird (λ_{an} um 30 nm zu höherer Wellenlänge verschoben wird), was eine breitere Absorption und damit potentiell eine höhere Zahl absorbierter Photonen bedeutet. Interessanterweise reduziert die Fluor-Modifikation der Thiophen-Seitenketten des Polymers PBDTFT-QFF E_{opt} wiederum. Des Weiteren kann bei den Polymeren PBDTO-QF, PBDTO-QFF und PBDTFT-QFF im Gegensatz zu PBDTT-QF und PBDTT-QFF eine deutliche Ausprägung der lokalen Maxima innerhalb des Spektralbereichs 500–700 nm beobachtet werden, was den vibronischen Übergängen 0–0 und 0–1 entspricht.

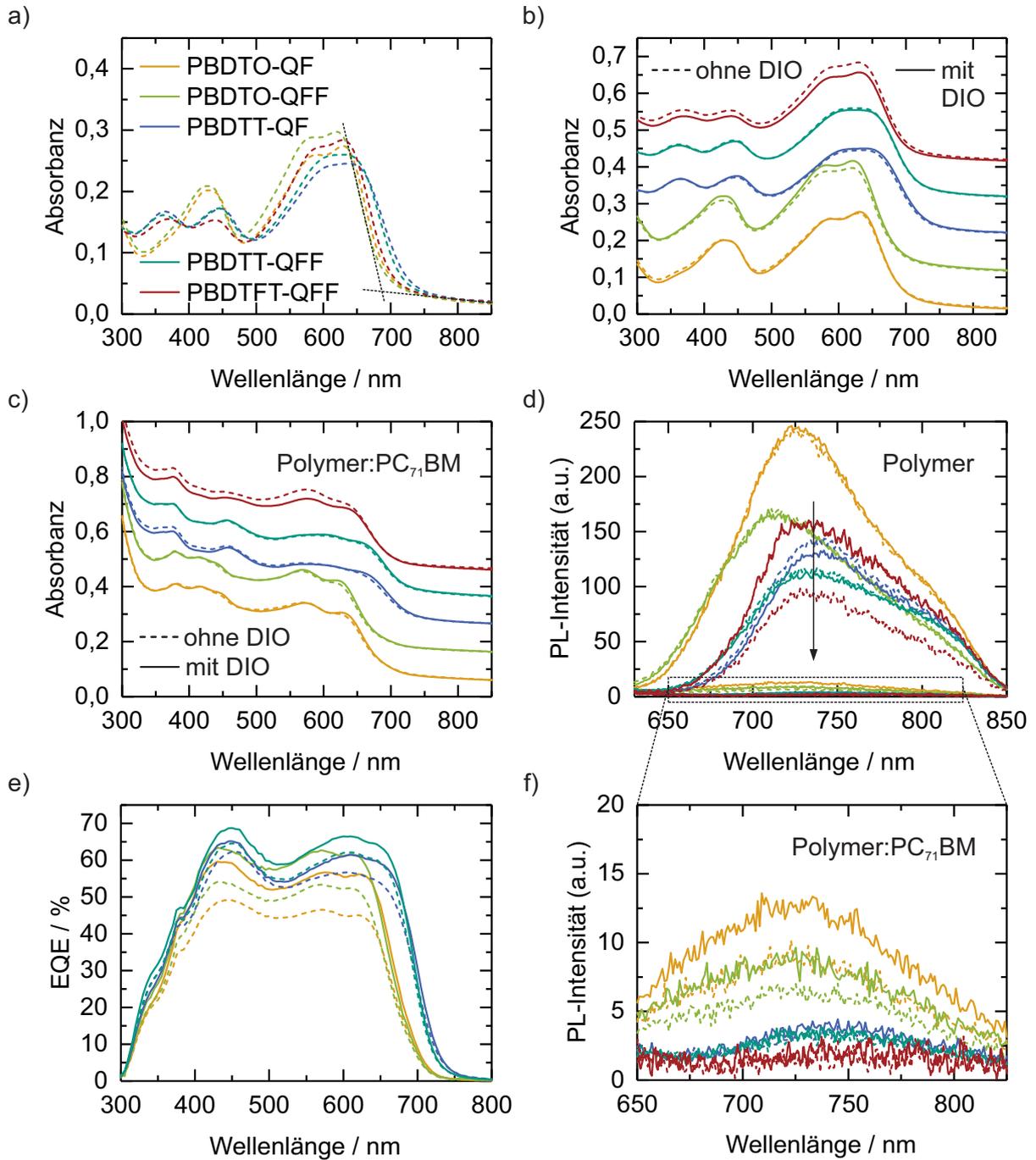


Abbildung 4.4: Absorbanz der a), b) reinen Polymerschichten und c) der Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten. In b) und c) sind die Spektren verschiedener Polymere um je 0,1 horizontal versetzt. d) Photolumineszenz der Polymerschichten sowie Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten, die vergrößert erneut in f) dargestellt sind. e) EQE der Solarzellen aus Abbildung 4.3. In allen Graphen entsprechen durchgezogene Linien Filmen, bei deren Herstellung DIO verwendet wurde. Gestrichelte Linien repräsentieren Filme, bei denen kein Additiv zur Herstellung eingesetzt wurde.

Da die Absorptionsstärke vibronischer Übergänge, insbesondere des niederenergetischen 0–0 Übergangs, durch molekulare Ordnung beeinflusst wird, ist dies ein Indiz für eine erhöhte Ordnung in den Schichten dieser drei Polymere. Inwiefern sich die Zugabe des Additivs bei der Herstellung der reinen Polymerschichten bereits auswirkt, ist in Abbildung 4.4b dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Absorbanz verschiedener Polymere jeweils um 0,1 gegeneinander versetzt. Abgesehen von leichten Unterschieden in der Höhe der Absorbanz, die sich jedoch auch durch minimal unterschiedliche Schichtdicken erklären lassen, sind keine spektralen Verschiebungen durch die Verwendung von DIO zu erkennen, wodurch auch E_{opt} unverändert bleibt. Diese Beobachtung bleibt auch bestehen, wenn die Absorbanz der Polymer:PC₇₁BM-Mischschicht, wie sie mit gleicher Herstellung in Solarzellen zum Einsatz kommt, betrachtet wird (Abbildung 4.4c). Zum einen bleibt $\lambda_{\text{an}}(E_{\text{opt}})$ für jedes Polymer im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit bei dem gleichen Wert. Die durch das PC₇₁BM ergänzte Absorption setzt bei geringeren Wellenlängen ein als die des Polymers und lässt sich vor allem im Bereich kleiner 500 nm erkennen, wodurch die vorher beobachteten Unterschiede der Polymerabsorption in diesem Spektralbereich weniger deutlich sind. Zum anderen ist auch bei der Polymer:PC₇₁BM-Mischschicht der Einfluss der DIO-Verwendung auf die Absorption nur sehr gering. Eine leichte Absorptionserhöhung des niederenergetischen optischen Übergangs (lokales Maximum oder Schulter bei größter Wellenlänge) deutet an, dass es zu einer geringen Erhöhung der lokalen Ordnung der Polymerketten durch die Verwendung von DIO kommt.

Ein Zusammenhang zwischen der Absorption der photoaktiven Schicht und der Kurzschlussstromdichte kann durch die Messung der EQE der Solarzellen, dargestellt in Abbildung 4.4e, hergestellt werden. Im Bereich der Absorption der photoaktiven Schicht führen auftreffende Photonen zu einem extern messbaren Ladungsträgerpaar. Hier erkennt man die bei höherer Wellenlänge einsetzende Absorption der Polymere PBDTT-QF und PBDTT-QFF, wie es auch schon durch die Absorbanzmessung gegenüber den anderen Polymeren festgestellt wurde. E_{opt} kann dementsprechend auch anhand der einsetzenden EQE bestimmt werden und stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der aus der Absorbanz bestimmten Energie überein. Bei der über den ansonsten ähnlichen Spektralverlauf gleichermaßen hohen EQE von 60–65 % der verschiedenen Polymere in Solarzellen, ist die breitere Absorption somit entscheidend für die höhere J_{sc} . Die J_{sc} lässt sich anhand der gemessenen EQE unter Einbeziehung des Normsonnenspektrums durch Integration (siehe Kapitel 3.3.5) berechnen und stimmt für alle Messungen mit den gemittelten Werten aus Tabelle 4.2 um $\pm 5\%$ überein, auch wenn zur Verringerung des Messrauschens bei der Bestimmung der EQE auf die Einstellung des typischen Arbeitspunkts durch Zusatzbeleuchtung (engl. *bias light*) verzichtet wurde. Beim Vergleich der EQE-Spektren der Solarzellen mit den Absorbanzspektren der Mischfilme fällt auf, dass sich für Wellenlängen kleiner 400 nm, trotz der eigentlichen Absorption der photoaktiven Schicht, eine stark reduzierte EQE feststellen lässt, die aus der parasitären Absorption im Substrat, der ITO-Elektrode sowie der ZnO-ETL stammt. Dadurch wird die Anzahl der Photonen, die in die photoaktive Schicht

Tabelle 4.3: Optische Eigenschaften, mittels PESA bestimmte Ionisationspotentiale sowie durch AFM ermittelte quadratische Rauheiten der Polymer- und Polymer:PC₇₁BM-Schichten.

Polymer	Additiv	P:PC ₇₁ BM ^a		Polymerschicht			P:PC ₇₁ BM ^a	
		R_q^b /nm	R_q^c /nm	R_q^c /nm	λ_{an} /nm	E_{opt} /eV	IP /eV	IP /eV
PBDTO-QF	–	4,3	1,9	1,3	696	1,78	5,02 ± 0,03	5,02 ± 0,02
	DIO	9,6	3,5	4,2	696	1,78	5,01 ± 0,02	4,99 ± 0,03
PBDTO-QFF	–	5,4	1,3	1,1	687	1,80	5,02 ± 0,01	5,02 ± 0,02
	DIO	9,1	2,1	3,0	687	1,80	4,99 ± 0,01	4,99 ± 0,01
PBDTT-QF	–	4,6	0,8	0,6	726	1,71	4,99 ± 0,02	4,99 ± 0,01
	DIO	7,8	1,3	1,1	727	1,70	4,94 ± 0,02	4,94 ± 0,02
PBDTT-QFF	–	3,6	0,8	0,5	717	1,73	5,06 ± 0,01	5,04 ± 0,01
	DIO	9,2	0,9	1,0	717	1,73	5,01 ± 0,02	4,98 ± 0,01
PBDTFT-QFF	–	2,4	2,6	0,5	700	1,77	5,19 ± 0,03	5,21 ± 0,01
	DIO	6,6	7,1	3,8	700	1,77	5,17 ± 0,02	5,16 ± 0,01

^a Schicht aus Polymer:PC₇₁BM. ^b Schicht einer Solarzelle, auf ITO/ZnO. ^c Schicht auf Glas.

gelangen, deutlich reduziert und somit aus diesen in sonstigen Schichten absorbierten Photonen kein Strom generiert. Des Weiteren kann anhand des Vergleichs der EQE-Spekten der Einfluss von DIO besser verstanden werden: Während DIO die Absorbanz nahezu nicht verändert, so ist die Erhöhung der EQE und damit der J_{sc} bei allen Polymeren sehr deutlich. Daraus kann geschlossen werden, dass durch DIO die Generation und Extraktion von Ladungsträgern, durch Verringerung der Rekombinationsmechanismen, gesteigert werden kann, und dass die Ursachen dafür in einer veränderten Morphologie der Schicht zu finden sein müssen.

Eine Möglichkeit, eine der Rekombinationsarten, die sich auf die Kurzschlussstromdichte auswirken kann, semi-quantitativ zu untersuchen, besteht in der Analyse der Photolumineszenz (PL) eines Materials und der Intensitätsverringern (engl. *quenching*) in Anwesenheit des zweiten Materials innerhalb der BHJ. Abbildung 4.4d zeigt dazu die PL-Spektren der reinen Polymerfilme bei Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 600$ nm. Die PL der reinen Polymerschicht wird mit der PL der Polymer:PC₇₁BM-Mischschicht verglichen, wie in Abbildung 4.4d mit deutlich geringerer Intensität dargestellt und daher in Abbildung 4.4f vergrößert. Es sei angemerkt, dass der Anteil des Polymers in der Mischschicht in etwa dem der (dünnen) reinen Polymerschicht entspricht, was sich durch einen Vergleich der Absorbanz der reinen Polymerschicht und der Mischschicht im Bereich der Polymerabsorption über 600 nm zeigt. Dies ermöglicht es, PL-Intensitäten der verschiedenen Filme ohne Normierung mittels Absorption

bei der Anregungswellenlänge zu vergleichen. Die PL-Intensität aller Polymere reduziert sich auf etwa 1–5 %, wenn das Polymer in der Mischschicht mit PC₇₁BM vorliegt. Von den in einer reinen Polymerschicht bei Absorption gebildeten Exzitonen rekombiniert ein gewisser Anteil unter Aussendung von Photonen, die als PL gemessen werden können. Durch die Anwesenheit des PC₇₁BM-Akzeptors in der Mischschicht können die Exzitonen jedoch einen Heteroübergang zwischen Polymerdonor und Akzeptor erreichen, sodass ein CT-Zustand gebildet wird und die strahlende Emission der Exzitonen unterdrückt wird. Die Beobachtung von PL mit spektralem Charakter des Polymers ist somit ein Maß für das Vorhandensein von großen, reinen Materialphasen, innerhalb derer die strahlende Rekombination von Exzitonen weiterhin möglich ist.

Im Falle der hier untersuchten Polymere kann somit geschlussfolgert werden, dass mehr als 95 % der PL unterdrückt wird, weil keine großen, reinen Polymerphasen vorhanden sind. Verluste durch Exzitonenrekombination (siehe Abschnitt 2.2) sind somit in allen Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten als sehr gering (kleiner 5 %) einzustufen. Beim direkten Vergleich der Polymere zeigt sich, dass bei gleicher Schichtdicke bereits in reinen Schichten leichte Unterschiede in der PL-Intensität zu beobachten sind, was die leicht unterschiedliche Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination verdeutlicht. Doch auch wenn dies für die Analyse der PL-Intensitäten der Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten berücksichtigt wird, können die Polymere nach ihrer PL und somit dem Vorhandensein von reinen Phasen, in der folgenden Reihenfolge sortiert werden: PBDTO-QF \gtrsim PBDTO-QFF $>$ PBDTT-QFF \approx PBDTT-QF \gtrsim PBDTFT-QFF.

Des Weiteren liefern die PL-Messungen eine Aussage über den Einfluss der DIO-Verwendung bei der Filmherstellung. Auf die PL der reinen Polymerfilme hat DIO kaum eine Auswirkung. Die PL-Spektren der meisten Polymere liegen nahezu übereinander, was in Konsequenz bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination durch die Verwendung von DIO nur gering beeinflusst wird. Die Polymer:PC₇₁BM-Mischfilme mit PBDTO-QF und PBDTO-QFF zeigten einen leichten Trend hin zu höherer PL-Intensität, wenn DIO verwendet wurde, wohingegen kein Unterschied für die übrigen Polymere beobachtet wurde. Dies spricht für die Existenz reiner Phasen der beiden genannten Polymeren, die durch Verwendung von DIO bei der Schichtbildung in ihrer Größe zunahm und den Anteil an Exzitonenrekombination leicht erhöhte. Dagegen blieben bei den Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten mit PBDTT-QF, PBDTT-QFF und PBDTFT-QFF reine Phasen auch bei Verwendung von DIO in kleinerer Größenordnung und die effiziente Trennung nahezu aller Exzitonen an Heteroübergängen blieb bestehen. Zusammenfassend lässt sich somit aussagen, dass die Kurzschlussstromdichten der Solarzellen aus Abbildung 4.3 nur zu einem sehr geringen Maß durch Exzitonenrekombination auf dem Polymer reduziert sein können, selbst wenn bei Verwendung von DIO für manche Polymere eine leichte Vergrößerung von reinen Phasen festgestellt wurde.

Rückschlüsse auf die Morphologie

Auch wenn die Topographie einer Probe, welche mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht wurde, keinen Einblick in die Schicht selbst und somit auch nicht in die Durchmischung von Polymer und Fulleren innerhalb der BHJ ermöglicht, so können jedoch Unterschiede in den Polymeren sowie Einflüsse der Prozessierung gut beobachtet werden. Dies ermöglicht es Rückschlüsse auf die Morphologie zu ziehen, was durchaus zur Interpretation und zum Verständnis der Solarzellen-Charakteristika beitragen kann. Abbildung 4.5 zeigt dazu die Oberfläche der Polymer:PC₇₁BM-Mischschicht der Solarzellen aus Abbildung 4.3, in der sich die photoaktive Schicht auf der ZnO-Schicht befindet. Die Bereiche zwischen den Metallelektroden (siehe Substratlayout, Abbildung 3.2e) eignen sich ideal, um an fertigen Bauteilen die photoaktive Schicht zu charakterisieren. Dadurch kann weiterhin ausgeschlossen werden, dass auf Referenzbauteilen, beispielsweise Schichten auf Glassubstrat ohne darunterliegende funktionale Schichten, die photoaktive Schicht anders benetzt und womöglich eine leicht andere Morphologie aufweist. Die Topographien der Polymer:PC₇₁BM-Schichten mit PBDTO-QF, PBDTO-QFF, PBDTT-QF und PBDTT-QFF, ohne Verwendung von DIO, unterscheiden sich dabei nur geringfügig, was sich auch in den ermittelten quadratischen Rauheiten ($R_q \approx 5$ nm) in Tabelle 4.3 widerspiegelt. Demgegenüber zeigt die Topographie der PBDTFT-QFF:PC₇₁BM-Schicht runde Merkmale mit einem Durchmesser von etwa 0,5 μ m, was trotz allem zu einer leicht geringeren R_q führt. Wenn DIO zur Herstellung der Schichten verwendet wurde, so ist bei gleicher Farbskala ein stärkerer Kontrast gegenüber den jeweiligen Bildern ohne DIO-Verwendung zu erkennen, einhergehend mit einer Zunahme der R_q auf ca. 8–9 nm, ohne dass sich die beobachtete Beschaffenheit der Topographie merklich verändert. Dies gilt mit Ausnahme von PBDTFT-QFF, bei welchem sich die zuvor beobachteten runden Merkmale nicht mehr zeigen und die Topographie eher den Schichten der übrigen Polymere ähnelt. Auffallend ist jedoch, dass die beobachtete Beschaffenheit der Schichten der reinen Schicht aus ZnO-Nanopartikeln gleicht, wie sie bereits im Kapitel 3.2.2 in Abbildung 3.3 gezeigt wurde. Dies bedeutet, dass sich die Beschaffenheit der darunterliegenden ZnO-Schicht durch die photoaktive Schicht an die Oberfläche überträgt, eine Beobachtung, die in dieser Arbeit insbesondere dann gemacht wurde, wenn die photoaktive Schicht aus dem Lösungsmittel *o*-DCB abgeschieden wurde, vermutlich aufgrund des höheren Siedepunkts von *o*-DCB und unvollständiger Trocknung während der Rotation.

Auch wenn sich hier bereits beobachten lässt, dass die Verwendung von DIO die Rauheit der Polymer:PC₇₁BM-Schichten erhöhte und im Falle von PBDTFT-QFF die Ausprägung runder Merkmale unterdrückt wurde, so wird die Beschaffenheit der photoaktiven Schicht von der ZnO-Schicht, welche selbst eine hohe quadratische Rauheit von über 10 nm besitzt, überlagert. Aus diesem Grund wurden auch Filme auf glattem Glassubstrat hergestellt und untersucht, deren Topographien in Abbildung 4.6 dargestellt sind. Dabei ist es möglich alle Topographiebilder mit einer Farbskala von ± 10 nm darzustellen, lediglich einem Viertel der zuvor verwendeten

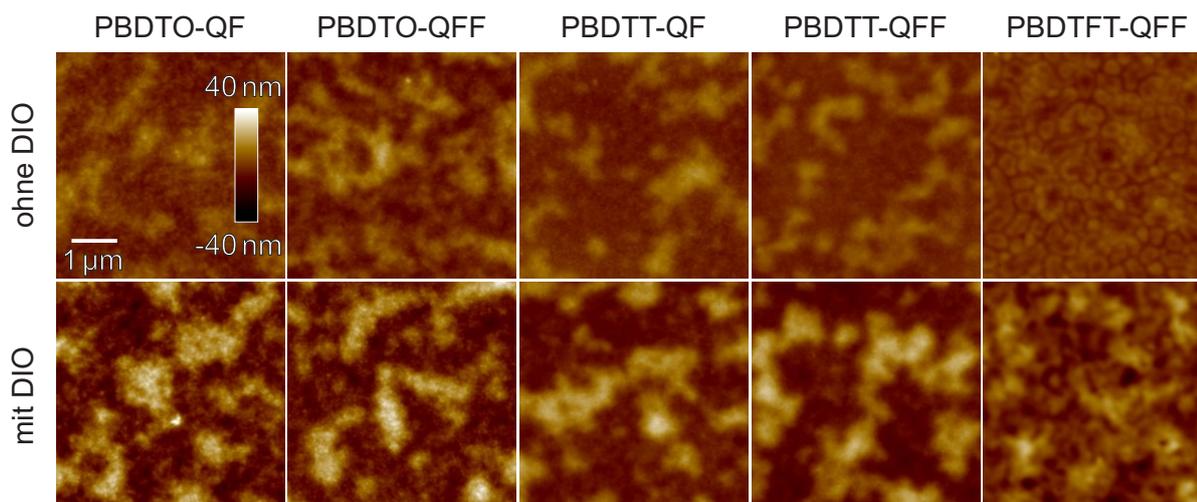


Abbildung 4.5: Mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmte Topographien der Polymer:PC₇₁BM-Schichten in Solarzellen, d.h. auf einer ZnO-Schicht. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde für alle Bilder die gleiche Farbskala verwendet, die Höhendifferenzen von ± 40 nm vom Mittelwert abdeckt.

Skala. Zudem lassen sich Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymeren und durch die Verwendung von DIO deutlich klarer erkennen. Die zu allen Bildern ermittelten Werte der R_q sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Dabei kam es bei den auf Glas abgeschiedenen Schichten zu deutlichen Agglomeraten, welche ungleich in der Schicht verteilt waren und nicht auf allen Proben wurden Bildausschnitte ohne Agglomerate gefunden. Diese Bereiche (runde deutliche Erhöhungen, bei der gewählten Farbskala als weiße Bereiche > 10 nm zu erkennen) wurden jedoch für die Berechnung der Rauheit ausgeschlossen, um eine Aussage über die ansonsten gleichmäßige Schicht nicht zu verfälschen. Die Polymer:PC₇₁BM-Schichten ohne Verwendung von DIO besaßen somit eine R_q von 1–2 nm (PBDTO-QF, PBDTO-QFF) und kleiner 1 nm (PBDTT-QF, PBDTT-QFF), von der sich die Schicht mit PBDTFT-QFF in ihrer Beschaffenheit aufgrund der runden Merkmale wiederum unterschied, deutlicher als es allein von der Rauheit erkennbar ist ($R_q = 2,4$ nm). Wenn DIO zur Herstellung des Films verwendet wurde, ließ sich wiederum ein kontrastreicheres Bild erkennen. Für alle Polymere nahm die Rauheit der Polymer:PC₇₁BM-Schicht leicht zu, für die Polymere PBDTO-QF und PBDTO-QFF jedoch stärker als für die Polymere PBDTT-QF und PBDTT-QFF. Dies entspricht der beobachteten Kategorisierung der Polymere im Bezug auf deren Photolumineszenz in Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten, wo für PBDTO-QF und PBDTO-QFF eine Zunahme der PL und damit größere, reine Phasen geschlossen werden konnte, im Gegensatz zu PBDTT-QF und PBDTT-QFF. Die Schicht mit PBDTFT-QFF dagegen erfuhr eine deutliche Zunahme der Rauheit durch die Verwendung von DIO und war kontrastreicher (rauer) als die der übrigen Polymer:PC₇₁BM-Schichten, wobei es sich, unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus der PL-Messung, nicht um zu große, reine Polymerphasen innerhalb der Schicht handeln konnte. Eindeutig unterdrückte die Verwendung von DIO jedoch die Bildung der runden Merkmale. Aus der Ähnlichkeit zu ande-

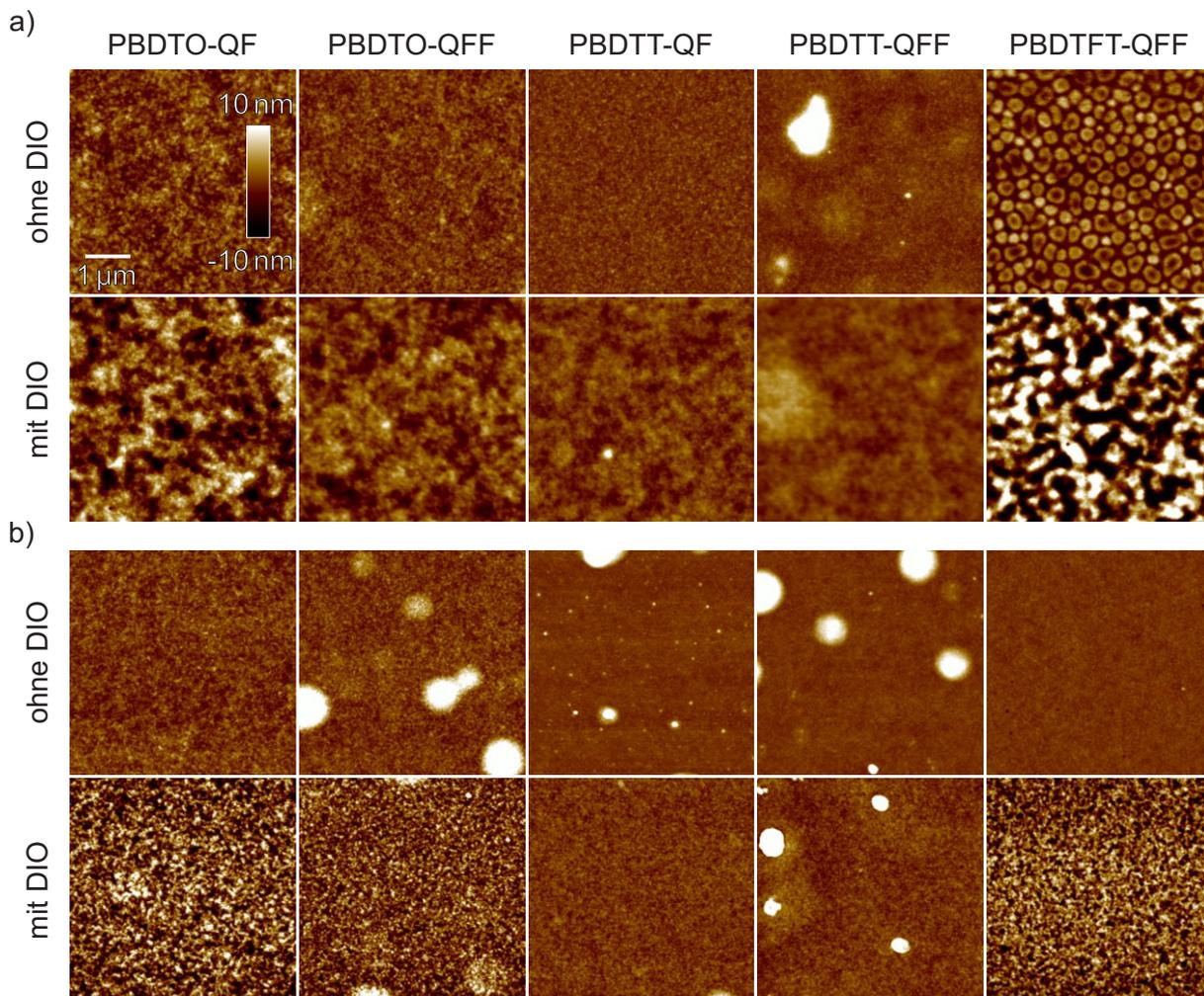


Abbildung 4.6: Mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmte Topographien der a) Polymer:PC₇₁BM und b) reinen Polymerschichten, auf Glassubstraten aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde für alle Bilder die gleiche Farbskala verwendet, die Höhendifferenzen von ± 10 nm vom Mittelwert abdeckt.

ren Polymer:PC₇₁BM-Schichten, bei denen diese runden Merkmale als PC₇₁BM identifiziert werden konnten [192, 196] (siehe auch Kapitel 5), kann gleichermaßen angenommen werden, dass es sich hierbei um PC₇₁BM handelt. Dieses separiert sich während der Trocknung des Lösungsmittels aufgrund geringer Mischbarkeit mit dem Polymer noch im flüssigen (übersättigt gelösten) Zustand und bleibt dann als PC₇₁BM-angereicherte Inseln auch in der Topographie der Schicht erkennbar. Wie ausnahmslos in der Literatur beobachtet werden konnte, führt solch eine auf Flüssigphasen-Entmischung basierte Morphologie zu deutlich reduzierten Solarzellen-Wirkungsgraden, wie es auch hier beobachtet wurde (Tabelle 4.2). Im Gegensatz zu jedem anderen Polymer führte bei PBDTFT-QFF:PC₇₁BM die Verwendung von DIO fast zu einer Verdopplung der J_{sc} , einhergehend mit einem Anstieg des FF von weniger als 50 % auf über 70 %. Die Verbesserung der Morphologie sowie die Notwendigkeit für die Verwendung von DIO wird für PBDTFT-QFF am deutlichsten. Inwiefern DIO bereits einen Einfluss

auf die Bildung der reinen Polymerschichten haben kann ist in Abbildung 4.6b anhand der AFM-Aufnahmen der Polymerfilme auf ebenfalls Glassubstraten zu erkennen. Zunächst wird hier jedoch auch deutlich, dass sich die Polymerschichten selbst bereits leicht in ihrer Rauheit unterscheiden und sich die Polymere PBDTO-QF und PBDTO-QFF ($R_q > 1$ nm) gegenüber PBDTT-QF, PBDTT-QFF und PBDTFT-QFF ($R_q \approx 0,5$ nm) erneut kategorisieren lassen. Wurde DIO zur Herstellung der Polymerschicht verwendet, so ergab sich für alle Polymere eine Zunahme der Rauheit, auf $R_q \approx 4$ nm für PBDTO-QF, PBDTO-QFF und PBDTFT-QFF gegenüber $R_q \approx 1$ nm für PBDTT-QF und PBDTT-QFF. Erstere drei Polymere erfuhren somit eine deutliche durch DIO hervorgerufene Aggregation, die weitaus stärker ausgeprägt sein musste als von PBDTT-QF und PBDTT-QFF. Insbesondere im Fall von PBDTFT-QFF wird dieser durch DIO-induzierte Aggregationsmechanismus als Grund für die Unterdrückung der Entmischung in der PBDTFT-QFF:PC₇₁BM-Mischschicht angesehen, was in größerer Ausführlichkeit anhand des Materialsystems PTB7:PC₇₁BM in Kapitel 5 diskutiert wird.

Leerlaufspannung und Ionisationspotential

Die ausschlaggebende Größe, aufgrund derer sich die Wirkungsgrade der Solarzellen (Tabelle 4.2) basierend auf den verschiedenen Polymeren unterscheiden, ist die U_{oc} . Einflüsse auf die U_{oc} können in organischen Solarzellen dabei vielfältig sein (siehe Kapitel 2.2). Eine Möglichkeit liegt in den unterschiedlichen Energieniveaus der Komponenten der BHJ, bzw. da hier immer der gleiche Akzeptor PC₇₁BM verwendet wurde, vor allem im HOMO bzw. Ionisationspotential der unterschiedlichen Polymere. PESA-Messungen wurden somit herangezogen, um das IP anhand des Schwellwerts der Photoelektronen-Ausbeute (siehe Kapitel 3.3.3) zu bestimmen. Abbildung 4.7a zeigt dazu exemplarisch die Energie-Ausbeute-Spektren gemessen an reinen Polymerschichten auf Glassubstraten, welche für die verschiedenen Polymere um jeweils $10 \text{ s}^{-0,5}$ horizontal versetzt gezeigt sind. Die aus dem Geradenschnittpunkt bestimmten Schwellwerte sind dazu als IP in Tabelle 4.3 angegeben. Aufgrund der vom Hersteller angegebenen Messungengenauigkeit von $\pm 0,02$ eV wurden für jedes Polymer mindestens zwei unabhängige Messreihen zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt und innerhalb dieser jeweils mindestens drei individuelle Schichten hergestellt und untersucht, um durch Mittelwertbildung und Angabe der Standardabweichung als Messunsicherheit eine hohe Validität der bestimmten IP-Werte zu erzielen. Deutlich wird die Zunahme des IP in der Reihe von PBDTT-QF, PBDTT-QFF und PBDTFT-QFF, von 4,99 eV zu 5,06 eV zu 5,19 eV durch erhöhte Fluorierung des Q-Akzeptors und weitere Fluorierung der Thiophen-Seitenketten am BDT-Donor. Eine Erhöhung des IP des Donors gegenüber der EA des Akzeptor geht allgemein einher mit einer höheren erzielbaren U_{oc} , dadurch dass sich die Energie des CT-Zustands erhöht, welche in direktem Zusammenhang mit der U_{oc} steht [111, 115, 116]. Dies erklärt die deutliche Zunahme der U_{oc} hin zu PBDTFT-QFF durch die Erhöhung des IP. Demgegenüber zeigten die

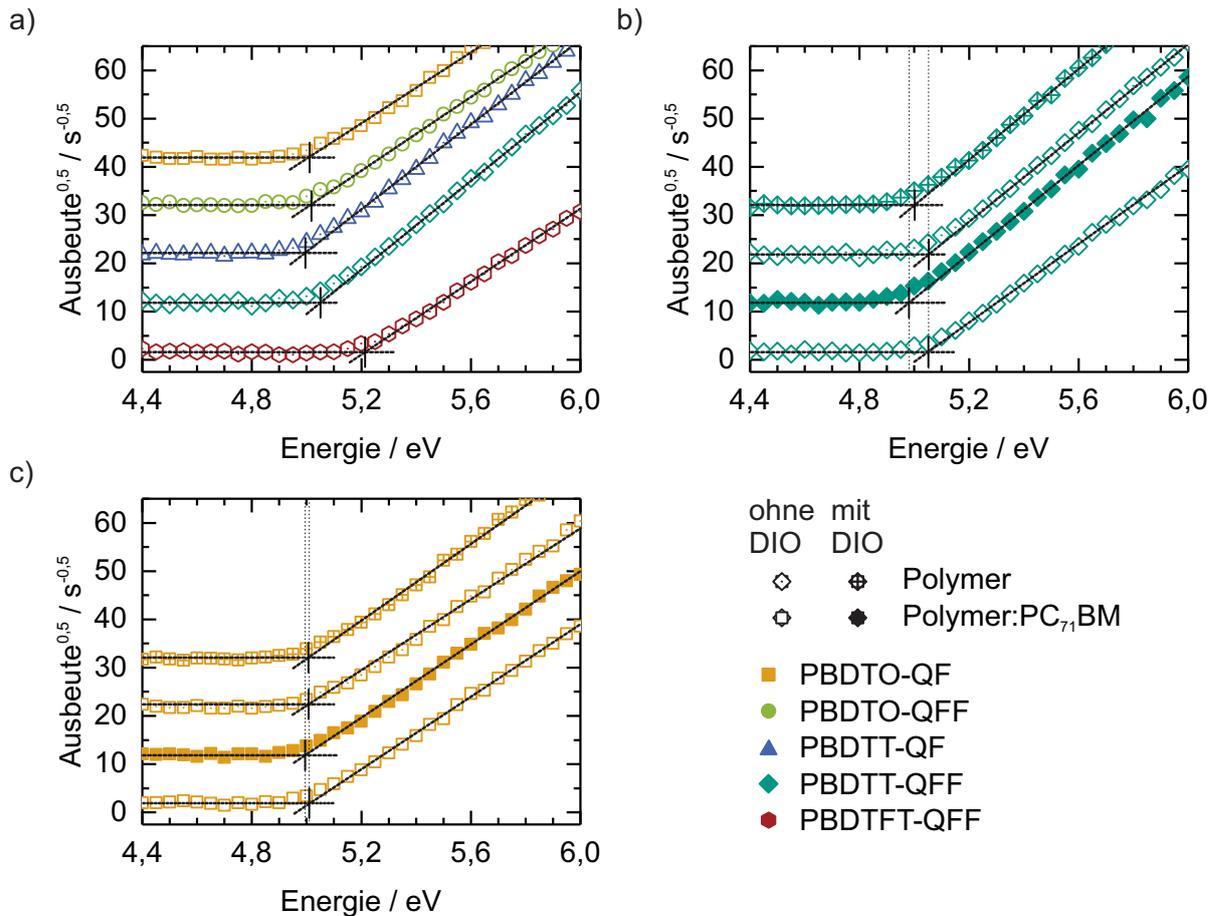


Abbildung 4.7: a) Photoelektronenausbeute von Polymerschichten zur Bestimmung des IP. Für das gleiche Polymer b) PBDTT-QFF oder c) PBDTO-QF kann das ermittelte IP dabei davon abhängen, ob die Schicht an einer reinen Polymerschicht oder der Polymer:PC₇₁BM-Mischschicht gemessen wurde und weiterhin davon, ob zu deren Herstellung das Additiv DIO eingesetzt wurde. In a)–c) sind die gemessenen Energie-Ausbeute-Spektren um jeweils $10 \text{ s}^{-0,5}$ horizontal versetzt.

Messungen von PBDTO-QF und PBDTO-QFF in sich gesehen keine Auswirkung auf das IP durch Fluorierung des Q-Akzeptors und auch kein niedrigeres IP dieser Alkoxy-BDT-Polymere gegenüber den Thienyl-BDT-Polymeren. Jedoch wurde eine erhöhte U_{oc} sowohl für die Fluorierung (um 45 mV) als auch für Thienyl- anstelle Alkoxy-Seitenketten bei gleicher Q-Fluorierung (um 70 mV) festgestellt. Es stellte sich zudem die Frage, ob die Charakterisierung der reinen Polymerschicht überhaupt für die Energielandschaft in der BHJ-Mischschicht aussagekräftig ist, in welcher durch eine andere lokale Ordnung und der Ausbildung von Mischphasen der Materialien andere energetische Eigenschaften resultieren könnten. Um dies zu untersuchen wurden zudem in gleicher Art und Weise wie die reinen Schichten auch Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten, wie in Solarzellen eingesetzt, auf Glassubstraten untersucht. Zudem wurde DIO bei der Filmherstellung verwendet, um dessen mögliche Auswirkung auf die IP-Werte zu untersuchen. Repräsentative Ausbeute-Messungen von Misch- und mit DIO hergestellten Schichten sind, exemplarisch für die Polymere PBDTT-QFF und PBDTO-QF, in Abbil-

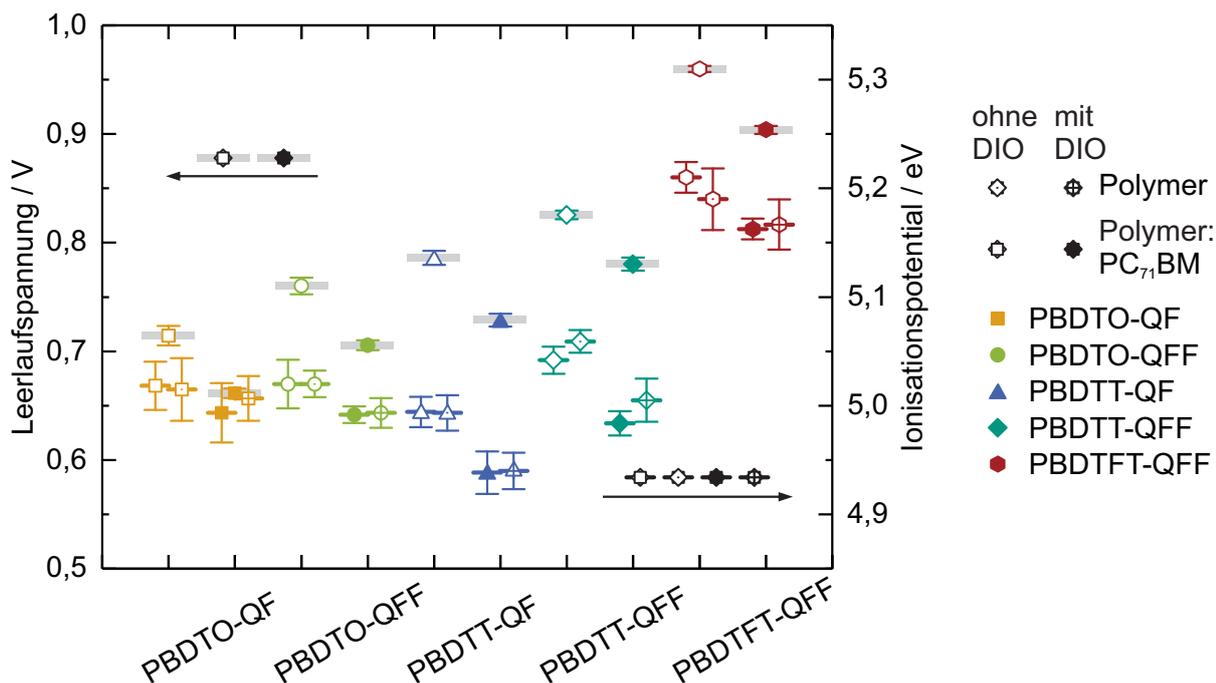


Abbildung 4.8: Vergleich der mittels PESA bestimmten IP-Energien der verschiedenen Polymere und Schichtarten mit der U_{oc} der jeweiligen Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen (Tabelle 4.2).

Abbildung 4.7b,c dargestellt. Hier zeigte sich zunächst, dass das IP der Mischschicht nicht wesentlich von dem der reinen Polymerschicht abweicht. Ein Anstieg der PC₇₁BM-Ionisation beginnt dabei nicht bei Energien unterhalb von 5,8 eV (ermittelt an reinen PC₇₁BM-Schichten), weshalb das bestimmte IP weiterhin charakteristisch für das Polymer innerhalb der Mischschicht ist. Des Weiteren scheint sich die Polymerordnung im Mittel nicht wesentlich von der im reinen Film zu unterscheiden, was sich ansonsten in einer Verschiebung des IP zeigen müsste. Dies wird dagegen bei der Verwendung von DIO sehr deutlich. Insbesondere für die Polymere PBDTT-QF und PBDTT-QFF ist eine Reduktion des IP um etwa 50 meV erkennbar, sowohl beim Einfluss von DIO auf die reine Polymerschicht als auch auf die Polymer:PC₇₁BM-Mischschicht. Diese Verschiebung ist bei den anderen Polymeren weniger stark ausgeprägt (siehe PBDTO-QF in Abbildung 4.7c), aber dennoch signifikant. Die Reduktion des IP durch Verwendung von DIO ist somit zumindest in Teilen für die beobachtete Reduktion der U_{oc} in Solarzellen verantwortlich. Wie im vorherigen Abschnitt zur Morphologie bereits erkennbar wurde, hat DIO insbesondere einen Einfluss auf die Aggregation des Polymers, was zu lokal erhöhter Polymerordnung führt und dementsprechend die lokale Energielandschaft verändert. Ist dieser mikroskopische Effekt für den überwiegenden Teil der Schicht relevant, so zeigt er sich auch makroskopisch anhand eines reduzierten IP.

Abbildung 4.8 vergleicht zusammenfassend die Leerlaufspannungen von Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen mit den gemessenen IP von Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten und reinen Polymerschichten. Hier wird erneut deutlich, dass bei allen Polymeren eine Reduktion der U_{oc} durch

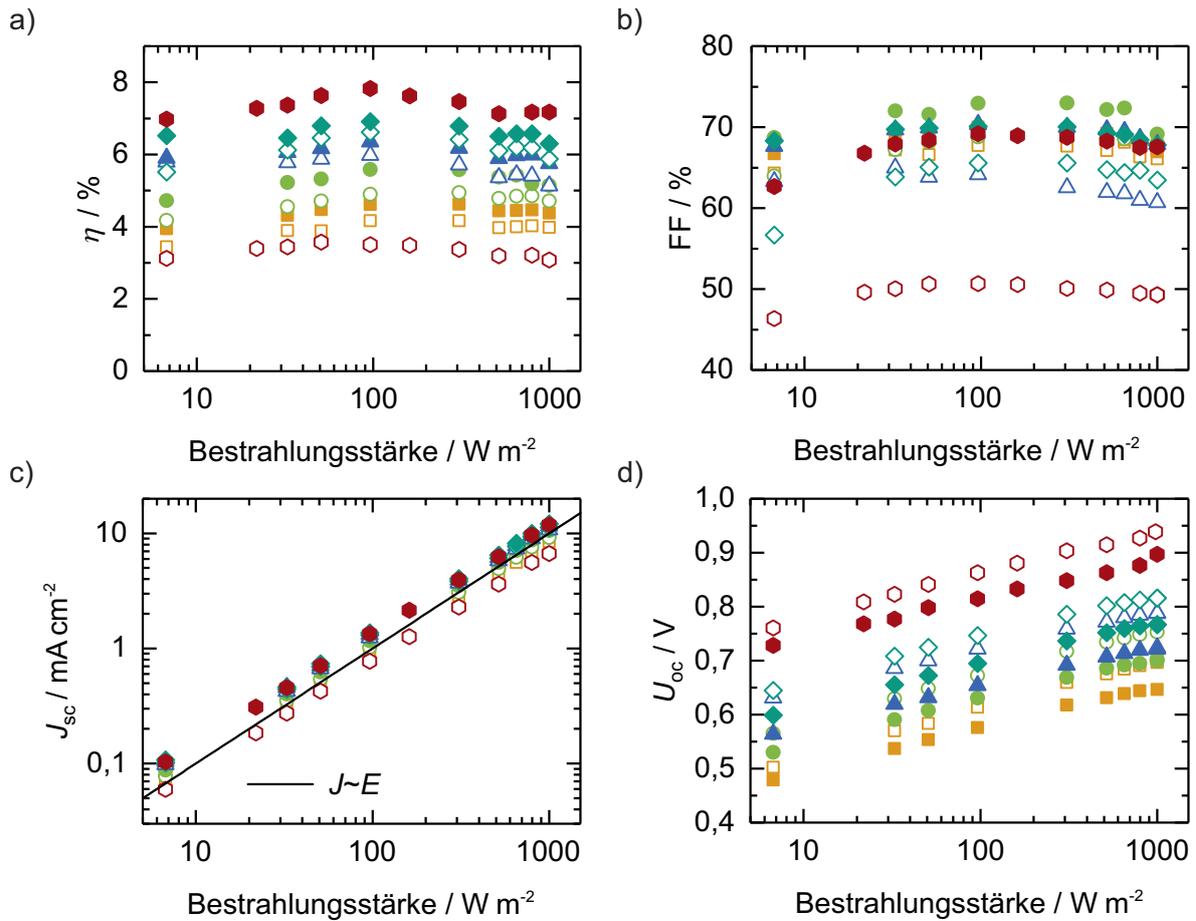


Abbildung 4.9: Kenngrößen intensitätsabhängiger $J-U$ Kennlinien-Messungen. a) Wirkungsgrad η , b) FF, c) J_{sc} und d) U_{oc} . Die beobachtete Reduktion der U_{oc} durch die Verwendung von DIO zur Herstellung der Polymer:PC₇₁BM-Schicht bleibt dabei über den gesamten Intensitätsbereich erhalten. Farben und Symbole entsprechen der Legende wie in Abbildung 4.8.

die Verwendung von DIO um ca. 50 mV erfolgt, welche mit einem niedrigeren IP der Mischschicht um 30–50 meV (je nach Polymer) einhergeht. Die Optimierung durch DIO verbessert zwar die Morphologie im Hinblick auf reduzierte Ladungsträger-Rekombination (höherer J_{sc} , FF) verringert jedoch gleichzeitig die elektrische Energie je Ladungsträger (reduzierte U_{oc}). Die Erhöhung der J_{sc} durch die Verwendung von DIO zur Morphologieverbesserung, in der Literatur oftmals in ähnlich deutlichem Maße beobachtet wie hier bei PBDTFT-QFF:PC₇₁BM, kann dabei selbst nicht für den Rückgang der U_{oc} verantwortlich gemacht werden. Höhere Ladungsträgerdichten im Bauteil führen generell zu höherer U_{oc} , wie es sich auch in Messungen mit variiertem Intensität der Bestrahlungsstärke zeigte. Diese wurden auch für die hier hergestellten Solarzellen mit Hilfe von Neutraldichte-Filtern untersucht, welche das Licht des Solarsimulators bei der Messung der $J-U$ Kennlinie in seiner Intensität auf das bis zu 0,007-fache reduzierten. Abbildung 4.9 zeigt die aus den $J-U$ Kennlinien extrahierten Kenngrößen. Es konnten die für organische Solarzellen typischen Beobachtungen gemacht werden: ein leicht erhöhter

FF mit reduzierter Intensität, aufgrund anteilmäßig niedrigerer bimolekularer Rekombination; eine nahezu lineare J_{sc} mit zunehmender Bestrahlungsstärke, ein Zeichen für vernachlässigbare bimolekulare Rekombination im Kurzschlussfall; ein logarithmischer Anstieg der U_{oc} mit der Bestrahlungsstärke. Hier zeigt sich vor allem auch, dass die beobachtete Reduktion der U_{oc} durch DIO für alle Polymere unabhängig von der Bestrahlungsstärke bestehen bleibt.

4.1.3 Zusammenfassung und Vergleich mit der Literatur

Im bisherigen Kapitel wurden Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen auf Basis von PBDT-Q Polymeren hergestellt und charakterisiert, um Rückschlüsse über die Einflüsse der Polymerstruktur auf die optischen, energetischen, morphologischen sowie photovoltaischen Eigenschaften zu ziehen. Zunächst wurde eine Herstellungsmethodik etabliert, die für alle Polymere eine gute Vergleichbarkeit ermöglicht, indem *o*-DCB als Hauptlösungsmittel und DIO als Lösungsmitteladditiv ausgewählt wurden. So wurde für alle Polymere eine individuelle Optimierung der Solarzellen sichergestellt und es konnten Wirkungsgrade von ca. 4 % bis 8 % erzielt werden. Dabei ist zu erwähnen, dass für alle Polymere bereits bei Filmherstellung aus reinem Hauptlösungsmittel *o*-DCB eine effiziente BHJ entstand, was sich in einer EQE > 60 % und vor allem Werten des FF größer 60 % widerspiegelte. Dies galt mit Ausnahme von PBDTFT-QFF, bei welchem die Optimierungsnotwendigkeit durch das Additiv DIO sehr deutlich wurde. Nur aus *o*-DCB abgeschiedene PBDTFT-QFF:PC₇₁BM-Schichten besaßen eine Topographie, wie sie typischerweise beobachtet wird, wenn Flüssigphasen-Entmischung von PC₇₁BM und PBDTFT-QFF einsetzt. DIO-prozessierte Schichten zeigten dies nicht, vermutlich da DIO diese Entmischung durch induzierte Aggregation des Polymers unterdrückt. Für die entsprechenden PBDTFT-QFF:PC₇₁BM-Solarzellen bedeutete dies nahezu eine Verdopplung der J_{sc} und eine FF-Steigerung von kleiner 50 % auf über 70 %, wenn DIO als Additiv verwendet wurde. Eine leichte Steigerung von J_{sc} und FF war jedoch auch bei den Solarzellen mit den übrigen Polymeren zu beobachten, wodurch die jeweiligen Wirkungsgrade optimiert werden konnten. Der Einfluss von DIO zeigte sich dabei kaum in den optischen Eigenschaften; Absorbanz sowie Photolumineszenz wurden sowohl bei reinen Polymerschichten als auch Polymer:PC₇₁BM-Schichten kaum beeinflusst. Eine durch DIO hervorgerufene verstärkte Aggregation ließ sich durch Betrachtung der Topographie schlussfolgern, sowohl in reinen Polymerfilmen als auch den Mischschichten wiesen DIO-prozessierte Schichten erhöhte Rauheiten auf. Dies spricht für eine Vergrößerung (engl. *coarsening*) von Materialphasen, obwohl für die meisten Polymere in den Mischschichten keine reduzierte Photolumineszenzunterdrückung nachgewiesen werden konnte, was auch der Beobachtung eines J_{sc} -Anstiegs durch DIO-Verwendung anstelle einer Reduktion (durch höhere Exzitonrekombination) entspricht.

Maßgeblich dafür verantwortlich, dass die veränderte Polymerstruktur zur Wirkungsgradsteigerung führte, ist die U_{oc} der Solarzellen. Hier zeigte sich eine sukzessive Erhöhung dieser

durch Fluorierung des Q-Akzeptors von einfach fluoriert zu doppelt fluoriert um 40–50 mV (innerhalb des Vergleichs PBDTO-QF und PBDTO-QFF oder PBDTT-QF und PBDTT-QFF) und Austausch der Alkoxy-Seitenketten durch Thienyl-Seitenketten um 60–70 mV (bei direktem Vergleich von PBDTO-QF mit PBDTT-QF oder PBDTO-QFF mit PBDTT-QFF). Die deutlichste Erhöhung der U_{oc} um 125 mV wurde durch die Fluorierung der Thienyl-Seitenkette beobachtet (Vergleich PBDTT-QFF mit PBDTFT-QFF). Durch diese strukturellen Änderungen wurde innerhalb der hier vorgestellten Serie von Polymeren ein U_{oc} -Bereich von 660 mV bis 960 mV abgedeckt. Die Erhöhung der U_{oc} stimmt im Wesentlichen mit der beobachteten Erhöhung des IP überein, auch wenn dabei der U_{oc} -Unterschied von Alkoxy- zu Thienyl-Seitenketten nicht deutlich wurde. Dabei gilt zu beachten, dass die Bestimmung des IP mittels PESA die gesamte Schicht erfasst und damit eine Mittelung über alle Energielagen darstellt, wohingegen die U_{oc} womöglich durch die niedrigsten energetischen CT-Zustände (energetisch höchstliegende HOMO des Polymers) bestimmt wird. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund interessant, dass sich die Alkoxy-Polymere PBDTO-QF und PBDTO-QFF von den Thienyl-Polymeren PBDTT-QF und PBDTT-QFF bei diversen Messungen qualitativ unterscheiden (Ausgeprägtheit vibronischer Maxima in der Absorption, erhöhte PL der Mischschicht, höhere Rauheiten der reinen Polymer- und Mischschichten). Auffällig ist die für alle Polymere beobachtete Reduktion der U_{oc} durch Verwendung von DIO, auch wenn die Erhöhung von FF und J_{sc} überwog und der Wirkungsgrad der Solarzellen immer gesteigert wurde. Diese U_{oc} -Reduktion von 40–45 mV hielt sich für alle Beleuchtungsintensitäten und war auch anhand einer Verschiebung der Dunkelkennlinien zu beobachten. Ein Zusammenhang mit der beobachteten Reduktion des IP durch Verwendung von DIO, sowohl bei reinen Polymerschichten als auch Polymer:PC₇₁BM-Mischschichten, legt die veränderte Energielandschaft des Polymers als Ursache nahe, welche aus erhöhter Aggregation und damit lokaler Ordnung resultieren kann. Abbildung 4.10 fasst die unterschiedlichen Energien der Polymere zusammen, indem HOMO und LUMO zu $HOMO = -IP$ und $LUMO = HOMO + E_{opt}$ bestimmt wurden und gegenüber PC₇₁BM dargestellt sind. Pfeile deuten dabei die in der U_{oc} enthaltene Energie $e \cdot U_{oc}$ an, welche durch Absenkung des HOMO sukzessive gesteigert wurde. Inwiefern sich die hier entdeckten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen mit Erkenntnissen aus der Literatur decken oder jenen widersprechen, wird im Folgenden diskutiert und gliedert sich in die Bereiche Fluorierung, Seitenketten (Alkoxy- versus Alkylthienyl-) und Veränderung der U_{oc} durch Beeinflussung der Morphologie, wie hier durch DIO.

Fluorierung

Fluorierung der photoaktiven Materialien organischer Solarzellen ist ein vielfach eingesetztes Mittel, um die elektronischen Eigenschaften dieser zu variieren [275–278]. Das Ziel, durch eine Absenkung der HOMO-Lage die U_{oc} organischer Solarzellen zu steigern, entspricht dabei auch

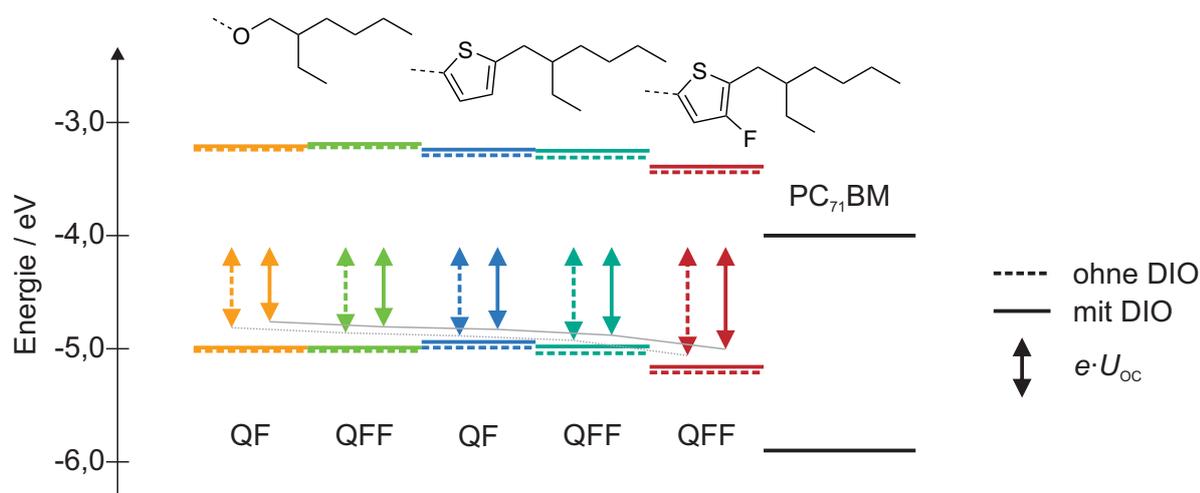


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung von HOMO und LUMO der Polymere sowie deren Veränderung durch Verwendung von DIO. Pfeile entsprechen $e \cdot U_{oc}$. Graue Linien dienen dazu das Auge führen, um die sukzessive Erhöhung der U_{oc} zu veranschaulichen.

dem Motiv dieser Arbeit. Allerdings geht eine Fluorierung meist mit weitaus mehr Auswirkungen einher, da sich intra- und intermolekulare Wechselwirkungen von $F \cdots H$, $F \cdots \pi$ oder $F \cdots S$ auf die Eigenschaften im Film und dadurch auch in der BHJ organischer Solarzellen auswirken. Insofern ist der Einfluss der Fluorierung zunächst lediglich für das jeweils untersuchte Materialsystem gültig und Verallgemeinerungen müssen kritisch hinterfragt werden. Einige Beispiele, die dies verdeutlichen, sollen im Folgenden aufgeführt werden. So wurde die Fluorierung des Akzeptors BT in PBDT-BT D-A-Copolymeren untersucht [279, 280], wobei eine Absenkung der HOMO-Lage (bestimmt mit CV) verbunden mit einem Anstieg der U_{oc} um 60 mV bei einfacher und weitere 60 mV bei zweifacher Fluorierung festgestellt wurde. Die beobachtete Erhöhung des Wirkungsgrades der aus *o*-DCB-abgeschiedenen PBDT-BT:PC₆₁BM-Solarzellen von 4 % auf 7 % wurde zudem jedoch durch leicht erhöhte J_{sc} und gesteigerten FF unterstützt, welche die Autoren als Resultat einer reduzierten nicht-paarweisen und paarweisen Rekombination durch verringerte Polymer:Fulleren-Mischbarkeit, vor allem des zweifach fluorierten PBDT-BT, identifizierten [280]. Fluorierung von BT als Akzeptor in D-A-Copolymeren mit *s*-Indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen (IDT) als Donor dagegen zeigte lediglich die Erhöhung der U_{oc} , um 50 mV bei einfacher und weitere 60 mV bei zweifacher Fluorierung, durch die Absenkung des HOMO, bei ansonsten identischer J_{sc} und FF [281]. Die Fluorierung des Akzeptors Benzotriazol (TAZ) in PBDT-TAZ D-A-Copolymeren wiederum zeigte neben der Erhöhung der U_{oc} um 80 mV bei zweifacher Fluorierung insbesondere eine deutliche Zunahme des FF und somit des Wirkungsgrades von 4 % auf 7 % der PBDT-TAZ:PC₆₁BM-Solarzellen und ermöglichte eine effiziente Funktion selbst in sehr dicken photoaktiven Schichten bis zu 1 μm [282]. Durch Synthese von Polymeren mit unterschiedlichem Anteil von (zweifach) fluoriertem und unfluor-

riertem TAZ konnte gezeigt werden, dass sich die mit höherem Fluor-Anteil stetige Erhöhung des FF von aus 1,2,4-Trichlorbenzol abgeschiedenen, dicken PBDT-TAZ:PC₆₁BM-Schichten durch Zunahme der Lochmobilität erklären ließ, wohingegen die Morphologie dieser Schichten sich kaum unterschied [283]. Die sukzessive Erhöhung der U_{oc} mit zunehmendem Fluor-Anteil spielte für den Wirkungsgrad dabei eine untergeordnete Rolle. Die sich durchstimmbaren Eigenschaften durch teilweise Fluorierung sind dabei nicht darauf beschränkt, wenn TAZ-Monomere ohne und mit doppelter Fluorierung innerhalb einer Synthese im entstehenden zufälligen Copolymer kombiniert werden. Nahezu identische Eigenschaften von PBDT-TAZ:PC₆₁BM-Solarzellen wurden beobachtet, wenn das Copolymer entweder einfach fluorierete TAZ-Akzeptoren besaß, ein physikalisches 50:50 Polymergemisch aus unfluoriertem PBDT-TAZ und doppelt fluoriertem PBDT-TAZ verwendet wurde oder als zufälliges Copolymer mit 50 % unfluoriertem und 50 % doppelt fluoriertem TAZ ausgeführt war [284].

Ein weiteres wichtiges Beispiel ist die Fluorierung von Thieno[3,4-*b*]thiophen (TT) als Akzeptor in PBDT-TT D-A-Copolymeren, was ein essentieller Schritt zur Wirkungsgradsteigerung und die Vorstufe der Entwicklung des zur damaligen Zeit effizientesten Polymers PTB7 war [23]. Die Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Fluor führte dabei zu einer Erhöhung der U_{oc} um 80 mV beim direkten Vergleich der Polymere gleicher Seitenketten („PTB5“ versus „PTB4“) und zum höchsten Wirkungsgrad, wenn ferner DIO zum Hauptlösungsmittel *o*-DCB zur Herstellung der PBDT-TT:PC₆₁BM-Solarzellen verwendet wurde [24].

Im direkten Vergleich zu den Resultaten dieses Kapitels ist die literaturbekannte Fluorierung des Chinoxalin-Akzeptors (Q) zu sehen [269]. Wie auch BT und TAZ bietet Q die Möglichkeit der einfachen oder doppelten Fluorierung. Der Einfluss der doppelten Fluorierung in Verbindung mit BDT in PBDT-Q D-A-Copolymeren wurde erstmals 2012 untersucht [285]. Dort zeigte sich vor allem die verstärkte Aggregation in Lösung gegenüber dem unfluorierten Polymer, zusammen mit einer signifikanten Absenkung des HOMO um 0,2 eV, was sich positiv auf die U_{oc} von Solarzellen auswirken sollte. Dies konnte beispielsweise genutzt werden, um in Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen basierend auf Th-Q- [286–288], CPDT-Q- [289] oder IDT-Q-Copolymeren [290] die U_{oc} um bis zu fast 100 mV je Fluoratom zu erhöhen [288, 289]. Dagegen waren die Auswirkungen auf J_{sc} und FF unterschiedlich deutlich ausgeprägt und von unterschiedlicher Optimierung (Lösungsmittel, Additive) nicht eindeutig zu trennen. Jedoch führte die zweifache Fluorierung in diesen Beispielen jeweils zum maximalen Wirkungsgrad. BDT-Q-Copolymere mit großer Ähnlichkeit zu denen dieser Arbeit (Thiophen-Spacer, Thienyl-BDT, jedoch andere Seitenketten) wurden im Hinblick auf den Einfluss der Q-Fluorierung in der Arbeitsgruppe um C. K. Luscombe untersucht [291]. Während sich J_{sc} und FF der aus CB abgeschiedenen PBDT-Q:PC₆₁BM-Solarzellen ohne, mit einfacher oder zweifacher Fluorierung kaum unterschieden, so stieg die U_{oc} um ca. 40 mV je Fluoratom an. Interessanterweise konnte diese U_{oc} -Erhöhung, von einfach zu zweifach fluoriert, nicht mit einer Absenkung des HOMO allein erklärt werden, da sich sowohl in CV als auch PESA-Messungen an reinen Poly-

merschichten lediglich Unterschiede von 0,01 eV ergaben. Die Autoren machten eine reduzierte CT-Bindungsenergie in zweifach fluoriertem PBDT-Q, abgeleitet aus deren gemessener Dielektrizitätskonstante, für die erhöhte U_{oc} verantwortlich [291]. Dies zeigt, dass der Zusammenhang zwischen experimentell bestimmten Energielagen und der U_{oc} allein nicht ausreichend ist, um die durch Fluor veränderten intra- und intermolekulare Wechselwirkungen vollständig miteinzubeziehen, welche eine komplexe Auswirkung auf die Ladungsträgergeneration und Rekombination via CT-Zustände haben können, und somit die U_{oc} der Solarzelle beeinflussen.

Gleich unter mehreren Gesichtspunkten für einen direkten Vergleich mit den hiesigen Resultaten geeignet sind die Arbeiten aus der Arbeitsgruppe um J. Hou, die sich zeitlich parallel zu dieser Arbeit mit der Synthese von neuen PBDT-Q-Derivaten beschäftigte und dabei teilweise strukturell identische Polymere publizierte [271]. Im direkten Vergleich von Polymeren ohne Q-Fluorierung und mit zweifach Fluor stieg die U_{oc} von aus *o*-DCB abgeschiedenen PBDT-Q:PC₇₁BM-Solarzellen (D:A 1:1,5) um 100 mV an, wohingegen J_{sc} und FF nahezu unverändert blieben. Die U_{oc} -Erhöhung entsprach dabei qualitativ der mittels CV und UPS gemessenen Absenkung des HOMO. Diese U_{oc} -Erhöhung durch Fluorierung stimmt mit den Resultaten dieses Kapitels insofern sehr gut überein, da hier von einfacher zu doppelter Fluorierung des Q-Akzeptors ein U_{oc} -Anstieg um ca. 50 mV beobachtet wurde.

Bevor die weitere Fluorierung der Seitenkette des BDT-Donors erläutert wird, soll zunächst der Einfluss des Austauschs der Alkoxy- gegen Alkylthienyl-Seitenketten im Vergleich mit den Ergebnissen relevanter Literatur aufgezeigt werden.

Alkoxy-, Alkylthienyl- und Fluorothienyl-Seitenketten

Der Austausch von Alkoxy- (genauer (2-Ethylhexyl)oxy) gegen Alkylthienyl- (genauer 5-(2-Ethylhexyl)thiophen-2-yl) Seitenketten des BDT wurde das erste Mal bei BDT-TT Copolymeren untersucht [292]. Kombiniert mit zwei in ihren Seitenketten verschiedenen TT-Akzeptoren führte diese Variation von Alkoxy- zu Alkylthienyl am BDT in beiden Fällen zu einer leichten Reduktion von E_{opt} um 0,02–0,05 eV, in Verbindung mit einer Absenkung des mittels CV bestimmten HOMO um 0,04 eV. Dies schien die beobachtete Erhöhung der U_{oc} um 20–40 mV zu erklären und führte in Kombination mit einer Erhöhung der J_{sc} (nur in Teilen durch die spektrale Verbreiterung erklärbar) und des FF zu deutlich höheren Wirkungsgraden. In ähnlicher Weise konnte mit dieser Veränderung das strukturell verwandte, Fluor-modifizierte BDT-TT-Polymer PTB7 weiterentwickelt werden, und bei gleich hohem FF, durch leichte spektrale Verbreiterung (25 nm) von einer erhöhten J_{sc} und vor allem einer Erhöhung der U_{oc} um 90 mV profitieren [293]. Für BDT-Q-Polymere wurde der Einfluss des Austauschs von Alkoxy- gegen Alkylthienyl-Seitenketten anhand von Polymeren untersucht, die im Gegensatz zu denen dieser Arbeit mit (2-Ethylhexyl)oxy statt Octyloxy-Seitenketten am Q und ohne Fluorierung dessen beschaffen waren [294]. Eine leichte spektrale Verschiebung von λ_{an} um 25 nm zu größeren

Wellenlängen entspricht dabei den Beobachtungen gleich jenen bei PBDT-TT. Die Erhöhung der U_{oc} um 50 mV bei Solarzellen basierend auf dem Alkylthienyl-Seitenketten-Polymer konnte allerdings nicht in einer Absenkung des HOMO bestätigt werden, welche mittels CV gemessen bei identischem Wert lag. Dies ist insbesondere deshalb interessant, weil auch in dieser Arbeit die Verwendung von Alkylthienyl-Seitenketten die U_{oc} um 60–70 mV steigerte, was jedoch nicht in einer Verschiebung des mittels PESA abgeschätzten HOMO zu messen war. Auch in einem weiteren Polymer basierend auf BDT-DPP wurde durch die Verwendung von Alkylthienyl-statt Alkoxy-Seitenketten keine Veränderung der mittels CV bestimmten HOMO-Energie festgestellt, sehr wohl jedoch eine Erhöhung der U_{oc} um ca. 40 mV [295]. Dies führt zur Frage, was jenseits der Energieniveaus des Polymers die U_{oc} in der Solarzelle derart beeinflussen könnte. Wang et al. zeigten für Polymere basierend auf Th-Q, dass die U_{oc} von Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen durch die Position der Seitenketten und deren Verzweigung verändert werden kann [296]. Die U_{oc} hing linear mit der Energie des CT-Zustands zusammen, der Einfluss der Seitenkette auf die CT-Energie wurde durch die unterschiedliche molekulare Separation von Polymer und Fulleren an der Grenzfläche erklärt. Sie interpretierten, dass unterschiedliche Seitenketten einen Einfluss auf die Planarität des Polymers haben und somit einige Polymere einen dichteren Kontakt zum Fulleren zuließen (niedrigere E_{CT} , niedrigere U_{oc}) als die Polymere, welche zu einer hohen U_{oc} führen. Einen ähnlichen Einfluss könnten auch Alkylthienyl-Seitenketten besitzen und durch eine Erhöhung des Abstandes zwischen Polymer-Rückgrat und Fullerenakzeptor die Energie des CT-Zustands (und dadurch U_{oc}) erhöhen.

Die Fluorierung des Thiophens innerhalb der Alkylthienyl-Seitenkette ist als zusätzliche Weiterentwicklung anzusehen. Gegenüber der Fluorierung des Akzeptors von D-A-Copolymeren (siehe vorherigen Abschnitt), was der Steigerung des Elektronen-ziehenden Charakters des Akzeptor gegenüber dem Donor dient, verändert diese Fluorierung die Donor-Eigenschaften (vergleiche Donor-Akzeptor-Konzept, Kapitel 2.1.4). Interessanterweise sind die Auswirkungen auf die optischen und energetischen Eigenschaften entsprechender D-A-Copolymere qualitativ sehr ähnlich: eine Absenkung des HOMO bei einer eher geringen Änderung von E_{opt} . Für die direkte Fluorierung des Donors, wie beispielsweise der Thiophen-Einheiten innerhalb des BDT, konnte anhand PBDT-TT zwar gezeigt werden, dass dies die Energielevel deutlich herabsenkt ohne wesentlich Einfluss auf E_{opt} zu nehmen. Eine Vergrößerung der U_{oc} entsprechender PBDT-TT:PC₇₁BM-Solarzellen wurde jedoch von negativen Auswirkungen aufgewogen [297]. Neben der höheren Anfälligkeit dieser F-BDT-basierten Polymere gegenüber durch Sauerstoff ausgelöster Degradation war insbesondere die höhere Phasenseparation von Polymer und PC₇₁BM dafür verantwortlich, dass geringe J_{sc} und FF die Wirkungsgrade limitierten, was auch nicht durch DIO-Zugabe verbessert werden konnte. Dagegen führte die Fluorierung von konjugierten Seitenketten des Donors erfolgreich zu Wirkungsgradsteigerungen [271, 298–301]. Gleich für zwei beispielhafte D-A-Polymerentypen, PBDT-TT und PBDT-Q, zeigte die Arbeitsgruppe um J. Hou, wie die Verwendung von fluorierten Thienyl-Seitenketten des BDT-Donors zu

deutlicher U_{oc} -Erhöhung beitrug, ohne dabei andere Parameter der Solarzellen negativ zu beeinflussen [271, 298]. Bei PBDT-TT:PC₇₁BM-Solarzellen führte die Fluorierung der Thienyl-Seitenketten des BDT zu einem Anstieg der U_{oc} um bemerkenswerte 180 mV [298], bei PBDT-Q-Polymeren um 100–120 mV [271]. Letztere Publikation beinhaltet dabei auch den direkten Vergleich mit den Polymeren PBDTT-QFF und PBDTFT-QFF dieser Arbeit, die mit identischer Struktur synthetisiert und darin „PBQ-3“ und „PBQ-4“ genannt wurden. Die dort beobachtete Erhöhung der U_{oc} um 110 mV konnte mit der Absenkung des HOMO erklärt werden. Das HOMO des Fluorothieryl-Polymer „PBQ-4“ lag um 0,13–0,16 eV (bestimmt mittels UPS und CV) gegenüber „PBQ-3“ tiefer. Dies stimmt mit den Beobachtungen von PBDTT-QFF zu PBDTFT-QFF in dieser Arbeit überein, zwischen welchen eine Erhöhung der U_{oc} entsprechender Solarzellen um 125 mV und eine Absenkung des IP um ca. 0,16 eV, mittels PESA gemessen, festgestellt wurde. Dabei wurden nahezu identische Wirkungsgrade der Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen mit „PBQ-3“ ($\eta \approx 7\%$) und „PBQ-4“ ($\eta \approx 8\%$) berichtet, wie sie auch in dieser Arbeit mit PBDTT-QFF und PBDTFT-QFF unter fast identischen Bedingungen (*o*-DCB, $\approx 5\%$ DIO) erzielt wurden. Als besonders aufschlussreich erweist sich auch der Vergleich dieser Publikation und den Resultaten dieser Arbeit hinsichtlich des Einflusses von DIO: Während Solarzellen mit „PBQ-3“ auch ohne DIO bereits zu geringer Phasenseparation und einem FF über 60 % führten, war die Phasenseparation bei Solarzellen mit „PBQ-4“ anhand runder Fulleren-Aggregate deutlich erkennbar und ging mit einem FF von ca. 50 % einher. Dies entspricht exakt den Resultaten dieser Arbeit (siehe erneut Abbildung 4.6a), in denen das Fluorothieryl-Polymer PBDTFT-QFF in Polymer:PC₇₁BM-Schichten bei Abscheidung ohne DIO als einziges zu einer deutlichen Phasenseparation und damit zu einer ungünstigen Morphologie führte. Inwiefern die Phasenseparation bei Verzicht auf Additive wie DIO einsetzt, kann stark an einer unterschiedlichen Aggregation des Polymers liegen und wird somit neben der eigentlichen Polymerstruktur auch durch Eigenschaften wie Molekulargewicht und, damit einhergehend, Löslichkeit beeinflusst. Die Tatsache, dass sowohl in den Arbeiten von J. Hou als auch dieser Arbeit beobachtet wurde, dass sich das Fluorothieryl-BDT-Polymer gegenüber dem unfluorierten Pendant bei Abscheidung aus *o*-DCB durch Phasenseparation auszeichnet, verdeutlicht die strukturbedingte geringere Mischbarkeit dieser Polymere mit PC₇₁BM. Der Einsatz von DIO unterdrückt diese Entmischung hingegen und ermöglicht optimierte Morphologien mit entsprechend höchsten Wirkungsgraden dieser fluorierten Polymere.

Veränderung der Leerlaufspannung durch Beeinflussung der Morphologie

Die bereits angesprochene Reduktion der Leerlaufspannung bei Verwendung von DIO war in dieser Arbeit eine interessante Beobachtung, die vor allem in dieser Deutlichkeit und trotz der teilweise geringen Verbesserung der anderen Solarzellen-Kenngrößen außerordentlich erschien und daher im Folgenden mit der Literatur verglichen werden soll. Allgemein gilt zu beachten,

dass die Leerlaufspannung organischer Solarzellen unter Voraussetzung ohmscher Kontakte an den Grenzschichten im Wesentlichen durch die Energielagen von Donor- und Akzeptormaterial determiniert wird (vergleiche Kapitel 2.2). Somit ist sie auch sensibel auf Veränderungen jeglicher Form der Energielandschaft in dieser Mischschicht, auf die durch angepasste Prozessbedingungen mit dem Ziel der Wirkungsgradoptimierung jedoch ebenso gewollt oder ungewollt Einfluss genommen wird. Beispiele hierfür waren für organische Solarzellen bereits beim Materialsystem P3HT:PC₆₁BM zu beobachten. Hier wurde in den frühen Forschungsjahren jedoch nicht die Verwendung von Additiven zur Morphologiebeeinflussung genutzt, sondern thermisches Ausheizen, wodurch Solarzellenwirkungsgrade enorm gesteigert werden konnten, jedoch auch eine Absenkung der U_{oc} um ca. 50 mV beobachtet wurde [302–304]. Charakteristisch für P3HT ist die durch Ausheizen induzierte Kristallisation und Bildung einer lokalen Ordnung der Polymerketten, wohingegen P3HT in der zunächst abgeschiedenen Schicht mit PC₆₁BM in Mischphasen in amorpher Form vorliegt [305]. Die durch Ausheizen bedingte Bildung reiner kristalliner Polymerphasen führt zu einer Erhöhung des effektiven Polymer-HOMO [306]. Die dadurch reduzierte Energiedifferenz zwischen HOMO_D und LUMO_A reduziert die U_{oc} , welche empirisch beobachtet miteinander verknüpft sind [109]. Genauer besteht der Zusammenhang über die Energie des CT-Zustands, bestimmbar mit sehr sensitiven Messungen der Absorption und/oder Emission dieser Zustände, zu welcher wiederum ein linearer Zusammenhang mit der U_{oc} festgestellt wurde [111]. Von Vandewal et al. wurde dementsprechend auch die Absenkung der U_{oc} um 140 mV durch Ausheizen in P3HT:PC₆₁BM durch Rotverschiebung der CT-Absorption/Emission (aus EQE bzw. EL) erklärt, woraus die CT-Energie bestimmt wurde [111, 115]. In ähnlicher Weise konnte die Reduktion der U_{oc} von Polymer:Fulleren-Solarzellen mit höherem Fulleren-Anteil erklärt werden, wo sich durch die veränderte Morphologie eine ähnliche Rotverschiebung der CT-Energie zeigte [111, 113, 115, 307], was im Zusammenhang mit der veränderten EA des Fulleren um bis zu 200 mV durch Aggregation zu sehen ist [76]. Weitere Beispiele von Polyalkylthiophen:Fulleren-Solarzellen zeigten, dass auch durch leichte strukturelle Veränderungen des Polymers Aggregation und Kristallinität beeinflusst werden, was sich auf die Energie des CT-Zustands auswirkt und wiederum in linearer Relation mit der U_{oc} entsprechender Solarzellen ist [308, 309]. Die für P3HT bekannte Kristallinität, in der P3HT:PC₆₁BM-Mischschicht durch Ausheizen induziert, ist dabei jedoch in vielen aktuellen, effizienteren Polymer:Fulleren-Systemen ein nicht beobachtetes Merkmal. Neben der HOMO-Lage ändern sich optische Eigenschaften des P3HT, Absorption, PL und somit auch E_{opt} durch Ausheizen der P3HT:PC₆₁BM-Mischschicht sehr deutlich [306], wie es nicht für die PBDT-Q:PC₇₁BM-Mischschichten dieser Arbeit und deren veränderte Morphologie durch DIO-Verwendung beobachtet wurde. Hilfreich sind somit weitere Beispiele, wo durch Morphologiebeeinflussung, wie beispielsweise durch Additive, bei effizienteren Polymer:Fulleren-Solarzellen ähnliche U_{oc} -Veränderungen festgestellt wurden. Diesbezüglich wurde die durch das Additiv ODT in PCPDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen [22] beobachtete Reduktion der U_{oc} um

30 mV ebenso durch Rotverschiebung der CT-Absorption/Emission erklärt und somit der lineare Zusammenhang von CT-Energie und U_{oc} aufrecht erhalten [115]. In Isoindogo-basierten Polymer:Fulleren-Solarzellen wurde durch die Verwendung von DIO die Reduktion der U_{oc} um 20 mV [310] mit einhergehender leichter Rotverschiebung der EQE und EL beobachtet [65]. Unter Verwendung der Additive ODT oder CN wurde bei anderen Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen eine Absenkung der U_{oc} um über 50 mV beobachtet und dabei die Kenngrößen J_{sc} und FF nur leicht erhöht [311]. Eine Veränderung der Morphologie hin zu einer kristallineren Ordnung, erkennbar in erhöhter Röntgenbeugung und einhergehend mit einer leichten Erhöhung des HOMO (mittels CV bestimmt) wurde von den Autoren als Erklärung herangezogen. Auch im sehr gut untersuchten Modellsystem PTB7:PC₇₁BM, was trotz eher geringem Anteil lokaler Ordnung zu effizienten, optimierten Solarzellen führt, wurde die Veränderung der U_{oc} durch DIO um 20–40 mV häufig beobachtet [23, 196], aber, wie typisch für eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen DIO eingesetzt wurde, nur selten erklärt. Die mittels Kelvin-Sonde (engl. *Kelvin probe*, KP) beobachtete reduzierte Austrittsarbeit von PTB7 durch DIO in der PTB7:PC₇₁BM-Mischschicht legt nahe, dass die DIO-induzierte Morphologie auch in diesem System die Energielagen verändert [93], ähnlich wie es mit gleicher Methodik auch für die durch thermische Behandlung veränderten Energien bei P3HT:PC₆₁BM beobachtet wurde [312]. Dies alles lässt darauf schließen, dass auch die hier beobachtete Reduktion der U_{oc} aller PBDT-Q Solarzellen bei DIO-Verwendung eine energetische Ursache durch Morphologieveränderung hat. Dies wird auch durch die Tatsache gestützt, dass sich die Verschiebung von Energielagen durch DIO-Verwendung für die meisten der PBDT-Q-Polymere hier eindeutig in den mittels PESA-bestimmten HOMO-Energien ausdrückte. Die Reduktion der LUMO_A-HOMO_D-Differenz geht mit einer energetischen Verschiebung des CT-Zustands einher, was für die veränderte U_{oc} der Solarzellen als hauptverantwortlich gemacht wird.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass auch in hochaktuellen Solarzellen basierend auf effizienten Polymer:NFA-Solarzellen die Reduktion der U_{oc} durch Verwendung von Additiven (CN, DIO) vorzufinden ist, was ebenso durch eine Mikrostruktur höherer Ordnung erklärt wurde [98] und dabei auch einhergehend mit leichter Rotverschiebung der EL beobachtet wurde [313]. Eine Optimierung mit Additiven ist somit meist als Kompromiss anzusehen, bei dem morphologische Veränderungen zur Verbesserung von Ladungsträgergeneration und -transport in Solarzellen angestrebt wird, dabei jedoch ein gewisser Teil der ursprünglichen Photonenenergie geopfert wird.

4.2 Polymere aus direkter Arylierungs-Synthese

4.2.1 Motivation

Auch wenn die Technologie der organischen Solarzellen durch Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern selbst sehr Material sparend ist, wird für eine industrielle und großflächige

Herstellung die Synthese von Halbleitern im Kilogramm-Maßstab nötig sein. Im Hinblick darauf sind chemische Prozesse, wie sie für den Laborbedarf durchaus geeignet scheinen, nicht skalierbar, wenn beispielsweise große Mengen toxischer Nebenprodukte anfallen. Im dieser Arbeit übergeordneten Projekt MatHero wurde sich somit zum Ziel gesetzt, die für Polymere der organischen Schicht etablierte, typischerweise eingesetzte Polymerisationsroute der Stille-Kupplung zu ersetzen und trotzdem äquivalente Funktionalität der entsprechenden Polymere in Solarzellen beizubehalten. Die Synthese dieser Materialien fand dabei am IAP in Potsdam innerhalb der Dissertation von Diana Zimmermann statt [45]. Direkte Arylierungs-Polymerisation (DAP), auch direkte Heteroarylierungs-Polymerisation (DHAP) genannt, erscheint als vielversprechende Alternative auch für komplexe konjugierte Copolymere der organischen Elektronik [314–317]. Im Gegensatz zur Stille-Kupplung können damit Monomer-Syntheseschritte reduziert sowie Nachteile der erschwerten Aufreinigung verringert werden. Vor allem fallen keine toxischen zinnorganischen Nebenprodukte an, wie dies bei Stille mit stöchiometrischem Verhältnis der Fall ist [318]. Abbildung 4.11 zeigt dazu schematisch die Unterschiede der Polymerisation von Stille-Kupplung im Vergleich zur DAP am Beispiel der PBDT-Q-Polymere dieser Arbeit. Bei der Stille-Kupplung wird dazu, vereinfacht gesprochen, der BDT-Donor als letzter Monomersyntheseschritt um Trimethylstannylverbindungen erweitert (Position X). Der Q-Akzeptor, genauer gesagt die beiden Thiophen-Einheiten, die das Chinoxalin umgeben, werden in einem letzten Monomersyntheseschritt bromiert. Die Polymerisation wird dann über die Kupplung dieses Arylhalogenids und des Arylstannan durch Palladium als Katalysator eingeleitet, wodurch toxische zinnorganische Nebenprodukte anfallen. Bei der DAP hingegen entsteht die Bindung direkt zwischen Arylhalogenid und C–H-aktiviertem Aren [319]. Somit werden keine Stannylverbindungen benötigt und damit ein Monomersyntheseschritt im Vergleich zum Vorgehen bei der Stille-Kupplung eingespart.

Die Halogenierung fand in unserem Beispiel am BDT-Donor statt, wofür Brom oder Iod eingesetzt wurden. Die C–C-Bindungsreaktion der Polymerisation soll somit zwischen halogeniertem C-Atom des BDT und aktivstem C-Atom des Thiophen am Akzeptor stattfinden. Die große Herausforderung an DAP ist die Selektivität dieser Kupplung und die Unterdrückung der Bindung an andere C-Atome, was ansonsten zu strukturellen Defekten wie Verzweigung, Vernetzung oder Homokupplung führen kann. Defektfreie Polymere mit hoher Kettenlänge sind Voraussetzung für annähernd äquivalente photovoltaische Eigenschaften dieser in organischen Solarzellen. Die im Vergleich zu Stille gegensätzliche Halogenierung des BDT-Donors anstelle des Q-Akzeptors dient dabei der effizienten DAP, ausgeführt wie für ähnliche D-A-Copolymere mit Thiophen-Aryl-Thiophen-Akzeptoren und empfohlen zur Vermeidung von Dehalogenierung, Hauptursache für Homokupplung [315, 316, 320]. Ausgehend von Reaktionsbedingungen etabliert von der Arbeitsgruppe um Ozawa, welche DAP zur Synthese von P3HT mit hohem Molekulargewicht und hoher Ausbeute einsetzen [321], wurden diese variiert und optimiert, beispielsweise katalytisches System, Lösungsmittel, Base und Temperatur. Somit ent-

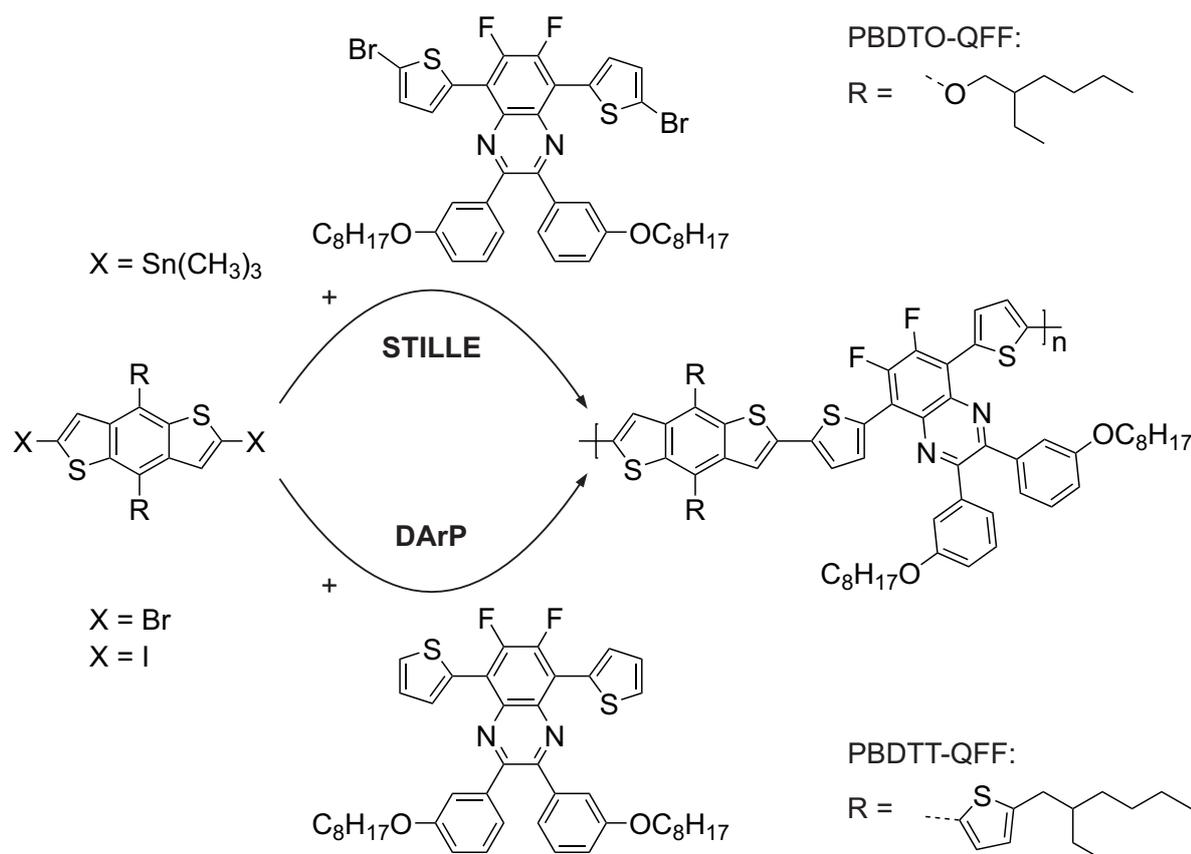


Abbildung 4.11: Schematischer Vergleich der beiden Polymerisationsarten Stille-Kupplung und DARp, beispielhaft für die PBDT-Q-Polymere dieser Arbeit.

standen eine Vielzahl von Polymeren, welche zunächst auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht wurden und die vielversprechendsten innerhalb dieser Arbeit in Solarzellen auf ihre photovoltaischen Eigenschaften getestet wurden. Eine ausführliche Beschreibung der Polymerisationsbedingungen, der optischen Eigenschaften sowie eine Diskussion möglicher Defekte ist der Dissertation von Diana Zimmermann zu entnehmen [45]. Wie in Abbildung 4.11 dargestellt, wurden PBDT-Q-Polymere mit zweifach fluoriertem Q-Akzeptor mit Alkoxy-BDT oder Alkylthienyl-BDT kombiniert. Ein direkter Vergleich besteht somit mit den Polymeren PBDTO-QFF und PBDTT-QFF, ausführlich vorgestellt im letzten Kapitel. Die Namensgebung der Polymere aus DARp ist hier angelehnt an die gewählte numerische Bezeichnung in der gemeinsam entstandenen Publikation [264].

4.2.2 Photovoltaische Eigenschaften im Vergleich

In Analogie zur Herstellung von Solarzellen, etabliert in Abschnitt 4.1.1, wurden die mittels DARp hergestellte Polymere zusammen mit PC₇₁BM als photoaktive Schicht in organischen Solarzellen auf deren Eigenschaften untersucht. Als Lösungsmittel diente *o*-DCB, wozu DIO

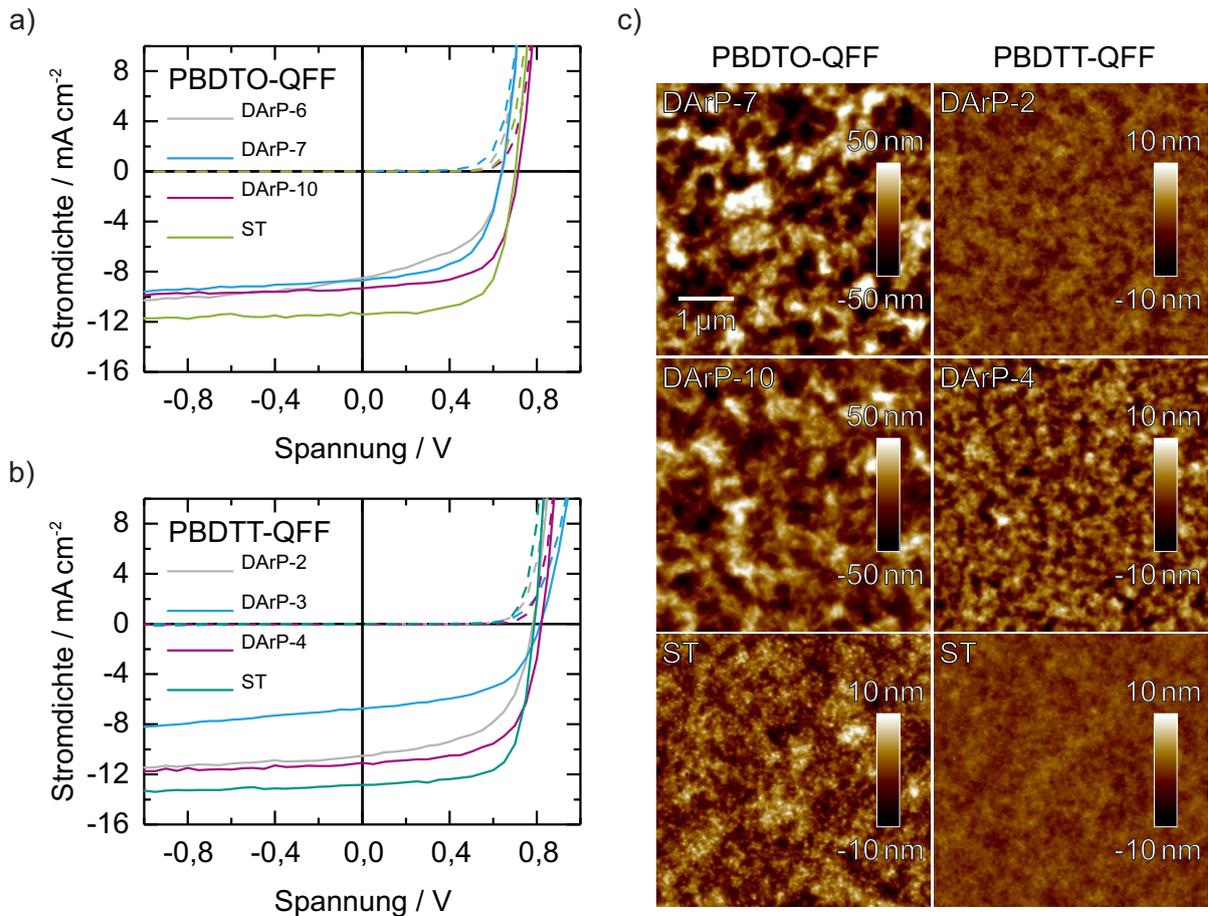


Abbildung 4.12: $J-U$ Kennlinien der Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen mit Polymerstruktur von a) PBDTO-QFF und b) PBDTT-QFF. c) Mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmte Topographien der Polymer:PC₇₁BM-Schichten abgeschieden auf Glassubstraten. Abbildung aus [264]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2018.

hinzugegeben wurde ($x_{\text{Add}} = 4,5\%$). Innerhalb der Polymere mit PBDTO-QFF-Struktur waren DA rP-6, DA rP-7 und DA rP-10 diejenigen, welche sich in den optischen Eigenschaften wenig vom Stille-Polymer PBDTO-QFF¹ abwichen. Bei all diesen DA rP-Polymeren wurde innerhalb der Syntheseroute Brom als Halogen am BDT-Monomer genutzt, ihre Polymerisation unterschied sich in der Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur. Weiterhin handelt es sich bei allen Polymeren um TCM-Fraktionen, wie auch bei PBDTO-QFFST. Ihre Molekulargewichte unterschieden sich geringfügig ($\bar{M}_n = 14-18$ kDa, $\bar{D} = 1,4-2,7$), waren jedoch geringer als beim Stille-Polymer ($\bar{M}_n = 38$ kDa, $\bar{D} = 1,8$). Abbildung 4.12a zeigt repräsentative $J-U$ Kennlinien der jeweiligen Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen unter Verwendung von DIO und mit Schichtdicken im Bereich um 100 nm, mit den zugehörigen Kenngrößen in Tabelle 4.4. Unterschiede zu PBDTO-QFFST waren in einer reduzierten J_{sc} , geringeren FF und für DA rP-6 und DA rP-7 auch in reduzierter U_{oc} zu finden. Während dies auf unterschiedliche mögliche Defekte in der Poly-

¹ Die Stille-Polymere PBDTO-QFF und PBDTT-QFF werden in diesem Abschnitt zur Verdeutlichung um den Index ST erweitert.

Tabelle 4.4: Durchschnittliche Kenngrößen der Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen aus Abbildung 4.12, gemittelt über mindestens vier Solarzellen und wie veröffentlicht [264]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2018. Unterschiede bei den Stille-Polymeren zu Tabelle 4.2 ergaben sich aus einer die Mittelung betreffenden geringeren Anzahl an Solarzellen zum Zeitpunkt der Veröffentlichung.

Polymer	J_{sc} /mA cm ⁻²	U_{oc} /mV	FF /%	η /%	η_{max} /%
PBDTO-QFF ^{DArP-6}	8,5	630	48	2,6	2,7
PBDTO-QFF ^{DArP-7}	8,7	625	54	3,0	3,1
PBDTO-QFF ^{DArP-10}	9,6	714	63	4,3	4,4
PBDTO-QFF ST	11,3	704	69	5,5	5,7
PBDTT-QFF ^{DArP-2}	10,4	782	56	4,6	4,8
PBDTT-QFF ^{DArP-3} ^a	6,8	818	56	3,1	3,2
PBDTT-QFF ^{DArP-4}	11,2	820	62	5,6	5,8
PBDTT-QFF ST	12,9	784	70	7,1	7,3

^a optimierte Solarzellen, ohne Verwendung von DIO.

merstruktur zurückzuführen war, welche somit den Ladungstransport beeinträchtigen, so kann auch eine veränderte Morphologie aus unterschiedlichen Löslichkeits- und Mischbarkeitseigenschaften resultieren. Abbildung 4.12c zeigt Topographien der Polymer:PC₇₁BM-Schichten, die zu den höchsten Wirkungsgraden führten. Es zeigte sich, dass sich Schichten mit DArP-7 und DArP-10 von denen des Stille-Polymeren unterscheiden. Eine deutlich rauere Schicht zeugt von höherer Aggregation, was im Zusammenhang mit den reduzierten J_{sc} stehen könnte. Trotz alledem, für das beste Polymer DArP-10 konnte dank eines FF über 60 % ein Wirkungsgrad von 4,3 % erzielt werden, der somit knapp 80 % dessen entspricht, was mit dem Stille-Polymer erreicht wurde ($\eta = 5,5$ %).

Für die Polymere der Struktur nach PBDTT-QFF waren DArP-2, DArP-3 und DArP-4 von ihren optischen Eigenschaften sehr ähnlich und unterschieden sich nur geringfügig vom Stille-Analog PBDTT-QFFST. Interessanterweise lieferten nicht die Bedingungen, die zuvor bei PBDTO-QFF^{DArP-6} etabliert wurden, gute Polymerisationsabläufe und hohe Ausbeuten (Lösungsmittel Tetrahydrofuran, THF), sondern jene bei Verwendung des Lösungsmittels CB (DArP-3) oder Toluol (DArP-2, DArP-4). Für die Polymerisation von DArP-4 wurde iodiertes BDT eingesetzt im Gegensatz zu bromiertem bei den anderen. Die der jeweiligen Synthese entnommenen Lösungsmittelfractionen höchster Ausbeute, die hier in Solarzellen untersucht wurden, unterschieden sich für die verschiedenen Polymere: CB-Fraktion (DArP-2), DCM-Fraktion (DArP-3) oder TCM-Fraktion (DArP-4), einhergehend mit unterschiedlich ermittelten Molekulargewichten entsprechend der typischen Stärke dieser Lösungsmittel geordnet (DArP-3 $\bar{M}_n = 4,2$ kDa, $\bar{D} = 3,2$; DArP-4 $\bar{M}_n = 18,2$ kDa, $\bar{D} = 2,8$; DArP-2 $\bar{M}_n = 28,1$ kDa, $\bar{D} = 3,3$).

Das Stille-Polymer PBDTT-QFFST entspricht ebenso der TCM-Fraktion mit $\overline{M}_n = 22,3 \text{ kDa}$, $\overline{D} = 5,4$), wobei auch eine Vielzahl weiterer Stille-Polymere und Fraktionen unterschiedlicher Molekulargewichte mit PBDTT-QFF-Struktur innerhalb dieser Arbeit untersucht wurden und optimiert sehr ähnliche Eigenschaften in Solarzellen aufwiesen. Abbildung 4.12b zeigt den Vergleich repräsentativer $J-U$ Kennlinien der verschiedenen Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen mit den Kenngrößen in Tabelle 4.4. Hohe Kurzschlussstromdichten, im Vergleich zum Stille-Polymer nur leicht reduziert, wurden mit den Polymeren DArP-2 und DArP-4 erzielt, wobei mit letzterem auch hohe Werte des FF (>60%) erzielt wurden. Im Gegensatz dazu war vor allem die J_{sc} bei Solarzellen mit DArP-3 deutlich reduziert, wofür das deutlich geringere Molekulargewicht verantwortlich gemacht werden kann. Damit einhergehend war mit DArP-3 auch keine Verbesserung des Solarzellenwirkungsgrades durch Verwendung des Additivs DIO zu beobachten, worin es sich weiterhin von den anderen Polymeren unterschied. Die Topographien der Polymer:PC₇₁BM-Schichten unterschieden sich zwei leicht, jedoch nicht so deutlich wie bei der Polymerserie mit PBDTO-QFF-Struktur. Es lassen sich hieraus keine eindeutigen Rückschlüsse ziehen. Mit aus iodiertem BDT polymerisierten DArP-4 konnten hier die besten Wirkungsgrade erzielt werden ($\eta = 5,6\%$), was ebenso etwa 80% dessen entspricht, was mit dem Stille-Polymer erreicht wurde ($\eta = 7,1\%$). Außer für DArP-3 kann der Unterschied zum Stille-Polymer nicht mit dem Molekulargewicht erklärt werden. Defekte wie Verzweigung oder Homokupplung werden als Hauptursache dafür angesehen, dass die photovoltaischen Eigenschaften der mittels DArP hergestellten Polymere dem Stille-Polymer leicht unterlegen waren.

4.2.3 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse

In dieser Arbeit entstanden organische Solarzellen mit Polymeren aus einer skalierbaren, deutlich weniger toxischen Syntheseroute der direkten Arylierung mit Wirkungsgraden bis zu 5,8% entstanden, bzw. mit 80% des Wirkungsgrades, der mit Polymeren aus etablierter, selektiver Stille-Kupplung erzielt wurde. Die hiesigen PBDT-Q-Polymere zeichnen sich dabei durch eine Vielzahl von ungeschützten C-H-Verbindungen im aromatischen System, vor allem an den Thiopheneinheiten, aus, welche alternativ zur beabsichtigten Position reaktiv sein können und damit potenziell zu Defekten in Form von Verzweigungen führen. Dass durch aufwendige Optimierung der Reaktionsbedingungen [45] Polymere mittels DArP hergestellt wurden, die effiziente organische Solarzellen ermöglichen, ist in seiner Bedeutung aus der Perspektive des Bauteil-Ingenieurs erst durch einen Vergleich mit der Literatur zu erfassen. Die Nutzung von DArP für Polymere organischer Solarzellen ist dabei ein vergleichsweise junges Feld und wurde bislang nur von einer überschaubaren Anzahl an Arbeitsgruppen bearbeitet. Seit der Synthese von P3HT mittels DArP [321] sind dabei zunächst D-A-Copolymere erfolgreich polymerisiert worden, bei denen konkurrierende C-H-Bindungen des nicht-halogenierten Monomers, beispielsweise Bithiophen, durch Methylgruppen geschützt wurden, ansonsten kam es zu

Verzweigung und Unlöslichkeit der Polymere [322, 323]. Alternativ wurden Bi- und Terthiophene als Donoreinheiten halogeniert und mit Akzeptoren polymerisiert, die bezüglich ihrer Struktur kaum konkurrierende C–H-Bindungen besitzen, wie beispielsweise TPD [324]. Entsprechende Polymere mittels DArP erzielten in optimierten Solarzellen Wirkungsgrade von ca. 6 % [325, 326], welcher ähnlichen Polymeren aus Stille-Kupplung nur geringfügig unterlegen war ($\eta \approx 7\%$) [163]. Aufgrund dessen wurde TPD sehr häufig als Akzeptor für D-A-Copolymere mittels DArP ausgewählt und mit verschiedenen halogenierten Donoren polymerisiert [327–329]. PCPDTBT war ein weiteres Polymer, bei dem DArP untersucht wurde. CPDT und bromiertes BT wurden polymerisiert [330, 331] und optimierten Solarzellen erzielten Wirkungsgrade von ca. 4 %, was im Vergleich zu Solarzellen mit dem Stille-Polymer ($\eta = 5,5\%$) zu sehen ist [22]. 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) wurde teilweise anstelle von Thiophen (Th) verwendet, um konkurrierende C–H-Bindungen zu schützen. Dies wurde aus gleichem Grund auch in den PBDT-Q-Polymeren dieser Arbeit untersucht [45]. DArP von EDOT und Fluoren lieferte Polymere, die, trotz eingeschränkter Absorption im sichtbaren Licht, in Solarzellen Wirkungsgrade von immerhin 4 % erzielten [332]. Bei der Suche nach näher verwandten Beispielen zur PBDT-Q-Struktur, die in dieser Arbeit untersucht wurde, fiel auf, dass über die Synthese von BDT-Polymeren mittels DArP nur selten berichtet wurde [327, 333, 334], verglichen damit, dass BDT einer der am häufigsten verwendeten Donormonomere hocheffizienter D-A-Copolymere ist. Chinoxalin, als Akzeptor umgeben von Th wie in dieser Arbeit, wurde bereits mit IDT polymerisiert, entsprechende Solarzellen wiesen Wirkungsgrade um 5 % auf und waren somit sogar leicht besser als die des Stille-Polymers [335]. Die Halogenierung fand jedoch am Th-Q-Th-Akzeptor statt, wohingegen bei den Polymeren dieser Arbeit auf die Reaktivität der α -Position der Thiophene des Akzeptors zur C–C-Kupplung gesetzt wurde [320, 336, 337], weshalb die Halogenierung des BDT-Donors vollzogen wurde. Von Polymeren mit der Kombination aus BDT und Q, wie in dieser Arbeit, wurde bisher nicht berichtet. Final zu erwähnen sind Wirkungsgradrekorde für Polymere mittels DArP, im Rahmen einer herausragenden Arbeit von Dudnik et al., in der gleich mehrere effiziente Polymere synthetisiert wurden, unter anderem basierend auf Alkoxy- oder Alkylthienyl-BDT und mit TPD oder TT als Akzeptor, allerdings ohne Thiophen-Zwischenglieder [334]. Wirkungsgrade über 8 % mit Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-alt-3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4-*b*]thiophendiyl) (PTB7-Th), teilweise besser als deren Referenzpolymere mittels Stille-Kupplung, machen deutlich, dass DArP als zukünftige, skalierbare Syntheseroute einen hohen Stellenwert haben kann. Die Ausweitung von direkter Arylierung auf weitere Syntheseschritte bei organischen Molekülen für Solarzellen, beispielsweise der Polymerisation von Akzeptoren [338, 339] oder innerhalb der Synthese von NFA-Oligomeren [340, 341], helfen dabei die Technologie im Hinblick auf ihre Umweltfreundlichkeit noch weiter voran zu bringen.

5 Modifikation der Morphologie und der photovoltaischen Eigenschaften durch halogenfreie Lösungsmittel und Additive

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit halogenfreien, ungefährlicheren Lösungsmitteln zur Abscheidung der photoaktiven Polymer:Fulleren-Schicht. In einem modellhaften Materialsystem aus PTB7:PC₇₁BM werden dabei zunächst halogenfreie Hauptlösungsmittel, o-XY und Anisol (ANI), anstelle von CB eingesetzt. Diese führen nur dann zu hohen Wirkungsgraden der Solarzellen von 7 %, wenn das Additiv DIO eingesetzt wird. Daher verlagert sich der Fokus dieses Kapitels auf die Untersuchung neuer, halogenfreier Additive, die sich anstelle von DIO ebenso zur Morphologiebeeinflussung im Hinblick auf effiziente photovoltaische Eigenschaften eignen. In einer Serie substituierter Benzaldehyde, welche dem Hauptlösungsmittel o-XY hinzugegeben und deren Additiv-Menge individuell optimiert werden, führen diejenigen zu einer deutlichen Erhöhung des Solarzellenwirkungsgrades auf 7 %, in denen sich das Polymer selbst bei erhöhter Temperatur nahezu nicht löst. Salicylaldehyd und Anisaldehyd, letzteres ohne Gefahrenhinweise, werden als effiziente Additive identifiziert.

Teile dieses Kapitels entstanden in den Bachelorarbeiten von Michael Wagner und Jens Kattenbusch. Ein Teil des Kapitels führte bereits zur Publikation, in welcher Anisaldehyd als neues Additiv der Forschungsgemeinschaft zum ersten Mal vorgestellt wurde [342]. Der übrige Teil des Kapitels, der systematische Vergleich substituierter Benzaldehyde, befindet sich in Vorbereitung zur Publikation.

5.1 Einfluss der Lösungsmittelwahl auf PTB7:PC₇₁BM Solarzellen

Mit dem Ziel halogenfreie, weniger gesundheitsschädliche und umweltgefährdende Lösungsmittel für die Abscheidung der photoaktiven Schicht von organischen Solarzellen zu identifizieren, wurde zunächst auf ein kommerziell erhältliches, weit verbreitetes Polymer zurückgegriffen, bevor die Übertragung auf ähnliche Materialien, wie beispielsweise diejenigen des letzten Kapitels, untersucht wurde. Das Donorpolymer PTB7, in Kombination mit PC₇₁BM als Akzeptor, wurde 2010 zum ersten Mal von Liang et al. publiziert und erzielte mit einem Wirkungsgrad von über 7 % große Aufmerksamkeit [23]. Dadurch wurde es fortan nicht nur für eine Vielzahl morphologischer Studien, zur Untersuchung von Ladungsträgergeneration oder von Rekombinationsmechanismen herangezogen, sondern auch über viele Jahre am häufigsten in der photoaktiven Schicht eingesetzt, wenn Solarzellen im Hinblick auf beispielsweise

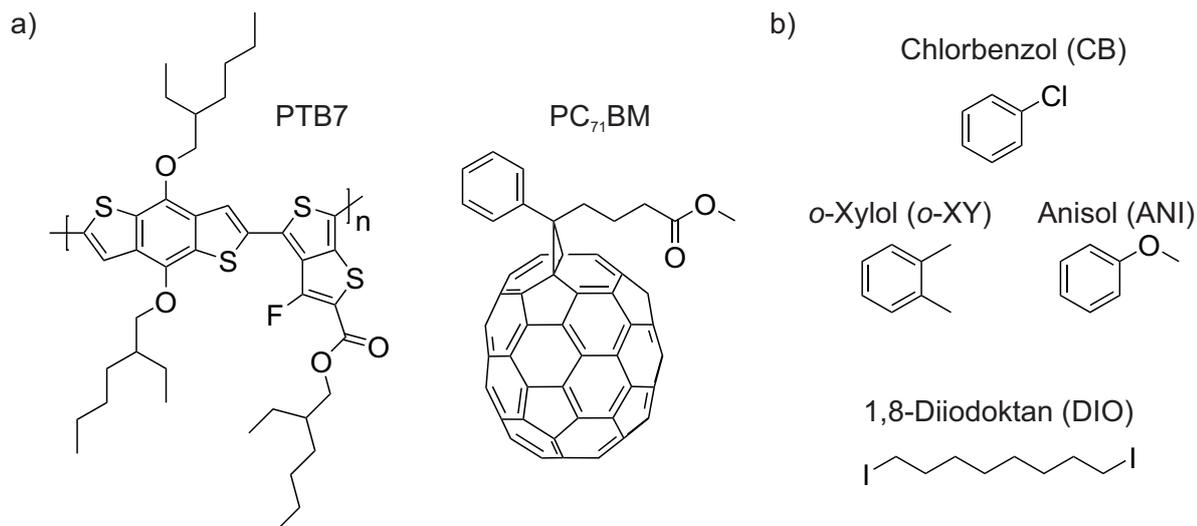


Abbildung 5.1: Strukturformeln der a) organischen Halbleiter der photoaktiven Schicht und b) der eingesetzten halogenfreien Hauptlösungsmittel *o*-XY und ANI, aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu CB ausgewählt, sowie des Additivs DIO.

Ladungstransportschichten oder Lichteinkopplung optimiert wurden [343]. Was die eingesetzten Lösungsmittel angeht, so wurden mit wenigen Ausnahmen stets diejenigen halogenhaltigen Lösungsmittel eingesetzt, welche bereits in der ersten Publikation von PTB7 zum höchsten Wirkungsgrad verhalfen: CB mit Zusatz des Additivs DIO in geringem Volumenanteil (typischerweise 3 %) [23].

Abbildung 5.1 zeigt die Strukturformeln des Polymers PTB7, des Fullerenakzeptors PC₇₁BM sowie der Lösungsmittel, die in dieser Arbeit zunächst zum Einsatz kamen: CB, die halogenfreien Hauptlösungsmittel *o*-XY und ANI sowie das Additiv DIO. Die Auswahl der halogenfreien Alternativen wurde anhand der strukturellen Ähnlichkeit zu CB getroffen, bei welchen sich anstelle des Chloratoms eine Methoxy-Gruppe (ANI) oder Methylgruppen (Xylole) befinden. Das Lösungsmittel *o*-XY ist dabei strukturell eher mit *o*-DCB zu vergleichen, das Analogon zu CB, Methylbenzol (Toluol), wurde hier bewusst aufgrund seiner reproduktionstoxischen Einstufung (H361d) nicht näher betrachtet, auch wenn es in diversen Studien zu halogenfreien Lösungsmitteln für organische Solarzellen Anwendung fand [344–347]. In diesen Hauptlösungsmitteln sind die organischen Halbleiter ausreichend löslich, sodass sich für die Herstellung von Schichten mit einer Dicke von etwa 100 nm die notwendigen Konzentrationen lösen ließen, wenn eine erhöhte Temperatur (85 °C) eingesetzt wurde. Abbildung 5.2a zeigt die *J–U* Kennlinien von invertierten Solarzellen, die mit PTB7:PC₇₁BM (D:A=1:1,5; $c_{D:A} = 25 \text{ g L}^{-1}$) und den verschiedenen Hauptlösungsmitteln hergestellt wurden. Geringe Werte von FF und J_{sc} ermöglichen lediglich Wirkungsgrade um 3 % oder geringer, welche zusammen mit den übrigen Kenngrößen in Tabelle 5.1 aufgeführt sind. Wie typisch für dieses Polymer:PC₇₁BM-Gemisch, wie auch für die große Mehrheit anderer Polymere, lässt sich der optimale Wirkungsgrad nicht durch Abscheidung aus einem Hauptlösungsmittel allein erzielen. Bereits Liang et al. nutz-

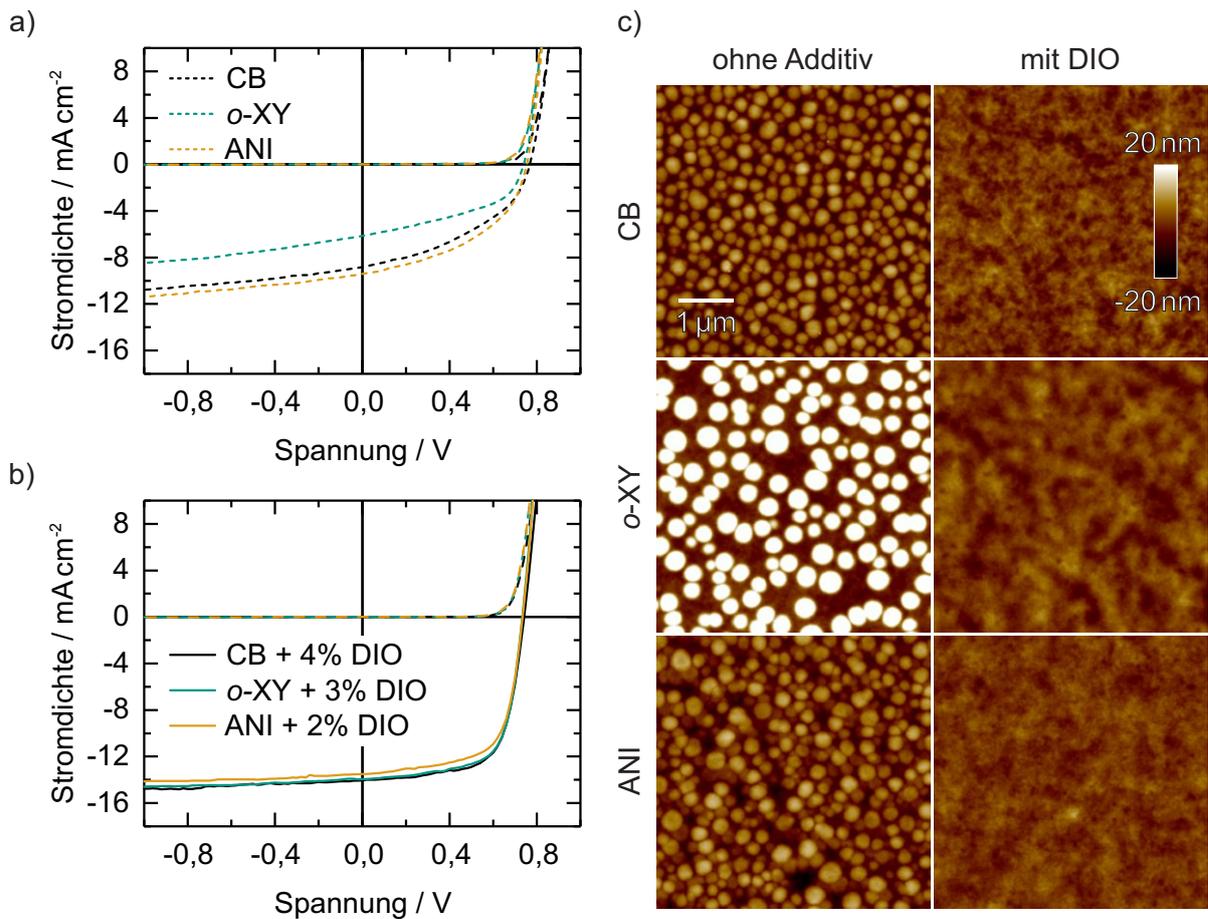


Abbildung 5.2: $J-U$ Kennlinien der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen bei a) lediglich Verwendung verschiedener Hauptlösungsmittel und b) wenn DIO als Additiv zur Optimierung eingesetzt wurde. c) Mittels AFM bestimmte Topographien der jeweiligen Schichten in Solarzellen. Modifizierte Abbildung aus [342], veröffentlicht von The Royal Society of Chemistry unter Lizenz CC BY 3.0, 2015.

Tabelle 5.1: Durchschnittliche Kenngrößen der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen aus Abbildung 5.2 bei Abscheidung der Schicht aus verschiedenen Lösungsmitteln und des Additivs DIO mit jeweils optimiertem Anteil. Weiterhin angegeben ist die mittels AFM bestimmte quadratische Rauheit.

Lösungs- mittel	Additiv	J_{sc} / mA cm^{-2}	U_{oc} / mV	FF / $\%$	η / $\%$	η_{max} / $\%$	R_q / nm
CB	–	$8,8 \pm 0,1$	762 ± 7	42 ± 1	$2,8 \pm 0,1$	2,9	5,1
<i>o</i> -XY	–	$6,2 \pm 0,2$	736 ± 5	45 ± 1	$2,0 \pm 0,6$	2,2	12,7
ANI	–	$9,3 \pm 0,2$	750 ± 1	46 ± 2	$3,2 \pm 0,2$	3,5	5,1
CB	4 % DIO	$14,0 \pm 0,1$	739 ± 4	67 ± 2	$6,9 \pm 0,2$	7,3	2,5
<i>o</i> -XY	3 % DIO	$14,2 \pm 0,2$	737 ± 5	67 ± 2	$7,0 \pm 0,2$	7,1	2,6
ANI	2 % DIO	$13,4 \pm 0,2$	738 ± 3	66 ± 1	$6,5 \pm 0,1$	6,7	1,9

ten DIO zur Verbesserung der Morphologie, was dazu führte, dass deren höchster Wirkungsgrad von PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen mit 7,4 % in Kombination mit dem Hauptlösungsmittel CB erzielt wurde, höher als mit *o*-DCB, wobei ohne Additiv immerhin ein Wirkungsgrad von ca. 6 % erzielt wurde. Dies zeigt zum einen, dass es zwar Lösungsmittel (auch halogenfreie) geben mag, die auch ohne Additiv zu höherem Wirkungsgrad führen können, jedoch scheint es zum anderen unwahrscheinlich, dass ein solches Lösungsmittel auch universell bei anderen Polymer:Fulleren-Solarzellen die optimale Morphologie erreicht. Dagegen werden Additive wie beispielsweise DIO bei einer Vielzahl von verschiedenen Polymeren eingesetzt, um optimale photovoltaische Eigenschaften zu erzielen [147, 166, 184, 348]. So lassen sich auch hier in Kombination mit den halogenfreien Lösungsmitteln die Wirkungsgrade der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen auf ca. 7 % verbessern, wenn DIO der Lösung hinzugefügt und jeweils der Additiv-Anteil x_{Add} optimiert wurde (Abbildung 5.2b). Diese Verbesserung resultiert aus einer Erhöhung der J_{sc} auf ca. 14 mA cm⁻² und des FF auf über 65 %.

Abbildung 5.2c zeigt die Topographien der mit den verschiedenen Lösungsmittel hergestellten Schichten in Solarzellen, mit den jeweiligen quadratischen Rauheiten R_q in Tabelle 5.1. Ohne Verwendung von DIO lassen sich runde, tropfen- oder hügelartige Merkmale erkennen, die mehrere 100 nm Durchmesser und Höhen von einigen 10 nm besitzen, am stärksten ausgeprägt für *o*-XY, dagegen sehr ähnlich in ihren Ausmaßen für CB und ANI. Solche Merkmale wurden bei einer Vielzahl von verschiedenen Polymer:Fulleren-Mischschichten beobachtet [23, 25, 164, 196, 198, 349–355] und von einigen Arbeiten eindeutig als fast pure oder zumindest Fulleren-reiche Phasen identifiziert. In all diesen Studien wurden diese runden Merkmale nicht mehr beobachtet, wenn DIO eingesetzt wurde, was auch in dieser Arbeit der Fall war. Jene runden Merkmale entstehen aufgrund abstoßender Kräfte zwischen Polymer und PC₇₁BM während der Trocknung, wenn der Lösungsmittelanteil einen gewissen Schwellwert unterschreitet und eine Entmischung noch im flüssigen gelösten, wenn auch übersättigten, Zustand einsetzen kann (Flüssigphasenseparation, vergleiche Kapitel 2.3.3) [144, 167, 168, 170]. Für eine solche Morphologie führen ortsabhängige Effizienzen der Ladungsträgergeneration, Rekombination sowie des Ladungstransports durch das Vorhandensein von Fulleren-reichen Bereichen, Polymer-dominierten (dadurch Fulleren-verarmten) Phasen sowie weiterhin womöglich reinen Polymerphasen zu einer Reduktion des Solarzellen-Wirkungsgrades [173]. Dabei bestehen bei PTB7:PC₇₁BM die Fulleren-reichen runden Phasen wohl aus kleineren reinen PC₇₁BM-Nanopartikeln, zusammengeschlossen zu größeren Aggregaten, die sich in einer Polymer-reichen Matrix befinden, welche weiterhin auch als Deckschicht wie eine Haut an der Oberfläche identifiziert wurde [197, 356]. Makroskopisch betrachtet führt diese inhomogene Phasenverteilung zu erhöhter nicht-paarweiser Rekombination, reduzierten Mobilitäten sowie einem Anteil feldabhängiger paarweiser Rekombination, was für den geringeren Wirkungsgrad gegenüber DIO-optimierten Solarzellen verantwortlich gemacht wurde [93, 172]. Dies entspricht auch den hiesigen Beobachtungen eines geringen FF, am deutlichsten für *o*-XY, ein-

hergehend mit den größten Dimensionen der Fulleren-Bereiche. Die Funktion von DIO besteht somit in der Unterdrückung der Flüssigphasenseparation, dadurch dass, zumindest für ein kristalline Fasern bildendes DPP-Polymer beobachtet, die Aggregation dessen verfrüht hervorgerufen wird und die Entmischung von Polymer und PC₇₁BM nicht mehr stattfinden kann [192, 193]. In dieser Arbeit sind die Topographien bei DIO-Verwendung deutlich homogener (Abbildung 5.2c), die Schicht scheint durchmischer, was sich auch in der reduzierten Rauheit widerspiegelt. Falls reine Materialphasen existieren, so sind diese zumindest nicht länger an der Oberfläche erkennbar.

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich das Hauptlösungsmittel durch halogenfreie Alternativen ersetzen lässt, wenn DIO eingesetzt wird, um diejenige effiziente Morphologie zu erzielen, die zum optimalen Wirkungsgrad führt. Viele Arbeiten zu halogenfreien Lösungsmitteln verfolgten diesen Ansatz [345, 357–359], ohne weiter zu beachten, dass das halogenhaltige DIO selbst mit Umwelt- und Gesundheitsgefahren ausgewiesen ist. Des Weiteren ist DIO für seine sehr langsame Trocknung bekannt (Sdp. = 332,5 °C) und DIO-Rückstände können in der Schicht verbleiben [360], was neben geringerer Reproduzierbarkeit auch zu diversen Stabilitätsproblemen der entsprechenden Solarzellen führen kann [361–364]. Diese Nachteile von DIO bei gleichzeitiger Notwendigkeit von Additiven zur Optimierung des Wirkungsgrades der Solarzellen verschoben den Schwerpunkt dieser Arbeit in Richtung der Suche nach neuen halogenfreien, ungefährlicheren aber dennoch gleichermaßen effektiven Additiven. Dem Thema Trocknung wendet sich diese Arbeit dann in einem eigenen Abschnitt in Kapitel 7.1 zu.

5.2 Alternative Additive: substituierte Benzaldehyde

Auf der Suche nach neuartigen, halogenfreien Additiven müssen zunächst die Eigenschaften derjenigen Lösungsmittel verstanden werden, die sich bereits effektiv als Additive einsetzen ließen. Lee et al., welche zum ersten Mal DIO aus einer Serie verschiedener 1,8-Di(R)oktane (R: diverse funktionale Gruppen) als Additiv identifizierten und zur Wirkungsgradsteigerung nutzen, formulierten Kriterien für ein effektives Additiv: (i) selektive (unterschiedliche) Löslichkeit der Fullerenkomponente und (ii) höherer Siedepunkt als das Hauptlösungsmittel. Abgesehen von diesen Leitlinien existieren kaum weitere verallgemeinerbare Eigenschaften, welche die Suche nach neuen Additiven unterstützen könnten. Zwar wurden allgemein mögliche Lösungsmittelzusätze nach Flüchtigkeit und Löslichkeit von Machui et al. in vier Kategorien eingeordnet [365], effektive Additive gehören darin jedoch zur selben Kategorie: geringere Flüchtigkeit im Vergleich zum Hauptlösungsmittel und selektive Löslichkeit. Literaturrecherchen zur Fulleren-Löslichkeit ließen Benzaldehyd (BA) als sehr vielversprechend erscheinen, da von einer hohen Löslichkeit des PC₇₁BM über 150 g L⁻¹ berichtet wurde [366] und der Siedepunkt mit 179 °C oberhalb derer typischer Hauptlösungsmittel liegt (CB: Sdp. = 132 °C, *o*-XY: Sdp. = 144 °C, ANI: Sdp. = 154 °C). Erste Untersuchungen von BA als Additiv zur

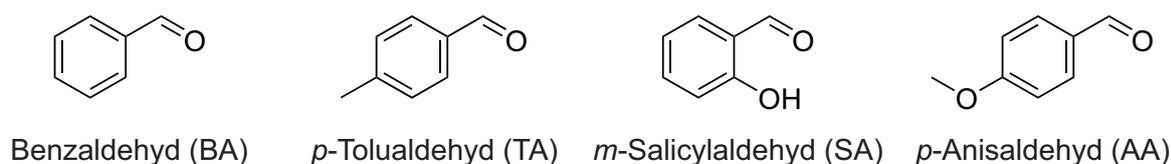


Abbildung 5.3: Strukturformeln der untersuchten substituierten Benzaldehyde im Bezug auf ihre Eignung als Additiv zur Verbesserung der Solarzellen-Wirkungsgrade.

Optimierung von PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen zeigten jedoch in dieser Arbeit zunächst nicht den erhofften Erfolg, dagegen lieferte *p*-Anisaldehyd (AA), ein Methoxy-Benzaldehyd, überraschende Ergebnisse mit Wirkungsgraden von über 7%. Diese Tatsache veranlasste dazu, eine Reihe substituiertes Benzaldehyde daraufhin zu untersuchen, inwiefern sie effektiv für die Verbesserung des Wirkungsgrades eingesetzt werden können, und worin sich ihre Eigenschaften unterscheiden. Abbildung 5.3 zeigt die Strukturformeln von BA, *p*-Tolualdehyd (TA), *m*-Salicylaldehyd (SA) und AA, welche die kommerziell gebräuchlichsten Vertreter der unterschiedlichen Substitution (Hydroxy-, Methyl-, Methoxy-) darstellen. Die Auswirkungen der verschiedenen Additive, mit unterschiedlichem Anteil ($x_{\text{Add}} = 0\text{--}10\%$) dem Hauptlösungsmittel *o*-XY zugegeben, auf die photovoltaischen, optischen und morphologischen Eigenschaften der PTB7:PC₇₁BM-Schichten in Solarzellen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert.

5.2.1 Photovoltaische Eigenschaften

Abbildung 5.4 zeigt die $J-U$ Kennlinien sämtlicher PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen, bei denen unterschiedliche Anteile x_{Add} der Benzaldehyd-Additive der Lösung hinzugegeben wurden. Im Vergleich dazu wurde DIO auf die gleiche Art und Weise untersucht, um einen besseren Vergleich der Wirkungsweise der verschiedenen Additive zu erzielen. Die zugehörigen Kennwerte sind in Abhängigkeit des Additiv-Anteils x_{Add} in Abbildung 5.5 graphisch dargestellt sowie teilweise in Tabelle 5.2 oder vollständig in Tabelle B.1 des Anhangs angegeben. Bei ausschließlicher Abscheidung der PTB7:PC₇₁BM-Schicht aus *o*-XY ohne Additiv besaßen die Solarzellen geringe Wirkungsgrad von 1,7% aufgrund eines geringen FF von ca. 40% und einer J_{sc} kleiner als 6 mA cm^{-2} . Durch die Hinzugabe von BA konnte der Wirkungsgrad nur geringfügig gesteigert werden, mit höherem Additiv-Anteil monoton zunehmen und somit bestenfalls auf 2,7% für $x_{\text{Add}} = 10\%$ ansteigen. Ähnlich geringe Wirkungsgrade wurden von den Solarzellen erzielt, bei denen TA zur Herstellung hinzugegeben wurde. Hier wurden die höchsten Wirkungsgrade von 2,2% bei den geringsten Anteilen (0,5%, 1%) erzielt und für größere Additiv-Volumen bereits eine Reduktion des Wirkungsgrades festgestellt. Für SA hingegen zeigte sich eine deutliche Zunahme von FF und J_{sc} mit zunächst steigendem Additiv-Anteil, sodass für $x_{\text{Add}} = 5\%$ ein optimaler Wirkungsgrad von 6,9% mit maximalen FF von 68% gemessen wurde. Auch

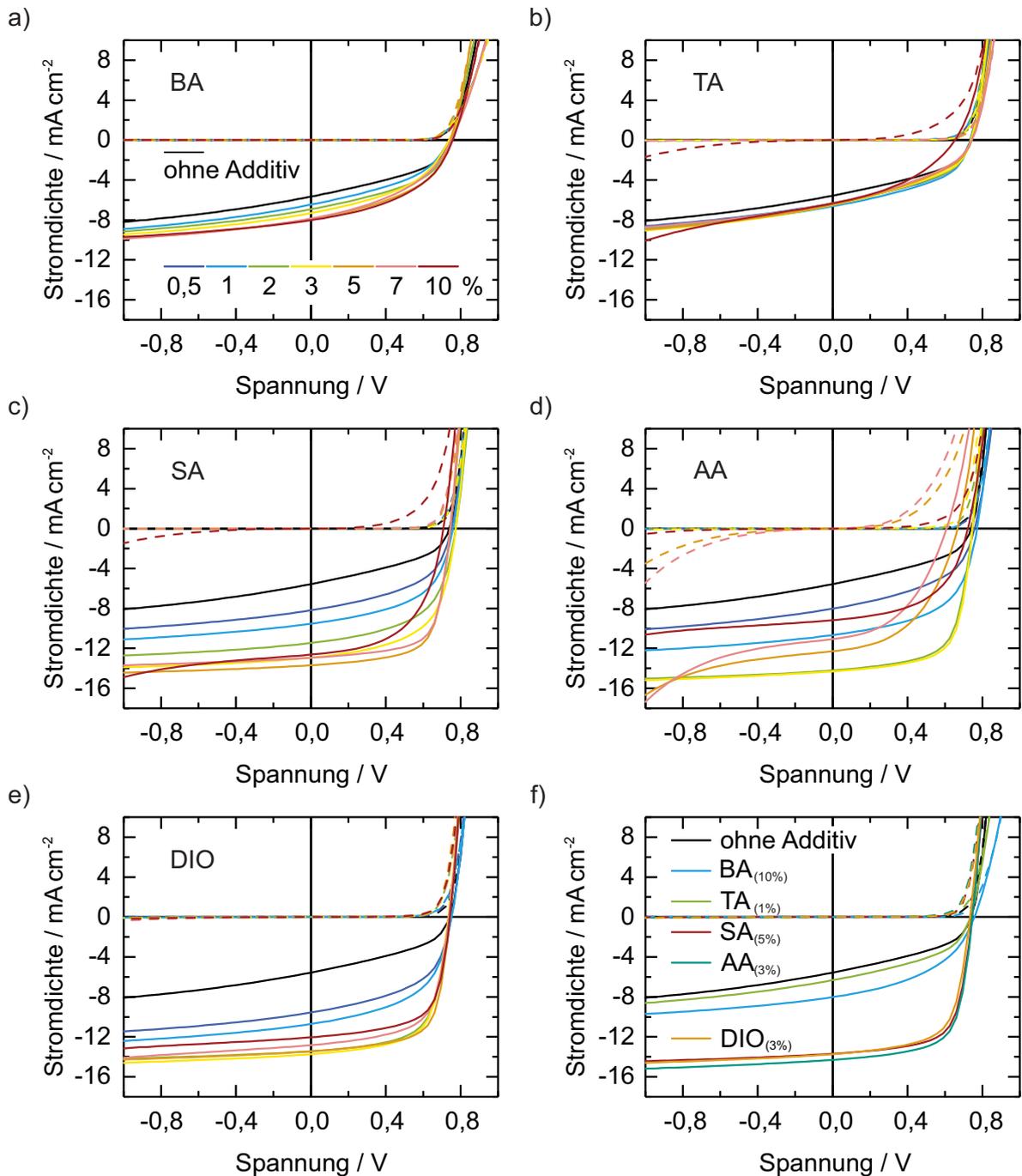


Abbildung 5.4: Repräsentative $J-U$ Kennlinien von PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen abgeschieden aus *o*-XY und verschiedenen Additiven in unterschiedlichem Anteil x_{Add} . a) BA, b) TA, c) SA, d) AA und e) DIO. Die Farbgebung entspricht in allen Teilgraphen der Legende aus a). Weiterhin ist in jedem Graph die $J-U$ Kennlinie von Solarzellen ohne Additiv-Verwendung als Referenz dargestellt. f) Zusammenfassender Vergleich der verschiedenen Additive bei jeweils optimalem Anteil x_{Add} .

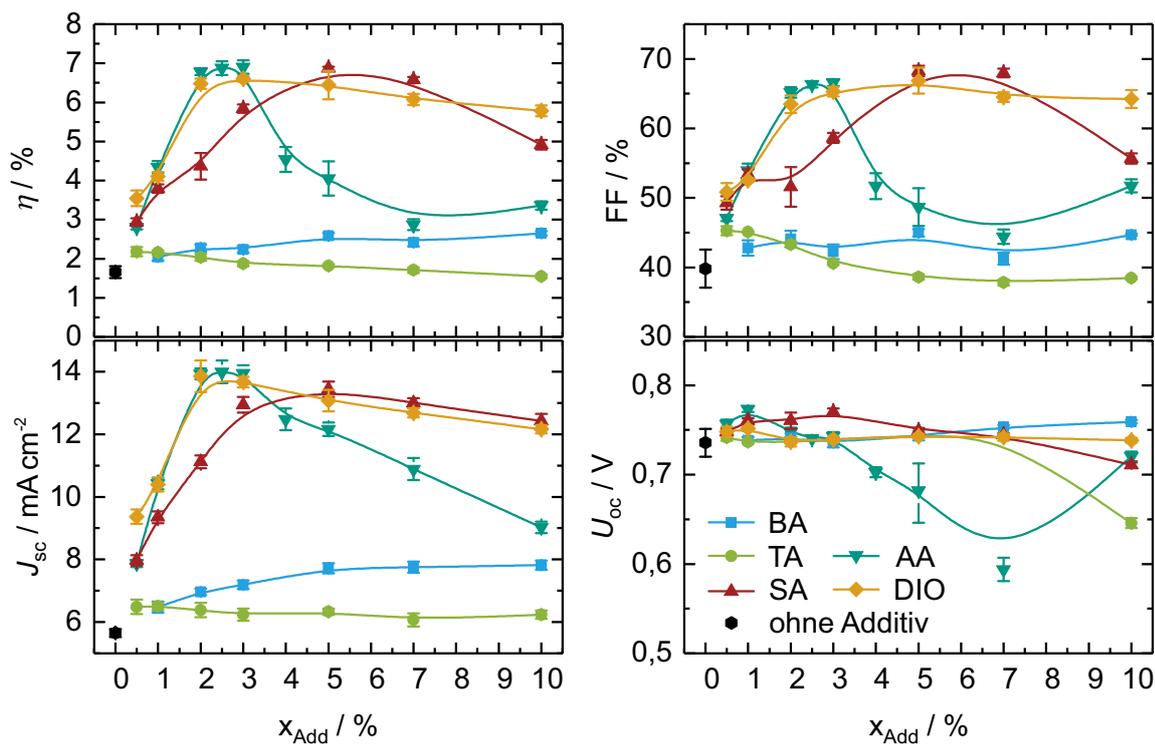


Abbildung 5.5: Kenngrößen der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen aus Abbildung 5.4 bei Abscheidung der Schicht aus *o*-XY und verschiedenen Additiven, Darstellung in Abhängigkeit des Additiv-Anteils x_{Add} . Durchgezogene Linien dienen dabei lediglich der Führung des Auges und besitzen keine Aussagekraft für Additiv-Anteile zwischen den experimentell bestimmten.

bei erhöhtem Additivanteil ($x_{\text{Add}} = 7\%$) waren diese Kenngrößen nahezu erhalten, jedoch mit noch mehr Additiv ($x_{\text{Add}} = 10\%$) wiederum auf einen Wirkungsgrad von 4,9 % reduziert. Auch für AA ließen sich Wirkungsgrade von ca. 7 % erzielen, mit nahezu identischer $J-U$ Kennlinie verglichen mit SA, wobei dieses Optimum bei einem Additiv-Anteil von 2–3 % erreicht wurde. Größere hinzugegebene Mengen von AA führten zu einer Abnahme von FF und J_{sc} , was die Wirkungsgrade auf unter 4,5 % reduzierte. Dabei fiel ein ungenügendes Sperrverhalten dieser Solarzellen negativ ins Gewicht, was sogar zu einer Reduktion der ansonsten bei einem Wert von 0,74 V nur marginal beeinflussten U_{oc} führte. Für das Additiv DIO zeigten sich höchste Wirkungsgrade mit 6,6 % bei $x_{\text{Add}} = 3\%$, was auch der zuvor erwähnten Optimierung mit Resultaten in Tabelle 5.1 entsprach. Leichte Unterschiede in den absoluten Größen des Wirkungsgrades, wie auch bei Additiv-freien Schichten, können dabei an leicht anderen Eigenschaften der in diesem Abschnitt, neueren als in Abschnitt 5.1, verwendeten PTB7-Batch liegen sowie in der hier bewusst nicht durch Ausheizen unterbrochenen Trocknung der Schichten. Auch eine geringfügig andere Filmentstehung während der Rotationsbeschleunigung kann nicht ausgeschlossen werden, da zwischenzeitlich der Wechsel in die Reinnräume des MZE vollzogen wurde, wo ein anderer Rotationsbeschichter zum Einsatz kam. Für die Analyse der Additiv-Wirkungsweise waren diese Unterschiede der absoluten Kenngrößen ohnehin von untergeord-

Tabelle 5.2: Durchschnittliche Kenngrößen der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen aus Abbildung 5.4 bei Abscheidung der Schicht aus *o*-XY und verschiedenen Additiven in unterschiedlichem Anteil x_{Add} . Eine vollständige Übersicht für alle Additiv-Anteile ist Tabelle B.1 des Anhangs zu entnehmen.

Additiv	x_{Add} /%	J_{sc} /mA cm ⁻²	U_{oc} /mV	FF /% ^a	J_{sc} / $J_{\text{Ph}}(-2\text{V})$ ^b	η /%	η_{max} /%
ohne	–	5,7 ± 0,1	736 ± 16	40 ± 3	0,60	1,7 ± 0,1	1,8
BA	1	6,5 ± 0,2	739 ± 3	43 ± 1	0,65	2,0 ± 0,1	2,2
	10	7,8 ± 0,1	759 ± 2	45 ± 1	0,77	2,7 ± 0,1	2,7
TA	0,5	6,5 ± 0,2	742 ± 4	45 ± 1	0,66	2,2 ± 0,1	2,3
	10	6,2 ± 0,1	646 ± 6	38 ± 1	– ^c	1,5 ± 0,0	1,6
SA	0,5	8,0 ± 0,2	748 ± 3	49 ± 1	0,75	2,9 ± 0,1	3,0
	5	13,4 ± 0,2	749 ± 3	68 ± 1	0,93	6,9 ± 0,0	6,9
	10	12,4 ± 0,2	711 ± 3	56 ± 1	0,92	4,9 ± 0,1	5,1
AA	0,5	7,9 ± 0,1	757 ± 5	47 ± 1	0,73	2,8 ± 0,1	2,9
	3	13,9 ± 0,3	743 ± 5	67 ± 1	0,92	6,9 ± 0,2	7,2
	10	9,0 ± 0,2	720 ± 5	52 ± 1	– ^c	3,4 ± 0,1	3,5
DIO	0,5	9,4 ± 0,2	748 ± 6	51 ± 1	0,78	3,5 ± 0,2	3,7
	3	13,7 ± 0,2	739 ± 3	65 ± 1	0,93	6,6 ± 0,1	6,7
	10	12,2 ± 0,1	739 ± 3	64 ± 1	0,90	5,8 ± 0,1	5,9

^a Standardabweichungen <0,5 % aufgerundet auf 1 %. ^b $J_{\text{Ph}}(U) = J_{\text{hell}}(U) - J_{\text{dunkel}}(U)$

^c Wegen unzureichendem Sperrverhalten nicht bestimmbar.

netter Rolle. Für das Optimum von 3 % übersteigende DIO-Anteile reduzierten J_{sc} und FF leicht, wobei selbst mit $x_{\text{Add}} = 10\%$ noch Wirkungsgrade von fast 6 % erzielt wurden. Die Abhängigkeit der photovoltaischen Eigenschaften vom DIO-Anteil ist dabei in Übereinstimmung mit PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen basierend auf CB als Hauptlösungsmittel [367], wie auch in ähnlicher Weise bei einem verwandten BDT-TT-Polymer beobachtet [164].

Die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen hergestellt mit verschiedenen Additiven und Additiv-Anteilen unterschieden sich am deutlichsten in J_{sc} und FF, welche den resultierenden Wirkungsgrad bestimmen. Dies deutete darauf hin, dass sich durch unterschiedlich erzielte Filmbeschaffenheit und Morphologie der Mischschicht die Effizienz der Ladungsträgergeneration und/oder Extraktion unterscheiden. Im Gegensatz zu feldunabhängigen Rekombinationsmechanismen, die die Generation freier Ladungsträger reduzieren (Beispiel Exzitonrekombination) kann die Extraktion freier Ladungsträger durch ein zusätzliches elektrisches

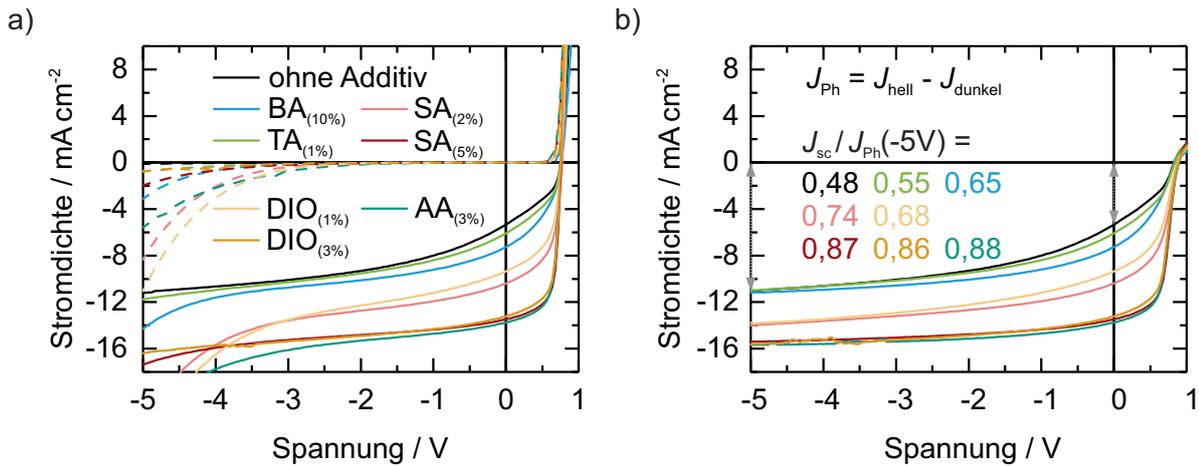


Abbildung 5.6: a) Hell- und Dunkelkennlinien einiger PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen hergestellt ohne Additiv, mit jeweils optimalem Additiv-Anteil (10 % BA, 1 % TA, 5 % SA, 3 % AA und 3 % DIO sowie Zwischenstufen der Optimierung (2 % SA, 1 % DIO)). b) Zugehörige Photostromdichtekurven sowie dem jeweiligen Verhältnis aus J_{sc} und $J_{\text{Ph}}(-5\text{V})$.

Feld verstärkt werden. Darum bietet es sich an, die Kennlinie der Solarzellen auch im Bereich negativer Spannungen zu vergleichen. Bestimmt man die Photostromdichte $J_{\text{Ph}}(U) = J_{\text{hell}}(U) - J_{\text{dunkel}}(U)$ aus Differenz von Hell- und Dunkelmessung, so können Einflüsse durch Shunts bis zu einem gewissen Maß ausgeschlossen werden. Der Vergleich dieser Photostromdichte bei negativer Spannung, beispielsweise -2 V , zum Kurzschlussfall, J_{sc} , ist somit ein Maß dafür, wie sehr ein zusätzliches Feld zur höheren Ausbeute an extrahierten Ladungsträgern ausgehend von feldunabhängig gleichermaßen getrennten Exzitonen beitragen kann. In Tabelle 5.2 (und Tabelle B.1) ist dieses Verhältnis, bestimmt anhand der $J-U$ Kennlinien von jeweils repräsentativen Solarzellen, aufgeführt. Werte von 0,7 und geringer bei Additiv-freien Solarzellen sowie bei BA- und TA-Verwendung, für TA sogar kleiner 0,5, verdeutlichen die Hauptursache der geringen Wirkungsgrade: geringe Extraktionseffizienz. Dagegen weisen Solarzellen, welche optimiert durch SA, AA oder DIO zu Wirkungsgraden von ca. 7 % führten, ein Verhältnis $J_{\text{sc}}/J_{\text{Ph}}(-2\text{ V})$ von über 0,9 auf, einhergehend mit hohem FFüber 65 %. Für einige Solarzellen mit charakteristischen Additiv-Anteil wurden $J-U$ Kennlinienmessungen weit in Sperrrichtung durchgeführt, um die Sättigung der Photostromdichte zu bestimmen, welche bei -2 V für Solarzellen mit geringem Wirkungsgrad definitiv noch nicht erreicht wurde. Abbildung 5.6a zeigt die $J-U$ Kennlinien dieser Solarzellen unter Beleuchtung sowie im Dunkeln, sowie die daraus bestimmte Photostromdichte in Abbildung 5.6b. Wurde hier wie zuvor das Verhältnis aus J_{sc} und Photostromdichte J_{Ph} , diesmal bei -5 V , bestimmt, so fällt auf, dass dieses mit 0,55 für mit TA optimierte Solarzellen kaum gegenüber Additiv-freien Solarzellen (0,48) gesteigert werden konnte, wohin für BA-optimierte Solarzellen dieses Verhältnis immerhin einen Wert von 0,65 erzielte. Diese Quantifizierung hilft zur Beschreibung der Form der Photostromdichte-Spannungskennlinien, bei denen sich für BA und TA optimierte Solarzellen im Vergleich zu

Additiv-freien die J_{sc} erhöht, jedoch ohne Erhöhung der Photostromdichte bei hohen negativen Spannungen. Mit anderen Worten, nahezu identisch viele freie Ladungsträgerpaare wurden generiert (und bei hohem elektrischen Feld extrahiert), jedoch unterschiedlich viele im Kurzschlussfall (und folglich auch im MPP) extrahiert. Für optimierte Solarzellen mit SA, AA sowie DIO ist zum einen das Verhältnis von J_{sc} und $J_{Ph}(-5V)$ mit Werten von fast 0,9 deutlich höher, was dafür spricht, dass die Extraktion von Ladungsträgern nun weit weniger vom elektrischen Feld abhängig ist. Zum anderen ist die Photostromdichte bei negativen Spannungen erhöht. Allerdings sind die Photostromdichten der Additiv-freien, BA- und TA-optimierten Solarzellen immerhin bei ca. 70 % dessen, was in den optimierten Solarzellen ($\eta \approx 7\%$) erzielt wurde, weit mehr als das was der Vergleich der jeweiligen J_{sc} -Werte ergeben würde. Mit anderen Worten, die Verluste dieser Solarzellen mit geringer Effizienz können quantitativ nur zu weniger als 30 % darin bestehen, dass Exzitonen innerhalb ihrer Diffusionslänge rekombinieren, ohne eine Grenzschicht zu erreichen. Für Zwischenstufen der Optimierung mit effektiven Additiven, beispielsweise 1 % DIO oder 2 % SA, zeigte sich sowohl eine Erhöhung der Photostromdichte bei negativen Spannungen als auch des Verhältnisses von J_{sc} und $J_{Ph}(-5V)$ auf ca. 0,7 gegenüber Additiv-freien Solarzellen.

Zusammengefasst lässt sich eindeutig aussagen, dass mit den Additiven BA und TA ($\eta < 3\%$) kaum eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften gegenüber Additiv-frei hergestellten PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen erzielen ließ, mit charakteristischer ineffizienter Extraktion von Ladungsträgern, wozu höchstwahrscheinlich in Teilen auch eine feldabhängige Generation weiter beitrug [93, 172]. Demgegenüber konnte mit den Additiven SA und AA, ähnlich oder sogar besser als mit DIO, der Wirkungsgrad der Solarzellen optimiert werden ($\eta \approx 7\%$). Inwiefern sich die Additive in ihrer Wirkungsweise auf die Morphologie auswirken und unterscheiden, soll im nächsten Abschnitt beleuchtet werden.

5.2.2 Morphologie der photoaktiven Schicht

Eine Möglichkeit Rückschlüsse auf die Morphologie zu ziehen ist, die Oberfläche mittels AFM zu analysieren. Abbildung 5.7 zeigt die Topographie sämtlicher PTB7:PC₇₁BM-Schichten der Solarzellen, welche mit den verschiedenen Additiven und Additiv-Anteilen hergestellt wurden. Wie auch die Schicht aus *o*-XY ohne Additiv zeichnen sich vor allem die Schichten bei Verwendung von BA und TA durch runde, tropfenartige Merkmale aus, welche mit Höhen von mehreren 10 nm und Durchmessern von mehreren 100 nm aus der Schicht ragen. Sämtliche Höhen und Durchmesser d_{\circ} sind in Tabelle 5.3 für diejenigen Schichten angegeben, bei denen runde Merkmale erkennbar sind. Neben den quadratischen Rauheiten R_q der Schichten sind für diese auch angegeben, welcher Flächenanteil A_{\circ} des Gesamtbildes den runden Merkmalen zuzuschreiben ist. Wie bereits in Abschnitt 5.1 diskutiert, konnten diese runden Merkmale Fulleren-reichen Bereichen zugeordnet werden, wie in früheren Studien mittels Elektronen-

Tabelle 5.3: Quantitative Analyse derjenigen PTB7:PC₇₁BM-Schichten aus Abbildung 5.7, die sich durch charakteristische runde Merkmale auszeichnen.

Additiv	$x_{\text{Add}}/\%$	R_q/nm	$A_{\bigcirc}/\%^a$	$d_{\varnothing}/\text{nm}^b$	Höhe/ nm^b
ohne	–	17	54	401 ± 86	45 ± 4
BA	1	13	59	333 ± 84	37 ± 5
	2	13	60	332 ± 84	35 ± 4
	3	13	62	337 ± 83	36 ± 5
	5	14	59	364 ± 99	38 ± 6
	7	21	42	487 ± 98	60 ± 9
	10	32	32	549 ± 64	99 ± 11
TA	0,5	15	58	363 ± 74	40 ± 4
	1	16	61	391 ± 86	43 ± 6
	2	21	57	457 ± 64	55 ± 7
	3	26	52	526 ± 67	68 ± 8
	5	38	39	688 ± 74	114 ± 14
	7	48	28	838 ± 69	171 ± 15
SA	10	46	27	953 ± 69	154 ± 11
	0,5	9,1	65	297 ± 63	4 ± 3
	1	5,3	69	247 ± 52	4 ± 2
	2	2,7	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
AA	0,5	7,4	47	290 ± 60	18 ± 3
	1	4,5	56	227 ± 33	10 ± 2
	2	4,5	15	190 ± 53	-15 ± 3
	3	3,0	5	223 ± 81	-9 ± 2
DIO	0,5	5,7	32	206 ± 61	-8 ± 2
	1	8,9	23	207 ± 72	-24 ± 6

^a Flächenanteil A_{\bigcirc} der runden Merkmale (Erhöhungen oder Vertiefungen). ^b Mittelwerte und Standardabweichung der innerhalb eines Bildes ungleich großen runden Merkmale. ^c Nicht bestimmbar.

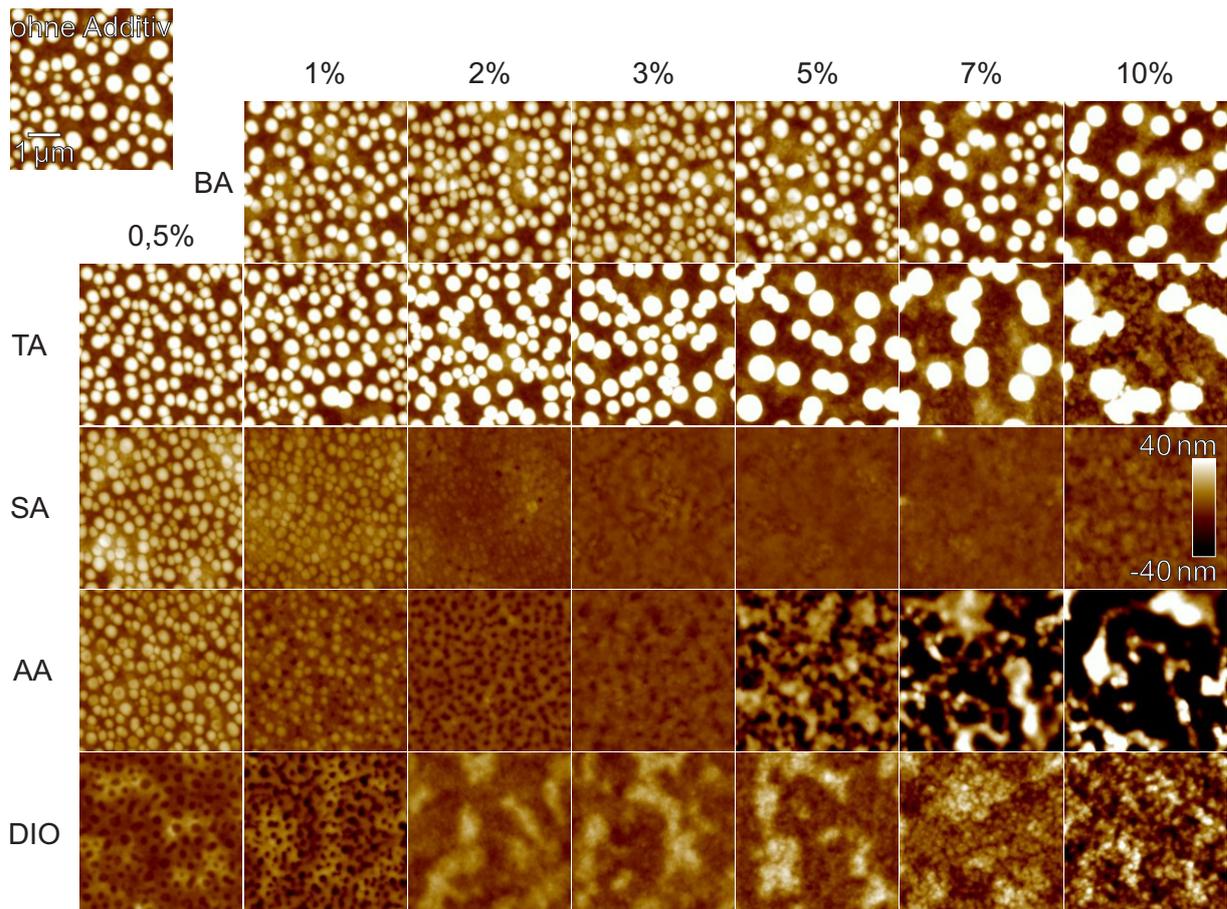


Abbildung 5.7: Mittels AFM bestimmte Topographien der PTB7:PC₇₁BM-Schichten in Solarzellen, abgeschieden aus *o*-XY und diversen Additiven mit verschiedenem Additiv-Anteil.

oder Röntgenmikroskopie zweifelsfrei gezeigt wurde [23, 25, 196].

Für PTB7:PC₇₁BM-Schichten, denen BA als Additiv bei der Herstellung hinzugegeben wurde, lieferten geringe Additiv-Anteile ($x_{\text{Add}} \leq 5\%$) eine leichte Verringerung der Durchmesser und Höhen bei ähnlichem Flächenanteil, wohingegen größere BA-Anteile ($x_{\text{Add}} \geq 7\%$) die runden Bereiche in allen Dimensionen gegenüber Additiv-freien Schichten vergrößern ließen, dagegen jedoch einen geringeren Flächenanteil einnahmen.

Bei der Nutzung von TA als Additiv waren diese Bereiche sogar nur für sehr geringe Anteile ($x_{\text{Add}} \leq 1\%$) kleiner gegenüber dem Additiv-freien Fall, für größere Additiv-Anteile nahmen die Bereiche sowohl im Durchmesser auf bis zu fast 1 μm als auch in der Höhe auf über 150 nm zu. Gänzlich anders verhielt es sich, wenn SA oder AA als Additive verwendet wurden. Nur für geringe Anteile ließen sich die runden Merkmale erkennen, welche dann wiederum deutlich in ihren Dimension gegenüber Additiv-freien Schichten verkleinert waren. Für höhere SA-Anteile als 2% ließen sich keine runden Merkmale mehr an der Oberfläche erkennen, die Topographien erscheinen deutlich homogener und wiesen geringe Rauheiten von ca. 2 nm auf, welche mit weiter erhöhtem Additiv-Anteil auf $R_q \approx 4\text{ nm}$ bei $x_{\text{Add}} = 10\%$ leicht anstiegen (R_q aller Schichten in Tabelle B.1).

Für das Additiv AA ließen sich runde aus der Schicht herausragende Bereiche nur für geringe Anteile ($x_{\text{Add}} \leq 1\%$) erkennen. Die homogenste Schicht mit geringer $R_q = 3\text{ nm}$ war bei $x_{\text{Add}} = 3\%$ vorzufinden. Höhere Anteile ließen die Oberfläche deutlich rauer und inhomogener werden, wobei große Differenzen zwischen Erhöhungen und Vertiefungen unspezifischer Form die mittlere Schichtdicke von ca. 90 nm überschritten. Dies erklärte die Beobachtung von unzureichendem Sperrverhalten durch Shunts der entsprechenden Solarzellen im vorherigen Abschnitt.

Bei Verwendung des Additivs DIO kam es bereits beim kleinsten untersuchten Additiv-Anteil nicht mehr zu erkennbaren aus der Schicht herausragenden runden Bereichen. Stattdessen waren Schichten mit geringem $x_{\text{Add}} \leq 1\%$ von runden Vertiefungen geprägt, ähnlich wie es auch bei Schicht bei Verwendung von 2% AA der Fall war. Höhere DIO-Anteile ließen die Schicht homogen erscheinen, wobei sich, ähnlich zu Kapitel 4.1.2, die Topographie der darunterliegenden ZnO-Schicht aufgrund der sehr langsamen Trocknung der photoaktiven Schicht aus DIO auf diese übertrug. Verglichen mit den photovoltaischen Eigenschaften der entsprechenden Solarzellen war bei SA, AA und DIO der jeweils optimale Wirkungsgrad bei dem Additiv-Anteil erreicht, der zu einer homogenen Schicht mit geringster Rauheit führte. Für BA und TA wird nun klar, warum die Wirkungsgrade durch deren Verwendung im Vergleich zu Additiv-freien Solarzellen nicht gesteigert werden konnte: Nach wie vor war die Schicht von charakteristischen PC₇₁BM-reichen Bereichen dominiert, welche infolge einer Flüssigphasentrennung bei der Filmentstehung resultierten. Obwohl diese Bereich für den höchsten untersuchten BA-Anteil ($x_{\text{Add}} = 10\%$) die größten Dimensionen annahmen, waren für diese Solarzellen der Wirkungsgrad innerhalb der BA-Reihe am besten. Eine Erklärung dafür könnte darin bestehen, dass der Flächenanteil der Fulleren-reichen Bereiche reduziert wurde, dadurch wiederum der homogenere Bereich der Polymer-reichen Mischschicht vergrößert wurde und dieser für das photovoltaische Verhalten hauptverantwortlich ist. Dagegen war für TA das Optimum bei geringsten Additiv-Anteilen erreicht, hier wurden allerdings bereits bei $x_{\text{Add}} = 3\%$ Dimensionen der Fulleren-reichen Bereiche erreicht, welche diejenigen bei 10% BA übertrafen, obwohl noch immer ein hoher Flächenanteil eingenommen wurde. Dies spricht dafür, dass die Polymer-reiche Mischschicht bei Verwendung von TA noch stärker an PC₇₁BM verarmt ist, was deren photovoltaische Effizienz weiter reduzieren würde. Die optischen Eigenschaften (Absorbanz, Absorption) aller mit verschiedenen Additiven und Additiv-Anteilen hergestellten PTB7:PC₇₁BM-Schichten sind von den in diesem Abschnitt identifizierten Inhomogenitäten und Charakteristika mitunter stark beeinflusst und werden in Abbildung B.1 des Anhangs vorgestellt und diskutiert. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass nur mit SA, AA und DIO eine Flüssigphasenseparation verhindert werden konnte, wohingegen bei Verwendung von BA und TA für alle Additiv-Anteile wie auch bei Additiv-freien Schichten diese dafür verantwortlich war, dass sich PC₇₁BM bei der Filmentstehung noch im flüssigen Zustand vom PTB7 entmischte und dabei die beobachtete Morphologie mit ihren charakteristischen Formen und Größenordnungen ent-

stand. Die Flüssigphasentrennung kann jedoch nur dann einsetzen, wenn die Komponenten bei der Filmentstehung auch dann noch mobil genug sind, wenn derjenige Lösungsmittel-Volumenanteil bei der Trocknung erreicht ist, bei dem eine Entmischung einsetzen würde. Wird jedoch durch die Anwesenheit eines Additivs womöglich die Aggregation des Polymers hervorgerufen, so kann die damit verbundene Erhöhung der Viskosität der Entmischung entgegenstehen und diese unterdrücken [192]. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen Additive im Hinblick auf die Löslichkeiten von PC₇₁BM und PTB7 untersucht, was im Folgenden vorgestellt wird.

5.2.3 Löslichkeit der Komponenten in Additiven

Um zu verstehen, inwiefern sich die beiden Additive BA und TA, mit denen keine effektive Wirkungsgradsteigerung der Solarzellen möglich war, gegenüber SA, AA und dem Referenzadditiv DIO unterscheiden, wurde die Löslichkeit der Komponenten der photoaktiven Schicht, PC₇₁BM und PTB7, in den verschiedenen Additiven quantifiziert. Löslichkeitsbestimmungen werden in der Literatur üblicherweise eher für Hauptlösungsmittel durchgeführt, um beispielsweise neue Lösungsmittel zu identifizieren, in denen sich die Halbleiter ausreichend lösen lassen, um damit Schichten herzustellen. Maximale Löslichkeiten wurden dadurch oftmals bei der Bestimmung der HSP ergänzend gemessen [134, 136, 139, 368]. Neben qualitativen Möglichkeiten, beispielsweise dem Vergleich der Farbe verschiedener Lösungen, angesetzt mit gleicher Konzentration [369], lassen sich auch quantitative Löslichkeiten bestimmen, wozu verschiedene Methoden etabliert wurden. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, bei denen sukzessive Feststoff einer Lösung hinzugegeben wird [370], beginnen die meisten mit der Herstellung einer gesättigten Lösung, d.h. mit der Zugabe eines Lösungsmittelvolumens zu einer Menge an Feststoff, sodass sich nicht alles löst. Lösen bei einer gewissen Temperatur überführt dann einen Teil des Feststoffs in Lösung, wohingegen ungelöster Feststoff verbleibt. Zur Trennung des gelösten Anteils vom ungelösten werden Filtration [134, 371], Zentrifugation [139, 206] oder Sedimentation [372–374] genutzt. Um folglich die Menge des gelösten Feststoffs zu bestimmen, kann entweder die Menge des Feststoffs nach Verdunstung des Lösungsmittels gewogen werden [167, 371] oder es wird die Absorbanz der Lösung bestimmt (nach Verdünnung auf messbare optische Dichte) und mit Absorbanz-Konzentrations-Referenzmessungen verglichen [134, 206, 373]. Für einen Vergleich gemessener Löslichkeiten mit Ergebnissen der Literatur sollte somit immer auch die Methode berücksichtigt werden, da bisher nur in Ausnahmen untersucht wurde, ob verschiedene Methoden zu den gleichen Ergebnissen führen [206].

In dieser Arbeit wurden gesättigte Lösungen hergestellt, indem 30 gL⁻¹ des Fullerenes abgewogen und das Lösungsmittel dazu gegeben wurde (für PTB7 meist 10 gL⁻¹), anschließend mindestens über Nacht auf einem Schüttler bei Raumtemperatur gelöst, danach in Kunststoffgefäße umgefüllt und bei 14500 min⁻¹ für 10 min zentrifugiert (Eppendorf MiniSpin Plus) wurden. Ein Teil des gelösten Zentrifugats wurde dann in Quarzküvetten gefüllt und zu ver-

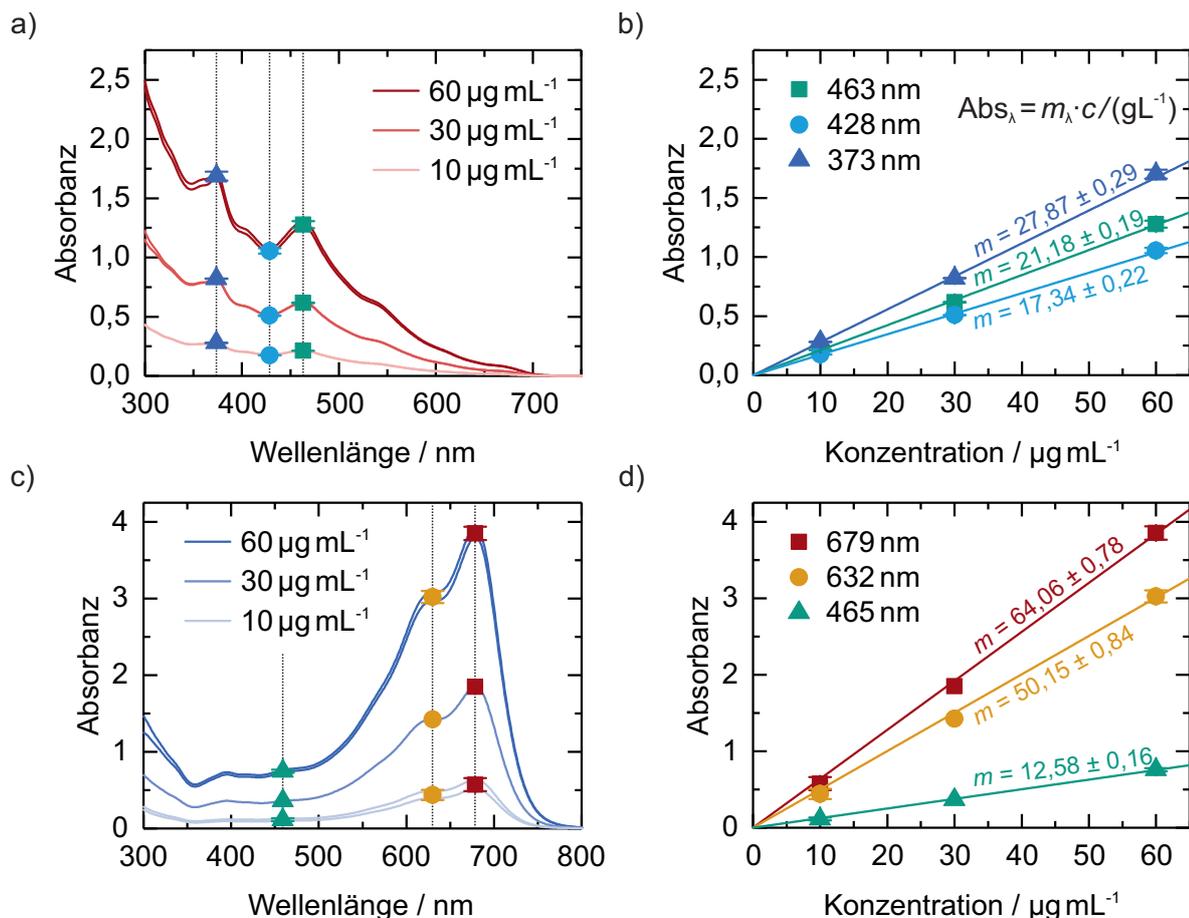


Abbildung 5.8: Absorbanz von Lösungen aus a) PC₇₁BM und c) PTB7 mit verschiedenen Konzentrationen in *o*-XY. Die Absorbanz gewisser Wellenlängen wurde in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt für b) PC₇₁BM und d) PTB7. Für jede Wellenlänge kann somit eine Ursprungsgerade approximiert werden, deren Steigung angegeben ist. Dieses Vorgehen dient der Bestimmung der Konzentration einer (unbekannten) Lösung aus der gemessenen Absorbanz.

schiedenen Verhältnissen verdünnt. Daraufhin wurde die spektrale Absorbanz der Lösungen in den Küvetten (Weglänge 1 cm) mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmt (siehe Kapitel 3.3.1). Um daraus die Konzentration zu bestimmen, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt, für welche Ansätze mit geringer Konzentration (3 gL^{-1}) von PC₇₁BM oder PTB7 in *o*-XY hergestellt wurden. Nach vollständigem Lösen bei Raumtemperatur wurden diese verschieden verdünnt, um die Absorbanz dieser Konzentrationen zu bestimmen (typischerweise $<100 \text{ µg mL}^{-1}$ für eine noch gut messbare Absorbanz <5). Abbildung 5.8a,c zeigt die Spektren der Lösungen von PC₇₁BM und PTB7 in *o*-XY bei verschiedenen Konzentrationen. Bei gewissen Wellenlängen wurde die Absorbanz dann in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen und Ursprungsgeraden approximiert (Abbildung 5.8b,d), deren Steigungen ebenfalls angegeben sind. Somit lässt sich für anschließend gemessene Absorbanzspektren die Konzentration bestimmen und durch Einbeziehung des Verdünnungsfaktors die Konzentration des ursprünglich gelösten Anteils als Löslichkeit angeben. Mit diesem Vorgehen wurden zunächst

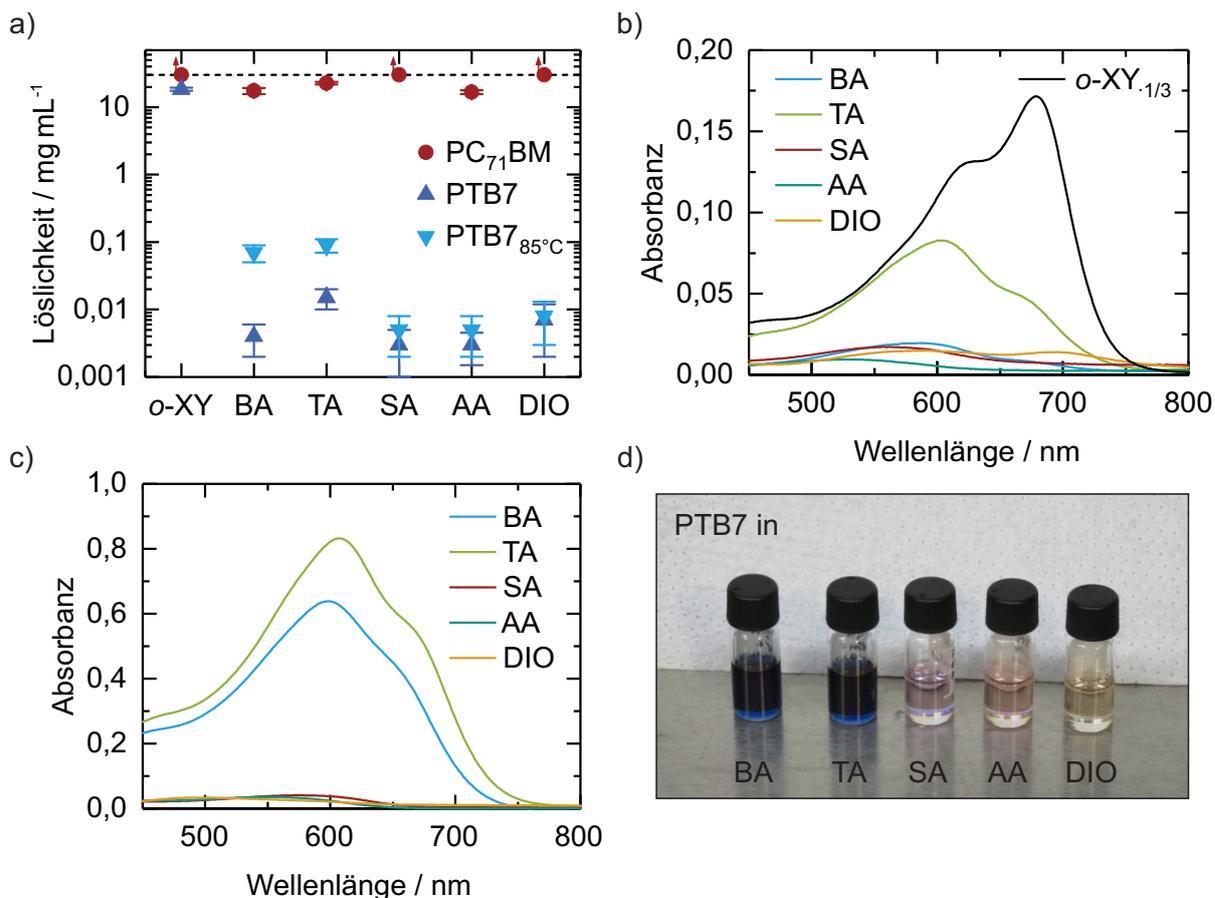


Abbildung 5.9: a) Löslichkeiten von PC_{71}BM und PTB7 bei Raumtemperatur in den verschiedenen Additiven im Vergleich zum Hauptlösungsmittel $o\text{-XY}$, für PTB7 zusätzlich bestimmt für Lösen bei 85°C . Für letzteres wird deutlich, dass sich die Löslichkeit des PTB7 in den Additiven BA und TA um mehr als eine Größenordnung von der in SA, AA und DIO unterscheidet. b) Absorbanz von PTB7 in den Additiven bei gleicher Vorgehensweise (Ansatz $>10 \text{ g L}^{-1}$ lösen bei Raumtemperatur, Zentrifugieren, Verdünnen 1:9) im Vergleich zur Absorbanz in $o\text{-XY}$ ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$, Absorbanz zur Vergleichbarkeit um den Faktor $1/3$ angepasst). Die Absorbanz von PTB7 in den Additiven ist nur für $\lambda > 450 \text{ nm}$ auswertbar, da bei geringeren Wellenlängen einige Additive selbst bereits absorbieren. c) Absorbanz von PTB7 in den Additiven nach vorherigem Lösen bei 85°C und bei gleicher Vorgehensweise (Ansatz $>10 \text{ g L}^{-1}$ lösen bei 85°C , Filtern, Verdünnen 1:4). d) Photo der Lösungen von PTB7 in den verschiedenen Additiven nach Lösen bei 85°C und Filtration.

die Löslichkeiten von PC_{71}BM in den verschiedenen Additiven bestimmt, welche in Abbildung 5.9a dargestellt und in Tabelle 5.4 angegeben sind. In $o\text{-XY}$ sowie den Additiven SA und DIO ergaben sich Löslichkeiten um 30 g L^{-1} , was einem vollständigen Lösen der ursprünglich angesetzten 30 g L^{-1} entspricht. Daher können die Löslichkeiten ohne weitere (materialintensive) Experimente nur mit größer $>30 \text{ g L}^{-1}$ angegeben werden. Für BA, TA und AA ergaben sich Löslichkeiten im Bereich $15\text{--}25 \text{ g L}^{-1}$. Die angegebenen Unsicherheiten beziehen sich dabei auf Messungen mehrerer Proben und durch Einbeziehung der Auswertung der Absorbanz bei verschiedenen Wellenlängen. Relative Fehler von $5\text{--}10\%$ können beispielsweise durch ungenaues Pipettieren kleiner Volumina entstehen. Für PTB7 wurde eine Löslichkeit in ähnlicher Größenordnung wie von PC_{71}BM nur im Hauptlösungsmittel $o\text{-XY}$ festgestellt, in allen Addi-

Tabelle 5.4: Löslichkeiten von PC₇₁BM und PTB7 bei Raumtemperatur in den verschiedenen Additiven im Vergleich zum Hauptlösungsmittel *o*-XY, für PTB7 zusätzlich bestimmt für das Lösen bei 85 °C. Des Weiteren sind einige physikalische Eigenschaften der Lösungsmittel/Additive aufgeführt.

Lösungsmittel / Additiv	Sdp. / °C ^a	<i>p</i> / mbar ^b	Löslichkeit / gL ⁻¹		
			PC ₇₁ BM	PTB7	PTB7 _{85 °C}
<i>o</i> -XY	144	8,82	>30	18,5 ± 1,0	– ^d
BA	179	1,69	17,5 ± 1,8	0,004 ± 0,002	0,07 ± 0,02
TA	204	0,33	22,8 ± 1,0	0,015 ± 0,005	0,09 ± 0,02
SA	197	0,79	>30	0,003 ± 0,002	0,005 ± 0,003
AA	250	2,85 · 10 ⁻²	16,7 ± 1,1	0,003 ± 0,002	0,005 ± 0,003
DIO	332,5 ^c	3,75 · 10 ^{-4c}	>30	0,007 ± 0,005	0,008 ± 0,005

^a Siedepunkt bei 1013,25 mbar und ^b Dampfdruck bei 25 °C aus ECHA-Datenbank [375].

^c aus MOLBASE-Datenbank. ^d nicht bestimmt.

ven ist die PTB7-Löslichkeit um mehrere Größenordnungen geringer. Eine recht große relative Unsicherheit ist auch der Tatsache geschuldet, dass sich die Absorbanz des PTB7 in Additiven von der im guten Lösungsmittel *o*-XY spektral unterscheidet (siehe Abbildung 5.9b), was andeutet, dass entweder nur ein Teil des Polymers (beispielsweise von geringerer Kettenlänge) gelöst wurde oder sich die Konformation und damit die optischen Eigenschaften von PTB7 in den Additiven ändern. Dies erschwerte eine eindeutige Anordnung der Additive anhand ihrer Löslichkeit bei Raumtemperatur. Lediglich die Löslichkeit von PTB7 in TA war eindeutig am höchsten. Aus diesem Grund wurden weitere Ansätze von PTB7 in den verschiedenen Additiven bei 85 °C für zwei Tage gelöst. Eine erhöhte Temperatur war insofern sinnvoll, als dass die Lösung von PTB7:PC₇₁BM zur Herstellung von Solarzellen ohnehin bei 85 °C gelöst und bei der Rotationsbeschichtung mit dieser Temperatur aufgebracht wurden. Um zur Bestimmung der Löslichkeit ein Abkühlen der Lösungen während der Zentrifugation zu vermeiden, wurden diese mittels PTFE 0,2 µm gefiltert, um dadurch eine Trennung des ungelösten, teilweise als feine Partikel in der Lösung schwimmenden Feststoffs, sicherzustellen. Ein Photo dieser Lösungen ist in Abbildung 5.9d dargestellt. Durch das Überführen und Verdünnen in Küvetten wurde deren Absorbanz und daraus die Löslichkeiten bestimmt (Abbildung 5.9c). Es zeigte sich, dass die Löslichkeit von PTB7 in BA und in TA ($\approx 0,1 \text{ gL}^{-1}$) um mehr als eine Größenordnung über der in den übrigen Additiven liegt ($< 0,01 \text{ gL}^{-1}$). Zwischen SA, AA und DIO waren, wie auch bei Raumtemperatur-Löslichkeiten, keine klaren Unterschiede zu erkennen sind. Dies ist insofern interessant, als dass sich BA und TA von den übrigen Additiven bereits in den vorherigen Abschnitten im Bezug auf die Morphologieveränderung und den Einfluss auf die photovoltaische Eigenschaften eindeutig unterschieden.

Als Fazit kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass sich unter den untersuchten substituierten Benzaldehyden ein Additiv durch eine besonders niedrige Löslichkeit des Polymers PTB7 als effektiv auszeichnete, ähnlich wie es auch für DIO beobachtet wurde. Eine Betrachtung der PC₇₁BM-Löslichkeit in den verschiedenen Additiven führt zu keinem klaren Trend: Manche der Solarzellen verbessernden Additive zeichnen sich durch hohe Löslichkeit über 30 g L⁻¹ aus (SA, DIO), dagegen ist die Löslichkeit von PC₇₁BM in AA gleichauf mit derjenigen in BA und sogar geringer als in TA, obwohl AA mit zu den besten Solarzellen-Wirkungsgraden führte. In allen Additiven ist die Löslichkeit des PC₇₁BM um mehrere Größenordnungen höher als die des Polymers PTB7, weshalb für alle das Kriterium der selektiven Löslichkeit erfüllt ist. Dieses Kriterium scheint noch nicht ausreichend, um in der hier untersuchten Serie effektive Additive von denen zu unterscheiden, mit denen es nicht möglich war die Phasenseparation der Komponenten zu unterdrücken und zu hohen Wirkungsgraden zu verhelfen. Die Löslichkeit des Polymers ist somit weiterhin entscheidend, wobei eine besonders niedrige notwendig zu sein scheint. Dies wäre insofern nachvollziehbar, als dass die Anwesenheit eines Additivs, in dem das Polymer eine äußerst geringe Löslichkeit besitzt, im Moment der Unterschreitung des kritischen Hauptlösungsmittelvolumenanteils bei der Trocknung der Polymer:Fulleren-Schicht bereits für eine gewisse Aggregation des Polymers gesorgt hat, sodass die makroskopische Flüssigphasenseparation nicht möglich ist.

Der Flüchtigkeit des Additivs konnte in dieser Studie keine Hauptrelevanz zugesprochen werden. Mit nahezu gleichen Siedepunkten von TA und SA ($\approx 200^\circ\text{C}$) lieferten diese völlig verschiedene Auswirkungen auf die Morphologie der Mischschicht, wobei nur SA zu hohen Wirkungsgraden führte. Auch war kein entscheidender Vorteil daraus zu erkennen, wenn das Additiv eine noch geringere Flüchtigkeit (langsamerer Trocknung) aufweist. Optimierte Solarzellen mit SA, AA (Sdp. = 250°C) oder DIO (Sdp. = 333°C) verfügten über nahezu identische photovoltaische Eigenschaften und Wirkungsgrade. Eine verkürzte Trocknung, welche bereits der niedrigere Siedepunkt andeutet, ist jedoch ein weiterer Vorteil der hier identifizierten Additive gegenüber DIO, was gesondert in Kapitel 7.1 vorgestellt wird.

5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Lösungsmittel und Additiven auf die photovoltaischen Eigenschaften eines repräsentativen, häufig eingesetzten Polymer:Fulleren-Gemischs (PTB7:PC₇₁BM) untersucht. Ziel war es, die typischerweise im Labor eingesetzten halogenhaltigen, gefährlichen Lösungsmittel zu ersetzen. Die Untersuchung einiger halogenfreier Hauptlösungsmittel, die CB (*o*-DCB) in ihrer Struktur ähneln, ergab, dass dies ohne Einbuße der Wirkungsgrade nur möglich ist, wenn weiterhin das Additiv DIO eingesetzt wurde. Dies verlagerte den Schwerpunkt dieses Kapitels auf die Suche nach alternativen, halogenfreien und ungefährlichen Additiven. Basierend auf in der Literatur formulierte Kriterien für ein Additiv,

selektive Löslichkeit und geringe Flüchtigkeit [178], erschien BA als eine vielversprechende Wahl, führte jedoch nicht zu erhofftem Erfolg. Aus diesem Grund wurde eine Serie substituierter Benzaldehyde untersucht, von denen sich zwei als effektive Additive mit der Erzielung hoher Wirkungsgrade auszeichneten (SA, AA). Neben BA führte auch TA kaum zu verbesserten photovoltaischen Eigenschaften gegenüber Additiv-frei hergestellten Solarzellen. Eine Entmischung von Polymer und Fulleren während der Schichtenstehung resultierte in einer Morphologie, die die Rekombination erhöht und die Solarzellen durch geringe FF und ineffiziente Extraktion von freien Ladungsträgern in ihrem Wirkungsgrad limitiert. Diese Phasenseparation trat bei Herstellung der PTB7:PC₇₁BM-Schicht ohne Additiv sowie bei Verwendung von BA und TA ein, unabhängig von der den Lösungen hinzugegebenen Additiv-Menge. Dagegen führten bereits geringe Volumenanteile von SA und AA zu einer Verkleinerung der PC₇₁BM-reichen Bereiche, welche als runde Erhebungen in der Oberfläche der entsprechenden Schichten mittels AFM identifiziert wurden. Optimieren des Additiv-Anteils führte zu einer vollständigen Unterdrückung dieser makroskopischen Phasenseparation, wodurch die entsprechenden Solarzellen ähnliche, sogar bessere, Wirkungsgrade aufwiesen, als mit DIO erzielt wurden. Erst die Quantifikation der Löslichkeit der Komponenten PC₇₁BM und PTB7 verhalf dazu, die Anforderungen an ein effektives Additiv zu verstehen und die Kriterien der Selektivität und Flüchtigkeit zu erweitern: Die Löslichkeit des Polymers im Additiv ist entscheidend. Alle untersuchten Additive waren im Hinblick auf die um mehrere Größenordnungen höhere Löslichkeit des PC₇₁BM gegenüber PTB7 als selektiv anzusehen. Die Löslichkeit von PTB7 in SA, AA und DIO war dagegen um eine weitere Größenordnung geringerer als in BA und TA. Während BA und TA nicht dazu in der Lage waren, die Flüssigphasenentmischung zu unterdrücken, im Gegenteil sogar zu einer Vergrößerung der Dimensionen von separierten PC₇₁BM-Aggregaten beitrugen, so war die besonders geringe Löslichkeit von PTB7 in den effektiven Additiven entscheidend dafür, dass Polymeraggregation stattfindet, welches die Phasenseparation unterdrückt.

Diese Erkenntnisse tragen maßgeblich zum Verständnis der Eigenschaften und der Funktion effektiver Additive für Polymer:Fulleren-Gemische mit PTB7 oder ähnlichen Polymeren bei. Nicht nur die Selektivität, sondern auch eine besonders geringe Löslichkeit des PTB7, ist eine Anforderung an ein potentiell effektives Additiv. Verschiedene Wirkungsmechanismen von Additiven wurden in der Literatur bestätigt, wozu typische Vertreter wie ODT im Vergleich zu CN verglichen wurden [182, 183]. Dabei beruht die Wirkung von CN auf einer eher hohen Löslichkeit des Polymers, wodurch sich die Trocknung verlängert und Aggregation (Kristallisation) des Polymers durch dessen intrinsische Tendenz eines solchen Verhaltens in Lösung möglich wird. Dies kann beispielsweise für P3HT:Fulleren genutzt werden, um effiziente Morphologien zu erzielen. Hingegen wirkt ODT durch eine hervorgerufene Aggregation infolge der Herabsetzung der Lösungsmittelqualität, einhergehend mit der Beobachtung, dass es sich um ein Nicht-Lösungsmittel für das Polymer handelt [182, 183]. Ähnlich letzterem scheint es sich auch hier für diejenigen substituierten Benzaldehyde dieser Arbeit zu verhalten, wel-

che die Morphologie optimieren und welche sich durch eine besonders niedrige Löslichkeit des Polymers auszeichneten. Eine Einordnung des Wirkungsmechanismus aufgrund der Struktur des Additivs in aromatisch gegenüber nicht-aromatisch [348, 376], angelehnt an die bisher typischsten Vertreter, scheint zu einfach gedacht. Interessant ist im Übrigen auch, dass CN als Additiv zu PTB7:PC₇₁BM hinzugegeben nur unzureichend zur Erhöhung des Wirkungsgrades führte [377].

Anhand der Resultate dieses Kapitels kann im Hinblick auf eine zukünftige Suche nach effektiven Additiven noch eine weitere wichtige Aussage getroffen werden: Weder ist eine enorm geringe Flüchtigkeit (Sdp. $\approx 200^\circ\text{C}$ von SA ausreichend) noch eine sehr hohe Löslichkeit des PC₇₁BM ($<20\text{ gL}^{-1}$ von AA ausreichend) nötig, damit ein Additiv geeignet sein kann. Bezüglich ersterem wurde beispielsweise zur Identifikation möglicher Additive mittels HSP-Bestimmung als Auswahlkriterium ein um 100°C höherer Siedepunkt gegenüber *o*-DCB (Sdp. $\approx 180^\circ\text{C}$) gewählt [378], was nicht notwendig zu sein scheint und als generelle Richtlinie nur solche Additive hervorbringen würde, die sich anschließend nur schwer wieder aus der Schicht entfernen ließen. Die vermutete Anforderung der besonders hohen Fulleren-Löslichkeit ist im Kontext von für PC₇₁BM bestimmten Löslichkeiten in den gängigsten Additiven wie CN, Diphenylether (DPE) oder DIO zu betrachten, für welche Werte von teilweise weit größer als 100 gL^{-1} berichtet wurden [186, 351, 365, 379]. Wie das Additiv AA beweist, sind solch hohe Löslichkeiten nicht zwingend notwendig.

Von den beiden neuen Additiven, SA und AA, die beide zu annähernd gleichen Wirkungsgraden der optimierten PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen führten, ist für eine weitere Verwendung AA vorzuziehen, auch wenn es einen höheren Siedepunkt besitzt und eine geringere Spanne des optimalen Additiv-Anteils beobachtet wurde, als im direkten Vergleich zu SA. AA ist deshalb zu bevorzugen, da SA mit diversen Gefahrstoffhinweisen ausgewiesen ist, von manchen Herstellern mitunter als giftig bei Hautkontakt (H311). Dagegen bestehen für AA lediglich Hinweise auf eine mögliche Schädlichkeit für Wasserorganismen (H411) und Gesundheitsschädlichkeit bei Verschlucken (H302). Von den meisten Herstellern wird AA jedoch ohne Gefahrenhinweise ausgewiesen, auch kommt es in Konsumgütern, wie beispielsweise Kosmetik- und Parfumprodukten, zum Einsatz [375].

Aus diesem Grund kommt AA als Ersatz für typische halogenhaltige Additive (DIO, CN) auch in weiteren Kapiteln dieser Arbeit eine wichtige Rolle zu.

6 Identifikation halogenfreier Lösungsmittel und deren Einfluss auf die photovoltaischen Eigenschaften

In diesem Kapitel werden diverse halogenfreie Lösungsmittel verwendet, um effiziente organische Solarzellen herzustellen. Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel wurden diese mit Hilfe eines kriterienbasierten Verfahrens durch Hansen-Löslichkeitsparameter ausgewählt, was vom MatHero-Projektpartner LEITAT Technological Center (LEITAT) durchgeführt wurde. Für zwei Polymere, Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-alt-thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (PBDT-TPD) oder PBDTT-QFF, kombiniert mit PC₆₁BM, wurden in ersten Tests im Bezug auf Löslichkeit und Filmqualität Lösungsmittel identifiziert, welche zur Herstellung von Solarzellen in diesem Kapitel dienen und deren photovoltaische Eigenschaften diskutiert werden. Während manche vielversprechende Lösungsmittel aufgrund einer chemischen Reaktion mit PC₆₁BM ausscheiden, führen einige Lösungsmittel zu Solarzellen, deren Wirkungsgrade jenen aus halogenhaltigen Lösungsmitteln in nichts nachstehen ($\eta \approx 5\%$ mit PBDT-TPD, $\eta \approx 7\%$ mit PBDTT-QFF). Dazu trägt auch die Verwendung von Lösungsmittel-Additiven und die Untersuchung von Lösungsmittelgemischen wesentlich bei, woraus abgeleitet wird, dass die Identifikation von geeigneten guten Lösungsmitteln und Realisierung von hohen Wirkungsgraden entkoppelt betrachtet werden können.

Teile des Kapitels wurden durch Versuche von Michael Wagner im Rahmen seiner Anstellung als Hilfswissenschaftler unterstützt. Der erste Teil des Kapitels, die Analyse von Lösungsmittel/Additiv-Einflüssen auf PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen, befindet sich in Vorbereitung zur gemeinsamen Publikation mit den Partnern von LEITAT.

6.1 Lösungsmittel-Identifikation durch Hansen-Löslichkeitsparameter

In Kapitel 5 wurden halogenfreie Hauptlösungsmittel aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu typischen halogenhaltigen Hauptlösungsmitteln (CB, *o*-DCB) ausgewählt, mit der Idee, dass diese ähnliche Löslichkeitseigenschaften besitzen und sich somit eignen, die organischen Halbleiter der photoaktiven Schicht zu lösen. Die Suche nach alternativen Lösungsmitteln anhand einer Trial-and-Error-Methode stößt jedoch schnell an seine Grenzen, wenn man die Vielzahl von mehreren tausend organischen Lösungsmitteln betrachtet. Eine Möglichkeit, geeignete Lösungsmittel für die ausgewählten Materialien zu identifizieren, besteht in der experimentellen Bestimmung ihrer HSP (siehe auch Kapitel 2.3.1). Sind diese bekannt, lassen sich Lösungsmittel mit ähnlichen HSP auswählen, ganz im Sinne von Gleiches löst Gleiches. Darüber hinaus

kann diese Auswahl aus der Vielzahl womöglich in Frage kommender Lösungsmittel kriterienbasiert getroffen werden. Dadurch kann eine Vorauswahl im Hinblick auf physikalische Lösungsmitelegenschaften wie beispielsweise Siedepunkt, Schmelzpunkt (Smp.) oder Viskosität, aber auch im Hinblick auf mögliche Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt getroffen werden. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden dazu vom MatHero-Projektpartner LEITAT in Terrassa, Spanien, die HSP der organischen Halbleiter bestimmt und eine Vorauswahl an Lösungsmitteln identifiziert, welche sich potentiell zur Herstellung effizienter organischer Solarzellen eignen sollten. In einem ersten Schritt wurden dabei die HSP, bestehend aus atomar dispersivem Anteil δ_D , polarem Anteil δ_P sowie Wasserstoffbrückenbindungen δ_H , für die unbekanntenen neuen Polymere und Fullerene experimentell bestimmt, was anhand der binären Gradientenmethode geschah [139, 380]. Anstatt die Löslichkeit des zu untersuchenden Stoffs in einer Vielzahl verschiedener Lösungsmittel mit unterschiedlichen HSP zu bestimmen, um den Ort des Stoff im Hansen-Raum einzugrenzen, wurden dabei Lösungsmittelgemische hergestellt und die Löslichkeit in diesen Lösungsmittelgemischen untersucht (Volumenverhältnisse 100 % : 0 % bis 0 % : 100 % in Schritten von 5 %). Als Polymer stand dabei PBDT-TPD, synthetisiert vom Projektpartner ADVENT und in Abbildung 6.1a dargestellt, sowohl bei LEITAT als in dieser Arbeit zur Verfügung. Die HSP des Polymers wurden anhand von Lösungsmittelgemischen von CB (hohe Löslichkeit) und jeweils einem der drei verschiedenen Lösungsmittel Aceton, Ölsäure oder Cyclohexan bestimmt, in welchen das Polymer nicht löslich ist und welche sich deutlich in einem der HSP (δ_H , δ_P , δ_D) unterscheiden. Zur Kombination in Solarzellen wurden weiterhin die HSP des Akzeptors PC₆₁BM (alternativ auch PC₇₁BM, siehe Tabelle A.2 des Anhang) bestimmt, wozu CB mit einem der drei Lösungsmittel Aceton, 2-PA oder Dimethylsulfoxid (DMSO) gemischt wurde. Die Auswahl dieser Zweitlösungsmittel (engl. *co-solvents*) orientierte sich dabei an Arbeiten von Machui et al. [139]. Durch das Herstellen von Lösungsmittelgemischen ergeben sich deren HSP aus der volumenanteilgewichteten Summe, diese können somit auf einer Geraden im Hansen-Raum dargestellt werden, wie in Abbildung 6.1b für die Bestimmung der HSP von PC₆₁BM gezeigt ist. Durch Ansetzen von Lösungen mit 6 g L⁻¹ des Fullerenes in allen Lösungsmittelgemischen und nach Lösen bei Raumtemperatur über Nacht konnten die Löslichkeiten bestimmt werden (Vorgehen mittels Zentrifugieren und Absorbanzmessung, wie auch in dieser Arbeit durchgeführt und in Abschnitt 5.2.3 beschrieben). Anhand eines Schwellwerts der Löslichkeit, hier 4 g L⁻¹ für Fullerene, wurde das Lösungsmittelgemisch als gut oder schlecht klassifiziert, in Abbildung 6.1b ist dies anhand roter Punkte (schlecht) oder grüner (gut) angedeutet. Der Fit eines Rotationsellipsoids (bei angepasster Skala von δ_D eine Kugel) mit Hilfe der Software HSPiP 4.1.04, sodass diejenigen guten Lösungsmittelgemische innerhalb dieses liegen, schlechte außerhalb, liefert die HSP von PC₆₁BM als das Zentrum des Rotationsellipsoids, sowie dessen Radius R . Mit dem gleichen Vorgehen wurden die HSP des Polymers PBDT-TPD bestimmt, wozu Lösungsansätze mit 1 g L⁻¹ in den Lösungsmittelgemischen hergestellt und ein Löslichkeitsschwellwert von 0,5 g L⁻¹ gewählt wurde. Die

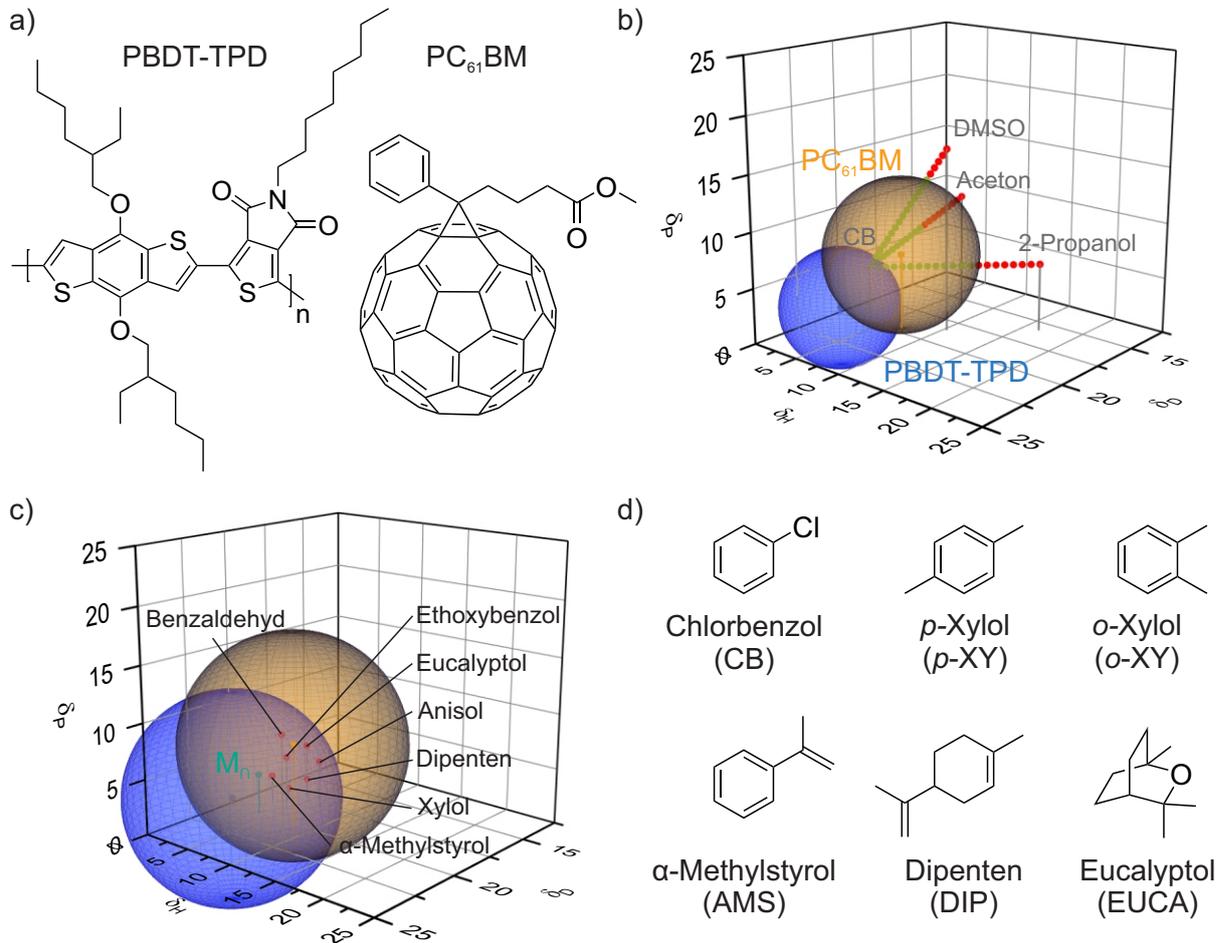


Abbildung 6.1: a) Strukturformeln des Polymers PBDT-TPD und des Fullerenes PC₆₁BM, welche in diesem Kapitel als photoaktive Materialien dienen. b) Hansen-Raum mit exemplarischer Darstellung der binären Gradientenmethode, mit welcher die HSP von PBDT-TPD und Fulleren bestimmt wurden. Für PC₆₁BM wurde CB mit den Lösungsmitteln DMSO, Aceton oder 2-PA gemischt, wodurch die Lösungsmittelgemische Linien im Hansen-Raum aufspannen. Durch Untersuchung der Löslichkeit und Klassifizierung der Lösungsmittelgemische in gut (grün) oder schlecht (rot) kann das Rotationsellipsoid bestimmt werden, dessen Zentrum δ_H , δ_P , δ_D und Radius R die HSP darstellen. c) Innerhalb der Schnittmenge von auf $R = 10 \text{ MPa}^{0,5}$ erweiterten Rotationsellipsoiden von PBDT-TPD und PC₆₁BM wurden Lösungsmittel ausgewählt, die einer Liste an Kriterien genügten. d) Lösungsmittel, welche erste Filmqualitätstest bei LEITAT bestanden und für die Herstellung von Solarzellen empfohlen wurden.

Tabelle 6.1: Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P , δ_H und Radius R bestimmt vom Projektpartner LEITAT mittels binärer Gradientenmethode für PBDT-TPD und PC₆₁BM, sowie die HSP des Schnittpunkts M_{\cap} der HSP-Kugeln von PBDT-TPD und PC₆₁BM.

Material	δ_D /MPa ^{0,5}	δ_P /MPa ^{0,5}	δ_H /MPa ^{0,5}	R /MPa ^{0,5}
PBDT-TPD	20,00	0,57	0,24	5,6
PC ₆₁ BM	20,00	7,24	7,78	6,8
M_{\cap} (PBDT-TPD \cap PC ₆₁ BM)	20,0	3,6	3,6	–

so bestimmten HSP von PBDT-TPD und PC₆₁BM sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Idee des HSP-Vorgehens ist nun, dass potentielle Lösungsmittel ausgewählt werden können, welche sich aufgrund ihrer HSP innerhalb des Rotationsellipsoids befinden. Diese sollten geeignete Lösungsmittel darstellen. Da in Solarzellen die photoaktive Schicht beide Komponenten, Polymer und Fulleren, enthält, wurden potentielle Lösungsmittel aus der Schnittmenge der beiden Rotationsellipsoide gesucht. An dieser Stelle wurde anhand von Kriterien gefiltert, um lediglich Lösungsmittel zu erhalten, welche den Anforderungen einer späteren industriellen Solarzellenherstellung entsprechen. Dazu zählte die Beschränkung auf halogenfreie Lösungsmittel, die bei Raumtemperatur flüssig sind sowie eine geeigneter Flüchtigkeit ($20^{\circ}\text{C} < \text{Sdp.} < 180^{\circ}\text{C}$, $\text{Smp.} > 20^{\circ}\text{C}$) aufweisen. Ausgeschlossen wurden diejenigen Lösungsmittel, welche nach dem global harmonisierten System (GHS) mit den Gefahrensymbolen GHS06 (Totenkopf mit gekreuzten Knochen) oder GHS08 (Gesundheitsgefahr) ausgewiesen sind [375]. Durch diese Einschränkung ergaben sich keine potentiellen Lösungsmittel in der Schnittmenge der Rotationsellipsoide von Polymer und Fulleren. Um dennoch HSP-gestützt Lösungsmittel zu identifizieren, die den Kriterien entsprechen, wurde der Radius R der Rotationsellipsoide von PBDT-TPD und PC₆₁BM zu jeweils $10 \text{ MPa}^{0,5}$ gesetzt und die resultierende Schnittmenge analysiert. Dies ist in gewisser Weise dadurch gerechtfertigt, dass ein späteres Lösen der Materialien und Auftragen der Schicht bei erhöhter Temperatur (85°C) erfolgt und höhere Temperatur generell zu erhöhter Löslichkeit führt, die experimentelle Bestimmung der HSP jedoch bei Raumtemperatur stattfand. Für P3HT wurde beispielsweise eine Zunahme des Radius R mit höherer Temperatur bei der HSP-Bestimmung beobachtet [135, 381], für andere Polymere, wie auch für PC₆₁BM, hingegen interessanterweise nicht [135]. Mit diesem Vorgehen, veranschaulicht in Abbildung 6.1c, konnten 134 halogenfreie Lösungsmittel gefunden werden, von denen 15 alle Kriterien erfüllten. Aufgrund der beobachteten geringeren Löslichkeit von PBDT-TPD im Vergleich zu PC₆₁BM wurden diese 15 Lösungsmittel weiterhin nach ihrem Abstand R_a im Hansen-Raum zu PBDT-TPD priorisiert und sieben Lösungsmittel ausgewählt, mit welchen eine testweise Filmherstellung bei LEITAT stattfand: α -Methylstyrol (AMS), p -Xylol (p -XY),

Tabelle 6.2: Durchschnittliche Kenngrößen der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen aus Abbildung 6.2, abgelesen aus verschiedenen Hauptlösungsmitteln. Weiterhin ist die Rauheit der Oberfläche R_q angegeben.

Lösungsmittel	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	U_{oc} / V	FF /%	η /%	η_{max} /%	R_q / nm
CB	7,6	0,89	61	4,2	4,4	3,5
<i>p</i> -XY	1,5	0,84	31	0,4	0,4	21,4
<i>o</i> -XY	7,4	0,89	63	4,2	4,4	3,6
DIP	0,0	–	–	0	0	1,8
AMS	3,9	0,94	37	1,4	1,4	2,4
EUCA	0,6	0,96	38	0,2	0,2	66,7

Ethoxybenzol (EB), Dipenten (DIP) (Racemat von Limonen), Eucalyptol (EUCA), Benzaldehyd (BA) und ANI. Lösungen mit PBDT-TPD, PC₆₁BM und der Mischung bei verschiedenen Konzentration ($>8 \text{ g L}^{-1}$) und Temperaturen (60–110 °C) wurden hergestellt und dünne Filme mittels Rotationsbeschichtung auf Glassubstrate aufgetragen. Anhand der Filmqualität, im Wesentlichen bestimmt durch Homogenität, Farbe, Partikelfreiheit und somit Vergleichbarkeit zu aus CB hergestellten Schichten, wurden die ausgewählten Lösungsmittel auf ihre weitere Eignung für die Herstellung von Solarzellen begutachtet. ANI, EB und BA bestanden diesen Test nicht. Die übrigen Lösungsmittel, deren Strukturformeln in Abbildung 6.1d dargestellt sind, wurden in dieser Arbeit zur Herstellung von PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen und der Untersuchung des Hauptlösungsmiteleinflusses auf die photovoltaischen Eigenschaften herangezogen. Aufgrund der Erfahrung aus Kapitel 5 wurde die Liste an Lösungsmitteln um *o*-XY erweitert.

6.2 Einfluss der Hauptlösungsmittelwahl auf PBDT-TPD:PC₆₁BM Solarzellen

In dieser Arbeit wurden folglich Solarzellen hergestellt, bei denen die photoaktiven Schichten aus PBDT-TPD:PC₆₁BM (1:1,5; $c_D = 8 \text{ g L}^{-1}$) gelöst und mittels Rotationsbeschichtung (1000 min^{-1}) bei 85 °C aufgetragen wurden. Diese Temperatur belief sich unterhalb dessen, was in der Literatur zur Herstellung von Solarzellen mit PBDT-TPD eingesetzt wurde [189, 382, 383]. Temperaturen von über 115 °C (CB-Lösung, aus *o*-DCB sogar >170 °C) wurden häufig zum Lösen und Auftragen der heißen Lösungen genutzt, was die generell geringe Löslichkeit dieser Polymers aufzeigt und die große Schwierigkeit der Lösungsmittelidentifikation und Filmherstellung unterstreicht. Abbildung 6.2a zeigt die $J-U$ Kennlinien der Solarzellen mit den photoaktiven Schichten aus den verschiedenen halogenfreien Lösungsmitteln im Vergleich zur Referenz, die aus CB aufgetragen wurde. Sämtliche Kenngrößen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die PBDT-TPD:PC₆₁BM-Schichten aus CB zeichneten sich durch

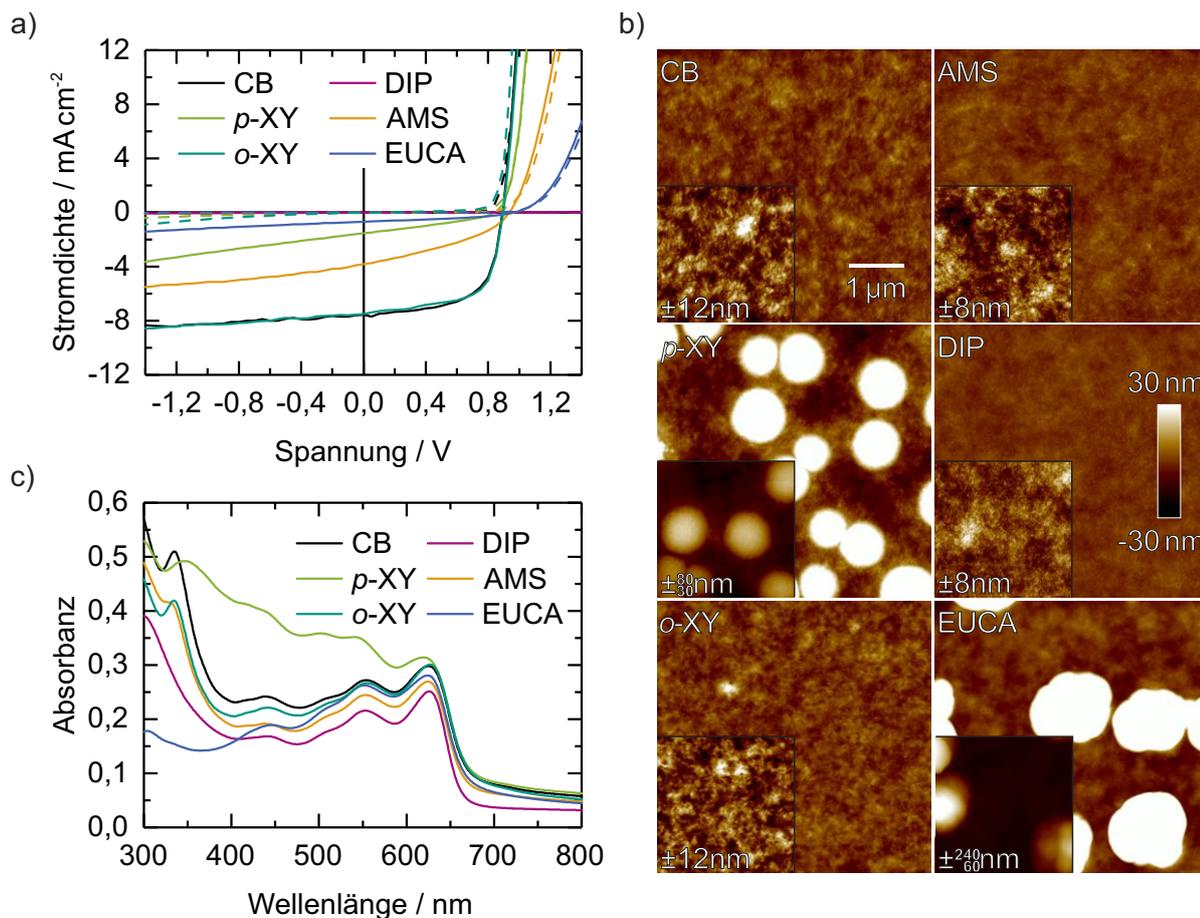


Abbildung 6.2: a) Repräsentative $J-U$ Kennlinien der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen hergestellt mit verschiedenen HSP-identifizierten Lösungsmitteln im Vergleich zur Referenz CB. b) Topographien der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Schichten der Solarzellen mit gleicher Farbkodierung, welche Höhen von ± 30 nm abdeckt. Der jeweilige Bildausschnitt links unten zeigt diesen Teil auf einer Farbskala, welche die wesentlichen Merkmale besser erkennen lässt, die Farbskala deckt dabei den jeweils dort angegebenen Bereich ab. c) Absorbanz der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Schichten auf Glassubstraten.

eine homogene Oberfläche mit geringer R_q aus (Abbildung 6.2b) und eine Absorbanz ähnlich zur Literatur, bei der die Absorption von PBDT-TPD hauptsächlich im Spektralbereich oberhalb 450 nm zu finden ist, die Absorption des PC₆₁BM dominiert die Absorbanz im Bereich unterhalb 450 nm, mit charakteristischem lokalem Maximum bei 330 nm. Die auf diesen Schichten basierenden Referenzsolarzellen besaßen einen Wirkungsgrad von bis zu 4,4 %, was mit berichteten Wirkungsgraden für dieses Polymer (und PC₆₁BM) aus der Literatur weitestgehend übereinstimmt [384]. Dabei muss beachtet werden, dass insbesondere für dieses Polymer eine hohe Molekulargewichts-Abhängigkeit beobachtet wurde, wodurch Wirkungsgrade vor allem ohne zusätzliche Verwendung von Additiven deutlich unterschiedlich ausfallen können [189, 384]. Wirkungsgrade lagen dabei im Bereich von 3,4–7,4 % (mit PC₇₁BM, $23 \text{ kDa} < \bar{M}_n < 39 \text{ kDa}$) bei Abscheidung aus CB [189]. Eine ähnliche Abhängigkeit vom Molekulargewicht der PBDT-TPD-Solarzelleneffizienz wurde auch in dieser Arbeit festgestellt,

worin eine Vielzahl verschiedener Batches und Fraktionen von PBDT-TPD von ADVENT zur Verfügung gestellt wurde. Eine individuelle Optimierung führte nur für Batchfraktionen mit höchstem Molekulargewicht zu Wirkungsgraden über 6 % (PBDT-TPD_{28k}:PC₇₁BM, CB+CN). Zur Untersuchung des Einflusses HSP-identifizierter Lösungsmittel wurde in diesem Kapitel jedoch diejenige PBDT-TPD-Batch ausgewählt ($\overline{M}_n = 19$ kDa), die sich durch relativ gesehen höchste Löslichkeit auszeichnete (vergleiche Tabelle A.2 im Anhang). Von den halogenfreien Lösungsmitteln ließen sich lediglich mit *o*-XY nahezu identische Solarzellenwirkungsgrade erzielen. Die Solarzellen, deren photoaktive Schichten mit den übrigen Lösungsmittel hergestellt wurden, zeichneten sich durch deutlich geringere Wirkungsgrade aus. Die Gründe dafür werden nun für alle Lösungsmittel nacheinander diskutiert.

Der nächsthöchste Wirkungsgrad wurde für AMS erzielt, mit $\eta = 1,4$ % jedoch bereits deutlich geringer als mit CB oder *o*-XY. Der Wirkungsgrad ist aufgrund eines geringeren FF und einer geringen J_{sc} reduziert. Die Oberfläche schien homogen, mit $R_q = 2,4$ nm sogar geringer als mit CB oder *o*-XY. Signifikante Unterschiede, die ein unterschiedliches photovoltaisches Verhalten rechtfertigen würden, ließen sich daraus nicht ableiten. Die Absorbanz der PBDT-TPD:PC₆₁BM war in weiten Teilen nicht von jener aus CB oder *o*-XY zu unterscheiden, eine Auffälligkeit ergab sich jedoch beim charakteristischen Merkmal von PC₆₁BM bei 330 nm, welches dort nicht als Maximum sondern lediglich als Schulter zu erkennen war. Eine Veränderung dieser PC₆₁BM-Absorption kann ein Indiz für eine Funktionalisierung des Fullerenkäfigs sein, wie es beispielsweise bei der Dimerisierung von PC₆₁BM beobachtet wurde [385], und könnte somit durch eine Reaktion des Lösungsmittels mit PC₆₁BM stammen. Aus diesem Grund wurde PC₆₁BM in allen Lösungsmitteln gelöst und die Absorbanz in Lösung bestimmt, was in Abbildung 6.3a dargestellt ist. Nach Normierung aller Spektren auf den jeweiligen Wert bei 313 nm fiel für PC₆₁BM in AMS auf, dass die Absorbanz bei 330 nm gegenüber CB-, *p*-XY- oder *o*-XY-Lösungen leicht reduziert war. Weitere Messungen mit längerem Lösen des PC₆₁BM in AMS bestätigten, dass eine deutliche Reduktion des Absorbanzmerkmals zu verzeichnen war (Abbildung 6.3b), wenn die Lösung für längere Zeit bei erhöhter Temperatur gelöst wurde, was standardmäßig bei der Präparation von Lösungen zur Herstellung von Solarzellen der Fall war. Eine Funktionalisierung des PC₆₁BM durch das Lösungsmittel würde dabei zu Molekülen mit veränderten energetischen Eigenschaften führen, somit die energetische Unordnung erhöhen und eine negative Auswirkung auf Ladungstransporteigenschaften mit sich ziehen. Dies könnte den beobachteten geringeren FF erklären. Auch wenn sich negative Auswirkungen womöglich durch kurze Kontaktzeiten von organischen Halbleitern und Lösungsmittel reduzieren ließen, so stellen diese Beobachtungen eine generelle Verwendung von AMS für Polymer:Fulleren-Solarzellen in Frage. In weiteren Versuchen zeigte sich zudem, dass AMS selbst, bei erhöhter Temperatur und längerer Zeit, zu Polymerisation neigte, was in inhomogenen Schichten und kurzgeschlossenen Solarzellen resultierte. Ein erfolgreicher Einsatz von AMS zur Herstellung von effizienten Solarzellen sowie eine weitere Optimierung schienen dadurch wenig vielver-

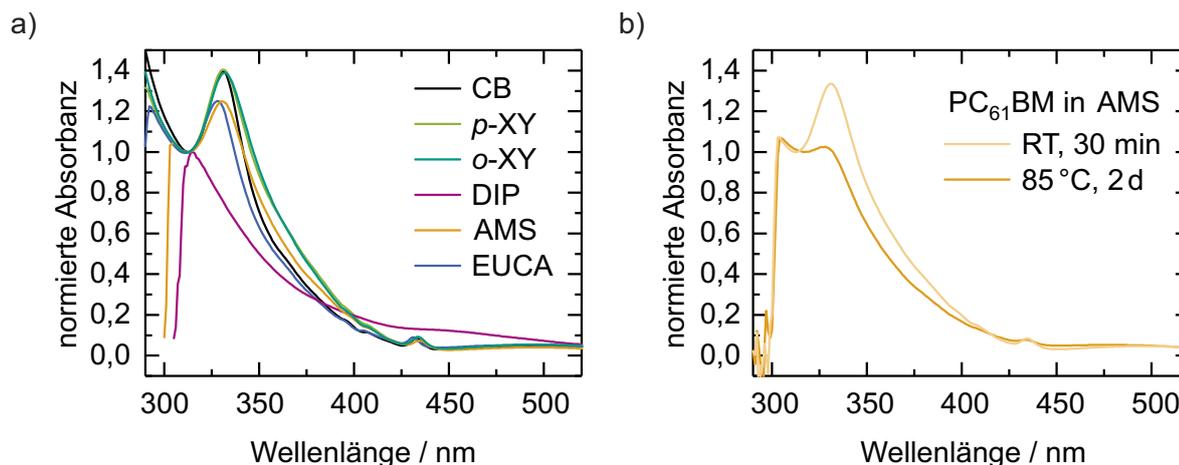


Abbildung 6.3: a) Normierte Absorbanz von PC₆₁BM in den verschiedenen Lösungsmitteln ($\approx 60 \mu\text{g mL}^{-1}$) und normiert auf den jeweiligen Wert bei 313 nm. Der abrupte Rückgang der Absorbanz bei ca. 300 nm mancher Lösungen ist dabei durch die beginnende Absorption des Lösungsmittels selbst bedingt. b) Gleichermäßen normierte Absorbanz von PC₆₁BM in AMS ($\approx 60 \mu\text{g mL}^{-1}$) nach Lösen des Ausgangsansatzes für 30 min bei Raumtemperatur oder 2 d bei 85 °C.

sprechend.

Geringe Wirkungsgrade wurden für *p*-XY ($\eta = 0,4\%$) und EUCA ($\eta = 0,2\%$) festgestellt, deren *J*–*U* Kennlinien sich deutlich durch eine zu negativen Spannungen hin nicht sättigende Stromdichte auszeichneten. Dies deutete auf eine ineffiziente Extraktion photogenerierter Ladungsträger hin, und resultierte sowohl in geringen Werten des FF als auch der J_{sc} . Die Oberflächen der entsprechenden Filme (Abbildung 6.2b) zeigten dabei typische hügelartige Erhebungen, ähnlich wie sie bereits in Kapitel 5.2 aufgrund von Flüssigphasenseparation von Polymer und PC₇₁BM zu Fullerenagglomeraten führend beobachtet wurden. Aufgrund dieser erzielten diese Schichten Rauheiten von über 20 nm (*p*-XY) bzw. über 60 nm (EUCA). Durch diese Phasenseparation von PC₆₁BM und PBDT-TPD scheint ein Großteil der Schicht stark an PC₆₁BM verarmt, dies wird besonders deutlich für Schichten aus EUCA. Messungen der Absorbanz (Abbildung 6.2c) zeigten kaum Absorption des PC₆₁BM im Spektralbereich unterhalb 450 nm, was dadurch zu erklären ist, dass PC₆₁BM nur lokal in Agglomeraten vorhanden ist und dort zwar durch die große Schichtdicke vollständig absorbiert. Ein Großteil der Schicht wird jedoch somit für PC₆₁BM-absorbierende Wellenlängen des Lichts transparent, wodurch die Absorbanz der Gesamtschicht deutlich reduziert wird. Die für *p*-XY beobachteten PC₆₁BM-Agglomerate mit einer ähnlichen lateralen Ausdehnung, welche gegenüber EUCA-hergestellten Schichten jedoch weniger als ein Drittel der Höhe besitzen, führten dagegen zu einer deutlichen Streuung. Dies erhöht die Absorbanz im Spektralbereich unterhalb 600 nm, ähnlich wie es auch für PTB7:PC₇₁BM beobachtet wurde (Abbildung B.1).

Die geringsten Wirkungsgrade, genauer gesagt gar kein photovoltaisches Verhalten wurde für die Solarzellen aus DIP beobachtet. Es wurde weder ein eindeutiger Photostrom noch ein kla-

res Diodenverhalten durch ansteigende Stromdichte in Vorwärtsrichtung gemessen, obwohl DIP in der Literatur bereits erfolgreich für die Herstellung von Polymerschichten organischer Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren eingesetzt wurde [386]. Eine Erklärung dafür konnte auch hier in der Absorbanzmessung gefunden werden. Weder in der Mischschicht (Abbildung 6.2c) noch der PC₆₁BM-DIP-Lösung (Abbildung 6.3a) sind die typischen Merkmale der PC₆₁BM-Absorption zu erkennen. Diese gegenüber AMS noch deutlichere Beobachtung der unerwünschten Funktionalisierung (zumindest) des PC₆₁BM konnte somit die Eigenschaften der Solarzelle erklären, schloss jedoch jede weitere Verwendung von DIP hinsichtlich einer zusätzlich möglichen Optimierung aus.

Es lässt sich an dieser Stelle zusammenfassen, dass nicht alle HSP-identifizierten Lösungsmittel für eine Herstellung effizienter Solarzellen in Frage kommen, selbst wenn diese die vorherigen Filmqualitätstests bestanden. Sowohl DIP als auch AMS zeichneten sich durch eine Reaktivität mit PC₆₁BM aus, was die photovoltaischen Eigenschaften teilweise dramatisch einschränkte. Dies war insofern bedauerlich, als dass für beide Lösungsmittel keine deutliche Phasenseparation von PBDT-TPD und PC₆₁BM beobachtet wurde und somit die erste Voraussetzung für eine effiziente Morphologie gegeben gewesen wäre. Die Lösungsmittel *p*-XY und EUCA hingegen führten zu dieser Separation von Polymer und Fulleren, wodurch die Solarzellen in ihren Eigenschaften den Referenzen aus CB deutlich unterlegen waren. Interessanterweise unterschieden sich die Lösungsmittelisomere *p*-XY und *o*-XY sehr deutlich, wobei letzteres nicht zu Phasenseparation führte und mit Solarzellenwirkungsgraden gleichauf mit den Referenzen aus CB war. Die beiden Xylol-Isomere unterscheiden sich nur leicht in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, was scheinbar jedoch ausreicht um zu deutlich unterschiedlichen Löslicheitseigenschaften zu führen. Die Löslichkeit von PC₆₁BM in *o*-XY im Vergleich zu *p*-XY wurde als dreifach so hoch bestimmt [387]. Es wird vermutet, dass diese Löslichkeitsunterschiede ausschlaggebend sind und hier bei PBDT-TPD:PC₆₁BM in *p*-XY zu einer verfrühten Entmischung führen, was in der beobachteten Phasenseparation resultierte. Wie bereits in Kapitel 5 gezeigt wurde, existieren Möglichkeiten, die Phasenseparation von Polymer und Fulleren zu unterdrücken und effiziente Morphologien zu erzielen, weshalb diejenigen Hauptlösungsmittel, bei denen dies beobachtet wurde, nicht direkt ausgeschlossen werden müssen. In den folgenden Abschnitten werden hierzu zusätzliche Lösungsmittel vorgestellt und in Kombination mit den Hauptlösungsmittel CB, *o*-XY, *p*-XY und EUCA deren Einfluss auf Solarzellen untersucht.

6.3 Optimierung durch Additive

Der Einsatz von Lösungsmittel-Additiven bei der Herstellung organischer Solarzellen zielt hauptsächlich auf die Veränderung der Morphologie ab, wodurch eine Verbesserung der Ladungsträgergeneration und Extraktionsprozesse angestrebt wird und somit Wirkungsgrade optimiert werden können. Im Kontext der Gestaltung von Lösungsmittelkombinationen sei dabei

Tabelle 6.3: Durchschnittliche Kenngrößen der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen aus Abbildung 6.4, 6.5, abgelesenen aus verschiedenen Hauptlösungsmitteln und mit Zugabe von Additiven. Weiterhin ist die Rauheit der Oberfläche R_q angegeben.

Lösungsmittel	Additiv	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	U_{oc} / V	FF /%	η /%	η_{max} /%	R_q / nm
CB	–	7,6	0,89	61	4,2	4,4	3,5
	5 % CN	8,8	0,87	60	4,6	4,8	5,2
	2 % AA	7,8	0,90	63	4,4	4,5	6,2
<i>p</i> -XY	–	1,5	0,84	31	0,4	0,4	21,4
	5 % CN	8,9	0,88	61	4,8	5,0	4,6
	2 % AA	8,3	0,89	63	4,7	4,8	5,8
<i>o</i> -XY	–	7,4	0,89	63	4,2	4,4	3,6
	2 % AA	8,3	0,87	63	4,6	4,9	7,7
EUCA	–	0,6	0,96	38	0,2	0,2	66,7
	5 % CN	4,9	0,98	36	1,7	1,7	4,0
	2 % AA	3,3	0,99	31	1,0	1,0	4,2

angemerkt, dass die Zugabe von Additiven in erster Linie nicht die Löslichkeit der Komponenten im Lösungsansatz verändern soll. Aufgrund ihres geringen Volumenanteils in der Ausgangslösung spielen Additive in der Lösung zunächst eine untergeordnete Rolle. Ihr Einfluss wird jedoch dann relevant, wenn bei der Filmherstellung ein Großteil des Hauptlösungsmittels bereits verdunstet ist. Für Solarzellen basierend auf PBDT-TPD:PC₆₁BM wurde auch in der Literatur die Verwendung von Additiven zur Wirkungsgradsteigerung aufgezeigt, wozu gelegentlich das Additiv DIO verwendet wurde [384], meist jedoch CN zum Einsatz kam [189, 382, 388]. So wurde auch in dieser Arbeit der Einfluss einer Zugabe von CN zu den verschiedenen Hauptlösungsmitteln untersucht. Da das halogenhaltige CN, welches unter anderem mit Gesundheitsschädlichkeit bei Verschlucken (H302) und Giftigkeit für Wasserorganismen (H400) ausgewiesen ist [375], nicht den Kriterien der Lösungsmittelauswahl entsprach, wurde als weiteres Additiv das halogenfreie und ungefährlichere AA untersucht, welches sich effizient zur Solarzellenoptimierung einsetzen lässt, wie im vorherigen Kapitel 5 gezeigt wurde. Abbildung 6.4 zeigt die $J-U$ Kennlinien der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen bei Zugabe von CN ($x_{Add} = 5\%$) oder AA ($x_{Add} = 2\%$) zu den Hauptlösungsmitteln CB, *p*-XY und *p*-XY, die zugehörigen Kenndaten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Der Referenz aus CB zugegeben führte CN zu einer Erhöhung der J_{sc} , was in verbesserten Wirkungsgraden von $\eta = 4,6\%$ resultierte. Ähnlich, jedoch etwas geringer, führte AA zu einer leichten Erhöhung von J_{sc} und FF und führte zu Wirkungsgraden von $4,4\%$. Bei Betrachtung der Oberfläche fiel auf, dass eine leichte Zunahme der Rauheit durch die Verwendung der Additive zu verzeichnen war, was für

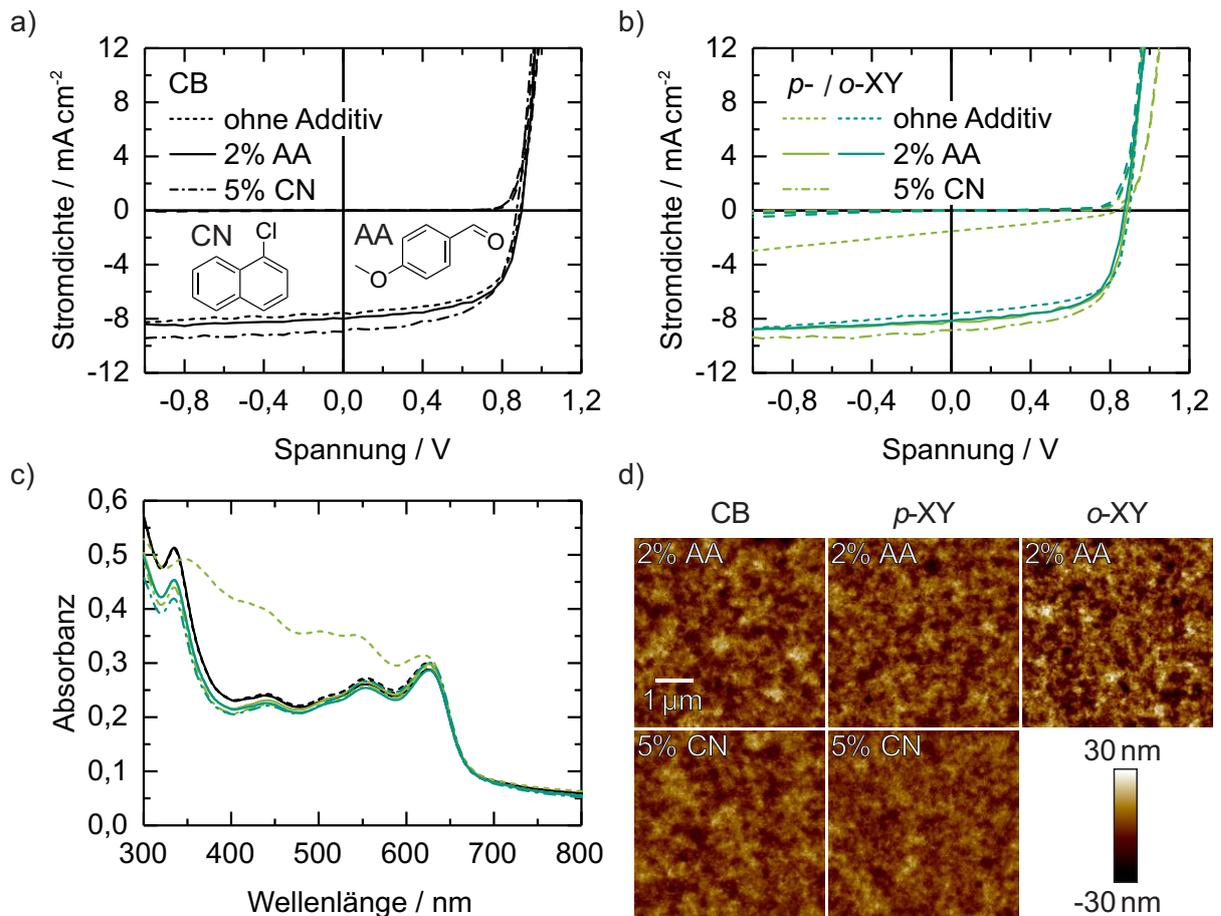


Abbildung 6.4: Repräsentative $J-U$ Kennlinien von PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen bei Zugabe der Additive CN oder AA zum Hauptlösungsmittel a) CB oder b) *p*-XY bzw. *o*-XY. c) Absorbanz entsprechender Schichten auf Glassubstraten. d) Topographien der Schichten.

eine Zunahme von Polymeraggregation sprechen würde. Abgesehen davon wurden jedoch keine deutlichen Veränderungen festgestellt, was auch die identische Absorbanz (Abbildung 6.4c) unterstützt.

Die Zugabe von Additiven zur *p*-XY-Lösung zeigte dagegen sehr deutliche Veränderung im Vergleich zu Additiv-freien Solarzellen. Wirkungsgrade von 4,8 % (CN) oder 4,7 % (AA) stellten eine enorme Steigerung gegenüber 0,4 % ohne Additive dar, welche somit gleichauf waren mit CB+Additiv-Kombinationen. Verantwortlich ist dafür die Unterdrückung der Phasenseparation durch die Additive: Die bei Abscheidung aus reinem *p*-XY beobachteten deutlichen Fullerenagglomerate wurden in Additiv-prozessierten Schichten nicht beobachtet. Sowohl R_q der Schichten als auch die AFM-Aufnahmen ihrer Topographie ließen kaum Unterschiede gegenüber CB+Additiv-Kombinationen (Abbildung 6.4d) erkennen. Deutlich wurde die Vermeidung von Fullerenaggregaten auch an der Absorbanz der Schichten aus *p*-XY+Additiv-Kombinationen. Die in Abbildung 6.4c erneut als Vergleich dargestellte Absorbanz der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Schicht aus reinem *p*-XY wies die zuvor diskutierte er-

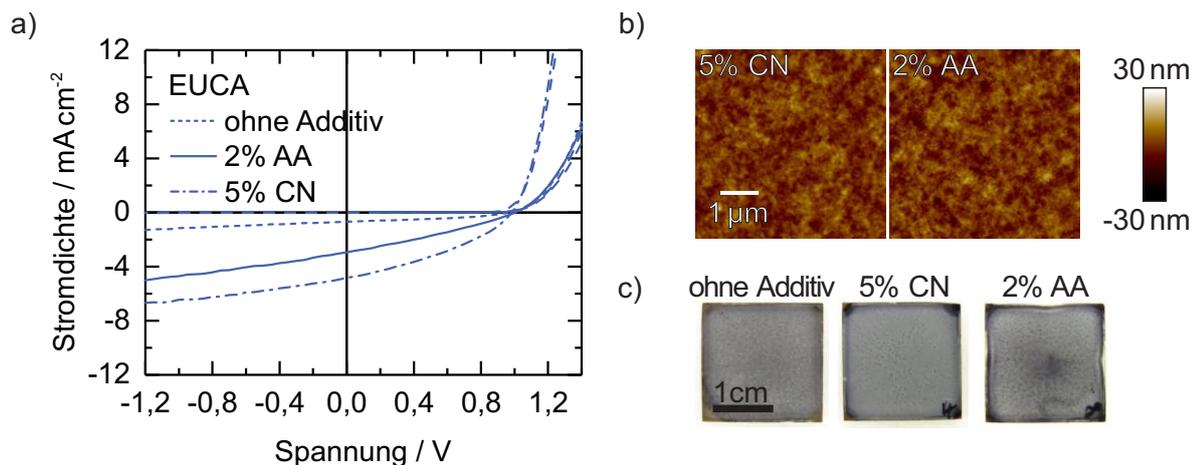


Abbildung 6.5: a) Repräsentative $J-U$ Kennlinien von PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen bei Zugabe der Additive CN oder AA zum EUCA. b) Topographien der Schichten. c) Photos der Schichten auf Glassubstraten.

höhte Extinktion aufgrund von Streuung auf, wohingegen die Absorbanz der Schichten aus p -XY+Additiv-Kombinationen nahezu identisch zu CB- oder auch o -XY-Kombinationen war. Dies unterstützt ferner, dass es sich bei der Besonderheit der Absorbanz von Schichten aus reinem p -XY um hauptsächlich optische Effekte handelte, ausgelöst durch die phasenseparierte Morphologie.

Für o -XY führte AA wiederum nur zu einer geringen Zunahme des Wirkungsgrades auf 4,6 % gegenüber 4,2 % ohne Additiv, ähnlich wie es auch für CB beobachtet wurde, da auch bei Schichten aus o -XY ohne Additiv keine Phasenseparation von Polymer und Fulleren vorzufinden war und somit die Veränderung der Morphologie durch das Additiv geringer ausfiel. Ein zuvor beobachteter deutlicher Unterschied zwischen den Solarzellen aus p -XY und denen aus o -XY war nicht länger vorhanden, wenn zusätzlich Additive verwendet wurden. Deren Einfluss schien somit in erster Linie in der Unterdrückung der Entmischung zu liegen. Falls ohne Additiv keine Entmischung einsetzte, war die Veränderung der Morphologie und somit des Wirkungsgrades der Solarzellen durch die Verwendung von Additiven eher gering.

Für EUCA, was bei der Herstellung von PBDT-TPD:PC₆₁BM-Schichten zuvor ebenso zu einer sehr ausgeprägten Entmischung mit großen Fullerenagglomeraten führte, konnten die Additive CN und AA zumindest zu einer gewissen Verbesserung führen. Abbildung 6.5 zeigt die $J-U$ Kennlinien der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen mit den zugehörigen Kenngröße in Tabelle 6.3. Mit CN konnte der Wirkungsgrad immerhin auf 1,7 % gegenüber 0,2 % von Additivfreien Solarzellen gesteigert werden, mit AA auf 1,0 %. Fullerenagglomerate, wie sie zuvor bei reinem EUCA beobachtet wurden, dominierten nicht länger die Oberfläche der entsprechenden Schichten (Abbildung 6.5b), allerdings war die Filmqualität bei der verwendeten Konzentration und Lösungstemperatur nach wie vor nicht optimal, wie Photos der Schichten auf Glassubstraten in Abbildung 6.5c zeigen. Die generell geringere Löslichkeit beider Komponenten, vor

allem des PC₆₁BM, ermöglichte es nicht, vollständig homogene Schichten herzustellen. Mit CN schien dies leicht verbessert möglich, mit AA waren die Schichten hingegen sogar weniger homogen. Im Gegensatz zu CN, was als eher gutes Lösungsmittel für typische Polymere gilt [183, 186], konnte AA in dieser Arbeit eher als Nichtlösungsmittel für Polymere (PTB7) klassifiziert werden (siehe Kapitel 5.2) und führt in Kombination mit dem eher schwachen Lösungsmittel EUCA zu ungenügender Filmqualität. Dies könnte die weiterhin geringen Wirkungsgrade der entsprechenden Solarzellen erklären.

6.4 Optimierung durch Zweitlösungsmittel

Die Kenntnisse der HSP verhelfen weiterhin dazu, geeignete Lösungsmittelgemische zu identifizieren. Die Idee beruht darauf, dass Lösungsmittel, welche im Hansen-Raum voneinander entfernt liegen, kombiniert (gemischt) werden können, um eine gute Löslichkeit eines Stoffs im Lösungsmittelgemisch zu erzielen, selbst wenn diese jeweils für sich genommen sogar womöglich als Nichtlösungsmittel für den Stoff gelten. Im Feld der organischen Photovoltaik wurden HSP-identifizierte Lösungsmittelgemische beispielsweise genutzt, um die HSP eines guten Lösungsmittels (*o*-DCB, CB) zu imitieren [137, 138, 389]. Da für PBDT-TPD und PC₆₁BM hier die HSP bestimmt wurden, können zu diesen HSP passende Lösungsmittelgemische mit geringem Abstand im Hansen-Raum gesucht werden, anstatt auf die HSP eines (willkürlich) ausgewählten guten Lösungsmittels abzielen. Lösungsmittelgemische mit BA schienen aus diesem Grund interessant, nicht nur aufgrund von Überlegungen nach Hansen, auch aus der Erfahrung, dass BA eine hohe Löslichkeit für PC₆₁BM aufweist, für welches zuvor Löslichkeitsprobleme festgestellt wurden. Gemische aus Xylol:BA und EUCA:BA wurden daraufhin untersucht, inwiefern sie einen Einfluss auf die photovoltaischen Eigenschaften der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen haben.

6.4.1 Xylol:Benzaldehyd-Lösungsmittelmischungen

Abbildung 6.6a zeigt erneut die HSP von PBDT-TPD und PC₆₁BM bei den jeweils ursprünglich ermittelten Radien R , sowie die sich ergebenden HSP der Lösungsmittelgemische aus Xylol (HSP von *p*-XY und *o*-XY gleich) und BA, welche auf einer Geraden im Hansen-Raum liegen. Daraus lassen sich die Abstände R_a zwischen Lösungsmittelgemisch und entweder PBDT-TPD, PC₆₁BM oder dem Mittelpunkt des Schnittkreises von PBDT-TPD mit PC₆₁BM (M_\cap) bestimmen (vergleiche Kapitel 2.3.1). Diese sind als Funktion des BA-Volumenanteils am Lösungsmittelgemisch in Abbildung 6.6b dargestellt. Von 100 % Xylol (0 % BA) ausgehend nimmt der Abstand R_a zu PC₆₁BM mit zunehmendem Anteil von BA ab, was für eine verbesserte Löslichkeit von PC₆₁BM in diesen Gemischen spricht. Dagegen nimmt der Abstand R_a zum Polymer PBDT-TPD mit zunehmendem BA-Anteil zu. Der Abstand zu M_\cap hat interessanterweise ein Minimum für Xylol:BA-Gemische von ca. 50:50, wodurch man annehmen könnte, dass sol-

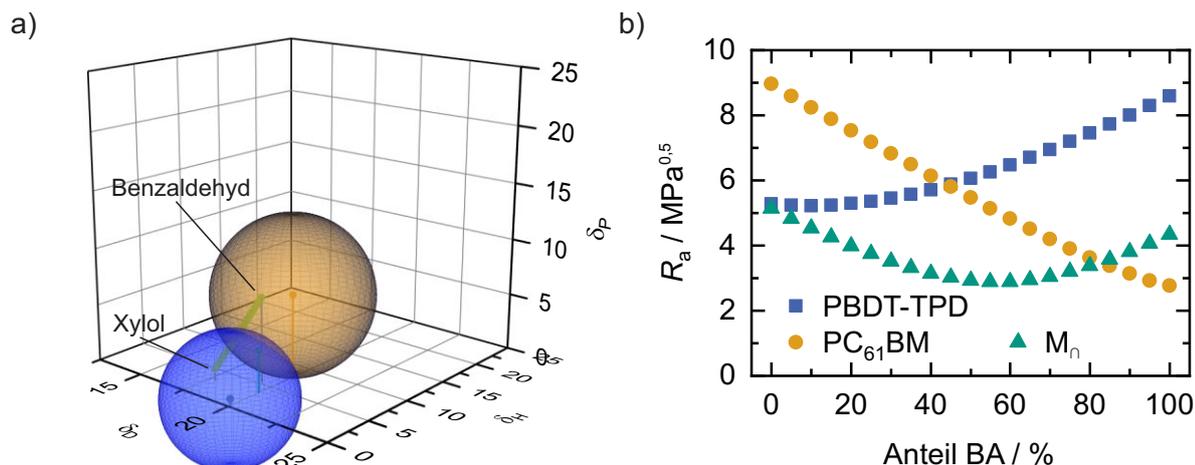


Abbildung 6.6: a) Hansen-Raum mit den HSP von Lösungsmittelgemischen aus Xylol:BA bei Variation des Anteils von 0 % BA (100 % Xylol) zu 100 % BA (0 % Xylol). b) Abstände R_a zwischen den HSP des Lösungsmittelgemischs und denen von PBDT-TPD, PC₆₁BM oder dem Mittelpunkt des PBDT-TPD-PC₆₁BM-Schnittkreises M_n in Abhängigkeit des BA-Anteils am Lösungsmittelvolumen.

che Mischung für PBDT-TPD:PC₆₁BM geeignet seien. Aus diesem Grund wurden Xylol:BA-Lösungsmittelgemische mit bis zu 50 % BA hergestellt und darin PBDT-TPD:PC₆₁BM mit gleichen Feststoffkonzentrationen und einer Temperatur von 85 °C gelöst, wie in den vorherigen Abschnitten mit nur einem Hauptlösungsmittel. Für hohe Anteile von BA zeigte sich allerdings deutlich eine zu ungenügende Löslichkeit des Polymers, wie anhand der photographierten Filme auf Glassubstraten in Abbildung 6.6d zu sehen ist. Für *p*-XY:BA 50:50 fehlte jegliche bläuliche Färbung, welche durch PBDT-TPD hervorgerufen werden müsste. Selbst bei nur 20 % Anteil von BA war die Filmqualität deutlich gegenüber keinem oder nur geringem BA-Anteil vermindert. Eine erhoffte Verbesserung der PC₆₁BM-Löslichkeit wurde von der Herabsetzung der Lösungsmittelqualität für das Polymer PBDT-TPD übertroffen, was in dieser Deutlichkeit nicht aus Abstandsanalysen im Hansen-Raum hervorging. Somit wurden nur mit geringen Anteilen von BA bis zu 20 % Solarzellen hergestellt, deren $J-U$ Kennlinien in Abbildung 6.6a für *p*-XY, b für *o*-XY) dargestellt. Deren Kenngrößen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Für geringe Volumenverhältnisse wurde BA dem Lösungsansatz aus PBDT-TPD:PC₆₁BM in Xylol hinzugefügt, wie es auch die gängige Handhabe für Lösungsmittel-Additive war. Volumenverhältnisse Xylol:BA entsprachen demnach 98,04:1,96 ($x_{\text{Add}} = 2\%$ BA) bzw. 95,24:4,76 ($x_{\text{Add}} = 5\%$) bei minimal geringerer Feststoffkonzentration. Für Xylol:BA 80:20 waren die Solarzellen von Shunts geprägt, was die inhomogenen Schichten bereits andeuteten und wodurch Solarzellen mit deutlich reduzierter U_{oc} und geringem Wirkungsgrad kleiner 0,5 % resultierten. Geringere Mengen BA führten allerdings sowohl in Kombination mit *p*-XY als auch *o*-XY zu funktionierenden Solarzellen mit Wirkungsgraden von 3,9–4,5 %. Das Optimum wurde dabei jeweils mit 5 % BA erzielt, wobei für *o*-XY der Unterschied in den photovoltaischen Eigenschaften mit 2 % und

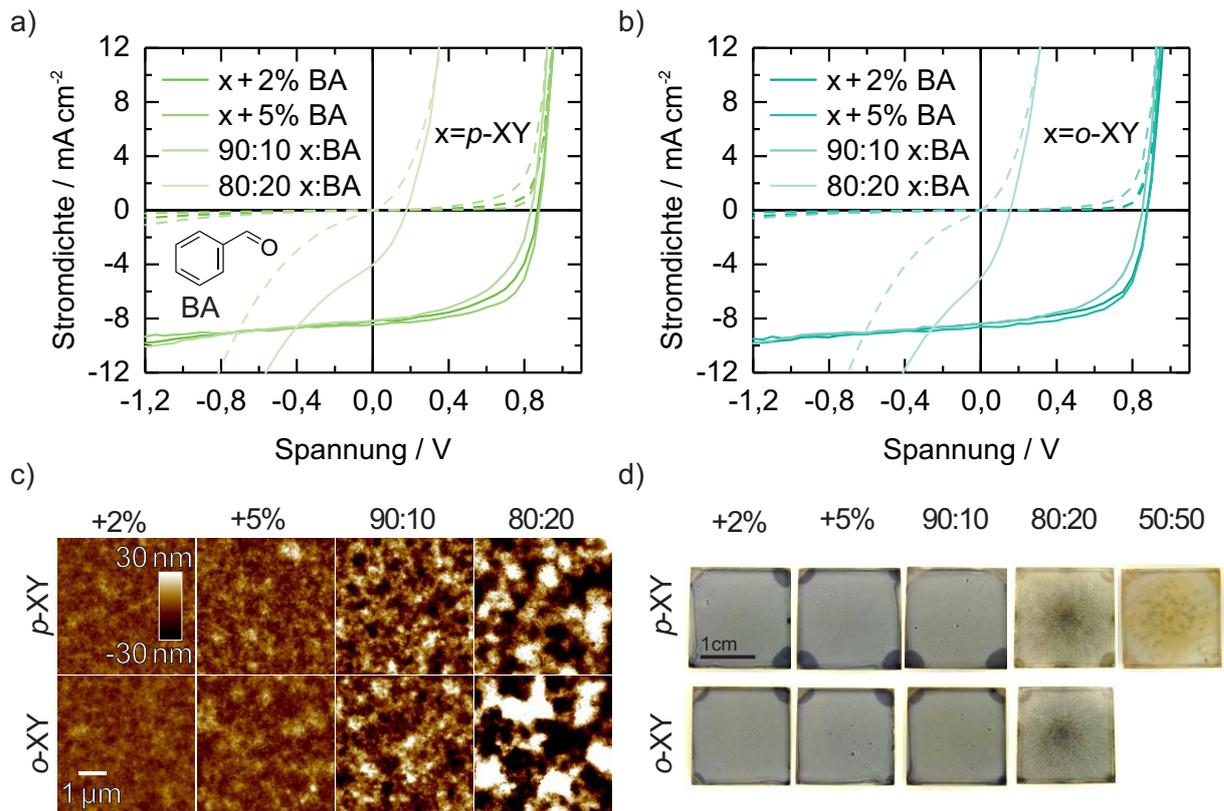


Abbildung 6.7: Repräsentative $J-U$ Kennlinien von PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen hergestellt aus Lösungsmittelgemischen von BA mit a) p -XY oder b) o -XY. c) Topographien der Schichten. d) Photos der Schichten auf Glassubstraten.

Tabelle 6.4: Durchschnittliche Kenngrößen der PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen aus Abbildung 6.7, 6.9, abgelesen aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen. Weiterhin ist die Rauheit der Oberfläche R_q angegeben.

Lösungsmittelgemisch	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	U_{oc} / V	FF / %	$\eta / \%$	$\eta_{max} / \%$	R_q / nm
p -XY + 2 % BA	7,9	0,87	57	3,9	4,2	3,7
p -XY + 5 % BA	8,2	0,87	63	4,5	4,7	6,0
p -XY:BA 90:10	8,4	0,84	53	3,7	3,8	11,4
p -XY:BA 80:20	3,9	0,16	31	0,2	0,4	19,3
o -XY + 2 % BA	8,3	0,87	61	4,5	4,6	3,6
o -XY + 5 % BA	8,5	0,87	62	4,5	4,8	5,8
o -XY:BA 90:10	8,3	0,85	56	4,0	4,1	11,4
o -XY:BA 80:20	5,4	0,12	30	0,2	0,3	32,2
EUCA:BA 90:10	0,7	0,63	31	0,2	0,2	27,4
EUCA:BA 90:10 + 2 % AA	5,9	0,95	43	2,4	3,0	5,3

5 % BA nur sehr gering ausfiel. Mit zunehmendem BA-Anteil wurden die Schichten rauer, wie auch anhand Abbildung 6.7c erkennbar ist. Für 10 % BA-Anteil ging dies bereits einher mit einer Reduktion des FF der entsprechenden Solarzellen, wohingegen bei 20 % BA-Anteil die hohe Rauheit zu Kurzschlüssen führten, welche alle Kenngrößen stark negativ beeinflussten. Besonders interessant ist der Vergleich von Solarzellen aus *p*-XY oder *o*-XY, wenn jeweils nur geringe BA-Anteile hinzugegeben wurden, unter Zurückberufung auf die beobachteten Unterschiede von *p*-XY und *o*-XY, wenn keine Zweitlösungsmittel oder Additive zum Einsatz kamen. Für *p*-XY wurde dabei im Gegensatz zu *o*-XY eine Entmischung mit resultierenden Fullerenagglomeraten beobachtet, welche den Solarzellenwirkungsgrad auf kleiner 0,5 % limitierte. In diesem Abschnitt zeigte sich, dass auch geringe Mengen an BA zu *p*-XY diese Phasenseparation unterdrücken konnten und bereits mit der Zugabe von 2 % BA ein Wirkungsgrad von c. 4 % ermöglicht wurde. Die Hauptfunktion von BA bestand somit auch hier in der Beeinflussung der Morphologie, ähnlich wie diese im vorherigen Abschnitt durch Additive verändert wurde. Hingegen war die Löslichkeitsbeeinflussung nach HSP-Überlegungen nur bedingt zielführend.

6.4.2 Eucalyptol: Benzaldehyd-Lösungsmittelmischungen

Wie auch für *p*-XY wurden bei Verwendung von reinem EUCA eine Entmischung und Fullerenagglomeration beobachtet, wodurch die Hoffnung auf eine Unterdrückung selbiger durch BA entstand. Aus Sicht der HSP kann ein Gemisch aus EUCA:BA zwar ebenso die Abstände R_a im Hansen-Raum verringern (Abbildung 6.8), dabei sogar jenen Abstand zwischen Lösungsmittelgemisch und dem Polymer PBDT-TPD, allerdings war dies in Kombination mit Xylol nicht unbedingt einhergehend mit einer im gleichen Maß beobachtbaren höheren Löslichkeit. Von allen identifizierten Lösungsmitteln war jedoch vor allem bei EUCA die geringe Löslichkeit von PC₆₁BM einer der Gründe für die geringe Filmqualität, weswegen zumindest eine gewisse Verbesserung durch BA, welches ein gutes Lösungsmittel für PC₆₁BM darstellt, erzielt werden könnte. Zu große Anteile von BA führten jedoch wiederum zu einer Reduktion der Lösungsmittelqualität, weshalb Lösungen von PBDT-TPD:PC₆₁BM nur unzureichend gelöst und entsprechende Filme geringe Polymeranteile enthielten oder durch viele Partikel sehr inhomogen waren, wie Photos in Abbildung 6.8a zeigen. Für ein Gemisch aus EUCA:BA von 90:10 ließen sich jedoch in ihrer Qualität annehmbare Filme herstellen, weshalb daraus Solarzellen hergestellt wurden, deren $J-U$ Kennlinien in Abbildung 6.8b dargestellt und die Kenngrößen in Tabelle 6.4 aufgeführt sind. Allerdings wurden mit EUCA:BA 90:10, ähnlich wie mit reinem EUCA, nur sehr geringe Wirkungsgrade kleiner 0,5 % erzielt. Eine Analyse der Schichttopographie ließ dabei deutliche Fullerenagglomerate erkennen, wenn auch weniger ausgeprägt als bei Verwendung von reinem EUCA. In diesem Fall, in einer Kombination mit EUCA als eher schlechtes Lösungsmittel für PC₆₁BM, schienen 10 % BA die Entmischung von Polymer und Fulleren nicht ausreichend zu unterdrücken, ein höherer Anteil jedoch lieferte Schichten zu

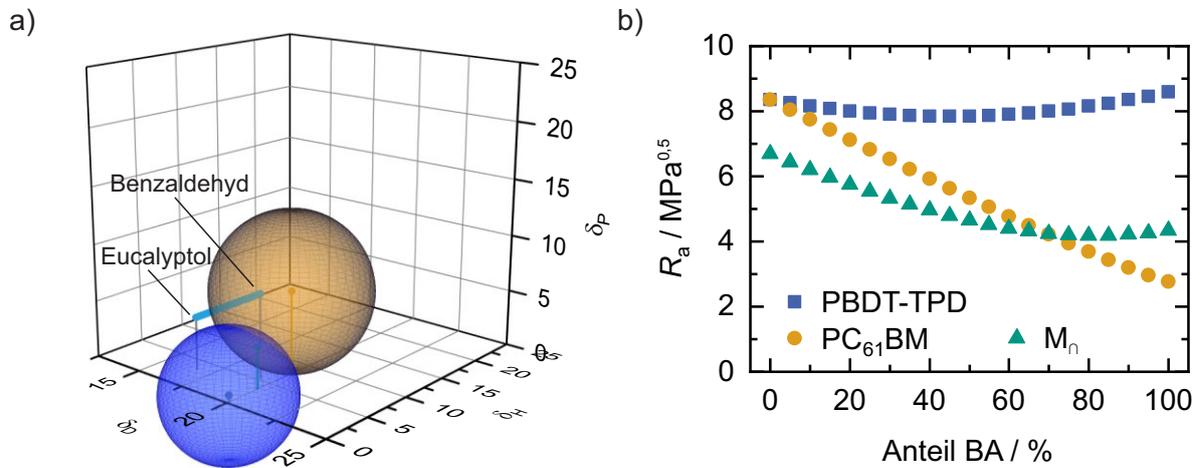


Abbildung 6.8: a) Hansen-Raum mit den HSP von Lösungsmittelgemischen aus EUCA:BA bei Variation des Anteils von 0% BA (100% EUCA) zu 100% BA (0% EUCA). b) Abstände R_a zwischen den HSP des Lösungsmittelgemischs und denen von PBDT-TPD, PC₆₁BM oder dem Mittelpunkt des PBDT-TPD-PC₆₁BM-Schnittkreises M_n in Abhängigkeit des BA-Anteils am Lösungsmittelvolumen.

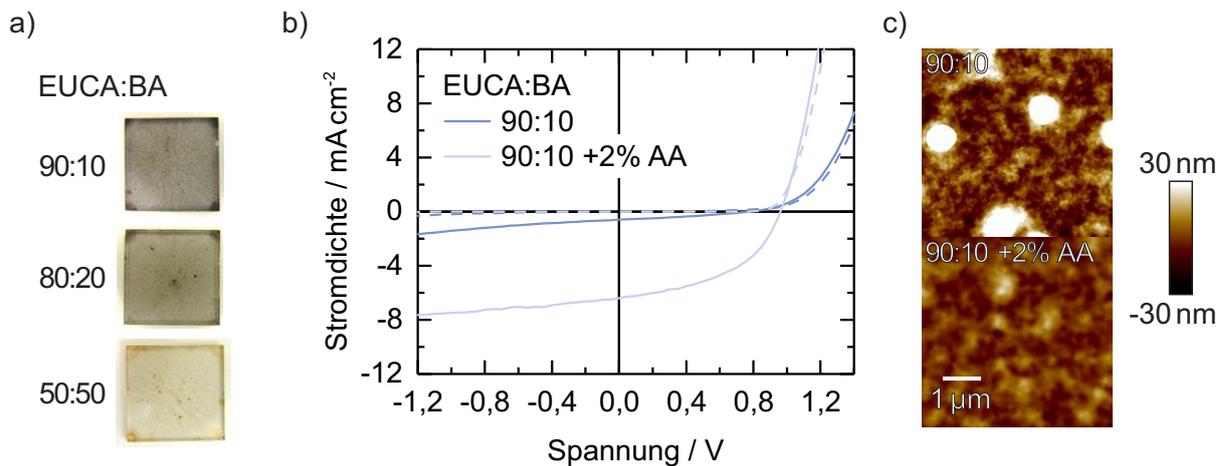


Abbildung 6.9: a) Photos von PBDT-TPD:PC₆₁BM-Schichten hergestellt mit EUCA:BA-Lösungsmittelgemischen. b) $J-U$ Kennlinien der Solarzellen abgeschieden aus EUCA:BA 90:10 und bei Verwendung des Additivs AA. c) Topographien der Solarzellschichten.

Tabelle 6.5: Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P , δ_H und Radius R bestimmt von Projektpartnern LEITAT mittels binärer Gradientenmethode für PBDTT-QFF, zusammen mit denen von PC₆₁BM (siehe Abschnitt 6.1).

Material	δ_D /MPa ^{0,5}	δ_P /MPa ^{0,5}	δ_H /MPa ^{0,5}	R /MPa ^{0,5}
PBDTT-QFF	17,71	3,22	2,39	3,2
PC ₆₁ BM	20,00	7,24	7,78	6,8
$M_{\cap}(\text{PBDTT-QFF} \cap \text{PC}_{61}\text{BM})$	18,4	4,5	4,1	–

geringer Qualität. Aus diesem Grund wurde der 90:10 EUCA:BA-Lösung das Additiv AA hinzugegeben, um, ohne zu großen Einfluss auf die Löslichkeit der Komponenten nehmend, die Entmischung zu unterdrücken und die Morphologie zu optimieren. Dadurch konnten Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 3 % hergestellt werden.

6.5 HSP-identifizierte Lösungsmittel für PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen

Nachdem zeitlich gesehen in der Mitte des MatHero-Projekts die Auswahl des zu den höchsten Wirkungsgraden führenden Polymers erfolgte, was zum damaligen Zeitpunkt unter den in Kapitel 4 vorgestellten Polymeren PBDTT-QFF war, wurde dieses *Hero*-Polymer in größerer Menge von ADVENT synthetisiert und allen Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Das Ziel war nun, auch für dieses Polymer in Kombination mit Fullerenen halogenfreie ungefährliche Lösungsmittel zu identifizieren, wozu bei LEITAT analog zum Vorgehen bei PBDT-TPD (siehe Abschnitt 6.1) die HSP von PBDTT-QFF bestimmt wurden. Abbildung 6.10a zeigt die Strukturformel von PBDTT-QFF und 6.10b die Bestimmung der HSP mittels binärer Gradientenmethode basierend auf drei verschiedenen Lösungsmittelgemischen. Mit dem Ziel einer Herstellung der photoaktiven Schicht aus PBDTT-QFF und PC₆₁BM wurde die Schnittmenge der Rotationsellipsoide im Hansen-Raum analysiert, um den Kriterien entsprechende geeignete Lösungsmittel zu identifizieren. In dieser Schnittmenge, deren Mittelpunkt zusammen mit den HSP von PBDTT-QFF und PC₆₁BM in Tabelle 6.5 zusammengefasst sind, befanden sich 10 Lösungsmittel, von denen lediglich eines, EB, allen Kriterien genügte. Somit wurden, wie bereits zuvor für PBDT-TPD:PC₆₁BM, die Radien R von PBDTT-QFF und PC₆₁BM zu 10 MPa^{0,5} gesetzt und Lösungsmittel innerhalb der neuen Schnittmenge gesucht, wie schematisch in Abbildung 6.10c dargestellt ist. Innerhalb dieser konnten 50 Lösungsmittel gefunden werden, welche alle Kriterien erfüllten. Eine Priorisierung nach dem Abstand im Hansen-Raum zu PBDTT-QFF führte zu einer Auswahl an Lösungsmitteln, mit welchen Tests der Filmherstellung bei LEITAT durchgeführt wurden. Diesen Tests zufolge und unter Einbeziehung der Erfahrungen mit PBDT-TPD:PC₆₁BM wurden folgende Lösungsmittel für die Herstellung

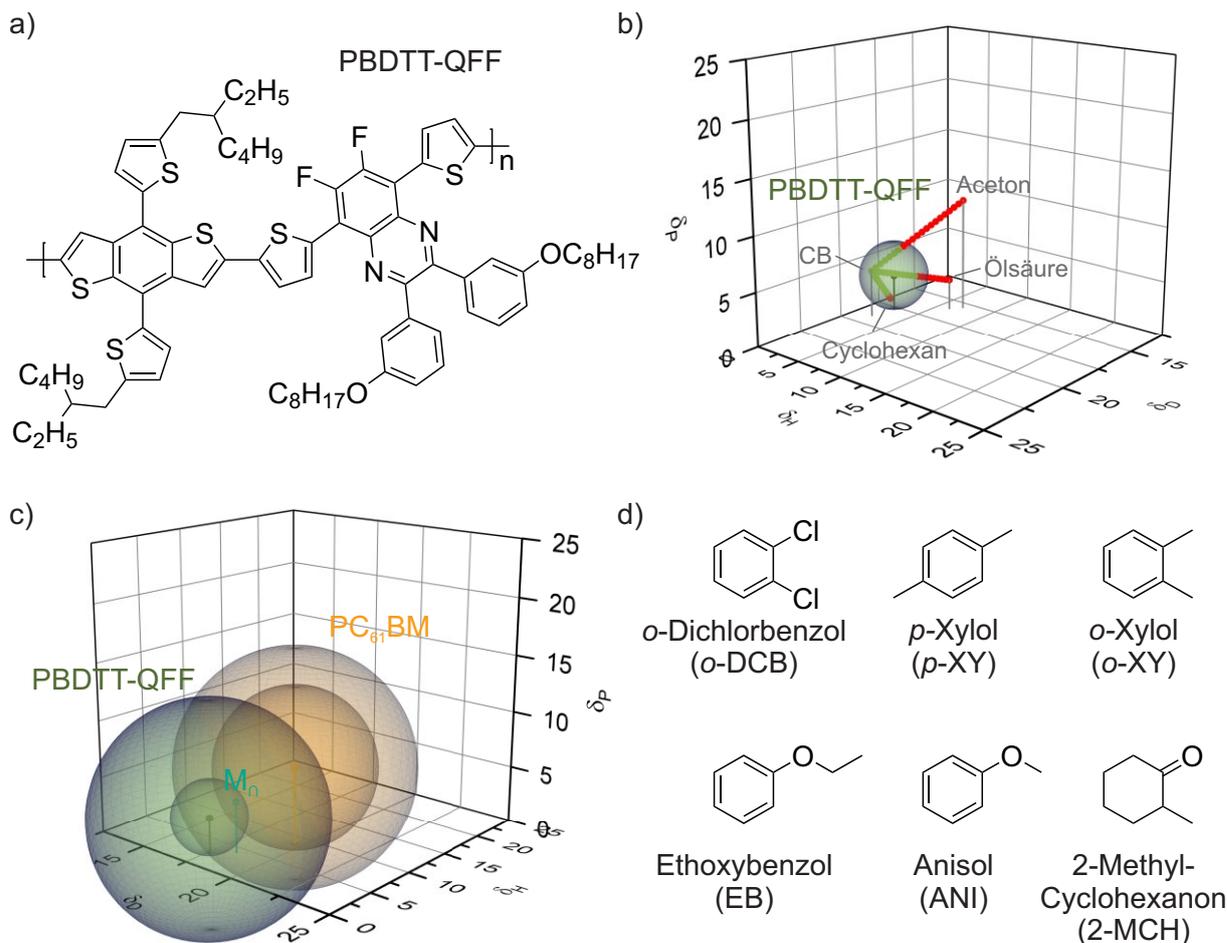


Abbildung 6.10: a) Strukturformeln des Polymers PBDTT-QFF. b) Hansen-Raum mit exemplarischer Darstellung der binären Gradientenmethode zur Bestimmung der HSP von PBDTT-QFF. c) Innerhalb der Schnittmenge der Rotationsellipsoiden von PBDTT-QFF und PC₆₁BM (bzw. von auf $R = 10 \text{ MPa}^{0,5}$ erweiterten Rotationsellipsoiden) wurden Lösungsmittel ausgewählt, die allen Kriterien genügen. d) Identifizierte Lösungsmittel, mit welchen erste Filmherstellungstests bei LEITAT erfolgreich waren und mit denen in dieser Arbeit Solarzellen hergestellt wurden.

von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen empfohlen: EB, Xylole, ANI und 2-Methylcyclohexanon (2-MCH). Deren Strukturformeln sind zusammen mit *o*-DCB, welches als Referenz diente, in Abbildung 6.10d dargestellt.

Für die Herstellung von Solarzellen wurden Lösungen mit PBDTT-QFF:PC₆₁BM (1:1,5) bei einer Gesamtfeststoffkonzentration $c_{D:A}$ von entweder 30 g L^{-1} oder 40 g L^{-1} (*o*-DCB, EB) angesetzt, um vergleichbare Schichtdicken von 110–130 nm unabhängig vom Lösungsmittel zu erzielen, und bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Eine zusätzliche Besonderheit lag in der Notwendigkeit einer Lösungsfiltration mittels PTFE ($0,2 \mu\text{m}$). Wie sich in Vorversuchen herausstellte, waren bei dieser größeren Batch von PBDTT-QFF, zu welcher die HSP ermittelt wurden, metallische Katalysatorreste in einer erhöhten Konzentration vorhanden. Dies führte zur gehäuften Beobachtung von Shunts und Kurzschlüssen von Solarzellen basierend auf ungefilterter Lösung. Diese Beobachtungen wurden nicht gemacht, wenn eine Filtration der Lösung stattfand.

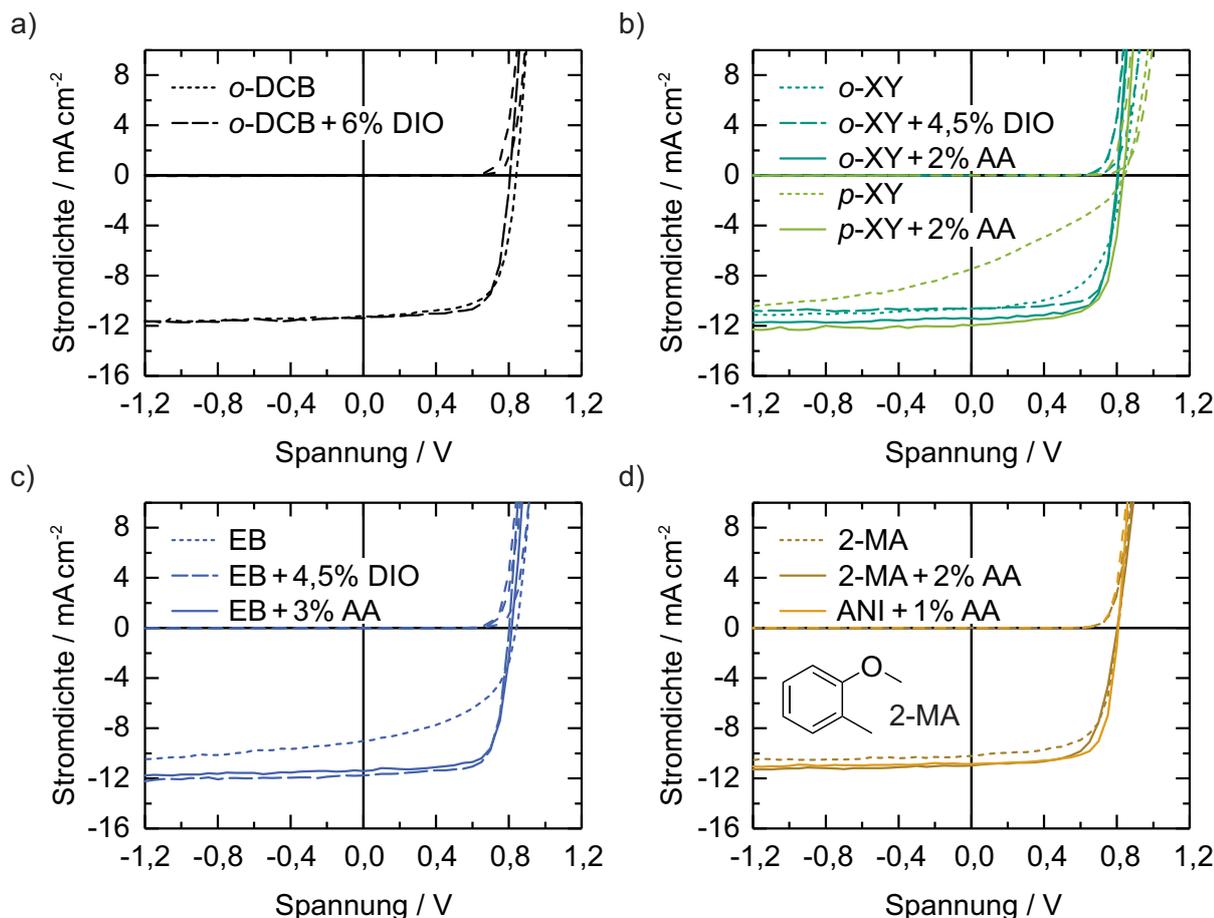


Abbildung 6.11: Repräsentative $J-U$ Kennlinien von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen bei Verwendung verschiedener HSP-identifizierter Hauptlösungsmittel im Vergleich zu *o*-DCB. Zusätzlich wurden Additive (DIO, AA) zur Optimierung eingesetzt.

Die Notwendigkeit des Filterns führte jedoch dazu, dass mit 2-MCH keine Solarzellen hergestellt werden konnten, da die ungenügende Löslichkeit der Ansätze den Filter direkt verstopften und der Versuch abgebrochen werden musste. Für alle weiteren Lösungsmittel sind $J-U$ Kennlinien der entsprechenden Solarzellen in Abbildung 6.11 dargestellt. Die zugehörigen Kenngrößen fasst Tabelle 6.6 zusammen. Dabei wurde in diesen Versuchen der Einfluss von Additiven, DIO oder AA, mit untersucht. Für *o*-DCB als Referenzlösungsmittel konnten selbst ohne Verwendung von Additiven Wirkungsgrade von über 6% erzielt werden. U_{oc} und FF waren dabei ähnlich dem, was mit PBDTT-QFF (andere Batch) und in Kombination mit PC₇₁BM in Kapitel 4.1.2 erzielt wurden, wohingegen die J_{sc} leicht niedriger ausfiel, wofür die gegenüber PC₇₁BM geringere Absorption des PC₆₁BM im sichtbaren Spektralbereich verantwortlich gemacht wurde. Die Optimierung durch DIO als Additiv führte hier zu einer leichten Verbesserung des FF auf über 70%, was trotz der auch hier beobachtbaren Reduktion der U_{oc} zu leicht höheren Wirkungsgraden von durchschnittlich 6,6% führte. Für *p*-XY wurden von Additiv-freien PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen lediglich Wirkungsgrade von 2,1%

Tabelle 6.6: Durchschnittliche Kenngrößen der Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen aus Abbildung 6.11 bei Abscheidung der Schicht aus verschiedenen Hauptlösungsmittel und Hinzunahme von Additiven zur Optimierung.

Lösungs- mittel	Additiv	J_{sc} /mA cm ⁻²	U_{oc} /mV	FF /%	η /%	η_{max} /%
<i>o</i> -DCB	–	11,3 ± 0,1	839 ± 6	68 ± 2	6,4 ± 0,2	6,7
	6 % DIO	11,3 ± 0,1	811 ± 4	73 ± 1	6,6 ± 0,1	6,8
<i>o</i> -XY	–	10,7 ± 0,2	841 ± 5	59 ± 1	5,3 ± 0,1	5,5
	4,5 % DIO	10,8 ± 0,2	806 ± 4	74 ± 1	6,5 ± 0,1	6,6
	2 % AA	11,3 ± 0,2	806 ± 2	74 ± 1	6,7 ± 0,1	6,9
<i>p</i> -XY	–	7,6 ± 0,1	838 ± 6	34 ± 1	2,1 ± 0,0	2,2
	2 % AA	12,1 ± 0,2	839 ± 4	69 ± 2	7,0 ± 0,2	7,3
EB	–	8,9 ± 0,2	838 ± 3	50 ± 2	3,7 ± 0,2	3,9
	4,5 % DIO	11,7 ± 0,1	805 ± 2	74 ± 1	7,0 ± 0,1	7,1
	3 % AA	11,3 ± 0,1	817 ± 3	73 ± 1	6,7 ± 0,2	7,0
2-MA	–	10,3 ± 0,1	807 ± 1	67 ± 1	5,5 ± 0,1	5,7
	2 % AA	10,9 ± 0,2	807 ± 4	66 ± 2	5,8 ± 0,2	6,0
ANI	1 % AA	11,0 ± 0,2	808 ± 2	73 ± 1	6,5 ± 0,1	6,7

erzielt, bedingt durch einen geringen FF und einhergehend mit einer erst durch höhere negative Spannungen vollständigen Extraktion von Ladungsträgern. Dies verhielt sich ähnlich zu PBDT-TPD:PC₆₁BM-Solarzellen aus *p*-XY im vorherigen Abschnitt 6.2 oder Additiv-freien PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen in Kapitel 5.1, in beiden Fällen bedingt durch die Morphologie infolge der Phasenseparation von Polymer und Fulleren. Interessant war weiterhin, dass hier, wie auch im vorherigen Abschnitt 6.2 mit PBDT-TPD:PC₆₁BM, aus reinem *o*-XY im Vergleich zu *p*-XY deutlich bessere photovoltaische Eigenschaften erzielt wurden, wenn auch mit Wirkungsgraden von 5,3 % geringer als bei Solarzellen aus *o*-DCB. Für beide Xylole konnte wiederum der Wirkungsgrad der Solarzellen durch Additive auf über 6,5 % optimiert werden. Dies war auch für die Verwendung der Lösungsmittel EB und ANI der Fall (Abbildung 6.11c,d) von denen Additiv-optimierte Solarzellen nahezu identische photovoltaische Eigenschaften und Wirkungsgrade über 6,5 % erzielten. Neben ANI schien weiterhin 2-Methylanisol (2-MA) als interessantes halogenfreies Lösungsmittel, auch wenn jenes nicht von LEITAT vorgeschlagen wurde. Dank guter Löslichkeit ließen sich damit ebenso erfolgreich Solarzellen herstellen, welche bereits ohne Additiv, aufgrund eines hohen FF über 65 %, Wirkungsgrade von 5,5 % erzielten. 2-MA zeichnete sich auch in der Literatur vor allem dadurch aus, dass sich optimale

Wirkungsgrade bereits ohne Verwendung von Additiven erzielen ließen [381, 390–392]. Auch in dieser Arbeit führte die Hinzugabe des Additivs AA lediglich zu einer geringen Verbesserung auf $\eta = 5,8\%$.

6.6 Zusammenfassung

HSP-identifizierte Lösungsmittel dienten in diesem Kapitel zur Herstellung effizienter Solarzellen aus PBDT-TPD:PC₆₁BM und PBDTT-QFF:PC₆₁BM. Trotz der generell sehr geringen Löslichkeit von PBDT-TPD konnten einige Lösungsmittel identifiziert werden, mit denen sich qualitativ annehmbare Schichten herstellen ließen. Für zwei davon, AMS und DIP, führten chemische Reaktionen mit PC₆₁BM allerdings zu einer deutlichen Beeinträchtigung der photovoltaischen Eigenschaften der entsprechenden Solarzellen und schieden für eine weitere Verwendung aus. Bei einer ausschließlichen Verwendung des Hauptlösungsmittels führte nur *o*-XY zu Wirkungsgraden, wie sie mit dem Referenzlösungsmittel CB erzielt wurden, wohingegen *p*-XY und EUCA zu Schichten mit deutlicher Phasenseparation von Polymer und Fulleren führten, eine Morphologie, die in sehr geringen Wirkungsgraden resultierte. Allerdings konnten Lösungsmittel-Additive eingesetzt werden, die die Entmischung unterdrückten. Dank Additiven wiesen aus *p*-XY hergestellte Solarzellen keine Unterschiede mehr zu jenen aus CB oder *o*-XY auf und Wirkungsgrade von fast 5% wurden erzielt. Als Additive dienten gleichermaßen das in der Literatur eingesetzte, halogenhaltige CN, wie auch AA. Für EUCA führte die Verwendung von Additiven ebenso zu einer Verbesserung der Wirkungsgrade, allerdings blieben diese hinter denen von CB, *p*-XY und *o*-XY zurück. Aus der Überlegung zur Nutzung der HSP, um Lösungsmittelgemische zu identifizieren, wurden Xylol:BA und EUCA:BA Mischungen untersucht. Für Xylol:BA wurde festgestellt, dass die Reduktion der Lösungsmittequalität für PBDT-TPD überwiegt, selbst wenn Mischungsverhältnisse verwendet wurden, für welche der Abstand zu PBDT-TPD im Hansen-Raum nur geringfügig zunahm (Xylol:BA 80:20). Interessanterweise führten geringe Mengen von BA (5%) jedoch zu einer Verbesserung der Solarzellenwirkungsgrade gegenüber einer Verwendung von reinem Xylol. Besonders für *p*-XY, was bei alleinigem Gebrauch zu einer Phasenseparation von Polymer und Fulleren führte, wurde dies durch BA gleichermaßen unterdrückt, wie es für die vorherigen Additive CN oder AA beobachtet wurde. Der Ansatz Lösungsmittelgemische zu verwenden, um die Löslichkeit der Komponenten zu verbessern, war zwar in diesem Ziel nicht erfolgreich, brachte aber hervor, dass BA bei diesem Materialsystem eine Funktion ähnlich jener von typischen Additive erzielte. Weshalb BA in diesem Hinblick für PBDT-TPD:PC₆₁BM erfolgreich war, jedoch nicht für PTB7:PC₇₁BM in Kapitel 5, kann folgendermaßen interpretiert werden: Für PBDT-TPD:PC₆₁BM kann eine Unterdrückung der Entmischung auch hervorgerufen werden, wenn durch ein Additiv mit eher guten Löslichkeitseigenschaften für das Polymer dessen intrinsische Aggregation durch eine verlängerte Trocknung ermöglicht wird. Nach diesem Me-

chanismus funktionieren Additive wie CN, welches wie in diesem Kapitel und in der Literatur gezeigt wird, ein geeignetes Additiv für PBDT-TPD:Fulleren-Solarzellen ist [189, 388]. BA scheint somit ähnlich zu wirken. Für PTB7 hingegen muss die Aggregation, welche die Entmischung unterdrückt, durch Additive mit Nichtlösungsmittelcharakter hervorgerufen werden. Eine Verwendung von Additiven, welche noch zu gute Löslichkeit des Polymers gewährleisten (BA, oder auch CN in der Literatur [377]), sind nicht ausreichend.

Mit EUCA ließ sich mit geringen Mengen BA die Phasenseparation zwar reduzieren, jedoch nicht unterdrücken, was an der gegenüber *p*-XY nochmals deutlich geringeren Löslichkeit von PC₆₁BM liegen könnte. Die höchsten Wirkungsgrade wurden mit EUCA erzielt, wenn eine Mischung EUCA:BA 90:10 mit zusätzlichem Additiv AA versehen wurde. Eine geringe Homogenität entsprechender Schichten limitierte dennoch den Wirkungsgrade der Solarzellen auf maximal 3 %, auch eine gewisse Funktionalisierung des PC₆₁BM ähnlich wie durch AMS kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Wenn auch das nicht-aromatische EUCA vom Standpunkt eines „grünen“ Lösungsmittel am interessantesten war, so konnten damit trotz vieler Bemühungen keine Solarzellen mit gleich guten Eigenschaften hergestellt werden, wodurch es hiernach nicht als geeignetes alternatives Lösungsmittel für organische Solarzellen angesehen werden kann.

Für PBDTT-QFF:PC₆₁BM konnten mittels HSP-Vorgehen deutlich mehr geeignete Lösungsmittel identifiziert werden, einhergehend mit einer beobachteten generell höheren Löslichkeit von PBDTT-QFF gegenüber PBDT-TPD. Mit diversen halogenfreien Lösungsmitteln (*o*-XY, *p*-XY, EB, ANI) ließen sich Wirkungsgrade der entsprechenden Solarzellen von 6,5–7,0 % erzielen, wenn eine Optimierung durch das Additiv AA durchgeführt wurde. Dagegen waren Wirkungsgrade bei ausschließlicher Verwendung der Hauptlösungsmittel zum Teil deutlich geringer ($\eta = 2,1\text{--}5,5\%$). Einer der wichtigsten Schlüsse dieser Arbeit ist die Möglichkeit, die Identifikation geeigneter Lösungsmitteln mittels HSP von deren Einsatz zur Herstellung effizienter Solarzellen entkoppeln zu können. HSP können sehr gut dafür verwendet werden, aus einer enormen Zahl organischer Lösungsmittel solche auszuwählen, in denen die Komponenten der photoaktiven Schicht eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Das HSP-Vorgehen ist jedoch nur bedingt dafür geeignet, Lösungsmittel zu ermitteln, welche zu einer optimalen Morphologie von Donor und Akzeptor führen und damit hohe Solarzellenwirkungsgrade ermöglichen. Schichtbildung durch Lösungsmittelverdunstung, damit Konzentrationsveränderungen und zeitabhängige Mechanismen in übersättigtem Zustand wie Aggregation, Viskositätserhöhung oder Entmischung sind zwar teilweise ein Resultat von Löslichkeitsunterschieden und Mischbarkeit, worüber Information in den HSP vorhanden sind, dennoch ist die Verfestigung der Schicht derart komplex, als dass dies nicht von vornherein durch HSP-Analyse korrekt abgebildet werden könnte. Die Verwendung von Lösungsmittel-Additiven, welche nur in geringer Menge der Lösung hinzugegeben werden und damit die eigentliche Löslichkeit und Qualität der Lösung in erster Linie nicht verändern, haben einen enormen Einfluss auf die Morphologie und damit

die photovoltaischen Eigenschaften der so hergestellten Solarzellen. Mit Hilfe des in Kapitel 5 identifizierten, effektiven Additivs AA konnten die HSP-ermittelten Lösungsmittel kombiniert und mit beiden Polymeren (PBDT-TPD, PBDTT-QFF) effiziente Polymer:Fulleren-Solarzellen hergestellt werden.

7 Anwendbarkeit von Xylol+Anisaldehyd für effiziente organische Solarzellen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Übertragbarkeit der Lösungsmittelkombination aus o-XY und AA auf weitere Materialsysteme sowie mit den Kriterien einer potentiellen Skalierbarkeit und Übertragbarkeit in industrielle Prozesse. Dazu wird zunächst die Trocknung von Schichten bei Verwendung von AA analysiert und mit DIO verglichen. Dabei zeigt sich, dass in DIO-prozessierten Schichten eine Verdunstung des Additivs über viele Stunden beobachtet wird, wohingegen bei Verwendung von AA entsprechende Schichten nach der Rotationsbeschichtung im Wesentlichen trocken sind. Weiterhin eignet sich o-XY+AA zur Herstellung von Solarmodulen auf größerer Fläche als bisher betrachtete Laborzellen. Nicht nur für eine Vielzahl von effizienten Polymer:Fulleren-Solarzellen, sondern auch in neuartigen fullerenfreien Solarzellen kann o-XY+AA eingesetzt werden, mit welchen durch Kombination mit den in Kapitel 4 evaluierten Polymeren Leerlaufspannungen von über 1,1 V erzielt werden.

Trocknungsanalysen in diesem Kapitel wurden in Zusammenarbeit mit Felix Buss am Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) durchgeführt. Die Übertragbarkeit von o-XY+AA auf weitere Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen ist in Teilen dem großen Interesse der gesamten Arbeitsgruppe zu verdanken, dabei vor allem Dominik Landerer und Manuel Koppitz, sowie Alexander Schulz und Michael Wagner innerhalb ihrer Bachelorarbeiten. Die resultierten Ergebnisse wurden gemeinsam publiziert [342]. Weiterhin unterstützte Alexander Schulz die Arbeiten an fullerenfreien Solarzellen innerhalb seiner Anstellung als Hilfswissenschaftler.

7.1 Trocknung von Schichten mit Anisaldehyd im Vergleich zu Diiodoktan

Ein großer Vorteil der in Kapitel 5 identifizierten effektiven Additive wie AA ist deren geringerer Siedepunkt (höherer Dampfdruck) im Vergleich zu DIO (siehe Tabelle 5.4), was in einer schnelleren Trocknung entsprechender Filme resultieren sollte. Aus diesem Grund wurden am TVT in Zusammenarbeit mit Felix Buss Untersuchungen des Trocknungsprozesses durchgeführt. Dazu diente eine Quarz-Kristall-Mikrowaage. Im Bezug auf flüssigprozessierte dünne Schichten ist es damit möglich, Änderungen der Masse (Filmdicke) zeitlich aufzulösen, selbst wenn diese Änderungen lediglich im Bereich typischer Schichtdicken von oft weniger als 100 nm liegen. Dieser Bereich ist beispielsweise mit Laserreflektometrie nicht mehr zugänglich, welche sich eher für die ursprüngliche Nassfilmdickenabnahme von meist meh-

renen Mikrometern auf ca. 100 nm eignet [393]. Hier konnten jedoch kleinste Massenänderungen erfasst werden, wie die Entweichung von Lösungsmittel- bzw. Additivresten aus den entsprechenden Schichten. Dazu wurden Lösungen von PTB7:PC₇₁BM in *o*-XY wie in Kapitel 5 hergestellt und entweder DIO oder AA ($x_{\text{Add}} = 2\%$) hinzugefügt. Dabei ist anzumerken, dass 2% AA bei den meisten Materialsystemen zu optimierten Wirkungsgraden führte, dagegen DIO meist in höherem Volumen hinzugegeben werden musste, um optimierte Solarzellen zu erzielen ($x_{\text{Add}} = 3\text{--}6\%$). Für einen davon unabhängigen Vergleich wurden hier jedoch die gleichen Additiv-Volumenanteile untersucht. Entsprechende Lösungen wurden per Rotationsbeschichtung direkt auf einen gereinigten, goldbeschichteten Quarz-Kristall aufgetragen (Drehzahl 3000 min^{-1}), dessen Resonanzfrequenz zuvor ausgemessen wurde. Unmittelbar nach der Beschichtung wurde der Quarz-Kristall in die Messkammer der Mikrowaage eingesetzt und die Veränderung der Resonanzfrequenzen $\Delta f_n n^{-1}$ der ersten fünf Harmonischen ($n = 1, 3, 5, 7, 9$) bei Raumtemperatur gemessen. Aus den Resonanzfrequenzänderungen Δf_n konnte mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung $\Delta m = -C \Delta f_n n^{-1}$ die flächenbezogene Massenänderung Δm bestimmt werden, dabei ist C die Sauerbrey-Konstante ($17,8\text{ ng cm}^{-2}\text{ Hz}^{-1}$) [394]. Dieses Vorgehen basiert auf der Näherung, dass sich der Kristall mit der darauf abgeschiedenen Masse verhält als wäre er dicker, d.h. die zusätzliche Masse folgt der Schwingung des Kristalls. Die Gültigkeit dieser Näherung wurde anhand eines Kriteriums für geringe Dissipation überprüft [395]. Für ein tiefer gehendes Verständnis von Messungen mittels Quarz-Kristall-Mikrowaage sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Felix Buss verwiesen [396].

Abbildung 7.1a,b zeigt die zeitliche Frequenzänderung von PTB7:PC₇₁BM-Schichten nach der Rotationsbeschichtung aus *o*-XY+DIO oder *o*-XY+AA, zu beachten ist die dabei um einen Faktor 10 größer gewählte Zeitspanne bei *o*-XY+DIO. Aus der Frequenzänderung wurde die flächenbezogene Masse mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung bestimmt (Abbildung 7.1c,d). Für die Schicht mit DIO ließ sich eine Massenabnahme mit konstanter Rate im ersten zeitlichen Bereich von etwa 4 h feststellen, gefolgt von einer Massenabnahme mit deutlich geringerer Rate. Dieser erste Bereich ist charakteristisch für die Verdunstung des Lösungsmittels, d.h. dominiert vom Stoffübergangsprozess an der Grenzschicht der flüssigen Phase zur Gasphase. Da sich in diesem Bereich die Steigung nicht änderte, somit keine zwei unterschiedlichen Raten erkannt wurden, kann geschlossen werden [397, 398], dass es sich bei der beobachteten Verdunstung lediglich um ein Lösungsmittel, in diesem Fall dem hochsiedenden Additiv DIO, handelte. Dagegen muss das flüchtigere Hauptlösungsmittel *o*-XY bereits während der Rotationsbeschichtung vollständig entwichen sein. Im zweiten Trocknungsabschnitt nach 4 h, vergrößert dargestellt in Abbildung 7.1e, entwich weiterhin DIO, allerdings mit deutlich geringerer Rate, da der Stoffübergang des verbliebenen DIO aus der Schicht diffusionskontrolliert geschah. Für eine weitere Schicht PTB7:PC₇₁BM aus *o*-XY+DIO wurde unmittelbar nach der Rotationsbeschichtung eine Trocknung bei 60°C für 1 min angeschlossen und die Massenabnahme gleichermaßen untersucht. Es zeigte sich, dass dadurch die Menge DIO zu Beginn der Auf-

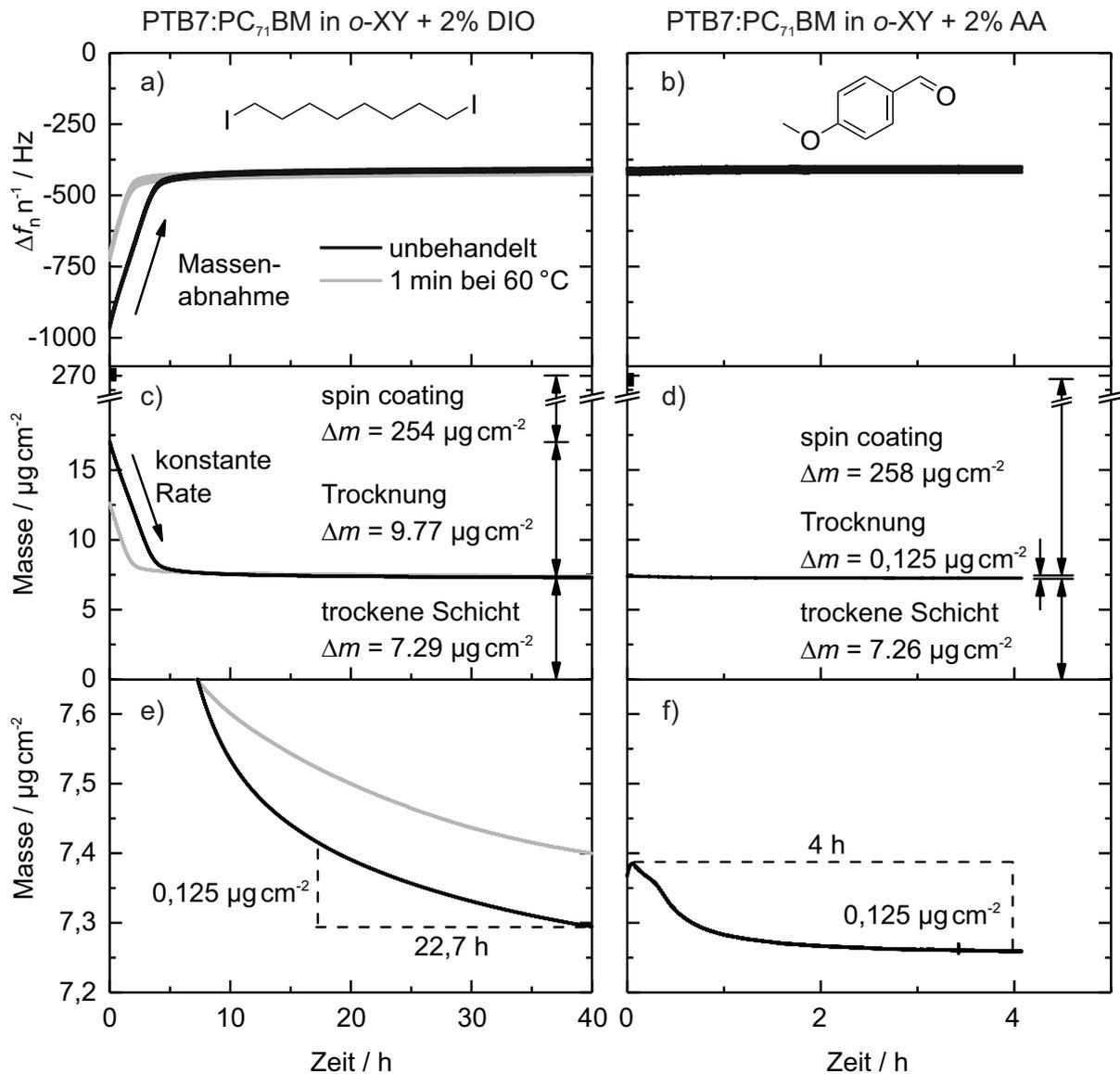


Abbildung 7.1: Trocknung der PTB7:PC₇₁BM Schicht analysiert mit Hilfe einer Quarz-Kristall-Mikrowaage unmittelbar nach der Rotationsbeschichtung aus dem Lösungsmittel a), c), e) *o*-XY+DIO oder b), d), f) *o*-XY+AA. a), b) Veränderungen der Resonanzfrequenzen während der Massenabnahme. c), d) Veränderung der flächenbezogenen Massen, bestimmt anhand der Resonanzfrequenzveränderung mittels Sauerbrey-Gleichung. Während für AA-Filme kaum eine Abnahme der Masse erkennbar ist, lässt sich in DIO-Filmen ein erster Bereich konstanter Massenabnahme erkennen, charakteristisch für die Verdunstung des Additivs. e), f) Vergrößerung der Massenänderung auf den relevanten Bereich während der zweiten Trocknungsphase, wenn das Additiv aufgrund von Diffusion aus der Schicht entweicht. Modifizierte Abbildung aus [342], veröffentlicht von The Royal Society of Chemistry unter Lizenz CC BY 3.0, 2015.

zeichnung verringert wurde, jedoch die gleiche konstante Rate der Massenabnahme im ersten, auf 2 h reduzierten, Trocknungsbereich beobachtet wurde. Dies bestätigt weiterhin, dass es sich um die Verdunstung von DIO in diesem Bereich handelte.

Im Gegensatz dazu wurde für Filme aus *o*-XY+AA nahezu keine Frequenzänderung, d.h. Massenabnahme, beobachtet. Folglich muss neben *o*-XY auch AA zum allergrößten Teil bereits während der Rotationsbeschichtung entwichen sein. Erst in der vergrößerten Darstellung (Abbildung 7.1f) kann eine diffusionskontrollierte Massenabnahme erkannt werden. Im direkten Vergleich fand eine Massenreduktion um 125 ng cm^{-2} über eine Zeitspanne von 4 h statt, was bei mit DIO hergestellten Schichten 22,7 h dauerte. Dadurch kann für die diffusionskontrollierte Entweichung von Additiven aus der PTB7:PC₇₁BM-Schicht auf einen höheren Diffusionskoeffizienten von AA im Vergleich zu DIO geschlossen werden.

Aus Kenntnis der flächenbezogenen Masse bei Ende der Messung, wenn die Schicht im wesentlichen trocken ist, kann mit der Annahme der Dichte der PTB7:PC₇₁BM-Schicht von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ die Schichtdicke bestimmt werden, welche bei allen Proben um 60 nm lag. Weiterhin kann mittels Dichte der Additive die Massenänderung während der Trocknung in einer Filmdickenänderung ausgedrückt werden. Während die Schicht aus *o*-XY+AA nach der Rotationsbeschichtung um lediglich 1 nm gegenüber der finalen trockenen Schicht erhöht war, so war die Schicht aus *o*-XY+DIO nach Rotationsbeschichtung noch um über 50 nm durch das Additiv aufgeschwollen.

Mit diesen Erkenntnissen ließ sich eindeutig die durch AA gegenüber DIO gewonnene verbesserte Trocknung bestätigen. Sowohl ist die Diffusion von Restadditivmengen bei AA schneller als bei DIO, als auch der nach der Beschichtung noch enthaltene Additivanteil bei AA um ein Vielfaches geringer. Mit DIO-hergestellte Schichten sind nach der Rotationsbeschichtung eindeutig noch nicht trocken und müssen folglich in der Praxis eine Nachbehandlung erfahren. Für Solarzellen im Labormaßstab kann dafür das Hochvakuum bei der Elektrodenabscheidung sorgen, sodass DIO ausreichend entweicht, um auf der photoaktiven Schicht die Transportschicht aufzutragen. Für eine vollständige Flüssigprozessierung muss hingegen beispielsweise eine thermische Nachbehandlung zur Trocknung der noch mit DIO-geschwollenen Schicht erfolgen, bevor die nächste Schicht aufgetragen werden kann. Alternativ konnte gezeigt werden, dass DIO auch durch ein Auftragen von alkoholischen Lösungsmitteln aus der Schicht entfernt werden kann [360–362, 399, 400], wobei die dabei verfrüht unterbrochene Morphologieentwicklung negative Auswirkungen auf die Wirkungsgrade der entsprechenden Solarzellen haben kann [401]. Diese Limitationen führten dazu, dass die Einsatzfähigkeit von Additiven in schnellen Rolle-zu-Rolle Beschichtungsprozessen oft in Frage gestellt wurde und eine Entwicklung effizienter Additiv-freier Solarzellen angestrebt wurde [402–404]. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Additiv AA hingegen konnte gezeigt werden, dass Additive nicht zwingend diese Nachteile besitzen müssen, wie sie anhand von DIO beobachtet und oft für jegliche Additive verallgemeinert werden.

7.2 Effiziente Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen

Das Hauptlösungsmittel *o*-XY (Kapitel 6) und das Additiv AA (Kapitel 5) ließen sich bisher in dieser Arbeit einsetzen, um zum einen eine gute Löslichkeit der organischen Halbleiter zu gewährleisten und zum anderen, durch die Fähigkeit die Morphologie zu optimieren, zu effizienten Solarzellen zu führen. Im Hinblick auf eine zukünftige Verwendung von *o*-XY+AA ist es wichtig, dass die Funktionalität nicht auf die jeweiligen Beispiele PTB7:PC₇₁BM und PBDT-TPD:PC₆₁BM beschränkt ist. Darum wurden aus der Literatur bekannte Polymer:Fulleren-Systeme herangezogen und die allgemeine Verwendbarkeit von *o*-XY+AA im Vergleich zu den jeweils typischerweise eingesetzten halogenhaltigen Lösungsmittel+Additiv-Kombinationen untersucht. Zunächst wurde das Polymer PTB7-Th verwendet, welches durch Thiophen-Seitenketten als strukturelle Weiterentwicklung von PTB7 angesehen werden kann. Bei Abscheidung aus CB+DIO und in Kombination mit einer modifizierten ZnO-Transportschicht wurden damit in der Literatur Wirkungsgrade über 9 % erzielt [293]. PTB7-Th war zudem eines der ersten Polymere, mit welchem durch weitere Optimierung Wirkungsgrade über 10 % erzielt werden konnten [405], was ihm auch den kommerziellen Beinamen „PCE10“ einbrachte.

In dieser Arbeit wurden PTB7-Th:PC₇₁BM (D:A 1:1,5) aus *o*-XY+AA hergestellt und mit jenen aus CB+DIO verglichen. *J–U* Kennlinien entsprechender Solarzellen sind in Abbildung 7.2a dargestellt, sämtliche Kenngrößen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Aus *o*-XY und mittels 2 % AA optimierte Solarzellen erzielten dabei einen Wirkungsgrad von 8,3 %. Dies übertraf den Wirkungsgrad, der mit CB und 4 % DIO als Referenz erzielt werden konnte ($\eta = 7,5\%$). Deutlich fiel für PTB7-Th:PC₇₁BM aus *o*-XY die Notwendigkeit für das Additiv AA auf. Solarzellen, die nur aus *o*-XY hergestellt wurden, besaßen aufgrund eines sehr geringen FF von ca. 30 % lediglich Wirkungsgrade von 2,3 %.

Poly(2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol)) (PDTP-DFBT) erzielte in der Literatur Aufmerksamkeit als eines der effizientesten Absorberpolymere mit geringer Energielücke ($E_{\text{opt}} < 1,4\text{eV}$) [406], wodurch es auch in effizienten Tandem-Solarzellen [407–409] oder ternären Absorbermischungen [410, 411] eingesetzt wurde. Wirkungsgrade von bis zu 8 % wurden dabei durch Abscheidung der PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Schicht aus *o*-DCB erzielt [406]. In dieser Arbeit führte dieses Vorgehen lediglich zu einem Wirkungsgrad von 4 % (*J–U* Kennlinien in Abbildung 7.2b). Große Abhängigkeiten der photovoltaischen Eigenschaften von den Polymereigenschaften (u.a. Molekulargewicht) sind bekannt [412], d.h. Solarzellen der hier verwendeten Polymerbatch können durchaus deutlich von Rekorden in der Literatur abweichen. Bei Herstellung der Schicht aus *o*-XY wurden nur geringe Wirkungsgrade kleiner 1 % erzielt. Grund dafür waren wie bei PTB7:PC₇₁BM in Kapitel 6.2 deutliche Fullerenagglomerate ohne Additivgebrauch, wie in der Bachelorarbeit von Alexander Schulz im Detail erläutert wird [413]. Diese traten nicht länger

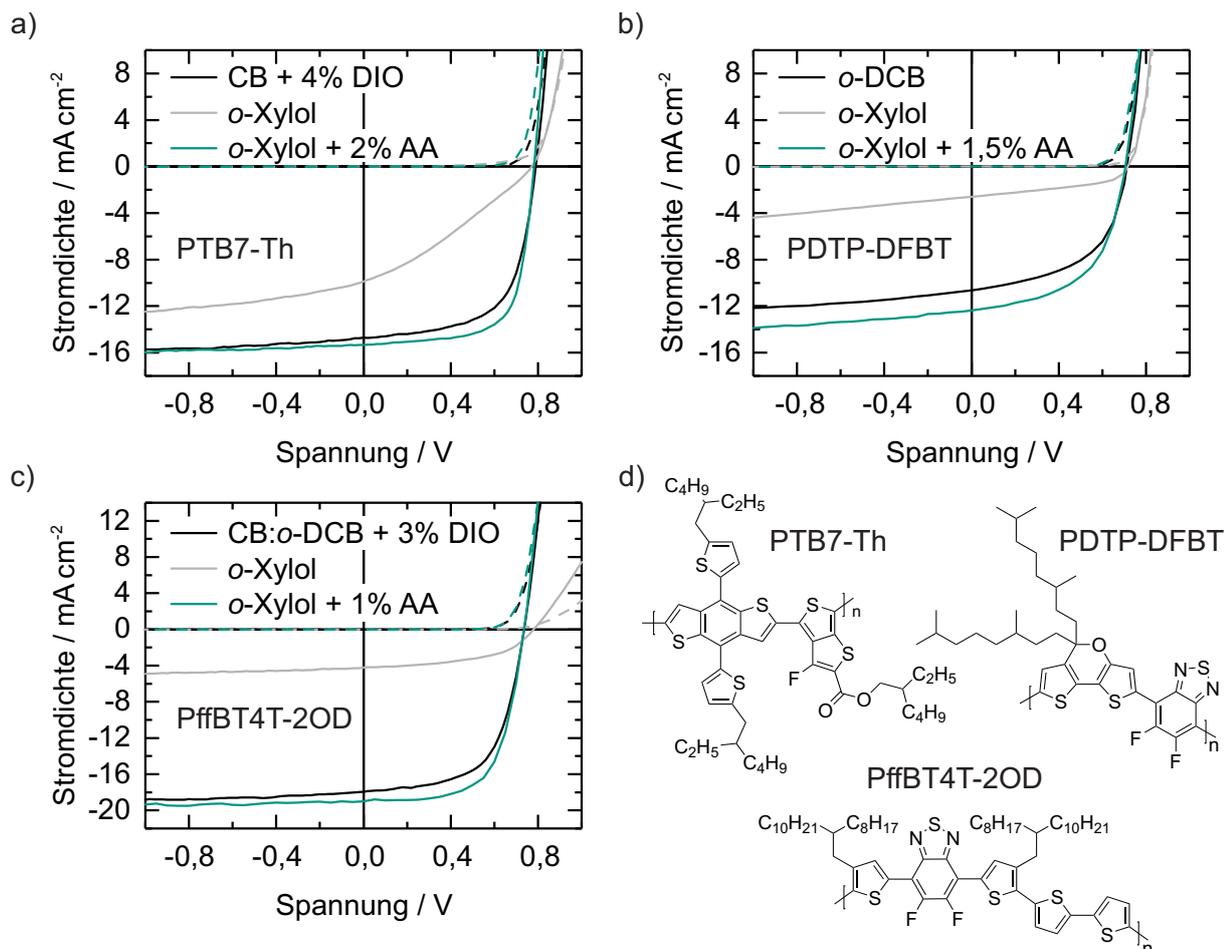


Abbildung 7.2: Repräsentative $J-U$ Kennlinien von Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen bei Herstellung aus *o*-XY und *o*-XY+AA und verglichen mit halogenhaltigen Lösungsmitteln wie in der Literatur eingesetzt. Solarzellen basierend auf a) PTB7-Th, b) PDTP-DFBT und c) PffBT4T-2OD. d) Strukturformeln der Polymere. Modifizierte Abbildung aus [342], veröffentlicht von The Royal Society of Chemistry unter Lizenz CC BY 3.0, 2015.

in Erscheinung, wenn AA eingesetzt wurde, wodurch sich die Wirkungsgrade der entsprechenden Solarzellen auf 4,7 % steigern ließen. Weiterhin wurde sogar eine höhere Löslichkeit des PDTP-DFBT in *o*-XY gegenüber *o*-DCB festgestellt, was neben dem Gefahrenaspekt im Hinblick auf bessere Prozessierbarkeit als weiterer Vorteil dieser Lösungsmittelkombination verstanden werden kann.

Als letztes Beispiel dient hier das Polymer PffBT4T-2OD. Als Repräsentant einer Klasse von Polymeren, die sich durch temperaturabhängige Aggregation auszeichnen, welche bereits in Lösung beobachtbar ist [25, 26, 414], unterscheidet sich PffBT4T-2OD deutlich von den übrigen eher amorphen Polymeren in dieser Arbeit. In der Literatur wurden höchste Wirkungsgrade über 10 % erzielt, wenn PffBT4T-2OD:Fulleren (D:A 1:1,2) aus einem Gemisch von CB:*o*-DCB (Volumenverhältnis 1:1) und DIO als Additiv ($x_{\text{Add}} = 3\%$) eingesetzt wurde [25]. Zusätzlich dazu mussten Lösung und Substrat auf 110 °C erwärmt werden, um die temperaturabhängige Aggregation in einer optimalen Morphologie resultieren zu lassen. Hinzu kam ein thermischer

Tabelle 7.1: Durchschnittliche Kenngrößen der Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen aus Abbildung 7.2 bei Abscheidung der Schicht aus verschiedenen Lösungsmittel+Additiv-Kombinationen.

Polymer	Lösungs- mittel	Additiv	J_{sc} /mA cm ⁻²	U_{oc} /mV	FF /%	η /%	η_{max} /%
PTB7-Th	CB	4 % DIO	15,1 ± 0,2	791 ± 3	62 ± 1	7,5 ± 0,1	7,6
	<i>o</i> -XY	–	10,0 ± 0,1	772 ± 1	31 ± 1	2,3 ± 0,1	2,4
	<i>o</i> -XY	2 % AA	15,3 ± 0,2	783 ± 1	69 ± 1	8,3 ± 0,1	8,5
PDTP-DFBT	<i>o</i> -DCB	–	10,6 ± 0,2	712 ± 3	53 ± 1	4,0 ± 0,1	4,2
	<i>o</i> -XY	–	2,6 ± 0,1	720 ± 4	45 ± 1	0,9 ± 0,1	0,9
	<i>o</i> -XY	1,5 % AA	12,4 ± 0,1	704 ± 5	54 ± 1	4,7 ± 0,2	5,0
PffBT4T-2OD	(<i>o</i> -D)CB ^a	3 % DIO	17,5 ± 0,4	736 ± 3	60 ± 1	7,7 ± 0,3	8,1
	<i>o</i> -XY	–	4,0 ± 0,2	775 ± 15	48 ± 2	1,5 ± 0,1	1,7
	<i>o</i> -XY	1 % AA	18,0 ± 1,0	738 ± 3	68 ± 3	9,0 ± 0,2	9,5

^a Gemisch CB:*o*-DCB im Volumenverhältnis 1:1.

Ausheizschritt bei 85 °C für 5 min. Dies zusammengenommen verdeutlicht die Komplexität der Prozessierung und jener Parameter, durch welche sich optimale Morphologien und höchste Wirkungsgrade erzielen ließen. Eine Reproduktion dieses Vorgehens mit CB:*o*-DCB+DIO führte in der Arbeitsgruppe am LTI zu PffBT4T-2OD:PC₇₁BM-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 7,7 %. Aus *o*-XY abgeschiedene Schichten erreichten lediglich Wirkungsgrade um 1,5 %. Dagegen führte die Hinzugabe von AA zu einer deutlichen Erhöhung von FF und J_{sc} , wodurch Solarzellen mit Wirkungsgraden über 9 % resultierten. Eine Weiterentwicklung des Absorbergemischs auf PffBT4T-2OD:PC₆₁BM:PC₇₁BM (1:1,14:0,06) ermöglichte eine Abscheidung der Schicht bei geringeren Temperaturen (85 °C Lösung und Substrat) und steigerte den Wirkungsgrad entsprechender Solarzellen bei Abscheidung aus *o*-XY und 2 % AA auf 10,1 % [415]. Auch für Polymere mit starken Aggregationseigenschaften wie PffBT4T-2OD ist *o*-XY+AA somit eine sehr gut geeignete Lösungsmittel+Additiv-Kombination.

7.3 Skalierung von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen

Innerhalb des MatHero-Projekts war ein weiteres Ziel, die entwickelten BDT-Q-Polymere (siehe Kapitel 4) in Richtung großflächigerer Prozessierung zu prüfen. Dies galt als Vorbereitung zur Übernahme des Projektpartners Eight19, welche daraufhin Solarmodule im Rolle-zu-Rolle Verfahren herstellten. Halogenfreie Lösungsmittel waren eine Voraussetzung, um Prozesse in die industrielle Fertigung übertragbar zu machen. Von den in Kapitel 6.5 identifizierten halogenfreien Lösungsmitteln war *o*-XY auch für PBDTT-QFF:PC₆₁BM aufgrund guter Löslich-

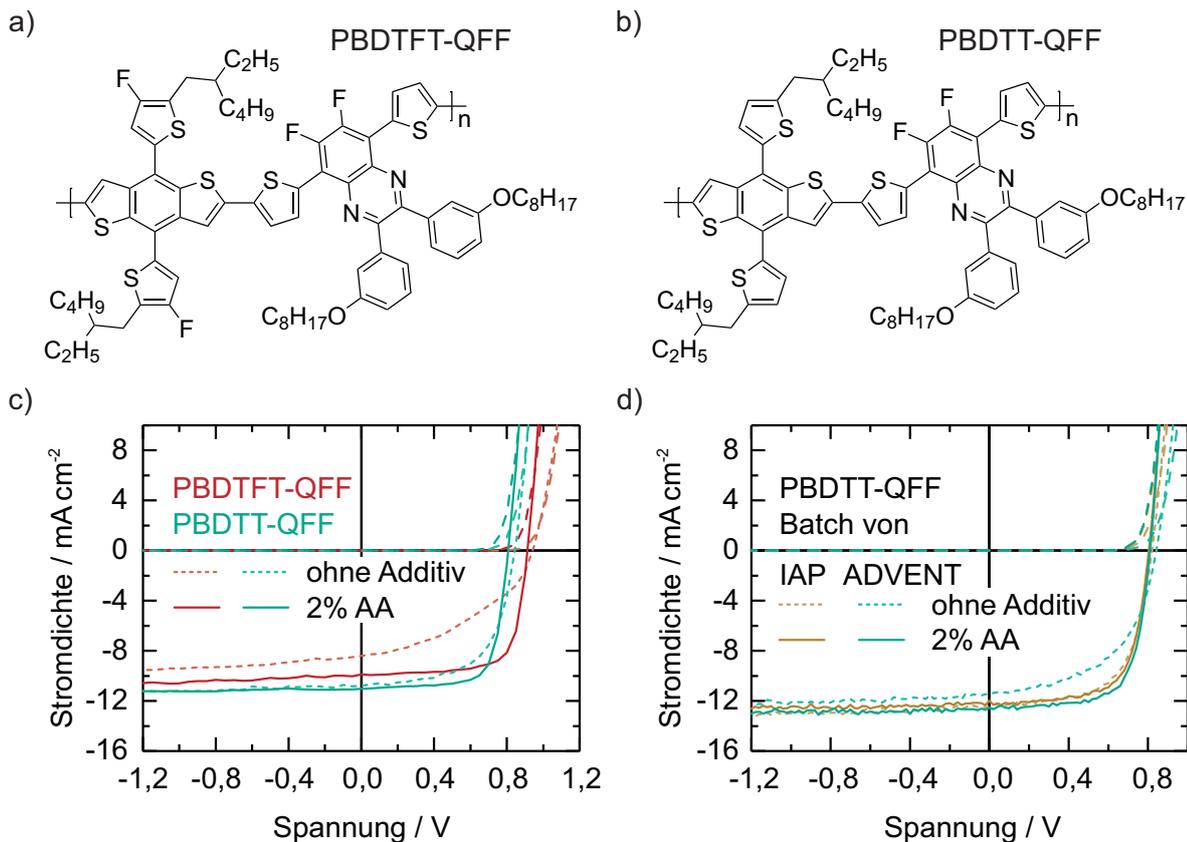


Abbildung 7.3: Strukturformeln von a) PBDTFT-QFF und b) PBDTT-QFF, welche in diesem Abschnitt als Absorberpolymere dienen. c) Repräsentative $J-U$ Kennlinien von Polymer:PC₆₁BM-Solarzellen bei Abscheidung aus o -XY oder o -XY+AA mit den Polymeren PBDTFT-QFF oder PBDTT-QFF. d) Vergleich der $J-U$ Kennlinien von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen mit unterschiedlichen Polymerbatches ($d \approx 165$ nm).

keit und zusammen mit einer Solarzellenoptimierung durch AA eine gute Option. Im Hinblick auf höchste Wirkungsgrade schien das Polymer PBDTFT-QFF gegenüber PBDTT-QFF noch vielversprechender, welches mit einer um 100 mV erhöhten U_{oc} bei ähnlicher Absorption wie PBDTT-QFF zu den höchsten Wirkungsgraden um 8 % aus o -DCB+DIO führte (siehe Kapitel 4.1.2). Abbildung 7.3a zeigt die $J-U$ Kennlinien von PBDTFT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen, wenn diese aus o -XY oder o -XY+AA hergestellt wurden und vergleicht sie mit Solarzellen basierend auf PBDTT-QFF (wie in Kapitel 6.5). Die zugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Mit 2 % AA optimierte Solarzellen von PBDTFT-QFF:PC₆₁BM erzielten einen sehr hohen FF von 74 % und eine U_{oc} über 0,9 V, äquivalent zu optimierten PBDTFT-QFF:PC₇₁BM-Solarzellen aus o -DCB+DIO. Die geringere Absorption von PC₆₁BM gegenüber PC₇₁BM führte zu einer leicht geringeren J_{sc} von 10 mA cm^{-2} von 100 nm dicken Absorberschichten, wodurch Wirkungsgrade von 6,7 % erzielt wurden. Dagegen lieferten Solarzellen, welche ohne AA hergestellt wurden, Wirkungsgrade von lediglich 3,3 %, deutlich geringer aufgrund eines stark reduzierten FF von ca. 40 %. Im Gegensatz dazu erzielten Solarzellen

Tabelle 7.2: Durchschnittliche Kenngrößen von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen aus Abbildung 7.3 mit zwei verschiedenen PBDTT-QFF-Batches, hergestellt aus *o*-XY ohne und mit AA als Additiv.

Polymer	Additiv	d /nm	J_{sc} /mA cm ⁻²	U_{oc} /mV	FF /%	η /%	η_{max} /%
PBDTFT-QFF	–	100	8,6 ± 0,2	938 ± 4	41 ± 1	3,3 ± 0,2	3,6
	2 % AA	100	9,9 ± 0,1	915 ± 2	74 ± 1	6,7 ± 0,1	6,8
PBDTT-QFF _{ADVENT} ^a	–	125	10,7 ± 0,2	841 ± 5	59 ± 1	5,3 ± 0,1	5,5
	2 % AA	120	10,9 ± 0,1	812 ± 7	72 ± 2	6,4 ± 0,2	6,7
PBDTT-QFF _{ADVENT} ^a	–	160	11,6 ± 0,1	843 ± 1	53 ± 1	5,2 ± 0,1	5,3
	2 % AA	165	12,5 ± 0,1	812 ± 2	69 ± 1	7,0 ± 0,1	7,1
PBDTT-QFF _{IAP} ^b	–	170	12,4 ± 0,1	819 ± 2	62 ± 1	6,3 ± 0,1	6,4
	2 % AA	160	12,2 ± 0,2	805 ± 1	68 ± 1	6,7 ± 0,1	6,8

^a Batch verwendet in Kapitel 6 und Abschnitt 7.3 folgend. Lösungen gefiltert mit PTFE 0,2 µm.

^b Batch verwendet in Kapitel 4 und Abschnitt 7.4. Ungefilterte Lösung verwendet.

basierend auf dem Polymer PBDTT-QFF selbst ohne AA Wirkungsgrade von ca. 5,5 %. Ein direkter Vergleich zeigt somit, dass eine Optimierung durch Additive mit PBDTFT-QFF deutlich notwendiger ist als mit PBDTT-QFF, ähnlich wie bei Abscheidung von Polymer:PC₇₁BM-Schichten in Kapitel 4.1.2 aus *o*-DCB ohne Additiv. Mit AA optimierte PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen führten zu Wirkungsgraden von 6,4 %, gegenüber PBDTFT-QFF und bei ähnlicher Schichtdicke nur leicht geringer. Auch wenn PBDTFT-QFF gegenüber PBDTT-QFF bei gleichermaßen intensiver Optimierung entsprechender Polymer:Fulleren-Solarzellen durch die höhere U_{oc} immer zu höheren Wirkungsgraden führen müsste, so wurde für die weitere Hochskalierung PBDTT-QFF ausgewählt, was zu einem früheren Zeitpunkt des Projekts verfügbar war und in deutlich größerer Menge zur Verfügung stand. Von PBDTT-QFF waren weiterhin mehrere Batches vorhanden, zum einen synthetisiert am IAP, zum anderen von ADVENT, letztere in ausreichender Menge allen Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Interessant war, dass sich die photovoltaischen Eigenschaften entsprechender Solarzellen der beiden Polymerbatches durchaus unterschieden, jedoch nur deutlich, wenn keine Additive zur Optimierung verwendet wurden. Abbildung 7.3b zeigt die $J-U$ Kennlinien der entsprechenden Solarzellen, die abgesehen von der Polymerbatch identisch hergestellt wurden und eine gleich große Schichtdicke von 165 nm aufwiesen. Während Solarzellen, die mit 2 % AA optimiert wurden, nahezu identische Eigenschaften und Wirkungsgrade von ca. 7 % erzielten, so ließ sich mit PBDTT-QFF_{ADVENT} bei Abscheidung aus *o*-XY ohne Additiv lediglich ein Wirkungsgrad von 5,2 % erzielen. Dieser war gegenüber optimierten Solarzellen aufgrund eines geringeren FF von 53 % reduziert. Mit PBDTT-QFF_{IAP} dagegen konnte aus *o*-XY immerhin ein Wirkungsgrad von 6,3 % erzielt wer-

den, dank eines FF von 62 %. Leichte Unterschiede in der Molekulargewichtverteilung können zu veränderten Aggregationseigenschaften führen, welche wiederum vor allem bei Abscheidung aus reinem Hauptlösungsmittel die Morphologiebildung maßgeblich beeinflussen, was sich in den photovoltaischen Eigenschaften entsprechender Solarzellen bemerkbar macht. Um so wichtiger ist die Tatsache, dass eine Optimierung durch Additive wie AA die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen von Polymerbatch-Unterschieden unabhängiger machen. Dies ist als weiteres positives Kriterium für den Einsatz von Additiven hervorzuheben. Somit konnte die PBDTT-QFF-Batch von ADVENT für die im nächsten Abschnitt folgende Hochskalierung verwendet werden, auch wenn diese in additivfreien Solarzellen derjenigen des IAP unterlegen war. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass *o*-XY+AA auch erfolgreich für die Herstellung von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen mit dem durch direkte Arylierung polymerisierten PBDTT-QFF^{DArP-4} verwendet werden konnte. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 erzielte dieses gegenüber den Stille-Polymeren einen leicht reduzierten FF, konnte jedoch einen Wirkungsgrad von bis zu 5,1 % erreichen ($U_{oc} = 0,85 \text{ V}$, $FF = 63 \%$, $J_{sc} = 9,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $d \approx 90 \text{ nm}$).

Für eine großflächige Herstellung von organischen Solarmodulen im industriellen Maßstab spielt die Schichtdicke nicht nur als Eingangsparameter auf den Wirkungsgrad eine wichtige Rolle. Durch Schichtdicken von lediglich 100 nm, wie sie bei Laborzellen üblich sind, werden Kurzschlüsse und Shunts durch Partikel wahrscheinlicher, was die Ausbeute an funktionalen Solarmodulen deutlich reduzieren könnte. Dickere Schichten ($d \approx 300 \text{ nm}$) sind somit aus Sicht eines defektfreien Beschichtungsprozesses wünschenswert. Allerdings sind organische Solarzellen mit typischen Absorbermaterialien aufgrund geringer Ladungsträgermobilitäten und erhöhter Rekombination in ihrem Wirkungsgrad nicht tolerant gegenüber größeren Schichtdicken, durch welche das elektrische Feld innerhalb der Solarzelle reduziert wird und die Wahrscheinlichkeit für Raumladungseffekte aufgrund geringer Mobilität zunehmen. Nur mit wenigen Absorbermaterialsystemen war es in der Literatur möglich, höchste Wirkungsgrade bei Schichtdicken über 300 nm zu erzielen bzw. beizubehalten. Dazu zählen Polymer:Fulleren-Solarzellen mit P3HT [416, 417], mit Polymeren der Klassen PBDT-TAZ [282], PBDT-BT [280, 418], PBDT-Naphtho[1,2-*c*:5,6-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (NT) [419], mit DPP-Polymeren [97, 420] und Th-BT- [421] oder Th-BT-Polymeren [422] ähnlich PffBT4T-2OD [25] sowie neuerdings einigen Polymer:NFA-Kombinationen [423–425]. Dabei wurde für die überwiegende Mehrheit der Polymere dieser Veröffentlichungen eine starke Aggregation, bzw. Kristallinität beobachtet, was offensichtlich als gewisse Voraussetzung für hohe Ladungsträgermobilitäten und Schichtdickentoleranz des Wirkungsgrades verstanden werden kann.

Abbildung 7.4a zeigt die $J-U$ Kennlinien der Solarzellen basierend auf PBDTT-QFF:PC₆₁BM bei verschiedenen Schichtdicken von 100 nm bis 320 nm. Die zugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 7.3 aufgeführt sowie in Abbildung 7.4b als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Es zeigte sich, dass bis $d = 230 \text{ nm}$ die J_{sc} gesteigert werden kann, jedoch durch eine Reduktion des FF kompensiert wird. Die veränderte Form der Kennlinie mit geringem FF bei $d = 320 \text{ nm}$

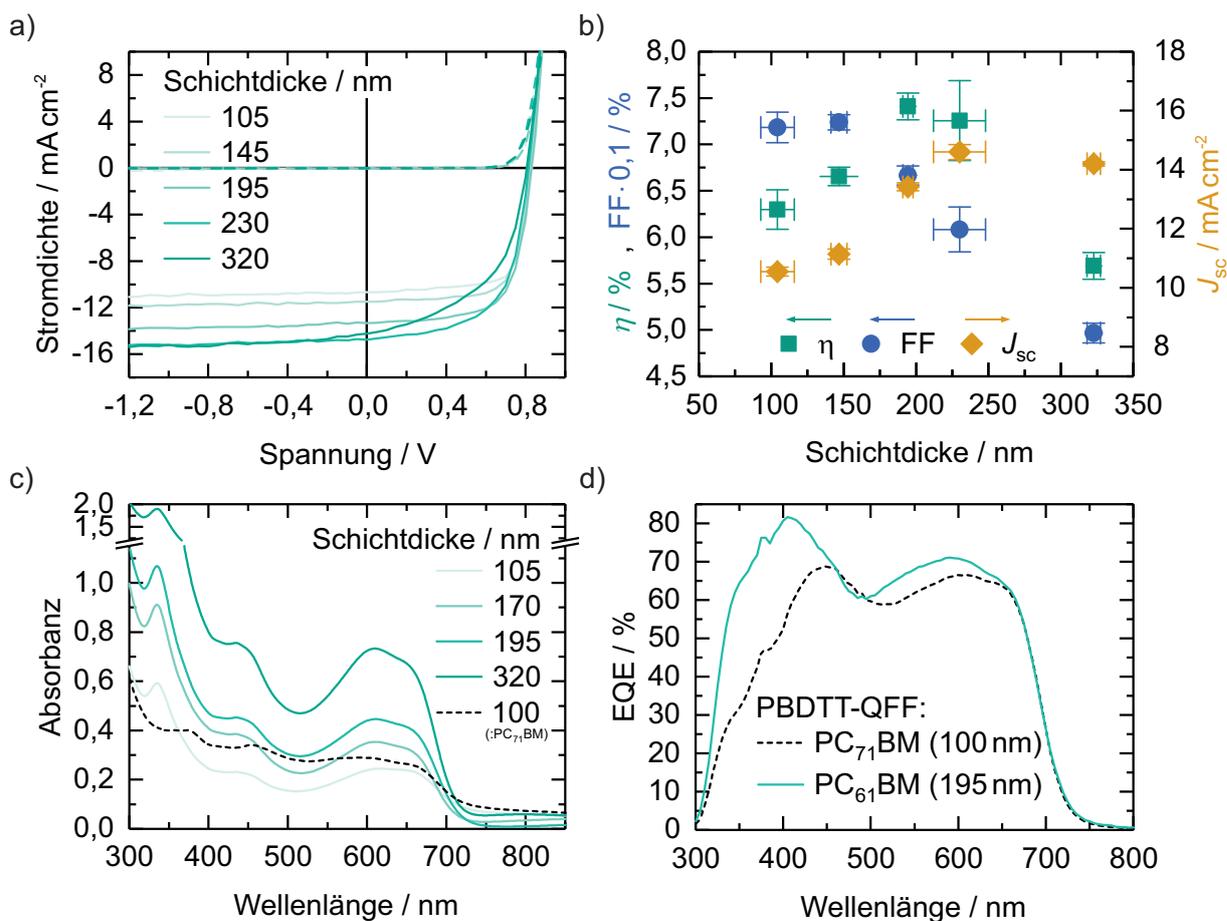


Abbildung 7.4: a) Repräsentative $J-U$ Kennlinien von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen aus o -XY+AA mit verschiedener Schichtdicke. b) Kenngrößen FF, J_{sc} und η als Funktion der Schichtdicke. c) Absorbanz entsprechender PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Schichten, im Vergleich zu PBDTT-QFF:PC₇₁BM aus Kapitel 4.1.2. d) EQE einer mit $d = 195$ nm optimierten PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzelle im Vergleich zur EQE der 100 nm dicken PBDTT-QFF:PC₇₁BM-Solarzelle.

Tabelle 7.3: Durchschnittliche Kenngrößen von PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen aus Abbildung 7.4 mit verschiedener Schichtdicke bei Herstellung aus o -XY+AA.

d / nm^a	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	U_{oc} / mV	FF / %	$\eta / \%$	$\eta_{max} / \%$
105	$10,6 \pm 0,2$	830 ± 3	72 ± 2	$6,3 \pm 0,2$	6,6
145	$11,1 \pm 0,2$	825 ± 3	72 ± 1	$6,7 \pm 0,1$	6,8
195	$13,4 \pm 0,1$	828 ± 3	67 ± 1	$7,4 \pm 0,1$	7,5
230	$14,6 \pm 0,3$	816 ± 5	61 ± 2	$7,3 \pm 0,4$	7,6
320	$14,2 \pm 0,1$	806 ± 3	50 ± 1	$5,7 \pm 0,1$	5,8

^a Unterschiedliche Schichtdicken d hergestellt durch Rotationsbeschichtung bei verschiedenen Drehzahlen von Lösungen mit $c_D = 12 \text{ g L}^{-1}$ (mit $x_{Add} = 2\%$ AA) oder $c_D = 16 \text{ g L}^{-1}$ (mit $x_{Add} = 3\%$ AA).

führte zudem zu einer Reduktion der J_{sc} . Nur durch zusätzliche negative Spannung wird die gleiche gesättigte Photostromdichte extrahiert, wie im Fall von $d = 230\text{ nm}$. Zusammen führte dies zu einem Optimum des Wirkungsgrades 7,5 % bei einer Schichtdicke von 195–230 nm. Abbildung 7.4c zeigt die Absorbanz entsprechender PBDTT-QFF:PC₆₁BM Schichten verschiedener Dicke, verglichen mit der von PBDTT-QFF:PC₇₁BM aus Kapitel 4.1.2. Der höhere Kurzschlussstrom ($J_{sc} = 13,4\text{ mA cm}^{-2}$) von 195 nm dicken PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Schichten im Vergleich zu Solarzellen mit 100 nm PBDTT-QFF:PC₇₁BM-Schichten ($J_{sc} = 12,4\text{ mA cm}^{-2}$) resultierte aus der höheren EQE im Bereich der Absorption des Polymers ($\lambda > 500\text{ nm}$) aufgrund der größeren Schichtdicke, sowie im Bereich der PC₆₁BM-EQE ($\lambda < 450\text{ nm}$), wie Abbildung 7.4d zeigt. Wenn auch nicht gänzlich tolerant gegenüber größeren Schichtdicken, so wurden mit einer Schichtdicke von ca. 200 nm trotz Kompromiss aus FF und J_{sc} die höchsten Wirkungsgrade erzielt. Diese Schichtdicke galt als Zielgröße weiterer Versuche mit anderem Beschichtungsverfahren.

Während für die Beschichtung kleiner Laborzellensubstrate die Rotationsbeschichtung ein ideales Verfahren dargestellt, so erweist sich das nötige Lösungsvolumen für größere Substrate als wenig Material sparend. Aus diesem Grund wurden die flüssigprozessierten Schichten von Solarmodulen mit einer Substratgröße von $4 \times 4\text{ cm}^2$ durch Meniskusbeschichtung hergestellt [426]. Dazu wurde ein Filmziehgerät (Zehntner GmbH Testing Instruments, ZAA 2300) mit zugehörigem Universal-Applikator (ZUA 2000) verwendet, welcher eine in den Spalt aus Applikator und Substrat eingebrachte Flüssigkeit mit definierter Geschwindigkeit horizontal über das Substrat verteilt und dabei einen dünnen Film hinterlässt. Temperatur der Auflagefläche, Spaltabstand, Lösungsmittelvolumen und Geschwindigkeit sind dabei die Parameter, mit denen Einfluss auf die Schichtdicke und Schichttrocknung genommen werden kann. Für eine weitere Beschreibung des Beschichtungsverfahrens sei an dieser Stelle auf die Dissertationen von Konstantin Glaser oder Manuel Koppitz verwiesen [427, 428]. Bei der Hochskalierung von Laborsolarzellen mit kleinen Flächen zu größeren Substratflächen ist es weiterhin essentiell, dass das Layout als Modul ausgeführt ist. Durch größere Flächen steigt der photogenerierte Strom linear an, wodurch ohmsche Verluste in den Elektroden zu einem signifikanten Wirkungsgradverlust beitragen [429, 430]. Daher werden größere Flächen durch die serielle Verschaltung von einzelnen Solarzellen aufgebaut, welche meist als Streifen ausgeführt sind. Abbildung 7.5a zeigt schematisch den Aufbau eines Solarmoduls mit sogenannter monolithischer Verschaltung. Dabei müssen die einzelnen Schichten strukturiert ausgeführt werden. Zum einen werden dazu die Flächen der substratnahen Elektrode voneinander getrennt (Strukturierung, engl. *patterning*, P1). Für eine Kontaktierung der oberen Elektrode zur unteren Elektrode der darauffolgenden Zelle muss des Weiteren die photoaktive Schicht aufgetrennt werden (P2) und zuletzt die obere Elektrode eine Strukturierung (P3) aufweisen, um eine elektrische Trennung der einzelnen Bereiche zu gewährleisten. Dadurch werden die einzelnen Zellstreifen miteinander verbunden, im Betrieb addieren sich die Photospannungen der Solarzellen, während ein Stromtransport

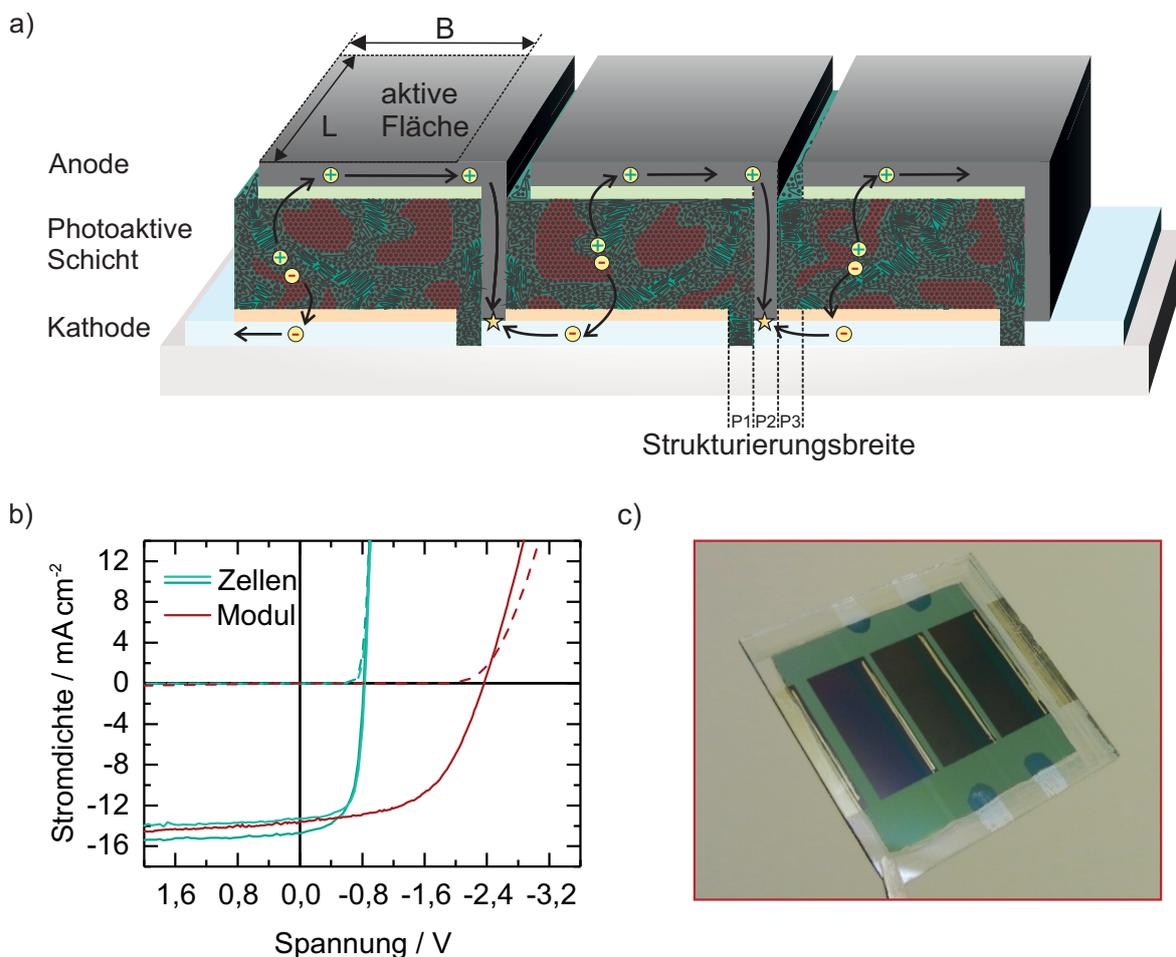


Abbildung 7.5: a) Schematischer Aufbau eines Solarmoduls mit monolithischer Verschaltung. Durch Strukturierungen P1–P3 werden die Elektroden in einzelne Zellen separiert und ein Kontakt geschaffen, der die Anode einer Zelle mit der Kathode der nächsten verbindet. Dadurch addieren sich die Photospannungen der einzelnen Zellen und der Gesamtstrom wird reduziert, wodurch ohmsche Verluste in den Elektroden gegenüber großflächigen Solarzellen verringert werden. b) $J-U$ Kennlinie des effizientesten Solarmoduls ($\eta = 5,8\%$) basierend auf PBDTT-QFF:PC₆₁BM, abgeschieden aus *o*-XY und 2% AA. Im Vergleich dazu die $J-U$ Kennlinien kleiner Laborzellen mit ähnlicher Schichtdicke. c) Photo des $4 \times 4 \text{ cm}^2$ großen Solarmoduls (aktive Fläche $4,2 \text{ cm}^2$).

entlang der Elektroden stattfindet und in jeder einzelnen Zelle die gleiche Stromdichte herrscht. Entlang jeder Zellelektrode steigt die Stromdichte durch Einsammeln der photogenerierten Ladungsträger an, wodurch neben ohmschen Verlusten ein Potentialgradient entlang der Elektroden dazu führt, dass nicht alle Bereiche im optimalen Arbeitspunkt betrieben werden [431–434]. Durch schmale Zellbreiten B werden dagegen Ströme gering gehalten und ohmsche Verluste reduziert. Allerdings ist mit jeder Zelle ein Strukturierungsbereich verbunden, dessen Fläche innerhalb der Strukturierungsbreite (P1 – P3) nicht zur Energieerzeugung beiträgt und die aktive Fläche des Solarmoduls reduziert. Je nach Strukturierungsbreite ergibt sich somit ein Optimum der Zellbreite, welches von den Leitfähigkeiten der Elektroden, Kontaktwiderstand des Verschaltungsbereichs sowie Kurzschlussstromdichte des Absorbermaterials (und damit auch Bestrahlungsstärke der Anwendung) abhängt [435]. In dieser Arbeit fand die Strukturierung durch Ätzen des ITO (P1), mechanisches Entfernen der Absorberschicht durch Kratzen (P2) und durch die strukturvorgebende Aufdampfmaske der metallischen Elektrode statt (P3), wodurch die Strukturierungsbreite mit 3 mm im Vergleich zur Zellbreite ($B = 7$ mm) recht groß ausfiel. In diesem Hinblick ist das gewählte Modullayout („M1“ in [427]) nicht optimal, für zukünftige Solarmodule bietet sich jedoch Laserstrukturierung an, um Strukturierungsbreiten von wenigen 100 μm zu erzielen [436–439].

Mit diesem Modullayout arbeitend führte die Meniskusbeschichtung der PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Lösung basierend auf *o*-XY+AA zu homogenen Schichten mit einer Schichtdicke von ca. 200 nm. Die $J-U$ Kennlinie des effizientesten Moduls (aktive Fläche $3 \cdot B \times L = 4,2 \text{ cm}^2$) ist in Abbildung 7.5b im Vergleich zu denen kleiner Laborzellen (aktive Fläche ca. 0,1 mm^2) mit Schichtdicken von 195 nm oder 230 nm dargestellt, welche mittels Rotationsbeschichtung hergestellt wurden. Die Stromdichte des Moduls wurde dabei bestimmt, indem der gemessene Strom auf die aktive Fläche einer der drei Zellstreifen bezogen wurde. Trotz einer Herstellung der photoaktiven Schicht an Umgebungsluft konnte eine hohe J_{sc} von 14,6 mA cm^{-2} erzielt werden. Die U_{oc} des Moduls betrug durch die Spannungsaddition der einzelnen Zellen einen Wert von 2,36 V, dreifach höher als die U_{oc} der Laborzellen. Lediglich der FF war mit 54 % gegenüber kleinen Laborzellen deutlich reduziert, wofür die Verluste innerhalb der ITO-Elektrode verantwortlich waren. Durch einen Stromweg innerhalb der ITO-Elektrode jeder Zelle von fast 1 cm fallen ohmsche Verluste deutlich ins Gewicht, was die Kennlinienform durch den größeren Serienwiderstand beeinflusst und den FF reduziert. Mit einem Wirkungsgrad von 5,8 % (bezogen auf die aktive Fläche) wies das effizienteste Modul dennoch eine für dieses Modullayout geringe Differenz zwischen Laborzellenrekord und Modul auf. Dies unterstrich das Potential der Materialien und Lösungsmittel der photoaktiven Schicht für eine erfolgreiche Hochskalierung.

7.4 Xylol+Anisaldehyd zur Herstellung von fullerenfreien Polymersolarzellen

Bisher wurden in dieser Arbeit ausschließlich Fullerene (PC_{61}BM , PC_{71}BM) als Akzeptor der photoaktiven Schicht eingesetzt. Über mehr als 15 Jahre waren funktionalisierte Fullerene als Akzeptor effizienter organischer Solarzellen ohne wirkliche Konkurrenz. Alternativen, welche nicht auf Fulleren basierten (NFA), führten ein Schattendasein und lagen in ihren Wirkungsgraden entsprechender Solarzellen zurück [440, 441]. Meist waren diese Rylene-basierte kleine Moleküle (beispielsweise Perylendiimide), bei denen sich nur schwer eine optimale Morphologie einstellen ließ [442]. Im Jahre 2015 jedoch erlangten NFA-Solarzellen große Aufmerksamkeit, als IDT-basierte A-D-A Oligomere Wirkungsgrade über 6% erzielten und damit, kombiniert mit manchen Polymerdonoren, nur noch geringfügig Fullerenen unterlegen waren [442, 443]. Als weiterer Meilenstein der Entwicklung konnten einige NFAs in Kombination mit P3HT Wirkungsgrade von über 6% erzielen, 2016 sogar über 7% in einem ternären Absorbergemisch [444], welche deutlich erhöht gegenüber typischen PC_{61}BM - oder PC_{71}BM -Akzeptoren waren [441, 444–446]. Diese NFAs des Aufbaus $\text{A}_2\text{-A}_1\text{-D-A}_1\text{-A}_2$ bestanden aus einem IDT-Kern, mit BT-Akzeptorbaustein A_1 und Rhodanin-Akzeptor A_2 (IDTBR), und können als Weiterentwicklung eines Fluoren-basierten Pendants, veröffentlicht von der Arbeitsgruppe um Iain McCulloch, angesehen werden [447]. Das gegenüber PC_{61}BM um 0,2 eV höher liegende LUMO dieser IDTBR-Akzeptoren führte zu einer höheren U_{oc} der entsprechenden Solarzellen um ca. 200 mV, was neben einer leicht höheren J_{sc} die Hauptursache der Wirkungsgraderhöhung gegenüber PC_{61}BM darstellte [445, 446].

Gegen Ende dieser Arbeit erschienen NFAs somit aufgrund folgender Fragestellungen von besonderem Interesse: i) Lassen sich diese mit den in Kapitel 4 entwickelten Polymerdonoren kombinieren um effiziente Solarzellen zu produzieren? ii) Welchen Einfluss haben Additive bei der Prozessierung im Vergleich zu den Erkenntnissen über Polymer:Fulleren-Systeme? iii) Kann $o\text{-XY+AA}$ auch für zukünftige, auf NFAs basierende, Solarzellen verwendet werden? Die im folgenden vorgestellten Experimente versuchen Antworten auf diese Fragen zu finden. Abbildung 7.6a zeigt die Strukturformeln von O-IDTBR und EH-IDTBR, welche ab einem gewissen Zeitpunkt kommerziell erhältlich waren. Diese unterscheiden sich in ihren Seitenketten am IDT-Kern und sind entweder linear (O-IDTBR) oder verzweigt (EH-IDTBR) ausgeführt. Dies führt zu einer leicht unterschiedlichen Absorbanz in dünnen Schichten (Abbildung 7.6b), in der O-IDTBR leicht rotverschoben ist, wohingegen bei der Absorption in Lösung kein Unterschied beobachtet wurde [446, 448]. Der Einfluss der Seitenketten auf die Absorbanz der Schichten ist durch die unterschiedliche Molekülanordnung zu erklären, wobei O-IDTBR eine deutlich kristallinere Struktur einnimmt [446]. Gegenüber Fullerenen ist die hauptsächliche Absorption dieser NFAs im Bereich 550–750 nm und damit weiter in den roten Spektralbereich reichend, als die Absorption der Polymerdonoren aus Kapitel 4. Somit ist die Energielücke

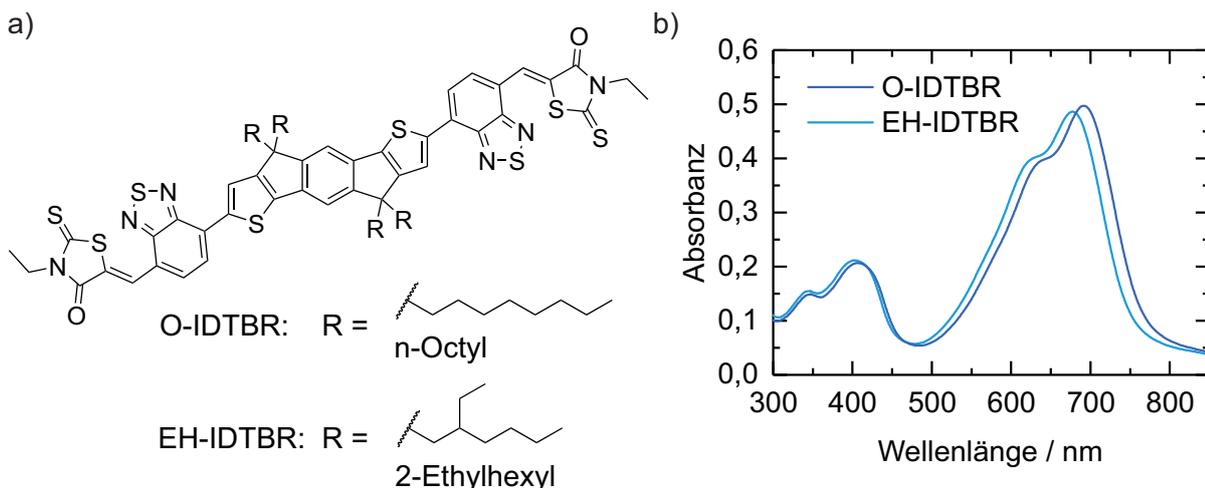


Abbildung 7.6: a) Strukturformeln der NFAs O-IDTBR und EH-IDTBR. b) Jeweilige Absorbanz von dünnen Filmen auf Glassubstraten. Gegenüber Fullerenen erfolgt diese hauptsächlich im Spektralbereich 550–750 nm und damit weiter in den roten Spektralbereich reichend als die Absorption der BDT-Q-Polymerdonoren, mit welchen die Akzeptoren in diesem Abschnitt kombiniert wurden.

E_{opt} mit 1,62–1,68 eV geringer als die der Polymere, allerdings spektral weitestgehend überlappend anstatt komplementär, wie es für Fullerene der Fall war. Bezüglich ihrer Absorption her sind somit die BDT-Q-Polymere dieser Arbeit weniger ideal, als es Polymere mit einer hohen E_{opt} über 2 eV wären. Um dennoch das Wirkungsgradpotential dieser zu untersuchen und die zuvor gestellten Fragen zu beantworten, wurde zunächst O-IDTBR mit PBDTT-QFF in Solarzellen untersucht. Abbildung 7.7a zeigt die $J-U$ Kennlinien entsprechender Solarzellen bei Abscheidung der Schicht aus *o*-DCB. Zugehörige Kenngrößen sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Ohne Additiv-Optimierung wurden Wirkungsgrade von fast 7 % erzielt, welche sich gegenüber PBDTT-QFF:Fulleren-Solarzellen durch eine um ca. 200 mV erhöhte U_{oc} auf ca. 1 V, dagegen jedoch einem geringeren FF von ca. 50 %, auszeichneten. Der Versuch einer Optimierung durch DIO führte jedoch bereits bei geringer Additivmenge ($x_{\text{Add}} = 1\%$) zu einer deutlichen Reduktion der J_{sc} , deutlich stärker als dass der höhere FF von ca. 60 % zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades führen könnte, welcher folglich auf 3 % reduziert wurde. Mit höherem Additivanteil ($x_{\text{Add}} = 3\%$) fand eine derart starke Entmischung statt, dass sich die Schichtdicke der sehr inhomogenen Schichten nicht länger bestimmen ließ, infolgedessen die Wirkungsgrade unter 1 % fielen. Ähnliches wurde beobachtet, wenn *o*-XY als Hauptlösemittel verwendet wurde und DIO als Additiv hinzugefügt wurde. Im Vergleich zu additivfreien Solarzellen ($\eta \approx 5,5\%$) reduzierte DIO die J_{sc} deutlich auf nur noch die Hälfte ($x_{\text{Add}} = 1\%$) und noch stärker bei höherem Additivanteil ($x_{\text{Add}} = 2\%$). Die Polymer:NFA-Solarzellen waren somit deutlich empfindlicher gegenüber einer Verwendung von DIO als Polymer:Fulleren-Solarzellen, bei denen sich eine gewisse Toleranz über einen größeren Additivbereich ($x_{\text{Add}} = 3-10\%$) bei PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen (Kapitel 5.2.1) verzeichnen ließ. Hier bei PBDTT-QFF:NFA führte DIO zu einer derart starken Entmischung, dass sich wenn

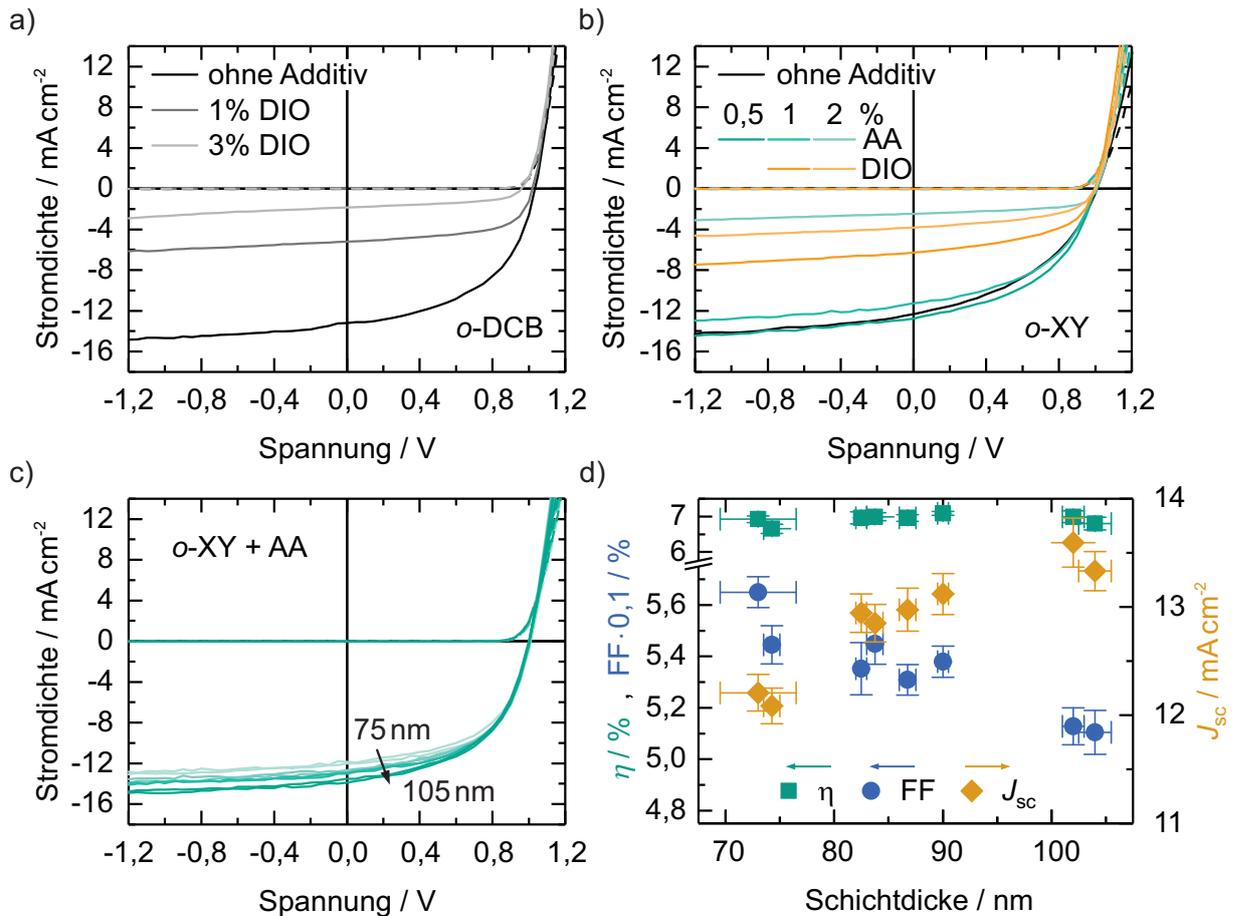


Abbildung 7.7: Repräsentative $J-U$ Kennlinien von PBDTT-QFF:O-IDTBR-Solarzellen (1:1) bei Abscheidung aus a) o -DCB oder b) o -XY und bei Zugabe von Additiven DIO oder AA. c) $J-U$ Kennlinien bei Abscheidung aus o -XY+AA ($x_{Add} = 0,25\%$ oder $0,5\%$) und verschiedenen Schichtdicken. d) Kenngrößen J_{sc} , FF und η in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

überhaupt nur mit sehr geringen Additivanteilen eine Optimierung erzielen ließe [449–451]. Mit AA führte ein geringer Anteil ($x_{Add} = 1\%$) nur zu einer sehr geringen Reduktion der photovoltaischen Eigenschaften, erst höhere Anteile ($x_{Add} = 2\%$) ließen die Wirkungsgrade auf $1,5\%$ zurückfallen. Mit geringem Anteil ($x_{Add} = 0,5\%$) war hingegen eine leichte Verbesserung des FF zu beobachten, wodurch Wirkungsgrade entsprechender Solarzellen gegenüber additivfreien auf ca. 6% gesteigert werden konnten. Im Vergleich zu o -DCB waren alle o -XY-prozessierten Schichten dicker ($d \approx 180\text{ nm}$ anstelle $d \approx 90\text{ nm}$), was ein Grund für den geringeren Wirkungsgrad, selbst optimierter o -XY+AA-Solarzellen, sein könnte. Eine vorsichtige Optimierung der Schichtdicke im Bereich von $75\text{--}105\text{ nm}$ erzielte hingegen ähnliche optimale Wirkungsgrade von 7% (Abbildung 7.7c,d). Dabei war bereits in diesem noch geringen Schichtdickenbereich ein Kompromiss aus J_{sc} und FF zu beobachten. Während dickere Schichten die J_{sc} erhöhten, konnte der FF dabei nicht beibehalten werden und sank von 57% bei den dünnsten Schichten auf 50% mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich ab. Dieses Verhal-

Tabelle 7.4: Durchschnittliche Kenngrößen der PBDTT-QFF:O-IDTBR-Solarzellen (D:A 1:1, $c_D = 12 \text{ gL}^{-1}$) aus Abbildung 7.7 bei Abscheidung der Schicht aus verschiedenen Lösungsmittel+Additiv-Kombinationen.

Lösungs- mittel	Additiv	d /nm	J_{sc} /mA cm ⁻²	U_{oc} /mV	FF /%	η /%	η_{max} /%
<i>o</i> -DCB	–	90	13,3 ± 0,1	1034 ± 5	50 ± 1	6,8 ± 0,2	7,0
	1 % DIO	100	5,2 ± 0,2	1023 ± 5	59 ± 2	3,1 ± 0,2	3,3
	3 % DIO	^a	1,8 ± 0,1	952 ± 11	52 ± 1	0,9 ± 0,1	0,9
<i>o</i> -XY	–	180	12,1 ± 0,2	1011 ± 3	42 ± 1	5,2 ± 0,2	5,4
	1 % DIO	200	6,3 ± 0,1	998 ± 3	50 ± 1	3,1 ± 0,1	3,3
	2 % DIO	^a	3,5 ± 0,3	985 ± 9	51 ± 1	1,8 ± 0,2	2,0
	0,5 % AA	180	12,6 ± 0,2	1001 ± 3	46 ± 1	5,8 ± 0,2	6,1
	1 % AA	160	10,9 ± 0,2	999 ± 1	46 ± 1	5,0 ± 0,2	5,4
	2 % AA	160	2,4 ± 0,1	1011 ± 5	58 ± 2	1,4 ± 0,1	1,6
	0,5 % AA ^b	75	12,2 ± 0,2	1002 ± 4	57 ± 1	6,9 ± 0,1	7,1
	0,25 % AA ^b	100	13,6 ± 0,2	1001 ± 3	51 ± 1	7,0 ± 0,2	7,3

^a Schichtdicke nicht bestimmbar aufgrund einer zu inhomogenen Schicht. ^b Schichtdicken zwischen 75–105 nm durch $c_D=9 \text{ gL}^{-1}$ oder $c_D=10 \text{ gL}^{-1}$ bei verschiedenen Rotationsdrehzahlen und sowohl mit 0,5 % als auch 0,25 % AA, letzteres ohne signifikanten Unterschied abgesehen von Schichtdicken.

ten wurde bei PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen erst bei Schichtdicken um 200 nm beobachtet (Abschnitt 7.4) und deutete geringere Ladungsträgermobilitäten und ausgeprägtere Rekombination in PBDTT-QFF:O-IDTBR-Solarzellen an. Geringe Werte des FF (< 60 %) sind typisch für IDTBR-basierte Akzeptoren [444, 452, 453], lediglich in Kombination mit kristallinen, reine Phasen bildenden Polymeren (P3HT, PffBT4T-2OD) wurde von FF über 60 % berichtet [126, 445, 454, 455]. Mit immerhin gleichen Wirkungsgraden aus *o*-XY+AA im Vergleich zu *o*-DCB von 7 % zeigte sich in dieser Arbeit die weitere Anwendbarkeit der Lösungsmittelkombination auch für Polymer:NFA-Solarzellen. Wie bei DIO wurde ein deutlich stärkerer Einfluss zu großer Additivmengen festgestellt, als dies von Polymer:Fulleren-Solarzellen gewohnt war. Im direkten Vergleich (mit $x_{Add} = 1 \%$) fiel die Reduktion der photovoltaischen Eigenschaften mit AA weniger stark aus als mit DIO, was eine Optimierung des Additivanteils, besonders bei sehr geringen Lösungsvolumina, einfacher gestalten sollte. Gegenüber Polymer:Fulleren-Solarzellen ist die auf 1 V steigerbare U_{oc} hervorzuheben, wodurch jedoch aufgrund von geringem FF kleiner 60 % keine Wirkungsgradsteigerung zu erzielen war.

Inwiefern dies charakteristisch für weitere Polymer:IDTBR-Solarzellen ist, wurde anhand eines Vergleichs der Polymere PBDTO-QF, PBDTT-QFF und PBDTFT-QFF in Solarzellen mit

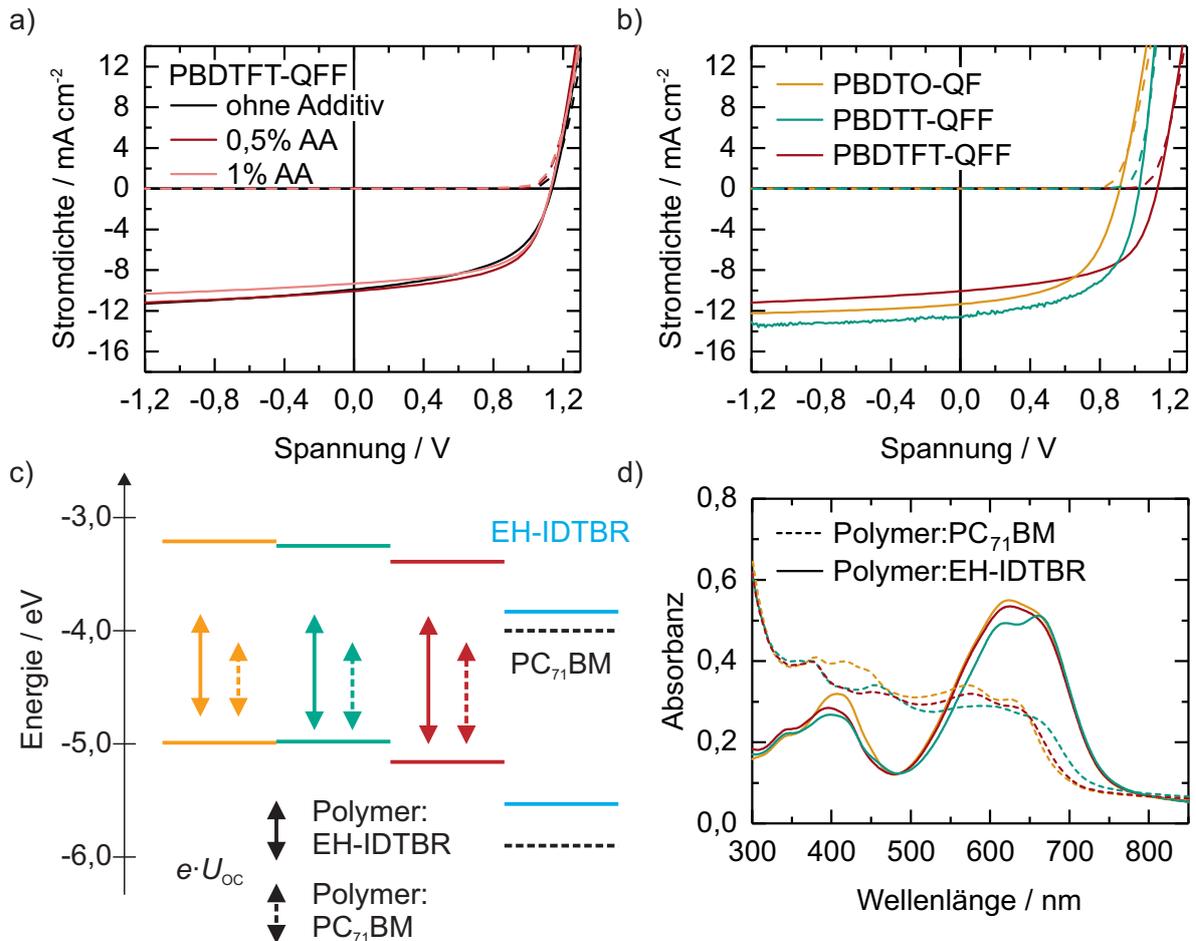


Abbildung 7.8: a) $J-U$ Kennlinien von PBDTFT-QFF:EH-IDTBR abgeschieden aus *o*-XY und optimiert durch AA. b) Optimierte Solarzellen (*o*-XY+AA) von verschiedenen BDT-Q-Polymeren mit EH-IDTBR (D:A 1:1,5). c) Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energien der verschiedenen Polymere und Akzeptoren. Das gegenüber PC₇₁BM höher liegende LUMO von EH-IDTBR führt in Kombination mit jedem der Polymere zu einer Erhöhung der U_{oc} um 200 mV. d) Absorbanz der Polymer:EH-IDTBR-Schichten im Vergleich zu entsprechenden Polymer:PC₇₁BM-Schichten (Kapitel 4.1.2). Die Farben in c) und d) gelten für die Polymere entsprechend der Legende in b).

EH-IDTBR als Akzeptor untersucht. Abbildung 7.8a zeigt die $J-U$ Kennlinien von Solarzellen aus PBDTFT-QFF:EH-IDTBR, bei denen sich, identisch zu PBDTT-QFF:O-IDTBR, ein optimaler Wirkungsgrad bei Abscheidung aus *o*-XY und 0,5 % AA ergab (Kenngrößen in Tabelle 7.5). PBDTFT-QFF zeichnete sich in Kapitel 4.1.2 durch die höchste U_{oc} aus. In Kombination mit EH-IDTBR erzielten entsprechende Solarzellen sogar eine U_{oc} von 1,14 V. Die U_{oc} der Solarzellen mit PBDTFT-QFF lag somit um 230 mV höher als mit PBDTO-QF (Abbildung 7.8b), diejenige von Solarzellen mit PBDTT-QFF dazwischen, wie es auch in Kapitel 4.1.2 für Polymer:Fulleren beobachtet wurde. Die durch EH-IDTBR gegenüber PC₇₁BM erzielbare U_{oc} -Erhöhung lag bei allen Polymer:EH-IDTBR-Kombinationen bei etwa 200 mV. Eine simultane Ausnutzung der HOMO_D-Absenkung durch eine Polymerstrukturveränderung und eine LUMO_A-Erhöhung durch EH-IDTBR anstelle von PC₇₁BM ist somit verantwortlich für die

Tabelle 7.5: Durchschnittliche Kenngrößen von Solarzellen aus Abbildung 7.8 mit PBDTFT-QFF, PBDTO-QF oder PBDTT-QFF und EH-IDTBR als Akzeptor (D:A 1:1.5), abgeschieden aus *o*-XY+AA.

Polymer	Additiv	d /nm	J_{sc} /mA cm ⁻²	U_{oc} /mV	FF /%	η /%	η_{max} /%
PBDTFT-QFF	–	80 ^a	9,7 ± 0,2	1135 ± 3	52 ± 1	5,8 ± 0,1	5,9
	0,5 % AA	80 ^a	9,8 ± 0,2	1136 ± 3	58 ± 1	6,4 ± 0,1	6,6
	1 % AA	80 ^a	9,1 ± 0,2	1137 ± 7	59 ± 1	6,1 ± 0,2	6,5
PBDTT-QFF	0,5 % AA	70 ^b	12,5 ± 0,3	1026 ± 1	57 ± 1	7,3 ± 0,2	7,6
PBDTO-QF	0,3 % AA	80 ^c	11,0 ± 0,2	910 ± 4	54 ± 1	5,4 ± 0,2	5,7

^a $c_D=9 \text{ g L}^{-1}$, Drehzahl 1200 min⁻¹. ^b $c_D=7,2 \text{ g L}^{-1}$, Drehzahl 1200 min⁻¹. ^c Für vergleichbare Schichtdicke, $c_D=6 \text{ g L}^{-1}$, Drehzahl 800 min⁻¹ und 100 °C Lösungs- und Substrattemperatur, aufgrund geringerer Polymer-Löslichkeit.

rekordverdächtig hohe U_{oc} von 1,14 V, trotz einer geringeren Energielücke ($E_{opt} = 1,68 \text{ eV}$) des Absorbergemischs gegenüber Polymer:Fulleren-Solarzellen. Dadurch liegen die energetischen Verluste ($E_{Verlust} = E_{opt,min} - e \cdot U_{oc}$) bei weniger als 0,55 eV. Erst mit der Entwicklung effizienter NFAs konnten energetisch ideal abgestimmte Donor:Akzeptor-Solarzellen das zuvor beobachtete empirische $E_{Verlust}$ -Limit von 0,6 eV unterbieten und dabei hohe Effizienz der Ladungsträgergeneration beibehalten, was neue Wirkungsgradrekorde hervorbrachte [455–457]. Effiziente organische Solarzellen mit einer U_{oc} über 1,1 V sind dennoch nach wie vor eine Seltenheit [124, 126, 457–460]. Abbildung 7.8c fasst zusammen, wie durch Absenkung der HOMO-Energien der Donorpolymere und durch höheres LUMO von EH-IDTBR gegenüber PC₇₁BM die U_{oc} entsprechender Solarzellen gesteigert werden konnte. Dabei gilt zu beachten, dass $E_{LUMO,D}$ aus $E_{HOMO,D} + E_{opt}$ bestimmt wurde, basierend auf $E_{HOMO,D}$ anhand des IP, welches mittels PESA bestimmt wurde (Kapitel 4.1.2). Dagegen wurde $E_{LUMO,A}$ aus der Literatur bezogen und darin mittels CV bestimmt [446]. ΔE_{LUMO} wirkt dadurch in der Abbildung größer, als es basierend auf CV-Werten der Polymere aus der Literatur wäre. Ausschließlich CV-basierte Energielevel für PBDTFT-QFF ($E_{HOMO} = -5,35 \text{ eV}$, $E_{LUMO} = -3,55 \text{ eV}$ [271]) und EH-IDTBR ($E_{HOMO} = -5,58 \text{ eV}$, $E_{LUMO} = -3,90 \text{ eV}$ [446]) liefern Energiedifferenzen von $\Delta E_{LUMO} = 0,25 \text{ eV}$ und $\Delta E_{HOMO} = 0,22 \text{ eV}$, die damit in einer Größenordnung sind, wodurch eine ungenügende Antriebskraft für effiziente Ladungsträgergeneration herrschen könnte. Interessanterweise wurde für PBDTFT-QFF:EH-IDTBR in dieser Arbeit auch eine geringere J_{sc} als mit PBDTO-QF oder PBDTT-QFF festgestellt, obwohl eine nahezu identische Absorbanz der entsprechenden Filme vorlag (Abbildung 7.8d). Auch die mit höherer Rückwärtsspannung zunehmende Stromdichte deutete an, dass die feldabhängige Generation ein Verlustmechanismus dieser Solarzellen darstellen könnte. Diese paarweise Rekombination wurde kürzlich für Polymer:NFA-Solarzellen, mit im Vergleich zu PBDTFT-QFF:EH-IDTBR nahezu identischem

$E_{\text{opt,min}}$ und $U_{\text{oc}} = 1,1 \text{ V}$, als ausschlaggebender Verlust identifiziert [461]. Zusammengefasst könnte dies eine Erklärung dafür sein, wieso mit PBDTT-QFF höhere Wirkungsgrade erzielt werden konnten als mit PBDTFT-QFF, obwohl die U_{oc} mit letzterem deutlich höher und die Absorption der beiden Polymere nahezu identisch war.

Bezüglich der zu Beginn formulierten Fragestellungen können folgende Resultate zusammengefasst werden: i) Die entwickelten BDT-Q-Polymere können durchaus mit neusten NFAs wie EH-IDTBR kombiniert werden und zu Wirkungsgraden bis zu 7,5 % führen¹. Hervorzuheben sind die gegenüber Fulleren-Solarzellen um jeweils 200 mV höhere U_{oc} , welche jedoch aufgrund eines geringeren FF nur für das Polymer PBDTO-QF (mit der ursprünglich geringsten U_{oc}) zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades führte. Das systematisch verringerte HOMO der Polymere, was die U_{oc} sowohl in Kombination mit PC₇₁BM als auch hier mit EH-IDTBR steigerte, könnte bei PBDTFT-QFF in Kombination mit EH-IDTBR bereits zu nicht ausreichender Antriebskraft für eine effiziente Ladungsträgergeneration führen, auch wenn Wirkungsgrade bis zu 6,6 % bei einer U_{oc} von 1,14 V erzielt wurden. Die wenig komplementäre Absorption aller Polymere und EH-IDTBR/O-IDTBR führte trotz einer Verbreiterung in den roten Spektralbereich nicht zu einer Erhöhung der J_{sc} . Mit einer geringen Absorption um 500 nm könnten diese Materialkombinationen jedoch interessant für semitransparente Solarzellen in entsprechenden Anwendungen sein. ii) Additive ließen sich einsetzen, um Wirkungsgrade entsprechender Solarzellen zu erhöhen. Allerdings mussten deutlich geringere Additivmengen x_{Add} verwendet werden, als dies bei Polymer:Fulleren-Solarzellen der Fall war. Bei Verwendung von DIO führte bereits ein Additivzusatz von 1 % zu einer deutlichen Reduktion der J_{sc} , wofür eine zu starke Phasenreinheit aufgrund von Entmischung vermutet wird. Dies ist ähnlich zu BHJs aus Oligomerdonor:Fulleren, bei denen typischerweise deutlich geringere Additivmengen als 1 % zur optimalen Morphologie führen [201, 206, 207]. iii) Die Lösungsmittelkombination *o*-XY+AA konnte erfolgreich verwendet werden, um auch in diesen Polymer:NFA-Solarzellen gleiche Wirkungsgrade wie bei der Verwendung von halogenhaltigen Lösungsmitteln zu erzielen. Ähnlich zu DIO war der optimale Additivanteil mit 0,5 % jedoch deutlich geringer.

¹ Höchste Wirkungsgrade von bis zu 8,7 % wurden mit PBDTT-QFF:EH-IDTBR (1:1,5) in regulärer Architektur aus ITO/PEDOT:PSS/PBDTT-QFF:EH-IDTBR/ZnO/Ag erzielt ($\eta = 8,4 \pm 0,2 \%$, $J_{\text{sc}} = 15,8 \pm 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, $U_{\text{oc}} = 1019 \pm 2 \text{ mV}$, FF = $52 \pm 1 \%$).

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei bedeutsame Fragestellungen hinsichtlich der photoaktiven Schichten organischer Solarzellen untersucht: Wie verändern strukturelle Modifikationen des Donorpolymers die photovoltaischen Eigenschaften und wie werden diese ferner durch die Wahl der Lösungsmittel, aus welchen die Polymer:Fulleren-Mischschicht abgeschieden wird, beeinflusst. In einer Serie aus D-A-Copolymeren basierend auf BDT-Q wurden Grad der Fluorierung und der Seitenketten variiert, mit dem Ziel, die Wirkungsgrade entsprechender Polymer:Fulleren-Solarzellen zu erhöhen. Abgesehen von einer leichten spektralen Verschiebung der Absorption in den roten Spektralbereich durch Verwendung von Alkylthienyl- statt Alkoxy-Seitenketten, waren im Wesentlichen Veränderungen der HOMO-Energielagen relativ zum LUMO des Akzeptors PC₇₁BM dafür verantwortlich, dass eine Erhöhung der U_{oc} die Wirkungsgrade von 4 % auf letztlich 8 % steigern konnte. Eine erhöhte Fluorierung (zweifach statt einfach) des Q-Akzeptors führte zu einem Anstieg der U_{oc} um 45 mV. Alkylthienyl- statt Alkoxy-Seitenketten des BDT-Donors erhöhten die U_{oc} um 65 mV, eine zusätzliche Fluorierung der Alkylthienyl-Seitenketten um weitere 125 mV. Die jeweilige U_{oc} -Erhöhung führte deshalb direkt zu höheren Wirkungsgraden, weil ähnliche J_{sc} (aufgrund vergleichbarer EQE) und vor allem hohe Werte des FF über 65 % mit allen Polymeren erzielt werden konnten. Dies war auch der Tatsache geschuldet, dass alle Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen durch die Verwendung des Lösungsmitteladditivs DIO optimiert wurden. Dagegen ließ eine Abscheidung der photoaktiven Schichten nur aus dem Hauptlösungsmittel *o*-DCB durchaus Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymeren erkennen, indem für das höchstfluorierte PBDTFT-QFF eine Entmischung von Polymer und PC₇₁BM beobachtet wurde, was die photovoltaischen Eigenschaften entsprechender Solarzellen deutlich verringerte. Dies wurde nicht länger beobachtet, wenn der Lösung das Additiv DIO in geringem Volumenanteil ($x_{Add} = 4,5\%$) vor der Schichtherstellung hinzugefügt wurde. Auch für alle übrigen Polymere wurde eine Verbesserung, wenn auch nur leicht, von J_{sc} und FF durch Verwendung von DIO festgestellt, was die Wirkungsgrade entsprechender Solarzellen erhöhte, obwohl mit einem Einsatz von DIO eine Reduktion der U_{oc} um 45 mV einherging. Eine erhöhte Rauheit DIO-prozessierter Schichten ließ zusammen mit einer Reduktion des IP darauf schließen, dass Polymeraggregation die Energielandschaft beeinflusst, was positiv für Ladungsträgergeneration und -transport ist (J_{sc} und FF erhöht) jedoch die Injektion von Ladungsträgern bei geringerer Spannung einsetzen lässt und folglich die U_{oc} leicht reduziert. Inwiefern sich verschiedene Hauptlösungsmittel und Lösungsmitteladditive auf die photo-

voltaischen Eigenschaften auswirken, wurde detailliert am Materialsystem PTB7:PC₇₁BM, Stellvertreter für eine Generation effizienter und in der Literatur vielfach eingesetzter BDT-TT-Polymere, untersucht. Ein Verständnis über das Zusammenspiel aus Hauptlösungsmittel, Polymer:Fulleren-Morphologie und photovoltaischer Eigenschaften war aus dem Grund von hohem Interesse, als dass eine zukünftige industrielle Fertigung organischer Solarmodule auf umwelt- und gesundheitsgefährdende halogenhaltige Lösungsmittel, wie sie im Labor typischerweise eingesetzt werden, verzichten muss. Anhand einer Auswahl strukturell zu Chlorbenzolen ähnlicher Lösungsmittel, *o*-XY und ANI, zeigte sich jedoch, dass diese wie auch CB zu Entmischung und deutlichen Fulleren-Agglomeraten in der resultierenden PTB7:PC₇₁BM-Mischschicht führen, wenn kein DIO hinzugegeben wurde. Mit dem Ziel alternative, halogenfreie Lösungsmitteladditive zu finden, wurden substituierte Benzaldehyde untersucht. Diese schienen aufgrund hoher berichteter Fulleren-Löslichkeit und gegenüber dem Hauptlösungsmittel höherem Siedepunkt den Kriterien für Additive zu entsprechen, welche bislang in der Literatur formuliert wurden. Es zeigte sich jedoch, dass nur diejenigen Benzaldehyde in der Lage waren die Entmischung von PTB7 und PC₇₁BM zu unterdrücken, in denen das Polymer die geringste Löslichkeit hatte. Zwar wurde für alle untersuchten Benzaldehyde eine Selektivität der Löslichkeit, d.h. eine um mehrere Größenordnungen höhere Löslichkeit des Fulleren im Vergleich zum Polymer, festgestellt. Ausschlaggebend war jedoch eine weitere Größenordnung der Polymerlöslichkeit, durch welche sich die Benzaldehyde in zwei Kategorien aufteilen ließen. SA und AA, die die geringsten Polymerlöslichkeiten aufwiesen und damit am stärksten zu Aggregation führen sollten, waren die Additive, mit welchen sich die charakteristische Größe der Entmischung durch variierten Additivanteil verringern ließ und im jeweiligen Optimum zu Wirkungsgraden entsprechender Solarzellen von ca. 7% führten, wie sie sonst mit CB+DIO erzielt wurden. Mit AA war damit ein neues Additiv gefunden, welches meist ohne jegliche Gefahrenhinweise ausgewiesen wird und sich zudem durch einen gegenüber DIO deutlich geringeren Siedepunkt auszeichnet. Dies führte in Analysen des Trocknungsvorganges zu einer im Wesentlichen trockenen Schicht nach der Rotationsbeschichtung aus *o*-XY+AA, wohingegen Schichten aus *o*-XY+DIO noch mit DIO auf das Doppelte ihrer finalen Schichtdicke aufgeschwollen waren und eine Verdunstung konstanter Rate über vier Stunden beobachtet wurde, gefolgt von einer diffusionskontrollierten Entweichung von DIO über mehr als 20 h. Mit AA wurde somit ein Ersatz für DIO gefunden, der sich auch im Sinne einer zukünftigen, schnellen Rolle-zu-Rolle Fertigung als praktikables Additiv überzeugen könnte.

Auf der Erkenntnis aufbauend, dass die Morphologie der Polymer:Fulleren-Schicht im Wesentlichen durch das Additiv eingestellt wird, konnten diverse halogenfreie Lösungsmittel mit AA kombiniert werden, um Solarzellen mit äquivalenten Wirkungsgraden herzustellen, wie sie mit typischerweise eingesetzten halogenhaltigen Lösungsmittel+Additiv-Kombinationen erzielt wurden. Halogenfreie Lösungsmittel für Polymere:PC₆₁BM-Solarzellen basierend auf den Polymeren PBDT-TPD oder PBDTT-QFF konnten mit Hilfe einer Analyse der HSP identifiziert

werden. Während der Einsatz dieser Lösungsmittel ohne weitere Additive zu deutlich verschiedenen Morphologien und damit photovoltaischen Eigenschaften führten, so konnten die Lösungsmittel, welche die Komponenten ausreichend lösten und welche nicht die halbleitenden Eigenschaften von PC₆₁BM durch chemische Reaktion veränderten, in Kombination mit dem Additiv AA erfolgreich eingesetzt werden. Dadurch konnten weitere halogenfreie Lösungsmittel verwendet werden, darunter Xylol, EB, ANI und 2-MA. Interessant zeigte sich dabei beispielsweise ein Vergleich der Xylol-Isomere *p*-XY und *o*-XY, wobei *p*-XY in beiden untersuchten Materialsystemen zu einer deutlichen Entmischung von Polymer und Fulleren führte, was die Wirkungsgrade stark limitierte. Durch Zugabe von AA wurden jedoch mit beiden Xylolen nahezu identische photovoltaische Eigenschaften erzielt.

Basierend auf den besten Erfahrungen bezüglich Löslichkeit von Polymer und Fulleren wurde *o*-XY+AA für diverse weitere Polymer:Fulleren-Materialsysteme ausgewählt und damit effiziente Solarzellen hergestellt. Der zwischenzeitlichen Entwicklung neuer Donorpolymere folgend galt dies auch für PffBT4T-2OD, wodurch mit *o*-XY+AA Wirkungsgrade von über 10 % innerhalb der Arbeitsgruppe erzielt wurden. Auch für Absorberschichten basierend auf NFAs, welche seit 2016 die Entwicklung der organischen Photovoltaik rasant nach vorne treiben, konnte *o*-XY+AA erfolgreich eingesetzt werden. Mit gegenüber Fullerenen höheren LUMO-Energien schienen besonders IDTBR-Akzeptoren als vielversprechende Möglichkeit, in Kombination mit den entwickelten BDT-Q-Polymeren die Leerlaufspannung entsprechender Solarzellen weiter zu erhöhen und die typischen energetischen Verluste in organischen Solarzellen zu reduzieren. Bis zu 1,14 V konnten dadurch von PBDTFT-QFF:EH-IDTBR erzielt werden, was mit der geringeren E_{opt} des Akzeptors im Vergleich zum Polymerdonor zu energetischen Verlusten kleiner 0,55 eV führte. Das zuvor empirisch beobachtete E_{Verlust} -Limit effizienter Solarzellen von 0,6 eV wurde erst durch neue NFAs unterboten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Materialentwicklungen/Kombinationen sind, wenn auch nur am Rande behandelt, somit auch im Kontext eines Voranschreitens der organischen Photovoltaik weg von Fullerenen zu sehen. Binnen kurzer Zeit wurde eine Vielzahl effizienter NFAs hervorgebracht, welche zusammen mit der großen Auswahl an Polymerdonoren zu energetisch wie auch morphologisch sehr gut passenden Kombinationen führte, welche neue Wirkungsgradrekorde hervorbrachten. Abbildung 8.1 zeigt eine Auswahl diverser flüssigprozessierter Donor:Akzeptor-Solarzellen zur Darstellung eines Zusammenhangs aus U_{oc} , der jeweils Donor oder Akzeptor zugehörigen geringeren optischen Energielücke $E_{\text{opt,min}}$ sowie des Wirkungsgrades η . Darin lassen sich auch die Materialentwicklungen innerhalb dieser Arbeit gut zusammenfassen. i) Durch Modifikation der BDT-Q-Polymerstruktur wurde E_{opt} nur geringfügig verändert, jedoch U_{oc} deutlich gesteigert. Dadurch wurde E_{Verlust} reduziert, was mit der Wirkungsgradsteigerung von 4 % auf 8 % einherging. ii) Durch Kombination dieser BDT-Q-Polymere mit EH-IDTBR wurde die U_{oc} jeweils um ca. 230 mV weiter erhöht. In Abbildung 8.1 sind Beispiele überrepräsentiert, bei denen die photoaktive Schicht aus halogenfreien Lösungs-

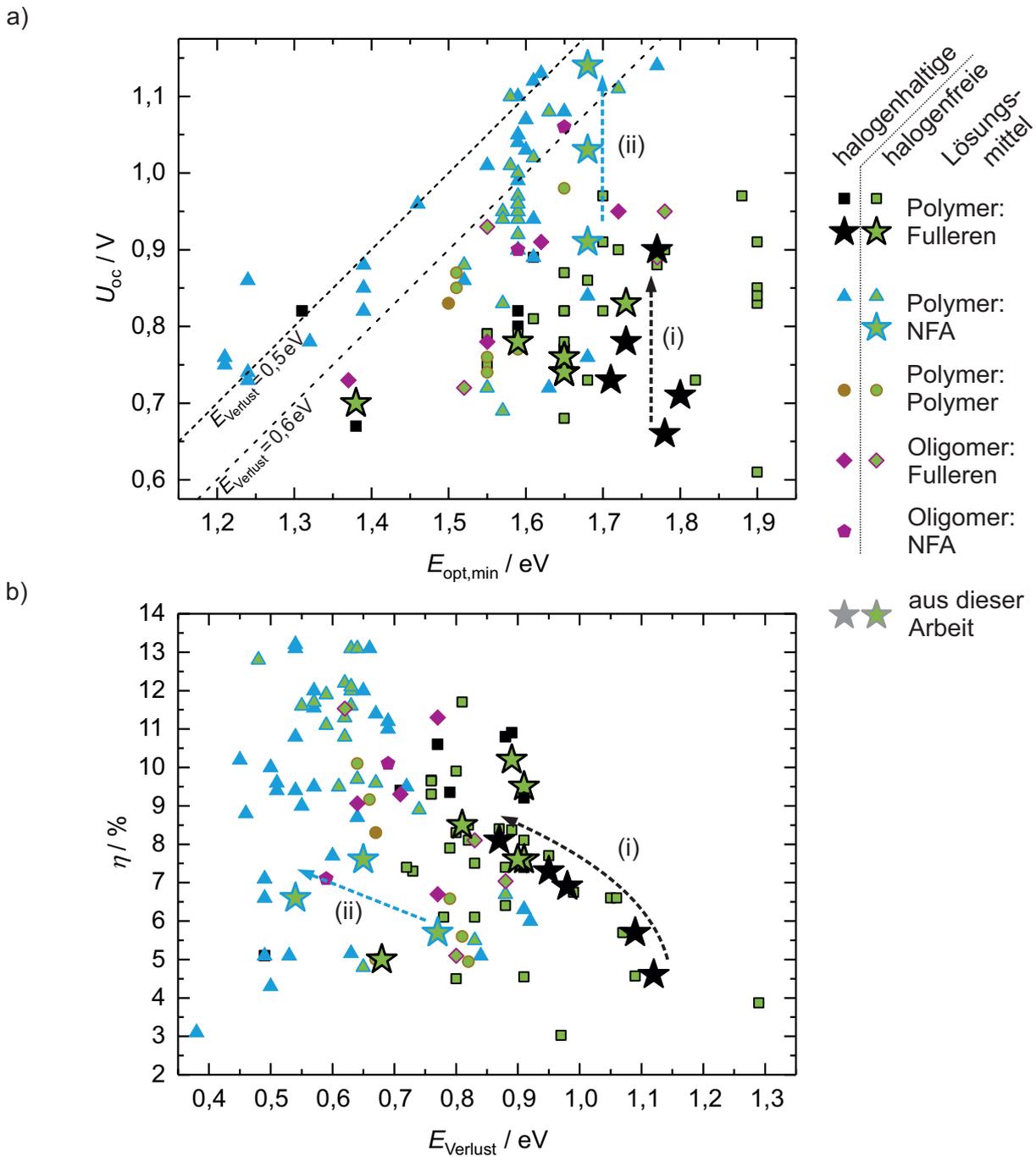


Abbildung 8.1: Diverse flüssigprozessierte organische Solarzellen aus der Literatur basierend auf verschiedenen Donor:Akzeptor-Materialsystemen. a) Erzielte U_{oc} verglichen mit der geringeren optischen Energielücke (Donor oder Akzeptor). b) Wirkungsgrad in Abhängigkeit von $E_{Verlust}$. Darin lassen sich die Entwicklungen dieser Arbeit im Hinblick auf höhere Leerlaufspannungen und Wirkungsgrade darstellen: i) PBDT-Q:PC₇₁BM-Solarzellen weiterentwickelt durch Modifikation der Polymerstruktur. ii) Kombination dieser Polymere mit dem neuen Akzeptor EH-IDTBR.

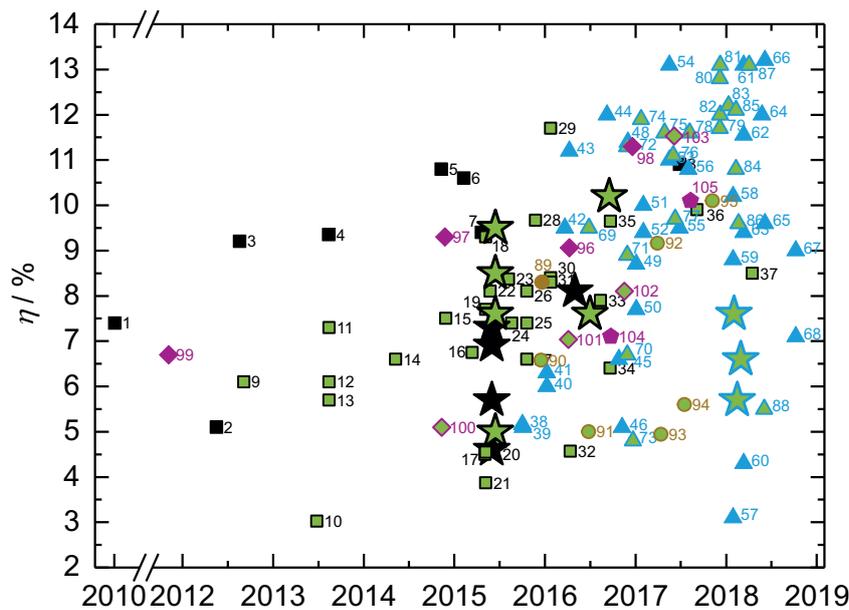


Abbildung 8.2: Zeitliche Entwicklung des Wirkungsgrades organischer Solarzellen seit PTB7 (1) mit Fokus auf der Verwendung halogenfreier Lösungsmittel. Gleiche Beispiele aus der Literatur wie in Abbildung 8.1. Eine Zuordnung der Nummerierung zu den jeweiligen Literaturverweisen ist dem Anhang C zu entnehmen.

mitteln abgeschieden wurde. Da U_{oc} und $E_{Verlust}$ davon jedoch nicht abhängen und des Weiteren in Veröffentlichungen mit halogenfreien Lösungsmittel meist von keinen Einschränkungen des Wirkungsgrades im Vergleich zu einer Abscheidung aus halogenhaltigen Lösungsmitteln berichtet wurde, ist der Vergleich zwischen verschiedenen Ausführungen von Donor und Akzeptor dennoch gerechtfertigt. Deutlich wird, dass erst durch Polymer:NFA-Systeme geringere energetische Verluste als 0,6 eV in einer Vielzahl von Kombinationen erreicht werden konnten, wohingegen selbst effiziente Polymer:Fulleren-Systeme mit Wirkungsgraden um 10 % noch deutlich limitiert waren ($E_{Verlust} \approx 0,8 \text{ eV}$). Wirkungsgradrekorde von 14 % sind damit aktuell in Reichweite.

Die Verwendung halogenfreier Lösungsmittel zur Herstellung effizienter organischer Solarzellen ist, basierend auf der gleichen Datengrundlage, als zeitliche Entwicklung in Abbildung 8.2 dargestellt. Mit der Veröffentlichung zu *o*-XY+AA innerhalb dieser Arbeit wurde der damals aktuelle Rekord gestellt. Dabei gilt es zu vermerken, dass der absolute Wirkungsgrad im Wesentlichen vom Materialsystem abhängt und mit PffBT4T-2OD zuvor mit halogenhaltigen Lösungsmitteln Wirkungsgrade über 10 % erzielt wurden [25]. Positiv hervorzuheben ist insofern, dass einige Arbeitsgruppen das Thema alternative Lösungsmittel aufgegriffen haben und gelegentlich neue Materialien und Rekorde direkt basierend auf halogenfreien Lösungsmitteln publiziert wurden [26, 462, 463]. Die Literatur zu halogenfreien Lösungsmitteln analysierend fällt auf, dass lediglich eine begrenzte Auswahl verschiedener Lösungsmittel verwendet werden, darunter *o*-XY, ANI, Toluol, 1,2,4-Trimethylbenzol (1,2,4-TMB), Mesitylen, 2-Methyl-

tetrahydrofuran (2-MeTHF), Kohlenstoffdisulfid (CS₂), 2-MA, THF und Cyclopentylmethyl-ether (CPME). Darunter sind einige durchaus mit Gefahren für Mensch und Umwelt ausgewiesen, weshalb auch die Wahl eines halogenfreien Lösungsmittels stets kritisch hinterfragt werden sollte. Dies gilt auch für literaturbekannte halogenfreie Additive, die zu hohen Wirkungsgraden führen, wie beispielsweise 2-PA, 1-Methylnaphthalin (1-MN), 1,2-Dimethylnaphthalin (1,2-DMN), ODT, DPE, 1-Phenylnaphthalin (1-PN) oder 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Letzteres ist beispielsweise als reproduktionstoxisch (H360d) ausgewiesen, wodurch dessen Einsatz wenig praktikabel erscheint. Auch die universelle Einsetzbarkeit anderer Additive muss kritisch hinterfragt werden. Zum Beispiel besitzt 2-PA einen sehr geringen Siedepunkt (Sdp.) und kann demnach nur mit noch flüchtigeren Hauptlösungsmitteln wie beispielsweise THF verwendet werden. 1-PN, wenn auch bei Rotationsbeschichtung zu hohen Wirkungsgraden führend, konnte nicht erfolgreich zur Herstellung von effizienten Solarzellen mittels Rakeln eingesetzt werden [463]. Mit einem Siedepunkt ähnlich dem von DIO könnte dafür die sehr langsame Trocknung verantwortlich sein, was die Nutzung von 1-PN in Frage stellt. Das in dieser Arbeit als effizient identifizierte Additiv AA bereichert die bislang übliche Auswahl an Additiven aufgrund seiner Gefahrenfreiheit und des universellen Einsatzes bedeutend.

Wie entwickelt sich die organische Photovoltaik weiter?

Im Hinblick auf neue Absorbermaterialien wurde mit IDT-basierten NFAs eine Entwicklung in Richtung höherer Wirkungsgrade initiiert, die noch nicht an ihrem Ende angelangt ist. Aus der enormen Bandbreite organischer Molekülbausteine, welche sich bereits in Polymeren etabliert haben, werden neue Donorpolymere wie auch NFAs zusammengesetzt, welche spektral komplementär absorbieren, energetisch hinsichtlich eines geringeren Energieverlusts aufeinander abgestimmt sind und aus einem Zusammenspiel von Phasenreinheit und Mischbarkeit eine Morphologie bilden, welche eine effiziente Ladungsträgergeneration garantiert und hohe Mobilitäten in reinen Phasen herrschen können. Die Modifikation von Polymeren oder Oligomeren, beispielsweise ihrer Seitenketten, wird dabei eine entscheidende Rolle spielen. Ähnliche Auswirkungen wie Fluorierung, welche bei den Polymeren dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielte, können dabei Methoxy- oder Chlor-Modifikationen übernehmen [130, 131, 464–466], wobei vor allem die Optimierung der Morphologie als Folge chemischer Modifikation entscheidend sein wird. Ein fortschreitendes Verständnis über die Eigenschaften der BHJ-Komponenten, welche die Morphologie beeinflussen, insbesondere die molekulare Mischbarkeit und die Aggregation [104, 467, 468], werden dabei helfen, effiziente und gleichzeitig morphologisch langzeitstabile Materialsysteme hervorzubringen. Auch wenn ein *in silico* Design von Polymeren und Oligomeren für effiziente organische Solarzellen sehr erstrebenswert ist, so wird es noch eine Weile der experimentellen Trial-and-Error-Methode unterlegen sein. Die Komplexität des Zusammenspiels von Polymereigenschaften, Multikomponentensystem und die Entstehung aus

der Flüssigphase basierend auf mehreren Lösungsmitteln erstreckt sich über unterschiedliche Zeit- und Größenordnungen und gestaltet einen simulativen Ansatz äußerst schwierig. Vor allem *in-situ* Messmethoden werden weiterhin entscheidend dazu beitragen, die komplexen Vorgänge während der BHJ-Entstehung analysieren und besser verstehen zu können.

Aus Sicht erster Anwendungen wären bereits aktuelle Wirkungsgrade mit mehr als 13 % ausreichend, wenn eine Diskrepanz zwischen Laborwirkungsgrad und Modulwirkungsgrad möglichst klein gehalten werden kann [435]. Die Erhaltung ausreichender Löslichkeit in halogenfreien, industriell einsetzbaren Lösungsmitteln muss somit Ziel jeder Materialentwicklung sein, wenn auch scheinbar im Kontrast zur Polymeraggregation, welche sich durch phasenreine Morphologien positiv auf hohe Wirkungsgrade auswirkt. Eine zufällige Anordnung der Monomere innerhalb der Copolymere könnte diesbezüglich in der Zukunft noch stärker Anwendung finden [14, 469, 470]. In gewissem Gegensatz zur bisherigen Materialentwicklung, jedoch mit entscheidend für den zukünftigen Erfolg der organischen Photovoltaik, sind Materialkosten. Hohe Komplexität und materielle Aufwendung aufgrund geringer Ausbeuten werden die Reduktion der Kosten selbst in hochskalierter Synthese nicht weit genug voranschreiten lassen, wie es für eine Wirtschaftlichkeit organischer Solarmodule von Nöten wäre. Im Hinblick darauf sollten sämtliche Materialentwicklungen stärker von der Anzahl der Syntheseschritte und deren Ausbeuten getrieben sein, als dies bisher der Fall ist [471–473]. Ein aktuelles Beispiel eines Polymers, was lediglich mit zwei Schritten synthetisiert wurde und trotzdem in Polymer:NFA-Solarzellen einen Wirkungsgrad von 12 % erzielte, lässt Hoffnung aufkommen [474]. Skalierbare Syntheserouten, wie die der direkten Arylierung, sollten in Zukunft ebenso stärker im Fokus stehen, da eine Einsparung toxischer Nebenprodukte die Materialkosten geringer halten kann und erlaubt, zu Synthesen im Kilogramm-Maßstab voranzuschreiten. Im Zuge industrieller Fertigung sind weiterhin simple Bauteilarchitekturen, bestehend aus möglichst wenigen funktionalen Schichten, von Vorteil. Inwiefern sich komplexere Tandemarchitekturen bei flüssigprozessierten organischen Solarzellen behaupten können, bleibt abzuwarten, auch wenn Wirkungsgrade solcher Tandemzellen kürzlich einen beeindruckenden Rekord von über 17 % erzielen konnten [475]. Simple Multikomponentensysteme wie beispielsweise ternäre Solarzellen können hingegen eingesetzt werden, um dem Wirkungsgradlimit für Einzelsolarzellen näher zu kommen und dabei zu höherer Löslichkeit, optimaler Morphologie, spektral breiter Absorption sowie zur Verbesserung der Stabilität beitragen [374, 476]. Es bleibt spannend zu verfolgen, wie sich die organische Photovoltaik weiterentwickelt und in ersten Anwendungen mit Alleinstellungsmerkmalen wie Semitransparenz, Farbe und Design sowie mechanischer Flexibilität eine gesellschaftliche und energiewirtschaftliche Anerkennung erfährt.

A Materialien und Prozessierung

A.1 Halbleiter der photoaktiven Schicht

Als Materialien in photoaktiven Schichten wurden in dieser Arbeit die Akzeptoren PC₆₁BM (99%) und PC₇₁BM (99%) von Solenne BV verwendet. O-IDTBR (98+%) und EH-IDTBR (99%) wurden von 1-Material Inc. bezogen. Als Donoren wurden die in Tabelle A.1 aufgeführten Polymere eingesetzt.

Tabelle A.1: Übersicht über die Eigenschaften der Polymere, deren photovoltaische Eigenschaften innerhalb dieser Dissertation vorgestellt werden.

Akronym in dieser Arbeit	internes Akronym ^a	Fraktion	bezogen von ^b	\bar{M}_n^c / kDa	\bar{M}_w^c / kDa	D^c
PBDTO-QF	WF1	TCM	IAP	14,0	35,4	2,1
PBDTO-QFF	WF6	TCM	IAP	38,0	69,6	1,8
PBDTT-QF	WF7	TCM	IAP	72,6	181,9	2,5
PBDTT-QFF	WF3-2	TCM	IAP	22,3	120,9	5,4
PBDTT-QFF	WF3-3	TCM	ADV	29,9	57,5	1,9
PBDTFT-QFF	WZ1	DCM	IAP	60,8	171,9	2,8
PBDTO-QFF ^{DArP-6}	SJ6	TCM	IAP	17,5	46,2	2,7
PBDTO-QFF ^{DArP-7}	SJ7	TCM	IAP	13,9	19,3	1,4
PBDTO-QFF ^{DArP-10}	SJ8	TCM	IAP	13,7	21,9	1,6
PBDTT-QFF ^{DArP-2}	SJ12	CB	IAP	28,1	92,9	3,3
PBDTT-QFF ^{DArP-3}	SJ13	DCM	IAP	4,2	14,4	3,4
PBDTT-QFF ^{DArP-4}	ZD38	TCM	IAP	18,2	50,5	2,8
PBDT-TPD	cc015	CB	ADV	19,0	102,0	5,4

Fortsetzung auf folgender Seite

Tabelle A.1 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Akronym in dieser Arbeit	internes Akronym ^a	Fraktion	bezogen von ^b	\bar{M}_n^c / kDa	\bar{M}_w^c / kDa	\bar{D}^c
PBDT-TPD _{15k}	cc015	TCM	ADV	15,0	36,0	2,4
PBDT-TPD _{28k}	cc053	CB	ADV	28,0	82,0	2,9
PTB7	YY7030		1M	50,0	125,0	2,5
PTB7	SX7157S3		1M	52,4	131,0	2,5
PTB7-Th	YY6196		1M	43,2	108,8	2,5
PDTP-DFBT	YY8012		1M	40,0	37,4	2,4
PffBT4T-2OD	YY8098CB		1M	40,0	100,0	2,5

^a Internes Akronym oder Identifikationsnummer des Herstellers.

^b Bezogen von Fraunhofer IAP (IAP), Advent Technologies (ADV) oder 1-Material Inc. (1M).

^c GPC in 1,3,5-Trichlorbenzol bei ADVENT oder Angaben von 1M.

A.2 Hansen-Löslichkeitsparameter von PBDT-TPD und Fullerenen

Tabelle A.2: Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P , δ_H und Radius R bestimmt von Projektpartnern LEITAT mittels binärer Gradientenmethode für die PBDT-TPD-Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht und für die Fullerenakzeptoren.

Material	\bar{M}_n / kDa	\bar{D}	Löslichkeit ^a / gL ⁻¹	δ_D / MPa ^{0,5}	δ_P / MPa ^{0,5}	δ_H / MPa ^{0,5}	R / MPa ^{0,5}
PBDT-TPD _{15k}	15	2,4	3,45 ± 0,13	18,81	1,56	0,01	3,8
PBDT-TPD _{19k}	19	5,4	8,10 ± 2,30	20,00	0,57	0,24	5,6
PBDT-TPD _{28k}	28	2,9	3,01 ± 0,04	18,62	2,60	0,54	2,5
PC ₆₁ BM	–	–	73,2 ± 8,0	20,00	7,24	7,78	6,8
PC ₇₁ BM	–	–	35,4 ± 3,2	19,76	6,54	6,74	5,5

^a Maximale Löslichkeit in CB bei Raumtemperatur.

A.3 Prozessierung photoaktiver Schichten

Die photoaktiven Schichten der BDT-Q-Polymere aus Kapitel 4 wurden folgendermaßen hergestellt. Polymer:PC₇₁BM bzw. reine Polymerlösungen wurden bei einer Temperatur von 85 °C

mindestens über Nacht gelöst. Anschließend wurde das Additiv der Lösung hinzugegeben und ca. eine Stunde vor der Rotationsbeschichtung wurden die Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit den Parametern aus Tabelle A.3 wurden die Schichten per Rotationsbeschichtung abgeschieden. Dazu wurden 45–50 μL der Lösung auf das Substrat aufgetragen und für 60 s rotiert. Eine explizite Nachbehandlung fand nicht statt, jedoch wurden die Schichten vor der Elektrodenabscheidung einige Stunden in der Handschuhbox bei Umgebungsbedingungen getrocknet, um ein langsames Entweichen von DIO aus den Schichten zu erzielen. Die jeweiligen Schichten aus Lösungen ohne Additive wurden identisch hergestellt.

Tabelle A.3: Prozessierungsparameter der Polymer:PC₇₁BM- und Polymer-Schichten, auf denen die Ergebnisse in Kapitel 4 basieren.

Polymer	Kapitel	D:A	c_D / gL^{-1}	Lösungs- mittel	x_{Add} / %	Additiv	f_{rot} / min^{-1}
PBDTO-QF	4.1.1	1:1,5	10	CB	3	DIO	1200
PBDTO-QF	4.1.1	1:1,5	10	<i>o</i> -DCB	3	DIO	1200
PBDTO-QFF	4.1.1	1:1,5	8	CB	3	DIO	1000
PBDTO-QFF	4.1.1	1:1,5	8	<i>o</i> -DCB	3	DIO	1000
PBDTO-QF	4.1.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTO-QFF	4.1.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1500
PBDTT-QF	4.1.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTT-QFF	4.1.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTFT-QFF	4.1.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	800
PBDTO-QF	4.1.2	–	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTO-QFF	4.1.2	–	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1500
PBDTT-QF	4.1.2	–	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTT-QFF	4.1.2	–	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTFT-QFF	4.1.2	–	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	800
PBDTO-QFF ^{DArP-6}	4.2.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTO-QFF ^{DArP-7}	4.2.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTO-QFF ^{DArP-10}	4.2.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTT-QFF ^{DArP-2}	4.2.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	1000
PBDTT-QFF ^{DArP-3}	4.2.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	–	–	1000
PBDTT-QFF ^{DArP-4}	4.2.2	1:1,5	12	<i>o</i> -DCB	4,5	DIO	800

Solarzellen in Kapitel 5 wurden aus PTB7:PC₇₁BM 1:1,5 mit $c_D = 10 \text{ g L}^{-1}$ hergestellt. PTB7:PC₇₁BM wurde bei erhöhter Temperatur gelöst (CB: 50 °C; *o*-XY, ANI: 85 °C) und die warme Lösung verwendet, um die Schichten abzuschneiden. Einige Stunden zuvor wurde jeweils das Additiv hinzugegeben. Die Rotationsbeschichtung fand bei allen Lösungsmittel+Additiv-Kombinationen mit den gleichen Parametern statt (45–50 μL Lösung, $f_{\text{rot}}=1500 \text{ min}^{-1}$, 60 s). Für Filme aus Abschnitt 5.1 fand nach einer ca. 10-minütigen Trocknung eine Nachbehandlung bei 60 °C für 20 min auf einer Heizplatte statt. Bei den Solarzellen aus Abschnitt 5.2 wurde lediglich bei Verwendung von DIO eine Nachbehandlung auf einer Heizplatte bei 60 °C für 20 min durchgeführt, nachdem die Schichten zunächst über Nacht trockneten.

In ähnlicher Weise wurden Solarzellen in Kapitel 6.2–6.4 aus PBDT-TPD:PC₆₁BM 1:1,5 mit $c_D = 8 \text{ g L}^{-1}$ hergestellt. PBDT-TPD:PC₆₁BM wurde in allen Hauptlösungsmitteln bei erhöhter Temperatur gelöst (85 °C) und aus der warmen Lösung die Schicht abgeschieden (45–50 μL Lösung, $f_{\text{rot}}=1000 \text{ min}^{-1}$, 60 s).

Solarzellen in Kapitel 6.5 aus PBDTT-QFF:PC₆₁BM 1:1,5 (Batch WF3-3 von ADVENT) wurden ebenfalls bei erhöhter Temperatur gelöst (85 °C) und anschließend gefiltert (PTFE 0,2 μm). Die Lösung wurde ca. eine Stunde vor der Beschichtung auf Raumtemperatur abgekühlt und Schichten mit den in Tabelle A.4 aufgeführten Parametern hergestellt (45–50 μL Lösung, 60 s). Die jeweiligen Schichten aus Lösungen ohne Additive wurden identisch hergestellt.

Tabelle A.4: Prozessierungsparameter der PBDTT-QFF:PC₆₁BM-Solarzellen, auf denen die Ergebnisse in Kapitel 6.5 basieren.

Lösungs- mittel	c_D / g L^{-1}	x_{Add} / %	Additiv	f_{rot} / min^{-1}
<i>o</i> -DCB	16	6	DIO	1000
<i>o</i> -XY	12	4,5	DIO	1500
<i>o</i> -XY	12	2	AA	1500
<i>p</i> -XY	12	2	AA	1500
EB	16	4,5	DIO	1500
EB	16	3	AA	1500
2-MA	12	2	AA	1000
2-MA	12	1	AA	1500

Polymer:PC₇₁BM-Solarzellen aus Kapitel 7.2 wurden analog zu PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen hergestellt. PffBT4T-2OD:PC₇₁BM-Lösungen wurden jedoch bei 110 °C über Nacht gelöst und zur Abscheidung auf 95 °C temperiert. Für diese wurden auch die Substrate bei 95 °C vorge-

wärmt. Nach der Rotation für 120 s wurden die Schichten bei 80 °C für 5 min auf einer Heizplatte nachbehandelt. Weitere Parameter sind in Tabelle A.5 aufgeführt. Die jeweiligen Schichten aus Lösungen ohne Additive wurden identisch hergestellt.

Tabelle A.5: Prozessierungsparameter der Polymer:PC₇₁BM, auf denen die Ergebnisse in Kapitel 7.2 basieren.

Polymer	D:A	c_D / gL^{-1}	Lösungs- mittel	x_{Add} / %	Additiv	f_{rot} / min^{-1}
PTB7-Th	1:1,5	10	CB	4	DIO	1500
PTB7-Th	1:1,5	10	<i>o</i> -XY	2	AA	1500
PDTP-DFBT	1:1,2	8	<i>o</i> -DCB	–	–	800
PDTP-DFBT	1:1,5	9,6	<i>o</i> -XY	1,5	AA	1200
PffBT4T-2OD	1:1,2	10	(<i>o</i> -D)CB ^a	3	DIO	800
PffBT4T-2OD	1:1,2	9,5	<i>o</i> -XY	1	AA	800

^a Gemisch CB:*o*-DCB im Volumenverhältnis 1:1.

Polymer:PC₆₁BM-Solarzellen aus *o*-XY in Kapitel 7.3 wurden analog zu PBDTT-QFF:PC₆₁BM 1:1,5 wie in Kapitel 6.5 hergestellt. PBDTFT-QFF:PC₆₁BM wurde mit $c_D = 12 \text{ gL}^{-1}$ und $f_{\text{rot}} = 1000 \text{ min}^{-1}$ abgeschieden. Mit $c_D = 12 \text{ gL}^{-1}$ wurden sowohl dünnere Schichten von PBDTT-QFF:PC₆₁BM (ca. 120 nm) mit $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ min}^{-1}$ als auch dickere Schichten (165–195 nm) mit $f_{\text{rot}} = 1000 \text{ min}^{-1}$ hergestellt. Lösungen basierend auf PBDTT-QFF Batch WF3-3 von ADVENT wurden gefiltert.

Bei der Herstellung von Modulen mittels Meniskusbeschichtung in Kapitel 7.3 wurden die folgenden Parameter verwendet. In den Spaltabstand von 150 μm zwischen Universalapplikator und beheizter Rakelplatte (65 °C) wurden 80 μL ZnO-Dispersion gegeben und mit einer konstanten Geschwindigkeit von 18 mm s^{-1} das $4 \times 10 \text{ cm}^2$ große Doppelsubstrat beschichtet. Danach erfolgte eine Nachbehandlung der ZnO-Schicht bei 80 °C für 10 min auf einer Heizplatte. Für die photoaktive Schicht aus PBDTT-QFF:PC₆₁BM 1:1,5 (Batch WF3-3, gefilterte Lösung) wurden ebenfalls 80 μL in den 150 μm Spalt gegeben (Temperatur der Rakelplatte 65 °C). Mit einem angepassten Beschleunigungsprofil zum Ausgleich der Volumenreduktion beim Beschichtungsvorgang (25 mm s^{-1} bei Startposition 10 mm, 35 mm s^{-1} bei Endposition 85 mm) wurde die photoaktive Schicht abgeschieden (vergleiche Dissertation K. Glaser [427]). Durch das Entfernen eines je 1 cm breiten Bereichs (inhomogener Vor- und Rücklauf) und Halbieren des Doppelsubstrat entstanden zwei $4 \times 4 \text{ cm}^2$ große Module.

Polymer:NFA-Solarzellen in Kapitel 7.4 wurden mit $c_D = 9\text{--}12 \text{ gL}^{-1}$ und D:A 1:1 oder 1:1,5 hergestellt und bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Diese warmen Lösungen wurden verwendet, um die Schicht abzuscheiden. Lösungen mit PBDTT-QFF Batch WF3-3 wurden gefiltert. Lösungen mit *o*-XY als Hauptlösungsmittel wurden bei $f_{\text{rot}} = 1200 \text{ min}^{-1}$, mit *o*-DCB bei $f_{\text{rot}} = 1000 \text{ min}^{-1}$, aufgetragen. Davon abweichende Parameter sind in den jeweiligen Tabellen in Kapitel 7.4 angegeben.

B Weitere Eigenschaften Additiv-prozessierter PTB7:PC₇₁BM-Schichten

Tabelle B.1: Durchschnittliche Kenngrößen der PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen aus Abbildung 5.4 bei Abscheidung der Schicht aus *o*-Xylol und verschiedenen Additiven in unterschiedlichem Anteil x_{Add} .

Additiv	x_{Add}	J_{sc}	U_{oc}	FF	J_{sc}	η	η_{max}	R_{q}
	/%	/mA cm ⁻²	/mV	/% ^a	/J _{Ph,-2V} ^b	/%	/%	/nm
ohne	–	5,7 ± 0,1	736 ± 16	40 ± 3	0,60	1,7 ± 0,1	1,8	17
BA	1	6,5 ± 0,2	739 ± 3	43 ± 1	0,65	2,0 ± 0,1	2,2	13
	2	7,0 ± 0,1	741 ± 5	44 ± 1	0,68	2,3 ± 0,1	2,4	13
	3	7,2 ± 0,1	736 ± 5	42 ± 1	0,70	2,2 ± 0,1	2,3	13
	5	7,7 ± 0,2	744 ± 5	45 ± 1	0,74	2,6 ± 0,1	2,7	14
	7	7,8 ± 0,2	753 ± 2	41 ± 1	0,73	2,4 ± 0,1	2,5	21
	10	7,8 ± 0,1	759 ± 2	45 ± 1	0,77	2,7 ± 0,1	2,7	32
TA	0,5	6,5 ± 0,2	742 ± 4	45 ± 1	0,66	2,2 ± 0,1	2,3	15
	1	6,5 ± 0,1	737 ± 1	45 ± 1	0,67	2,2 ± 0,0	2,2	16
	2	6,4 ± 0,2	737 ± 2	43 ± 1	0,65	2,0 ± 0,1	2,2	21
	3	6,2 ± 0,2	740 ± 2	41 ± 1	0,64	1,9 ± 0,1	2,0	26
	5	6,3 ± 0,1	744 ± 2	39 ± 1	0,65	1,8 ± 0,0	1,9	38
	7	6,1 ± 0,2	744 ± 2	38 ± 1	0,66	1,7 ± 0,1	1,8	48
	10	6,2 ± 0,1	646 ± 6	38 ± 1	– ^c	1,5 ± 0,0	1,6	46
SA	0,5	8,0 ± 0,2	748 ± 3	49 ± 1	0,75	2,9 ± 0,1	3,0	9,1
	1	9,3 ± 0,2	761 ± 2	53 ± 1	0,81	3,8 ± 0,1	3,9	5,3

Fortsetzung auf folgender Seite

Tabelle B.1 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Additiv	x_{Add}	J_{sc}	U_{oc}	FF	J_{sc}	η	η_{max}	R_{q}
	/%	/mA cm ⁻²	/mV	/% ^a	/ $J_{\text{Ph},-2\text{V}}^b$	/%	/%	/nm
AA	2	11,1 ± 0,2	760 ± 9	52 ± 3	0,87	4,4 ± 0,3	5,0	2,7
	3	12,9 ± 0,3	770 ± 4	59 ± 1	0,91	5,8 ± 0,1	5,9	2,3
	5	13,4 ± 0,2	749 ± 3	68 ± 1	0,93	6,9 ± 0,0	6,9	1,7
	7	13,0 ± 0,2	744 ± 2	68 ± 1	0,92	6,6 ± 0,1	6,7	2,1
	10	12,4 ± 0,2	711 ± 3	56 ± 1	0,92	4,9 ± 0,1	5,1	3,9
	0,5	7,9 ± 0,1	757 ± 5	47 ± 1	0,73	2,8 ± 0,1	2,9	7,4
	1	10,4 ± 0,2	773 ± 3	54 ± 1	0,83	4,3 ± 0,2	4,6	4,5
	2	13,9 ± 0,2	747 ± 5	65 ± 1	0,93	6,8 ± 0,1	7,0	4,5
	2,5	14,0 ± 0,4	741 ± 3	66 ± 1	0,94	6,9 ± 0,2	7,2	3,1
	3	13,9 ± 0,3	743 ± 5	67 ± 1	0,92	6,9 ± 0,2	7,2	3,0
DIO	5	12,2 ± 0,2	682 ± 30	49 ± 3	– ^c	4,1 ± 0,4	4,5	17
	7	10,9 ± 0,4	594 ± 13	44 ± 1	– ^c	2,9 ± 0,1	3,1	35
	10	9,0 ± 0,2	720 ± 5	52 ± 1	– ^c	3,4 ± 0,1	3,5	52
	0,5	9,4 ± 0,2	748 ± 6	51 ± 1	0,78	3,5 ± 0,2	3,7	5,7
	1	10,4 ± 0,2	751 ± 3	53 ± 1	0,82	4,1 ± 0,1	4,3	8,9
	2	13,9 ± 0,5	737 ± 5	63 ± 1	0,94	6,5 ± 0,1	6,7	6,1
	3	13,7 ± 0,2	739 ± 3	65 ± 1	0,93	6,6 ± 0,1	6,7	6,6
	5	13,1 ± 0,3	743 ± 3	67 ± 2	0,93	6,4 ± 0,4	6,8	9,0
	7	12,7 ± 0,2	742 ± 4	65 ± 1	0,90	6,1 ± 0,1	6,3	9,2
	10	12,2 ± 0,1	739 ± 3	64 ± 1	0,90	5,8 ± 0,1	5,9	13

^a Standardabweichungen <0,5 % aufgerundet auf 1 %. ^b $J_{\text{Ph}}(U) = J_{\text{hell}}(U) - J_{\text{dunkel}}(U)$.

^c Wegen unzureichendem Sperrverhalten nicht bestimmbar.

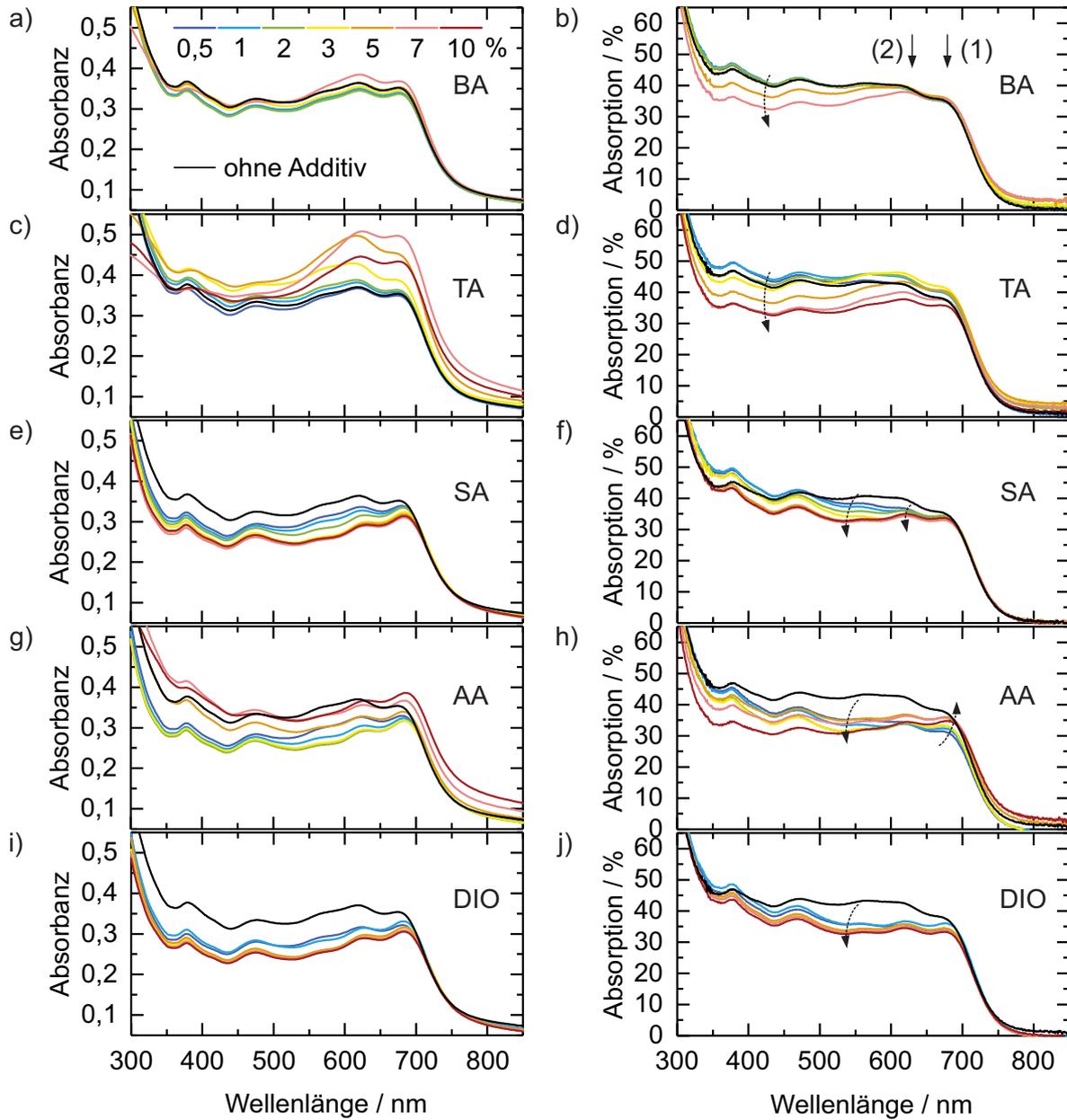


Abbildung B.1: Optische Eigenschaften der PTB7:PC₇₁BM-Schichten, hergestellt mit verschiedenen Additiven und Additiv-Anteilen und abgeschieden auf Glassubstraten. Absorbanz (a,c,e,g,i) aus Messung der direkten Transmission und Absorption A (b,d,f,h,j) aus Messungen der totalen Transmission T und Reflexion R zu $A = 1 - T - R$ werden dabei miteinander verglichen, um rein optische Effekte von morphologischen Veränderungen separieren zu können.

Abbildung B.1 zeigt die Absorbanz und Absorption von PTB7:PC₇₁BM-Schichten, abgeschieden mit verschiedenen Additiven und Additiv-Anteilen auf Glassubstraten, so wie sie in Kapitel 5.2 in Solarzellen zum Einsatz kamen. In jedem Teilgraph ist dabei die Additiv-frei hergestellte Schicht als Vergleich mit aufgeführt. Für mit BA hergestellte Schichten zeigte die Absorbanz nahezu keine Veränderung mit steigendem Additiv-Anteil. Dagegen machte die Absorption klar, dass diese im Bereich unterhalb 550 nm mit steigendem BA-Anteil abnimmt. Dies war in Übereinstimmung damit, dass die Fulleren-reichen Bereiche mit steigendem BA-Anteil in ihren Dimensionen zunahmten, was dazu führte, dass diese optisch intransparent werden, dagegen die sie umgebende Mischschicht an PC₇₁BM verarmte. Dadurch reduzierte sich die Absorption der Schicht im Bereich der PC₇₁BM-Absorption, ähnlich wie es sich ansonsten für eine Reduktion des Fulleren-Anteils im Donor:Akzeptor Massenverhältnis beobachten lässt [477]. Eine Veränderung der lokalen Absorptionsmaxima des Polymers (angedeutet mit den Pfeilen (1) und (2)) mit einer verstärkten Ausprägung des niederenergetischen Übergangs (1) durch Additiv-Zugabe, was oft als eine Erhöhung der Polymerordnung interpretiert wird [160], konnte nicht beobachtet werden. Die Tatsache, dass die Absorption stärker verändert wurde als die Absorbanz, ließ darauf schließen, dass bei letzterer die reduzierte Absorption durch diffuse Transmission aufgrund von Streueffekten im gleichen Wellenlängenbereich kompensiert wird. Ähnlich verhielt es sich für die Verwendung von TA als Additiv, wobei hier für höhere TA-Anteile in der Absorbanz sogar eine Erhöhung im Wellenlängenbereich oberhalb 500 nm festzustellen war, was jedoch wiederum auf die erhöhte Streuung durch die in ihren Dimensionen zunehmenden, runden Erhöhungen zurückzuführen ist. Die Absorption zeigte, dass es sich wiederum um eine Reduktion der PC₇₁BM-Absorption handelte, welches in einem Großteil der Schicht verarmt. Für Schichten hergestellt mit SA, AA und DIO reduzierte sich die Absorbanz im Vergleich zur Additiv-freien Schicht mit steigendem Additiv-Anteil fast im gesamten Spektrum, da durch die Reduktion der runden Erhöhungen die Streuung reduzierte und somit diffuse in direkte Transmission übergeht. Bei hohen AA-Anteilen führte die erneute Aufrauung jedoch zu einem gegenläufigen Trend, d.h. Erhöhung der Absorbanz aufgrund von Streuung. Die Veränderung der Absorption durch SA, AA und DIO ließ darauf schließen, dass sich durch die sich verändernde Morphologie (Durchmischung, Reduktion Fulleren-reicher Aggregate, Entstehung Polymer-reicher Phasen höherer Ordnung) die einzelnen optischen Übergänge von PTB7 und PC₇₁BM in ihrer Absorptionsstärke leicht verändern. Eine gewisse Erhöhung des optischen Übergangs (1) gegenüber (2), am deutlichsten mit zunehmendem Anteil von AA beobachtet, unterstützt diese Interpretation.

C Übersicht der Solarzellen-Entwicklung

Tabelle C.1: Literaturübersicht über die Donor:Akzeptor-Solarzellen aus den Abbildungen 8.1 und 8.2. Es werden die in den jeweiligen Veröffentlichungen verwendeten Abkürzung der Materialnamen, Lösungsmittel und Additive verwendet.

Nr.	Donor	Akzeptor	Lösungs- mittel	Additiv	$E_{opt,min}$ / eV	U_{oc} / V	η / %	Ref.
1	PTB7	PC ₇₁ BM	CB	DIO	1,65	0,74	7,4	[23]
2	PBDTDPP	PC ₇₁ BM	oDCB	-	1,31	0,82	5,1	[478]
3	PTB7	PC ₇₁ BM	CB	DIO	1,65	0,74	9,2	[479]
4	PTB7-Th	PC ₇₁ BM	CB	DIO	1,59	0,80	9,4	[293]
5	PffBT4T-2OD	TC ₇₁ BM	CB:oDCB	DIO	1,65	0,77	10,8	[25]
6	PTB7-Th	PC ₇₁ BM	CB	DIO	1,59	0,82	10,6	[405]
7	DT-PDPP2T-TT	PC ₇₁ BM	CB	DPE	1,38	0,67	9,4	[97]
8	PffBT4T-2OD	PC ₇₁ BM	CB:oDCB	DIO	1,65	0,76	10,9	[480]
9	PIDT-phanQ	PC ₇₁ BM	Tol	1-MN	1,65	0,87	6,1	[344]
10	PTB7	C ₇₀	1,2,4-TMB	-	1,65	0,68	3,0	[481]
11	PIDTT-DFBT	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	1,2-DMN	1,7	0,97	7,3	[482]
12	PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	1,2-DMN	1,65	0,82	6,1	[482]
13	P3HT	IC ₆₀ BA	oXY	1,2-DMN	1,9	0,83	5,7	[482]
14	P3HT	IC ₆₀ BA	Tol	NMP	1,9	0,85	6,6	[483]
15	P2	PC ₆₁ BM	oXY	-	1,65	0,82	7,5	[484]
16	PCDTBT	PC ₇₁ BM	CS ₂ :Ace	-	1,9	0,91	6,8	[389]
17	PBDTTT-S-TEG	PC ₇₁ B-DEG	Ani	-	1,55	0,75	4,5	[485]
18	PBDT-TS1	PC ₇₁ BM	oXY	NMP	1,55	0,79	9,3	[355]
19	PTB7	PC ₇₁ BM	oXY	NMP	1,68	0,73	7,7	[355]
20	PBDT-TPD	PC ₇₁ BM	oXY	NMP	1,88	0,97	4,6	[355]
21	P3HT	PC ₇₁ BM	oXY	NMP	1,9	0,61	3,9	[355]
22	PDTSTPD	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	1,5-DMN	1,72	0,90	8,1	[175]

Fortsetzung auf folgender Seite

Tabelle C.1 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Nr.	Donor	Akzeptor	Lösungs- mittel	Additiv	$E_{\text{opt,min}}$ / eV	U_{oc} / V	η / %	Ref.
23	PBQ-4	PC ₇₁ BM	Ani	DPE	1,77	0,88	8,4	[351]
24	P(1FIID-BT)	PC ₆₁ BM	oXY	ODT	1,61	0,89	7,4	[486]
25	PIDT-FQ-T	PC ₇₁ BM	oXY	1,2-DMN	1,78	0,90	7,4	[487]
26	PTB7	PC ₇₁ BM	oXY	1,2-DMN	1,65	0,74	8,1	[487]
27	P3HT	IC ₆₀ BA	Tol	1-MN	1,9	0,84	6,6	[487]
28	PBDT-TS1	PC ₇₁ BM	2-MA	-	1,55	0,79	9,7	[390]
29	PffBT4T-2C ₉ C ₁₃	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	PN	1,59	0,78	11,7	[26]
30	PTB7	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	PN	1,65	0,78	8,4	[26]
31	PTB7-Th	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	PN	1,59	0,79	8,3	[26]
32	PBBDTBT	PC ₇₁ BM	oXY	NMP	1,82	0,73	4,6	[488]
33	PBDTffBT-Th25	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	DPE	1,7	0,91	7,9	[469]
34	PBSF	PC ₇₁ BM	1,2,4-TMB	-	1,7	0,82	6,4	[489]
35	PBDT-TSR	PC ₇₁ BM	2-MA	-	1,55	0,79	9,7	[391]
36	PffBT-2TPF4-9/1	PC ₆₁ BM	1,2,4-TMB	PN	1,61	0,81	9,9	[364]
37	P1T	PC ₇₁ BM	Ani	DPE	1,68	0,86	8,5	[490]
38	P3HT	SF(DPPB)4	TCM		1,77	1,14	5,2	[458]
39	P3HT	IDT-2BR	oDCB	CN	1,68	0,84	5,1	[445]
40	P3HT	EH-IDTBR	CB	-	1,68	0,76	6	[446]
41	P3HT	O-IDTBR	CB	-	1,63	0,72	6,3	[446]
42	J61	ITIC	TCM		1,61	0,89	9,5	[491]
43	PBDB-T	ITIC	CB	DIO	1,59	0,90	11,2	[123]
44	PBDB-T	IT-M	CB	DIO	1,59	0,94	12	[492]
45	PDCBT-2F	IT-M	TCM	DPE	1,62	1,13	6,6	[459]
46	PffBT4T-2DT	FBR	CB	-	1,61	1,12	5,1	[126]
47	PffBT4T-2DT	IDTBR	CB	-	1,6	1,07	5,1	[126]
48	J71	ITIC	TCM		1,61	0,94	11,4	[493]
49	PTB7-Th	IDT-2BR1	oDCB:TCM	CN	1,59	0,95	8,7	[494]
50	PTB7-Th	IDT-2BR	oDCB:TCM	CN	1,59	0,99	7,7	[494]
51	PTB7-Th	IEICO-4F	CB	-	1,24	0,74	10	[456]

Fortsetzung auf folgender Seite

Tabelle C.1 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Nr.	Donor	Akzeptor	Lösungs- mittel	Additiv	$E_{\text{opt,min}}$ / eV	U_{oc} / V	η / %	Ref.
52	J52	IEICO-4F	CB	-	1,24	0,73	9,4	[456]
53	PBDB-T	ITIC	CB	DIO	1,59	0,9	11	[301]
54	PBDB-T-SF	IT-4F	CB	DIO	1,52	0,86	13,1	[301]
55	PffBT4T-2OD	EH-IDTBR	oDCB	-	1,65	1,08	9,5	[480]
56	PBPD-Th	ITIC	oDCB	DIO	1,55	1,01	10,8	[495]
57	PTB7-Th	DTPC-IC	oDCB	-	1,24	0,86	3,1	[496]
58	PTB7-Th	DTPC-DFIC	oDCB	DIO	1,21	0,76	10,2	[496]
59	PTB7	DTPC-DFIC	oDCB	DIO	1,21	0,75	8,8	[496]
60	PBDB-T	INPIC	CB	-	1,46	0,96	4,3	[497]
61	PBDB-T	INPIC-4F	CB	DIO	1,39	0,85	13,1	[497]
62	PTB7-Th	INPIC-4F	CB	-	1,39	0,82	11,6	[497]
63	PTB7-Th	IDT-2BR	oDCB	-	1,59	1,05	9,4	[498]
64	PTB7-Th	EH-IDTBR	CB	-	1,6	1,03	12	[453]
65	PBDB-T	SN6IC	CB	DIO	1,39	0,88	9,6	[499]
66	PBDB-T	SN6IC-4F	CB	DIO	1,32	0,78	13,2	[499]
67	PTB7-Th	IDT-2BR	N/A	N/A	1,59	1,04	9	[460]
68	PTB7-Th	IDT-BT-RN	N/A	N/A	1,59	1,10	7,1	[460]
69	P3TEA	SF-PDI2	1,2,4-TMB	ODT	1,72	1,11	9,5	[124]
70	PBQ-0F	IT-M	THF	IPA	1,57	0,69	6,7	[500]
71	PBQ-QF	IT-M	THF	IPA	1,57	0,83	8,9	[500]
72	PBQ-4F	IT-M	THF	IPA	1,57	0,95	11,3	[500]
73	PTB7-Th	tPDI-Hex	2-MeTHF	-	1,59	0,94	4,8	[501]
74	PB3T	IT-M	Ani	-	1,59	1,00	11,9	[462]
75	PvBDTTAZ	O-IDTBR	1,2,4-TMB	-	1,63	1,08	11,6	[455]
76	PffBT4T-2DT	EH-IDTBR	Mesitylene	-	1,61	1,02	11,1	[454]
77	3MT-Th	ITIC	Tol	DPE	1,59	0,95	9,7	[502]
78	PBDB-T	IT-M	oXY	PN	1,57	0,94	11,6	[503]
79	PBDT-TDZ	ITIC	oXY	PN	1,58	1,01	11,7	[457]
80	PBDTS-TDZ	ITIC	oXY	-	1,58	1,10	12,8	[457]

Fortsetzung auf folgender Seite

Tabelle C.1 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Nr.	Donor	Akzeptor	Lösungs- mittel	Additiv	$E_{\text{opt,min}}$ / eV	U_{oc} / V	η / %	Ref.
81	PBTA-TF	IT-M	oXY	PN	1,59	0,96	13,1	[463]
82	PBTA-TF	IT-M	THF	IPA	1,59	0,96	12	[463]
83	FTAZ	IT-M	Tol	-	1,59	0,97	12,2	[504]
84	PBDB-T-BO	IT-M	THF	-	1,59	0,97	10,8	[505]
85	PBDB-BzT	IT-M	THF	-	1,59	0,96	12,1	[505]
86	PBDT-S-2TC	ITIC	1,2,4-TMB	-	1,59	0,92	9,6	[506]
87	PM7	IT-4F	Tol	-	1,52	0,88	13,1	[466]
88	P3HT	O-IDTBR	2-MA	-	1,55	0,72	5,5	[381]
90	PBDT-TS1	PPDIODT	Ani	-	1,55	0,76	6,6	[507]
91	PiI-2T-PS10	P(TP)	Tol	1-MN	1,65	0,98	5	[508]
92	PTzBI	N2200HW	2-MeTHF	-	1,51	0,85	9,2	[509]
93	PTB7-Th	PNDIT-16	oXY	-	1,59	0,77	4,9	[510]
94	PBDT-TS1	PPDIODT	2-MA	-	1,55	0,74	5,6	[511]
95	PTzBI-Si	N2200	2-MeTHF	-	1,51	0,87	10,1	[512]
100	X2	PC61BC8	2-MeTHF	-	1,52	0,72	5,1	[513]
101	SMPV1	PC ₇₁ BM	Tol	PDMS	1,77	0,89	7,0	[514]
102	SMPV1	PC ₆₁ BM	CPME:Tol	-	1,78	0,95	8,1	[515]
103	BDTSTNTTR	PC ₇₁ BM	CS ₂	PDMS	1,55	0,93	11,5	[516]

D Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen, Symbole und Konstanten		
A	Fläche	m^2
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
c	Konzentration	g L^{-1}
c_D	Donor-Feststoffkonzentration	g L^{-1}
c_A	Akzeptor-Feststoffkonzentration	g L^{-1}
$c_{D:A}$	Donor-Akzeptor-Gesamtfeststoffkonzentration	g L^{-1}
d	Schichtdicke	nm
δ	Löslichkeitsparameter	$\text{MPa}^{0,5}$
E	Bestrahlungsstärke	W m^{-2}
E	Energie	eV
E_{fund}	fundamentale Energielücke	eV
E_{opt}	optische Energielücke	eV
ε_λ	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient	$\text{L mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$
e	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
f_{rot}	Drehzahl	min^{-1}
F	elektrisches Feld	V m^{-1}
G	Gibbs-Energie	J
H	Enthalpie	J
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
η	Wirkungsgrad, engl. <i>power conversion efficiency</i>	$\%$

D Abkürzungsverzeichnis

I	Strom	A
I_{sc}	Kurzschlussstrom, engl. <i>short-circuit current</i>	mA
J	Stromdichte	mA cm ⁻²
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte, engl. <i>short-circuit current density</i>	mA cm ⁻²
k_B	Boltzmann-Konstante	1,3806 · 10 ⁻²³ JK ⁻¹
L	Länge	m
λ	Wellenlänge	nm
λ_{an}	Wellenlänge des Absorptionsbeginns	nm
m	Masse	kg
M	molare Masse	g mol ⁻¹
\bar{M}_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung	Da
\bar{M}_w	Massenmittel der Molmassenverteilung	Da
μ	Ladungsträger-Mobilität	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
ν	Viskosität	Pa s
R	ohmscher Widerstand	Ω
R_q	quadratische Rauheit	nm
R	universelle Gaskonstante	8,314 kg m ² s ⁻² mol ⁻¹ K ⁻¹
ρ	Dichte	g cm ⁻³
S	Entropie	JK ⁻¹
σ	elektrische Leitfähigkeit	S m ⁻¹
T	Temperatur	°C
U	Spannung	V
U_{oc}	offene Klemmenspannung, engl. <i>open-circuit voltage</i>	V
V	Volumen	L
Φ	Austrittsarbeit	eV

x_{Add}	Additivvolumen im Verhältnis zum Hauptlösungsmittelvolumen	
χ	Flory-Huggins Interaktionsparameter	
ω	Winkelgeschwindigkeit	rads^{-1}

Verwendete Abkürzungen

1,2-DMN	1,2-Dimethylnaphthalin
1-MN	1-Methylnaphthalin
1-PN	1-Phenylnaphthalin
1,2,4-TMB	1,2,4-Trimethylbenzol
2-MA	2-Methylanisol
2-MCH	2-Methylcyclohexanon
2-MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
2-PA	2-Propanol
A	Akzeptor
AA	<i>p</i> -Anisaldehyd
Ag	Silber
AFM	Rasterkraftmikroskop, engl. <i>atomic force microscope</i>
AM	Luftmasse, engl. <i>air mass</i>
AMS	α -Methylstyrol
ANI	Anisol
BA	Benzaldehyd
BDT	Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen
BHJ	Mischsystem der photoaktiven Schicht, engl. <i>bulk-heterojunction</i>
BT	2,1,3-Benzothiadiazol
CB	Chlorbenzol

CN	1-Chlornaphthalin
CPDT	Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen
CPME	Cyclopentylmethylether
CS	Ladungsseparierter (Zustand), engl. <i>charge separated (state)</i>
CS ₂	Kohlenstoffdisulfid
CT	Ladungstransfer(zustand), engl. <i>charge-transfer (state)</i>
CuPc	Kupferphthalocyanin
CV	Cyclovoltametrie
D	Donor
<i>D</i>	Dispersität
D:A	Donor:Akzeptor Massenverhältnis
DArP	Direkte Arylierungs-Polymerisation
DCM	Dichlormethan
DIO	1,8-Diodoktan
DIP	Dipenten
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Zustandsdichte, engl. <i>density of states</i>
DP	Durchschnitts-Polymerisationsgrad
DPE	Diphenylether
DPP	1,4-Diketopyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol
EA	Elektronenaffinität
EB	Ethoxybenzol
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EDOT	3,4-Ethylendioxythiophen

EH-IDTBR	(5 <i>Z</i> ,5' <i>Z</i>)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetra(2-ethylhexyl)-4,9-dihydro- <i>s</i> -indaceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i>]dithiophen-2,7-diyl)bis(benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methanylyliden))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-on)
EL	Elektrolumineszenz
EQE	externe Quanteneffizienz
ETL	Elektronentransportschicht, engl. <i>electron transport layer</i>
EUCA	Eucalyptol
FIB	fokussierter Ionenstrahl, engl. <i>focused ion beam</i>
FF	Füllfaktor
GaAs	Galliumarsenid
GHS	Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HTL	Lochtransportschicht, engl. <i>hole transport layer</i>
HSP	Hansen-Löslichkeitsparameter, engl. <i>Hansen solubility parameter</i>
ICT	engl. <i>integer charge-transfer</i>
IDT	<i>s</i> -Indaceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i>]dithiophen
InGaAs	Indiumgalliumarsenid
IP	Ionisationspotential
IPES	Inverse Photoemissionsspektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid, engl. <i>indium tin oxide</i>
IQE	interne Quanteneffizienz
KP	Kelvin-Sonde, engl. <i>Kelvin probe</i>
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen, engl. <i>linear combination of atomic orbitals</i>

LED	Leuchtdiode, engl. <i>light emitting diode</i>
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MDMO-PPV	Poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen)
MoO _x	Molybdän(VI)oxid
MPP	Arbeitspunkt maximaler Leistung, engl. <i>maximum power point</i>
NFA	engl. <i>non-fullerene acceptor</i>
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
NT	Naphtho[1,2- <i>c</i> :5,6- <i>c'</i>]bis[1,2,5]thiadiazol
O-IDTBR	(5 <i>Z</i> ,5' <i>Z</i>)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetraoctyl-4,9-dihydro- <i>s</i> -indaceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i>]dithiophen-2,7-diyl)bis(benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methanylyliden))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-on)
<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -Dichlorbenzol
<i>o</i> -XY	<i>o</i> -Xylol
ODT	1,8-Oktandithiol
<i>p</i> -XY	<i>p</i> -Xylol
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PbS	Bleisulfit
PBDTFT-QFF	Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluoro-thiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin)
PBDTO-QF	Poly(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6-fluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin)
PBDTO-QFF	Poly(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin)
PBDTT-QF	Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6-fluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin)

PBDTT-QFF	Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-alt-5,8-bis(thiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(3-(octyloxy)-phenyl)chinoxalin)
PBDT-TPD	Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-alt-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion
PC ₆₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Buttersäuremethylester
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -Buttersäuremethylester
PCPDTBT	Poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol))
PDTP-DFBT	Poly(2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol))
PESA	Photoelektronenspektroskopie an Luft, engl. <i>photoelectron yield spectroscopy in air</i>
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):poly(styrolsulfonat)
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)
PffBT4T-C ₉ C ₁₃	Poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-alt-3,3''-di(2-nonyltridecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)
PMT	Photonenvervielfacher, engl. <i>photomultiplier tube</i>
PL	Photolumineszenz
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PS	Polystyrol
PTB7	Poly(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl-alt-3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4- <i>b</i>]thiophendiyl)
PTB7-Th	Poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-alt-3-fluoro-2-((2-ethylhexyl)carbonyl)thieno[3,4- <i>b</i>]thiophendiyl)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PYS	Spektroskopie der Photoelektronen-Ausbeute, engl. <i>photoelectron yield spectroscopy</i>

Q	Chinoxalin, engl. <i>quinoxaline</i>
RED	Zahl der relativen Energiedifferenz
SA	<i>m</i> -Salicylaldehyd
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
Si	Silizium
SMU	Quellen- und Messeinheit, engl. <i>source measure unit</i>
SR	spektrale Antwort, engl. <i>spectral response</i>
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop, engl. <i>scanning transmission electron microscope</i>
TA	<i>p</i> -Tolualdehyd
TAZ	Benzotriazol
TCO	transparentes leitfähiges Oxid, engl. <i>transparent conductive oxide</i>
TCM	Chloroform
Th	Thiophen
THF	Tetrahydrofuran
TiO _x	Titanoxid
TPD	Thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion
TT	Thieno[3,4- <i>b</i>]thiophen
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV-Vis-NIR	ultraviolettes, sichtbares und Nah-infrarot-Licht
ZnO	Zinkoxid

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreement, **2015**, <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>, abgerufen am 18.11.2018.
- [2] United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreement - Status of Ratification, **2018**, <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/status-of-ratification>, abgerufen am 18.11.2018.
- [3] International Energy Agency IEA, World Energy Outlook 2018, **2018**, <https://www.iea.org/weo/>, abgerufen am 19.11.2018.
- [4] Shell International B.V., New Lens on the Future, **2013**, <https://www.shell.com/energy-and-innovation/the-energy-future/scenarios/new-lenses-on-the-future.html>, abgerufen am 19.11.2018.
- [5] Shell International B.V., Sky Scenario, **2018**, <https://www.shell.com/energy-and-innovation/the-energy-future/scenarios/shell-scenario-sky.html>, abgerufen am 19.11.2018.
- [6] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Nat. Energy* **2017**, 2, 17032.
- [7] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2018**, 26, 427–436.
- [8] A. Louwen, W. G. J. H. M. van Sark, A. P. C. Faaij, R. E. I. Schropp, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13728.
- [9] pvXchange, Preisindex zur Entwicklung der Großhandelspreise von Solarmodulen, **2018**, <https://www.pvxchange.com/de/aktuelles/preisindex>, abgerufen am 19.11.2018.
- [10] S. Lizin, S. Van Passel, E. De Schepper, W. Maes, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3136.
- [11] S. B. Darling, F. You, *RSC Adv.* **2013**, 3, 17633.
- [12] Y. S. Zimmermann, A. Schäffer, P. F. X. Corvini, M. Lenz, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 13151–13159.

- [13] Y.-S. Zimmermann, A. Schäffer, C. Hugi, K. Fent, P. F.-X. Corvini, M. Lenz, *Environ. Int.* **2012**, *49*, 128–140.
- [14] 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, H. Wilson, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1500342.
- [15] D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, A. Colsmann, *Energy Technol.* **2017**, *5*, 1936–1945.
- [16] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
- [17] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532–538.
- [18] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
- [19] S. P. Economopoulos, G. Itskos, P. A. Koutentis, S. A. Choulis in *Org. Photovoltaics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**, S. 1–26.
- [20] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
- [21] F. Padinger, R. Rittberger, N. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85–88.
- [22] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497–500.
- [23] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135–E138.
- [24] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S. T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792–7799.
- [25] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- [26] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15027.
- [27] A. Köhler, H. Bässler in *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, (Hrsg.: H. Bässler, A. Köhler), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, S. 1–86.
- [28] G. Li, W.-H. Chang, Y. Yang, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17043.
- [29] J.-L. Bredas, *Mater. Horizons* **2014**, *1*, 17.
- [30] M. F. Klein, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2013**.

- [31] W. Tress in *Organic Solar Cells*, Springer Series in Materials Science, Springer International Publishing, Cham, **2014**, S. 67–214.
- [32] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120.
- [33] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [34] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126–128.
- [35] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597–3602.
- [36] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884–2889.
- [37] H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1377–1383.
- [38] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12666–12731.
- [39] I. McCulloch, R. S. Ashraf, L. Biniek, H. Bronstein, C. Combe, J. E. Donaghey, D. I. James, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, W. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 714–722.
- [40] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules* **2012**, *45*, 607–632.
- [41] Y. Li, M. Gu, Z. Pan, B. Zhang, X. Yang, J. Gu, Y. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10798–10814.
- [42] L. Ying, F. Huang, G. C. Bazan, R. A. J. Janssen, D. J. Gundlach, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14047.
- [43] C. D. Wessendorf, A. Perez-Rodriguez, J. Hanisch, A. P. Arndt, I. Ata, G. L. Schulz, A. Quintilla, P. Bäuerle, U. Lemmer, P. Wochner, E. Ahlswede, E. Barrena, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2571–2580.
- [44] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T. P. Russell, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886–3893.
- [45] D. Zimmermann, Dissertation, Universität Potsdam, **2018**.
- [46] A. Pivrikas, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1226–1237.
- [47] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom, M. A. Loi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6960.
- [48] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1867–1888.

- [49] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693–3723.
- [50] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3781–3787.
- [51] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- [52] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 232–236.
- [53] G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H. J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, G. Lanzani, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 29–33.
- [54] A. A. Paraecattil, N. Banerji, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1472–1482.
- [55] H. Bässler, A. Köhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28451–28462.
- [56] K. Vandewal, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *67*, 113–133.
- [57] K. Vandewal, S. Albrecht, E. T. Hoke, K. R. Graham, J. Widmer, J. D. Douglas, M. Schubert, W. R. Mateker, J. T. Bloking, G. F. Burkhard, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, A. Amassian, M. K. Riede, M. D. McGehee, D. Neher, A. Salleo, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 63–68.
- [58] J. Lee, K. Vandewal, S. R. Yost, M. E. Bahlke, L. Goris, M. A. Baldo, J. V. Manca, T. V. Voorhis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11878–11880.
- [59] J. Kurpiers, T. Ferron, S. Roland, M. Jakoby, T. Thiede, F. Jaiser, S. Albrecht, S. Janietz, B. A. Collins, I. A. Howard, D. Neher, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2038.
- [60] D. Veldman, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939–1948.
- [61] S. D. Dimitrov, S. Wheeler, D. Niedzialek, B. C. Schroeder, H. Utzat, J. M. Frost, J. Yao, A. Gillett, P. S. Tuladhar, I. McCulloch, J. Nelson, J. R. Durrant, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6501.
- [62] D. W. Gehrig, I. A. Howard, F. Laquai, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13509–13515.
- [63] A. Rao, P. C. Y. Chow, S. Gélinas, C. W. Schlenker, C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, D. S. Ginger, R. H. Friend, *Nature* **2013**, *500*, 435–439.
- [64] M. A. Faist, T. Kirchartz, W. Gong, R. S. Ashraf, I. McCulloch, J. C. de Mello, N. J. Ekins-Daukes, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 685–692.
- [65] K. Vandewal, Z. Ma, J. Bergqvist, Z. Tang, E. Wang, P. Henriksson, K. Tvingstedt, M. R. Andersson, F. Zhang, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3480–3490.

- [66] A. Armin, I. Kassal, P. E. Shaw, M. Hamsch, M. Stolterfoht, D. M. Lyons, J. Li, Z. Shi, P. L. Burn, P. Meredith, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11465–11472.
- [67] D. M. Stoltzfus, J. E. Donaghey, A. Armin, P. E. Shaw, P. L. Burn, P. Meredith, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12920–12955.
- [68] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, M. D. McGehee, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3293–3297.
- [69] A. Armin, M. Velusamy, P. Wolfer, Y. Zhang, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 173–181.
- [70] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 297–302.
- [71] J. A. Bartelt, Z. M. Beiley, E. T. Hoke, W. R. Mateker, J. D. Douglas, B. A. Collins, J. R. Tumbleston, K. R. Graham, A. Amassian, H. Ade, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 364–374.
- [72] M. Stolterfoht, B. Philippa, A. Armin, A. K. Pandey, R. D. White, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 013302.
- [73] B. A. Collins, J. R. Tumbleston, H. Ade, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 3135–3145.
- [74] K. Vandewal, S. Himmelberger, A. Salleo, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6379–6387.
- [75] I. Ramirez, M. Causa', Y. Zhong, N. Banerji, M. Riede, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703551.
- [76] F. C. Jamieson, E. B. Domingo, T. McCarthy-Ward, M. Heeney, N. Stingelin, J. R. Durrant, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 485–492.
- [77] S. Sweetnam, K. R. Graham, G. O. N. Ndjawa, T. Heumüller, J. A. Bartelt, T. M. Burke, W. Li, W. You, A. Amassian, M. D. McGehee, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14078–14088.
- [78] T. M. Burke, M. D. McGehee, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1923–1928.
- [79] T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500123.
- [80] C. J. Brabec in *Organic Photovoltaics*, (Hrsg.: C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci), Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, Heidelberg, **2003**, S. 159–248.
- [81] H. Bässler, A. Köhler in *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, (Hrsg.: H. Bässler, A. Köhler), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, S. 307–388.

- [82] Z. Xu, L.-M. Chen, M.-H. Chen, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 13301.
- [83] S. Braun, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450–1472.
- [84] I. Lange, J. C. Blakesley, J. Frisch, A. Vollmer, N. Koch, D. Neher, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 216402.
- [85] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, Z.-H. Lu, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 76–81.
- [86] M. Oehzelt, N. Koch, G. Heimel, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–8.
- [87] Q. Bao, S. Braun, C. Wang, X. Liu, M. Fahlman, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, 1800897.
- [88] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* **1949**, *28*, 435–489.
- [89] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, S. Albrecht, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6951.
- [90] D. Neher, J. Kniepert, A. Elimelech, L. J. A. Koster, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24861.
- [91] S. Albrecht, W. Schindler, J. Kurpiers, J. Kniepert, J. C. Blakesley, I. Dumsch, S. Allard, K. Fostiropoulos, U. Scherf, D. Neher, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 640–645.
- [92] C. M. Proctor, S. Albrecht, M. Kuik, D. Neher, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400230.
- [93] J. Kniepert, I. Lange, J. Heidbrink, J. Kurpiers, T. J. K. Brenner, L. J. A. Koster, D. Neher, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8310–8320.
- [94] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [95] S. Rühle, *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139–147.
- [96] K. H. Hendriks, G. H. L. Heintges, V. S. Gevaerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8341–8344.
- [97] H. Choi, S.-J. Ko, T. Kim, P.-O. Morin, B. Walker, B. H. Lee, M. Leclerc, J. Y. Kim, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3318–3324.
- [98] X. Song, N. Gasparini, L. Ye, H. Yao, J. Hou, H. Ade, D. Baran, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 669–676.
- [99] D. Bartesaghi, I. D. C. Pérez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher, L. J. A. Koster, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7083.
- [100] P. Kaienburg, U. Rau, T. Kirchartz, *Phys. Rev. Appl.* **2016**, *6*, 024001.
- [101] G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, R. Österbacka, *J. Non. Cryst. Solids* **2006**, *352*, 1167–1171.

- [102] S. Mukherjee, C. M. Proctor, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, H. Ade, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500877.
- [103] S. Mukherjee, X. Jiao, H. Ade, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600699.
- [104] L. Ye, H. Hu, M. Ghasemi, T. Wang, B. A. Collins, J.-H. Kim, K. Jiang, J. H. Carpenter, H. Li, Z. Li, T. McAfee, J. Zhao, X. Chen, J. L. Y. Lai, T. Ma, J.-L. Bredas, H. Yan, H. Ade, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 253–260.
- [105] X. Guo, N. Zhou, S. J. Lou, J. Smith, D. B. Tice, J. W. Hennek, R. P. Ortiz, J. T. L. Navarrete, S. Li, J. Strzalka, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti, T. J. Marks, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 825–833.
- [106] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374–380.
- [107] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispens, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6849.
- [108] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609–1611.
- [109] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- [110] A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Amsalem, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn, N. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 233301.
- [111] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. Van Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, J. V. Manca, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2064–2070.
- [112] D. Veldman, Ö. Ipek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. van Bavel, J. Loos, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7721–7735.
- [113] K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa, F. Zhang, J. Manca, O. Inganäs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11819–11824.
- [114] Z. Guan, H.-W. Li, Y. Cheng, Q. Yang, M.-F. Lo, T.-W. Ng, S.-W. Tsang, C.-S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 14059–14068.
- [115] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 904–909.

- [116] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 125204.
- [117] K. Vandewal, K. Tvingstedt, O. Inganäs in *Semiconductors and Semimetals*, *Bd. 85*, **2011**, S. 261–295.
- [118] K. R. Graham, P. Erwin, D. Nordlund, K. Vandewal, R. Li, G. O. Ngongang Ndjawa, E. T. Hoke, A. Salleo, M. E. Thompson, M. D. McGehee, A. Amassian, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6076–6082.
- [119] K. Vandewal, J. Widmer, T. Heumueller, C. J. Brabec, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, A. Salleo, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3839–3843.
- [120] J. Yao, T. Kirchartz, M. S. Vezie, M. A. Faist, W. Gong, Z. He, H. Wu, J. Troughton, T. Watson, D. Bryant, J. Nelson, *Phys. Rev. Appl.* **2015**, *4*, 014020.
- [121] K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka, K. Takimiya, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10085.
- [122] N. A. Ran, J. A. Love, C. J. Takacs, A. Sadhanala, J. K. Beavers, S. D. Collins, Y. Huang, M. Wang, R. H. Friend, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1482–1488.
- [123] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, J. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4734–4739.
- [124] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, H. Yan, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16089.
- [125] J. Benduhn, K. Tvingstedt, F. Piersimoni, S. Ullbrich, Y. Fan, M. Tropicano, K. A. McGarry, O. Zeika, M. K. Riede, C. J. Douglas, S. Barlow, S. R. Marder, D. Neher, D. Spoltore, K. Vandewal, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17053.
- [126] D. Baran, T. Kirchartz, S. Wheeler, S. Dimitrov, M. Abdelsamie, J. Gorman, R. S. Ashraf, S. Holliday, A. Wadsworth, N. Gasparini, P. Kaienburg, H. Yan, A. Amassian, C. J. Brabec, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3783–3793.
- [127] M. Scharber, N. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929–1940.
- [128] M. C. Scharber, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1994–2001.
- [129] S. M. Menke, N. A. Ran, G. C. Bazan, R. H. Friend, *Joule* **2018**, *2*, 25–35.
- [130] H. Zhang, H. Yao, J. Hou, J. Zhu, J. Zhang, W. Li, R. Yu, B. Gao, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800613.
- [131] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, J. Hou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800868.
- [132] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1520–1521.

- [133] C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters*, CRC Press, **2007**, S. 347–483.
- [134] B. Walker, A. Tamayo, D. T. Duong, X.-D. Dang, C. Kim, J. Granstrom, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 221–229.
- [135] F. Machui, S. Abbott, D. Waller, M. Koppe, C. J. Brabec, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2159–2165.
- [136] D. T. Duong, B. Walker, J. Lin, C. Kim, J. Love, B. Purushothaman, J. E. Anthony, T.-Q. Nguyen, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1405–1413.
- [137] C.-D. Park, T. a. Fleetham, J. Li, B. D. Vogt, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1465–1470.
- [138] C.-D. Park, T. Fleetham, J. Li, *Org. Electron.* **2015**, *16*, 95–100.
- [139] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, C. J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 138–146.
- [140] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51–61.
- [141] M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 440–440.
- [142] C. Caddeo, A. Mattoni, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8003–8008.
- [143] J. D. Perea Ospina, S. Langner, T. Ameri, C. J. Brabec in *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, (Hrsg.: Z. Wang, U. Wille, E. Juaristi), John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, **2017**.
- [144] S. Kouijzer, J. J. Michels, M. van den Berg, V. S. Gevaerts, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12057–12067.
- [145] M. Kim, J. Lee, S. B. Jo, D. H. Sin, H. Ko, H. Lee, S. G. Lee, K. Cho, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15522–15535.
- [146] J.-H. Kim, A. Gadisa, C. Schaefer, H. Yao, B. R. Gautam, N. Balar, M. Ghasemi, I. Constantinou, F. So, B. T. O'Connor, K. Gundogdu, J. Hou, H. Ade, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 13176–13188.
- [147] C. McDowell, M. Abdelsamie, M. F. Toney, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707114.
- [148] C. Schaefer, J. J. Michels, P. van der Schoot, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6858–6870.
- [149] B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, M. F. G. Klein, M. Pfaff, N. Schnabel, S. Jaiser, A. Vorobiev, E. Müller, A. Colsmann, P. Scharfer, D. Gerthsen, U. Lemmer, E. Barrena, W. Schabel, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8579–8590.
- [150] A. Kunz, P. W. M. Blom, J. J. Michels, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 3042–3048.

- [151] L. Yuan, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhang, L. Zhu, K. Lu, W. Yan, Z. Wei, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4229–4233.
- [152] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M. C. Lux-Steiner, N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **2006**, *511-512*, 587–592.
- [153] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1005–1011.
- [154] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45–61.
- [155] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371–3375.
- [156] L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, A. Amassian, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6332–6366.
- [157] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864–868.
- [158] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 043504.
- [159] J. H. Park, J. S. Kim, J. H. Lee, W. H. Lee, K. Cho, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17579–17584.
- [160] Y. Gu, C. Wang, T. P. Russell, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 683–690.
- [161] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14932–14944.
- [162] M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556–2560.
- [163] M.-S. Su, C.-Y. Kuo, M.-C. Yuan, U.-S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3315–3319.
- [164] A. Zusan, B. Giesecking, M. Zerson, V. Dyakonov, R. Magerle, C. Deibel, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8286.
- [165] S. Guo, J. Ning, V. Körstgens, Y. Yao, E. M. Herzig, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401315.
- [166] H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang, M.-H. Jao, S. B. Darling, W.-F. Su, *Mater. Today* **2013**, *16*, 326–336.
- [167] S. Nilsson, A. Bernasik, A. Budkowski, E. Moons, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8291–8301.
- [168] J. J. van Franeker, D. Westhoff, M. Turbiez, M. M. Wienk, V. Schmidt, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 855–863.

- [169] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 258–267.
- [170] J. J. van Franeker, D. Hermida-Merino, C. Gommès, K. Arapov, J. J. Michels, R. A. J. Janssen, G. Portale, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702516.
- [171] V. Negi, O. Wodo, J. J. van Franeker, R. A. J. Janssen, P. A. Bobbert, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 725–735.
- [172] A. Foertig, J. Kniepert, M. Gluecker, T. Brenner, V. Dyakonov, D. Neher, C. Deibel, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1306–1311.
- [173] D. Bartesaghi, M. Turbiez, L. J. A. Koster, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 3191–3202.
- [174] C.-G. Wu, C.-H. Chiang, H.-C. Han, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5295–5303.
- [175] W. Cai, P. Liu, Y. Jin, Q. Xue, F. Liu, T. P. Russell, F. Huang, H.-L. Yip, Y. Cao, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500095.
- [176] L. Krishnan Jagadamma, L. J. McCarron, A. A. Wiles, V. Savikhin, M. T. Sajjad, M. Yazdani, V. M. Rotello, M. F. Toney, G. Cooke, I. D. Samuel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 24665–24678.
- [177] J. Peet, C. Soci, R. C. Coffin, T. Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, G. C. Bazan, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 252105.
- [178] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619–3623.
- [179] J. Peet, N. S. Cho, S. K. Lee, G. C. Bazan, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8655–8659.
- [180] J. T. Rogers, K. Schmidt, M. F. Toney, G. C. Bazan, E. J. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2884–2887.
- [181] F.-C. Chen, H.-C. Tseng, C.-J. Ko, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 103316.
- [182] N. Shin, L. J. Richter, A. a. Herzog, R. J. Kline, D. M. DeLongchamp, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 938–948.
- [183] L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, F. A. Bokel, S. Engmann, K. W. Chou, A. Amassian, E. Schaible, A. Hexemer, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1400975.
- [184] M. T. Dang, J. D. Wuest, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9105.
- [185] F. Zhao, C. Wang, X. Zhan, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703147.
- [186] C. V. Hoven, X.-D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E63–E66.
- [187] C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15547–15549.

- [188] J. S. Moon, C. J. Takacs, S. Cho, R. C. Coffin, H. Kim, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4005–4008.
- [189] J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, A. E. Labban, C. J. Tassone, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, P. M. Beaujuge, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301733.
- [190] S. Zhang, L. Ye, J. Hou, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1–20.
- [191] F. Liu, Y. Gu, C. Wang, W. Zhao, D. Chen, A. L. Briseno, T. P. Russell, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3947–3951.
- [192] J. J. van Franeker, M. Turbiez, W. Li, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6229.
- [193] J. J. van Franeker, G. H. L. Heintges, C. Schaefer, G. Portale, W. Li, M. M. Wienk, P. van der Schoot, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11783–11794.
- [194] F. Liu, W. Zhao, J. R. Tumbleston, C. Wang, Y. Gu, D. Wang, A. L. Briseno, H. Ade, T. P. Russell, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301377.
- [195] M. R. Hammond, R. J. Kline, A. A. Herzing, L. J. Richter, D. S. Germack, H.-W. Ro, C. L. Soles, D. a. Fischer, T. Xu, L. Yu, M. F. Toney, D. M. DeLongchamp, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8248–8257.
- [196] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, H. Ade, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 65–74.
- [197] G. J. Hedley, A. J. Ward, A. Alekseev, C. T. Howells, E. R. Martins, L. A. Serrano, G. Cooke, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2867.
- [198] X. Fan, J. Wang, H. Huang, H. Wang, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 1278–1284.
- [199] S. J. Lou, J. M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T. J. Marks, L. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20661–20663.
- [200] G. Bernardo, A. L. Washington, Y. Zhang, S. M. King, D. T. W. Toolan, M. P. Weir, A. D. F. Dunbar, J. R. Howse, R. Dattani, J. P. A. Fairclough, A. J. Parnell, *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5*, 180937.
- [201] J. A. Love, C. M. Proctor, J. Liu, C. J. Takacs, A. Sharenko, T. S. Van Der Poll, A. J. Heeger, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5019–5026.
- [202] L. A. Perez, K. W. Chou, J. A. Love, T. S. Van Der Poll, D. M. Smilgies, T. Q. Nguyen, E. J. Kramer, A. Amassian, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6380–6384.
- [203] Y. Huang, W. Wen, S. Mukherjee, H. Ade, E. J. Kramer, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4168–4172.

- [204] M. Abdelsamie, N. D. Treat, K. Zhao, C. McDowell, M. A. Burgers, R. Li, D. M. Smilgies, N. Stingelin, G. C. Bazan, A. Amassian, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7285–7292.
- [205] K. R. Graham, J. Mei, R. Stalder, J. W. Shim, H. Cheun, F. Steffy, F. So, B. Kippelen, J. R. Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1210–1215.
- [206] K. R. Graham, P. M. Wieruszewski, R. Stalder, M. J. Hartel, J. Mei, F. So, J. R. Reynolds, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4801–4813.
- [207] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 44–48.
- [208] R. J. Davis, M. T. Lloyd, S. R. Ferreira, M. J. Bruzek, S. E. Watkins, L. Lindell, P. Sehati, M. Fahlman, J. E. Anthony, J. W. P. Hsu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1721–1729.
- [209] D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 093304.
- [210] Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2226–2230.
- [211] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 932–938.
- [212] Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D. Y. Kim, J. Subbiah, F. So, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 243307.
- [213] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, F. So, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24202.
- [214] J. Meyer, R. Khalandovsky, P. Görrn, A. Kahn, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 70–73.
- [215] S. Höfle, H. Do, E. Mankel, M. Pfaff, Z. Zhang, D. Bahro, T. Mayer, W. Jaegermann, D. Gerthsen, C. Feldmann, U. Lemmer, A. Colmann, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1820–1824.
- [216] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6451–6461.
- [217] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2699–2701.
- [218] N. Balasubramanian, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 322.
- [219] A. B. Djurišić, C. Y. Kwong, P. C. Chui, W. K. Chan, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 5472–5479.
- [220] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 4729–4733.
- [221] A. Colmann, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2008**.

- [222] A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck, *J. Appl. Phys.* **1958**, *29*, 858–862.
- [223] D. E. Bornside, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 317.
- [224] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem.* **2005**, *101*, 174.
- [225] H. Kirihata, M. Uda, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 68–70.
- [226] M. Uda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 284.
- [227] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba, M. Uda, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **1996**, *373*, 148–152.
- [228] J. M. Ballantyne, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 1436–1455.
- [229] K. Yoshino, M. Onoda, Y. Manda, M. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L1606–L1608.
- [230] M. Honda, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, H. Ishii, K. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *455*, 219–225.
- [231] T. Umeyama, Y. Watanabe, M. Oodoi, D. Evgenia, T. Shishido, H. Imahori, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24394.
- [232] ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2012**.
- [233] F. Manger, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, **2017**.
- [234] ASTM E927-10(2015), Standard Specification for Solar Simulation for Photovoltaic Testing, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2015**.
- [235] H. Hintz, C. Sessler, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf, T. Chassé, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2739–2743.
- [236] M. Sun Ryu, H. Jin Cha, J. Jang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 152–156.
- [237] S. R. Morrison, *Adv. Catal.* **1955**, *7*, 259–301.
- [238] D. A. Melnick, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1136–1146.
- [239] G. Heiland, *Zeitschrift für Phys.* **1955**, *142*, 415–432.
- [240] R. J. Collins, D. G. Thomas, *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 388–395.
- [241] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, Y. Ohya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 6611–6615.

- [242] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 158–160.
- [243] P. Bonasewicz, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2270.
- [244] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 1–4.
- [245] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9505–9516.
- [246] J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143512.
- [247] M. R. Lilliedal, A. J. Medford, M. V. Madsen, K. Norrman, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2018–2031.
- [248] S. Chen, C. E. Small, C. M. Amb, J. Subbiah, T.-h. Lai, S.-W. Tsang, J. R. Manders, J. R. Reynolds, F. So, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1333–1337.
- [249] C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, F. So, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 115–120.
- [250] J. Kim, G. Kim, Y. Choi, J. Lee, S. Heum Park, K. Lee, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 114511.
- [251] Z. Liang, Q. Zhang, L. Jiang, G. Cao, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3442–3476.
- [252] H. Cheun, C. Fuentes-Hernandez, Y. Zhou, W. J. Potscavage, S.-J. Kim, J. Shim, A. Dindar, B. Kippelen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20713–20718.
- [253] S. Wilken, J. Parisi, H. Borchert, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19672–19682.
- [254] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 491–493.
- [255] R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 93–96.
- [256] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 2008–2011.
- [257] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt, F. C. Krebs, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 836–843.
- [258] T. Tromholt, A. Manor, E. A. Katz, F. C. Krebs, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 225401.
- [259] D. Angmo, S. A. Gevorgyan, T. T. Larsen-Olsen, R. R. Søndergaard, M. Hösel, M. Jørgensen, R. Gupta, G. U. Kulkarni, F. C. Krebs, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 984–994.
- [260] P. Apilo, M. Välimäki, R. Po, K.-L. Väisänen, H. Richter, M. Ylikunnari, M. Vilkmann, A. Bernardi, G. Corso, H. Hoppe, R. Roesch, R. Meitzner, U. S. Schubert, J. Hast, *Sol. RRL* **2018**, *2*, 1700160.

- [261] S. R. Cowan, P. Schulz, A. J. Giordano, A. Garcia, B. A. MacLeod, S. R. Marder, A. Kahn, D. S. Ginley, E. L. Ratcliff, D. C. Olson, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4671–4680.
- [262] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, J. Maibach, T. Mayer, T. Riedl, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1437–1444.
- [263] S. B. Kaemmar, Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology, Application Note 133, Rev. A0, Bruker, **2011**.
- [264] D. Zimmermann, C. Sprau, J. Schröder, V. G. Gregoriou, A. Avgeropoulos, C. L. Chochos, A. Colsmann, S. Janietz, H. Krüger, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1457–1467.
- [265] L. Ye, S. Zhang, L. Huo, M. Zhang, J. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1595–1603.
- [266] H. Yao, L. Ye, H. Zhang, S. Li, S. Zhang, J. Hou, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7397–7457.
- [267] T. Yamamoto, B. L. Lee, H. Kokubo, H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, H. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 440–443.
- [268] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5240–5244.
- [269] J. Yuan, J. Ouyang, V. Cimrová, M. Leclerc, A. Najari, Y. Zou, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1858–1879.
- [270] H.-C. Chen, Y.-h. Chen, C.-c. Liu, Y.-c. Chien, S.-W. Chou, P.-t. Chou, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4766–4772.
- [271] D. Liu, W. Zhao, S. Zhang, L. Ye, Z. Zheng, Y. Cui, Y. Chen, J. Hou, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5172–5178.
- [272] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D. J. Miller, J. Chen, K. Hong, L. Yu, S. B. Darling, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3707–3713.
- [273] J. A. Love, S. D. Collins, I. Nagao, S. Mukherjee, H. Ade, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7308–7316.
- [274] K. Zhao, H. Hu, E. Spada, L. K. Jagadamma, B. Yan, M. Abdelsamie, Y. Yang, L. Yu, R. Munir, R. Li, G. O. N. Ndjawa, A. Amassian, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 16036–16046.
- [275] F. Meyer, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *47*, 70–91.
- [276] X. P. Xu, Y. Li, M. M. Luo, Q. Peng, *Chinese Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1241–1249.
- [277] N. Leclerc, P. Chávez, O. Ibraikulov, T. Heiser, P. Lévêque, *Polymers* **2016**, *8*, 11.

- [278] Q. Zhang, M. A. Kelly, N. Bauer, W. You, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2401–2409.
- [279] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3051–3054.
- [280] A. C. Stuart, J. R. Tumbleston, H. Zhou, W. Li, S. Liu, H. Ade, W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1806–1815.
- [281] Y. Zhang, S.-C. Chien, K.-S. Chen, H.-L. Yip, Y. Sun, J. a. Davies, F.-C. Chen, A. K.-Y. Jen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11026.
- [282] S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4625–4631.
- [283] W. Li, S. Albrecht, L. Yang, S. Roland, J. R. Tumbleston, T. McAfee, L. Yan, M. A. Kelly, H. Ade, D. Neher, W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15566–15576.
- [284] M. A. Kelly, S. Roland, Q. Zhang, Y. Lee, B. Kabius, Q. Wang, E. D. Gomez, D. Neher, W. You, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2059–2068.
- [285] A. Iyer, J. Bjorgaard, T. Anderson, M. E. Köse, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6380–6389.
- [286] Y. Lu, Z. Xiao, Y. Yuan, H. Wu, Z. An, Y. Hou, C. Gao, J. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 630–637.
- [287] G. K. Dutta, T. Kim, H. Choi, J. Lee, D. S. Kim, J. Y. Kim, C. Yang, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2540.
- [288] Z. Qiao, M. Wang, M. Zhao, Z. Zhang, Y. Li, X. Li, H. Wang, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 8203–8213.
- [289] P. Verstappen, J. Kesters, W. Vanormelingen, G. H. L. Heintges, J. Drijkoningen, T. Vangerven, L. Marin, S. Koudjina, B. Champagne, J. Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, W. Maes, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2960–2970.
- [290] X. Gong, G. Li, J. Chen, S. Feng, D. Ma, R. Hou, C. Li, W. Ma, Z. Bo, *Org. Electron.* **2017**, *46*, 115–120.
- [291] P. Yang, M. Yuan, D. F. Zeigler, S. E. Watkins, J. a. Lee, C. K. Luscombe, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3278–3284.
- [292] L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li, J. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9697–9702.
- [293] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, S.-A. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4766–4771.
- [294] R. Duan, L. Ye, X. Guo, Y. Huang, P. Wang, S. Zhang, J. Zhang, L. Huo, J. Hou, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3032–3038.

- [295] S. Zhang, L. Ye, Q. Wang, Z. Li, X. Guo, L. Huo, H. Fan, J. Hou, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9550–9557.
- [296] E. Wang, J. Bergqvist, K. Vandewal, Z. Ma, L. Hou, A. Lundin, S. Himmelberger, A. Salleo, C. Müller, O. Inganäs, F. Zhang, M. R. Andersson, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 806–814.
- [297] H. J. Son, W. Wang, T. Xu, Y. Liang, Y. Wu, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1885–1894.
- [298] M. Zhang, X. Guo, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1118–1123.
- [299] W. Chen, Z. Du, L. Han, M. Xiao, W. Shen, T. Wang, Y. Zhou, R. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3130–3135.
- [300] M. Zhang, X. Guo, W. Ma, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4655–4660.
- [301] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7148–7151.
- [302] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506.
- [303] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1–3.
- [304] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D’Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2150–2158.
- [305] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. Bradley, J. Nelson, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 158–164.
- [306] W. C. Tsoi, S. J. Spencer, L. Yang, a. M. Ballantyne, P. G. Nicholson, A. Turnbull, a. G. Shard, C. E. Murphy, Bradley, J. Nelson, J. Kim, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2944–2952.
- [307] F. Piersimoni, S. Chambon, K. Vandewal, R. Mens, T. Boonen, A. Gadisa, M. Izquierdo, S. Filippone, B. Ruttens, J. D’Haen, N. Martin, L. Lutsen, D. Vanderzande, P. Adriaenssens, J. V. Manca, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10873–10880.
- [308] K. Vandewal, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, V. Vrindts, A. Gadisa, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. V. Manca, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 123303.
- [309] S. Ko, E. T. Hoke, L. Pandey, S. Hong, R. Mondal, C. Risko, Y. Yi, R. Noriega, M. D. McGehee, J. L. Brédas, A. Salleo, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5222–5232.
- [310] E. Wang, Z. Ma, Z. Zhang, K. Vandewal, P. Henriksson, O. Inganäs, F. Zhang, M. R. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14244–14247.

- [311] J. Kim, J.-S. Yeo, H.-G. Jeong, J.-M. Yun, Y.-A. Kim, D.-Y. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *125*, 253–260.
- [312] I. Lange, J. Kniepert, P. Pingel, I. Dumsch, S. Allard, S. Janietz, U. Scherf, D. Neher, J. *Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3865–3871.
- [313] Y. Lin, F. Zhao, Y. Wu, K. Chen, Y. Xia, G. Li, S. K. K. Prasad, J. Zhu, L. Huo, H. Bin, Z.-G. Zhang, X. Guo, M. Zhang, Y. Sun, F. Gao, Z. Wei, W. Ma, C. Wang, J. Hodgkiss, Z. Bo, O. Inganäs, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604155.
- [314] G. Marzano, C. V. Ciasca, F. Babudri, G. Bianchi, A. Pellegrino, R. Po, G. M. Farinola, *European J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6583–6614.
- [315] P.-O. O. Morin, T. Bura, M. Leclerc, *Mater. Horizons* **2016**, *3*, 11–20.
- [316] A. Marrocchi, A. Facchetti, D. Lanari, C. Petrucci, L. Vaccaro, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 763–786.
- [317] S. Yu, F. Liu, J. Yu, S. Zhang, C. Cabanetos, Y. Gao, W. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 29–40.
- [318] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524.
- [319] J.-R. Pouliot, F. Grenier, J. T. Blaskovits, S. Beaupré, M. Leclerc, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14225–14274.
- [320] P. O. Morin, T. Bura, B. Sun, S. I. Gorelsky, Y. Li, M. Leclerc, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 21–24.
- [321] Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420–11421.
- [322] Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67–70.
- [323] J. Kuwabara, Y. Nohara, S. J. Choi, Y. Fujinami, W. Lu, K. Yoshimura, J. Oguma, K. Suenobu, T. Kanbara, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 947–953.
- [324] P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068–2071.
- [325] J. Jo, A. Pron, P. Berrouard, W. L. Leong, J. D. Yuen, J. S. Moon, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1397–1403.
- [326] D. H. Wang, A. Pron, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1297–1304.
- [327] M. Wakioka, N. Ichihara, Y. Kitano, F. Ozawa, *Macromolecules* **2014**, *47*, 626–631.

- [328] E. Iizuka, M. Wakioka, F. Ozawa, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2989–2993.
- [329] F. Grenier, K. Goudreau, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2816–2824.
- [330] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465–468.
- [331] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1061–1068.
- [332] J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han, T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3226–3233.
- [333] G. Marzano, D. Kotowski, F. Babudri, R. Musio, A. Pellegrino, S. Luzzati, R. Po, G. M. Farinola, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7039–7048.
- [334] A. S. Dudnik, T. J. Aldrich, N. D. Eastham, R. P. H. Chang, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15699–15709.
- [335] S. Chen, K. C. Lee, Z. G. Zhang, D. S. Kim, Y. Li, C. Yang, *Macromolecules* **2016**, *49*, 527–536.
- [336] P. Homyak, Y. Liu, F. Liu, T. P. Russel, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6978–6986.
- [337] F. Livi, N. S. Gobalasingham, B. C. Thompson, E. Bundgaard, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2907–2918.
- [338] R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6705.
- [339] A. Robitaille, S. A. Jenekhe, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5353–5361.
- [340] S. Y. Liu, W. Q. Liu, C. X. Yuan, A. G. Zhong, D. Han, B. Wang, M. N. Shah, M. M. Shi, H. Chen, *Dye. Pigment.* **2016**, *134*, 139–147.
- [341] S. M. McAfee, S. V. Dayneko, A. D. Hendsbee, P. Josse, P. Blanchard, C. Cabanetos, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11623–11633.
- [342] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, A. Colsmann, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2744–2752.
- [343] L. Lu, L. Yu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4413–4430.
- [344] K.-S. Chen, H.-L. Yip, C. W. Schlenker, D. S. Ginger, A. K.-Y. Jen, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2870–2878.
- [345] P.-T. Tsai, C.-Y. Tsai, C.-M. Wang, Y.-F. Chang, H.-F. Meng, Z.-K. Chen, H.-W. Lin, H.-W. Zan, S.-F. Horng, Y.-C. Lai, P. Yu, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 893–903.
- [346] S. Zhang, L. Ye, H. Zhang, J. Hou, *Mater. Today* **2016**, *19*, 533–543.

- [347] C. McDowell, G. C. Bazan, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2017**, *5*, 49–54.
- [348] S. Kwon, H. Kang, J.-H. Lee, J. Lee, S. Hong, H. Kim, K. Lee, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601496.
- [349] C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Subbiah, C. E. Small, F. So, J. R. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 10062–10065.
- [350] M. Wang, S. Shi, D. Ma, K. Shi, C. Gao, L. Wang, G. Yu, Y. Li, X. Li, H. Wang, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2961–2969.
- [351] D. Liu, Z. Wang, S. Zhang, Z. Zheng, B. Yang, W. Ma, J. Hou, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 69567–69572.
- [352] H.-C. Liao, C.-S. Tsao, Y.-T. Shao, S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, C.-M. Chuang, T.-H. Lin, C.-Y. Chen, C.-J. Su, U.-S. Jeng, Y.-F. Chen, W.-F. Su, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1938.
- [353] J. Kong, I.-W. Hwang, K. Lee, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6275–83.
- [354] J. Huang, C. Z. Li, C. C. Chueh, S. Q. Liu, J. S. Yu, A. K. Y. Jen, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 4–9.
- [355] W. Zhao, L. Ye, S. Zhang, M. Sun, J. Hou, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12723–12729.
- [356] A. Alekseev, G. J. Hedley, A. Al-Afeef, O. A. Ageev, I. D. W. Samuel, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8706–8714.
- [357] B. R. Aïch, S. Beaupré, M. Leclerc, Y. Tao, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 543–548.
- [358] O. Synooka, K.-R. Eberhardt, H. Hoppe, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16681.
- [359] G. Susanna, L. Salamandra, C. Ciceroni, F. Mura, T. Brown, A. Reale, M. Rossi, A. Di Carlo, F. Brunetti, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *134*, 194–198.
- [360] L. Ye, Y. Jing, X. Guo, H. Sun, S. Zhang, M. Zhang, L. Huo, J. Hou, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14920–14928.
- [361] N. Li, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2902–2909.
- [362] W. Huang, E. Gann, Z. Q. Xu, L. Thomsen, Y. B. Cheng, C. R. McNeill, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16313–16319.
- [363] B. J. Tremolet de Villers, K. A. O’Hara, D. P. Ostrowski, P. H. Biddle, S. E. Shaheen, M. L. Chabinyc, D. C. Olson, N. Kopidakis, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 876–884.
- [364] X. Liao, L. Zhang, X. Hu, L. Chen, W. Ma, Y. Chen, *Nano Energy* **2017**, *41*, 27–34.
- [365] F. Machui, P. Maisch, I. Burgués-Ceballos, S. Langner, J. Krantz, T. Ameri, C. J. Brabec, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1275–1280.

- [366] I. Burgués-Ceballos, F. Machui, J. Min, T. Ameri, M. M. Voigt, Y. N. Luponosov, S. a. Ponomarenko, P. D. Lacharmoise, M. Campoy-Quiles, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1449–1457.
- [367] C. H. Y. Ho, Q. Dong, H. Yin, W. W. K. Leung, Q. Yang, H. K. H. Lee, S. W. Tsang, S. K. So, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500166.
- [368] J. G. Tait, T. Merckx, W. Li, C. Wong, R. Gehlhaar, D. Cheyngs, M. Turbiez, P. Heremans, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 3393–3398.
- [369] T. H. Lee, S. Y. Park, B. Walker, S.-J. Ko, J. Heo, H. Y. Woo, H. Choi, J. Y. Kim, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 7476–7482.
- [370] J. J. van Franeker, S. Kouijzer, X. Lou, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500464.
- [371] P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779–788.
- [372] L. Li, H. Tang, H. Wu, G. Lu, X. Yang, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1334–1344.
- [373] Y. Chen, S. Zhang, Y. Wu, J. Hou, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2744–2749.
- [374] T. Kumari, S. M. Lee, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707278.
- [375] Europäische Chemikalienagentur, Datenbanken, **2018**, <https://www.echa.europa.eu/de/home>, abgerufen am 18.11.2018.
- [376] Y. Choi, G. Kim, H. Kim, S. H. Lee, S. Kwon, J. Kim, K. Lee, *Nano Energy* **2016**, *30*, 200–207.
- [377] C. Yi, X. Hu, H. C. Liu, R. Hu, C. H. Hsu, J. Zheng, X. Gong, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 26–32.
- [378] U. Vongsaysy, B. Pavageau, G. Wantz, D. M. Bassani, L. Servant, H. Aziz, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300752.
- [379] X. Cao, M. Li, J. Liu, H. Wang, K. Zhou, Y. Han, *Org. Electron.* **2015**, *24*, 280–287.
- [380] I. Burgués-Ceballos, M. Stella, P. Lacharmoise, E. Martínez-Ferrero, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17711–17722.
- [381] S. Strohm, F. Machui, S. Langner, P. Kubis, N. Gasparini, M. Salvador, I. McCulloch, H.-J. Egelhaaf, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **2018**, 2090–2098.
- [382] B. R. Aïch, J. Lu, S. Beaupré, M. Leclerc, Y. Tao, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1736–1741.

- [383] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. Réda Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330–5331.
- [384] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595–7597.
- [385] A. Distler, T. Sauermann, H.-J. Egelhaaf, S. Rodman, D. Waller, K.-S. Cheon, M. Lee, D. M. Guldi, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300693.
- [386] Y. Zhu, Z. Chen, Y. Yang, P. Cai, J. Chen, Y. Li, W. Yang, J. Peng, Y. Cao, *Org. Electron.* **2015**, *23*, 193–198.
- [387] A. B. Sieval, J. C. Hummelen in *Org. Photovoltaics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**, S. 209–238.
- [388] C. Cabanetos, A. El Labban, J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, J. M. J. Fréchet, M. D. McGehee, P. M. Beaujuge, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656–4659.
- [389] J. Griffin, A. Pearson, N. Scarratt, T. Wang, A. Dunbar, H. Yi, A. Iraqi, A. Buckley, D. Lidzey, *Org. Electron.* **2015**, *21*, 216–222.
- [390] H. Zhang, H. Yao, W. Zhao, L. Ye, J. Hou, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502177.
- [391] L. Ye, Y. Xiong, H. Yao, A. Gadisa, H. Zhang, S. Li, M. Ghasemi, N. Balar, A. Hunt, B. T. O’Connor, J. Hou, H. Ade, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7451–7458.
- [392] K. Zhang, Z. Chen, A. Armin, S. Dong, R. Xia, H.-L. Yip, S. Shoaee, F. Huang, Y. Cao, *Sol. RRL* **2018**, *2*, 1700169.
- [393] F. Buss, B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, C. Munuera, P. Scharfer, W. Schabel, E. Barrena, *Macromolecules* **2016**, *49*, 4867–4874.
- [394] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Phys.* **1959**, *155*, 206–222.
- [395] I. Reviakine, D. Johannsmann, R. P. Richter, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 8838–8848.
- [396] F. Buss, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2016**.
- [397] B. Schmidt-Hansberg, M. Baunach, J. Krenn, S. Walheim, U. Lemmer, P. Scharfer, W. Schabel, *Chem. Eng. Process.* **2011**, *50*, 509–515.
- [398] B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, N. Grossiord, Y. Galagan, M. Baunach, M. F. Klein, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer, H. Dosch, J. Michels, E. Barrena, W. Schabel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *96*, 195–201.
- [399] Z. Xiao, Y. Yuan, B. Yang, J. VanDerslice, J. Chen, O. Dyck, G. Duscher, J. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3068–3075.

- [400] S. Guo, B. Cao, W. Wang, J.-F. Moulin, P. Müller-Buschbaum, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4641–4649.
- [401] W. Huang, E. Gann, N. Chandrasekaran, L. Thomsen, S. K. K. Prasad, J. M. Hodgkiss, D. Kabra, Y.-B. Cheng, C. R. McNeill, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1843–1853.
- [402] N. Wang, Z. Chen, W. Wei, Z. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17060–17068.
- [403] W.-H. Chang, L. Meng, L. Dou, J. You, C.-C. Chen, Y. Yang, E. P. Young, G. Li, Y. Yang, *Macromolecules* **2015**, *48*, 562–568.
- [404] W. Yue, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, E. Collado-Fregoso, M. R. Niazi, S. A. Yousaf, M. Kirkus, H. Y. Chen, A. Amassian, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4702–4707.
- [405] Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T. P. Russell, Y. Cao, *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 174–179.
- [406] L. Dou, C.-C. Chen, K. Yoshimura, K. Ohya, W.-h. Chang, J. Gao, Y. Liu, E. Richard, Y. Yang, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3384–3390.
- [407] J. You, C.-C. Chen, Z. Hong, K. Yoshimura, K. Ohya, R. Xu, S. Ye, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3973–3978.
- [408] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- [409] C.-C. Chen, W.-H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5670–5677.
- [410] S. Zhang, L. Zuo, J. Chen, Z. Zhang, J. Mai, T.-k. Lau, X. Lu, M. Shi, H. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1702–1707.
- [411] D. Landerer, A. Mertens, D. Freis, R. Droll, T. Leonhard, A. D. Schulz, D. Bahro, A. Colsmann, *npj Flex. Electron.* **2017**, *1*, 11.
- [412] L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. a. Street, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6642–6671.
- [413] A. D. Schulz, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, **2015**.
- [414] W. Ma, G. Yang, K. Jiang, J. H. Carpenter, Y. Wu, X. Meng, T. McAfee, J. Zhao, C. Zhu, C. Wang, H. Ade, H. Yan, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501400.
- [415] J. Czolk, D. Landerer, M. Koppitz, D. Nass, A. Colsmann, *Adv. Mater. Technol.* **2016**, *1*, 1600184.
- [416] A. J. Moulé, J. B. Bonekamp, K. Meerholz, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 094503.

- [417] J. A. Bartelt, D. Lam, T. M. Burke, S. M. Sweetnam, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500577.
- [418] N. Gasparini, L. Lucera, M. Salvador, M. Prosa, G. D. Spyropoulos, P. Kubis, H.-J. Egelhaaf, C. J. Brabec, T. Ameri, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 885–892.
- [419] X. Hu, C. Yi, M. Wang, C.-H. Hsu, S. Liu, K. Zhang, C. Zhong, F. Huang, X. Gong, Y. Cao, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400378.
- [420] W. Li, K. H. Hendriks, W. S. C. Roelofs, Y. Kim, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3182–3186.
- [421] I. Shin, H. ju Ahn, J. H. Yun, J. W. Jo, S. Park, S.-y. Joe, J. Bang, H. J. Son, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701405.
- [422] J. Lee, D. H. Sin, B. Moon, J. Shin, H. G. Kim, M. Kim, K. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 247–257.
- [423] Y. Yang, Z. G. Zhang, H. Bin, S. Chen, L. Gao, L. Xue, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15011–15018.
- [424] Q. Fan, Y. Wang, M. Zhang, B. Wu, X. Guo, Y. Jiang, W. Li, B. Guo, C. Ye, W. Su, J. Fang, X. Ou, F. Liu, Z. Wei, T. C. Sum, T. P. Russell, Y. Li, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704546.
- [425] S. Li, L. Ye, W. Zhao, X. Liu, J. Zhu, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1704051.
- [426] X. Gu, L. Shaw, K. Gu, M. F. Toney, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 534.
- [427] K. Glaser, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2017**.
- [428] M. Koppitz, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2018**.
- [429] D. Gupta, M. Bag, K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 163301.
- [430] A. K. Pandey, J. M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton, *Phys. Lett. A* **2008**, *372*, 1333–1336.
- [431] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 379–384.
- [432] M. Denhoff, N. Drolet, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1499–1506.
- [433] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt, B. Hirsch, F. C. Krebs, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 074508.
- [434] M. Seeland, H. Hoppe, *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 1991–2000.
- [435] L. Lucera, P. Kubis, F. W. Fecher, C. Bronnbauer, M. Turbiez, K. Forberich, T. Ameri, H.-J. Egelhaaf, C. J. Brabec, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 373–384.

- [436] P. Kubis, L. Lucera, F. Machui, G. Spyropoulos, J. Cordero, A. Frey, J. Kaschta, M. M. Voigt, G. J. Matt, E. Zeira, C. J. Brabec, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2256–2263.
- [437] P. Kubis, N. Li, T. Stubhan, F. Machui, G. J. Matt, M. M. Voigt, C. J. Brabec, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2015**, *23*, 238–246.
- [438] L. Lucera, F. Machui, P. Kubis, H. D. Schmidt, J. Adams, S. Strohm, T. Ahmad, K. Forberich, H.-J. Egelhaaf, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 89–94.
- [439] J. F. García, S. Höfle, M. Zhang, J. Dlugosch, T. Friedrich, S. Wagner, A. Colsmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37898–37904.
- [440] Y. Lin, X. Zhan, *Mater. Horizons* **2014**, *1*, 470.
- [441] C. B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S. J. Cryer, I. McCulloch, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2803–2812.
- [442] S. M. McAfee, J. M. Topple, I. G. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16393–16408.
- [443] Y. Lin, J. Wang, Z.-g. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1170–1174.
- [444] D. Baran, R. S. Ashraf, D. A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J. A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C. J. M. Emmott, J. Nelson, C. J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 363–369.
- [445] Y. Wu, H. Bai, Z. Wang, P. Cheng, S. Zhu, Y. Wang, W. Ma, X. Zhan, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3215–3221.
- [446] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11585.
- [447] S. Holliday, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, M. Kirkus, J. A. Röhr, C.-H. Tan, E. Collado-Fregoso, A.-C. Knall, J. R. Durrant, J. Nelson, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 898–904.
- [448] M. Schmidt, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, **2018**.
- [449] X. Song, N. Gasparini, D. Baran, *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1700358.
- [450] Y. Lin, Y. Jin, S. Dong, W. Zheng, J. Yang, A. Liu, F. Liu, Y. Jiang, T. P. Russell, F. Zhang, F. Huang, L. Hou, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1–8.
- [451] W. Gao, M. Zhang, T. Liu, R. Ming, Q. An, K. Wu, D. Xie, Z. Luo, C. Zhong, F. Liu, F. Zhang, H. Yan, C. Yang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800052.

- [452] S. Badgajar, C. E. Song, S. Oh, W. S. Shin, S.-J. Moon, J.-C. Lee, I. H. Jung, S. K. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 16335–16340.
- [453] D. Baran, N. Gasparini, A. Wadsworth, C. H. Tan, N. Wehbe, X. Song, Z. Hamid, W. Zhang, M. Neophytou, T. Kirchartz, C. J. Brabec, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2059.
- [454] A. Wadsworth, R. S. Ashraf, M. Abdelsamie, S. Pont, M. Little, M. Moser, Z. Hamid, M. Neophytou, W. Zhang, A. Amassian, J. R. Durrant, D. Baran, I. McCulloch, *ACS Energy Lett.* **2017**, 1494–1500.
- [455] S. Chen, Y. Liu, L. Zhang, P. C. Y. Chow, Z. Wang, G. Zhang, W. Ma, H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6298–6301.
- [456] H. Yao, Y. Cui, R. Yu, B. Gao, H. Zhang, J. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3045–3049.
- [457] X. Xu, T. Yu, Z. Bi, W. Ma, Y. Li, Q. Peng, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703973.
- [458] S. Li, W. Liu, M. Shi, J. Mai, T.-K. Lau, J. Wan, X. Lu, C.-Z. Li, H. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 604–610.
- [459] H. Zhang, S. Li, B. Xu, H. Yao, B. Yang, J. Hou, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18043–18049.
- [460] L.-M. Tang, J. Xiao, W.-Y. Bai, Q.-Y. Li, H.-C. Wang, M.-S. Miao, H.-L. Yip, Y.-X. Xu, *Org. Electron.* **2019**, *64*, 1–6.
- [461] H. Cha, S. Wheeler, S. Holliday, S. D. Dimitrov, A. Wadsworth, H. H. Lee, D. Baran, I. McCulloch, J. R. Durrant, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1704389.
- [462] D. Liu, B. Yang, B. Jang, B. Xu, S. Zhang, C. He, H. Y. Woo, J. Hou, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 546–551.
- [463] W. Zhao, S. Zhang, Y. Zhang, S. Li, X. Liu, C. He, Z. Zheng, J. Hou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704837.
- [464] W. Huang, M. Li, L. Zhang, T. Yang, Z. Zhang, H. Zeng, X. Zhang, L. Dang, Y. Liang, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5887–5895.
- [465] Y. Zhang, C. Zhu, J. Yuan, H. Peng, Y. Zou, Y. Li, *Dye. Pigment.* **2019**, *162*, 487–493.
- [466] Q. Fan, Q. Zhu, Z. Xu, W. Su, J. Chen, J. Wu, X. Guo, W. Ma, M. Zhang, Y. Li, *Nano Energy* **2018**, *48*, 413–420.
- [467] L. Ye, B. A. Collins, X. Jiao, J. Zhao, H. Yan, H. Ade, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703058.

- [468] G. Wang, N. D. Eastham, T. J. Aldrich, B. Ma, E. F. Manley, Z. Chen, L. X. Chen, M. O. de la Cruz, R. P. Chang, F. S. Melkonyan, A. Facchetti, T. J. Marks, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1–13.
- [469] C. Duan, K. Gao, J. J. van Franeker, F. Liu, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10782–10785.
- [470] H. Yao, Y. Li, H. Hu, P. C. Y. Chow, S. Chen, J. Zhao, Z. Li, J. H. Carpenter, J. Y. L. Lai, G. Yang, Y. Liu, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701895.
- [471] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso, A. Pellegrino, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 925.
- [472] R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, *Macromolecules* **2015**, *48*, 453–461.
- [473] R. Xue, J. Zhang, Y. Li, Y. Li, *Small* **2018**, *14*, 1801793.
- [474] C. Sun, F. Pan, H. Bin, J. Zhang, L. Xue, B. Qiu, Z. Wei, Z.-G. Zhang, Y. Li, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 743.
- [475] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* **2018**, *361*, 1094–1098.
- [476] K. Kranthiraja, U. K. Aryal, V. G. Sree, K. Gunasekar, C. Lee, M. Kim, B. J. Kim, M. Song, S.-H. Jin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 13748–13756.
- [477] W. Huang, N. Chandrasekaran, S. K. K. Prasad, E. Gann, L. Thomsen, D. Kabra, J. M. Hodgkiss, Y.-B. Cheng, C. R. McNeill, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 29608–29618.
- [478] J. Woong Jung, J. Woong Jo, F. Liu, T. P. Russell, W. Ho Jo, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6933.
- [479] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 593–597.
- [480] H. Cha, J. Wu, A. Wadsworth, J. Nagitta, S. Limbu, S. Pont, Z. Li, J. Searle, M. F. Wyatt, D. Baran, J.-S. Kim, I. McCulloch, J. R. Durrant, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701156.
- [481] K. Tada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *117*, 194–197.
- [482] C.-C. Chueh, K. Yao, H.-L. Yip, C.-Y. Chang, Y.-X. Xu, K.-S. Chen, C.-Z. Li, P. Liu, F. Huang, Y. Chen, W.-C. Chen, A. K.-Y. Jen, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3241.
- [483] X. Guo, M. Zhang, C. Cui, J. Hou, Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8190–8198.
- [484] Y. Deng, W. Li, L. Liu, H. Tian, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 585–591.

- [485] Y. Chen, Y. Cui, S. Zhang, J. Hou, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4089–4095.
- [486] X. Dong, Y. Deng, H. Tian, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19928–19935.
- [487] K. Yao, Y.-X. Xu, X. Wang, F. Li, J. Yuan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93689–93696.
- [488] Z. Zhang, X. Zhang, J. Zhang, X. Gong, Y. Liu, H. Lu, C. Li, Z. Bo, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39074–39079.
- [489] J. Yuan, C. McDowell, C.-K. Mai, G. C. Bazan, W. Ma, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7479–7486.
- [490] Y. Xin, G. Zeng, J. Zhang, X. Zhao, X. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9561–9568.
- [491] H. Bin, Z. G. Zhang, L. Gao, S. Chen, L. Zhong, L. Xue, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4657–4664.
- [492] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9423–9429.
- [493] H. Bin, L. Gao, Z.-G. Zhang, Y. Yang, Y. Zhang, C. Zhang, S. Chen, L. Xue, C. Yang, M. Xiao, Y. Li, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13651.
- [494] B. Jia, Y. Wu, F. Zhao, C. Yan, S. Zhu, P. Cheng, J. Mai, T.-K. K. Lau, X. Lu, C.-J. J. Su, C. Wang, X. Zhan, *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 257–263.
- [495] Q. Fan, Z. Xu, X. Guo, X. Meng, W. Li, W. Su, X. Ou, W. Ma, M. Zhang, Y. Li, *Nano Energy* **2017**, *40*, 20–26.
- [496] Z. Yao, X. Liao, K. Gao, F. Lin, X. Xu, X. Shi, L. Zuo, F. Liu, Y. Chen, A. K. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2054–2057.
- [497] J. Sun, X. Ma, Z. Zhang, J. Yu, J. Zhou, X. Yin, L. Yang, R. Geng, R. Zhu, F. Zhang, W. Tang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707150.
- [498] J. Xiao, Z. Chen, G. Zhang, Q.-Y. Li, Q. Yin, X.-F. Jiang, F. Huang, Y.-X. Xu, H.-L. Yip, Y. Cao, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4457–4463.
- [499] C. Huang, X. Liao, K. Gao, L. Zuo, F. Lin, X. Shi, C.-Z. Li, H. Liu, X. Li, F. Liu, Y. Chen, H. Chen, A. K. Jen, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5429–5434.
- [500] Z. Zheng, O. M. Awartani, B. Gautam, D. Liu, Y. Qin, W. Li, A. Bataller, K. Gundogdu, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604241.
- [501] S. V. Dayneko, A. D. Hendsbee, G. C. Welch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1164–1167.
- [502] G. E. Park, S. Choi, S. Y. Park, D. H. Lee, M. J. Cho, D. H. Choi, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700566.

- [503] W. Zhao, L. Ye, S. Li, X. Liu, S. Zhang, Y. Zhang, M. Ghasemi, C. He, H. Ade, J. Hou, *Sci. China Mater.* **2017**, *60*, 697–706.
- [504] L. Ye, Y. Xiong, Q. Zhang, S. Li, C. Wang, Z. Jiang, J. Hou, W. You, H. Ade, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705485.
- [505] Y. Qin, L. Ye, S. Zhang, J. Zhu, B. Yang, H. Ade, J. Hou, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 4324–4330.
- [506] Y. An, X. Liao, L. Chen, J. Yin, Q. Ai, Q. Xie, B. Huang, F. Liu, A. K.-Y. Jen, Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706517.
- [507] S. Li, H. Zhang, W. Zhao, L. Ye, H. Yao, B. Yang, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501991.
- [508] Y. Zhou, K. L. Gu, X. Gu, T. Kurosawa, H. Yan, Y. Guo, G. I. Koleilat, D. Zhao, M. F. Toney, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5037–5042.
- [509] B. Fan, L. Ying, Z. Wang, B. He, X.-F. Jiang, F. Huang, Y. Cao, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1243–1251.
- [510] G. Shen, X. Li, X. Wu, Y. Wang, H. Shan, J. Xu, X. Liu, Z.-x. Xu, F. Chen, Z.-K. Chen, *Org. Electron.* **2017**, *46*, 203–210.
- [511] L. Ye, Y. Xiong, S. Li, M. Ghasemi, N. Balar, J. Turner, A. Gadisa, J. Hou, B. T. O'Connor, H. Ade, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702016.
- [512] B. Fan, L. Ying, P. Zhu, F. Pan, F. Liu, J. Chen, F. Huang, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703906.
- [513] X. Chen, X. Liu, M. A. Burgers, Y. Huang, G. C. Bazan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14378–14381.
- [514] M. E. Farahat, C.-S. Tsao, Y.-C. Huang, S. H. Chang, W. Budiawan, C.-G. Wu, C.-W. Chu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7341–7351.
- [515] M. E. Farahat, P. Perumal, W. Budiawan, Y.-F. Chen, C.-H. Lee, C.-W. Chu, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 571–582.
- [516] J. Wan, X. Xu, G. Zhang, Y. Li, K. Feng, Q. Peng, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1739–1745.

Danksagung

Auf diesen letzten Seiten möchte ich gerne all jenen Personen danken, die mich die letzten Jahre über begleiteten und mich auf vielfältige Art und Weise unterstützten. Nur so war das Gelingen dieser Arbeit überhaupt möglich.

In erster Linie danke ich Priv.-Doz. Alexander Colsmann, der mich als Gruppenleiter der organischen Photovoltaik über die vielen Jahre begleitete und betreute. Mit hohem Vertrauen mir gegenüber gab er mir die Freiheit und Möglichkeit, mich mit diesem spannenden Thema zu beschäftigen und mich stets neuen Herausforderungen zu stellen. Sowohl fachlich als auch Wissenschafts-organisatorisch konnte ich dadurch sehr viel lernen. Seiner aufopferungsvollen Arbeit ist zu verdanken, dass die OPV-Gruppe in den letzten Jahre so gut mit finanziellen und apparativen Mitteln ausgestattet gewesen ist und wir in großer Gruppenstärke die Herausforderungen der organischen Photovoltaik angehen konnten. Danke auch für die gute Zeit während all der gemeinsamen Dienstreisen zu Projektmeetings und Konferenzen.

Des Weiteren freue ich mich darüber, dass wir Prof. Thomas Riedl von der Universität Wuppertal dazu gewinnen konnten, das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen, wofür ich ihm sehr danke.

Auch Prof. Uli Lemmer danke ich sehr für die Übernahme des weiteren Korreferats. Auch dafür, dass durch seinen Einsatz das Lichttechnische Institut personell und apparativ gut ausgestattet ist und so ein Umfeld vorlag, in dem gute Forschung möglich ist. Darüber hinaus danke ich ihm für die jährliche erheiternde Weihnachtsfeieransprache, die sicherlich zur hohen Motivation der Mitarbeiter beiträgt.

Ein großer Dank gilt all meinen Kollegen, besonders allen langjährigen und früheren Mitdoktoranden und Mitdoktorandinnen der Arbeitsgruppe: Adrian Mertens, Andreas Pütz, Bernd Ebenhoch, Daniel Bahro, Dominik Landerer, Felix Manger, Felix Nickel, Holger Röhm, Jens Czolk, Joshua Fragoso, Konstantin Glaser, Lorenz Graf von Reventlow, Manuel Koppitz, Michael Klein, Min Zhang, Philipp Meier, Stefan Gärtner, Stefan Höfle, Tanja Schneider und Tobias Leonhard. Den davon noch verbliebenen Doktoranden sowie den jüngsten Verstärkungen der Arbeitsgruppe, Alexander Schulz, Malte Martens und Karen Fischer, wünsche ich viel Erfolg und gutes Gelingen ihrer wissenschaftlichen Arbeit. Danke für die große Unterstützung, die vielen Diskussionen über alles mögliche, sei es über die Schreibtische hinweg, am Whiteboard, im Reinraum, beim Essen oder in der Kaffeecorner. Danke für tolle und witzige Erfahrungen, die Korea-Reise, Gruppenseminare, Summerschools, den Currywurst-Donnerstag oder beim ge-

meinsamen Feierabendbier. Danke dafür, dass wir den Arbeitsalltag auch durch gemeinsame sportliche Aktivitäten, sei es Bouldern, Badminton oder Paddeln, ergänzten und auflockerten, wodurch wir mehr Freunde als Arbeitskollegen waren.

Aufrichtig bedanken möchte ich mich auch bei allen von mir betreuten Studenten, die mich in ihren Bachelor- und Masterarbeiten oder als Hiwi unterstützten und so einen wertvollen Beitrag zu den Erkenntnissen dieser Arbeit lieferten. Danke an Alexander Schulz, Daniel Baumann, Dominik Landerer, Jens Kattenbusch, Malte Martens, Michael Jenne, Michael Wagner und Moritz Schmidt. Danke an dieser Stelle auch an alle Mitdoktoranden, die die von mir entwickelten Prozesse verwendeten und weiterentwickelten und so die Ergebnisse dieser Arbeit in ihrer Relevanz bestärkten.

Stellvertretend für alle weiteren Kollegen des LTI möchte ich denjenigen danken, ohne deren Hilfe man an der ein oder anderen Stelle aufgeschmissen wäre. Neben Uli Lemmer ist dies vor allem das Sekretariat, Astrid Henne und Claudia Holeisen, die den Laden am Laufen halten. Christian Kayser danke ich für seinen täglichen Einsatz, den Reinraum des LTI in Betrieb zu halten. Auch danke ich dem Werkstattteam um Mario Sütsch und Felix Geislhöringer für die Fertigung und Mithilfe bei vielen unserer Messaufbauten.

Außerhalb des LTI bestanden einige fruchtbare Kollaborationen mit anderen Arbeitsgruppen des KIT, wofür ich den folgenden Personen an dieser Stelle gerne für die gute Zusammenarbeit danken möchte: Felix Buss vom Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) danke ich für die durchgeführten Experimente zur Schichttrocknung sowie die unkomplizierte Arbeit an der entstandenen Publikation. Pascal Friederich und Prof. Wolfgang Wenzel vom Institut für Nanotechnologie (INT) danke ich für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet des virtuellen Materialdesigns, zu welchem wir innerhalb der Masterarbeit von Michael Jenne die experimentellen Ladungsträgermobilitätsbestimmungen beisteuerten. Yonghe Li, Erich Müller und Prof. Dagmar Gerthsen des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie erweiterten durch zahlreiche elektronenmikroskopische Aufnahmen von Additiv-prozessierten Schichten unser Verständnis über die Morphologie. Michael Adams und Ian Howard des Instituts für Mikrostrukturtechnik (IMT) danke ich für zahlreiche zeitaufgelöste Absorptionsmessungen und die ausführlichen Diskussionen, die für mein Verständnis der Ladungsträgergeneration in organischen Solarzellen sehr geholfen haben. Einblicke in eine neue Mikroskopietechnik konnte ich dank der Zusammenarbeit mit Xiaoke Mu und Christian Kübel vom INT erlangen.

Jenseits des KIT danke ich Ruediger Berger und Jasper Michels vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI) in Mainz für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Morphologieuntersuchung mit Hilfe einer neuen AFM-Technik basierend auf Infrarotabsorption. Auch danke ich ihnen für hilfreiche Diskussionen zur Flüssigphasenseparation, welche zu meinem Verständnis entscheidend beisteuerten.

Meine Promotionszeit prägte vor allem die Koordination des EU-Projekts MatHero und die wissenschaftliche Zusammenarbeit mit den Projektpartnern. Für die vielen Erfahrungen aus

dieser spannenden Zeit möchte ich insbesondere allen folgenden Personen danken, mit denen ein reger Austausch in Form von hunderten E-Mails, diversen Telefonaten und etlichen Projektmeetings bestand: Diana Zimmermann, Hartmut Krüger und Silvia Janietz vom Fraunhofer IAP in Potsdam danke ich für die tolle Zusammenarbeit auf dem Gebiet neuer Absorberpolymere. Mit einer Vielzahl von Polymerproben beinhaltenden kleinen Päckchen hielten sie meinen Arbeitalltag auf Trab und ließen nie Langeweile einziehen. Ebenso gilt mein Dank Christos Chochos von ADVENT in Patras, der mich in ähnlicher Weise mit Polymeren aus Griechenland versorgte. Durch die Zusammenarbeit mit diesen Partnern der Chemie lernte ich viel über organische Halbleiter, insbesondere als jemand, der innerhalb seines Elektrotechnikstudiums nur wenig mit Chemie in Berührung kam. Mit den Partnern von LEITAT aus Terrassa, Spanien, bestand eine intensive Zusammenarbeit zu halogenfreien Lösungsmitteln, wofür ich Ana Milena Cruz, Laura Molina, Lorenzo Bautista und Mónica Della Pirriera danke. Zusammen mit Stéfan Cros vom Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) und Manuel Hidalgo von Arkema in Chambéry, Frankreich, wurden neue Verkapslungsarchitekturen und Materialien erprobt und an der Stabilität organischer Solarzellen gearbeitet. Danken möchte ich auch Michael Niggemann und Jurjen Winkel von Eight19 in Cambridge, U.K., für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Hochskalierung, wozu von uns erste Architekturen und Prozesse erprobt wurden, welche bei Eight19 zur Fertigung von Solarmodulen in Rolle-zu-Rolle Beschichtungsprozessen weiterentwickelt wurden. Ganz besonders danke ich an dieser Stelle der Europäischen Kommission für die Förderung des MatHero-Projekt, ohne welches diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Auch bei den Projektbegutachtern und -begleitern Monique Idiri und David Milverton möchte ich mich für den stets angenehmen und konstruktiven Austausch bedanken.

Sicherlich hätte ich diese Promotionszeit nicht mal halb so gut bewältigt, hätte ich nicht so ein unterstützendes Umfeld von guten Freunden und von meiner Familie gehabt. Mit Rückhalt und Verständnis, aber auch der nötigen Ablenkung halfen sie dabei, auch schwierigere Zeiten gut zu durchstehen. Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Verlobten Sarah bedanken, die die gesamte Promotionszeit aus nächster Nähe miterleben durfte. Mit viel Geduld und Verständnis unterstützte sie mich auch in den Situationen, in denen ich kurz vor der Verzweiflung stand, und baute mich immer wieder auf.

Christian Sprau