

**Organische Solarzellen: Kolloidale Stabilisierung von  
organischen Nanopartikeldispersionen durch elektrische  
Dotierung**

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. Felix Manger  
geb. in Landau in der Pfalz

Tag der mündlichen Prüfung:

4.5.2022

Hauptreferent:

Apl. Prof. Dr. Alexander Colsmann

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Patrick Théato



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

Ein wesentlicher Vorteil der organischen Elektronik und insbesondere der organischen Photovoltaik liegt in ihrer Flüssigprozessierbarkeit. Dazu werden die organischen Halbleiter in Lösungsmitteln aufgelöst und über Druck- oder andere Beschichtungsverfahren auf Substrate abgeschieden. Die Verwendung solcher Hochdurchsatzverfahren verspricht eine günstige und schnelle Herstellung. Weil sich die meisten organischen Halbleiter aber nur in giftigen und umweltschädlichen Lösungsmitteln auflösen lassen, müssen die bei der Herstellung verdampfenden Lösungsmittel aufwendig aufgefangen werden, was dem Ziel der kostengünstigen Herstellung entgegensteht.

In vorherigen Arbeiten wurde gezeigt, dass sich organische Halbleiter auch in ungiftigen und umweltfreundlichen Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Wasser in Form von Nanopartikeln dispergieren lassen. Diese Dispersionen können durch Fällung ohne den Einsatz von stabilisierenden Tensiden hergestellt werden. Dadurch sind die Wirkungsgrade der aus den Dispersionen hergestellten Solarzellen mit den Wirkungsgraden der aus Lösung prozessierten Solarzellen vergleichbar.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass der bisher in diesem Prozess verwendete organische Halbleiter Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) Nanopartikel bildet, die elektrostatisch stabilisiert sind. Durch die gleichnamige Ladung auf den Halbleiter-Nanopartikeln wird die Agglomeration wegen der elektrostatischen Abstoßung verhindert. Auf Grund dieser Erkenntnis wird daher untersucht, wie sich die Ladung auf den P3HT-Nanopartikeln erhöhen lässt, um die Stabilität der Nanopartikel zu verbessern. Es wird nachgewiesen, dass eine elektrische p-Dotierung durch Einbringen eines starken molekularen Elektronenakzeptors bereits in Lösung positive Ladungen auf dem Polymer erzeugt, die auch nach der Fällung auf den Polymer-Nanopartikeln erhalten bleiben. Dadurch kann eine größere Oberfläche stabilisiert werden, so dass das Wachstum der Nanopartikel während der Fällung durch Agglomeration unterdrückt wird und kleinere Nanopartikel entstehen.

Dieses neue Konzept lässt sich auch auf andere organische Halbleiterdispersionen übertragen, die ohne Zusätze keine kolloidale Stabilisierung aufweisen. Auch hier führt die Dotierung der Polymer-Lösung vor der Fällung zur Aufladung der Nanopartikel und zur kolloidalen Stabilisation der Dispersionen. Dadurch wird die Auswahl der organischen Halbleiter für die Her-

stellung nanopartikulärer Solarzellen auch auf moderne, hocheffiziente Materialkombinationen erweitert. Mit Iod wurde ein Dotand gefunden, der wegen seiner Flüchtigkeit die Solarzelle nach deren Schichtabscheidung wieder verlässt. Das ermöglicht die Herstellung von tensidfreien nanopartikulären Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 10,6%.

Die Nanopartikel-Dispersionen eignen sich nicht nur zur Herstellung organischer Solarzellen, sondern werden in dieser Arbeit auch erstmals für organische Photodetektoren verwendet. Die nanopartikulären Photodioden erreichen ähnliche Kenngrößen wie ihre aus Lösung hergestellten Pendanten. Die Verwendung von Ethanol als Dispersionsmedium erweitert jedoch die Auswahl der in der organischen Photodiode verwendbaren Transportschichten, so dass der für Photodioden entscheidende Dunkelstrom wesentlich reduziert wird.

# Inhaltsverzeichnis

|   |            |
|---|------------|
| <b>Publikationen</b>  | <b>vii</b> |
| <b>Betreute wissenschaftliche Arbeiten</b>                                    | <b>ix</b>  |
| <b>1 Einleitung</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2 Organische Halbleiter</b>  | <b>7</b>   |
| 2.1 Elektronische Struktur . . . . .  | 7          |
| 2.2 Elektronische Übergänge . . . . .   | 10         |
| 2.2.1 Elektronische Übergänge im Feststoff . . . . .                          | 13         |
| 2.2.2 Absorption am Beispiel von P3HT . . . . .                               | 16         |
| 2.3 Ladungsträgertransport . . . . .  | 19         |
| 2.3.1 Ladungen auf Molekülen: Polaronen . . . . .                             | 20         |
| 2.3.2 Hopping-Transport . . . . .   | 23         |
| 2.4 Elektrische Dotierung . . . . .   | 25         |
| 2.4.1 Dotiermechanismus . . . . .   | 26         |
| 2.4.2 Nachweis von Dotierungen . . . . .                                      | 28         |
| 2.4.3 Neutralisation der Dotierung organischer Dünnschichten . . . . .        | 35         |
| <b>3 Funktionsweise organischer Solarzellen</b>                               | <b>37</b>  |
| 3.1 Aufbau einer organischen Solarzelle . . . . .                             | 37         |
| 3.2 Umwandlung von Photonen in Ladungsträgerpaare . . . . .                   | 37         |
| 3.3 Von der Photonenenergie zur Leerlaufspannung . . . . .                    | 40         |
| 3.4 Elektrische Beschreibung von Solarzellen . . . . .                        | 42         |
| 3.5 Ersatzschaltbild und Charakteristika . . . . .                            | 43         |
| 3.6 Mikrostruktur in der lichtabsorbierenden Schicht . . . . .                | 50         |
| 3.6.1 Beeinflussung der Mikrostruktur bei der Flüssigphasenabscheidung . .    | 50         |
| 3.6.2 Einfluss der Dotierung auf die Funktion von organischen Solarzellen . . | 52         |
| <b>4 Organische Nanopartikeldispersionen</b>                                  | <b>55</b>  |
| 4.1 Mischbarkeit von Polymeren mit Flüssigkeiten . . . . .                    | 55         |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.2      | Dispersionen . . . . .  | 57        |
| 4.3      | Stabilisierung von Nanopartikeln . . . . .                                | 58        |
| 4.3.1    | Elektrostatische Stabilisierung . . . . .                                 | 60        |
| 4.3.2    | Stabilität der Dispersionen (DLVO-Theorie) . . . . .                      | 65        |
| 4.4      | Bildung von Nanopartikeln durch die Fällungsmethode . . . . .             | 67        |
| 4.4.1    | Klassische Theorie zu Keimbildung und Wachstum . . . . .                  | 67        |
| 4.4.2    | Stabilitätsbeschränktes Wachstum von Polymer-Nanopartikeln . . . . .      | 68        |
| <b>5</b> | <b>Präparationstechniken</b>  | <b>73</b> |
| 5.1      | Solarzellenarchitektur und Strukturierung . . . . .                       | 73        |
| 5.2      | Herstellung organischer Solarzellen . . . . .                             | 74        |
| 5.2.1    | Substratvorbereitung . . . . .  | 74        |
| 5.2.2    | Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .                              | 75        |
| 5.2.3    | Flüssigprozessierung . . . . .  | 76        |
| 5.3      | Nanopartikel-Fällung . . . . .  | 77        |
| <b>6</b> | <b>Messtechnik</b>  | <b>81</b> |
| 6.1      | UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrometrie . . . . .                             | 81        |
| 6.2      | Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .                                      | 82        |
| 6.3      | Externe Quanteneffizienz . . . . .  | 84        |
| 6.4      | Spektrale Fehlanpassung und Korrektur . . . . .                           | 86        |
| 6.5      | Bestrahlungssabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .               | 87        |
| 6.6      | Photoelektronenspektroskopie an Luft . . . . .                            | 87        |
| 6.7      | Rasterkraftmikroskopie . . . . .  | 88        |
| 6.8      | Dynamische Lichtstreuung . . . . .  | 89        |
| 6.9      | Elektrophoretische Lichtstreuung . . . . .                                | 93        |
| <b>7</b> | <b>Elektrostatische Stabilisierung von P3HT-Nanopartikeln</b>             | <b>95</b> |
| 7.1      | Kolloidale Stabilisierung von P3HT-Dispersionen . . . . .                 | 95        |
| 7.2      | Einfluss der Dotierung auf die Größe von P3HT-Nanopartikeln . . . . .     | 97        |
| 7.3      | Nachweis des Ladungstransfers . . . . .                                   | 99        |
| 7.4      | Aufenthaltort des F <sub>4</sub> TCNQ <sup>-</sup> -Anions . . . . .      | 102       |
| 7.5      | Diskussion und Modell . . . . .   | 105       |
| 7.6      | Solarzellen aus dotierten P3HT:IC <sub>60</sub> BA-Dispersionen . . . . . | 109       |
| 7.6.1    | Mikrostruktur nanopartikulärer P3HT:Fulleren-Schichten . . . . .          | 111       |
| 7.6.2    | Einfluss der Schichtdicke . . . . .                                       | 112       |
| 7.6.3    | Einfluss der Dotierung . . . . .  | 115       |

---

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| <b>8</b>  | <b>Extrinsische Stabilisation kolloidaler Dispersionen durch Dotierung</b>                         | <b>121</b> |
| 8.1       | Dotierung von organischen Halbleiter-Dispersionen . . . . .  | 121        |
| 8.2       | Stabilisierung von PTB7-Dispersionen durch Dotierung . . . . .                                     | 126        |
| 8.3       | Solarzellen aus dotierten PTB7:Fulleren-Dispersionen . . . . .                                     | 129        |
| <b>9</b>  | <b>Hocheffiziente Solarzellen mit neuartigen molekularen Akzeptoren aus dotierten Dispersionen</b> | <b>133</b> |
| 9.1       | Stabilisierung von J71-Dispersionen durch Dotierung mit F <sub>4</sub> TCNQ . . . . .              | 134        |
| 9.2       | Dotierung von J71-Dispersionen mit Iod . . . . .   | 135        |
| 9.3       | Einfluss des Akzeptors auf J71:Akzeptor-Dispersionen . . . . .                                     | 137        |
| 9.4       | Solarzellen aus dotierten J71:Y6-Dispersionen . . . . .  | 142        |
| 9.4.1     | Einfluss der Dotierung . . . . .   | 143        |
| 9.4.2     | Thermische Nachbehandlung der Nanopartikel-Schicht . . . . .                                       | 146        |
| 9.4.3     | Transportschichten zur Vermeidung von Leckströmen . . . . .  | 148        |
| <b>10</b> | <b>Nanopartikuläre organische Photodioden</b>  | <b>155</b> |
| 10.1      | Einfluss der Lochtransportschicht auf den Dunkelstrom . . . . .                                    | 156        |
| 10.2      | Vergleich von nanopartikulären und lösungsprozessierten OPDs . . . . .                             | 159        |
| 10.3      | Verwendung von PTAA als Lochtransportschicht . . . . .   | 165        |
| <b>11</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>  | <b>169</b> |
| <b>A</b>  | <b>Verwendete Materialien</b>  | <b>177</b> |





## Publikationen

### Referierte Artikel in Fachjournalen

- P. Marlow, F. Manger, K. Fischer, C. Sprau, A. Colsmann, *Eco-friendly fabrication of organic solar cells: Electrostatic stabilization of surfactant-free organic nanoparticle dispersions by illumination*, *Nanoscale* **2022**, 14, 5569-5578.  
doi:10.1039/D2NR00095D
- S. Müller, F. Manger, L. Graf von Reventlow, A. Colsmann, H. A. Wagenknecht. *Molecular Chromophore-DNA Architectures With Fullerenes: Optical Properties and Solar Cells*, *Frontiers in Chemistry* **2021**, 9, 645006.  
doi:10.3389/fchem.2021.645006

### Artikel eingereicht und in Vorbereitung

- F. Manger, P. Marlow, K. Fischer, C. Sprau, A. Colsmann. *Organic Solar Cells: Electrostatic Stabilization of Organic Semiconductor Nanoparticle Dispersions by Electrical Doping*, *Advanced Functional Materials*, eingereicht.
- K. Fischer, P. Marlow, F. Manger, C. Sprau, A. Colsmann. *Microfluidics: continuous-flow synthesis of nanoparticle dispersions for the fabrication of organic solar cells*, *Advanced Materials Technologies*, eingereicht.
- F. Manger, K. Fischer, P. Marlow, C. Sprau, A. Colsmann. *Iodine-stabilized Nanoparticle Dispersions for the Fabrication of 10% Efficient Non-Fullerene Organic Solar Cells*, in Vorbereitung.

### Posterpräsentation auf Workshops und Fachtagungen

- F. Manger, P. Marlow, K. Fischer, M. Koppitz, S. Gärtner, A. Colsmann. *Eco-friendly solar cell fabrication using organic nanoparticle dispersions*, 9. Jahrestagung KIT-Zentrum Energie **2020**, Karlsruhe, Deutschland.

- F. Manger, P. Marlow, M. Koppitz, S. Gärtner, A. Colsmann. *Eco-friendly solar cell fabrication using organic nanoparticle dispersions*, 7. Jahrestagung KIT-Zentrum Energie **2018**, Karlsruhe, Deutschland.
- F. Manger, S.Gärtner, S. Gärtner, C. Sprau, S. Sankaran, A. Colsmann. *Eco-friendly Fabrication of Organic Solar Cells from Nanoparticle Inks*, Workshop on Nano-Enabled Printed Electronics (nanomat) **2018**, Karlsruhe, Deutschland.

# Betreute wissenschaftliche Arbeiten

## Abschlussarbeiten

- Lukas Jaeger, *Reduktion des Dunkelstroms organischer Photodetektoren aus nanopartikulären Dispersionen*, Masterarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2021.
- Steffen Funk, *Organische Solarzellen: Stabilisation von PTB7-Nanopartikeldispersionen mittels Polyethylenimin*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2021.
- Marius Carsten Haschka, *Xylol-basierte Lösemittelgemische zur Herstellung von PM6:Y6-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2020.
- David Weindl, *Halogenfreie Lösemittel zur Flüssigprozessierung von PM6:Y6-Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2020.
- Xhulio Naco, *Stabilization of PJ71 Organic Semiconductor Nanoparticle Dispersions*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2019.
- Hassen Aouadi, *Stabilisierung organischer Nanopartikeldispersionen durch Akzeptor-Modifikation*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2019.
- Jonas Ackermann, *Herstellung wässriger Nanopartikeldispersionen aus einem flüssigkristallinen organischen Halbleiter*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2018.



# 1 Einleitung

Organische Solarzellen können in verschiedenen Farben, semitransparent und auf flexiblen Substraten hergestellt werden. Dadurch ergeben sich im Vergleich zu den klassischen Technologien völlig neue Anwendungsmöglichkeiten. Da es eine nahezu unbegrenzte Auswahl an organischen Halbleitern gibt, kann die Farbe auf die Anwendung zielgerichtet abgestimmt werden. Organische Solarzellen könnten deshalb Einzug in Gebäudefassaden und sogar Fenster erhalten. Da sich organische Solarzellen so optimieren lassen, dass sie beispielsweise nur das Licht absorbieren, das von den Farbstoffen von Pflanzen nicht aufgenommen werden kann, eignen sie sich auch optimal für den Einsatz in Fenstern von Gewächshäusern oder über Feldern von Nutzpflanzen. Dadurch verringert sich die Wärmebelastung für die Pflanze, bei gleichzeitiger Produktion von Strom. Damit können sie einen wichtigen Beitrag zum Ausbau der Photovoltaik im Rahmen der Energiewende leisten, ohne dabei zusätzliche Fläche zu verbrauchen. Eine eindrucksvolle Demonstration für die Integrationsmöglichkeiten von organischen Solarzellen ist in Abbildung 1.1 mit einer Installation von semitransparenten organischen Solarzellen in den Fenstern des Niederlande-Pavillons der Expo 2020 dargestellt.

Die für organische Solarzellen verwendeten Materialien bestehen aus Kohlenwasserstoffverbindungen, deren elektronisches Verhalten sich durch die eingesetzten funktionellen Gruppen einstellen lässt. Durch die Optimierung der organischen Halbleiter konnte der Wirkungsgrad der daraus hergestellten Solarzellen seit ihrer Entwicklung auf über 18% gesteigert werden. [2] Organische Solarzellen bestehen in der Regel aus der Kombination eines Donator-Polymers mit einem Akzeptor-Molekül. [3] Die höchsten Wirkungsgrade wurden zunächst durch die Verwendung von Fullerenen als Akzeptor erzielt. Eines der ersten effizienten Materialsysteme stellt die Kombination des Donator-Polymers Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) mit Fullerenen als Akzeptoren dar. Damit wurden 2003 Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 3,5% hergestellt, der sich durch die Weiterentwicklung des Fullerenes auf etwa 6% steigern ließ. [4–7] Durch die Entwicklung des Benzodithiophen-basierenden Polymers 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) konnte der Wirkungsgrad von organischen Solarzellen 2010 auf über 7% gesteigert werden. [8] Der höchste Wirkungsgrad, der von organischen Solarzellen mit einem Fulleren als Akzeptor erreicht werden konnte, ist 11,7%. [3] Erst durch die Entwick-

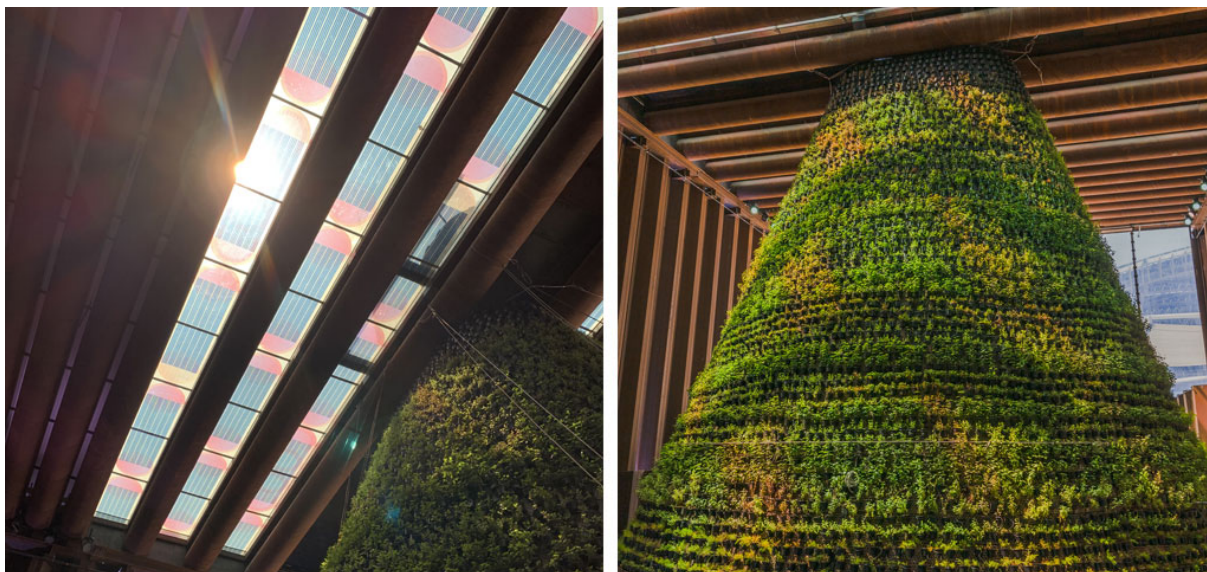


Abbildung 1.1: Semitransparente organische Solarzellen von ASCA<sup>®</sup> in einer Installation für den Niederlande-Pavillons der Expo 2020 in Dubai. Abbildung von [1]. Mit freundlicher Genehmigung von ASCA<sup>®</sup>, Copyright 2020.

lung neuer molekularer Verbindungen, die nicht auf Fullerenen basieren, (engl. *non-fullerene acceptors*, NFA) konnte der Wirkungsgrad wieder deutlich gesteigert werden. Die aktuellen Wirkungsgradrekorde werden allesamt durch die Verwendung des Akzeptors 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indol-2,10-diyl)bis(methanylyliden))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indene-2,1-diyliden))Dimalononitril (Y6) und davon abgeleiteten Derivaten ermöglicht. [9–12] Seit der ersten Veröffentlichung einer Solarzelle mit Y6 als Akzeptor 2019 mit einem zertifizierten Wirkungsgrad von 14,9% [13] konnte der Wirkungsgrad von organischen Solarzellen auf 18,2% gesteigert werden. [2] Damit treten organische Solarzellen inzwischen in Konkurrenz zu den etablierten Technologien.

Bei der Herstellung von organischen Solarzellen ergeben sich jedoch deutliche Vorteile im Vergleich zu anderen Technologien. Die verwendeten Materialien zur Herstellung organischer Moleküle sind in großer Menge verfügbar, die Herstellung benötigt sehr wenig Energie, weshalb die Energierücklaufzeit von organischen Solarzellen sehr gering ist. [14] Während verschiedene Gruppen an „grüner“ Chemie, also der ressourcen- und umweltschonenden Herstellung von Polymeren und Molekülen forschen, wird gleichzeitig auch nach Möglichkeiten gesucht, die Herstellung organischer Solarzellen noch umweltfreundlicher zu gestalten. Einer der größten Ansatzpunkte stellt die Verwendung „grüner“ Lösungsmittel dar. Um organische Halbleiter per Flüssigprozessierung abzuscheiden, was eine kostengünstige und schnelle Herstellung mittels Rolle-zu-Rolle-Produktionstechniken verspricht, müssen die organischen Halbleiter eine

---

gewisse Löslichkeit besitzen. Um die Löslichkeit eines organischen Halbleiters in einem Lösungsmittel zu ermöglichen, werden lange Alkylketten als Seitenketten an die Moleküle angebracht, welche die Aggregation der Materialien sterisch verhindern. Als Lösungsmittel eignen sich vor allem halogenierte, aromatische und heterozyklische Verbindungen wie Chloroform, Chlorbenzol oder Tetrahydrofuran. Diese Lösungsmittel sind jedoch gesundheits- und umweltschädlich, weswegen die Herstellung aufwendiger Sicherheitsvorkehrungen bedarf. Außerdem ist eine Freisetzung der Chemikalien gerade in Regionen mit niedrigeren Umweltstandards nicht ausgeschlossen. [15, 16] Die Risiken eines Lösungsmittels werden nach verschiedenen Leitfäden bewertet und für besonders schädliche Lösungsmittel wird die Verwendung alternativer umweltfreundlicher Lösungsmittel empfohlen. [17–19] Um die Löslichkeit in umweltfreundlichen Lösungsmitteln zu verbessern, können beispielsweise die für Löslichkeit verantwortlichen Seitenketten verlängert oder Co-Polymere eingesetzt werden. [20] Zwar werden neue Rekorde für den Wirkungsgrad von organischen Solarzellen meist unter Verwendung von halogenierten Lösungsmitteln aufgestellt, durch die weitere Optimierung der organischen Halbleiter und ihrer Prozessierung lässt sich jedoch meist ein vergleichbarer Wirkungsgrad auch unter Verwendung von umweltfreundlichen Lösungsmitteln erreichen. [21–23]

Die hohe Löslichkeit als Voraussetzung für die Verwendung von organischen Halbleitern mittels Flüssigprozessierung lässt sich aber auch komplett überflüssig machen, indem die organischen Halbleiter in einem Dispersionsmedium dispergiert werden. Dadurch können völlig unlösliche Stoffe in die Flüssigphase überführt werden, beispielsweise durch Laserablation. [24] Eine deutlich verbreitetere Technik stellt die Herstellung von Dispersionen mittels der Fällungsmethode dar. Dazu werden die organischen Halbleiter zunächst in einem Lösungsmittel gelöst. Danach werden sie in ein Lösungsmittel gegeben, in dem sie nicht löslich sind (Nicht-Lösungsmittel). Wenn Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel vollständig mischbar sind, führt das zum schnellen Austausch der Lösungsumgebung (engl. *rapid solvent exchange*) der organischen Halbleiter. Dadurch wird die Löslichkeit der organischen Halbleiter herabgesetzt und sie fallen in Form von Nanopartikeln aus. Durch das Erhitzen der Dispersion kann das ursprünglich verwendete Lösungsmittel wieder vollständig ausgetrieben werden und es entsteht eine Dispersion des organischen Halbleiters in dem Nicht-Lösungsmittel. Da das Nicht-Lösungsmittel keine Löslichkeit für den organischen Halbleiter aufweisen muss, erweitert sich die Auswahl von Lösungsmitteln für die Flüssigprozessierung auf umweltfreundliche Lösungsmittel wie Alkohole oder Wasser.

Die Verwendung von Nanopartikeldispersionen bietet auch weitere Vorteile. Weil die organischen Halbleiter in dem Dispersionsmedium nicht löslich sind, können sie nach der Abscheidung einer Schicht nicht mehr durch weitere Beschichtungsvorgänge abgelöst werden. Entsprechend lassen sich beliebig viele Schichten aufeinander prozessieren. Dadurch können kompli-

zierte Schichtfolgen aufeinander abgeschieden werden, was zu einer Verbesserung des Solarzellenverhaltens führen kann. [25] Außerdem lassen sich selbst bei einer geringen Konzentration der Dispersion ausreichend dicke Schichten für die Anwendung in Solarzellen herstellen. Dadurch müssen die organischen Halbleiter keine hohe Löslichkeit mehr aufweisen.

Zwar lassen sich aus Dispersionen Solarzellen herstellen, die annähernd den gleichen Wirkungsgrad erreichen, wie wenn sie aus Lösung abgeschieden werden. [26, 27] Die Verwendung von Dispersionen setzt aber ihre kolloidale Stabilität voraus, also die Eigenschaft der Nanopartikel nicht zu agglomerieren. Bei den meisten organischen Halbleitern führt die Fällung in einem Nicht-Lösungsmittel innerhalb von einigen Sekunden bis wenigen Minuten zur Agglomeration der Nanopartikel, bis diese so groß sind, dass sie sedimentieren. Nur wenige organische Halbleiter konnten bisher ohne zusätzliche Stabilisatoren verwendet werden, um kolloidal stabile Dispersionen herzustellen. Das effizienteste Materialsystem stellt bisher eine Kombination aus P3HT und Inden-C<sub>60</sub>-bisaddukt (IC<sub>60</sub>BA) dar, mit einem maximalen Wirkungsgrad von etwa 4,5%, [26, 28] im Vergleich zu etwa 6%, wenn die Solarzelle aus Lösung abgeschieden wird.

Um auch mit organischen Halbleitern, mit denen höhere Wirkungsgrade möglich sind, die aber keine kolloidal stabilen Dispersionen bilden, Solarzellen aus Dispersion herstellen zu können, werden stabilisierende Additive verwendet. Bisher werden hauptsächlich Tenside eingesetzt, die sich an der Grenzfläche zwischen organischem Halbleiter und Dispersionsmedium anlagern und die Nanopartikel an der Agglomeration hindern. Die Tenside verbleiben allerdings in der lichtabsorbierenden Schicht und stören dort die Funktion der Solarzelle. Entsprechend ist der Wirkungsgrad bei aus mit Tensiden stabilisierten Dispersionen hergestellten Solarzellen deutlich geringer, als wenn die Solarzellen aus Lösung hergestellt würden. [28–32] Der maximal bisher erreichte Wirkungsgrad von Solarzellen aus einer Tensid-stabilisierten Dispersion liegt bei 7,5%. [32]

Deshalb beschäftigt sich diese Arbeit mit der tensidfreien kolloidalen Stabilisierung von organischen Halbleiter-Dispersionen. Dazu wird zunächst die Funktionsweise von organischen Halbleitern diskutiert, mit einem besonderen Fokus auf die Erzeugung von Ladungen auf organischen Halbleitern durch Dotierung. Danach wird erläutert, wie sich aus organischen Halbleitern Solarzellen herstellen lassen und welche elektronischen Eigenschaften diese aufweisen. Eine Besonderheit von organischen Halbleitern ist die spezielle Mikrostruktur, die für die effiziente Umwandlung von Licht zu Strom benötigt wird. Deshalb werden außer den Anforderungen an die Mikrostruktur auch Möglichkeiten diese zu beeinflussen diskutiert, insbesondere, wenn die lichtabsorbierende Schicht aus Nanopartikeln abgeschieden wurde. Damit sind die benötigten Grundlagen zum Verständnis organischer Solarzellen gelegt. Als nächstes werden die Grundlagen zu Nanopartikeldispersionen dargestellt. Dabei wird besonderer Fokus auf die



---

elektrostatische Stabilisierung von Dispersionen, sowie dem Zustandekommen der mittleren Nanopartikelgröße einer Dispersion gesetzt. Es folgt eine Darstellung der angewendeten Präparationstechniken und der Messtechniken zur Charakterisierung von Dispersionen und organischer Solarzellen, die zum Erreichen der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit angewendet wurden.

Die so gewonnenen Ergebnisse sind in vier Teile aufgeteilt. Im ersten wird der Mechanismus der kolloidalen Stabilisierung von P3HT untersucht. Um die kolloidale Stabilisierung der P3HT-Dispersion zu erhöhen, wird die Dispersion dotiert und die Auswirkung der Dotierung auf die Dispersionen und daraus hergestellte Solarzellen untersucht. Dieses Konzept wird im zweiten Teil angewendet, um kolloidal stabile Dispersionen aus organischen Halbleitern herzustellen, die sonst innerhalb weniger Minuten agglomerieren würden. Die Anwendbarkeit des Konzepts wird anhand von PTB7 in Kombination mit zwei Fullerenen bis hin zur Herstellung von Solarzellen demonstriert. Im dritten Teil wird das Konzept weiterentwickelt, um es auf ein weiteres Benzodithiophen-basierendes Polymer in Kombination mit Y6 anwenden zu können. Indem der für die kolloidale Stabilisierung der Dispersion benötigte Dotand nach der Schichtabscheidung wieder entfernt wird, wird die Herstellung von hocheffizienten Solarzellen aus modernen organischen Halbleitern ermöglicht. Im vierten und letzten Teil werden nanopartikuläre organische Photodioden hergestellt. Dabei können die Vorteile, die durch die Schichtabscheidung aus Dispersionen entstehen, genutzt werden, um die speziellen Anforderungen, die an organische Photodioden gestellt werden, zu verbessern.



## 2 Organische Halbleiter

Im Folgenden wird dargestellt, wie die halbleitenden Eigenschaften von organischen Molekülen entstehen. Grundlage bilden delokalisierte  $\pi$ -Elektronensysteme, durch die Molekülorbitale für den Transport von Elektronen entstehen. Auf diesem Prinzip aufbauend konnte mit dotiertem Polyacetylen erstmals 1977 metallische Leitfähigkeit bei organischen Materialien nachgewiesen werden. [33] Für die Entdeckung des ersten leitfähigen Polymers erhielten A. Heeger, A. MacDiarmid und H. Shirakawa 2000 den Nobelpreis in Chemie.

Die nachfolgende Darstellung orientiert sich an den Ausführungen von Köhler und Bässler. Für eine äußerst umfangreiche Darstellung der elektronischen Prozesse in organischen Halbleitern sei auf ihr Buch *Electronic Processes in Organic Semiconductors* verwiesen. [34]

### 2.1 Elektronische Struktur

Durch die Schrödingergleichung können die energetischen Zustände von Molekülen berechnet werden. Dafür wird der Zustand des Moleküls als Wellenfunktion  $\Psi$ , welche die Schrödingergleichung löst, repräsentiert. Die elektronischen Zustände des Moleküls lassen sich nach der Born-Oppenheimer-(BO-)Näherung getrennt von der Bewegung der beteiligten Atome betrachten. Nach der Molekülorbital- (MO-)Theorie befinden sich die Elektronen in einem Molekül nicht mehr in den getrennten Atomorbitalen der einzelnen Atome, sondern in Molekülorbitalen, die sich über das gesamte Molekül erstrecken. Wesentlich vereinfacht wird die Berechnung der Wellenfunktion des elektronischen Gesamtzustands durch die Einteilchen-Näherung. [35] Dafür wird angenommen, dass sich die Molekülorbitale unabhängig voneinander als Eielektronen-Wellenfunktionen annähern lassen. Das Betragsquadrat der elektronische Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons  $|\psi|^2$  gibt dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit an und wird als Orbital bezeichnet. Damit ergibt sich die gesamte elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}$  als Produkt der Eielektronen-Wellenfunktionen der Molekülorbitale  $\psi_i$ :

$$\Psi_{\text{el}} = \prod_i \psi_i \quad (2.1)$$

Dafür wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung jedoch vollkommen ignoriert. Diese Näherung lässt sich beispielsweise durch die Hartree-Näherung verbessern, bei der für die Berech-

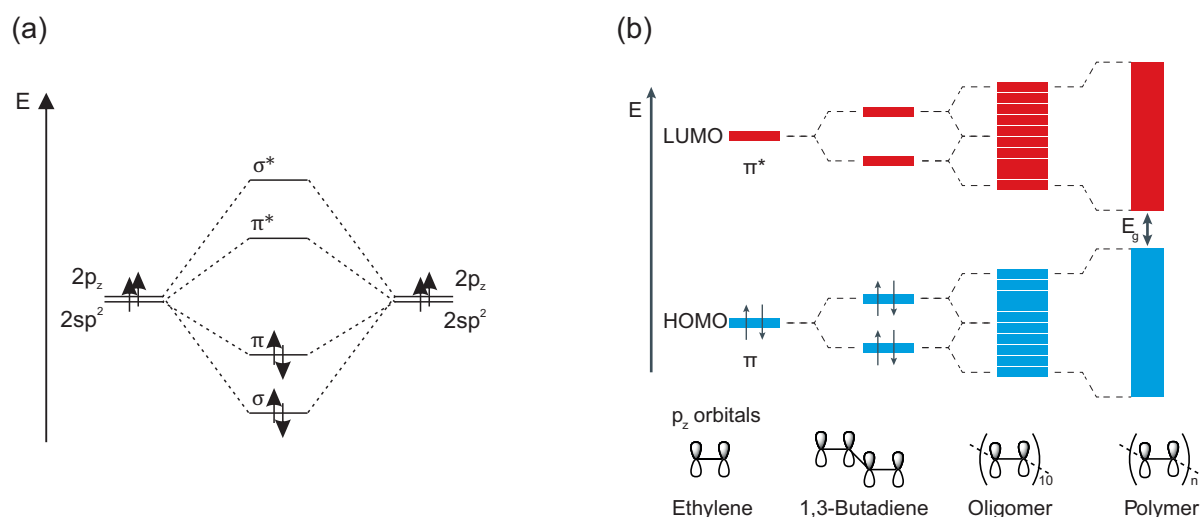


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung der Einerniveaus der bindenden Orbitale zwischen den zwei Kohlenstoffatomen in Ethen. Links und rechts sind die hybridisierten Orbitale der Kohlenstoffatome eingezeichnet, in der Mitte die bindenden Molekülorbitale. (b) Durch die Aufspaltung von  $\pi$ -Orbitalen ergibt sich eine Ansammlung von energetischen Zuständen, die einen Ladungsträgertransport ermöglicht. Ethen besitzt eine Doppelbindung und somit ein bindendes, sowie ein anti-bindendes Molekülorbital. Durch den Überlapp der  $p_z$ -Orbitale in 1,3-Butadien ergeben sich je zwei bindende und anti-bindende Orbitale. In einem Oligomer spalten sich die Orbitale weiter auf, bis in einem Polymer genügend Zustände entstehen, um einen Ladungsträgertransport zu ermöglichen. Abbildung a frei nach [34]. Abbildung b aus [36]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2017.

nung der Einelektronen-Wellenfunktionen zumindest die Ladungsverteilung der anderen Molekülorbitale als effektives Potential einbezogen wird. [35] Die Einelektronen-Wellenfunktion  $\psi_i$  können beispielsweise wiederum durch die Methode der linearen Kombination der beteiligten Atomorbitale (engl. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO)  $\phi_j$  angenähert werden:

$$\psi_i = \sum_j c_j \phi_j \quad (2.2)$$

Bei der LCAO-Methode müssten eigentlich alle Atomorbitale aller Atome des Moleküls betrachtet werden. Nach der Hückel-Näherung ergibt die getrennte Betrachtung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen jedoch vernünftige Ergebnisse. Zusätzlich werden für das qualitative Bild jeweils nur Atomorbitale mit einer vergleichbaren Energie für die Konstruktion von Molekülorbitalen nach LCAO einbezogen. [34]

Die Energie der Molekülorbitale wird am Beispiel des Ethens in Abbildung 2.1a dargestellt. Bei Ethen liegt sowohl eine  $\sigma$ -Bindung als auch eine  $\pi$ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen vor. Die  $\sigma$ -Bindung entsteht aus der Kombination der beiden hybridisierten  $sp^2$ -Orbitale. Die Kombination der Orbitale führt zu zwei neuen Orbitalen, das bindende  $\sigma$ - und das

anti-bindende  $\sigma^*$ -Molekülorbital. Das bindende Molekülorbital liegt energetisch günstiger als die ungebundenen  $sp^2$ -Orbitale, weshalb es mit den beiden Elektronen der Kohlenstoff-Atome gefüllt wird, während das energetisch ungünstigere  $\sigma^*$ -Orbital unbesetzt bleibt. [34] Für die Elektronen im  $p_z$ -Orbital führt die Kombination der beiden Atomorbitale analog zu einem bindenden  $\pi$ - und einem anti-bindenden  $\pi^*$ -Orbital. Da der Überlapp der  $\sigma$ -Bindung deutlich größer ist als die der  $\pi$ -Bindung, ergibt sich für die  $\sigma$ -Bindung eine stärkere Aufspaltung zwischen bindenden und anti-bindenden Molekülorbital. Es ergeben sich die schematisch dargestellten Energieniveaus der bindenden Molekülorbitale. Das höchste noch von Elektronen besetzte Orbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) ist in diesem Fall das  $\pi$ -Orbital, das niedrigste noch nicht besetzte Orbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) das  $\pi^*$ -Orbital.

In Abbildung 2.1b sind die Energieniveaus exemplarisch für Ethen mit einer einzelnen Doppelbindung, bis hin zu Polyacetylen, also einem Polymer mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen illustriert. Die Energieniveaus des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems lassen sich anhand der LCAO-Methode durch die Linearkombination der beteiligten  $p_z$ -Atomorbitale bestimmen. Bei 1,3-Butadien führt das im Vergleich zu zwei separat vorliegenden Doppelbindungen zu einer weiteren energetischen Aufspaltung des bindenden und des anti-bindenden Orbitals. Durch jede weitere Aufspaltung wird zusätzlich der Abstand zwischen dem HOMO und dem LUMO immer weiter reduziert. Bei ausreichender Anzahl von beteiligten  $\pi$ -Bindungen ist die Zustandsdichte hoch genug, dass sich Ladungsträger von einem Zustand zum nächsten bewegen können. Dadurch wird der Ladungstransport innerhalb eines Moleküls ermöglicht. Besondere Bedeutung nehmen dabei die Grenzorbitale, HOMO und LUMO, ein. Wird ein Elektron in ein Molekül injiziert, so bewegt es sich in das LUMO, wird umgekehrt ein Loch injiziert, so bewegt es sich in das HOMO. Sie übernehmen die Funktion von Valenz- und Leitungsband anorganischer Halbleiter. Die Ladungsträger sind in einem organischen Halbleiter aber viel stärker lokalisiert als in einem anorganischen. Deshalb findet der Transport nicht über Bänder, sondern über lokalisierte Zustände statt. Diese Effekte werden in Abschnitt 2.3.1 diskutiert.

Um eine Injektion aus einer Elektrode zu ermöglichen, muss das HOMO bzw. LUMO bei der gleichen Energie liegen, wie die Austrittsarbeiten der Elektrode. [34] Außerdem bestimmen die Lage von HOMO und LUMO die Absorption und Emission des organischen Halbleiters. Damit ein Photon absorbiert werden kann, muss es genügend Energie aufweisen, um ein Elektron aus einem besetzten Orbital in ein unbesetztes zu bewegen. Somit lässt sich bei der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO in Analogie zu kristallinen Halbleitern von einer Bandlücke sprechen.

## 2.2 Elektronische Übergänge

Um den Übergang zwischen zwei energetischen Zuständen eines Moleküls zu betrachten, muss zunächst eine aussagekräftige Näherung für die Wellenfunktion des Moleküls gefunden werden. Für die bisherige Beschreibung der Orbitale eines Moleküls wurden die Atomkerne als stationär betrachtet. Die Atomkerne sind allerdings beweglich, sodass diese um ihre Gleichgewichtslage relativ zueinander schwingen und rotieren können. Für die Wellenfunktion des Moleküls muss deshalb neben der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}$  der Elektronen und ihrer Spin-Wellenfunktion  $\Psi_{\text{spin}}$ , auch die Vibrationswellenfunktion  $\Psi_{\text{vib}}$  der Atome betrachtet werden. Die Rotationswellenfunktion  $\Psi_{\text{rot}}$  wird im Folgenden vernachlässigt. Während der energetische Unterschied zwischen zwei elektronischen Zuständen im Bereich von 1 bis 5 eV und bei Schwingungszuständen im Bereich von 0,1 eV liegt, ist er zwischen den Rotationszuständen nur im Bereich von 1 meV. Dadurch sorgt er zwar für eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus, kann aber für qualitative Zusammenhänge vernachlässigt werden. [37] Ein Übergang zwischen den Zuständen lässt sich entsprechend ihrer jeweiligen Energiedifferenzen durch elektromagnetische Strahlung bewirken. Neben der betrachteten optischen Anregung, die zum Übergang zwischen elektronischen Zuständen führt, lassen sich Übergänge zwischen Schwingungszuständen durch Nahinfrarotstrahlung und die Übergänge zwischen Rotationszuständen durch Mikrowellen anregen. [37] Dadurch wird die spektroskopische Analyse dieser Zustände ermöglicht. Bei organischen Halbleitern wird in den meisten Fällen jedes Orbital von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt. Beim Übergang vom Grundzustand in einen angeregten Zustand kann der Spin des Elektrons somit erhalten bleiben. Deshalb spielt die Betrachtung der Spins der Zustände für lichtabsorbierende Bauteile eine untergeordnete Rolle.<sup>1</sup> Weil sich Elektronen deutlich schneller bewegen als die Atomkerne, besagt das Franck-Condon-Prinzip, dass die elektronische Wellenfunktion und die Wellenfunktion der Molekülschwingungen näherungsweise unabhängig voneinander betrachtet werden können. [35] Auch zwischen der Spin-Wellenfunktion und den beiden anderen Wellenfunktionen besteht in erster Näherung keine Interaktion, sodass sich die gesamte Wellenfunktion  $\Psi_{\text{total}}$  durch die Multiplikation der einzelnen Wellenfunktionen annähern lässt: [34]

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{spin}} \Psi_{\text{vib}} \quad (2.3)$$

Dabei berechnet sich die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}$  durch die Multiplikation der in Gleichung 2.1 eingeführten Zustände der einzelnen Molekülorbitale  $\psi_j$ .

<sup>1</sup>Die Betrachtung des Spins nimmt für leuchtmitterende Bauteile wie organische Leuchtdioden hingegen eine entscheidende Rolle ein. Entsprechend wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen. [34, 35, 38]

Die Schwingungszustände werden anhand von Abbildung 2.2 erklärt. Zur Veranschaulichung wird zunächst ein zweiatomiges Molekül betrachtet. Dadurch gibt es nur einen Freiheitsgrad für die Schwingungszustände, die Translation des Abstands  $R$  zwischen den Atomen (*nuclear coordinates*). Die Atome schwingen um ihre Ruhelage  $R_e$ . Die potentielle Energie über den Abstand zwischen den Atomen entspricht ungefähr dem in der Abbildung dargestellten Morse-Potential. Der Übergang zwischen zwei Zuständen kann durch das elektrische Feld eines Photons ausgelöst werden. Das Franck-Condon-Prinzip besagt, dass die Änderung der Elektronenverteilung durch das deutlich leichtere und damit schnellere Elektron vollständig abläuft (innerhalb weniger Femtosekunden [41]), bevor sich die Positionen der Atomkerne an den veränderten Zustand anpassen können. Die Änderung des Zustands ist deshalb durch einen vertikalen Pfeil dargestellt. Die Anregung erfolgt somit in einen höheren Schwingungszustand als der des Grundzustands. Damit findet also gleichzeitig ein elektronischer Übergang von  $E_0$  zu  $E_1$  und ein Schwingungsübergang von  $v'' = 0$  zu  $v' = 2$  statt, weshalb der gesamte Übergang vibronischer Übergang genannt wird (engl. *vibrational + electronic = vibronic*). Die Schwingungsenergie wird daraufhin schrittweise in Phononen umgewandelt, wodurch innerhalb weniger Pikosekunden wieder der Schwingungs-Grundzustand  $v' = 0$  erreicht wird. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist jedoch um Größenordnungen höher (im Bereich von Nanosekunden [41]). Dadurch erfolgt die Emission immer aus dem relaxierten Schwingungszustand. Bei der Emission lässt sich die Änderung des energetischen Zustands analog zur Absorption durch einen vertikalen Pfeil darstellen. Das Molekül geht wieder in den elektronischen Grundzustand mit einem höheren Schwingungszustand über, der innerhalb weniger Pikosekunden in seinen Grundzustand relaxiert.

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Schwingungszustands in einen anderen hängt von dem Überlapp der zugrundeliegenden Wellenfunktion ab und bestimmt somit die Absorptionsstärke der jeweiligen Übergänge für das Molekül. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.2b dargestellt. Entspricht die Energie der Anregung dem Übergang vom Grundzustand ( $E_0, v'' = 0$ ) in den zweiten Schwingungszustand des angeregten Zustands ( $E_1, v' = 2$ ) (der Übergang ist mit  $2 \leftarrow 0$  beschriftet), ist der Überlapp der Schwingungswellenfunktionen in diesem Beispiel am größten und somit ist auch die Absorption am höchsten. Die Übergänge in einen anderen Schwingungszustand sind hingegen weniger wahrscheinlich. Entsprechend ist auch die Absorption geringer. Da die Emission immer vom relaxierten Molekül ( $E_1, v' = 0$ ) erfolgt und der vibronische Übergang wiederum zu unterschiedlichen Schwingungszuständen erfolgen kann, ist auch hier der vibronische Übergang von  $E_1, v' = 0$  zu  $E_0, v'' = 2$  am wahrscheinlichsten. Das Spektrum der Emission ist entsprechend am 0 - 0 Übergang gespiegelt.

Besteht ein Molekül aus mehr als zwei Atomen, ergeben sich eine ganze Reihe von aneinander gekoppelten Oszillatoren. Daraus ergeben sich auch für das gesamte System definierte Eigen-

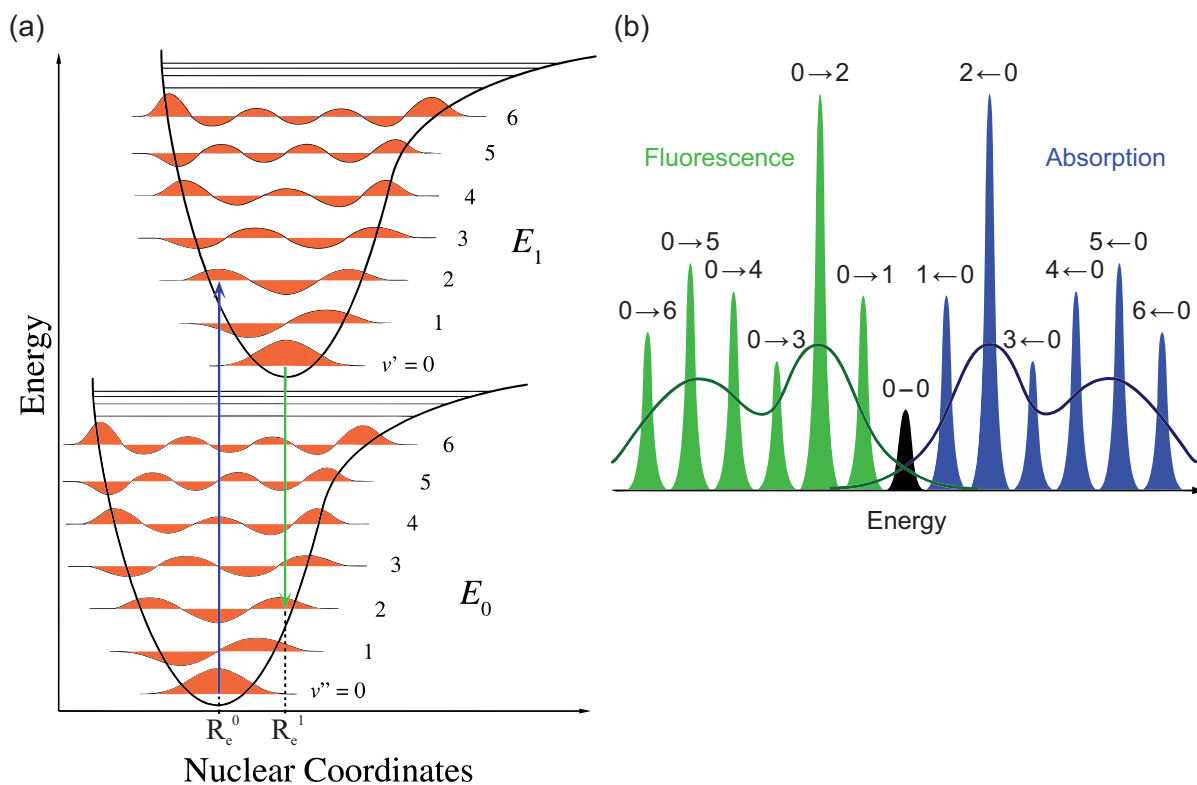


Abbildung 2.2: Graphische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. (a) Die Energie der Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands  $E_0$  und des ersten angeregten Zustands  $E_1$  sind über den interatomaren Abstand  $R$  aufgetragen. Die Energie der Schwingungszustände ist durch die Eigenfrequenz der Schwingung quantisiert, die möglichen Zustände  $\nu$  sind mit 0, 1, 2, ... beschriftet. Ihre Wellenfunktion ist in orange dargestellt. Im angeregten Zustands  $E_1$  befindet sich ein Elektron in einem anti-bindenden Orbital, dadurch erhöht sich der interatomare Abstand  $R_e^1$  im Vergleich zu dem im Grundzustand  $R_e^0$ . [34] (b) Um Licht absorbieren/emittieren zu können, muss die Energie des Photons einem Übergang entsprechen. Bei der Absorption von Licht findet ein vibronischer Übergang vom elektronischen Grundzustand  $E_0$  in den ersten angeregten elektronischen Zustand  $E_1$  statt. Dabei geht der Schwingungszustand in einen anderen über. Die möglichen Übergänge sind durch die Veränderung des Schwingungszustandes beschriftet. Die möglichen Übergänge bei der Fluoreszenz ergeben sich analog aus dem vibronischen Übergang des angeregten elektronischen Zustandes im Schwingungs-Grundzustand in einen höheren Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. Abbildung a von [39], Abbildung b nach [40]. Jeweils veröffentlicht von Wikimedia Commons unter Lizenz CC BY-SA 3.0.



schwingungen. Aus der Überlagerung der Eigenschwingungen ergibt sich ein kontinuierliches Absorptions- und Emissionsspektrum, das beispielhaft in Abbildung 2.2b durch die dunkleren Linien angedeutet ist. In der Regel ist nur ein Teil des Moleküls an einem elektronischen Übergang in dem Molekül beteiligt. Dieser Teil wird auch Chromophor (altgriech. *chróma phorós*, Farbe tragend) genannt. [42] Die bisherigen Betrachtungen der elektronischen Übergänge können näherungsweise auch auf die Chromophore eines organischen Halbleiters angewendet werden. Sowohl in einem molekularen organischen Halbleiter als auch in einem halbleitenden Polymer werden die Chromophore aus zusammenhängenden konjugierten Segmenten gebildet.

### 2.2.1 Elektronische Übergänge im Feststoff

Die elektronischen Eigenschaften eines organischen Halbleiters im Feststoff entstehen aus der Kopplung der Chromophore, also der an den elektronischen Übergängen beteiligten Segmenten. Bei molekularen organischen Halbleitern besteht das Chromophor aus dem Teil des Moleküls, der konjugiert vorliegt. In halbleitenden Polymeren können mehrere Wiederholeinheiten an dem elektronischen Übergang beteiligt sein und bilden so jeweils zusammen einen Chromophor. Zur Beschreibung der Chromophore im Feststoff wird zunächst die Kopplung zweier identischer Chromophore in unmittelbarer Nachbarschaft nach Kasha et al. betrachtet. [43] Dafür wird angenommen, dass die Elektronen-Wellenfunktionen der beiden Chromophore kaum überlappen, sodass eine rein coulombsche Wechselwirkung zwischen den Chromophoren vorliegt. Liegen beide Chromophore mit den Energien  $E_1$  und  $E_2$  im Grundzustand vor, führen die Van-der-Waals- (VdW-) Wechselwirkungen  $D$  zwischen den Chromophoren zur Absenkung der Gesamtenergie  $E_g$ :

$$E_g = E_1 + E_2 + D \quad (2.4)$$

wobei die VdW-Wechselwirkung  $D$  entsprechend negativ ist. Wird ein Chromophor angeregt, führt die veränderte Ladungsverteilung des angeregten Chromophors mit Energie  $E_1^*$  zur Anpassung des Chromophors im Grundzustand Energie  $E_2$  (Polarisation). Diese Energie  $D'$  senkt wiederum die Gesamtenergie ab. Da beide Chromophore identisch sind, macht es keinen Unterschied welches der beiden Chromophore angeregt ist, die Gesamtenergie ist gleich. Deshalb kann sich der angeregte Zustand zwischen den beiden Zuständen bewegen. Man spricht von exzitonischer Kopplung (engl. *excitonic coupling*) der beiden Zustände, womit sich zwei neue Wellenfunktionen für den angeregten Zustand ergeben. Die Energie dieser Zustände entspricht:

$$\begin{aligned} E_{E_+} &= E_1^* + E_2 + D' + \beta \\ E_{E_-} &= E_1^* + E_2 + D' - \beta \end{aligned} \quad (2.5)$$

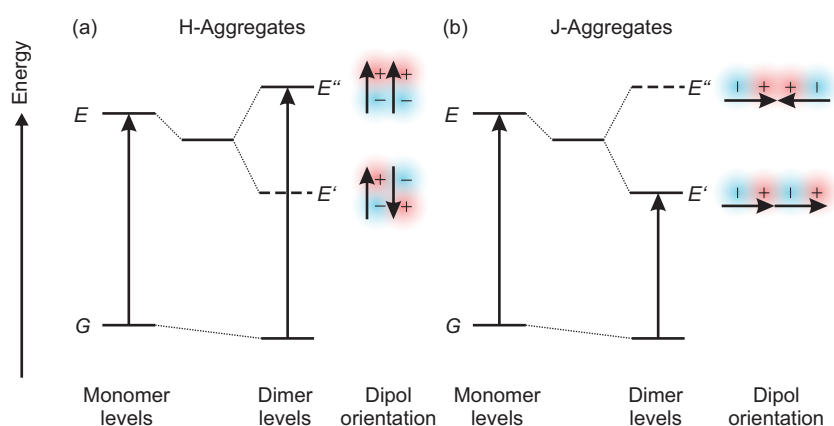


Abbildung 2.3: Aufspaltung der Energiezustände durch die Dimerisierung zweier schwach gekoppelter Chromophore für H- und J-Aggregate. Durch die VdW-Wechselwirkung wird der Grundzustand des Dimers im Vergleich zu den Monomeren um  $D$  abgesenkt. Der angeregte Zustand wird auch durch VdW-Wechselwirkungen abgesenkt, allerdings etwas stärker um  $D'$ . Außerdem wird der angeregte Zustand in zwei Zustände  $E'$  und  $E''$  aufgespalten. Neben dem Energieniveau ist die Übergangsdipol-Ausrichtung der beiden Chromophore relativ zueinander eingezeichnet. (a) Bei H-Aggregaten führt die gegenphasige Ausrichtung zum energetisch günstigeren, die gleichphasige zum ungünstigeren Zustand. (b) Bei J-Aggregaten ist es umgekehrt, hier ist die gleichphasige die günstigere und die gegenphasige die ungünstigere Variante. Bei H-Aggregaten ist der energetisch höhere Zustand der Dipol-erlaubte, bei J-Aggregaten der energetisch tiefere Zustand.

wobei  $\beta$  die exzitonische Aufspaltung angibt, die durch die resonante Interaktion zwischen den Übergangsdipolmomenten der beiden Chromophore entsteht. Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Welle und Übergangsdipolmomenten wird in der Folge kurz zusammengefasst. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die Literatur verwiesen. [34] Jeder optische Übergang eines Chromophors besitzt ein Übergangsdipolmoment, das durch einen komplexen Vektor beschrieben werden kann. Aus dem Betragsquadrat und der Richtung des komplexen Vektors relativ zum elektrischen Feld einer elektromagnetischen Welle lässt sich vorhersagen wie stark die beiden wechselwirken. Besitzt ein optischer Übergang kein Übergangsdipolmoment wird er als Dipol-verboden bezeichnet. Das resultierende Übergangsdipolmoment zweier gekoppelter Chromophore lässt sich durch die vektorielle Addition der einzelnen Übergangsdipolmoment bestimmen.

Liegen die beiden Chromophore in parallelen Ebenen übereinander gestapelt vor, ergibt sich auch ein paralleles Übergangsdipolmoment. Diese Art der Aggregate wird als H-Aggregate bezeichnet. Sind die Chromophore und damit auch die Übergangsdipolmomente antiparallel (engl. *head-to-tail*) nebeneinander angeordnet werden sie als J-Aggregate bezeichnet. [44] Die beiden Möglichkeiten sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

Bei beiden Möglichkeiten können die Übergangsdipolmomente gleichphasig oder gegenphasig zueinander angeordnet sein. Die gleichphasige Anordnung ist jeweils die optisch verstärkte

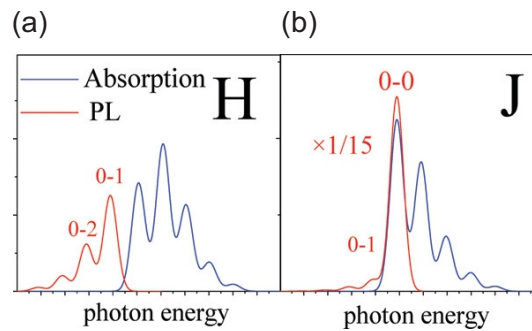


Abbildung 2.4: Optischen Eigenschaften von (a) H- und (b) J-Aggregate. Es sind jeweils die Absorption und die Photolumineszenz (PL) aufgetragen. Abbildungen aus [45]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

Möglichkeit (durchgezogene Linie), die gegenphasige die optisch verbotene (gestrichelte Linie). Unabhängig von der Übergangswahrscheinlichkeit, ergeben sich jedoch unterschiedliche Energien für die gleichphasige bzw. gegenphasige Ausrichtung der Übergangsdipolmomente. Anschaulich lässt sich die coulombsche Wechselwirkung, die zum Absenken bzw. Anheben des gemeinsamen Energiezustandes führt, in Analogie zum klassischen Dipol erklären.<sup>2</sup> Dafür sind zusätzlich zum Dipolmoment zwei gegensätzliche Punktladungen eingezeichnet. Bei den H-Aggregaten kommt es für das gegenphasige Dipolmoment zu einer coulombschen Anziehung, das Energieniveau wird somit um  $\beta$  abgesenkt, bei gleichphasigen Dipolmomenten zu einer Abstoßung, das Energieniveau wird um  $\beta$  angehoben. Bei J-Aggregaten verhält es sich umgekehrt. Hier führt ein gleichphasiges Dipolmoment zu einer Anziehung, das Energieniveau wird abgesenkt, ein gegenphasiges Dipolmoment zu einer Abstoßung, das Energieniveau wird angehoben. Dadurch kommt es bei einem H-Aggregat zu einer Blauverschiebung des optischen Übergangs, bei einem J-Aggregat hingegen zu einer Rotverschiebung.

Spano et al. entwickelten das von Kasha für Dimere erarbeitete Konzept weiter, indem sie es auf größere Aggregate aus mehreren Chromophoren erweiterten. [45] Betrachtet man nun einen Feststoff mit einer Vielzahl von zueinander benachbarter Chromophore, kommt es zu einer weiteren Aufspaltung des angeregten Zustandes, sodass ein „Band“ aus angeregten Zuständen mit einer Breite von  $4\beta$  entsteht. Dieses Band an Zuständen besteht aus sogenannten Frenkel-Exziton-Zuständen. Das Frenkel-Exziton ist ein insgesamt ladungsfreies Quasiteilchen, das sich zwischen den gekoppelten Aggregaten bewegen kann. Wegen der schwachen Kopplung der Aggregate und der starken coulombschen Anziehung ist es allerdings auf wenige Chromophore lokalisiert. Die optischen Eigenschaften, die sich für die H- bzw. J-Aggregate ergeben, lassen sich auch an den möglichen Übergängen in Abbildung 2.3 ableiten. Wird ein Frenkel-Exziton

<sup>2</sup>Das quantenmechanische Dipolmoment ist ein komplexer Vektor, der Dipol ist also dynamisch, sodass diese Analogie nur als reine Veranschaulichung zu sehen ist.

optisch angeregt, relaxiert es anschließend zum Minimum des Bandes. Die Emission kann somit nur vom Bandminimum stattfinden. Bei J-Aggregaten ist dieser Übergang vom Grundzustand in das Bandminimum durch die Addition der Übergangsdipolmomente verstärkt. Das äußert sich vor allem in der Photolumineszenz, dargestellt in Abbildung 2.4b, die für den 0-0-Übergang deutlich verstärkt ist. Bei H-Aggregaten findet die Absorption hingegen vom Grundzustand bevorzugt in ein Bandmaximum statt. Danach relaxiert das Exziton in das Bandminimum. Da hier der Übergang vom Bandminimum Dipol-verboden ist, kann in einem H-Aggregat keine Emission vom angeregten Zustand in den Grundzustand stattfinden, die Photolumineszenz in 2.4a zeigt keine Emission durch den 0-0-Übergang. Darüber hinaus ist die Photolumineszenz von J-Aggregaten deutlich verstärkt, von H-Aggregaten hingegen unterdrückt. Außerdem unterscheiden sich H- und J-Aggregate in der Abhängigkeit ihres Absorptions- und Emissionsverhalten von der Temperatur. [34] Durch diese Eigenschaften lassen sich H- und J-Aggregate messtechnisch voneinander unterscheiden.

### 2.2.2 Absorption am Beispiel von P3HT

Um die  $\pi$ -Elektronensysteme der Wiederholeinheiten eines Polymers wie Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) zu verbinden, müssen diese in einer Ebene liegen. Die Bindung zwischen zwei Thiophenen in P3HT ist jedoch eine Einfachbindung und damit zunächst frei drehbar. Der Energiegewinn durch die Delokalisierung über mehrere Wiederholeinheiten sorgt für die bevorzugte Ausrichtung der Thiophene in einer Ebene. Das sorgt für eine gewisse Steifigkeit der Polymerkette und sie richtet sich, wenn möglich, stabförmig aus. An Stellen, an denen zwei Wiederholeinheiten nicht in einer Ebene liegen, ist die Konjugation unterbrochen. Die Anzahl der konjugierten Einheiten ohne Unterbrechung wird als Konjugationslänge bezeichnet. Ist P3HT in einem guten Lösungsmittel wie Chloroform gelöst, sorgt die Bewegung der P3HT-Kette durch die Interaktion mit dem Lösungsmittel für zahlreiche Unterbrechungen der Konjugation. Deshalb ergeben sich verschiedene effektive Konjugationslängen, die zu einer gaußförmigen Absorption und Emission führen.

Bei ebenen P3HT-Ketten (oder Teilabschnitten) sorgt die Wechselwirkung zwischen zwei parallel ausgerichteten  $\pi$ -Orbitalsystemen ( $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung) für eine bevorzugte Ausrichtung entlang der Ebene des  $\pi$ -Orbitalsystems (engl.  $\pi$ - $\pi$ -stacking). Die Ausrichtung ist in Abbildung 2.5c und 2.5d dargestellt. In einem Feststoff kommt es deshalb zur selbstorganisierten Ausbildung kristallartiger Strukturen aus parallel angeordneten P3HT-Ketten. [47] Durch die zweidimensionale Struktur der Aggregate, kommt es einerseits zur Kopplung entlang der konjugierten P3HT-Kette (engl. *intrachain*), andererseits zur Kopplung zwischen den P3HT-Ketten (engl. *interchain*). Die exzitonische Kopplung ist somit eigentlich zweidimensionaler Natur. Die

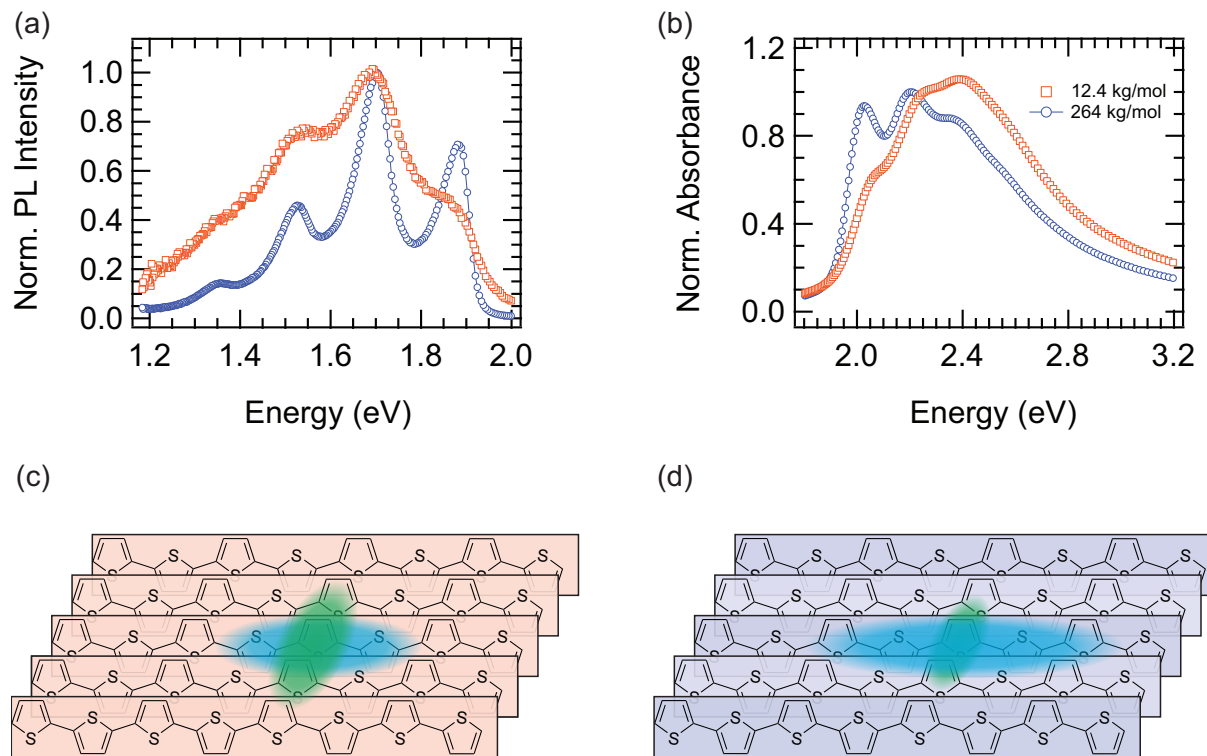


Abbildung 2.5: Kohärenz von Exzitonen in Schichten aus P3HT mit unterschiedlichem Molekulargewicht. (a) Absorptions- und (b) Photoluminezenz-Spektren von Dünnschichten aus P3HT mit niedriger (12,4 kg/mol, bei Raumtemperatur; orangene Symbole) und hoher (264 kg/mol, bei  $T = 10$  K; violette Symbole) Molekülmasse. Dünnschichten mit niedriger Molekülmasse zeigen die Signatur von H-Aggregaten, mit hoher Molekülmasse die Signatur von J-Aggregaten. Paquin berechnet weiterhin die Ausdehnung eines Exzitons (Kohärenz) in Intrachain- und Interchain-Richtung. Diese sind schematisch in (c) und (d) dargestellt. Für eine niedrige Molekülmasse erstreckt sich das Exziton über ungefähr parallele 2,5 Ketten und entlang der Kette über 3 Wiederholeinheiten. Für eine hohe Molekülmasse über 2 parallele Ketten und mehr als 4 Wiederholeinheiten. [46] Abbildung a und b aus [46]. Mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society, Copyright 2013.

Interchain-Aggregate entsprechen dabei einer aufeinander gestapelten Anordnung und damit H-Aggregaten (siehe Abbildung 2.4). Auf den H-Aggregaten sind Exzitonen nur schwach delokalisiert und haben deshalb Frenkel-Charakter. Entlang der Kette sind die Exzitonen jedoch stärker delokalisiert. Die optischen Eigenschaften P3HTs entstehen nun aus einem komplexen Zusammenspiel von Interchain- und Intrachain-Kopplung. [48] Laut Spano lassen sich die Eigenschaften der exzitonischen Kopplung aber als Konkurrenz zwischen Intrachain- und Interchain-Kopplung verstehen. Dafür nutzten sie das in Abschnitt 2.2.1 eigentlich für die Aggregation von Molekülen eingeführte Modell von Kasha zur Beschreibung von H- und J-Aggregaten. [45, 48] Nimmt die Intrachain-Kopplung zu, führt das zum Abnehmen der Interchain-Kopplung. Anhand der Intrachain-Kopplung lässt sich auf die mittlere Konjugationslänge, die entscheidend für den Ladungstransport ist (siehe Abschnitt 2.3), schließen.

Die Art der Aggregation P3HTs lässt sich etwa durch die Molekülmasse von P3HT, sowie der Art des Lösungsmittels oder des Lösungsmittelgemischs beeinflussen. P3HT zeigt im Feststoff, wenn es aus einem organischen Lösungsmittel in einer Dünnschicht abgeschieden wird, im Wesentlichen Verhalten von H-Aggregaten. [44] Die optischen Eigenschaften P3HTs spiegeln dann die in Abbildung 2.4c dargestellten Eigenschaften von H-Aggregaten wider: Der 0-0-Übergang ist im Vergleich zum 0-1-Übergang unterdrückt, insgesamt ist die Photolumineszenz verhältnismäßig schwach. [49–51]

Durch die Prozessparameter bei der Flüssigphasenabscheidung, lässt sich die Aggregation der Dünnschicht beeinflussen. Clark et al. verglichen aus Chloroform und aus Isodurool abgeschiedene P3HT-Dünnschichten. [49] In Chloroform liegt P3HT amorph vor und es sind keine Aggregate vorhanden. Die Absorption ist deshalb gaußförmig, vergleichbar mit der Überlagerung der Absorption unterschiedlich langer Oligomere. Wird aus der Chloroform-Lösung eine Schicht abgeschieden, entsteht eine ungeordnete Anordnung von P3HT-Ketten. Die mittlere Konjugationslänge ist relativ gering, entsprechend dominiert die Interchain-Kopplung über die Intrachain-Kopplung. Isodurool ist hingegen ein schlechteres Lösungsmittel für P3HT, sodass es hier schon in Lösung zur Bildung von Aggregaten kommt. Dadurch können sich die P3HT-Ketten bei der Schichtabscheidung besser ausrichten, es kommt zu einer längeren mittleren Konjugationslänge und somit zu einer verhältnismäßig stärkeren Intrachain-Kopplung. Wegen der größeren Intrachain-Kopplung nimmt wiederum die Interchain-Kopplung ab und somit auch der H-Aggregat-Charakter.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Aggregation stellt die Veränderung der Molekülmasse der P3HT-Ketten dar. Paquin et al. verglichen hierzu die optischen Eigenschaften von Dünnschichten aus P3HT mit einer Molekülmasse von 3-450 kg/mol. [46] Die Absorption ist in Abbildung 2.5a, die Photolumineszenz in Abbildung 2.5b dargestellt. Anhand des Verhältnisses des 0-0-Übergangs zum 0-1-Übergang lässt sich ableiten, dass die Aggregate aus P3HT mit

niedriger Molekülmasse relativ ungeordnet sind und damit kaum Intrachain-Kopplung zulassen. Eine höhere Molekülmasse sorgt für ebenere Aggregate und damit mehr Intrachain-Ordnung. Trotzdem lassen sich beide immer noch als H-Aggregate charakterisieren.

Erst durch spezielle Verfahren lassen sich auch Nanofasern aus P3HT herstellen, die sich dann wie J-Aggregate verhalten. Dazu lösten beispielsweise Niles et al. P3HT in Toluol auf und kühlten die Lösung langsam von 80°C auf Raumtemperatur ab. Dabei bildeten sich J-Aggregate durch die Selbstorganisation P3HTs in Nanofasern. [52] Charakteristisch ist die Verstärkung des 0-0-Übergangs im Vergleich zum 0-1-Übergang und die stärkere Photolumineszenz des 0-0-Übergangs. Die Ausbildung von Nanofasern stellt einen Sonderfall dar, zeigt aber, dass P3HT J-Aggregate ausbilden kann.

## 2.3 Ladungsträgertransport

Die zwei wesentlichen Mechanismen, die zur Bewegung von Ladungsträgern in Halbleitern führen, sind das Driften der Ladungsträger durch ein elektrisches Feld und die Diffusion der Ladungsträger durch einen Konzentrationsgradienten. Im Folgenden wird die makroskopische Bewegung eines Elektrons in nur einer Dimension betrachtet. Durch ein elektrisches Feld nimmt ein Elektron eine Geschwindigkeit  $v$  an, die von seiner Mobilität  $\mu$  und der Stärke des elektrischen Feldes  $E$  abhängt.

$$v = \mu E \quad (2.6)$$

Die makroskopische Stromdichte auf Grund des elektrischen Feldes wird als Driftstromdichte  $j_{\text{Drift}}$  bezeichnet und ergibt sich aus der Geschwindigkeit der Ladungsträger  $v$ , ihrer Ladung  $e$  und der Gesamtzahl sich bewogender Ladungen  $n$ :

$$j_{\text{Drift}} = env = en\mu E \quad (2.7)$$

Die Diffusion der Ladungsträger wird durch einen Konzentrationsgradienten  $\nabla n$  (im eindimensionalen Fall:  $\partial n / \partial x$ ) ausgelöst und hängt vom Diffusionskoeffizienten  $D$  ab. Die Stromdichte auf Grund der Diffusion  $j_{\text{Diffusion}}$  ergibt sich zu:

$$j_{\text{Diffusion}} = -eD \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.8)$$

Der Diffusionskoeffizient ist über die Einstein-Smoluchowski-Beziehung mit der Beweglichkeit verknüpft [41]:

$$D = \mu \frac{k_B T}{e} \quad (2.9)$$

Damit ergibt sich der Diffusionsstrom zu:

$$j_{\text{Diffusion}} = -\mu k_{\text{B}} T \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.10)$$

Damit hängt die Ladungsträgerbeweglichkeit makroskopisch in erster Linie von einem linearen Faktor, der Mobilität  $\mu$ , ab. In einem perfekt geordneten Kristall bei 0 K würde sich ein Ladungsträger innerhalb eines Transport-Bands bewegen. Wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, ist die Kopplung der elektronischen Zustände der Polymere aber nicht sehr einheitlich. Die elektronischen Zustände entlang der P3HT-Kette sind recht stark gekoppelt und damit delokalisiert. Dadurch ist die Mobilität entlang der Kette recht hoch. Zwischen den Ketten liegt aber eine eher schwache Kopplung vor. Durch die dynamische Unordnung, die von der Molekülschwingung hervorgerufen wird, sind die elektronischen Zustände deshalb auf einer bestimmten Kette lokalisiert. In nur teil-kristallinen Polymeren wie P3HT ergibt sich eine zusätzliche statische Unordnung. Zwischen den lokalisierten Stellen muss sich ein Ladungsträger somit über einen sogenannten Hopping-Prozess fortbewegen.

Zur Beschreibung des Ladungstransports wird deshalb zunächst der Zustand eines geladenen organischen Halbleiters im Feststoff betrachtet, bevor im darauffolgenden Abschnitt die Bewegung dieser Ladung innerhalb des organischen Halbleiters durch den Hopping-Prozess beschrieben wird.

### 2.3.1 Ladungen auf Molekülen: Polaronen

Die folgende Beschreibung wird zunächst nur für organische Moleküle entwickelt. Die Beschreibung lässt sich aber auch auf teil-kristalline Polymere wie P3HT erweitern. Die Beschreibung von Polaronen auf organischen Molekülen ähnelt der Beschreibung von Exzitonen in Abschnitt 2.2.1. Es werden wiederum organische Moleküle mit gering überlappender Wellenfunktion angenommen, die Kopplung erfolgt somit durch coulombsche Wechselwirkung. Wird ein Molekül ionisiert, führt die eingebrachte Ladung auf dem Molekül zur Reorganisation des Moleküls und seiner Umgebung. Diese Reorganisation wird Polarisierung genannt. Die Vorgänge sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Zuerst reagiert die Ladungsverteilung der umgebenden Moleküle auf die eingebrachte Ladung. Daraufhin passt sich die Struktur des geladenen Moleküls auf die geänderte Ladungsverteilung an (Relaxation). Als letztes kommt es zur Relaxation des Gitters, also der Umordnung der umgebenden Moleküle. Im Feststoff können sich die Moleküle nur eingeschränkt umordnen. Liegt das organische Molekül gelöst vor, spielt die Umordnung der beweglichen Lösungsmittelmoleküle hingegen eine größere Rolle für die Polarisierung.

Da der Hopping-Prozess deutlich langsamer als die Polarisierung abläuft, relaxieren das Molekül und das Molekülgitter, auf dem sich der Ladungsträger befindet, bevor er sich auf das nächs-



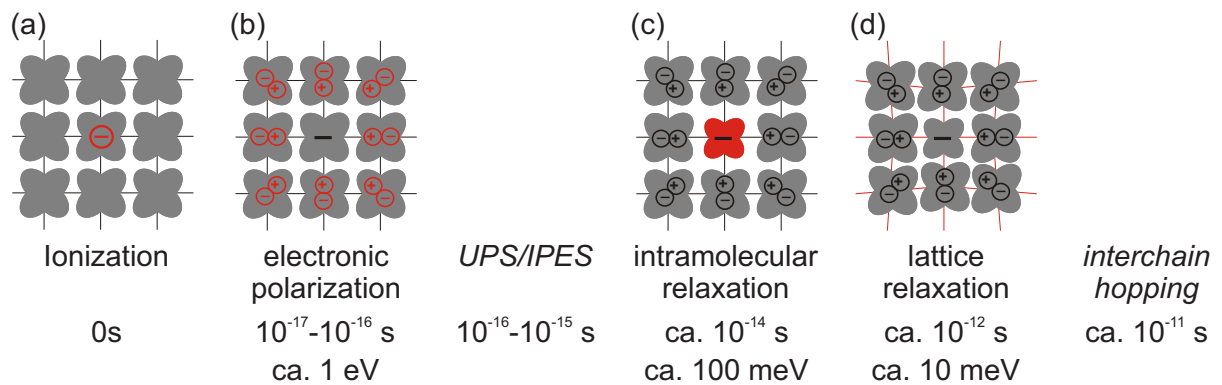


Abbildung 2.6: Effekte, die nach der Ionisation eines organischen Moleküls im Feststoff zur Polarisation führen. Die Moleküle sind als graue Formen dargestellt. Die Veränderung, die im jeweiligen Bild dargestellt ist, ist in Rot gekennzeichnet. (a) Ein Molekül im Feststoff wird negativ ionisiert. Die Ladung wird durch verschiedene Effekte abgeschirmt. (b) Am schnellsten ändert sich die Elektronendichte der umliegenden Moleküle, indem sich die Verteilung der Elektronen verschiebt. (c) Die Struktur des Moleküls passt sich auf die geänderte Ladungsverteilung an. (d) Der Abstand zwischen dem ionisierten Molekül und den benachbarten Molekülen passt sich an oder anders ausgedrückt: das Gitter wird verzerrt. Die Prozesse finden innerhalb verschiedener Zeitskalen statt. Während der Messung mittels UPS/IPES läuft die Ionisierung so schnell ab, dass nur die elektronische Polarisation ablaufen kann. Deshalb werden die durch diese Messmethoden bestimmten Energien um ca. 100 meV über- bzw. unterschätzt. Der Hoppingprozess ist hingegen langsamer als alle genannten Prozesse. Die gezeigten Werte wurden aus [53] übernommen, die Abbildungen aus [54]. Mit freundlicher Genehmigung von Selina Olthof, Copyright 2010.

te Molekül bewegt. Der Ladungsträger ist somit an die Relaxation gekoppelt. Bei kristallinen Halbleitern fasst man einen Ladungsträger und die an ihn gebundene Gitterverzerrung (Phonon) als ein Quasiteilchen, das Polaron, zusammen. Obwohl die intermolekulare Gitterverzerrung im Vergleich zur intramolekularen Relaxation eine untergeordnete Rolle spielt, wird die Kombination aus Ladungsträger und Polarisation auch im organischen Halbleiter als Polaron bezeichnet. [34]

Wegen der inter- und intramolekularen Relaxation verschiebt sich die Energie der Transportniveaus für Elektronen und Löcher, um die Summe der Energien der genannten Relaxationsprozesse, d.h. um die Reorganisationsenergie  $\lambda$  in die Bandlücke hinein. Für den Fall eines positiven Polarons ergibt sich das in Abbildung 2.7a dargestellte Bild. Das Elektron, das aus dem HOMO entfernt wurde, hinterlässt ein halb gefülltes Molekülorbital (engl. *singly occupied molecular orbital*, SOMO). Dieses Bild hatte sich über eine lange Zeit in der Literatur etabliert. [56–59] Verschiedene Beobachtungen lassen sich mit diesem einfachen Bild jedoch nicht erklären. [55] Beispielsweise wäre das Elektron im SOMO energetisch näher an der Vakuumenergie und damit auch leichter zu entnehmen. Dadurch müsste die Ionisation eines geladenen Moleküls leichter sein als die eines ungeladenen. Diese Widersprüche haben ihren Ursprung in der Vernachlässigung der coulombschen Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines

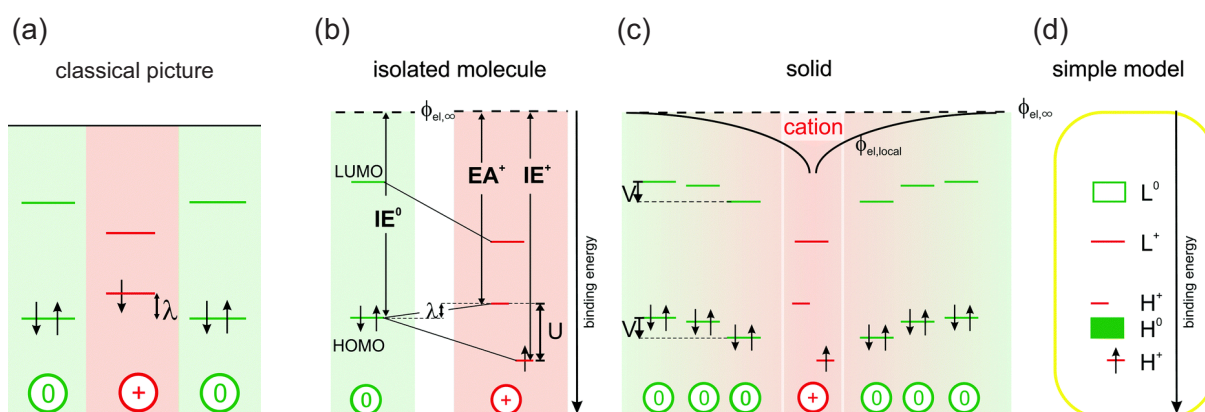


Abbildung 2.7: Besetzung und Energieniveaus der Orbitale eines ionisierten organischen Halbleiters. Das positiv geladene Molekül ist mit einem „+“ gekennzeichnet, die neutralen benachbarten Moleküle mit einer „0“. (a) Klassisches Bild der Orbitale bei der Ionisierung eines Moleküls. (b) Wird ein Elektron aus dem HOMO entfernt, spalten sich die Energieniveaus des dann halb gefüllten Molekülorbitals (SOMO) um  $U$  auf. Das besetzte Niveau liegt unter dem Niveau des HOMOs, das unbesetzte darüber. (c) Durch die Anziehung der negativen Ladung, sinken auch HOMO und LUMO der umgebenen Moleküle um bis zu  $V$  ab. (d) Dieses Bild lässt sich in einem einfachen Modell zusammenfassen.  $H^0$  bzw.  $L^0$  sind die Niveaus der HOMOs bzw. LUMOs der umgebenen Moleküle,  $H^+$  die des HOMOs (eigentlich SOMO) und  $L^+$  die des LUMOs des positiv ionisierten Moleküls. Abbildung aus [55]. Veröffentlicht von The Royal Society of Chemistry unter Lizenz CC BY 3.0.

Moleküls. [34, 55] Mittels des Hubbard-Modells lässt sich die coulombsche Wechselwirkung der Elektronen explizit betrachten. Daraus ergibt sich die energetische Aufspaltung des SOMOs um das sogenannte Hubbard  $U$ , wie in 2.7b dargestellt. Auch hier ist das SOMO um  $\lambda$  in die Bandlücke verschoben. Wegen der coulombschen Wechselwirkung liegt der besetzte Zustand im SOMO allerdings um  $U - \lambda$  tiefer als das HOMO im neutralen Zustand. Anschaulich betrachtet wird das negativ geladene Elektron in einem positiven geladenen Molekül stärker angezogen. Entsprechend wird auch für die erneute Ionisierung des geladenen Moleküls  $IP^+$  (als  $IE^+$  in der Abbildung bezeichnet) mehr Energie benötigt wie für die erste. Durch die coulombsche Anziehung der positiven Ladung werden auch die Energieniveaus der umgebenden neutralen Moleküle nach unten verschoben. Obwohl schon bekannt war, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei der Ionisation organischer Moleküle eine Rolle spielt, [34] wurde das genannte Bild erst in den letzten Jahren von der Gruppe von Koch entwickelt. [55, 60, 61] Dieses neue Bild der energetischen Landschaft eines Polarons ist nicht vollkommen anerkannt, sondern noch Teil des wissenschaftlichen Diskurses. [62–64] In dieser Arbeit wird dennoch von diesem Bild ausgegangen.

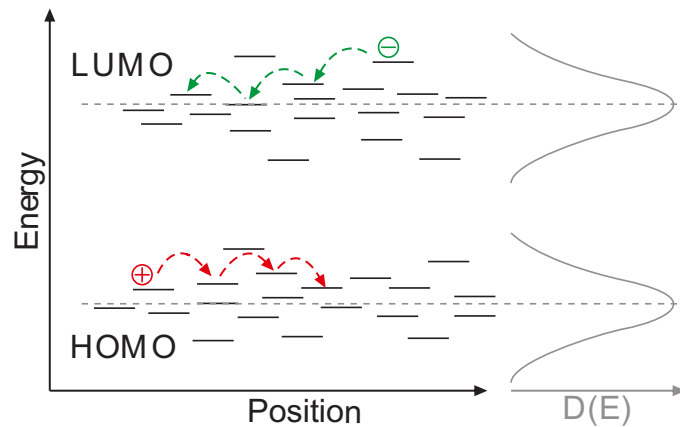


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Hoppingtransports in einem organischen Halbleiter. Damit sich ein Elektron (Loch) durch den organischen Halbleiter bewegen kann muss er von einem lokalisierten LUMO (HOMO) zum Nächsten springen (Hopping). Die Energiezustände sind gaußverteilt, deswegen benötigt das Elektron (Loch) zum Teil Aktivierungsenergie für einen Sprung. Abbildung aus [65]. Veröffentlicht von Stefan Höfle unter Lizenz CC BY-SA 3.0 DE.

### 2.3.2 Hopping-Transport

Betrachtet wird der Ladungstransport in einem organischen Halbleiter mit einer schwachen elektronischen Kopplung. Durch die von den Molekülschwingungen induzierte dynamische Unordnung, befindet sich ein Ladungsträger lokalisiert auf einem Molekül. Verknüpft mit dem Ladungsträger ist die Polarisierung seiner Umgebung. Um von einem Molekül  $A$  auf das Molekül  $B$  zu gelangen, muss die Reorganisationsenergie  $\lambda_A$  aufgebracht werden, um die intramolekulare und die Gitter-Relaxation von Molekül  $A$  rückgängig zu machen. Im selben Maße wird die Reorganisationsenergie  $\lambda_B$  von Molekül  $B$  frei. Nach der Marcus-Theorie ergibt sich die dafür benötigte Energie mit  $\lambda_A = \lambda_B = \lambda$  zu  $\lambda/4$ . [34] Die Energie muss thermisch aufgewendet werden. Deshalb handelt es sich um einen statistischen Prozess, der verhältnismäßig langsam stattfindet. Man bezeichnet diese Art des Transports auch als polaronischen Transport. [34]

Bisher wurde angenommen, dass die beiden Moleküle  $A$  und  $B$  das gleiche Transport-Niveau aufweisen. Wegen der Unordnung, die in einem organischen Halbleiter herrscht, einerseits wegen der örtlichen Unordnung durch verschiedene Abstände zwischen den Molekülen und andererseits wegen der energetischen Unordnung, da der energetische Zustand eines Moleküls im hohen Maße von seiner Umgebung abhängig ist (siehe Abschnitt 2.2.1), variiert die VdW-Kopplung zwischen zwei Molekülen drastisch. Nach dem Bässler-Modell oder Modell gaußscher Unordnung (engl. *Gaussian disorder model*, GDM) lassen sich die Zustände eines solchen organischen Halbleiters als normalverteilt annehmen. Anschaulich lassen sich die Transportniveaus HOMO und LUMO als eine Abfolge von Zuständen mit normalverteilten Energien, wie sie in Abbildung 2.8 dargestellt sind, verstehen. Damit ein Ladungsträger durch den organi-

schen Halbleiter transportiert werden kann, muss er von einem Zustand zum anderen springen. Liegt er energetisch tiefer, wird die Energie thermisch abgegeben. Liegt der folgende Zustand energetisch höher, muss zusätzliche thermische Energie aufgebracht werden. Dadurch verlangsamt sich der Übergang. Fällt der Ladungsträger in einen Zustand, der sich tief in der Bandlücke befindet, kann er in diesem Fallenzustand (engl. *trap state*) gefangen werden. Fallenzustände, die beispielsweise durch Verunreinigungen aber auch durch Dotierung eingebracht werden, verlangsamen somit den Ladungstransport und damit die Ladungsträgermobilität.

In einem Polymer wie P3HT werden nun verschiedene Mechanismen beobachtet, die zum Ladungstransport beitragen. Einerseits findet, um von einer Polymerkette zur nächsten zu gelangen, ein Hopping-Prozess mit einer Energiebarriere von etwa 90 meV<sup>3</sup> statt. Andererseits sind die Ladungsträger entlang einer konjugierten Kette sehr beweglich, hier kann von einem beinahe barrierefreien ( $10^{-5}$  eV) Ladungstransport ausgegangen werden. [66] Da die P3HT-Ketten nicht durchgängig planar vorliegen und damit die Konjugation unterbrochen wird, muss zwischen den einzelnen konjugierten Segmenten einer P3HT-Kette auch ein Hopping-Prozess stattfinden. Die makroskopische Mobilität P3HTs wird somit vom Hopping zwischen den konjugierten Bereichen bestimmt. [34] Damit ist auch die Mikrostruktur des Polymers entscheidend für die Ladungsträgermobilität. Man unterscheidet zwischen kristallinen und amorphen Bereichen. In den kristallinen Bereichen liegen die Polymerketten planar vor und können sich deshalb wegen der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung parallel zueinander anordnen. In diesen Bereichen dominiert die Intrachain-Kopplung über die Interchain-Kopplung, womit sie den in Abschnitt 2.2.1 eingeführten J-Aggregaten entsprechen. Liegt P3HT weitgehend amorph vor, sind die konjugierten Bereiche deutlich kürzer. Hier kann sich keine Intrachain-Kopplung ausbilden und die exzitonenische Kopplung kann deshalb nur Interchain erfolgen. Es handelt sich also um H-Aggregate. Wegen der amorphen Struktur ist aber auch die Barriere für das Hopping zwischen den Ketten (200 meV) deutlich größer, unter anderem, weil der mittlere Abstand zwischen den einzelnen Thiophenringen deutlich größer ist. Insgesamt ist somit auch im amorphen P3HT die Mobilität durch das Hopping zwischen den Ketten begrenzt. Die Mobilität ist jedoch insgesamt um mehrere Größenordnungen geringer als in kristallinen Bereichen.

Je nach Prozessierung, Molekülmasse und Regioregularität von P3HT entsteht immer eine Mischung aus kristallinen Bereichen und amorphen Bereichen, die ihrerseits wiederum unterschiedlich stark kristallin oder amorph sind. Muss sich ein Ladungsträger bei der Bewegung durch den Halbleiter durch einen amorphen Bereich mit einer um mehrere Größenordnungen kleineren Mobilität bewegen, sollte die makroskopische Mobilität von der geringen Mobilität des amorphen Bereichs dominiert sein. Dass dennoch makroskopische Mobilitäten erreicht

---

<sup>3</sup>Die in der Folge genannten Werte für die Energiebarriere der einzelnen Transportmechanismen stammen aus einer Simulation von Bombile et al. [66]

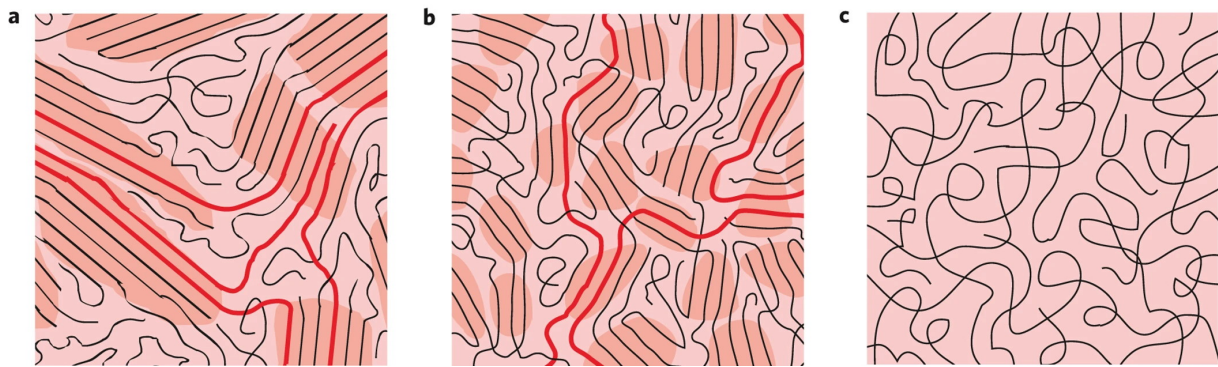


Abbildung 2.9: Ladungstransport durch kristalline Bereiche innerhalb eines polymerischen Halbleiters. (a) Große kristalline Bereiche ermöglichen den Ladungstransport entlang einer Polymerkette. Die einzelnen kristallinen Bereiche sind durch einzelne Ketten miteinander verbunden. (b) Mikrostruktur mit kleineren kristallinen Bereichen, die dennoch durch Polymerketten miteinander verbunden sind. (c) Völlig amorphes Polymer. Abbildung aus [67]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2013.

werden, die der Mobilität kristalliner Bereiche entsprechen, könnte laut Köhler und Bässler verschiedene Ursachen haben. So könnten einzelne konjugierte Polymerketten kristalline Bereiche miteinander verbinden. [34] Dieses Modell ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Noriega et al. unterschieden zwischen drei verschiedenen Klassen von Ordnungen in einem organischen Halbleiter. [67] In einem völlig amorphem Halbleiter 2.9c kann der Ladungstransport nur durch Hopping stattfinden, die Mobilität ist sehr gering. In teil-kristallinen Halbleitern 2.9a können Ladungsträger sich innerhalb kristalliner Bereiche bewegen, die untereinander verbunden sind. Selbst in sehr ungeordneten organischen Halbleitern, die nur sehr lokal Aggregate bilden, 2.9b können relativ effiziente Pfade für den Ladungsträgertransport gebildet werden.

Für den makroskopischen Ladungstransport ist deshalb nicht nur der Anteil der kristallinen Bereiche von P3HT entscheidend, sondern vor allem auch die Verbindung der kristallinen Bereiche. [34, 66–68]

## 2.4 Elektrische Dotierung

In Analogie zur elektrischen Dotierung anorganische Halbleiter wird auch bei organischen Halbleitern die Erzeugung von Elektronen bzw. Löchern auf dem organischen Halbleitern Dotierung genannt, obwohl der dahinterstehende Mechanismus grundlegend abweicht. Durch die Dotierung wird, wie im anorganischen Pendant, die freie Ladungsträgerdichte erhöht. Dadurch lässt sich die Leitfähigkeit des organischen Halbleiters steigern. Der erste Nachweis eines leitfähigen Polymers gelangt beispielsweise durch die Dotierung von Polyacetylen mit Iod. [33] Durch die Dotierung wird nur die Anzahl einer der Ladungsträgerarten erhöht, bei p-Dotierung die Anzahl der Löcher, bei n-Dotierung die Anzahl der Elektronen. Im p-dotierten Halbleiter

nennt man die Löcher deshalb Majoritätsladungsträger und die Elektronen die Minoritätsladungsträger, im n-dotierten Halbleiter entsprechend umgekehrt.

Eine ausführliche Darstellung der Dotierung organischer Halbleiter findet sich in den Review-Artikeln von Jacobs aus der Gruppe von Moulé [69] und von Scaccabarozzi aus einer Kooperation verschiedener Gruppen, unter anderem der Gruppe von Koch und der Gruppe von Müller. [70]

### 2.4.1 Dotiermechanismus

Die nachfolgenden Ausführungen orientieren sich an dem von Salzman et al. vorgeschlagenen vereinheitlichten Mechanismus der Dotierung organischer Halbleiter. [71] Die Dotierung organischer Halbleiter ist eine Redoxreaktion. Für eine p-Dotierung können Oxidationsmittel, für eine n-Dotierung Reduktionsmittel verwendet werden. Weil sich diese Arbeit auf die p-Dotierung konzentriert, wird in der Folge hauptsächlich die p-Dotierung diskutiert. Die meisten Prozesse lassen sich jedoch völlig analog auch für n-Dotierung beschreiben. Um eine p-Dotierung eines organischen Halbleiters zu erwirken, muss ein Elektron vom organischen Halbleiter auf den Dotanden übergehen. Der dafür eingesetzte Mechanismus kann von „komplexer“ Natur sein, [72] im einfachsten Fall kann dieser Übergang jedoch direkt erfolgen. In erster Näherung muss dafür das LUMO des neutralen Dotanden tiefer liegen als das HOMO des neutralen organischen Halbleiters. Durch den Ladungstransfer entsteht eine positive Ladung auf dem organischen Halbleiter, es bildet sich also ein Kation, und eine negative Ladung auf dem Dotanden, der dadurch zum Anion wird. Der Vorgang ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die positive Ladung auf dem organischen Halbleiter ist wie in Abschnitt 2.3.1 diskutiert an die Polarisierung seiner Umgebung gekoppelt, lässt sich also als Polaron betrachten. Wegen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ergibt sich eine energetische Aufspaltung der beiden Zustände des nun halb-besetzten SOMOs: Der besetzte Zustand liegt um  $U - \lambda$  tiefer als das HOMO, der unbesetzte Zustand um  $\lambda$  höher. Auch die Zustände des Dotanden spalten sich auf, wie in der Abbildung dargestellt. Während die negative Ladung fest auf dem Dotanden lokalisiert ist, kann sich das positive Polaron in der Halbleiter-Matrix bewegen. Insgesamt entstehen durch die Dotierung ein freies Loch<sup>4</sup> und eine ortsgebundene negative Ladung, analog zur Dotierung anorganischer Halbleiter. In diesem Fall wird eine ganze Ladung zwischen organischem Halbleiter und dem Dotanden transferiert (engl. *integer charge transfer*, ICT), es entsteht ein Ionenpaar (engl. *ion-pair formation*, IPA).

Es gibt jedoch auch Fälle, bei denen keine ganze Ladung übertragen wird. Können die Molekülorbitale des Grundzustands des Dotands und des organischen Halbleiters hybridisieren, bildet sich ein Ladungstransferkomplex (engl. *charge transfer complex*, CTC bzw. CPX). Es

---

<sup>4</sup>Wie frei oder gebunden durch Dotierung erzeugte Ladungsträger sind, wird in Abschnitt 2.4.2 diskutiert.

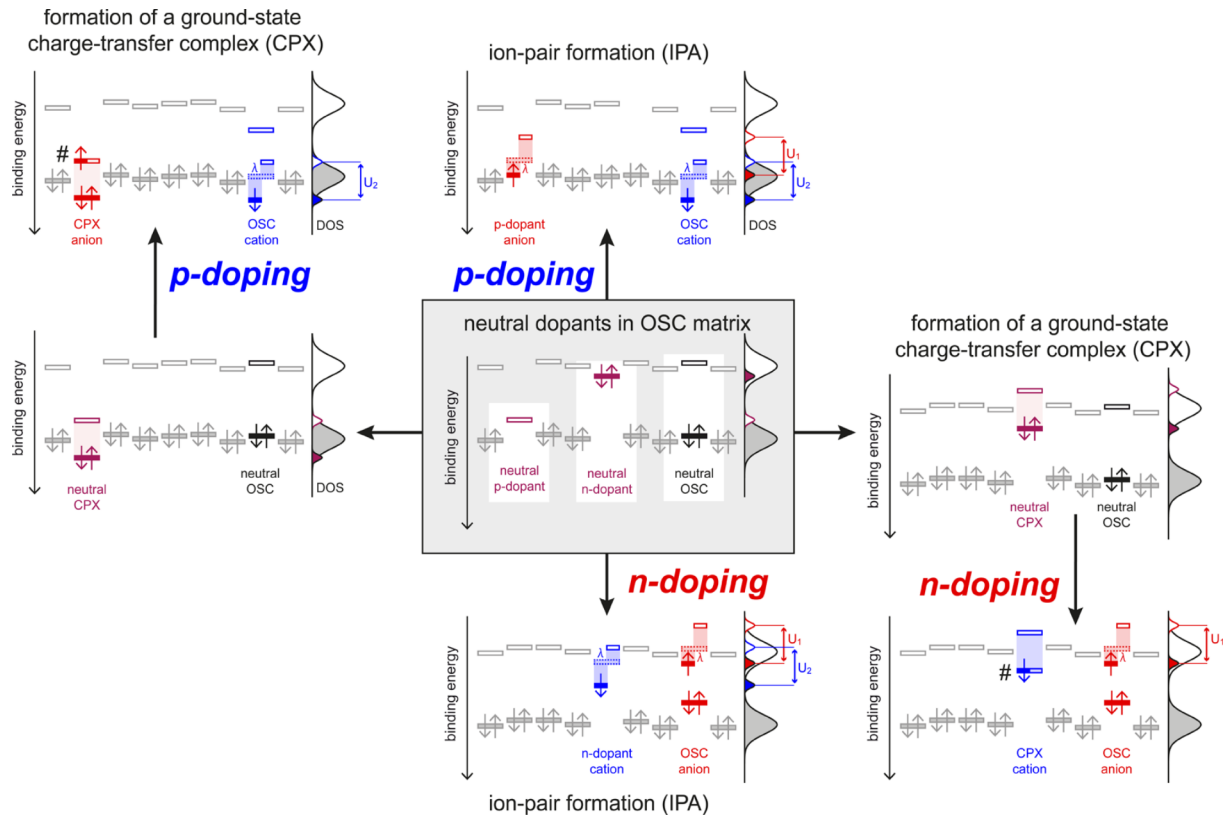


Abbildung 2.10: Vereinheitlichtes Bild der Dotierung organischer Halbleiter von Salzmann et al. [71] In der Mitte ist der neutrale Zustand dargestellt. Über die Bildung eines Ionenpaars (ICT bzw. IPA) wird der Halbleiter direkt dotiert. Bildet sich ein Ladungstransferkomplex (CTC bzw. CPX) aus, kann erst im nächsten Schritt eine Dotierung stattfinden. Die energetische Aufspaltung der Zustände des halb besetzten Molekülorbitals eines Anions ist mit  $U_1$ , die eines Kations mit  $U_2$  beschriftet. Abbildung aus [71]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2016.

ergeben sich neue Grenzorbitale für den CTC-Zustand, einerseits ein bindendes HOMO und andererseits ein anti-bindendes LUMO. Wie in Abbildung 2.10 links dargestellt, liegt das HOMO des CTC tiefer als das HOMO des neutralen organischen Halbleiters. Beide Elektronen befinden sich somit auf dem HOMO des CTCs. Dadurch sind aber noch keine freien Ladungsträger entstanden. Ein Ladungstransfer findet erst statt, wenn sich ein Elektron auf das LUMO des CTC überträgt. Da dieses LUMO über dem HOMO des neutralen organischen Halbleiters befindet, ist die Wahrscheinlichkeit hierfür eher gering. Deshalb ist auch die Dotiereffizienz bei einer Ausbildung eines CTCs gering. [58, 71, 73] Wie sich ICT und CTC unterscheiden lassen, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

### 2.4.2 Nachweis von Dotierungen

Zum Nachweis einer Dotierung bieten sich grundsätzlich mehrere Methoden an. Der direkteste Nachweis einer Dotierung erfolgt durch Elektronenspinresonanz (ESR; oder engl. *electron paramagnetic resonance*, EPR). Bei der Dotierung entsteht ein halb besetztes Orbital mit einem einzelnen Elektron. Dieses ungepaarte Elektron besitzt auf Grund des ungepaarten Spins ein magnetisches Moment, das sich mittels ESR messen lässt. Dadurch lässt sich die Anzahl an ungepaarten Spins bestimmen und damit die Anzahl erzeugter Ladungen auf dem organischen Halbleiter. [74–77] Andere geladene Spezies wie Bipolaronen oder durch Protonierung erzeugte Ladungen weisen keinen ungepaarten Spin auf und tauchen deshalb nicht im ESR-Signal auf. Darüber hinaus lassen sich mittels ESR und der Erweiterung ENDOR (engl. *electron nuclear double-resonance*) Informationen über die Delokalisierung der Polaronen sowie die Wechselwirkung zwischen geladenem Halbleiter und Dotanden gewinnen. [78]

Die Dotierung kann auch über die Bestimmung der Energieniveaus der organischen Halbleiter sowie der Dotanden mittels verschiedener Methoden analysiert werden. Die Energieniveaus können direkt mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES) bestimmt werden. Insbesondere die Arbeit von Winkler et al., in der die elektronische Struktur von geladenem C<sub>60</sub> mittels UPS und IPES untersucht wurde, trug zu dem in Abbildung 2.7 dargestellten neuen Bild der elektronischen Struktur dotierter organischer Halbleiter bei.

Der einfachste Nachweis einer Dotierung erfolgt über UV/Vis/NIR bzw. FTIR-Spektrometrie. Durch die Veränderung der elektronischen Zustände des geladenen Halbleiters, ergeben sich auch neue optische Übergänge, die durch spektroskopische Methoden gemessen werden können. Ausgehend vom HOMO eines benachbarten neutralen Halbleiters  $H^0$  kann ein Übergang einerseits auf das SOMO  $H^+$  des geladenen Halbleiters, andererseits auf das LUMO  $L^+$  des geladenen Halbleiters erfolgen. Der Übergang  $H^0 \rightarrow L^+$  wird als  $P_2$  bezeichnet, liegt leicht unterhalb der Bandlücke des neutralen Halbleiters und kann damit meist mittels UV/Vis/NIR-Spektrometrie gemessen werden. Der Übergang  $H^0 \rightarrow H^+$  wird als  $P_1$  bezeichnet hat, liegt energetisch unterhalb von  $P_2$  und kann deshalb meist nur mittels NIR-Spektrometrie, gegebenenfalls auch nur in Kombination mit FTIR-Spektrometrie gemessen werden.

Die optische Signatur von Polaronen ist vor allem für P3HT sehr gut erforscht. [57–59, 74, 78, 79] In Abbildung 2.11a ist die Absorption von gelöstem P3HT unter Zugabe der gleichen Menge (1:100) dreier verschiedener Dotanden, 7,7,8,8-Tetracyan-2,3,5,6-tetrafluor-chinodimethan (F<sub>4</sub>TCNQ), Tris(pentafluorophenyl)borane (BCF) und ein Komplex aus Molybdän und tris[1-(methoxycarbonyl)-2-(trifluoromethyl)ethan-1,2-dithiolen] (Mo(tfs-CO<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>) dargestellt. Die



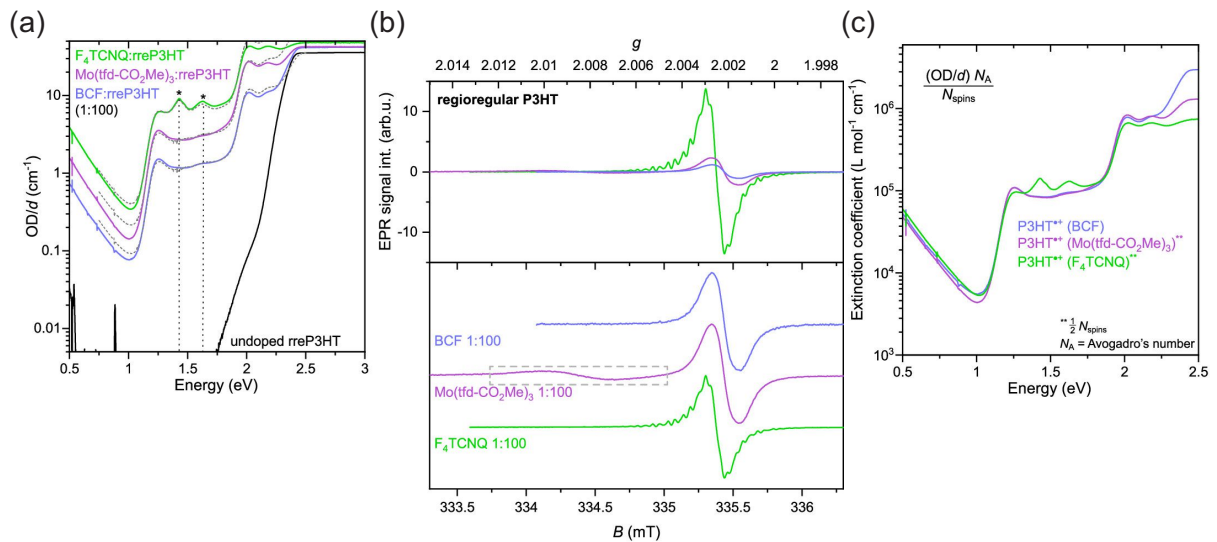


Abbildung 2.11: Vergleich der optischen Signatur von Polaronen auf P3HT, die durch verschiedene Dotanden erzeugt wurden. Zu einer P3HT/Chloroform-Lösung wurde ein Stoffmengenanteil von 1% von  $F_4\text{TCNQ}$ ,  $\text{Mo}(\text{tfs}-\text{CO}_2\text{Me})_3$  oder BCF hinzugegeben. (a) Absorption der dotierten Lösungen (undotiertes P3HT als Referenz). Durch die Dotierung entsteht eine Schulter bei 2,1 und 2,3 eV, die der Aggregation P3HTs zuzuordnen ist. Die breitbandigen Absorptionspeaks der Polaronenabsorption liegen bei 1,6 eV und 0,5 eV. Die Signatur des  $F_4\text{TCNQ}$ -Anions wurde mit gestrichelten Linien und Sternen markiert. (b) X-Band Raumtemperatur cw-ESR Spektren der dotierten Lösungen. Anhand der Amplitude im oberen Graphen lassen sich die unterschiedlichen Dotiereffizienzen erkennen. Im unteren Graphen sind die Kurven normiert. BCF liegt nach der Dotierung nicht als Radikal vor und ist damit nicht messbar. Die Kurve entspricht deshalb dem Signal des reinen P3HT-Radikals. Das Signal des  $\text{Mo}(\text{tfs}-\text{CO}_2\text{Me})_3$ -Radikals ist durch einen grauen Kasten markiert. Das  $F_4\text{TCNQ}$ -Anion lässt sich durch seine Hyperfeinstruktur identifizieren. (c) Absorption der dotierten Lösungen normiert auf die mit ESR gemessene Spin-Dichte. Abbildungen aus [78]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2020.

Bandlücke gelösten P3HTs liegt bei ungefähr 2,8 eV und ist in der Abbildung wegen der hohen optischen Dichte abgeschnitten. Unterhalb der Hauptabsorption ergibt sich eine Schulter bei 2,1 und 2,3 eV, die auf durch Dotierung induzierte Aggregation zurückzuführen ist (vergleiche Abschnitt 2.4.2). Die Absorption von  $P_2$  entspricht der breiten Schulter zwischen 1,2 eV und 1,8 eV. Auf die Absorption von  $P_1$  kann in diesem Fall nur durch die zunehmende Absorption unterhalb von 1 eV geschlossen werden. Durch FTIR-Messungen lässt sich auch  $P_1$  vollständig nachweisen. [63, 64, 80] Die durch Dotierung veränderte Absorption ist weitgehend unabhängig vom verwendeten Dotanden und stimmt auch mit der Absorption von geladenem P3HT überein, wenn es durch eine Spannung in einer elektrochemischen Zelle aufgeladen wurde. [81] Über die in 2.11b dargestellte ESR-Messung kann durch die Integration die Spin-Dichte der dotierten Lösungen bestimmt werden. Die Messung der ungepaarten Spins ist der direkte Nachweis, dass hier ein Ladungsübertrag stattfindet und kein CTC gebildet wurde. [78] Normiert man die Absorptionskurven in 2.11a auf die jeweils gemessene Spin-Dichte, so liegen alle drei Kurven in 2.11c genau übereinander. Es zeigt sich also insgesamt, dass sich die Dotierung mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie sowohl qualitativ als auch quantitativ zuverlässig nachweisen lässt.

Die optischen Übergänge  $F_4TCNQ$ s verändert sich je nach Ionenladung, also ob es neutral, einfach geladen oder doppelt geladen vorliegt.<sup>5</sup> Dadurch lässt sich mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie auch quantitativ auf das Verhältnis der verschiedenen Spezies schließen. Wird  $F_4TCNQ$  in eine Lösung aus neutralem P3HT gegeben, nimmt jedes  $F_4TCNQ$ , das zum Anion wird, ein Elektron von P3HT auf. Deshalb konnten Pingel et al. von dem Verhältnis des neutralen zum einfach geladenen  $F_4TCNQ$  auf die Dotiereffizienz schließen. [57] Dafür passten sie die Absorption des  $F_4TCNQ$ -Anions und des P3HT-Polarons an die Absorption der dotierten Lösung an. Da die Absorptionspeaks  $F_4TCNQ$ s oberhalb von 2,5 eV von der Absorption P3HTs überdeckt werden, bieten sich hierfür besonders die in Abbildung 2.11a mit gestrichelten Linien und Sternen gekennzeichneten Peaks bei 1,4 eV und 1,6 eV an. Diese sind charakteristisch für das  $F_4TCNQ$ -Anion. Dadurch konnte Pingel et al. eine Dotiereffizienz in Abhängigkeit zum molaren Verhältnis von  $F_4TCNQ$  zu P3HT von 60-70% bestimmen. [57] Die Analyse der Absorption dient auch in dieser Arbeit als Nachweis der Dotierung.

### **Unterscheidung zwischen vollständigem und teilweisem Ladungstransfer**

Zwischen vollständigem (ICT) und teilweisem (CTC) Ladungstransfer lässt sich mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie unterscheiden. Méndez et al. verglichen die optischen Eigenschaften von mit  $F_4TCNQ$  dotierten Dünnschichten aus P3HT mit Dünnschichten aus einem Oligomer, das nur aus vier Thiophen-Einheiten besteht (4T). Sie stellen fest, dass zwischen 4T

<sup>5</sup>Alternativ kann die Ionenladung  $F_4TCNQ$ s auch durch die charakteristische Veränderung der  $C\equiv N$ -Schwingungsmode bestimmt werden.

und F<sub>4</sub>TCNQ ein CTC gebildet wird. Durch die ausgeprägte  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung von 4T und F<sub>4</sub>TCNQ überlappen die elektronischen Wellenfunktionen und es kommt zur Ausbildung neuer Energieniveaus gemäß Abbildung 2.10 links. Da F<sub>4</sub>TCNQ hier nicht als Anion vorliegt, ist auch der charakteristische Doppelpeak des F<sub>4</sub>TCNQ-Anions bei 1,4 eV und 1,6 eV nicht messbar. Damit ergibt sich ein einfacher Nachweis für die Unterscheidung von ICT und CTC.

Auch zwischen P3HT und F<sub>4</sub>TCNQ ist unter speziellen Bedingungen die Ausbildung eines CTCs möglich. [82, 83] Jedoch folgerten Jacobs et al. aus ihren Versuchen, dass die Ausbildung eines CTCs ein kinetisch instabiler Zustand ist. [82] Wird eine Dünnschicht so hergestellt, dass hauptsächlich CTCs gebildet werden, kann durch eine nachträgliche Behandlung mit einem Lösungsmittel wieder hauptsächlich ICT gebildet werden. Laut Stanfield et al. liegt das daran, dass ein CTC nur in amorphen Phasen entstehen kann. Sobald sich die P3HT-Ketten als  $\pi$ - $\pi$ -Stapel anordnen, ist es energetisch ungünstig, ein F<sub>4</sub>TCNQ-Molekül zwischen zwei gestapelten P3HT-Ketten einzubauen. Deshalb wird P3HT in geordneten Phasen in den Bereich der laminar angeordneten Seitenketten verdrängt, sodass kein CTC entstehen kann. [83] Der CTC könnte jedoch dennoch eine Rolle bei der Dotierung von P3HT mit F<sub>4</sub>TCNQ spielen. Die Ergebnisse von Arvind deuten darauf hin, dass die Bildung eines CTCs ein Zwischenzustand für die Bildung eines ICTs darstellt (siehe die Diskussion in Abschnitt 7.4 der SIs von [78]).

Die Ausbildung eines CTCs lässt sich bei Dotanden wie BCF, die eine chemische Reaktion als Ursache für die Dotierung haben, weitgehend ausschließen. Auch große sperrige Dotanden wie Mo(tfs-CO<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub> oder die Dodecaborate-basierten Dotanden, die von Aubry eingesetzt wurden, können wegen fehlender Überlagerung der elektronischen Wellenfunktion keinen CTC eingehen. [63, 64, 78]

### Aggregation durch Dotierung

Mehrere Untersuchungen zeigen, dass P3HT sowohl in Lösung als auch in Schicht durch Dotierung vermehrt J-Aggregat-Charakter annimmt. [84–88] Vermutlich liegt das daran, dass die Delokalisierung des Polarons hauptsächlich entlang der Kette (Intrachain) stattfindet und damit die planare Ausrichtung der P3HT-Ketten begünstigt wird. Durch die planare Ausrichtung kommt es auch vermehrt zu  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung und damit zur Bildung von Kristalliten. Umgekehrt wird auch die Dotierung von der Aggregation von P3HT begünstigt. [87, 88] Innerhalb einer Schicht besetzt F<sub>4</sub>TCNQ deshalb bevorzugt die kristallinen Bereiche und danach erst die amorphen Zwischenbereiche. In beiden Bereichen hält sich F<sub>4</sub>TCNQ im Bereich der laminar angeordneten Seitenketten auf und nicht im  $\pi$ - $\pi$ -Stapel. [80, 89, 90] Da die Aggregation bei einer dotierten Lösung stark vom Lösungsmittel bzw. bei einer dotierten Schicht von der Prozessierung abhängig ist (vergleiche 2.2.2), ist es damit auch die Dotierung.

Je nach Prozessierung sorgt die Aggregation von P3HT durch Dotierung für die Gelierung der Lösung oder die Bildung großer Partikel. [91–93] Mansour et al. untersuchten die Bildung von Aggregaten in Lösung bei der Dotierung von P3HT mit BCF. [94] Sie stellten fest, dass mit höherer Dotierkonzentration oder einer insgesamt höheren Konzentration mehr Aggregate aus hochdotiertem P3HT in der Lösung entstehen. Außerdem werden die Aggregate gleichzeitig größer. Durch Filterung mit einem 200 nm Filter können diese Aggregate wieder entfernt werden, aber damit auch der größte Teil des dotierten P3HTs. Wird, um der Aggregation entgegenzuwirken, die Konzentration der Lösung verringert oder die Temperatur erhöht, sinkt jedoch die Leitfähigkeit der Dünnschichten. [93] Um diese Problematik zu umgehen, hat sich die sequenzielle Dotierung (engl. *sequential doping*) von Dünnschichten inzwischen weitgehend durchgesetzt. [62–64, 95–97] Bei dieser Methode wird zunächst der organische Halbleiter ohne den Dotanden abgeschieden. Dadurch kann die gewünschte Mikrostruktur (d.h. in der Regel möglichst viele miteinander verbundene kristalline Domänen) im Voraus eingestellt werden. [80] Danach wird der gelöste Dotand auf die Schicht gegeben. Das Lösungsmittel des Dotanden darf den organischen Halbleiter nicht wieder auflösen. Trotzdem durchdringt der Dotand die organische Schicht und sorgt für eine gleichmäßige Dotierung. Durch die sequenzielle Dotierung lassen sich hochdotierte Schichten mit gleichzeitig hoher Homogenität herstellen. [95]

### Dotiereffizienz

Die Dotiereffizienz bezeichnet die Anzahl der auf dem organischen Halbleiter durch den Dotanden erzeugten Ladungen im Vergleich zur Gesamtzahl der eingebrachten Dotiermoleküle. Die Dotiereffizienz ist damit in der Regel kleiner als 100%.<sup>6</sup> Wie groß die Dotiereffizienz einer Dotand-Halbleiter-Kombination ist, hängt davon ab, welche Energie für den Übergang einer Ladung vom organischen Halbleiter auf den Dotanden benötigt bzw. frei wird. Bei der p-Dotierung muss ein Elektron vom HOMO des organischen Halbleiters auf das LUMO des Dotanden übergehen. Die relevante Energie für den Ladungstransfer zwischen Dotand und Halbleiter ist laut Wegner et al. die Energiedifferenz zwischen den Redox-Potentialen (für p-Dotierung:  $E_{\text{red}}^{\text{Dotand}} > E_{\text{ox}}^{\text{Halbleiter}}$ ), die mit Cyclovoltammetrie gemessen werden können. [97, 99] Sie fanden eine deutlich bessere Vorhersage der Dotiereffizienz durch den Vergleich der Redox-Potentiale als durch den Vergleich des mit UPS gemessenen Ionisationspotential mit der mit IPES gemessenen Elektronenaffinität. Der Ladungstransfer zwischen organischem Halbleiter und Dotand ist verhältnismäßig langsam, sodass währenddessen eine vollständige Polarisierung (vergleiche Abbildung 2.6) stattfinden kann. Bei der Messung mittels UPS ist die Zeitspanne, innerhalb derer ein Elektron den Halbleiter verlässt, deutlich geringer als die Relaxation des Moleküls

---

<sup>6</sup>Kann ein Dotand doppelt ionisiert werden, kann sich in Sonderfällen auch eine Dotiereffizienz größer als 100% ergeben. [98]

und seiner Umgebung. Die Prozesse, die bei der Messung der Redox-Potentiale mittels Cyclovoltammetrie erfolgen, finden hingegen in einer ähnlichen Zeitspanne wie der Ladungstransfer statt.

Soll ein organischer Halbleiter p-dotiert werden, so stellt ein Dotand mit einem größeren Reduktionspotential als das Oxidationspotential des Halbleiters  $E_{\text{red}}^{\text{Dotand}} > E_{\text{ox}}^{\text{Halbleiter}}$  einen starken Dotanden dar. Die Dotiereffizienz, also das Verhältnis von Produkten zu Edukten, ist wegen der positiven Energiebilanz hoch. Bei einem schwachen Dotanden ist das Reduktionspotential geringer als das Oxidationspotential des Halbleiters  $E_{\text{red}}^{\text{Dotand}} < E_{\text{ox}}^{\text{Halbleiter}}$ , entsprechend gering ist die Dotiereffizienz. Dennoch findet Dotierung statt, wenn auch in einem geringen Umfang. Die Reaktion unterscheidet sich also nur durch das Verhältnis der Produkte zu den Edukten. Ein chemisches Gleichgewicht ist dynamischer Natur, das heißt sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion finden mit der gleichen Rate auch im Gleichgewicht statt, sodass die Konzentration von Produkten und Edukten konstant bleibt. Durch hohe Dotierkonzentrationen kann somit dennoch eine moderate Dotierung des Halbleiters erfolgen. [77] Die Auswirkung des Dotanden auf das Fermi-Niveau des organischen Halbleiters ist dennoch qualitativ gleich, mit dem einzigen Unterschied, dass mehr Dotand für die gleiche Verschiebung des Fermi-Niveaus benötigt wird. [71] Unabhängig von der Stärke des Dotanden führt die Ausbildung eines CTCs zur Ausbildung neuer Energieniveaus (siehe Abbildung 2.10), was immer zu einer geringeren Dotiereffizienz führt. Die Ausbildung von CTCs sollte somit vermieden werden.

Li et al. stellten mittels eines simulativen Ansatzes fest, dass die Elektronenaffinität von Dotanden wie F<sub>4</sub>TCNQ und 2,2'-(perfluoronaphthalin-2,6-diylyden)dimalononitril (F<sub>6</sub>TCNNQ) abhängig davon ist, in welcher Umgebung sich der Dotand befindet. [100] Während F<sub>4</sub>TCNQ beispielsweise in einer Schicht aus dem organischen Halbleiter *N,N'*-Di-[(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (NPB) eine Elektronenaffinität von 4,7 eV aufweist, ist die Elektronenaffinität in einer reinen Schicht aus F<sub>4</sub>TCNQ mit 5,5 eV deutlich höher. Sie schlussfolgerten, dass der Unterschied zwischen den Elektronenaffinitäten zu einem geringen Anteil auf die veränderte Polarisierung und zum größten Anteil auf elektrostatische Effekte zurückzuführen ist. Nach dem Ladungsaustausch zwischen Dotand und organischem Halbleiter bleibt die positive Ladung auf dem Halbleiter am negativ geladenen Dotanden gebunden. Die Bindungsenergie reduziert die für den Ladungstransfer benötigte Energie. Allerdings ergibt sich daraus ein neues fundamentales Problem der Dotierung von organischen Halbleitern:

Durch Dotierung generierte Ladungsträger sind nicht zwangsläufig auch freie Ladungsträger. Die Dotiereffizienz von F<sub>4</sub>TCNQ in P3HT-Dünnschichten ist laut Pingel et al. 60% bis 70%. Mobil sind aber nur etwa 5% der Ladungsträger. [57] Dieselbe Energie, die laut Li et al. den Ladungstransfer begünstigt, verhindert hier die Bildung freier Ladungsträger. [100] Die Bin-

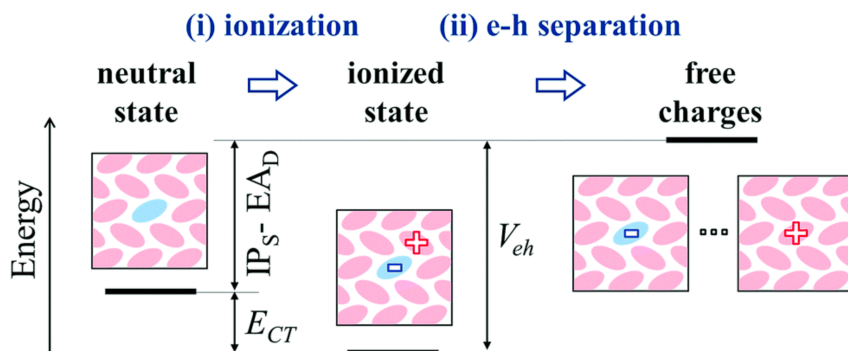


Abbildung 2.12: Darstellung der notwendigen Schritte, um freie Ladungsträger durch p-Dotierung zu generieren. Der organische Halbleiter ist schematisch in rosa, der Dotand in hellblau dargestellt. Damit eine Dotierung stattfinden kann, muss die Energie für den Ladungstransfer  $E_{CT}$  positiv sein. (i) Im betrachteten Fall ist die Differenz zwischen dem Ionisierungspotential des organischen Halbleiters  $IP_S$  und der Elektronenaffinität  $E_{AD}$  jedoch negativ. Da zwischen geladenem Halbleiter und Dotand nach der Ionisierung die Bindungsenergie  $V_{eh}$  besteht, ist  $E_{CT}$  dennoch insgesamt positiv, die Dotierung findet statt. (ii) Die Bindungsenergie  $V_{eh}$  muss danach jedoch aufgewendet werden, um freie Ladungsträger zu erhalten. Abbildung aus [100]. Veröffentlicht von The Royal Society of Chemistry unter Lizenz CC BY-NC 3.0.

dungsenergie  $E_B(r)$  der coulombschen Fallenzustände lässt sich in Abhängigkeit des Abstands  $r$  grob abschätzen, indem zwei punktförmige,  $q$  angenommen werden:

$$E_B = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2.11)$$

mit der stoffabhängigen relativen Permittivität des Dispersionmediums  $\epsilon_r$  und der Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$ . Wegen der Delokalisierung des Polarons handelt es sich hierbei um eine sehr grobe Näherung. Dennoch lassen sich grundsätzliche Zusammenhänge anhand der Formel erklären. Wird der mittlere Abstand zwischen dem Anion und dem Polaron erhöht oder die Permittivität des Mediums erhöht, wird die coulombsche Anziehung reduziert. Die Verwendung hoher Konzentrationen reduziert zwar nicht die coulombsche Anziehung, allerdings überlagern sich nach Arkhipov et al. bei hochdotierten Schichten die Potentiale der coulombschen Fallenzustände, sodass sich die Höhe der Potenzialbarriere reduziert. [101] Deshalb können mit hoch dotierten organischen Halbleitern trotz der coulombschen Fallenzustände hohe Leitfähigkeiten erzielt werden.

Ghosh, Spano et al. erarbeiteten ein theoretisches Konzept zur Beschreibung der Delokalisierung von Polaronen auf P3HT. [102, 103] Diese ist abhängig von der Art der Aggregation von P3HT, aber auch von der Anwesenheit von Anionen und dem Abstand zwischen Anion und Polaron. Weiterhin konnten sowohl Ghosh et al. als auch Voss et al. zwischen zwei verschiedenen Arten von Polaronen unterscheiden. [62, 102] Stark gebundene Polaronen besitzen eine niedrige Mobilität und einem Abstand zum  $F_4TCNQ$ -Anion von unter 0,5 nm. Schwach gebundene

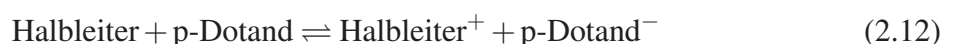
Polaronen haben einen mittleren Abstand zum F<sub>4</sub>TCNQ-Anion von unter 0,9 nm. Nach Koch et al. können die Seitenketten zwischen zwei  $\pi$ - $\pi$ -Stapeln aus P3HT zwei verschiedene Anordnungen annehmen, sodass ein Abstand zwischen dem Thiophen-Rückgrat zweier P3HT-Ketten von 1,2 nm bzw. 1,6 nm entstehen kann. [104] Deshalb gehen Ghosh et al. davon aus, dass der Unterschied zwischen den Abständen stark und schwach gebundener Polaronen durch die zwei verschiedenen Anordnungen der P3HT-Seitenketten entstehe. Voss et al. sind davon abweichend der Ansicht, dass sich nur die schwach gebundenen Polaronen im Bereich der laminaren Seitenketten in den kristallinen Bereichen von P3HT befinden. Die stark gebundenen Polaronen sollen sich hingegen in den amorphen Bereichen von P3HT befinden, wo sich F<sub>4</sub>TCNQ und P3HT durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung anordnen würden. In Abschnitt 2.4.2 wurde eine solche Anordnung jedoch ausgeschlossen, auch weil diese zur Ausbildung eines CTCs führen sollte.

Durch die Verwendung von ausgedehnteren Dotanden lässt sich der Abstand zwischen Dotand und Polaron vergrößern und damit auch die Delokalisierung des Polarons verstärken. [102] Aubry et al. konnten durch die Verwendung von Dodecaborat-basierten Dotanden den Abstand zum Polaron auf ca. 1,5 nm erhöhen, wodurch die erzeugten Polaronen das Verhalten von fast vollständig ungebundenen Polaronen aufweisen sollen. [64]

Zusammengefasst sorgt die Anwesenheit von F<sub>4</sub>TCNQ-Anionen in dotierten Schichten für die Lokalisierung der Polaronen auf P3HT. Deshalb sind durch Dotierung mit F<sub>4</sub>TCNQ eingebrachte Polaronen deutlich weniger mobil als beispielsweise elektrisch eingebrachte. Die Delokalisierung der Polaronen und damit ihre Mobilität hängt vom Abstand zwischen dem F<sub>4</sub>TCNQ-Anion und dem Polaron ab. Insgesamt lässt sich deshalb makroskopisch eine deutlich geringere Ladungsträgerdichte messen als die Dotiereffizienz vermuten lassen würde.

### 2.4.3 Neutralisation der Dotierung organischer Dünnschichten

Bei anorganischen Halbleitern kann der Effekt einer p-Dotierung durch eine gleichstarke n-Dotierung (und umgekehrt) rückgängig gemacht werden kann (engl. *counter doping*). Bei organischen Halbleitern ist diese Methode jedoch wegen der geringen Dotiereffizienz nur bedingt anwendbar. [69] Stattdessen lässt sich die Dotierung bei organischen Halbleitern aber wieder aufheben. Dafür muss der Ladungstransfer rückgängig gemacht und der Dotand entfernt werden. Der Ladungstransfer zwischen Dotand und organischem Halbleiter ist ein Gleichgewichtsprozess, der dem Massenwirkungsgesetz gehorcht:



Das heißt zur gleichen Zeit ionisiert ein neutraler Dotand an einer Stelle den organischen Halbleiter, während sich gleichzeitig an anderer Stelle die ionisierten Produkte gegenseitig neu-

tralisieren. Um die Dotierung rückgängig zu machen, wird nun der neutrale Dotand entfernt. Während die Rückreaktion weiterhin abläuft, sich also ionisierte Produkte gegenseitig neutralisieren, wird die Hinreaktion verhindert, da der neutrale Dotand kontinuierlich entfernt wird. Die Rückreaktion liefert deshalb kontinuierlich neutralen Dotanden nach, so lange bis die Dotierung vollständig aufgehoben ist.

Ist der Dotand flüchtiger als der organische Halbleiter, lässt er sich rein durch Diffusion entfernen. Dazu wird die dotierte organische Halbleiterschicht erhitzt und/oder einem Vakuum ausgesetzt. Iod ist beispielsweise derart flüchtig, dass die Dotierung von P3HT-Dünnschichten schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden stark abnimmt. [105] Wird die Dünnschicht noch zusätzlich erhitzt, wird die Dotierung vollständig aufgehoben. Park et al. setzten eine mit Iod dotierte Schicht einem Vakuum aus. [106] Schon nach einer Minute wurde mehr als die Hälfte, nach 20 min fast die komplette Dotierung aufgehoben. Nach einer Stunde konnte keinerlei Dotierung mehr nachgewiesen werden. Die Flüchtigkeit von Iod und dessen Diffusion innerhalb eines Bauteils führten dazu, dass Iod inzwischen nur noch selten als Dotand eingesetzt wird. [69]

Aber auch die Dotierung mit  $F_4TCNQ$  lässt sich thermisch aufheben, wenn auch bei höherer Temperatur. [107, 108] Hase et al. konnten die Dotierung von P3HT durch das Erhitzen der dotierten Schicht für eine Stunde bei  $120^\circ C$  fast vollständig aufheben. [107] Außer durch Sublimation lässt sich  $F_4TCNQ$  auch durch selektives Auflösen aus der organischen Schicht entfernen. Wird die dotierte P3HT-Dünnschicht in ein polares  $F_4TCNQ$ -lösendes Lösungsmittel gegeben, in dem P3HT jedoch nicht löslich ist, löst sich  $F_4TCNQ$  mit der Zeit aus der Schicht, wenn auch nicht vollständig. Weitere Methoden, die zur effizienteren und schnelleren Aufhebung der Dotierung mit  $F_4TCNQ$  führen, werden von Jacobos et al. diskutiert. [69]



## 3 Funktionsweise organischer Solarzellen

### 3.1 Aufbau einer organischen Solarzelle

Abbildung 3.1 zeigt den typischen Aufbau einer organischen Solarzelle. In der Mitte ist die lichtabsorbierende Schicht in der zunächst Exzitonen generiert werden. Die lichtabsorbierende Schicht besteht bei organischen Solarzellen in der Regel aus zwei organischen Halbleitern, an deren Grenzfläche sich das Exziton in ein Loch auf dem Donator und ein Elektron auf dem Akzeptor aufspaltet. Das erzeugte Elektron wird durch die Elektronentransportschicht (engl. *electron transport layer*, ETL) an die Kathode geleitet, das Loch entsprechend durch die Lochtransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) an die Anode. Damit Licht in das Bauteil gelangen kann, muss eine der Elektroden transparent sein, in diesem Fall die untere. Die andere Elektrode ist reflektierend, sodass einfallendes Licht effektiv die doppelte Wegstrecke durch die Schicht zurücklegen muss. Ist die Anode auf der dem Licht zugewandten Seite und damit die Kathode auf der dem Licht abgewandten, so spricht man von der in Abbildung 3.1a dargestellten „regulären Architektur“. Sind Anode und Kathode vertauscht, so spricht man von der in Abbildung 3.1b dargestellten „invertierten“ Architektur.

### 3.2 Umwandlung von Photonen in Ladungsträgerpaare

Um aus Licht elektrische Energie zu erzeugen, muss sowohl ein elektrischer Strom als auch eine Spannung erzeugt werden. Die maximale Leistung kann extrahiert werden, wenn ihr Produkt maximal wird. Zunächst werden die zwei Grenzfälle betrachtet: In diesem Abschnitt wird der Kurzschluss-Fall betrachtet, wenn also Anode und Kathode kurzgeschlossen sind. Dadurch fließt der Strom, der maximal von der Solarzelle erzeugt werden kann. Im darauffolgenden Abschnitt wird der Leerlauf-Fall betrachtet, bei dem Anode und Kathode gar nicht verbunden sind und somit die maximale Spannung generiert wird.

Um in einer organischen Solarzelle aus einem Photon einen freien Ladungsträger zu generieren, müssen eine Reihe von Prozessen stattfinden. Diese sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Anzahl an extrahierten Ladungsträgerpaaren im Verhältnis zur Anzahl der eingestrahlenen Photonen wird als externe Quanteneffizienz (EQE) bezeichnet. Diese hängt damit von der Effizienz der einzelnen Prozesse ab. Mit dem Wirkungsgrad der Absorption  $\eta_{\text{Abs}}$ , der Exzitonen-Diffusion

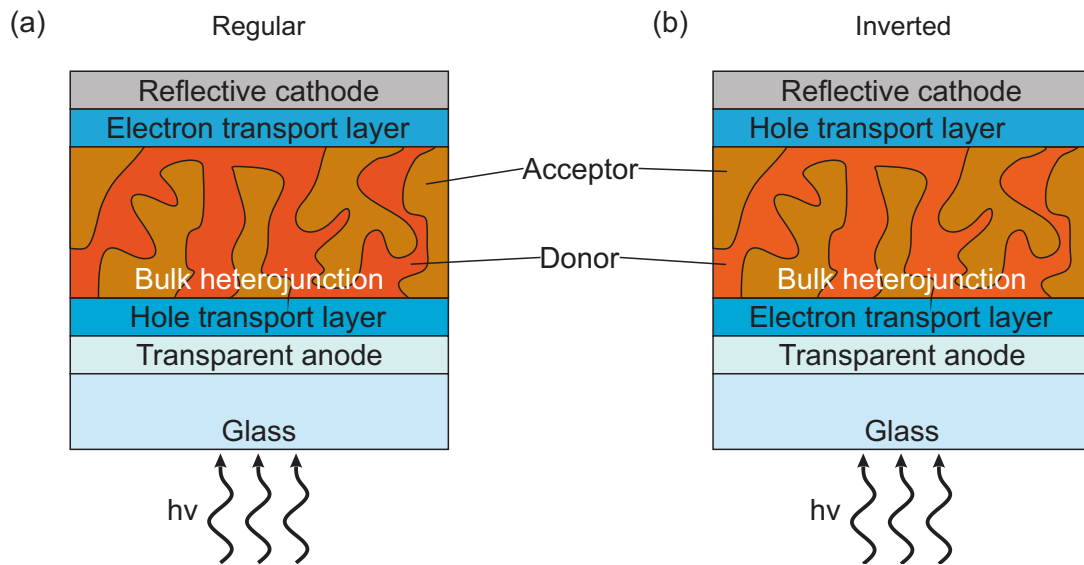


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer organischen Solarzelle in (a) regulärer und (b) invertierter Architektur. Licht ( $h\nu$ ) wird durch die transparente Elektrode in die Solarzelle eingestrahlt. Die lichtabsorbierende Schicht besteht aus zwei Materialien, einem Donator und einem Akzeptor, die durchmischt vorliegen.

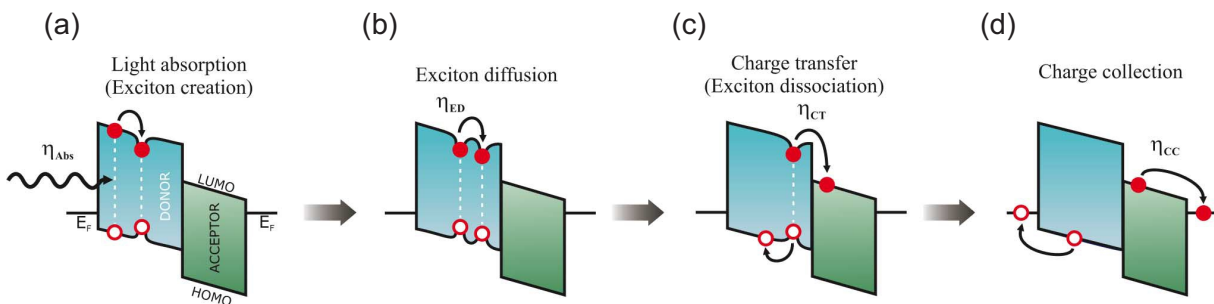


Abbildung 3.2: Darstellung der Umwandlung eines Photons in ein getrenntes Ladungsträgerpaar und dessen Transport an die Elektroden einer organischen Solarzelle. Elektronen sind als ausgefüllte Kreise, Löcher als offene Kreise dargestellt.  $E_F$  bezeichnet die Fermienergie der Anode bzw. Kathode. (a) Zunächst muss das Photon absorbiert werden, in diesem Fall auf dem Donator. Dadurch entsteht ein Elektronen-Loch-Paar auf dem Donator. Das Elektronen-Loch-Paar liegt allerdings coulombsch gebunden als Exziton vor, dessen Bindungsenergie ist durch eine Senke in Richtung Bandlücke angedeutet. (b) Das Exziton diffundiert innerhalb des Donators an die Grenzfläche zum Akzeptor. (c) Durch die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors wird das Exziton getrennt. Das freie Elektron geht auf den Akzeptor über und es verbleibt ein freies Loch auf dem Donator. (d) Die freien Ladungsträger müssen in einem letzten Schritt an der jeweiligen Elektrode eingesammelt werden. Bei der Absorption durch den Akzeptor läuft der äquivalente Prozess ab. Abbildung aus [109]. Mit freundlicher Genehmigung von IEEE, Copyright 2010.

$\eta_{ED}$ , der Ladungstrennung (engl. *charge transfer*, CT)  $\eta_{CT}$  und dem Anteil der freien Ladungsträger, die von den Elektroden gesammelt werden können (engl. *charge carrier collection*)  $\eta_{CC}$ , ergibt sich die EQE gemäß:

$$EQE = \eta_{Abs} \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC} \quad (3.1)$$

Zunächst muss das Photon von einem der beiden organischen Halbleiter absorbiert werden. Eine Absorption kann nur stattfinden, wenn ein entsprechender optischer Übergang existiert (siehe Abschnitt 2.2). Für organische Halbleiter ergibt sich deshalb eine relativ schmalbandige Absorption. Während beispielsweise Silizium alles Licht oberhalb seiner Bandlücke von 1,1 eV absorbiert, absorbiert P3HT im Wesentlichen nur zwischen 400 und 650 nm (3,1 - 1,9 eV). Photonen mit einer kleineren oder größeren Energie werden transmittiert. Einer der großen Vorteile organischer Halbleiter liegt darin, dass sich die elektronischen Eigenschaften durch die Veränderung ihrer chemischen Struktur verändern lassen. Deshalb gibt es eine Vielzahl verschiedener organischer Halbleiter mit einer Absorption vom Ultravioletten bis hin zum Infraroten. Durch die Kombination mehrerer verschiedener organischer Halbleiter lassen sich deshalb inzwischen Kurzschlussstromdichten aus organischen Solarzellen extrahieren, die mit der Kurzschlussstromdichte anorganischer Solarzellen mit einer ähnlichen Bandlücke vergleichbar sind (organisch: 26 mA/cm<sup>2</sup>, Perowskit: 26 mA/cm<sup>2</sup> Cadmiumtellurid: 30 mA/cm<sup>2</sup>)<sup>1</sup>. Im Vergleich zu einem indirekten Halbleiter wie Silizium besitzen organische Halbleiter hohe Absorptionskoeffizienten, sodass schon Schichtdicken von wenigen 100 nm ausreichen, um einfallendes Licht fast vollständig zu absorbieren.

Wird nun ein Photon absorbiert, entsteht zunächst ein Exziton (vergleiche Abschnitt 2.2.1). Anders als in anorganischen kristallinen Solarzellen reicht die thermische Energie bei organischen Solarzellen nicht aus, um die Exzitonenebindungsenergie für die Trennung in ein freies Elektron und ein freies Loch aufzubringen. Deshalb besteht die lichtabsorbierende Schicht einer organischen Solarzelle in der Regel aus zwei verschiedenen organischen Halbleitern, einem Donator und einem Akzeptor. Diffundiert ein Exziton an die Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor, dissoziiert das Exziton und es entsteht ein Ladungsträgerpaar. Wegen der begrenzten Lebensdauer des Exzitons kann es nur eine bestimmte Strecke zurücklegen, bevor es wieder in den Grundzustand zurückfällt. Die Exzitonene-Diffusionslänge ist deshalb auf wenige 10 nm begrenzt. [110] Würde man Donator und Akzeptor flach aufeinander abscheiden, sollten die beiden Schichten deshalb jeweils höchstens so dick sein wie die Exzitonene-Diffusionslänge, um alle Exzitonene trennen zu können. Dadurch würde jedoch nur ein Bruchteil des eingestrahnten Lichtes absorbiert. Deshalb werden Akzeptor und Donator in der Regel in einer Mischschicht

<sup>1</sup>Kurzschlussstromdichten der Solarzellen mit dem besten zertifizierten Wirkungsgrad nach Green et al., Stand Juni 2021 [2]

(engl. *bulk heterojunction*, BHJ) abgeschieden. Die BHJ ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

Hat ein Exziton eine Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor erreicht, kann es in ein freies Ladungsträgerpaar aufgetrennt werden. Akzeptor und Donator müssen deshalb für eine effiziente Exzitonentrennung so gewählt werden, dass das LUMO des Akzeptors etwas tiefer liegt als das des Donators, wie in Abbildung 3.2c dargestellt. Die Energie, die beim Übergang eines Elektrons vom Donator-LUMO auf das Akzeptor-LUMO frei wird, dient als Triebkraft für die Exzitonentrennung. Umgekehrt sollte das HOMO des Donators höher liegen als das des Akzeptors, sodass in Folge einer Absorption eines Photons im Akzeptor ein Loch vom Akzeptor auf den Donator übergehen kann.

Die voneinander getrennten Ladungsträger müssen sich anschließend zur jeweiligen Elektrode bewegen und dort auf die Elektrode übergehen. An die Kathode müssen bevorzugt Elektronen gelangen, an die Anode bevorzugt Löcher. Das kann entweder durch verschiedene Fermi-Niveaus der Elektroden passieren (im Idealfall ist das Fermi-Niveau der Kathode auf dem Niveau des LUMOs des Akzeptors und das der Anode auf dem Niveau des HOMOs des Donators) oder durch die Selektivität der Elektroden für jeweils eine der beiden Ladungsträgerarten. Die Auswirkungen werden im nachfolgenden Abschnitt diskutiert. Sobald das Elektron in die Kathode übergegangen ist, bzw. das Loch in die Anode, treten bei ausreichender Leitfähigkeit der Elektroden keine weiteren Verluste auf.

### 3.3 Von der Photonenenergie zur Leerlaufspannung

Im vorherigen Abschnitt wurden die Erzeugung und Extraktion von Ladungsträgern aus einer Solarzelle dargestellt. Als nächstes wird diskutiert, wie sich die maximal entnehmbare Spannung einer Solarzelle generieren lässt, die Leerlaufspannung. Durch die Absorption eines Photons entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Bei anorganischen Solarzellen bestimmt die Potentialdifferenz zwischen Elektron und Loch, in diesem Fall die Bandlücke, das maximal verfügbare Potential. [41] Bei organischen Solarzellen entstehen jedoch zunächst gebundene Exzitonen. Erst nach der Trennung der Exzitonen liegen freie Elektronen auf dem Akzeptor und freie Löcher auf dem Donator vor. Damit begrenzt die Differenz zwischen dem LUMO des Akzeptors  $E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$  und HOMO des Donators  $E_{\text{HOMO}}^{\text{D}}$  das maximale chemische Potential und wird als effektive Bandlücke  $E_{\text{g}}^{\text{DA}}$  bezeichnet:

$$E_{\text{g}}^{\text{DA}} = E_{\text{LUMO}}^{\text{D}} - E_{\text{HOMO}}^{\text{A}} \quad (3.2)$$

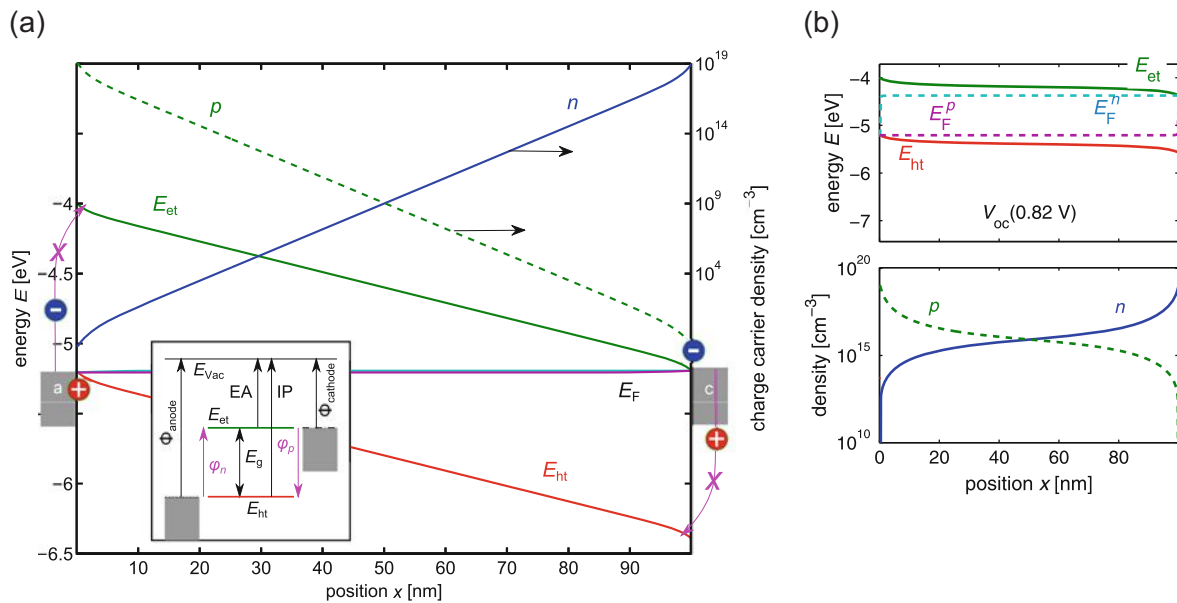


Abbildung 3.3: (a) Ladungsträgerdichten und Energieniveau-Diagramm einer organischen Solarzelle zwischen zwei Metallkontakten. Die Austrittsarbeit der Metalle ist an das jeweilige Transportniveau angepasst. Die Darstellung bezieht sich auf eine Solarzelle im Dunkeln. Der Einschub stellt die Energieniveaus vor dem Kontakt dar. (b) Energiediagramm (oben) und Ladungsträgerdichten (unten) im Querschnitt einer Solarzelle unter Beleuchtung. Abbildungen aus [41]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2014.

Um diese chemische Energie vollständig an den Elektroden zur Verfügung zu stellen, müssen alle Elektronen auf die Kathode übergehen und alle Löcher auf die Anode. Die naheliegende Möglichkeit hierfür besteht in der Verwendung einer Kathode, deren Austrittsarbeit dem LUMO des Akzeptors  $E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$  und einer Anode deren Austrittsarbeit dem HOMO des Donators  $E_{\text{HOMO}}^{\text{D}}$  entspricht, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Wird die BHJ mit den Elektroden im Dunkeln in Kontakt gebracht 3.3a, müssen sich die Fermi-niveaus angleichen, damit ein Gleichgewicht entsteht. Das geschieht, indem Elektronen von der linken Elektrode auf die rechte übergehen. Dadurch entsteht ein internes elektrisches Feld  $U_{\text{bi}}$  (engl. *build-in field*). Durch die Verbiegung des HOMOs und des LUMOs (in der Abbildung als  $E_{\text{ht}}$  (engl. *hole transport*) und  $E_{\text{et}}$  (engl. *electron transport*) bezeichnet) sammeln sich links Löcher und rechts Elektronen an. Durch den Gradienten entsteht ein Diffusionsdruck auf die Ladungsträger, der dem elektrischen Feld entgegenwirkt, sodass im Gleichgewicht kein Strom fließt. Wird der Halbleiter beleuchtet und absorbiert Licht, kommt es zunächst zum Aufspalten des Fermi-niveaus in zwei Quasi-Fermi-Niveaus, je eins für Elektronen  $E_{\text{F}}^{\text{p}}$  und eins für Löcher  $E_{\text{F}}^{\text{n}}$ . Die Differenz zwischen beiden ist das maximal verfügbare Potential. Die von außen messbare Spannung ist die Differenz des jeweiligen elektrochemischen Potentials am jeweiligen Kontakt. Im betrachteten Fall wurden zwei Metalle mit verschiedener Austrittsarbeit verwendet, um die Ladungsträger an der jewei-

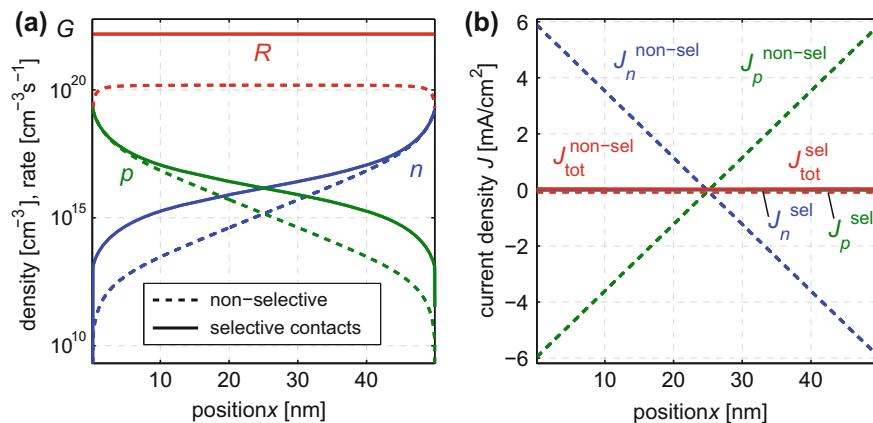


Abbildung 3.4: Auswirkung der Rekombination an nicht selektiven Elektroden. (a) Ladungsträgerdichten und (b) Stromdichten im Leerlauf über der Position in der lichtabsorbierenden Schicht der organischen Solarzelle für nicht-selektive Kontakte (gestrichelte Linien) und selektive Kontakte (durchgezogene Linien). Abbildung aus [41]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2014.

ligen Elektrode zu extrahieren. Diese sind jedoch jeweils nicht selektiv, d.h. auch die jeweils „falschen“ Ladungsträger können rekombinieren. Die Situation ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Durch die Rekombination von Löchern an der rechten Seite wird die Löcher-Dichte  $p$  geringer. Es entsteht ein ausgleichender Loch-Diffusionsstrom  $J_p^{\text{non-sel}}$ , der wiederum von nachfließenden Elektronen  $J_n^{\text{non-sel}}$  kompensiert wird. An der linken Seite findet analog der umgekehrte Prozess statt. Dadurch kommt es insgesamt zu einer geringeren Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus und somit zu einer reduzierten Leerlaufspannung im Vergleich zum maximal verfügbaren chemischen Potential. Abhilfe können hier selektive Kontakte schaffen. Im Fall selektiver Kontakte werden die „falschen“ Ladungsträger, also die Löcher an der linken Seite an der Rekombination gehindert. Der Kontakt ist selektiv für Elektronen. Der rechte Kontakt ist wiederum selektiv für Löcher. Dadurch kann die maximale Leerlaufspannung extrahiert werden.

### 3.4 Elektrische Beschreibung von Solarzellen

Kontaktiert man die beiden Elektroden einer Solarzelle von außen, lässt sich über die angelegte Spannung  $U$  ein Strom (hier als Stromdichte  $J$  dargestellt) messen, der in Abbildung 3.5 beispielhaft für zwei verschiedene Solarzellen dargestellt ist. Im Dunkeln entspricht die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J-U-Kennlinie) einer Dioden-Kennlinie: Wird die Diode in Rückwärtsrichtung betrieben, kann kein Strom fließen, die Diode sperrt (bis auf einen geringen Sperrstrom). In Vorwärtsrichtung steigt der Strom ab der Einsatzspannung stark an. Wird die Solarzelle beleuchtet, so wird in der Solarzelle ein Photostrom generiert. Dieser verschiebt die gesamte J-U-Kennlinie in Richtung negativer Ströme. Dadurch verläuft die J-U-Kennlinie

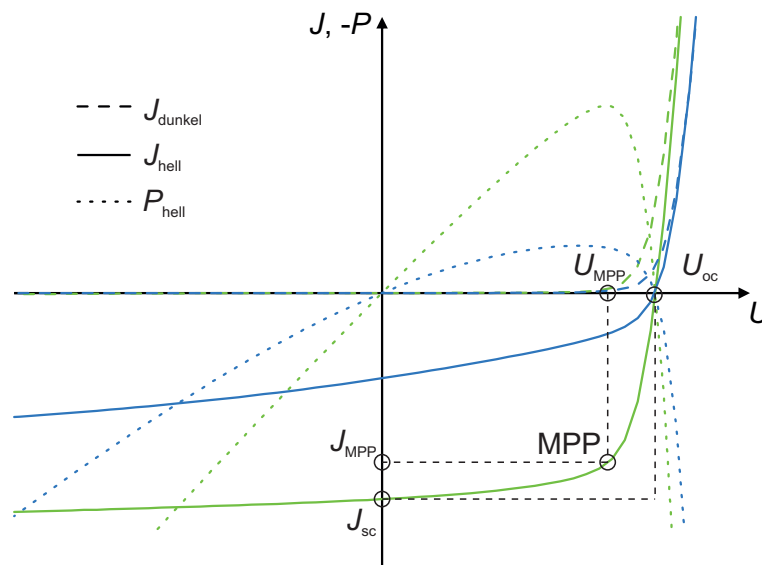


Abbildung 3.5: Kurzschlussstromdichte im Dunkeln (gestrichelte Linie) und unter Beleuchtung (durchgezogene Linie) und negative elektrische Leistung unter Beleuchtung (gepunktete Linie) über der Spannung aufgetragen. Ist die Leistung negativ (oberhalb der Spannungsachse) wird sie aus der Solarzelle entnommen, ist sie positiv (unter der Spannungsachse) geht Leistung in der Solarzelle verloren. Dargestellt sind die J-U-Kennlinien zweier Solarzellen aus der gleichen Materialkombination, wobei die Schichtabscheidung der einen Solarzelle (J-U-Kennlinie in blau) nicht optimiert wurde. Mit optimierter Schichtabscheidung (J-U-Kennlinie in grün) kann mehr Leistung extrahiert werden. Abbildung aus [111]. Veröffentlicht von Christian Sprau unter Lizenz CC BY-SA 4.0.

durch den 4. Quadranten und es kann Leistung aus der Solarzelle extrahiert werden. Der Punkt maximaler Leistungsentnahme (engl. *maximum power point*, MPP) ist offensichtlich für eine technische Verwendung der Solarzelle der wichtigste Betriebspunkt der Solarzelle. Der MPP lässt sich auch geometrisch als das Rechteck mit dem größtmöglichen Flächeninhalt, das durch die beiden Achsen und die J-U-Kennlinie begrenzt wird, verstehen. Die Spannung am Schnittpunkt der J-U-Kennlinie mit der Spannungsachse ist die Leerlaufspannung  $U_{oc}$ . Sie entspricht der Spannung, die zwischen den Elektroden der Solarzelle mit offenen Klemmen vorliegt. Die Stromdichte im Schnittpunkt mit der Stromdichte-Achse ist die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ . Darüber hinaus ist das Verhältnis von maximal entnehmbarer Leistung im MPP zu der Multiplikation aus  $J_{sc}$  und  $U_{oc}$  als Füllfaktor definiert.

### 3.5 Ersatzschaltbild und Charakteristika

Das Verhalten einer Solarzelle lässt sich durch das in Abbildung 3.6a dargestellte Ein-Dioden-Ersatzschaltbild modellieren. Das im Dunkeln vorherrschende Diodenverhalten ist durch eine ideale Diode abgebildet. Der durch Beleuchtung erzeugte Photostrom (hier als Stromdichte  $J_{ph}$ ) wird durch eine ideale Stromquelle parallel zur Diode dargestellt. Im Gegensatz zu einer idea-

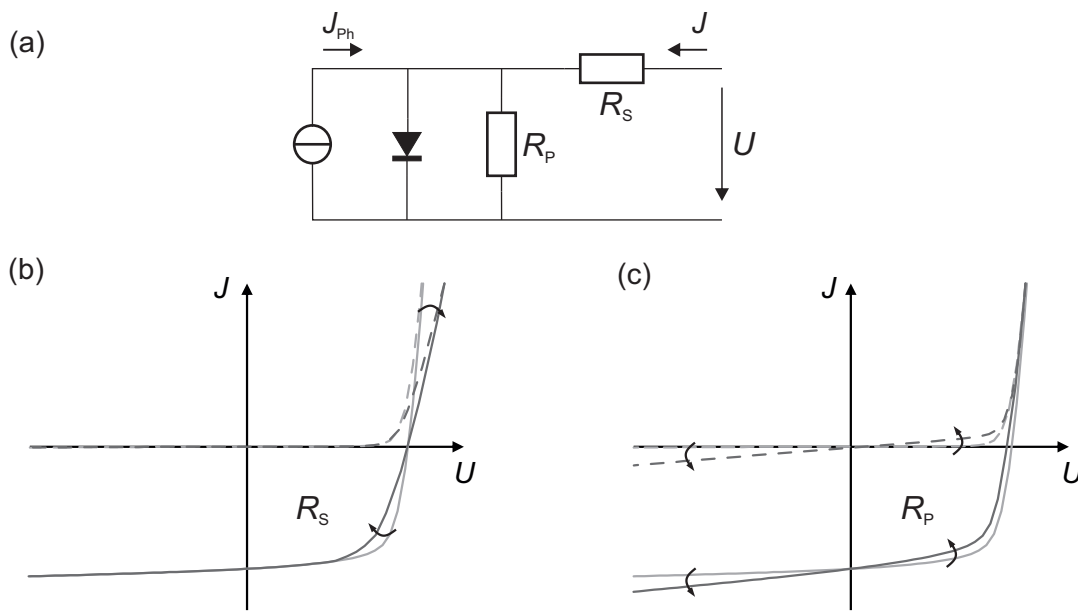


Abbildung 3.6: (a) Ein-Dioden-Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Illustration des Einflusses des makroskopischen Serienwiderstands  $R_S$  (b) bzw. des Parallelwiderstands (c) auf die J-U-Kennlinie. Abbildung aus [111]. Veröffentlicht von Christian Sprau unter Lizenz CC BY-SA 4.0.

len Diode hat eine reale Solarzelle kein perfektes Sperrverhalten. Durch Leckströme, die über die Solarzelle abfließen, entsteht ein endlicher paralleler Widerstand, der durch den Parallelwiderstand  $R_P$  dargestellt wird. Verluste durch den endlichen Leitwert der organischen Halbleiter, den Widerstand der Übergänge zwischen den einzelnen Schichten der Solarzelle und der Widerstand der Zuleitungen sind im Serienwiderstand  $R_S$  zusammengefasst. Für die Stromdichte des Gesamtbauteils ergibt sich nach diesem Ersatzschaltbild die Shockley-Gleichung:

$$J = J_0 \left( \exp \left( \frac{e(U - JR_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right) + \frac{U - JR_S}{R_P} - J_{Ph} \quad (3.3)$$

mit der Sperrsättigungsstromdichte der Diode  $J_0$  und dem Idealitätsfaktor  $n$ . Der Idealitätsfaktor  $n$  wird eingeführt, um die Rekombination in der Solarzelle zu repräsentieren.

### Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis von entnehmbarer Leistung zu eingebrachter Leistung. Bei Solarzellen wird Leistung in Form von Strahlungsleistung  $\Phi$  eingebracht und elektrische Leistung  $P_{el}$  entnommen.

$$\eta = \frac{P_{el}}{\Phi} \quad (3.4)$$

Der Wirkungsgrad lässt sich prinzipiell für jegliche Art von eingebrachter Strahlung berechnen, beispielsweise auch für künstliche Beleuchtung oder Mondlicht. In der Regel wird aber mit



dem Wirkungsgrad einer Solarzelle der Wirkungsgrad bei einer Bestrahlung durch die Sonne beschrieben. Um den Wirkungsgrad von Solarzellen weltweit vergleichen zu können wurde das Normspektrum AM 1,5G zur Bestrahlung einer Solarzelle festgelegt (siehe Abschnitt 6.2). Bei der Definition spielte eine Rolle, dass die integrierte Bestrahlungsstärke des definierten Spektrums genau  $1000 \text{ W/m}^2$  beträgt, sodass für den Wirkungsgrad einer Solarzelle der Fläche  $A$  unter Beleuchtung mit AM 1,5G gilt:

$$\eta_{\text{AM1,5G}} = \frac{P_{\text{el}}/A}{1000 \text{ W/m}^2} \quad (3.5)$$

$$\text{mit } P_{\text{el}} = U_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}} \cdot \text{FF} \quad (3.6)$$

Die Betrachtung der einzelnen Parameter ermöglicht eine differenziertere Analyse der Solarzelle. Eine äußerst umfangreiche Darstellung der Zusammenhänge zwischen den Prozessen, die sich innerhalb einer organischen Solarzelle abspielen, und den von außen messbaren Größen wurde von Tress durch die Kombination von Simulation und Experiment in dem Buch *Organic Solar Cells* herausgearbeitet. Die folgenden Zusammenhänge orientieren sich an den Ausführungen von Tress. [41]

### Kurzschlussstrom / Sättigungsstrom

Der Sättigungsstrom ist der maximale Strom, der aus der Solarzelle extrahiert werden kann. Damit ist der Sättigungsstrom abhängig von der maximalen Generationsrate und somit proportional zu der eingestrahelten Bestrahlungsstärke (bei gleichbleibendem Spektrum). Wird die Sättigung schon im Kurzschluss erreicht, entspricht der Sättigungsstrom dem Kurzschlussstrom. In den meisten Fällen muss für die Extraktion aller generierten Ladungsträger (siehe **Füllfaktor**) jedoch eine Spannung in Rückwärtsrichtung angelegt werden. Der Sättigungsstrom lässt sich somit im Sperrbereich der Solarzelle ablesen. Die Bestimmung des Sättigungsstroms wird allerdings erschwert, wenn der Strom der Solarzelle in Rückwärtsrichtung merklich linear ansteigt (siehe **Linearer Anstieg in Rückwärtsrichtung**). Deswegen wird der Kurzschlussstrom in der Regel trotz des Einflusses der Extraktion der Ladungsträger als Parameter für den Vergleich der Generationsrate in Solarzellen verwendet. Die Beschreibungen in der Folge beziehen sich deshalb auf den Kurzschlussstrom.

Durch die Messung der EQE kann der Kurzschlussstrom wellenlängenabhängig aufgeschlüsselt werden:

$$J_{\text{sc}} = \int EQE(\lambda) \cdot E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda \quad (3.7)$$

mit  $E_{\text{solar}}(\lambda)$  der Bestrahlungsstärke, die auf die Solarzelle trifft. Die Absorption durch die lichtabsorbierende Schicht kann durch die Messung der Reflektion und der Simulation der parasi-

tären Absorption der anderen Schichten aufgeschlüsselt werden. Daraus lässt sich die interne Quanteneffizienz (IQE) berechnen. Die IQE gibt an, wie viele der durch Absorption generierten Photonen die Elektroden erreichen. Für die meisten optimierten organischen Solarzellen wird eine IQE von über 90% erreicht. [112] Da die IQE meist annähernd wellenlängenunabhängig ist, wird eine Änderung der EQE vorrangig auf eine veränderte Absorption zurückgeführt. [113]

### Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung lässt sich durch Umformung der Gleichung 3.3 in Abhängigkeit des Kurzschlussstroms berechnen:

$$U_{oc} = n \cdot \frac{k_B T}{e} \ln \left( 1 - \frac{J_{sc}}{J_0} \right) \quad (3.8)$$

Damit hängt sie logarithmisch vom Kurzschlussstrom ab. Da die Kurzschlussstromdichte annähernd linear von der Bestrahlungsstärke abhängt, ist die Leerlaufspannung proportional zum Logarithmus der Bestrahlungsstärke. Darüber hinaus führt eine Änderung von  $E_g^{DA}$  zur Veränderung der Leerlaufspannung. Diese kann beispielsweise durch eine Veränderung der Aggregation einer der beiden Halbleiter herbeigeführt werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Gemessen werden kann die Veränderung von  $E_g^{DA}$  durch die Bestimmung der Energie des CT-Zustandes. Diese kann durch die Analyse der EQE und der Elektrolumineszenz bestimmt werden.

Können die ersten beiden Punkte ausgeschlossen werden, können Veränderungen der Leerlaufspannung nur durch eine veränderte Rekombinationsdynamik erzeugt werden. Denn im Leerlauf, also wenn keine äußere Verbindung der beiden Elektroden besteht, können die durch Absorption generierten Ladungsträger nicht aus dem Bauteil entkommen. Entsprechend müssen bei selektiven Kontakten alle generierten Ladungsträger innerhalb der BHJ rekombinieren. [41] Nur wenn nicht-selektive Kontakte vorliegen, können an der Elektrode Verluste durch Rekombination entstehen. Gehen durch Rekombination Ladungsträger verloren, reduziert sich die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus (siehe Abschnitt 3.3) und damit auch die Leerlaufspannung. In den meisten Fällen wird eine zu geringe Leerlaufspannung wegen erhöhten Rekombinationsverlusten am Übergang zur Elektrode beobachtet. Diese können durch eine fehlangepasste Elektrode bei nicht-selektiven Kontakten entstehen. Fehlangepasste Elektroden sorgen für eine Barriere für die Ladungsträger, sodass sie sich an der Elektrode ansammeln, bis die Barriere abgebaut ist. Bei nicht-selektiven Kontakten führt das zu einer sehr starken Rekombination an der Elektrode, wodurch die Leerlaufspannung sinkt. Bei selektiven Kontakten kommt es zwar auch zu einer Ansammlung von Ladungsträgern. Da diese aber nicht rekombinieren können, wird die Leerlaufspannung zwar nicht beeinflusst, aber die J-U-Kennlinien nimmt eine S-Form an. Durch eine erhöhte Rekombination in der lichtabsorbierenden Schicht selbst entweder durch er-

höhe bimolekulare Rekombination oder durch Rekombination an Störstellen (engl. *traps*) wird die Leerlaufspannung direkt reduziert.

### **Füllfaktor**

Um die größtmögliche Leistung aus einer Solarzelle zu extrahieren, muss der Punkt maximaler Leistung gefunden werden. Im Leerlauf liegt die maximal erzeugbare Spannung an den Klemmen an. Um nun Ladungsträger zu extrahieren, wird ein Teil dieser Spannung „benötigt“. Nach Bartesaghi et al. entsteht der Füllfaktor also aus der Konkurrenz von Extraktion und Rekombination. [114]

Werden die Ladungsträgermobilitäten erhöht, steigt die Wahrscheinlichkeit die Ladungsträger bei einer bestimmten Spannung zu extrahieren. Gleichzeitig sollte durch die Erhöhung der Ladungsträgermobilitäten auch der Strom in Vorwärtsrichtung erhöht werden. Umgekehrt lässt ein im Vergleich verringerter Strom in Vorwärtsrichtung auf eine verringerte Mobilität schließen. Die Ladungsträgermobilitäten werden stark von der Mikrostruktur der verwendeten Materialien beeinflusst (vergleiche Abschnitt 2.3.2).

Eine erhöhte Rekombination verringert die Wahrscheinlichkeit, einen Ladungsträger bei einer bestimmten Spannung zu extrahieren. Neben dem Füllfaktor wird auch die Leerlaufspannung reduziert. Außerdem kann bei einer erhöhten Rekombination im Durchlassbereich mehr Strom fließen (davon ausgehend, dass der Strom durch Rekombination limitiert ist). Dadurch lässt sich eine erhöhte Rekombination von reduzierten Ladungsträgermobilitäten unterscheiden.

Eine sehr charakteristische Veränderung einer Solarzellen-Kennlinie ist durch die Ausbildung einer S-Form gegeben. Dadurch ergibt sich ein sehr niedriger Füllfaktor. Am häufigsten wird die S-Form der J-U-Kennlinie durch eine Barriere am Übergang der lichtabsorbierenden Schicht zu einer der beiden Transportschichten erzeugt. Die Art der Barriere lässt sich nach Tress et al. durch die Analyse beleuchtungsabhängiger Messungen der J-U-Kennlinien unterscheiden. [115]

### **Linearer Anstieg in Rückwärtsrichtung**

Im Idealfall reicht es aus, die Solarzelle im Kurzschluss zu betreiben, um alle Ladungsträger aus dem Bauteil zu extrahieren. Ist das nicht der Fall, nimmt der Strom mit negativer Spannung weiter zu. Hier ist besonders der Vergleich zwischen Dunkel- und Hellkennlinie relevant. Steigt der Strom auch bei der Dunkelkennlinie in Rückwärtsrichtung, sorgt in den meisten Fällen ein niedriger Parallelwiderstand für ein solches Verhalten. Dieser wird hervorgerufen durch lokale Kurzschlüsse in der Schicht. Eine Ursache können Störpartikel sein, die beim Auftragen der lichtabsorbierenden Schicht mit eingebracht werden und durch die eine Verbindung der beiden

Elektroden an dieser Stelle entstehen kann, welche einen Kurzschluss darstellt. Mit der Größe des Partikels variiert auch die Fläche der Verbindung und damit dessen Widerstand, über den ein Teil des Stroms abfließt. Zu erkennen ist die Verunreinigung durch Partikel deshalb an der einhergehenden großen Variation des Wirkungsgrads der Solarzellen. Auch in Schichten mit einer Rauigkeit, die größer ist als die Schichtdicke, entstehen lokale Kurzschlüsse. Da hier der Leckstrom durch eine große Anzahl kleiner paralleler Verbindungen zwischen den Elektroden zustande kommt, ist der Effekt meist reproduzierbarer als bei einzelnen Partikeln, was sich durch eine geringere Streuung der Kenngrößen der Solarzellen äußert.

Steigt der Dunkelstrom in Rückwärtsrichtung nicht an, kommt entweder die Photoleitfähigkeit der Schicht oder die Feldabhängigkeit der Trennung der CT-Zustände als Ursache in Frage. Die Photoleitfähigkeit lässt sich beispielsweise für Photowiderstände nutzen. [116] Ursachen für die feldabhängige Trennung des CT-Zustands werden von Kniepert et al. diskutiert. [117]

#### **Idealitätsfaktor**

Der Idealitätsfaktor wurde mit der Shockley-Gleichung (Gleichung 3.3) eingeführt, um den exponentiellen Anstieg der J-U-Kennlinie in Vorwärtsrichtung zu beschreiben. Er beschreibt die Art der Rekombination in der Solarzelle. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Idealitätsfaktor genutzt, um Aussagen über den vorherrschenden Rekombinationsmechanismus in der Solarzelle treffen. In der Solarzelle können Ladungsträger entweder direkt paarweise rekombinieren, was als bimolekulare Rekombination bezeichnet wird, oder an Störstellen, was auch als Shockley-Read-Hall-Rekombination bezeichnet wird. Für die direkte Rekombination eines Lochs mit einem Elektron müssen die beiden Ladungsträger im Bauteil aufeinandertreffen. Damit handelt es sich um einen bimolekularen Prozess, dessen Wahrscheinlichkeit mit der Anzahl an Ladungsträgern zunimmt. Bei der Rekombination durch Störstellen gibt es eine feste Anzahl an besetzten Störstellen, an denen ein Ladungsträger rekombinieren kann. Sind beispielsweise Fallenzustände für Löcher in einem Halbleiter vorhanden, werden diese bei ausreichender Ladungsträgerdichte mit Löchern besetzt. [118] Sobald ein Elektron der Störstelle nahe genug kommt, rekombinieren beide. Danach wird die Störstelle wieder direkt mit einem Loch besetzt. Es handelt sich also um einen monomolekularen Prozess. Die Zunahme an Ladungsträgern erhöht deshalb nicht die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination. Daraus folgt, dass die bimolekulare Rekombination mit der Bestrahlungsstärke zunimmt, während die monomolekulare Rekombination konstant bleibt. Daraus ergibt sich eine größere Steigung der Spannung bei der monomolekularen Rekombination ( $n=2$ ) als bei der bimolekularen ( $n=1$ ). [41]

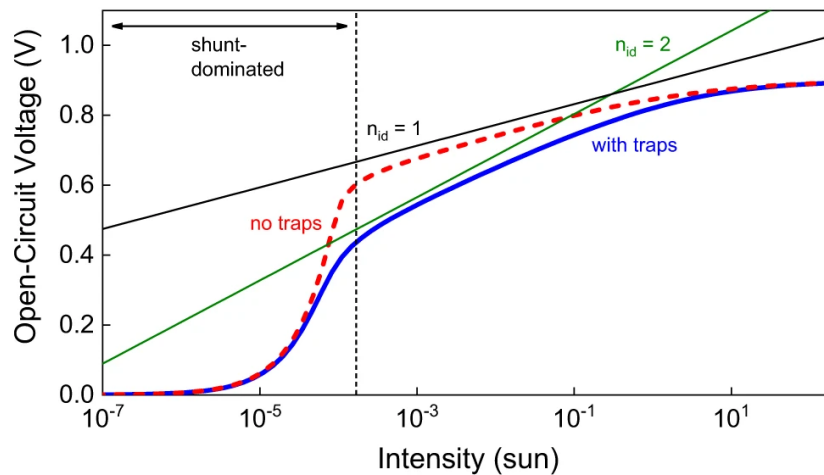


Abbildung 3.7: Auswirkungen von Störstellen in einer organischen Solarzelle auf die beleuchtungsabhängige Leerlaufspannung. Ohne jegliche Störstellen ergibt sich die rote, gestrichelte Kurve. Unter Einbeziehung von Störstellen wird die blaue, durchgezogene Kurve erhalten. Bimolekulare Rekombination führt zu einer Steigung von  $2 k_B T/e$  ( $n_{id} = 2$ , grüne Gerade), Rekombination an Störstellen zu einer Steigung von  $1 k_B T/e$  ( $n_{id} = 1$ , schwarze Gerade). Abbildung aus [118]. Veröffentlicht von Springer Nature unter Lizenz CC BY 4.0.

Da im Leerlauf alle generierten Ladungsträger rekombinieren müssen, lassen sich die Rekombinationsmechanismen besonders gut im Leerlauf untersuchen. [119] Nach Gleichung 3.8 hängt die Leerlaufspannung logarithmisch von der Bestrahlungsstärke ab. Wird die Leerlaufspannung also über den Logarithmus der Bestrahlungsstärke aufgetragen, entspricht die Steigung gerade  $n \cdot k_B T/e$ . Abbildung 3.7 zeigt die Simulation der Leerlaufspannung ohne jegliche Störstellen (engl. *no traps*). Deutlich zu erkennen ist, dass die Kurve nur bei einer mittleren Bestrahlungsstärke (ca.  $10^{-4}$  bis ca. 1 Sonne) ein annähernd lineares Verhalten aufweist. Wegen eines endlichen Parallelwiderstands wird die Leerlaufspannung bei einer geringen Bestrahlungsstärke vom Leckstrom (engl. *shunt*) dominiert. Bei einer sehr hohen Bestrahlungsstärke ( $> 1$  Sonne) dominieren dann andere Effekte wie beispielsweise der Serienwiderstand. Im Zwischenbereich lässt sich der Idealitätsfaktor bestimmen. Unter Umständen kann es jedoch vorkommen, dass der Parallelwiderstand der Solarzelle derart gering ist, dass er auch bei höheren Bestrahlungsstärken noch dominiert. [120, 121] Um den Idealitätsfaktors unter Betriebsbedingungen zu bestimmen, muss deshalb immer sichergestellt werden, dass der Parallelwiderstand im betrachteten Bereich keine Rolle mehr spielt.

Erweitert man die Simulation um die Rekombination an Störstellen, ergibt sich die durchgezogene, blaue Kurve. Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass die Leerlaufspannung einer Solarzelle mit einer hohen Rekombination durch Störstellen zwar schneller mit der Bestrahlungsstärke ansteigt, insgesamt jedoch deutlich geringer ist als die Leerlaufspannung einer Solarzelle mit weniger Störstellen.

### 3.6 Mikrostruktur in der lichtabsorbierenden Schicht

Eine besondere Bedeutung für fast alle Prozesse in einer organischen Solarzelle kommt der Mikrostruktur der BHJ zu. Wird die Mikrostruktur durch die Prozessierung verändert können sich gleich mehrere Eigenschaften gleichzeitig verändern. Damit die in Abschnitt 3.2 und 3.3 dargestellten Prozesse möglichst effizient ablaufen können, ergeben sich die nachfolgend zusammengefassten Anforderungen: Zuerst sollten durch Absorption erzeugte Exzitonen innerhalb ihrer Lebensdauer an eine Grenzfläche diffundieren können, die Donator- bzw. Akzeptor-Domänen dürfen also nicht größer sein als die doppelte Exzitonendiffusionslänge. Die darauffolgende Trennung der Exzitonen kann außerdem durch eine gewisse Durchmischung von Donator und Akzeptor an der Grenzfläche verbessert werden. Um ein freies Elektron danach jedoch zur Kathode zu leiten, muss die Akzeptor-Domäne mit der Kathode verbunden sein, es müssen also Perkulationspfade zur Kathode existieren. Genauso müssen Donator-Domänen zur Anode führen. Zusätzlich sollten die jeweiligen Domänen für eine hohe Ladungsträgermobilität möglichst phasenrein sein. Darüber hinaus spielt auch die Art der Aggregation der jeweiligen Donator- und Akzeptor-Phase für ihre jeweilige Ladungsträgermobilität eine Rolle. In einer effizienten organischen Solarzelle müssen alle diese Aspekte erfüllt sein. Wird die Mikrostruktur verändert, ändern sich jedoch in der Regel eine Vielzahl der genannten Eigenschaften. Das erschwert zum einen die gezielte Verbesserung einzelner Eigenschaften. Zum anderen haben alle Veränderungen, die an der Zusammensetzung der BHJ vorgenommen werden, wie auch beispielsweise das Einbringen eines Dotanden, gleich mehrere Auswirkungen auf die Funktion der Solarzelle.

#### 3.6.1 Beeinflussung der Mikrostruktur bei der Flüssigphasenabscheidung

Am häufigsten wird ein Polymer als Donator mit einem molekularen Akzeptor kombiniert. Diese werden zusammen in einem Lösungsmittel aufgelöst und dann als Dünnschicht abgeschieden. Während der Abscheidung trocknet das Lösungsmittel und es bildet sich eine Mischstruktur aus dem Donator-Polymer und dem molekularen Akzeptor. Die entstehende Struktur sollte den oben genannten Anforderungen entsprechen. Um das zu erreichen, wurden in der Vergangenheit verschiedene Konzepte erarbeitet. Die Konzepte werden am Beispiel von P3HT in Kombination mit dem Fulleren [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Butansäuremethylester (PC<sub>60</sub>BM) erklärt. Anhand von Mischbarkeitsversuchen wurde gezeigt, dass P3HT nur mit PC<sub>60</sub>BM mischbar ist, wenn es amorph vorliegt. [122] Aus kristallinen Phasen von P3HT wird PC<sub>60</sub>BM hingegen herausgedrängt. Umgekehrt verhindert PC<sub>60</sub>BM auch die Aggregation von P3HT. [123] Die Separation der beiden Materialien durch die Aggregation lässt sich aber nutzen, um die Mikrostruktur der BHJ zu beeinflussen. Li et al. untersuchten die Auswirkung der Trocknungsgeschwindigkeit von aus *o*-Dichlorbenzol abgeschiedenen lichtabsorbierenden P3HT:PC<sub>60</sub>BM-Schichten. [124]

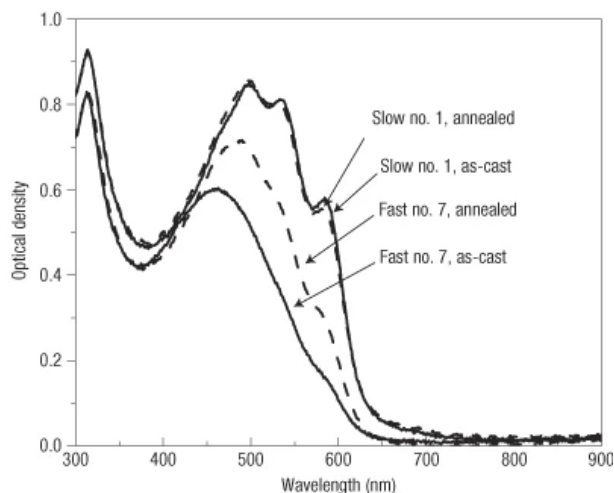


Abbildung 3.8: Auswirkung der Trocknungsgeschwindigkeit von aus Lösung abgeschiedenen lichtabsorbierenden Schichten aus P3HT:PC<sub>60</sub>BM auf die Extinktion der jeweiligen Schicht. Die Extinktion der Schichten ist über der Wellenlänge aufgetragen. Dargestellt ist eine schnell (*Fast no. 7*) und eine langsam (*Slow no. 1*) getrocknete Schicht jeweils ohne (*as cast*) nach mit thermischer Nachbehandlung für 20 min bei 110°C (*annealed*). Abbildung aus [124]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2005.

Bei einer schnellen Schichtbildung liegen P3HT und PC<sub>60</sub>BM fast vollständig durchmischt vor. Dadurch wird die Ausbildung kristalliner Domänen verhindert und damit die Extraktion der Ladungsträger erschwert. Die Folge sind geringe Wirkungsgrade (1,4%). In Abbildung 3.8 ist die Absorption der schnell getrockneten Schicht dargestellt. Nach dem HJ-Aggregat-Modell (vergleiche Abschnitt 2.2.2) lässt sich die Absorption amorphem P3HT zuordnen. Der geringe 0-1-Übergang bei ca. 590 nm lässt auf geringe exzitonische Kopplung schließen und damit auf eine sehr ungeordnete Struktur. Die Anordnung von P3HT-Ketten durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung wird durch PC<sub>60</sub>BM unterdrückt. Dabei wurde ein thermodynamisch ungünstiger Zustand eingefroren. Schon die thermische Nachbehandlung bei 110°C sorgt für eine stärkere Aggregation von P3HT. Wird die Trocknungsgeschwindigkeit verlangsamt, kann P3HT deutlich stärker aggregieren. In diesem Fall lässt sich ein deutlich ausgeprägter 0-1-Übergang erkennen, was auf erhöhte Intrachain-Ordnung schließen lässt. Dadurch wird nicht nur die Ladungsträgermobilität auf P3HT erhöht, sondern es kommt auch zur stärkeren Phasenseparation zwischen P3HT und PC<sub>60</sub>BM. Der erreichte Wirkungsgrad wurde in diesem Fall auf 3,5% gesteigert. [124] Der gleiche Effekt kann auch durch die Verwendung von Lösungsmitteladditiven erreicht werden. [125] Bei Lösungsmitteladditiven handelt es sich um Lösungsmittel mit einer hohen Siedetemperatur und einem geringen Dampfdruck, die in geringer Konzentration dem Hauptlösungsmittel zugegeben werden, um die Schichtbildung zu beeinflussen. Während der Schichttrocknung verdunstet zuerst das Hauptlösungsmittel. Das Lösungsmitteladditiv verbleibt zunächst in der Schicht. Im einfachsten Fall verlangsamt das Lösungsmitteladditiv dadurch die Trocknung

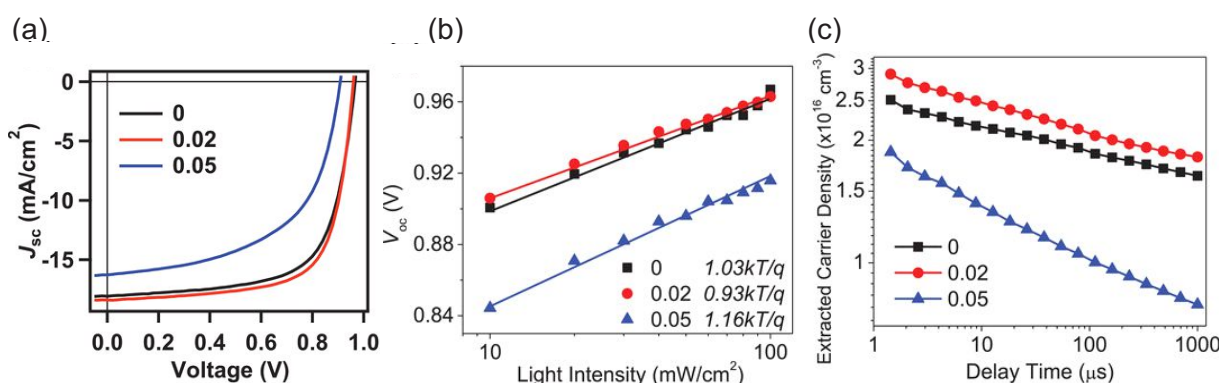


Abbildung 3.9: Typische Auswirkung der Dotierung auf das elektrische Verhalten organischer Solarzellen, illustriert an einer Solarzelle mit FTAZ:IT-M als lichtabsorbierende Schicht ohne, mit  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  (0,2 wt% oder 0,5 wt%) relativ zur Masse des Polymers. (a) J-U-Kennlinien der zugehörigen Solarzellen. Eine optimale, geringe Menge Dotand führt zu einem höheren Füllfaktor und Kurzschlussstrom. Bei zu hoher Dotierung gehen alle Kennwerte zurück, vor allem auch die Leerlaufspannung. (b) Leerlaufspannung in Abhängigkeit zur Bestrahlungsstärke. Eine größere Steigung der an die Messpunkte angepassten Gerade lässt auf eine stärkere Rekombination an Störstellen schließen. (c) Extrahierbare Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit zwischen Lichtimpuls und Extraktion. Abbildung aus [127]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2019.

und es kann wie im oberen Beispiel eine stärkere Phasenseparation stattfinden. Außerdem kann durch Lösungsmitteladditive die lokale Aggregation verbessert werden.

Solarzellen mit PTB7:[6,6]-Phenyl- $\text{C}_{71}$ -Butansäuremethylester ( $\text{PC}_{70}\text{BM}$ ) als lichtabsorbierende Schicht zeigen die umgekehrte Problematik wie  $\text{P3HT}:\text{PC}_{60}\text{BM}$ . Wird  $\text{PTB7}:\text{PC}_{70}\text{BM}$  ohne Lösungsmitteladditiv aus *o*-Xylol abgeschieden, kommt es zu einer zu starken Phasenseparation. Durch die Verwendung von Lösungsmitteladditiven, die eine selektive Löslichkeit für  $\text{PC}_{70}\text{BM}$  aufweisen, lässt sich die Phasenseparation unterdrücken und der Wirkungsgrad wird von 1,7% auf 6,9% verbessert. [126]

### 3.6.2 Einfluss der Dotierung auf die Funktion von organischen Solarzellen

Dotanden können eingesetzt werden, um den Wirkungsgrad organischer Solarzellen zu verbessern. Einen Überblick über Veröffentlichungen, in denen gezeigt wird, dass die Zugabe von Dotanden zur BHJ einer organischen Solarzelle zur Verbesserung des Wirkungsgrads führt, ist in [70] zu finden.

Das Einbringen eines Dotanden kann verschiedene Auswirkungen auf die BHJ der Solarzelle haben. Deshalb ist eine Zuordnung des Effekts nicht trivial. Meist wird als Ursache für die Verbesserung des Wirkungsgrades das Füllen der Fallenzustände genannt. [128–131] Dadurch wird der Ladungstransport verbessert und die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Level steigt. Die Veränderung der Mikrostruktur, insbesondere der Aggregation durch die Dotierung, dürfte hin-



gegen einen oftmals unterschätzten Einfluss aufweisen. [132, 133] Wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt wurde, kann die Dotierung eines organischen Halbleiters dessen Aggregation vor allem in Intrachain-Richtung verstärken und damit die Ladungsträgermobilität verbessern. Andererseits sollte die Anwesenheit der ionisierten Dotanden die Ladungsträgermobilität verringern. Yu et al. zeigten, dass der positive Effekt auf die betrachteten Solarzellen durch die Zugabe von Tetracyanochinodimethan (TCNQ) ausschließlich durch eine Veränderung der Schicht-Morphologie zustande kommt. [134] Auch Xiong et al. führten die Verbesserung der Solarzellenparameter dotierter Solarzellen auf die erhöhte Domänenreinheit in der dotierten BHJ zurück, was zu einer besseren Lebensdauer und Mobilität der Ladungsträger führt. [133] Nach Shang et al. können beide Effekte bei verschiedenen Donator:Akzeptor-Kombinationen und Dotierkonzentrationen in unterschiedlichem Ausmaß auftreten. [132] Daher ist eine eingehende Analyse der organischen Solarzellen notwendig, um zwischen den Einflüssen auf die Mikrostruktur der BHJ und auf die elektronischen Eigenschaften unterscheiden zu können.

Die Auswirkung des Dotanden auf die J-U-Kennlinie der Solarzelle ist in Abbildung 3.9a dargestellt. Die Zugabe kleinster Mengen des Dotanden ( $\ll 1\%$ ) führt in vielen Fällen zu einem verbesserten Kurzschlussstrom und einem deutlich erhöhten Füllfaktor. Zu große Mengen des Dotanden ( $\approx 1\%$ ) hingegen haben eine Reduktion aller Parameter, aber vor allem auch der Leerlaufspannung, zur Folge. [70] Aus der Messung der beleuchtungsabhängigen Leerlaufspannung 3.9b lässt sich schließen, dass die Ursache eine erhöhte Rekombination an Störstellen ist (vergleiche die Diskussion zum Idealitätsfaktor in Abschnitt 3.5). Bestätigt wird diese Schlussfolgerung durch die Betrachtung der zeitabhängigen Messung der extrahierbaren Ladungsträgerdichte (Abbildung 3.9). Wegen der erhöhten Rekombination geht die Anzahl an extrahierten Ladungsträgern aus einer Solarzelle mit 0,05% F<sub>4</sub>TCNQ deutlich schneller zurück als ohne Dotand. [114, 133, 135]



## 4 Organische Nanopartikeldispersionen

### 4.1 Mischbarkeit von Polymeren mit Flüssigkeiten

Um organische halbleitende Polymere und Moleküle als Dünnschicht abscheiden zu können, werden sie in Lösungsmitteln gelöst oder in einem Dispersionsmedium dispergiert. Die Grundlage hierfür bildet die Interaktion des organischen Halbleiters mit der jeweiligen Flüssigkeit, durch die ihre Mischbarkeit bestimmt wird.

Die Mischbarkeit eines Polymers mit einer Flüssigkeit lässt sich durch die Theorie von Flory-Huggins beschreiben. Dafür wird ein einfaches Gittermodell gebildet, das die Änderung der freien Enthalpie durch die Mischung von Polymer und Flüssigkeit beschreibt. Zur Darstellung der relevanten Zusammenhänge wird das Modell im Folgenden kurz dargestellt. Für eine ausführliche Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen. [136].

Die Änderung der freien Enthalpie durch die Mischung zweier Stoffe ergibt sich bei gleichbleibender Temperatur und Druck zu:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4.1)$$

mit der Änderung der Enthalpie  $\Delta H_m$  und der Änderung der Entropie  $\Delta S_m$ , sowie der Temperatur  $T$ . Zunächst soll die Änderung der Entropie durch die Mischung zweier gleich großer Moleküle 1 und 2 betrachtet werden. Das Gittermodell nimmt an, dass die Moleküle in einem dreidimensionalen Gitter angeordnet sind und zu jedem Zeitpunkt genau einen Gitterplatz einnehmen. Dadurch lässt sich die Änderung der Entropie durch die Mischung  $\Delta S_m$  von der Anzahl möglicher Anordnungen der beiden Komponenten mit der jeweiligen Anzahl  $N_1$  und  $N_2$  auf den insgesamt verfügbaren Gitterplätzen  $N_1 + N_2$  ableiten und es folgt:

$$\Delta S_m = -k_B \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (4.2)$$

mit  $k_B$  der Boltzmann-Konstanten. Um die Löslichkeit des Polymers in einem Lösungsmittel zu beschreiben, nimmt die Flory-Huggins-Theorie nun an, dass sich ein Polymer durch eine Kette miteinander verbundener Untereinheiten, die jeweils einen Gitterplatz einnehmen, beschreiben lässt. Die Anzahl der besetzten Gitterplätze ergibt sich aus der Anzahl der Untereinheiten  $x$

multipliziert mit der Anzahl der Polymere  $N_2$ . Damit ergibt sich für die Änderung der Entropie des Polymers (Komponente 2) im Lösungsmittel (Komponente 1):

$$\Delta S_m = -k_B \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \right) \quad (4.3)$$

Durch die Definition des Volumenanteils der Komponenten als  $\phi_1 = N_1/(N_1 + xN_2)$  und  $\phi_2 = xN_2/(N_1 + xN_2)$  sowie der Umrechnung der Anzahl von Teilchen  $N$  auf die Stoffmenge  $n$  ergibt sich mit der Gaskonstanten  $R$ :

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (4.4)$$

Die durch Mischung erzeugte Änderung der Entropie ist in diesem Modell zunächst völlig unabhängig von den verwendeten Materialien. Die Änderung der Enthalpie kommt hingegen durch die materialspezifische Änderung der Interaktionen zwischen den Komponenten, die mit dem Interaktionsparameter  $\chi$  beschrieben werden kann, zustande. Die Änderung der Enthalpie  $\Delta H_m$  lässt sich ausdrücken als:

$$\Delta H_m = k_B T \frac{N_1 \cdot xN_2}{N_1 + xN_2} \cdot \chi = RT n_1 \phi_2 \chi \quad (4.5)$$

Der Interaktionsparameter setzt sich zusammen aus der Interaktion zwischen dem Lösungsmittel mit sich selbst  $\chi_{11}$ , dem Polymer mit sich selbst  $\chi_{22}$  und der Interaktion zwischen den beiden  $\chi_{12}$ . Bei der Mischung lässt sich die Änderung der Interaktion zusammenfassen zu:

$$\chi = \chi_{12} - \frac{1}{2} (\chi_{22} + \chi_{11}) \quad (4.6)$$

Insgesamt ergibt sich für die freie Enthalpie:

$$\Delta G_m = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi] \quad (4.7)$$

Der Beitrag der Entropie ist dabei immer negativ und ist in dieser Näherung unabhängig von den betrachteten Materialien. Die Enthalpie hängt vom Interaktionsparameter  $\chi_{12}$  ab und kann sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Ergibt sich insgesamt eine negative freie Enthalpie, läuft die Mischung freiwillig ab und das Polymer löst sich auf. Die Löslichkeit eines Polymers lässt sich somit durch den Interaktionsparameter  $\chi_{12}$  beeinflussen. Die Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme von halbleitenden Polymeren sorgen für eine starke Interaktion dieser Polymere mit sich selbst (vergleiche Abschnitt 2.2.2). Um die Polymere dennoch auflösen zu können, ohne das  $\pi$ -System zu verändern, werden nicht-konjugierte Seitenketten an dem  $\pi$ -

konjugierten Rückgrat angebracht. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Alkylketten. Wegen dieser Seitenketten wird die  $\pi$ - $\pi$ -Aggregation sterisch unterdrückt, wodurch die Interaktion des Polymers mit sich selbst ( $\chi_{22}$ ) reduziert wird. [137] Darüber hinaus können aber auch Seitengruppen verwendet werden, welche die Interaktion mit einem spezifischen Lösungsmittel ( $\chi_{12}$ ) erhöhen. Dadurch lassen sich organische Halbleiter so modifizieren, dass sie auch in nahezu beliebigen Lösungsmitteln löslich sind. [138]

In dem Flory-Huggins-Modell wird das Polymer als eine Kette aus Untereinheiten betrachtet, bei denen sich die Untereinheiten zueinander zufällig anordnen. Das ist näherungsweise nur für ein sehr gutes Lösungsmittel gegeben, das sich durch einen Wechselwirkungsparameter  $\chi$  deutlich kleiner als 0,5 auszeichnet. In diesem Fall ist die Interaktion zwischen Polymersegment und Lösungsmittel größer als die zwischen zwei Polymersegmenten. Die Polymerkette liegt in einer ausgedehnten, zufällig angeordneten Konformation vor. [139] Ist die Interaktion eines Polymersegments zu einem anderen Polymersegment jedoch größer als zum Lösungsmittel ( $\chi > 0,5$ ), entstehen mehr Kontakte der Polymersegmente und das Polymer bildet ein kompaktes Knäuel. Je kleiner  $\chi$  ist, desto kompakter wird in der Regel das Polymer-Knäuel. Ein Lösungsmittel, das genau in der Mitte liegt ( $\chi = 0,5$ ), dessen Interaktion mit sich selbst also genauso groß ist wie mit dem Lösungsmittel, wird als Theta-Lösungsmittel bezeichnet. [139]

## 4.2 Dispersionen

Der Begriff Dispersion bezeichnet in der Kolloidchemie ein heterogenes Gemisch aus mindestens zwei Stoffen. Im Allgemeinen liegen ein oder mehrere Stoffe fein verteilt als disperse Phase innerhalb der homogenen Phase, dem Dispersionsmedium, vor. Da in dieser Arbeit organische Halbleiter als Feststoff aus der Flüssigphase abgeschieden werden sollen, werden in der Folge ausschließlich dispergierte Feststoffe in einer Flüssigkeit als Dispersionsmedium betrachtet.<sup>1</sup> In einer Lösung liegt ein Feststoff atomar oder molekular verteilt vor und das Stoffgemisch bildet eine einzige Phase. In einer Dispersion bildet der Feststoff eine eigene Phase, es können sich also nur Feststoffteilchen in dieser getrennten Phase befinden, die Teilchen der flüssigen Phase jedoch nicht. In atomaren oder niedermolekularen Feststoffen erfordert das, dass die feste Phase aus mehreren Teilchen besteht. Polymere bilden einen Sonderfall. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben kann das Polymer je nach Lösungsmittelqualität dabei eher gestreckt oder eher als kompaktes Knäuel vorliegen. [140] Ab einer hinreichend schlechten Lösungsmittelqualität kann die flüssige Phase nicht mehr in das Polymerknäuel eindringen, damit liegen zwei getrennte Phasen vor. Dieser Zustand wird dennoch als Dispersion bezeichnet, obwohl die feste Phase

---

<sup>1</sup>Obwohl eine zweiphasige Dispersion aus in Flüssigkeit dispergiertem Feststoff als Suspension bezeichnet wird, wird im Folgenden dennoch der weithin gebräuchliche Begriff „Dispersion“ verwendet.

nur aus einem Molekül, dem Polymer, besteht.

Als kolloidale Dispersion werden Dispersionen bezeichnet, bei denen der dispergierte Feststoff in Form von Partikeln mit einer Größe zwischen ca. 1 nm und 1 µm vorliegt. Die Bewegung dieser Partikel kann durch die brownische Teilchenbewegung beschrieben werden. [141, 142] Die umgebenden Moleküle der Flüssigkeit stoßen permanent mit den Feststoff-Partikeln und sorgen dadurch für eine zufällige Bewegung der Partikel. Für die mittlere zurückgelegte quadratische Wegstrecke des brownischen Teilchens  $\langle x^2 \rangle$  gilt in Abhängigkeit zum Partikelradius  $r$ :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta} t \cdot \frac{1}{r} \quad (4.8)$$

mit der absoluten Temperatur  $T$ , der Viskosität des Mediums  $\eta$  und der Zeit  $t$ . Sie nimmt mit dem Partikelradius ab, folglich nimmt auch die Diffusion ab. Besitzt der Feststoff eine größere (kleinere) Dichte als das Dispersionsmedium, führt das bei zu großen Partikeln ( $\gg 1\mu\text{m}$ ) zum Sedimentieren (Aufschwimmen) des Feststoffs. [140] Bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten organischen Halbleiter liegt die Dichte der dispergierten Feststoffe immer höher als die des Dispersionsmediums, weshalb in der Folge immer vom Sedimentieren der Feststoffpartikel ausgegangen wird. Außerdem weisen die Partikel des dispergierten Feststoffs der betrachteten Dispersionen zumeist eine mittlere Größe im Bereich von einigen Nanometern bis wenigen hundert Nanometer auf. Per Definition werden Partikel größer als hundert Nanometer nicht mehr als Nanopartikel bezeichnet. Da sich die Eigenschaften der Partikel aber nicht ab dieser Grenze schlagartig ändern, wäre eine sprachliche Unterscheidung nur wenig zielführend. Deshalb werden kolloidale Partikel in der Folge als Nanopartikel und die zugehörigen Dispersionen als Nanopartikeldispersionen bezeichnet.

### 4.3 Stabilisierung von Nanopartikeln

Da die Wechselwirkung zwischen dispergiertem Feststoff und Dispersionsmedium unvorteilhaft ist, strebt das System danach, die Grenzfläche zu minimieren. Deshalb handelt es sich thermodynamisch um instabile Systeme. Die geringste Grenzfläche zwischen den beiden läge vor, wenn sie in zwei getrennten aufeinander geschichteten Phasen vorliegen würden. Dennoch kann der dispergierte Zustand über einen langen Zeitraum stabil bleiben. Ob eine Dispersion als kolloidal stabil bezeichnet werden kann, ist somit auch immer abhängig vom relevanten Zeitraum.

Die Minimierung der Grenzfläche zwischen dem dispergiertem Feststoff und dem Dispersionsmedium wird durch das Agglomerieren der Feststoff-Nanopartikel getrieben. Stoßen zwei Nanopartikel durch die brownische Bewegung miteinander zusammen, führen die Van-der-Waals-

(VdW-)Kräfte zu einer Anziehung, die die Partikel aneinanderhaften lassen. Dadurch bilden sich Agglomerate aus den einzelnen Partikeln, die weiterwachsen können. Sobald sie eine Größe von einigen Mikrometern überschreiten, überwiegt die Schwerkraft über die brownische Bewegung, wodurch die Agglomerate sedimentieren. Dieser Trennprozess, der letztlich zu einer fast reinen Phase aus Dispersionsmedium führt, wird Koagulation genannt. In der Praxis führt die Koagulation nicht zu einer vollständig von dem Dispersionsmedium getrennten homogenen Feststoff-Phase. Sind die Agglomerate so groß, dass die Rauheit ihrer Oberfläche größer ist als die kolloidale Dimension, entstehen bei der Annäherung der Agglomerate weniger mögliche Kontaktpunkte als bei einer ebenen Oberfläche. Da die VdW-Kräfte mit dem Abstand sehr stark abfallen ( $\propto r^6$ ), reduziert sich im Mittel die Anziehung. [140] Das Sediment besteht somit aus einer Ansammlung makroskopischer Flocken-artiger Agglomerate, zwischen denen aber immer noch Dispersionsmedium vorhanden ist.

Unter Abwesenheit einer abstoßenden Kraft ist die Agglomeration der Nanopartikel einer Dispersion rein diffusionsbeschränkt. [140] In der Regel führt das zu einem rapiden Wachstum der Nanopartikel, sodass innerhalb weniger Sekunden makroskopische Feststoff-Flocken entstehen. Zwar kann der Prozess verlangsamt werden, etwa durch Verringerung der Konzentration, der Temperatur oder durch die Erhöhung der Viskosität des Dispersionsmedium. Für die meisten technischen Anwendungen stellen diese Maßnahmen allerdings keine Option da. Um das Partikelwachstum direkt zu unterdrücken und somit eine Dispersion zu erhalten, die über einen längeren Zeitraum stabil bleibt, sind zusätzliche physikalische Mechanismen erforderlich, die das Aneinanderhaften zweier Partikel erschweren. Man spricht von der Stabilisierung der Dispersion. Eine Dispersion kann entweder sterisch oder elektrostatisch stabilisiert werden.

Für eine sterische Stabilisierung werden meist lange, im Dispersionsmedium lösliche Polymerketten an der gesamten Oberfläche der Nanopartikel angebracht. Da die Polymerketten selbst gelöst sind, also stark mit den Lösungsmittelmolekülen wechselwirken, besteht kaum Anziehung zwischen den Ketten des einen und den Ketten des anderen Nanopartikels. Die unlöslichen Kerne der Nanopartikel selbst werden aber durch die gelösten Ketten sterisch an einer Annäherung gehindert, sodass der Abstand zu groß für eine VdW-Anziehung ist. Hierfür können beispielsweise Tenside verwendet werden. Tenside sind grenzflächenaktive Stoffe, d.h. sie lagern sich an Grenzflächen zwischen zwei nicht ineinander löslichen Stoffen an, im konkreten Fall zwischen den Feststoff-Partikeln und dem Dispersionsmedium. Die gezielte Anlagerung wird durch ihre chemische Struktur erreicht. Ein Teil kann molekular gut mit dem Feststoff-Partikel wechselwirken, dieser ist dem Feststoff-Partikel zugewandt. Der andere Teil ragt in das Dispersionsmedium hinein. Dieser kann entweder aus langen Ketten bestehen, die sterisch stabilisieren, oder eine Ladung tragen, sodass das Tensid elektrostatisch stabilisiert.

### 4.3.1 Elektrostatische Stabilisierung

Eine Möglichkeit, Nanopartikel zu stabilisieren ist die elektrostatische Stabilisierung. Durch eine elektrostatische Aufladung der Nanopartikel entsteht eine abstoßende Kraft zwischen den Nanopartikeln, die zu einer Stabilisierung der Dispersionen führt. Dafür müssen alle Nanopartikel eine Ladung des gleichen Vorzeichens tragen. Durch das elektrostatische Potential der Nanopartikel entsteht eine abstoßende Kraft zwischen ihnen. Um die abstoßende Kraft zu berechnen, wird zunächst das Potential eines kugelförmigen Partikels in einem Elektrolyten betrachtet. Die nachfolgenden Überlegungen sind größtenteils den Erläuterungen von Lagaly et al. entnommen. [139] Da Ionen der entgegengesetzten Ladung von der Ladung des Nanopartikels angezogen werden, wird nach dem Gouy-Chapman-Modell das vom Partikel ausgehende elektrische Feld von Ionen gegensätzlicher Ladung abgeschirmt. Die Verteilung dieser Ionen um den geladenen Nanopartikel herum wird bestimmt vom Wechselspiel der elektrostatischen Anziehung und der thermischen Energie, durch die die Ionen vom Nanopartikel weggetrieben werden. Die Ionen bilden eine Hülle um den Nanopartikel, die exponentiell abfällt. Nach Stern lässt sich diese Hülle, die elektrochemische Doppelschicht genannte wird, in zwei verschiedene Bereiche unterteilen. [140] Die innere kompakte Schicht, aus der die Coionen, also Ionen mit dem gleichen Vorzeichen wie die Partikelladung, gedrängt werden, und die diffuse äußere Schicht, in der die Coionen koexistieren. Der Schichtaufbau ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Die innere Schicht, auch Stern-Schicht genannt, kann zusätzlich in eine innere und äußere Helmholtz-Schicht eingeteilt werden. Interessant ist diese Einteilung vor allem, weil angenommen wird, dass alle rein coulombsch gebundenen Ionen sich in der äußeren Helmholtz-Schicht befinden und durch mindestens eine Schicht aus Lösungsmittelmolekülen von der Oberfläche getrennt sind. Nur Ionen, die eine über die coulombsche Wechselwirkung hinausgehende Bindung zur Oberfläche besitzen, befinden sich in der inneren Helmholtz-Schicht, man nennt sie spezifisch adsorbiert. Alle durch coulombsche Wechselwirkung gebundenen Ionen sind hingegen nicht spezifisch adsorbiert. [140]

Für die Berechnung des Oberflächenpotentials genügt an dieser Stelle die Betrachtung nach Stern. Das Stern-Modell besagt, dass das Oberflächenpotential nach der inneren Schicht auf das Stern-Potential  $\psi_d$  abgefallen ist. Das effektiv wirksame Potential für die elektrostatische Stabilisierung von Nanopartikeln ist somit das Stern-Potential. Unter Verwendung der linearisierten Form der Poisson-Boltzmann-Gleichung und der Debye-Hückel-Näherung berechnet sich das



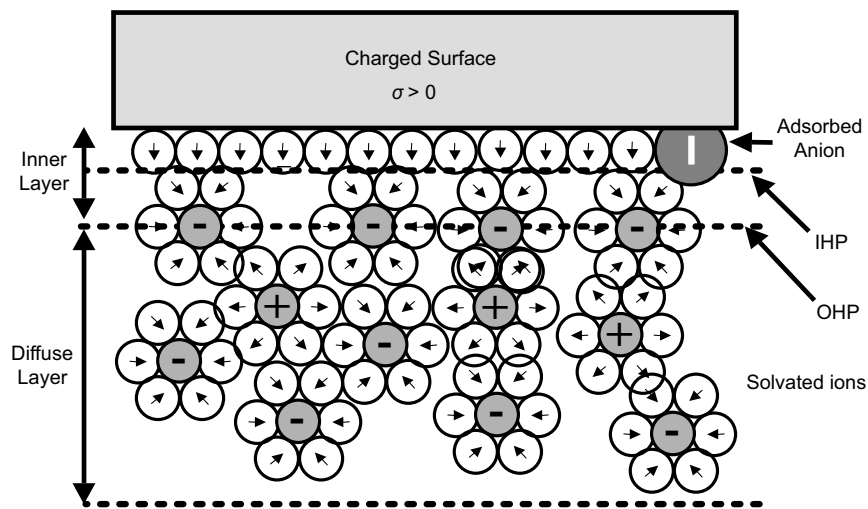


Abbildung 4.1: Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht, die sich an einer positiv geladenen Oberfläche in Flüssigkeiten ausbildet. Um die geladene Oberfläche und die Ionen sind die Lösungsmittelmoleküle durch weiße Kreise dargestellt. Die Ausrichtung ihres Dipols ist mit Pfeilen angedeutet. Die Ionen sind durch graue Kreise mit ihrer entsprechenden Ladung dargestellt. In der inneren Helmholtz-Schicht (*IHP*) befinden sich nur Lösungsmittelmoleküle oder fest adsorbierte Anionen. Die Anionen, die sich wegen der positiven Ladung der Oberfläche an der Oberfläche ansammeln, befinden sich erst in der äußeren Helmholtz-Schicht (*OHP*). Beide Schichten zusammen bilden die Stern-Schicht (*Inner Layer*). In der äußeren diffusen Schicht (*Diffuse Layer*) schirmen weitere Anionen die Oberflächenladung ab. Ihre Anordnung ist eher zufällig und sie sind nicht an die Oberfläche gebunden. Außerdem befinden sich auch Kationen in dieser diffusen Schicht. Abbildung aus [140]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2010.

Potential  $\psi(x)$  (für kleine Potentiale,  $\psi \leq 25$  mV) in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche der Kugel<sup>2</sup>  $x$  zu:

$$\psi(x) = \psi_d \frac{R}{R+x} e^{-\kappa x} \quad (4.9)$$

mit dem Stern-Potential  $\psi_d$ , dem Kugelradius  $R$  und der reziproken Debye-Hückel-Länge  $\kappa$ . Das Potential fällt somit exponentiell vom Partikel ab und geht für  $x \rightarrow \infty$  gegen 0. Die Debye-Hückel-Länge  $1/\kappa$  ist ein Maß für die Dicke der diffusen Ionenschicht; das Potential ist bei  $1/\kappa$  auf ungefähr  $1/e$  abgefallen. Für einen symmetrischen, einwertigen Elektrolyten gilt:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A c_0 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} \quad (4.10)$$

mit der Avogadro-Konstanten  $N_A$  und der Ionenkonzentration  $c_0$  (in mol/l), der Elementarladung  $e$ , der stoffabhängigen relativen Permittivität des Dispersionmediums  $\epsilon_r$ , der Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$ , sowie der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  multipliziert mit der absoluten Temperatur  $T$ . Damit wird die Debye-Hückel-Länge durch die Permittivität und die Ionenkonzentration des Dispersionsmediums beeinflusst. Ist die Ionenkonzentration genau 0, so ist auch  $\kappa$  gleich 0 und es ergibt sich für Formel 4.9 genau das coulombsche Potential.

Weil die Ionenschicht die Ladungen der Nanopartikel in Dispersionmedien mit einer hohen Ionenkonzentration abschirmt, entsteht die Abstoßung zweier geladener Partikel nicht direkt durch die elektrostatische Abstoßung. Kommen sich zwei Partikel mit einer diffusen Ionenschicht näher, sorgt der osmotische Druck der Ionenschichten, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, für eine Abstoßung. Die potenzielle Energie  $V$  kann für einwertige Ionen und 2 gleich große Partikel wie folgt ausgedrückt werden: [143]

$$V(D) = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0R \left(\frac{k_B T}{e}\right)^2 \tanh^2\left(\frac{e\psi_d}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa D) \quad (4.11)$$

Für den Sonderfall niedriger Ionenkonzentrationen in unpolaren Medien, ist allerdings umstritten, ob der osmotische Druck für die Abstoßung verantwortlich ist. [144–146] Ist die Anzahl der Ionen im Lösungsmittel deutlich geringer als die Anzahl der Gegenionen, die zu den Ladungen auf dem Nanopartikel gehören, wird ein anderer Ansatz gewählt (engl. *counter-ion on-*

<sup>2</sup>Nach Stern müsste eigentlich nicht nur das Potential  $\psi_d$  statt dem Potential  $\psi_0$  betrachtet werden, sondern auch statt des Radius der Partikeloberfläche der Radius der Ausdehnung der Stern-Schicht. Da der Radius der betrachteten Partikel groß im Vergleich zur Ausdehnung der Stern-Schicht ist, wurde dieser Unterschied in dieser Arbeit zur Vereinfachung vernachlässigt.

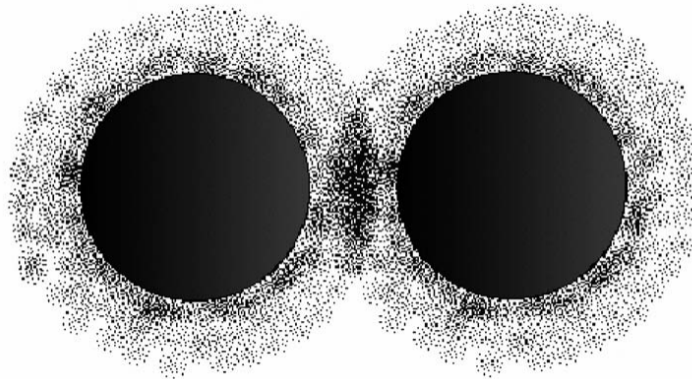


Abbildung 4.2: Illustration des Überlapps von zwei diffusen Ionenschichten, der wegen des entstehenden osmotischen Drucks zu einer Abstoßung der beiden Partikel führt aus. Abbildung aus [140]. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2010.

ly, CIO). [147] Beim CIO-Ansatz wird von einer rein coulombschen Abstoßung ausgegangen. Dann ergibt sich  $V(D)$  zu:

$$V(D) = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_d R^2 \psi_0^2}{D + 2R} \exp(-\kappa D) \quad (4.12)$$

Im Vergleich zur osmotischen Abstoßung durch die Ionenschicht ist die rein coulombsche Abstoßung sehr weitreichend, aber auch entsprechend schwach. Überlagern sich bei hohen Konzentrationen die Felder der einzelnen Nanopartikel, führt das zu einer schwächeren Barriere gegen die Agglomeration. Deshalb wird erstens argumentiert, dass Dispersionen mit coulombscher Abstoßung in hohen Konzentrationen instabil werden. Zweitens könnte die Zugabe kleiner Salz-Mengen eine diffuse Ionenschicht erzeugen, durch die die Barriere eine geringere Ausdehnung hat. Weil sich die Felder dadurch nicht mehr überlagern, könnte somit die Stabilität erhöht werden. [143]

Die Löslichkeit von Salzen hängt hauptsächlich von der Permittivität des Lösungsmittels ab. Wegen der Entropie, die durch die Verteilung der Ionen im Lösungsmittel entsteht, kommt es zum Auflösen der Salze in dem Lösungsmittel. Dem entgegen steht die coulombsche Bindungsenergie  $\Delta\mu$  zwischen den Ionen  $X^+$  und  $Y^-$ :

$$\Delta\mu \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(a_{X^+} + a_{Y^-})} \quad (4.13)$$

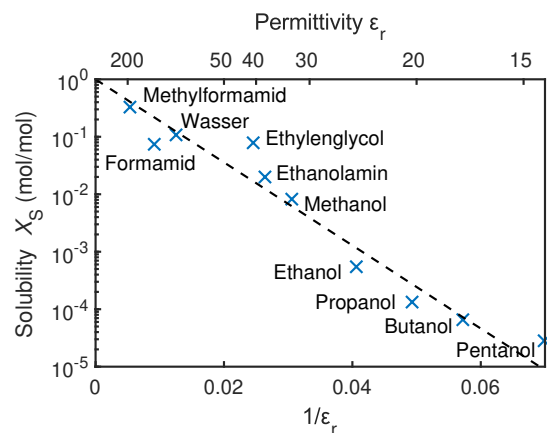


Abbildung 4.3: Löslichkeit von Natriumchlorid in unterschiedlichen Lösungsmitteln über der Permittivität der Lösungsmittel. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Permittivität ist jeweils als Gerade eingezeichnet. Werte aus [143].

mit dem Ionenradius des positiven Ions  $a_{X^+}$  und des negativen Ions  $a_{Y^-}$ . Die Löslichkeit  $X_S$  hängt damit exponentiell von der Bindungsenergie ab:

$$X_S = e^{-\Delta\mu/(k_B T)} = \exp\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(a_{X^+} + a_{Y^-})k_B T}\right) \quad (4.14)$$

Auch wenn die Beschreibung der Polarisation eines Mediums mittels  $\epsilon_r$  im mikroskopischen streng genommen nicht gültig ist, stimmt die daraus folgende Vorhersage der Löslichkeit gut mit den in Abbildung 4.3 dargestellten Messdaten überein. Bei einer größeren Permittivität wird die Ionenladung stärker abgeschirmt, die Anziehung sinkt, also steigt die Löslichkeit. Ein größerer Ionenradius hat auch eine geringere Anziehung und damit eine höhere Löslichkeit zur Folge. Nach der Definition von van der Hoeven and Lyklema können Lösungsmittel innerhalb dreier Klassen eingeteilt werden: [148]

1. Der (Semi-)polare Bereich mit  $\epsilon_r \geq 11$ , der dieselben Betrachtungen zulässt wie in wässrigen Dispersionen.
2. Der wenig polare Bereich mit  $11 > \epsilon_r > 5$ , in dem eine eindeutige Zuordnung schwierig ist. Hier spielt vor allem die eingebrachte Ionenkonzentration eine Rolle. Eine Betrachtung muss differenziert erfolgen.
3. Der unpolare Bereich mit  $\epsilon_r \leq 5$ , in dem die Mechanismen, die in polaren Medien wie Wasser gelten, eindeutig nicht mehr möglich sind.

In Lösungsmitteln mit niedriger Permittivität ist die Löslichkeit von Ionen auf jeden Fall zu gering, um genügend Ionen für eine elektrochemische Doppelschicht zur Verfügung zu stel-

len. In diesem Fall kann der CIO-Ansatz verwendet werden. In Lösungsmitteln mit höherer Permittivität ist die Zuordnung allerdings nicht eindeutig. Hier kann die Ionenkonzentration je nach Verarbeitung des Lösungsmittels stark schwanken. Je nachdem könnte sich eine Abstoßung durch den osmotischen Druck oder durch die elektrostatische Abstoßung nach dem CIO-Ansatz ergeben. Marlow interpretierte die Beobachtung, dass die kolloidale Stabilität von organischen Nanopartikeldispersionen vom Hersteller und sogar von der Charge des Ethanol abhängt, als eine Folge der Ionenkonzentration. [149]

#### 4.3.2 Stabilität der Dispersionen (DLVO-Theorie)

Bewegen sich zwei Nanopartikel aufeinander zu, so verhindert die elektrostatische Abstoßung eine weitere Annäherung. Können sie diese Abstoßung überwinden, so überwiegen die VdW-Kräfte, sodass es zu einer Anziehung der Nanopartikel kommt und die Nanopartikel agglomerieren. Diese Zusammenhänge und ihre quantitative Beschreibung, wird durch die DLVO-Theorie beschrieben, die durch Beiträge von Derjaguin und Landau sowie Verwey und Overbeek entwickelt wurde. In Abbildung 4.4a ist einerseits die potenzielle Energie der VdW-Kräfte, die mit  $r^6$  abnimmt und andererseits die elektrostatische Abstoßung nach Formel 4.11 eingezeichnet.<sup>3</sup> Die Addition beider potenzieller Energien liefert die Gesamtwechselwirkung. Dabei ergibt sich eine Energiebarriere, die Nanopartikel von der Agglomeration abhält. Da die thermische Bewegung der Teilchen einer statistischen Verteilung unterliegt, gibt es immer auch Teilchen, die eine größere, z.T. auch sehr viel größere, kinetische Energie aufweisen als  $k_B T$ . Deshalb kommt es trotz einer hohen Barriere zwangsläufig zu Stößen, die zur Agglomeration führen. Solange kein Mechanismus existiert, der einmal agglomerierte Nanopartikel wieder voneinander trennt, führt das letztendlich immer zum Anwachsen der Nanopartikelgröße mit der Zeit. Die Stabilität einer elektrostatischen Dispersion ist damit immer kinetischer Natur und nicht thermodynamischer. [139] Damit lässt sich die Stabilität einer Dispersion nicht absolut definieren, sondern immer nur auf die jeweils relevante Zeitspanne. Dispersionen aus organischen Halbleitern zur Herstellung von Dünnschichten benötigen eine Stabilität von einigen Wochen bis Monate. Empirisch gilt eine Energiebarriere von 10 bis  $20 k_B T$  als ausreichend für eine dauerhafte kinetische Stabilität. [140] Über die DLVO-Theorie lassen sich grundsätzliche Einflüsse auf die Energiebarriere für die Agglomeration und damit auf die Stabilität von Dispersionen ableiten. Die wichtigsten Einflüsse sind in Abbildung 4.4 (c-e) dargestellt. Durch die Erhöhung des Oberflächenpotentials lässt sich auch die Energiebarriere direkt erhöhen. Wird das Oberflächenpotential von 25 mV auf 50 mV verdoppelt, erhöht sich die Barriere von  $4 k_B T$  auf  $19 k_B T$ .

<sup>3</sup>Auch in den Fällen, in denen nicht offensichtlich ist, ob die Abstoßung nach dem klassischen oder nach dem CIO-Ansatz berechnet werden muss, führt diese Berechnung zu den qualitativ gleichen Zusammenhängen wie die Berechnung nach Formel 4.12.

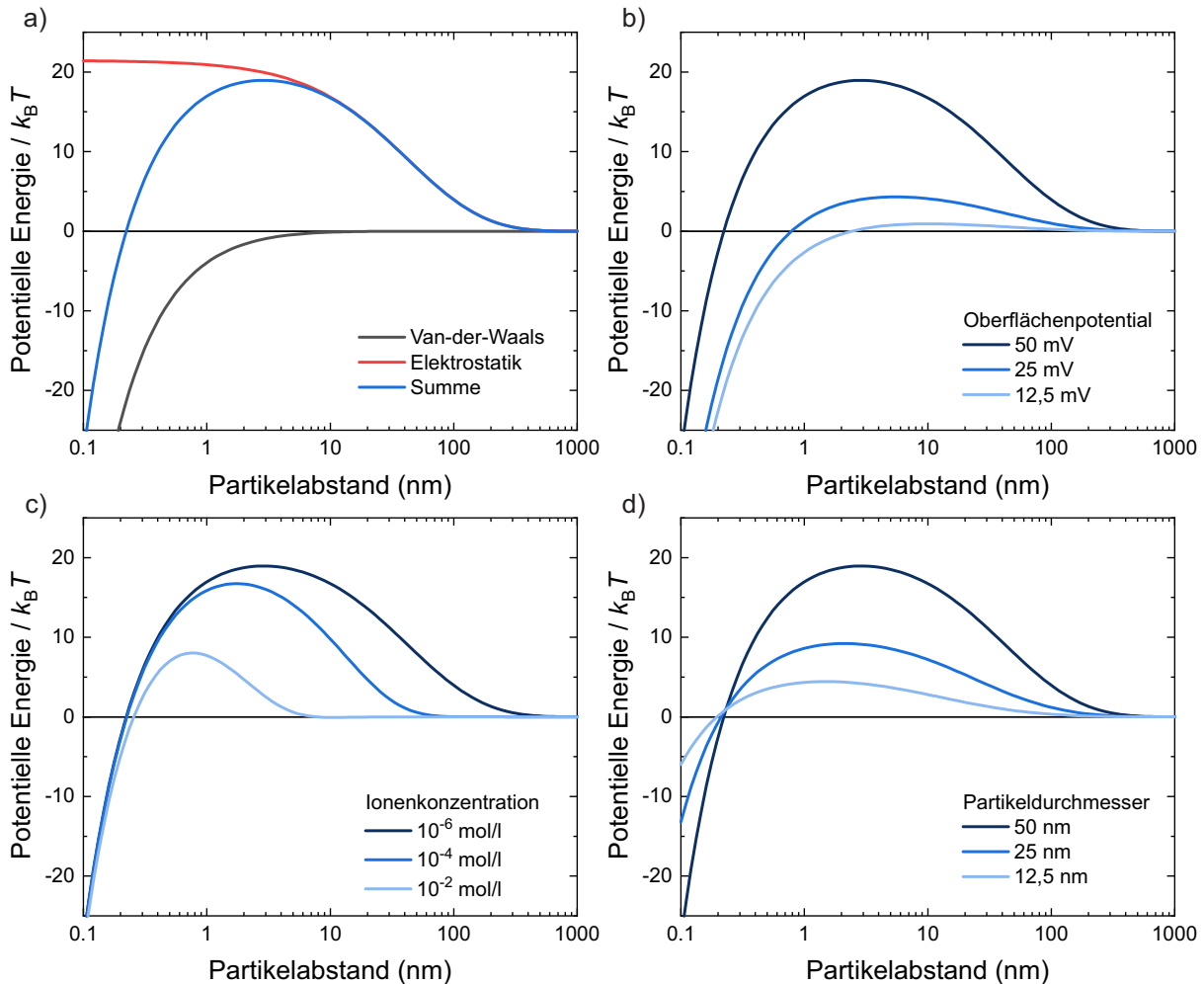


Abbildung 4.4: Entstehung der Energiebarriere gegen die Agglomeration zweier Nanopartikel nach DLVO-Theorie und Einflüsse auf die Höhe der Energiebarriere. In allen Graphen ist die potenzielle Energie zweier Nanopartikel in Abhängigkeit des Abstands eingezeichnet. Eine positive Energie stellt eine Energiebarriere, eine negative Energie eine Energiesenke dar. (a) Die Wechselwirkung zwischen zwei Nanopartikeln kann als Summe der elektrostatischen Abstoßung und der Van-der-Waals-Anziehung dargestellt werden. Als Standard-Parameter (blaue Kurve in a, dunkelblaue Kurve in b-d) wurde jeweils eine Nanopartikelgröße von 50 nm, ein Oberflächenpotential von 50 nV und eine Ionenkonzentration von  $10^{-6}$  mol/l angenommen. Diese Parameter wurden in b-d variiert: In b das Oberflächenpotential, in c die Ionenkonzentration, in d die Nanopartikelgröße. Abbildung aus [149]. Veröffentlicht von Philipp Marlow unter Lizenz CC BY-SA 4.0.

Die Erhöhung des Oberflächenpotentials stellt somit den wichtigsten Ansatzpunkt zur Herstellung kolloidaler Stabilität dar.

Die Erhöhung der Ionenkonzentration um zwei Größenordnungen hat zunächst nur einen geringen Einfluss (von  $18 k_B T$  auf  $17 k_B T$ ). Ab der kritischen Koagulations-Konzentration (engl. *critical coagulation concentration*, CCC) wird die Debye-Hückel-Länge allerdings so weit komprimiert, dass die Nanopartikel sich nahe genug kommen können, um innerhalb der Reichweite der VdW-Kräfte zu sein. Durch die Zugabe großer Salz-Anteile lassen sich somit elektrostatisch stabilisierte Dispersionen destabilisieren, was letztlich zur Koagulation führt. Die Menge des hierfür benötigten Salzes lässt sich als Maß für die Stabilisierung einer Dispersion heranziehen. [139]

Ein wichtiger Zusammenhang für das theoretische Konzept zur Bildung von Nanopartikeln, das in Abschnitt 4.4 beschrieben wird, ist der Einfluss der Nanopartikelgröße auf die Stabilität. Sowohl die VdW- als auch die coulombsche Kraft werden mit einer wachsenden Nanopartikelgröße betragsmäßig größer. In Summe ergibt sich dadurch eine größere Energiebarriere. Wenn also Nanopartikel agglomerieren, wird selbst bei einem gleichbleibendem Oberflächenpotential die Energiebarriere erhöht.

## 4.4 Bildung von Nanopartikeln durch die Fällungsmethode

### 4.4.1 Klassische Theorie zu Keimbildung und Wachstum

Die Bildung von Nanopartikeln durch Übersättigung wird allgemein durch die klassische Theorie zu Keimbildung und Wachstum beschrieben. Wird die Löslichkeit unter die Löslichkeitsgrenze eines Feststoffs reduziert, kommt es zunächst zu einer Übersättigung der Lösung. Durch Anlagerung der Feststoffteilchen bilden sich Keime. Da diese aus wenigen Feststoffteilchen bestehenden Keime allerdings eine große Oberfläche im Vergleich zum Volumen besitzen, führt das fast immer wieder zum Auflösen des Keims. [150] Erst ab einer bestimmten Größe ist der Keim thermodynamisch stabil. Die sogenannte kritische Keimgröße  $r_{\text{crit}}$  ist definiert als:

$$r_{\text{crit}} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad (4.15)$$

mit der Oberflächenenergie  $\gamma$ , dem molaren Volumen der Lösung  $v$  und der Übersättigung der Lösung  $S$ . [151] Die kritische Keimgröße kann somit im Wesentlichen durch die Übersättigung der Lösung beeinflusst werden. Durch die Energiebarriere bei der Keimbildung entsteht nur relativ selten ein stabiler Keim, die Zeitkonstanten bei der Keimbildung sind also recht lang. [150] Außerdem muss die Übersättigung deutlich über der Löslichkeitsgrenze des Feststoffs liegen. Durch die Keimbildung sinkt die Konzentration des gelösten Feststoffs. Dadurch sinkt die Kon-

zentration des gelösten Feststoffs und ein Teil der Übersättigung wird abgebaut, sodass weitere Keimbildung unterdrückt wird. Das passiert allerdings, bevor die Übersättigung vollständig abgebaut ist. Im zweiten Schritt, dem Wachstum, lagert sich nun der gelöste Feststoff weiterhin an den Keimen an, solange bis die Übersättigung vollständig abgebaut ist. Insgesamt bezeichnet man diese Art von Wachstumsprozess klassische Keimbildung und Wachstum (engl. *classical nucleation theory*, CNT).

Die CNT dient für gewöhnlich als Erklärung für die Entstehung von Nanopartikeln aus übersättigten Lösungen. Sie wurde auch zur Vorhersage der finalen Nanopartikelgröße verwendet. Dabei wird angenommen, dass die Nanopartikelgröße nach der Wachstumsphase, also nach dem vollständigen Abbau der Übersättigung, abgeschlossen ist. Die dadurch getroffenen Vorhersagen weichen allerdings um mehrere Größenordnungen von experimentellen Ergebnissen ab. [152] Deshalb geht beispielsweise Polte davon aus, dass sich zwar die Bildung anorganischer Nanopartikel durch Keimbildung und Wachstum nach CNT beschreiben lässt, die finale Nanopartikelgröße jedoch durch die kolloidale Stabilität der Nanopartikel bestimmt ist und nicht durch die CNT. [153]

#### **4.4.2 Stabilitätsbeschränktes Wachstum von Polymer-Nanopartikeln**

Die CNT wurde primär zur Beschreibung der Entstehung kristalliner Nanopartikel in übersättigten Lösungen entwickelt. Damit eignet sie sich nur in Sonderfällen zur Beschreibung der Nanopartikel-Bildung bei einer Fällung einer Polymerlösung. Denn wird die Löslichkeit eines langkettigen Polymers verringert, kollabiert die Polymerkette sofort. Bei hoher Übersättigung dauert beispielsweise der Kollaps von Polystyrol laut einer Simulation von Morozova et al. nur etwa 3 ns. [154] Der Durchmesser einer einzelnen kollabierten Polystyrol-Polymerkette beträgt bereits 3,3 nm (92 kg/mol) und ist damit laut Zhang et al. deutlich größer als die kritische Keimgröße. [155] Deshalb spielt die CNT für die Bildung von Nanopartikel aus langkettigen Polymeren bei ausreichender Übersättigung keine Rolle und wird beispielsweise auch nicht für die Simulation der Bildung von Polymer-Nanopartikeln angewendet. [155, 156] Entsprechende spezifische Simulationen von P3HT liegen bisher nicht vor. Dennoch lassen sich die Erkenntnisse, die für andere Polymere gewonnen wurden, qualitativ auf die in dieser Arbeit betrachteten halbleitenden Polymere übertragen, denn diese besitzen auch eine äußerst geringe Löslichkeit in den verwendeten Dispersionsmedien. [149] Daraus ergibt sich eine hohe Übersättigung, die wiederum zu einer kleinen kritischen Keimgröße führt. Weiterhin lässt sich beispielsweise für P3HT mit einem Molekulargewicht von 50 kmol/l eine minimale Nanopartikelgröße von etwa 6 nm berechnen. [149] Damit sollte auch bei den betrachteten organischen Halbleitern bei ent-



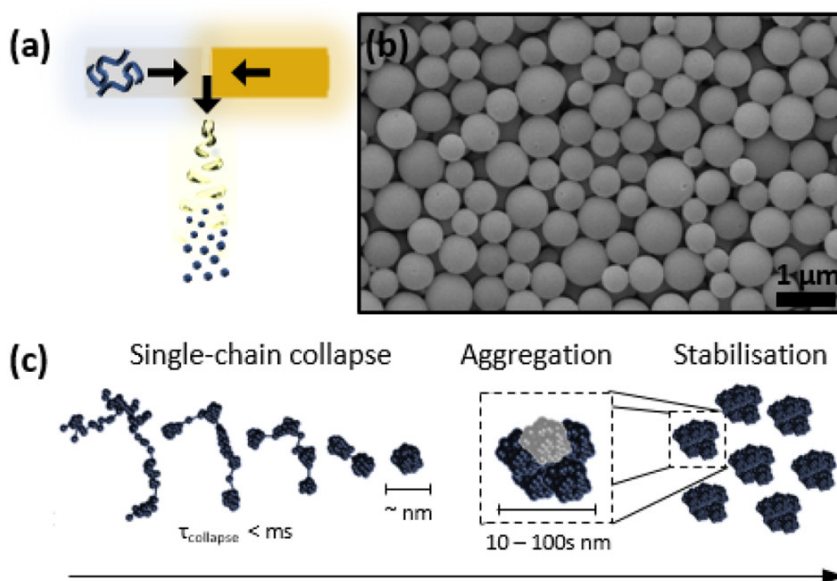


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der schnellen Fällung von Polystyrol-Nanopartikeln. (a) Polymerlösung und Nicht-Lösungsmittel werden vermischt, wodurch das Polymer gefällt wird. (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Polystyrol-Nanopartikel. (c) Fällungsprozess: Die Polymerkette kollabiert innerhalb weniger Nanosekunden und bildet Primärpartikel. Durch die Agglomeration der Primärpartikel entstehen größere Partikel. Sobald diese stabilisiert sind, stoppt das Wachstum. Abbildung aus [159]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2021.

sprechender Übersättigung die initiale Nanopartikelgröße die kritische Keimgröße überschreiten. Entsprechend lässt sich die Bildung und insbesondere das Zustandekommen der finalen Nanopartikelgröße von Nanopartikeln aus P3HT und vergleichbaren Polymeren nicht durch die CNT beschreiben. Wie im Folgenden gezeigt werden soll, hängt die finale Nanopartikelgröße insbesondere für langkettige Polymere, die bei hoher Übersättigung gefällt werden, hauptsächlich von ihrer kolloidalen Stabilität gemäß der DLVO-Theorie (siehe Abschnitt 4.3.2) ab. Das Wachstum der Nanopartikel ist somit durch ihre kolloidale Stabilität beschränkt. [12, 155–159] Zunächst wird der Ablauf des beispielsweise von Sharratt et al. beschriebenen stabilitätsbeschränkten Wachstumsprozesses dargestellt. [159] In Abbildung 4.5c ist der Wachstumsprozess schematisch skizziert. Wird die Löslichkeit eines Polymers schlagartig herabgesenkt, so kollabieren die einzelnen Polymerketten und bilden Primärpartikel. Wenn die Primärpartikel eine sehr große Ladung aufweisen und deshalb eine ausreichende Energiebarriere für die Agglomeration besteht, wird das Partikelwachstum direkt gestoppt. Die Dispersion besteht dann aus Nanopartikeln aus einzelnen Polymerketten. In aller Regel reicht die Energiebarriere zunächst noch nicht aus, um eine Agglomeration zu verhindern. Deshalb kommt es zur Agglomeration

von mehreren Primärpartikeln.<sup>4</sup> Durch den größeren Durchmesser der entstehenden Agglomerate erhöht sich wie in Abbildung 4.4d dargestellt die Energiebarriere gegen eine weitere Agglomeration. Außerdem erhöht sich die Ladung auf den entstehenden Agglomeraten im Vergleich zur Oberfläche, was das Oberflächenpotential zusätzlich erhöht. Mit zunehmendem Durchmesser erhöht sich somit die kolloidale Stabilität so lange bis die Agglomeration zum Erliegen kommt. Die anfängliche Stabilisierung bestimmt die mittlere Nanopartikelgröße der finalen Dispersion. Wird die anfängliche kolloidale Stabilität, beispielsweise durch zusätzliche Aufladung der Nanopartikel, erhöht, wird die Agglomeration der Nanopartikel früher gestoppt und die finale mittlere Nanopartikelgröße ist kleiner. Wird die kolloidale Stabilität verringert, etwa durch die Erhöhung der Ionenkonzentration, resultiert daraus eine größere finale mittlere Nanopartikelgröße. Bei unzureichender anfänglicher Stabilisierung wird dieser Punkt nie erreicht; die Nanopartikel agglomerieren, bis sie makroskopische Flocken bilden und letztlich sedimentieren (Koagulation).

Diese Betrachtung des stabilitätsbeschränkten Wachstums von Polymer-Nanopartikeln ist bisher vor allem für die Fällung von einfachen Polymeren wie Polystyrol (PS), Polyisopren (PI) und Polymethylmethacrylat (PMMA) aus THF in Wasser etabliert und wurde durch experimentelle Untersuchungen und Simulationen bestätigt. Zhang et al. stellten etwa PS-Nanopartikel durch eine schnelle Fällungsmethode (engl. *flash nanoprecipitation*, FNP) her. Sie stellten fest, dass die finale Nanopartikelgröße der Dispersionen mit höherer Konzentration ansteigt. Das lässt sich durch ein stabilitätsbeschränktes Wachstum erklären, steht jedoch im direkten Widerspruch zur CNT. Geht man davon aus, dass das Wachstum nach der Keimbildung und dem Wachstum der Nanopartikel durch den Abbau der Übersättigung abgeschlossen ist und somit die finale Partikelgröße durch CNT vorhergesagt werden kann, sollte eine höhere Konzentration zu einer größeren Übersättigung, zu einer größeren Anzahl an Keimen und letztlich zu kleineren Nanopartikeln führen. Darüber hinaus konnten sie durch die Zugabe von NaCl zur Lösung eine größere mittlere Nanopartikelgröße nach der Fällung erzeugen. Wie in Abbildung 4.4c dargestellt, verringert sich durch höhere Ionenkonzentrationen die kolloidale Stabilität der Nanopartikel. Dadurch sind Nanopartikel erst mit einem größeren Durchmesser stabil, die finale Nanopartikelgröße wird größer. Marlow konnte bei der Fällung von in Chloroform gelösten

---

<sup>4</sup>Bei anorganischen Nanopartikeln bestehen die Primärpartikel aus Einkristallen. Agglomerieren diese, besteht zwischen den Primärpartikeln in der Regel eine Korngrenze. Mittels Neutronen- oder Röntgenstreuung lassen sich die Primärpartikel innerhalb des Agglomerats detektieren. Außerdem können die Agglomerate durch Ultraschall wieder voneinander getrennt werden. Dadurch können sedimentierte Dispersionen wieder redispersiert werden. Bei organischen Nanopartikeln liegen jedoch wegen der geringeren Ordnung und der rein Van-der-Waalschen Wechselwirkung keine harten Korngrenzen vor. Außerdem können sich die Polymerketten der Nanopartikel wechselseitig durchdringen, was zu einem Verschmelzen der Nanopartikel führen kann. Dass sich P3HT-Ketten relativ zueinander bewegen, um die Wechselwirkung zu optimieren, wurde beispielsweise durch Wu et al. gezeigt. [160]

P3HT in Ethanol die gleichen Zusammenhänge feststellen, weshalb er folgerte, dass auch das Wachstum von P3HT stabilitätsbeschränkt ist. [149]

Der Kollaps von Polymerketten wurde beispielsweise von Morozova et al. simuliert. Sie konnten den Kollaps einer PS-Kette zu kompakten Kugeln mittels Moleküldynamik-Simulation (engl. *molecular dynamics*, MD) beim Austausch des guten Lösungsmittels THF durch das schlechte Lösungsmittel Wasser simulieren. [154] Die Dynamik diesen Kollaps für verschiedene lange Polymerketten wurde ausführlich von Schneider et al. durch dissipative Partikeldynamik-Simulation (engl. *dissipative particle dynamics*, DPD) untersucht. [161] Auch der Kollaps von P3HT-Ketten und die daraus folgende Anordnung wurde untersucht, allerdings unter Betrachtung anderer Fragestellungen. [162, 163]

Nikoubashman et al. konnten neben dem Kollaps von PS- und PI-Polymerketten, auch das anschließende Wachstum der Nanopartikeln simulieren. [158] In ihrer Simulation wurde die CNT nicht berücksichtigt, sondern nur das stabilitätsbeschränkte Wachstum. Die simulativ gewonnenen Auswirkungen des Zeta-Potentials, der Konzentration und der Mischzeit der Dispersion auf die finale Nanopartikelgröße stimmten dabei qualitativ mit ihren experimentellen Daten überein. Um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen, erweiterte dieselbe Gruppen ihren Ansatz um einen Multiskalen-Ansatz aus einer Kombination von MD und kinetischer Monte Carlo-Simulation (KMC). [156] Durch diesen Multiskalen-Ansatz konnten sie die Nanopartikelgrößenverteilung von durch Fällung hergestellten PS-Nanopartikeln in guter quantitativer Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Daten simulieren. Sie stellten weiterhin fest, dass die Veränderung der VdW-Kräfte nur einen geringfügigen Einfluss auf die finale Größe der Nanopartikel hat.



## 5 Präparationstechniken

Die Schichten einer organischen Solarzelle sind nur wenige 10 bis einige 100 nm dick. Deshalb können selbst kleinste Partikel wie Staub erheblichen Schaden an den Solarzellen anrichten. Um zu vermeiden, dass Störpartikel in die organischen Solarzellen gelangen, wurde deshalb die komplette Herstellung im Reinraum der Klasse 7 nach ISO 14644-1 durchgeführt.

Um mögliche Einflüsse durch die Degradation der organischen Materialien durch Sauerstoff oder Wasser ausschließen zu können, fanden die Lagerung aller organischen Halbleiter sowie möglichst viele Herstellungsschritte unter Stickstoffatmosphäre in Handschuhboxen statt (Der Volumenanteil von Sauerstoff und Wasser betrug dauerhaft unter 20 ppm.). Da Chloroform nicht in den Handschuhboxen verwendet werden sollte, wurden Lösungen mit Chloroform an Luft angesetzt und verwendet. Die Herstellung der Dispersionen fand entsprechend auch an Luft statt. Erst die fertigen Dispersionen, bei denen nahezu alles Chloroform wieder entfernt wurde, wurden in eine Handschuhbox eingeschleust. Alle weiteren Herstellungsschritte fanden, wenn nicht anders angegeben, unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox statt.

### 5.1 Solarzellenarchitektur und Strukturierung

Um die in der Solarzelle erzeugten Ladungsträgerpaare abzuführen, muss die lichtabsorbierende Schicht über Elektroden kontaktiert werden. Damit Licht in die Solarzelle gelangen kann, muss eine Elektrode transparent sein. Um die Absorption in der Solarzelle zu erhöhen, ist die andere Elektrode in der Regel reflektierend. Üblicherweise wird sowohl im Labormaßstab als auch kommerziell Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) als untere transparente Elektrode verwendet. [164] Als obere reflektierende Elektrode werden meist Metalle, wie Silber, Aluminium oder Gold verwendet. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Silber verwendet.

Zwischen der lichtabsorbierenden Schicht aus organischen Halbleitern und den Elektroden werden in der Regel Anpassungsschichten eingebracht, um eine effiziente Ladungsträgerextraktion aus der lichtabsorbierenden Schicht zu ermöglichen. Durch die Wahl einer geeigneten Kombination aus Elektrode und Transportschicht an der jeweiligen Seite der Solarzelle lässt sich ein gerichtetes Bauteil herstellen. Man unterscheidet zwischen der regulären und der invertierten Architektur (siehe Abbildung 3.1). Bei der regulären Architektur ist die Lochtransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) auf der lichtzugewandten Seite und die Elektronentransport-

schicht (engl. *electron transport layer*, ETL) auf der lichtabgewandten angeordnet. Dadurch fließen die Löcher zur transparenten Elektrode und Elektronen zur reflektierenden Elektrode. Bei der invertierten Architektur ist die Anordnung umgedreht, die HTL ist auf der lichtabgewandten und die ETL auf der lichtzugewandten, die Löcher Elektronen fließen zur transparenten Elektrode, die Löcher zur reflektierenden.

Um auf einem Substrat vier einzeln kontaktierbare Solarzellen definierter Fläche kontaktieren zu können, wird ein spezielles Layout verwendet. Das Layout ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Durch die spezielle Strukturierung werden vier 10,5 mm<sup>2</sup> große Solarzellenpixel hergestellt, die durch Kontaktpins von oben elektrisch kontaktiert werden können. Die zwei mittleren unteren transparenten Elektroden dienen zur Kontaktierung von unten. Sie leiten den generierten Strom lateral unter der Solarzelle nach außen. Da die darauffolgenden Schichten flächig aufgetragen werden, müssen die unteren Elektroden nach der Beschichtung durch Kratzen wieder freigelegt werden. Die untere transparente Elektrode begrenzt die Solarzellenpixel seitlich auf 3,5 mm. Die obere reflektierende Elektrode wird im letzten Schritt aufgebracht. Sie begrenzt die Solarzellenpixel hinten und vorn auf insgesamt 3 mm. Außerdem verbindet sie die Solarzelle zum äußeren Bereich, sodass jeder Solarzellenpixel durch benachbarte Kontaktpins jeweils einzeln kontaktiert werden kann.

Grundsätzlich basiert das Layout darauf, dass die Leitfähigkeit aller verwendeten Schichten, außer den Elektroden, sehr gering ist. Dadurch kann Strom nur aus Bereichen extrahiert werden, an denen sowohl darunter als auch darüber eine leitfähige Elektrode vorhanden ist. Bei den meisten verwendeten Schichten ist die Leitfähigkeit gerade groß genug, um Ladungen mit ausreichend geringen Verlusten über einige 10 nm bis wenige 100 nm zu transportieren. Die seitliche Begrenzung wird somit an den Rändern der leitfähigen Elektroden um höchstens einige 100 nm vergrößert. Diese geringfügige Vergrößerung der photoaktiven Fläche kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. Bei stark leitfähigen Schichten, wie beispielsweise Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), kann die photoaktive Fläche jedoch im relevanten Maße vergrößert werden. [165, 166] In diesem Fall muss für die Bestimmung des Wirkungsgrads die beleuchtete Fläche zusätzlich durch Schattenmasken begrenzt werden.

## 5.2 Herstellung organischer Solarzellen

### 5.2.1 Substratvorbereitung

Als Substrat wurden mit Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) beschichtete, 16 mm breite, quadratische, 1,1 mm dicke Glasplättchen verwendet. Das ITO hat eine Dicke von 150 µm und ist vom Hersteller (Dongguan Everest) entsprechend dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Layout vorstrukturiert. Die nachfolgenden Reinigungsschritte fanden in einem Reinraum höhe-

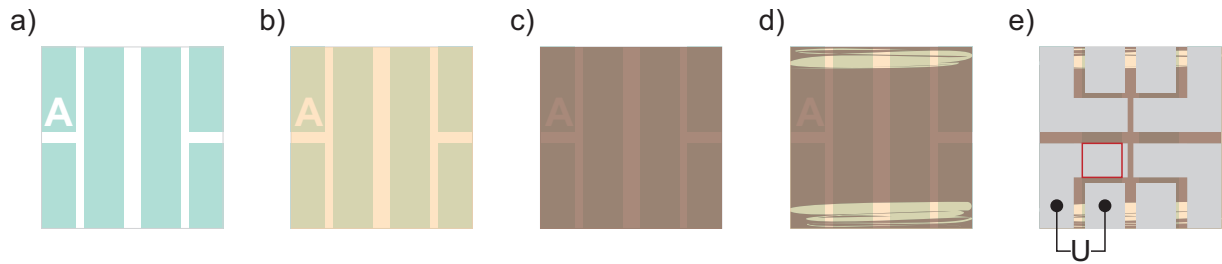


Abbildung 5.1: Herstellung von Solarzellenpixeln mit definierter Fläche. (a) Die vorstrukturierte transparente Elektrode kontaktiert die Solarzelle von unten. (b-c) Transportschichten und die lichtabsorbierende Schicht werden flächig abgeschieden. (d) Durch das manuelle Freilegen der äußeren Bereiche, wird die transparente Elektrode wieder zugänglich. (e) Eine reflektierende Elektrode kontaktiert die Solarzellenpixel von oben. Die Solarzelle wird an den mit schwarzen Punkten gekennzeichneten Stellen kontaktiert. Die durch die Struktur vorgegebene photoaktive Fläche eines der vier Solarzellenpixel ist durch das rote Rechteck markiert. Abbildung aus [111]. Veröffentlicht von Christian Sprau unter der Lizenz CC BY-SA 4.0.

rer Klasse statt (Klasse 6 nach ISO 14644-1), um die Substrate möglichst wenigen Störpartikeln auszusetzen. Die Substrate wurden zunächst für 10 min mit Aceton im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Digiplus) gereinigt. Anschließend wurden verbleibende sichtbare Partikel mit einem Polyester-Reinigungsstäbchen und Glasreiniger manuell abgewischt. Die Substrate wurden danach nochmals im Ultraschallbad für 10 min mit Isopropanol gereinigt. Daraufhin wurde die Oberfläche der Substrate in einem Sauerstoffplasma (Diener Atto, 200 W, 5 min) behandelt, um einerseits eventuelle organische Rückstände zu entfernen, andererseits um eine bessere Benetzung polarer Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser oder DMSO, zu ermöglichen. Für eine homogene Beschichtung mit wasserbasiertem PEDOT:PSS ist die Behandlung mit einem Sauerstoffplasma deshalb unbedingt erforderlich.

### 5.2.2 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die physikalische Gasphasenabscheidung ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem Metalle, Metalloxide, aber auch niedermolekulare Verbindungen aufgebracht werden können. In einem Hochvakuum ( $< 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) wird das aufzudampfende Material durch eine Stromheizung so weit erhitzt, dass es verdampft. Durch das Hochvakuum wird eine geradlinige Ausbreitung in Richtung des Substrates ermöglicht. An dem Substrat kondensiert das Material wieder. Die Schichtdicke wird mit Hilfe eines Schwingquarzes (Inficon Gold coated crystals, 6 MHz - 5 MHz) überwacht. Durch das Einstellen des Stroms kann die Aufdampftrate kontrolliert werden. Vor den Substraten werden Schattenmasken angebracht, um nur die gewollten Bereiche zu beschichten. Die verwendete Aufdampfanlage ist eine MBraun MB-ProVap 7G. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Molybdänoxid (Rate von  $1 \text{ \AA}/\text{s}$ , Reinheit  $\geq 99,5\%$ , ACS Reagent)

und Silber (Rate für die ersten 10 Å: 1Å/s, danach 2,5Å/s, Reinheit 99,9%, chemPUR) aufgedampft.

### 5.2.3 Flüssigprozessierung

Lösliche, aber auch dispergierbare Materialien können durch Flüssigprozessierung abgeschieden werden. Eine auf Grund ihrer hohen Reproduzierbarkeit und einfachen Anwendung im Labormaßstab sehr verbreitete Technik stellt die Rotationsbeschichtung (engl. *spin-coating*) dar. Die Grundlagen der Rotationsbeschichtung werden im Folgenden dargestellt. Durch das Ansaugen mit Vakuum wird ein Substrat an einem Drehteller befestigt. Auf das Substrat wird das in Flüssigkeit gelöste oder dispergierte Material flächig verteilt. Der Drehteller wird auf eine feste Drehzahl beschleunigt, wodurch ein Großteil der Flüssigkeit nach außen beschleunigt wird. Das führt zu einem gleichmäßigen, dünnen Flüssigkeitsfilm, der in der Regel noch während der Rotation trocknet und damit eine gleichmäßige Dünnschicht hinterlässt.

Direkten Einfluss auf die Schichtdicke haben die Ausgangskonzentration und die Rotationsgeschwindigkeit. Die Schichtdicke lässt sich nahezu linear durch die Ausgangskonzentration variieren. Erst wenn durch die Konzentration des gelösten bzw. dispergierten Materials die Viskosität oder die Benetzung wesentlich beeinflusst wird, gilt der lineare Zusammenhang nicht mehr. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit wird ausführlich in [167] dargestellt und wird hier nur in Kürze diskutiert. Es besteht der folgende empirische Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der Flüssigkeit  $h$  und der Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$ :

$$h = k\omega^\alpha \approx \frac{k}{\sqrt{\omega}} \quad (5.1)$$

mit den empirisch zu bestimmenden Konstanten  $k$  und  $\alpha$ . Diese hängen unter anderem von der Viskosität, der Benetzung auf dem jeweiligen Untergrund und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Der Exponent  $\alpha$  kann in den meisten Fällen als -0,5 angenommen werden.

In der Praxis zeigt sich, dass sich die absolute Schichtdicke nur mäßig vorhersagen lässt. Deshalb wird die Schichtdicke meist experimentell eingestellt, indem zunächst auf empirische Erfahrungswerte für die Rotationsbeschichtung zurückgegriffen wird und daraufhin die resultierende Schichtdicke gemessen wird. Anhand dieses Messpunktes lässt sich in der Folge die Schichtdicke durch Variation der Konzentration und/oder der Rotationsgeschwindigkeit auf die gewünschte Dicke einstellen. Die Mindestgeschwindigkeit für eine gleichmäßige Beschichtung liegt bei etwa  $800 \text{ min}^{-1}$ , die technische Höchstgeschwindigkeit der verwendeten Rotationsbeschichter bei  $6000 - 8000 \text{ min}^{-1}$ . Entsprechend lässt sich die Schichtdicke ungefähr um den Faktor 3 durch die Wahl der Rotationsgeschwindigkeit variieren.

Einer der Vorteile von Dispersionen liegt darin, dass sich mehrere Schichten von Dispersionen



mit dem gleichen Dispersionsmedium aufeinander abscheiden lassen. Da die Materialien nicht vom Dispersionsmedium gelöst werden, können sie, sobald die Schicht einmal getrocknet ist, bei einem weiteren Beschichtungsschritt nicht mehr von der Dispersion abgelöst werden. Es kann von einer annähernd linearen Zunahme der Schichtdicke mit der Anzahl der Beschichtungsschritte ausgegangen werden. [168] Während die maximale Schichtdicke bei der Schichtabscheidung aus Lösung von der maximalen Löslichkeit der Materialien abhängt, können durch die mehrfache Abscheidung bei Dispersionen auch aus gering konzentrierten Dispersionen dicke Schichten erzeugt werden.

Um lichtabsorbierenden Schichten aus organischen Nanopartikeldispersionen herzustellen, muss die Beschichtung jeweils an die Dispersion angepasst werden, da die Konzentration der Dispersionen herstellungsbedingt stark schwankt. Eine Möglichkeit ist die Bestimmung der Konzentration der Dispersion vor der Beschichtung mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie. Ist der Zusammenhang zwischen Konzentration der Dispersion und der resultierenden Schichtdicke bekannt, kann die gewünschte Schichtdicke über die Anzahl der Beschichtungsschritte und der Rotationsgeschwindigkeit eingestellt werden. Verändert sich das Verhältnis zwischen Donator und Akzeptor während der Nanopartikel-Herstellung, ist die Schichtdicke aber nicht mehr trivial vorherzusagen. Deshalb wurde die Dispersion zunächst auf unbeschichtete Glassubstrate abgeschieden und die resultierende Schichtdicke gemessen. Dadurch konnte empirisch der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Beschichtungsschritte und Schichtdicke für die jeweilige Dispersion ermittelt werden. Dieser wurde anschließend verwendet, um die Schichtdicke der lichtabsorbierenden Schicht einzustellen.

### 5.3 Nanopartikel-Fällung

Um Dispersionen aus organischen Halbleitern herzustellen, wurde die Fällungsmethode verwendet. Dazu wird zunächst der organische Halbleiter in einem organischen Lösungsmittel vollständig gelöst. Bei der Methode der Lösungsmittelverdrängung (engl. *solvent displacement method*) wird die Lösung danach mit einem zweiten Lösungsmittel, in dem der organische Halbleiter nicht löslich ist, im folgenden Nicht-Lösungsmittel genannt, gemischt. [169, 170] Bei der Mischung von Lösung und Nicht-Lösungsmittel sinkt die Löslichkeit des organischen Halbleiters dramatisch ab, die Lösung ist übersättigt und der organische Halbleiter fällt aus. Danach kann das ursprüngliche Lösungsmittel durch Trennverfahren wieder entfernt werden, sodass der organische Halbleiter in eine Dispersion mit dem Nicht-Lösungsmittel als Trägermedium überführt wurde.

Die Löslichkeit im organischen Lösungsmittel sollte zunächst ausreichend sein, dass der organische Halbleiter vollständig gelöst wird und keine Aggregate in der Lösung entstehen. Die

Löslichkeit im Nicht-Lösungsmittel sollte hingegen so gering sein, dass der zu fällende Stoff während des Mischprozesses direkt ausfällt. Darüber hinaus müssen Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel mischbar sein, sich aber nach der Fällung wieder trennen lassen. Die vornehmlich und auch in dieser Arbeit angewandte Methode ist die Destillation. Dafür muss das Lösungsmittel einen Siedepunkt unterhalb des Nicht-Lösungsmittels besitzen und die Kombination aus beiden darf kein Azeotrop bilden. Als zusätzliche Einschränkung sollte das Nicht-Lösungsmittel möglichst umweltfreundlich sein, um eine umweltfreundliche Herstellung aus Dispersion zu ermöglichen. Die Auswahl an möglichen Kombinationen aus Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel wird durch die genannten Anforderungen auf einige wenige eingeschränkt. Als Lösungsmittel wurde im Rahmen dieser Arbeit Chloroform, als Nicht-Lösungsmittel Ethanol oder Acetonitril verwendet. Chloroform ist eines der besten Lösungsmittel für organische Halbleiter. Dadurch wird sichergestellt, dass sich die organischen Halbleiter vollständig lösen und somit möglichst wenige Aggregate in der Lösung vorhanden sind. Clark et al. stellten beispielsweise anhand von UV-Vis-NIR-Spektrometrie fest, dass der Anteil an aggregiertem P3HT in Chloroform geringer ist als beispielsweise in *o*-Xylol. [50] Technisch sind die Eigenschaften von Ethanol und Acetonitril recht ähnlich. Sowohl Ethanol als auch Acetonitril sind mit Chloroform vollständig mischbar. Außerdem liegt ihr Siedepunkt mit 78°C bzw. 81°C über dem von Chloroform mit 61°C. Außer dass Acetonitril im Gegensatz zu Ethanol aprotisch ist, liegt ein wesentlicher Unterschied in ihrer Permittivität: 24 zu 39. Dadurch können Ionen in Acetonitril besser dissoziieren (vergleiche Abbildung 4.3). Während jedoch der Einsatz von Wasser und Alkoholen als Lösungsmittel als weitgehend unproblematisch eingestuft wird, ist die Einstufung von Acetonitril hingegen umstritten. [17, 171, 172] Unter den polaren, aprotischen Lösungsmitteln gilt es als das am wenigsten problematische und deshalb besteht sogar die Empfehlung andere polare, aprotische Lösungsmittel durch Acetonitril zu ersetzen. [173] In allgemeinen Empfehlungen zur Nutzung von Lösungsmitteln wird es jedoch sehr unterschiedlich eingestuft. [173] Schwierig ist laut dem GSK *Solvent Selection Guide* vor allem die Entsorgung von Acetonitril. [17] Insgesamt ist deshalb Ethanol als Lösungsmittel Acetonitril deutlich vorzuziehen. Den meisten ansonsten für die Flüssigprozessierung verwendeten aromatischen und insbesondere den halogenierten Lösungsmitteln ist Acetonitril dennoch eindeutig vorzuziehen. [174]

Die Herstellung durch die Fällungsmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit an die von Gärtner entwickelten Parameter für die Fällung von P3HT/P3HT:IC<sub>60</sub>BA angelehnt und leicht modifiziert. [168] Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die organischen Halbleiter wurden hierzu in Chloroform gelöst und für kurze Zeit erhitzt (>10 min, 45 °C). Danach wurden die Komponenten im entsprechenden Verhältnis in einem Becherglas und unter Rühren mit einem Polytetrafluorethylen-Magnetührstäbchen bei 600 min<sup>-1</sup> gemischt. Für die

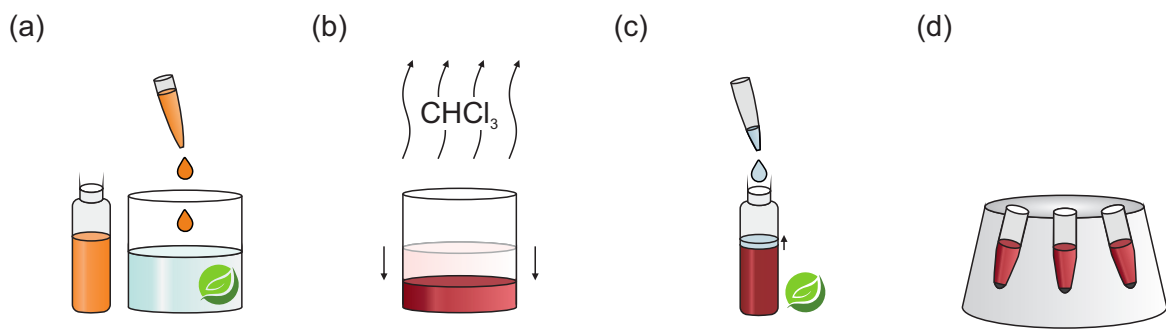


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Herstellung der Dispersionen mittels der Fällungsmethode. (a) Zuerst wird der in Chloroform gelöste organische Halbleiter unter starkem Rühren in das umweltfreundliche Nicht-Lösungsmittel pipettiert. (b) Die Dispersion wird im Wasserbad eingeeengt, um die Konzentration wieder zu erhöhen und das ursprüngliche Lösungsmittel auszutreiben. (c) Wegen Prozessschwankungen, muss die Konzentration der Dispersion angepasst werden, indem sie mit Nicht-Lösungsmittel verdünnt wird. (d) Um eventuelle, störende Agglomerate zu entfernen, werden die Dispersionen bei 14100·g zentrifugiert. Der organische Halbleiter wurde so in eine Dispersion mit einem umweltfreundlichen Dispersionsmedium überführt.

Fällungen wurde die Lösung mit einer automatischen Pipette innerhalb von 0,9 s in das Nicht-Lösungsmittel gegeben.

Danach liegen die organischen Materialien in Form von Nanopartikeln in einer Dispersion vor. Diese wurde mittels verschiedener Verfahren charakterisiert. Sollte die Dispersion für die Herstellung von Schichten verwendet werden, musste zuvor erstens ihre Konzentration nach der Verdünnung durch die Fällung wieder erhöht, zweitens das ursprünglich verwendete Lösungsmittel ausgetrieben werden. Dazu wurde die Dispersion im Wasserbad auf 70 °C erhitzt. Das Volumen wurde mit einer automatischen Pipette gemessen und konnte so für verschiedene Proben auf das gewollte Volumen aufgefüllt werden. Daraufhin liegt die Dispersion mit nahezu reinem Nicht-Lösungsmittel als Dispersionsmedium vor.

Potenziell störende Agglomerate wurden anschließend mittels einer Zentrifuge bei 14100·g entfernt.



## 6 Messtechnik

### 6.1 UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrometrie

Zur Bestimmung der wellenlängenabhängigen Absorption von Materialien wurde ein UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrometer Cary 5000 von Agilent im Zweistrahl-Betrieb verwendet. Dabei erzeugen breitbandige Lichtquellen Strahlung vom UV- bis in den NIR-Bereich. Der messbare Bereich geht von 175 bis 3300 nm. Die ausgegebene Wellenlänge wird iterativ durch einen Monochromator ausgewählt. Der aus dem Monochromator kommende Strahl wird in zwei Strahlen aufgeteilt, wovon einer auf die Probe trifft und der andere auf eine Referenz. Die beiden Strahlen werden auf einen Detektor geleitet, an dem die Intensität des jeweilig transmittierten Strahls gemessen wird. Durch den Vergleich der Intensitäten kann die Transmission berechnet werden. Bei Messungen von Dünnschichten muss ein Trägersubstrat aus Glas verwendet werden. Durch die Verwendung eines unbeschichteten Trägersubstrats als Referenz und den Vergleich der Probe mit der Referenz kann sowohl die Absorption des Glases als auch die Reflexion am Glas-Substrat-Übergang vom Signal abgezogen werden. Dadurch lässt sich die Transmission der Dünnschicht bestimmen. Dabei werden die folgenden Effekte vernachlässigt: Am Übergang des Lichtstrahls von der Luft zur Dünnschicht kann sich die Reflexion von der Reflexion am Übergang zwischen Luft und Glas unterscheiden. Außerdem verändern Interferenzeffekte durch die Reflexion an den Übergängen die Absorption der Dünnschicht. Stoffe in Flüssigphase können in Küvetten vermessen werden. Um die Messungen einer Absorption im UV-Bereich zu ermöglichen, wurden Quarzglasküvetten verwendet. Hier wird eine Küvette mit der identischen Trägerflüssigkeit als Referenz verwendet. Dadurch lässt sich die Absorption der Trägerflüssigkeit und die Reflexion am Glas-Flüssigkeits-Übergang abziehen und somit auf die Transmission des Stoffes in Flüssigkeit schließen. Hierbei wird die Veränderung des Glas-Flüssigkeits-Übergangs durch den zu messenden Stoff vernachlässigt.

Üblicherweise wird die gemessene Transmission in eine Absorption umgerechnet. Hierbei wird die Reflexion und die Streuung an dem zu messenden Stoff vernachlässigt. Reflexion tritt vor allem bei Dünnschichten, Streuung bei Dispersionen auf. Die logarithmische Absorption  $E_\lambda$  wird auch als Extinktion oder Absorbanz bezeichnet. Sie ist laut dem Lambert-Beerschen Gesetz gleich der Konzentration  $c$ , multipliziert mit dem dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$

und der Weglänge  $d$  und wird aus dem Vergleich der abgeschwächten Intensität  $I_1$  mit der ursprünglichen Intensität  $I_0$  erhalten:

$$E_\lambda = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (6.1)$$

Auf Grund der linearen Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration, lässt sich bei Kenntnis der Extinktion eines Stoffes bei einer bestimmten Konzentration eine unbekannt Konzentration desselben Stoffes bestimmen. Bei einer Mischung aus mehreren Stoffen, die einander nicht wesentlich beeinflussen, setzt sich das Absorptionsspektrum der Mischung aus der Überlagerung beider Einzelspektren zusammen. Entsprechend lassen sich auch die Konzentrationen der Einzelkomponenten durch lineares Anpassen der Einzelspektren an das Spektrum der Mischung bestimmen.

## 6.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Messvorschrift zur Bestimmung der elektrischen Kenngrößen ist dem Standard ASTM E948-16 [175] entnommen. Zur Bestimmung des Wirkungsgrads wird die Solarzelle unter simuliertem Sonnenlicht elektrisch charakterisiert. Dabei wird über eine Spannungsquelle eine Spannung vorgegeben und gleichzeitig der fließende Strom gemessen. Im verwendeten Aufbau werden beide Aufgaben von einem Gerät übernommen (engl. *source meter unit*, SMU; Keithley 2420). Um den Widerstand der Zuleitungen auszugleichen, wird eine Vierleitermessung verwendet. Zusätzlich zur Messung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J-U-Kennlinie) unter simuliertem Sonnenlicht, wird die J-U-Kennlinie auch im Dunkeln gemessen. Aus den J-U-Kennlinien lassen sich einige charakteristische Größen ableiten, wie beispielsweise der Punkt der maximalen Leistung (engl. *maximum power point*, MPP). Durch die Bestrahlungsstärke geteilt, erhält man den Wirkungsgrad. Alle weiteren charakteristischen Größen sind ausführlich in Kapitel 3.5 beschrieben.

Die Definition des Sonnenspektrums folgt dem Standard ASTM G173-03. [176] Ausgangspunkt bildet die Messung der Sonnenstrahlung außerhalb der Atmosphäre. Sie wird als AM 0 (engl. *air mass*) bezeichnet, da die Sonnenstrahlung nicht durch die Luft der Atmosphäre abgeschwächt wird. Alle weiteren Standard-Spektren innerhalb der Atmosphäre werden mittels eines Modells (engl. *simple model of the atmospheric radiative transfer of sunshine*, SMARTS) aus AM 0 abgeleitet. Mit AM 1 ist die Sonnenstrahlung definiert, die durch die Atmosphäre am Äquator in einem  $90^\circ$  Winkel auf die Erde trifft. Der weltweite Standard ist jedoch AM 1,5G, also die Bestrahlungsstärke, die unter einem Winkel von  $37^\circ$  das 1,5-fache der Atmosphäre durchquert hat. Diese Festlegung hatte das Ziel, die Sonnenstrahlung, wie sie in weiten Teilen der

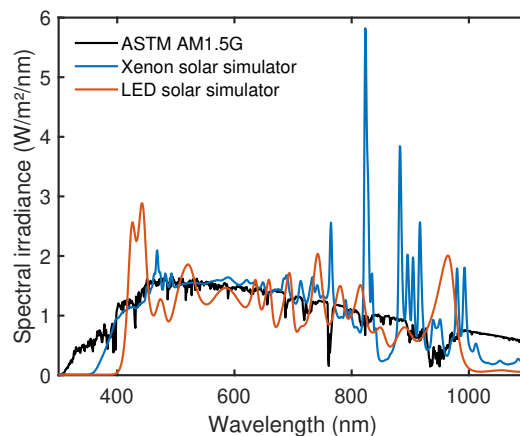


Abbildung 6.1: Spektrale Bestrahlungsstärke der verwendeten Solarsimulatoren im Vergleich zu ASTM AM 1,5G.

USA vorkommt, abzubilden, aber auch gleichzeitig auf die historisch festgelegten  $1000 \text{ W/m}^2$  Bestrahlungsstärke zu kommen.

Zur Simulation des Sonnenlichts werden Solarsimulatoren verwendet. Diese werden durch den Standard ASTM E927-19 in Qualitätsklassen eingeteilt. [177] Die in dieser Arbeit verwendeten Solarsimulatoren entsprechen alle der Klasse AAA, also der jeweils höchsten Klassifizierung für erstens die spektrale Anpassung an das Sonnenspektrum AM 1,5G von 400 nm bis 1100 nm, zweitens die räumliche Gleichmäßigkeit der bestrahlten Fläche, sowie drittens die zeitliche Stabilität der Strahlungsleistung. Da das Spektrum des Solarsimulators dennoch nicht genau mit dem Ziel-Spektrum AM 1,5G übereinstimmt, kann zur Einstellung der Ausgangsleistung nicht einfach die Bestrahlungsstärke gemessen werden. Allein dadurch, dass das Spektrum von Solarsimulatoren nur bis 1100 nm definiert ist, weicht die Bestrahlungsstärke eines Solarsimulators von den  $1000 \text{ W/m}^2$  von AM 1,5G ab. Deshalb wird eine Referenzsolarzelle verwendet, von der per Kalibrierung bekannt ist, welchen Kurzschlussstrom sie bei AM 1,5G liefert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Silizium-Referenzsolarzelle (Newport 91150-KG5) mit einem KG5 Glas-Filter verwendet. Die Referenzsolarzelle wird vor der Messung in die Messposition gebracht und die Leistung des Solarsimulators so eingestellt, dass die Referenzsolarzelle den Kurzschlussstrom liefert, den sie unter AM 1,5G liefern würde. Dieses Verfahren setzt eine perfekte Übereinstimmung der spektralen Empfindlichkeit von Referenzsolarzelle und dem Prüfling (engl. *device under test*, DUT) voraus. In der Regel treten jedoch Abweichungen auf, entsprechend muss eine Korrektur gemäß Kapitel 6.4 erfolgen. Übersteigt die zeitliche Instabilität des Solarsimulators  $0,1\%$ , muss die Ausgangsleistung des Solarsimulators mit einer Monitor-Solarzelle überwacht werden, um die Schwankungen zurückrechnen zu können. Eine entsprechende Vorrichtung fehlt im Aufbau, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

Als Solarsimulator stand sowohl ein Solarsimulator mit Xenon-Höchstdrucklampe (Sciencetech

Lightline AX-LA 200), als auch ein LED-Solarsimulator (Newport Oriel Verasol-2) zur Verfügung. Der Xenon-Solarsimulator erzeugt auf Grund des hohen Drucks und Temperatur per se eine sonnenähnliche Strahlung, die nur noch mittels Filter an AM 1,5G angepasst werden muss. In LED-Solarsimulatoren werden verschiedene schmalbandige LEDs verwendet. Durch die Kombination der LEDs im gesamten Spektralbereich lässt sich AM 1,5G simulieren. Die Spektren beider Solarsimulatoren sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die spektrale Anpassung des verwendeten Xenon-Solarsimulators ist im Wellenlängenbereich unter 800 nm deutlich besser als die des verwendeten LED-Solarsimulator. Deshalb wurde er für die Standard-Charakterisierung von Solarzellen in dieser Arbeit verwendet. Der LED-Solarsimulator hat hingegen den Vorteil, dass sich die ausgegebene Leistung schnell und einfach elektronisch regulieren lässt. Entsprechend wurde er für die in Kapitel 6.5 beschriebenen intensitätsabhängigen Messungen verwendet.

### 6.3 Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) gibt an, welcher Anteil von eingestrahnten Photonen als Elektronen messbar aus der Solarzelle extrahiert werden können. Die Messvorschrift zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit ist dem Standard ASTM E1021-15 entnommen. [178] Die Messung der EQE erfolgt in der Regel indirekt durch die Messung der spektralen Empfindlichkeit SR.

$$\text{EQE}(\lambda) = \frac{hc}{q} \frac{\text{SR}(\lambda)}{\lambda} \quad (6.2)$$

mit dem planckschen Wirkungsquantum  $h$ , der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$ , der Elementarladung eines Elektrons  $q$  und der jeweiligen Wellenlänge  $\lambda$ . Die spektrale Empfindlichkeit gibt wiederum die Stromdichte an, die pro Bestrahlungsstärke in einem Wellenlängenintervall generiert wird.

Zur Messung der spektralen Empfindlichkeit wurde ein Aufbau verwendet, der von Klein aufgebaut und im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wurde. [179] Zur Erzeugung der monochromatischen Strahlung wird die von einer Xenon-Höchstdrucklampe (LOT Oriel 450W LSH601) erzeugte breitbandige Strahlung durch einen Monochromator (LOT Oriel Omni- $\lambda$ 300 mit dem Farbfilterrad MSZ3122) gefiltert. Die Strahlung wird über eine Faser auf das DUT geleitet, woraufhin der erzeugte Kurzschlussstrom des DUT durch einen Transimpedanzverstärker (Femto Messtechnik OE-200S) verstärkt und in eine messbare Spannung umgewandelt wird. Durch die schrittweise Variation der Wellenlänge durch den Monochromator, kann die Stromantwort spektral bestimmt werden. Da die Strahlungsleistung, die von dem System abgegeben wird, spektral stark variiert, muss zu ihrer Bestimmung auf eine Referenz-Photodiode (Newport 818-



UV-20925, kalibriert durch das Verfahren PTP99163 von Newport im Dezember 2020 mit der Rückverfolgungsnummer O-0000000544) zurückgegriffen werden. Dazu wird die Referenz-Photodiode an der gleichen Stelle wie das DUT platziert und ihr Strom analog zum DUT gemessen. Da von der Referenz-Photodiode die spektrale Empfindlichkeit bekannt ist, lässt sich die Strahlungsleistung bestimmen. Weil die Messungen von DUT und Referenz-Photodiode hintereinander ausgeführt werden und Xenon-Höchstdrucklampen stark fluktuieren, wird während der Messung noch zusätzlich eine Monitordiode (Hamamatsu K1713-09) verwendet. Der Messstrahl wird nach dem Monochromator in zwei Strahlen geteilt, um einen festen Anteil auf die Monitordiode zu lenken. Der Strom der Monitordiode wird bei beiden Messungen aufgezeichnet und zeichnet somit Leistungsfluktuationen während der Messung auf. Die  $SR_{\text{DUT}}$  der zu messenden Solarzelle ergibt sich somit aus der spektralen Empfindlichkeit der Referenz  $SR_{\text{Ref}}$ , dem Verhältnis aus Strom des DUT  $I_{\text{DUT}}$  zu dem Strom der Referenz  $I_{\text{Ref}}$  und der Korrektur der Fluktuation durch den Strom der Monitordiode bei der Messung der Referenz  $I_{\text{Monitor,Ref}}$  und des DUTs  $I_{\text{Monitor,DUT}}$ :

$$SR_{\text{DUT}} = \frac{I_{\text{DUT}}}{I_{\text{Ref}}} \cdot SR_{\text{Ref}} \cdot \underbrace{\frac{I_{\text{Monitor,Ref}}}{I_{\text{Monitor,DUT}}}}_{\text{Korrektur Fluktuation}} \quad (6.3)$$

Ist also beispielsweise  $I_{\text{DUT}}$  doppelt so groß wie  $I_{\text{Ref}}$ , so ist auch die spektrale Empfindlichkeit doppelt so groß. Die Bestrahlungsstärke, die durch den Messaufbau erzeugt werden kann, liegt deutlich unter der für die Messung von Solarzellen vorgesehenen Leistung von  $1000 \text{ W/m}^2$ . Um die  $SR$  einer Solarzelle im Arbeitspunkt zu erhalten, kann das DUT zusätzlich mit einer Weißlicht-Quelle bestrahlt werden. Um dennoch den durch die monochromatische Strahlung erzeugten Strom messen zu können, wird hierfür ein Lock-In-Prinzip verwendet. Dazu muss die monochromatische Strahlung mit einem optischen Chopper (Thorlabs MC2000B mit der Scheibe MC1F10, 373 Hz) als ein Rechtecksignal moduliert werden. Dadurch lässt sich das modulierte Signal signaltechnisch durch einen Lock-In-Verstärker (Anfatec Instruments, eLockIn 203) von dem durch die Hintergrundbeleuchtung erzeugten konstanten Photostrom trennen und auswerten. Laut ASTM E1021-15 ist die Verwendung einer Hintergrundbeleuchtung für die Messung der EQE vorgeschrieben. [178]

Der Messaufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit von überstrahlend (Die Bestrahlung beleuchtet gleichmäßig eine Fläche deutlich größer als DUT und Referenz-Photodiode.) zu unterstrahlend (Die Bestrahlung beleuchtet nur einen kleinen Teil der Fläche des DUT bzw. der Referenz-Photodiode.) geändert. Dadurch fällt fast die gesamte Strahlungsleistung auf das DUT. Entsprechend können Solarzellen mit sehr geringer  $SR$  gemessen werden. Außerdem lässt sich

auch die Absorption von gering absorbierenden Zuständen messen, wie beispielsweise die CT-Absorption organischer Solarzellen.

## 6.4 Spektrale Fehlanpassung und Korrektur

Die Messvorschrift zur Bestimmung der spektralen Fehlanpassung ist dem Standard ASTM E973-16 entnommen. [180] Die Spektren von Solarsimulatoren weichen spektral zum Teil sehr stark von dem zu simulierenden Spektrum ab (bis zu 25% in der besten Klassifizierung A [177]). Deshalb wird die Ausgangsleistung eines Solarsimulators mit einer Referenzsolarzelle angepasst. Aus ihrer Kalibrierung ist bekannt, welchen Kurzschlussstrom sie bei der Bestrahlung mit AM 1,5G liefert. Die Leistung des Solarsimulators wird dann so angepasst, dass die Referenzsolarzelle genau den kalibrierten Kurzschlussstrom liefert. Im Idealfall entspricht die EQE der Referenzsolarzelle genau der des DUT. In organischen Solarzellen werden aber zum einen sehr viele verschiedene Halbleiter mit unterschiedlicher Absorption eingesetzt. Zum anderen führt schon eine leichte Variation der Schichtdicke wegen der auftretenden Dünnschichtinterferenzen zu einer Veränderung der Absorption. Die spektrale Empfindlichkeit der Referenzsolarzelle kann also nie mit der aller zu messenden organischen Solarzellen übereinstimmen.

Dadurch weicht die eingestellte Leistung des Solarsimulators von dem Wert ab, der eingestellt werden müsste, um bei dem DUT den Kurzschlussstrom  $I_{\text{DUT};\text{AM1,5G}}$  zu generieren, der unter AM 1,5G generiert werden würde. Um diesen Fehler zu korrigieren, wird die spektrale Fehlanpassung mit einem Faktor (engl. *spectral mismatch correction factor*, SMCF) korrigiert. Dazu werden anhand der EQE von DUT und Referenzsolarzelle die Ströme berechnet, die unter dem Solarsimulator generiert werden. Außerdem werden die Ströme berechnet, die unter AM 1,5G generiert werden müssten. Aus dem Verhältnis der Ströme lässt sich der SMCF berechnen:

$$\text{SMCF} = \frac{I_{\text{DUT};\text{Sim}}}{I_{\text{DUT};\text{AM1,5G}}} = \frac{\int \lambda \cdot \text{EQE}_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot E_{\text{Sim}}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda \cdot \text{EQE}_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot E_{\text{AM1,5G}}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{I_{\text{Ref};\text{Sim}}}{I_{\text{Ref};\text{AM1,5G}}} = \frac{\int \lambda \cdot \text{EQE}_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot E_{\text{Sim}}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda \cdot \text{EQE}_{\text{Ref}}(\lambda) \cdot E_{\text{AM1,5G}}(\lambda) d\lambda} \quad (6.4)$$

Für die Berechnung des SMCF muss pro Solarzellen-Variation nur die EQE der jeweiligen Solarzelle  $\text{EQE}_{\text{DUT}}(\lambda)$  neu gemessen werden. Die spektrale Bestrahlungsstärke von AM 1,5G  $E_{\text{AM1,5G}}(\lambda)$  ist per Definition gegeben, die EQE der Referenzsolarzelle  $\text{EQE}_{\text{Ref}}(\lambda)$  wurde extern kalibriert und ist somit auch gegeben. Die spektrale Bestrahlungsstärke des Solarsimulators  $E_{\text{Sim}}(\lambda)$  muss zur Berechnung des SMCF je Solarsimulator bestimmt werden. Laut ASTM E948-16 [175] muss diese Messung mindestens alle 50 h wiederholt werden, außer eine deut-

lich größere spektrale Stabilität des Solarsimulator wurde gezeigt.

In der Gleichung ist ersichtlich, dass, wenn die EQE Referenzsolarzelle perfekt mit der EQE des DUTs übereinstimmt ( $E_{QE_{DUT}}(\lambda) = E_{QE_{Ref}}(\lambda)$ ), der obere Bruch und der untere Bruch identisch sind und somit der SMCF gerade 1 ist. Im Falle einer perfekten Übereinstimmung des Solarsimulators mit AM 1,5G ( $E_{Sim}(\lambda) = E_{AM1,5G}(\lambda)$ ), werden die Zähler und die Nenner im oberen und im unteren Bruch identisch, wodurch auch der SMCF 1 ergibt. Umgekehrt sind vor allem Abweichungen zwischen Referenzsolarzelle und DUT in den Wellenlängenbereichen gravierend, in denen der Solarsimulator stark von AM 1,5G abweicht.

Als Referenzsolarzellen werden auf Grund ihrer zeitlichen Stabilität üblicherweise monokristalline Silizium-Solarzellen verwendet. Um die spektrale Empfindlichkeit der Referenz-Solarzelle besser an das DUT anzupassen, werden Glasfilter verwendet.

## 6.5 Bestrahlungssabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Messung der J-U-Kennlinien erfolgte analog zu der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Messung von J-U-Kennlinien. Die J-U-Kennlinie wurde jedoch mehrfach unter verschiedenen Bestrahlungsstärken gemessen. Der dazu verwendete LED-Solarsimulator ermöglicht es, die Gesamtintensität stufenlos einzustellen. Bei geringen Bestrahlungsstärken verändert sich jedoch das Spektrum des LED-Solarsimulators. Die spektrale Bestrahlungsstärke des LED-Solarsimulators wurde deshalb mit einem Spektrometer (Instrument Systems CAS 140-CT 156) bestimmt. Aus der  $E_{QE_{DUT}}(\lambda)$  der jeweiligen Solarzelle und der spektralen Bestrahlungsstärke  $E_{i,LED}(\lambda)$  des LED-Solarsimulators im jeweiligen Messpunkt, kann der Photostrom berechnet werden, der unter der jeweiligen Bestrahlung generiert werden sollte. Wird dieser auf den Strom, der bei AM1,5G fließen sollte, normiert, lässt sich eine effektive Bestrahlungsstärke  $E_{i,eff}$  berechnen:

$$E_{i,eff} = \frac{\int \lambda \cdot E_{QE_{DUT}}(\lambda) \cdot E_{i,LED}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda \cdot E_{QE_{DUT}}(\lambda) \cdot E_{AM1,5G}(\lambda) d\lambda} \cdot E_{AM1,5G} \quad (6.5)$$

## 6.6 Photoelektronenspektroskopie an Luft

Zur Bestimmung des Ionisationspotentials von Halbleitern wurde Photoelektronenspektroskopie an Luft (Riken Keiki AC-2) gemessen. Dabei wird ultraviolette Strahlung auf die zu messende Probe gestrahlt. Die Photonenenergie wird dabei schrittweise erhöht bis durch den äußeren Photoeffekt Elektronen aus der Probe austreten. Die Anregung findet an Luft statt, sodass die emittierten Elektronen sofort von Sauerstoffmolekülen aufgenommen werden. Die gebildeten Sauerstoffionen werden durch eine spezielle Elektrodenanordnung auf einen Detektor beschleunigt.

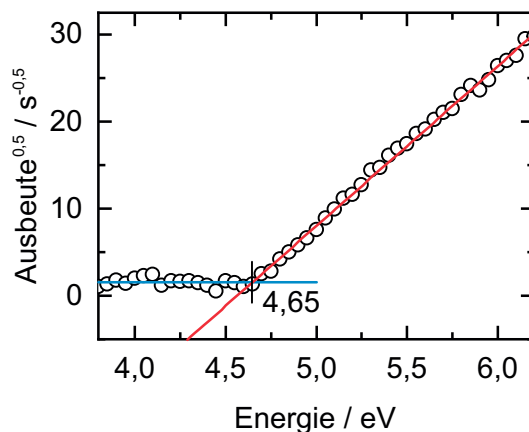


Abbildung 6.2: Beispiel für die Bestimmung des Ionisationspotentials durch eine PESA-Messung. Die Photoelektronen-Ausbeute ist über die Photonenenergie aufgetragen. Das Grundrauschen ist als blaue Linie dargestellt. Der ansteigende Bereich wird durch die rote Gerade angepasst. Der Schnittpunkt der Geraden bestimmt das gemessene Ionisationspotential. Abbildung nach [111]. Veröffentlicht von Christian Sprau unter der Lizenz CC BY-SA 4.0.

nigt. Dieses Signal wird ausgewertet, indem der Schnittpunkt zwischen dem Grundrauschen und einer an den Anstieg der Photoelektronen-Ausbeute angepassten Gerade bestimmt wird (siehe Abbildung 6.2).

## 6.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) ist eine Methode zur ortsaufgelösten Messung der Topografie im Nanometer, bis Sub-Nanometer-Bereich. Dafür rastert eine an einem dünnen Auslegearm, dem sogenannten Cantilever, angebrachte Spitze (10 - 20 nm Radius) lateral (in x- und y-Richtung) über die Probe. Der Cantilever hat eine definierte Federkonstante und Resonanzfrequenz. Dessen Entfernung zur Probe (z-Richtung) lässt sich durch eine Piezoaktorik steuern.

Je nach Messmodus können verschiedene Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das AFM (Bruker Dimension Icon) hauptsächlich zur ortsaufgelösten Messung der Topografie von Schichten eingesetzt. Wird die Spitze in die Nähe der Probe gebracht (wenige Nanometer) so ergibt sich durch die van-der-Waals-Wechselwirkung zunächst eine Anziehung zwischen Spitze und Probenoberfläche. Erst wenn der Abstand weiter verringert wird, kommt es spätestens beim Überlappen der inneren besetzen

Orbitale der Atome der Spitze und derer der Probe zu einer starken Abstoßung. Dieser Zusammenhang lässt sich mit dem Lennard-Jones-Potential beschreiben. [181]

Für die Topografie-Messung stehen zwei Messmodi zur Verfügung: Der Kontakt-Modus und der Tapping-Modus. Beim Kontaktmodus wird die Spitze im permanenten Kontakt mit der Probe gehalten. Die Spitze wird angenähert, bis eine abstoßende Kraft wirkt, wodurch sich der elastische Cantilever von der Probe weg biegt. Die Auslenkung wird gemessen, und über die Federkonstante lässt sich daraus die auf den Cantilever wirkende Kraft berechnen. Im Kontaktmodus wird diese Kraft als Regelgröße für die Einstellung der Entfernung zur Probe verwendet. Messgröße ist jedoch die Stellgröße des Piezoaktors, also die Position des Cantilevers. Problematisch bei dieser Methode sind die anziehenden Kräfte, die durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung entstehen, wenn die Spitze sich von der Probe entfernt. Deshalb muss die Spitze beim Kontaktmodus im engen Kontakt bleiben, die wirkende Kraft muss also relativ groß sein. [181] Während harte Proben wie anorganische Kristalle dem in der Regel problemlos standhalten, sind organische Proben meist zu weich für eine zerstörungsfreie Messung im Kontaktmodus. Stattdessen wird in der Regel der Tapping-Modus verwendet. Beim Tapping-Modus wird der Cantilever in der Nähe seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung in z-Richtung angeregt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Modus der konstanten Amplitude der Schwingung (engl. *amplitude modulation mode*, AM) verwendet. Die Schwingungsamplitude ist deutlich größer als die Entfernung, in der die Kräfte zwischen Spitze und Probe wirken, sodass der Kontakt minimal ist. Deshalb ist der Tapping-Modus auch für die Messung empfindlicher Proben geeignet. Nähert sich die Spitze der Probe an, wird die Amplitude der Schwingung des Cantilever durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verändert. Somit entspricht eine bestimmte Schwingungsamplitude einen gewissen Abstand zwischen Probe und Spitze. Dieser Abstand kann konstant gehalten werden, indem die Schwingungsamplitude als Regelgröße für die Position des Cantilevers verwendet wird. Aus der Position des Cantilevers kann wiederum die Topografie bestimmt werden.

## 6.8 Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestimmung der Nanopartikelgröße in Dispersion wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Dynamische Lichtstreuung (DLS) verwendet. Lediglich in Einzelfällen wurden AFM-Messungen einzelner Nanopartikel angefertigt. Wegen der geringen Anzahl der durch AFM messbaren Nanopartikel, konnten die AFM-Messungen jedoch nicht zur Bestimmung der mittleren Nanopartikelgröße verwendet werden.

Die Messung der Nanopartikelgröße durch DLS beruht darauf, dass die Diffusivität, also die zufällige Bewegung von Teilchen auf Grund von Teilchenstößen in Flüssigkeiten (brownsche

Bewegung) eine Funktion des Radius der Teilchen ist. Die Stokes-Einstein-Beziehung stellt den Zusammenhang zwischen der Diffusivität und dem hydrodynamischen Durchmesser  $R_h$  über der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der absoluten Temperatur  $T$  und der Viskosität des Dispersionsmediums  $\eta$  her: [141, 142, 182]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (6.6)$$

Die brownsche Bewegung der zu messenden Nanopartikel wird indirekt durch die Streuung von Licht an den Nanopartikeln detektiert. Wird das Licht einer kohärenten Lichtquelle, also meist Laser-Strahlung, durch das Dispersionsmedium geleitet, streuen die im Strahlengang befindlichen Nanopartikel das Laserlicht in alle Richtungen. Das von den Nanopartikeln an unterschiedlichen Stellen gestreute Licht interferiert. Die zeitliche Änderung dieses Interferenzmusters lässt direkt auf die mittlere Geschwindigkeit der beteiligten Nanopartikel schließen und somit auf die mittlere Größe der Nanopartikel.

In dieser Arbeit wurde ein Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Panalytical eingesetzt. Um die Nanopartikelgröße einer Dispersion messen zu können, musste die Dispersion verdünnt werden. Im Verlauf dieser Arbeit erwiesen sich Konzentrationen von 10 - 100 mg/l als geeignet. Im verwendeten Aufbau strahlt ein Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm auf die verdünnte Dispersion. Der Detektor befindet sich bei  $173^\circ$ , es wird also die Rückstreuung gemessen. Die anschließende Signalverarbeitung ist in Abbildung 6.3 illustriert. Um die mittlere Geschwindigkeit der Nanopartikel zu bestimmen, berechnet die Software die Autokorrelationsfunktion des Signals. Je höher die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens, desto schneller verändert sich das Signal, was zu einem Abklingen der Autokorrelationsfunktion führt. Durch die Wahl einer entsprechenden Modellfunktion zur Beschreibung der Autokorrelationsfunktion lässt sich entweder die mittlere Nanopartikelgröße oder sogar eine Partikelgrößenverteilung (engl. *particle size distribution*, PSD) bestimmen. Zur Bestimmung der mittleren Nanopartikelgröße wird allgemein die Kumulantenmethode verwendet (siehe auch Standard ASTM E3247 [183]). Hierzu wird eine gaußförmige Partikelgrößenverteilung angenommen mit der mittleren Größe und einem Polydispersitätsindex (engl. *polydispersity index*, PDI) als Parameter. Die daraus berechnete Autokorrelationsfunktion wird an die gemessene angepasst. Der PDI liegt zwischen 0 und 1, wobei 0 einer perfekten Monodispersität entsprechen. In der Praxis gelten Werte unter 0,1 als stark monodispers, zwischen 0,1 und 0,4 als schwach polydispers und über 0,4 als stark polydispers. [184] Bei einer Dispersion mit einer multimodalen Größenverteilung können auch mehrere Größenklassen angepasst werden. Die Größenklassen werden über die Methode der kleinsten nicht negativen Quadrate (engl. *non-negative least squares*, NNLS) bestimmt. Der Nachteil dieser Methode ist ihre Sensitivität gegenüber kleinen Veränderungen der Daten oder Messfehlern. Wie in Abbildung 6.4 dargestellt, führt die Messung der PSD in der Praxis zu star-

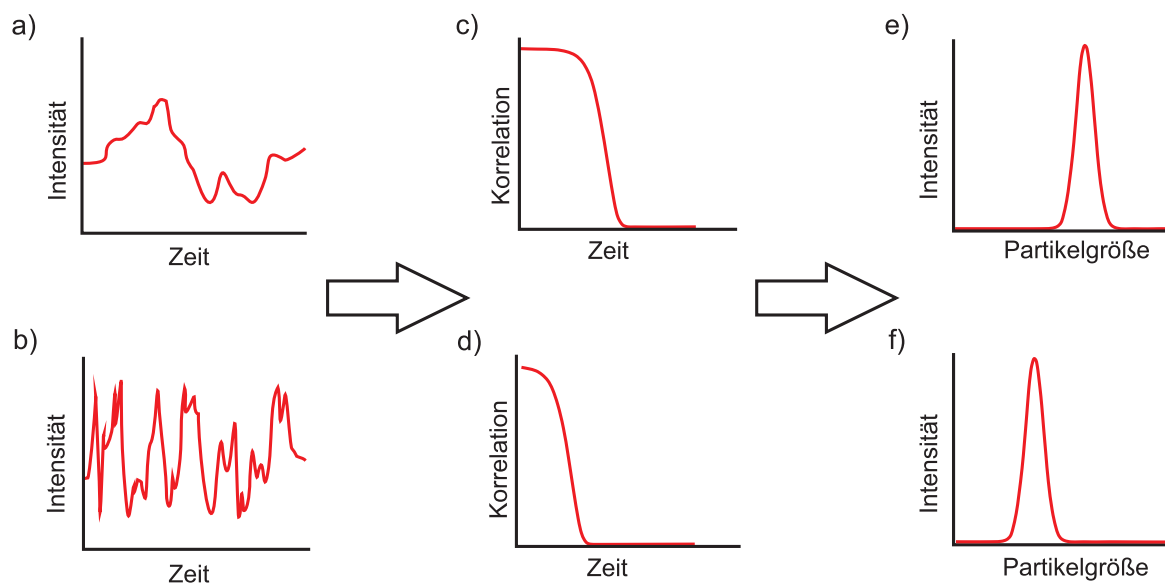


Abbildung 6.3: Bestimmung der mittleren Nanopartikelgröße durch Analyse der dynamischen Lichtstreuung. Um das Prinzip zu veranschaulichen, werden kleiner Nanopartikel mit größeren Nanopartikeln qualitativ verglichen. (a,b) Das Streusignal der Lichtstreuung wird über die Zeit aufgezeichnet. Größere Nanopartikel bewegen sich langsamer, deshalb verändert sich das Streusignal in a auch langsamer als in b. (c,d) Aus diesem Streusignal wird die Autokorrelationsfunktion berechnet. Je schneller sich ein Signal verändert, desto schneller korreliert es nicht mehr mit sich selbst. Deshalb klingt die Korrelationsfunktion in d schneller ab als in c. (e,f) Aus der Autokorrelationsfunktion lässt sich nun die Nanopartikelgröße bestimmen. In diesem Fall wird die Partikelgrößenverteilung bestimmt, indem mehrere Abklingfunktionen an die Autokorrelationsfunktion angepasst werden. Abbildung aus [149]. Veröffentlicht von Philipp Marlow unter der Lizenz CC BY-SA 4.0.

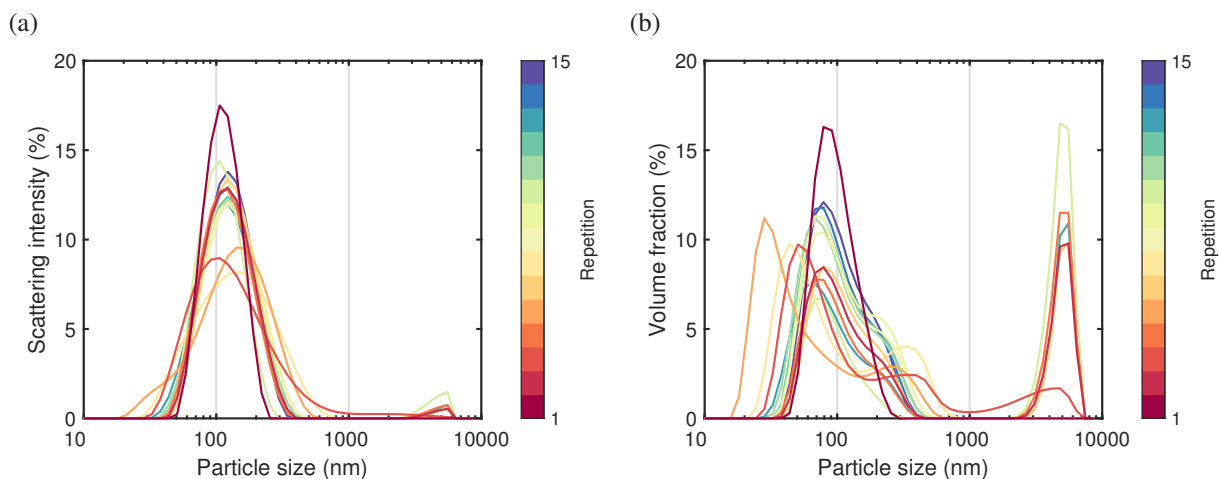


Abbildung 6.4: Mangelnde Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in instabilen Proben mittels DLS. Als Beispiel werden 15 je 10-sekündige Messungen einer J71-Dispersion (stabilisiert mit nur 1 wt% F<sub>4</sub>TCNQ) in Ethanol verwendet. (a) Streuintensität über der Nanopartikelgröße. Die gemessene Verteilung schwankt stark. Da große Nanopartikel stärker streuen als kleinere, wird durch diese Auftragung der Anteil kleiner Nanopartikel unterschätzt. (b) Die Streuintensität lässt sich in einen Volumenanteil über der Nanopartikelgröße umrechnen. Dadurch wird offensichtlich, wie stark sich das Ergebnis der einzelnen Messungen unterscheidet.

ken Abweichungen selbst bei der Wiederholung von Messungen an der gleichen Probe. [185]

Da die Streuung der Nanopartikel abhängig von deren Größe ist, tragen größere Nanopartikel deutlich stärker zur Streuung bei. Die Intensität der Streuung nimmt hierbei mit der sechsten Potenz des Partikeldurchmessers zu. [185] Das führt zu einer starken Übergewichtung großer Nanopartikel. Zwar lässt sich die streuintensitätsgewichtete PSD in eine Volumen- oder Anzahlgewichtete umrechnen. Da die NNLS allerdings sehr sensitiv gegenüber Schwankungen ist und diese Schwankungen um die sechste Potenz verstärkt werden, ergeben sich starke Messfehler (siehe Abbildung 6.4b). Trotz Umrechnung ist die Signal-Intensität kleiner Nanopartikel natürlich weiterhin deutlich kleiner, sodass bei Anwesenheit großer Nanopartikel kleine Nanopartikel unter Umständen gar nicht messbar sind. Filipe et al. untersuchten Dispersionen mit Standard-Polystyrol-Nanopartikel (Die Halbwertsbreite der Partikelgrößenverteilung ist < 7,2% der mittleren Nanopartikelgröße.) mit zwei verschiedenen Durchmessern. [186] Bei einer Dispersion mit 100 nm und 400 nm Nanopartikeln konnte mit DLS erst ab einem Verhältnis von 15:1 die Fraktion der 100 nm großen Nanopartikel gemessen werden. Außerdem wurde selbst für monodisperse Polystyrol-Nanopartikel mit einer Größe von 100 nm eine PSD zwischen 70 und 180 nm gemessen. Anderson et al. verwendeten ebenfalls monodisperse Polystyrol-Dispersionen, um verschiedene Nanopartikelgrößen-Messmethoden zu vergleichen. [187] Zwar war es ihnen möglich mit DLS die mittlere Größe von Nanopartikel mit einer Größe von 220 nm, 330 nm bzw. 410 nm korrekt zu messen. Die PSD zeigte allerdings eine



deutlich zu breite Verteilung der eigentlich monodispersen Dispersionen (Halbwertsbreite 220 - Nanopartikel: 108 nm, 330 nm-Nanopartikel: 186 nm, 410 nm-Nanopartikel: 224 nm). Wurden die drei Dispersionen zusammengemischt und gemessen, so ergab sich eine mittlere Größe von 412 nm mit einer Halbwertsbreite von 195 nm. Es konnte also auch keine höhere Polydispersität im Vergleich zur monodispersen Probe festgestellt werden. Anscheinend wurden nur die 410 nm großen Nanopartikel detektiert.

Zusätzlich ergibt sich je nach Streuart eine andere Winkelabhängigkeit. Ist die Nanopartikelgröße kleiner als ein Zehntel der Wellenlänge (bei einem 633 nm Laser also  $< 63$  nm) findet Rayleigh-Streuung, bei Nanopartikelgrößen im Bereich der Wellenlänge Mie-Streuung ( $> 63$  nm) statt. [188] Während Mie-Streuung fast nur vorwärts streut, wird Rayleigh-Streuung sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung abgegeben. [188] Um die Streuung kleiner Nanopartikel detektieren zu können, wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit in Rückstreuung ( $175^\circ$ ) gemessen. Die unterschiedliche Gewichtung der Streuung in verschiedene Richtungen lässt sich ausnutzen, um die PSD genauer zu bestimmen. Die MDLS (engl. *multi-angle dynamic light scattering*) ermöglicht eine reproduzierbare und genauere Messung, stand aber leider nicht zur Verfügung. [189]

Aus den oben genannten Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Regel die Kumulantenmethode zur Bestimmung einer mittleren Nanopartikelgröße angewendet und die Analyse der Größenverteilung nur als Ergänzung verwendet.

## 6.9 Elektrophoretische Lichtstreuung

Die nachfolgenden Erläuterungen orientieren sich an dem Buch von Lagaly. [139] Besitzen Nanopartikel eine elektrostatische Aufladung, werden alle Ladungen makroskopisch durch Gegenionen abgeschirmt. Von außen lässt sich also kein Feld messen. Die nur lose gebundene Gegenionen in der diffusen Ionenschicht lassen sich jedoch durch ein elektrisches Feld abscheren. Dadurch entsteht ein Potential, das eine Bewegung des Nanopartikels im elektrischen Feld bewirkt. Der Teil der Gegenionen, der relativ fest am Nanopartikel gebunden ist, verbleibt am Nanopartikel. Das betrifft außer der Stern-Schicht auch noch Ionen, die sich in unmittelbarer Nähe zur Stern-Schicht befinden. Das wirksame Potential ist somit nicht genau das Stern-Potential, sondern das betragsmäßig kleinere Zeta-Potential. Die Geschwindigkeit  $v$  der Bewegung der Nanopartikel in einem elektrischen Feld  $E$  hängt von ihrer elektrophoretischen Mobilität  $u$  ab:

$$v = u \cdot E \quad (6.7)$$

Die mittlere elektrophoretische Mobilität von Dispersionen wurde durch die Analyse der Phasenverschiebung des gestreuten Lichts (engl. *phase analysis light scattering*, PALS) bestimmt. Dafür wurde der Zetasizer Nano ZS von Malvern verwendet. Durch ein von außen angelegtes elektrisches Wechselfeld werden die Nanopartikel in der Dispersion bewegt. Ein Laserstrahl wird in die Dispersion eingestrahlt. Die kohärente Strahlung wird durch die Nanopartikel gestreut. Bewegen sich die Nanopartikel dabei, verändert sich die Phase des gestreuten Lichts im Vergleich zum ungestreuten. Indem der Messstrahl mit einem Referenzstrahl überlagert wird, kann durch die Interferenz die Phasenverschiebung gemessen werden, welche auf die Geschwindigkeit der Nanopartikel schließen lässt. Bei Kenntnis des anliegenden elektrischen Feldes kann daraus die elektrophoretische Mobilität bestimmt werden. Die elektrophoretische Mobilität kann in das Zeta-Potential  $\zeta$  der Nanopartikel umgerechnet werden:

$$u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa R) \quad (6.8)$$

mit der stoffabhängigen relativen Permittivität des Dispersionmediums  $\varepsilon_r$ , der Permittivität im Vakuum  $\varepsilon_0$ , der Viskosität  $\eta$  und der Henry-Funktion  $f(\kappa R)$ . Die Henry-Funktion hängt von dem Produkt aus der inversen Debye-Länge  $\kappa$  und dem Nanopartikelradius  $R$  ab. Das Produkt  $\kappa R$  gibt die relative Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht im Vergleich zum Nanopartikelradius an. Im Allgemeinen ist die Berechnung der Funktion  $f(\kappa R)$  nur näherungsweise möglich. [190]

Die theoretische Betrachtung, die zur Bestimmung der Zusammenhänge zwischen der elektrophoretischen Mobilität und dem Zeta-Potential nötig gewesen wären, gehen über die Ziele dieser Arbeit hinaus. Entsprechend wurde auf eine Umrechnung verzichtet. Für die Bewertung der Auswirkungen von Einflussparametern auf die elektrostatische Stabilität ist der relative Vergleich von elektrophoretischen Mobilitäten vollkommen ausreichend.

Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, dass für eine verlässliche Messung der elektrophoretischen Mobilität die richtige Probenpräparation elementar ist. Eine Veränderung der Konzentration der Dispersion, der angelegten Spannung oder der Laser-Intensität verändert nicht nur die Signalqualität, sondern auch den Messwert für die elektrophoretische Mobilität. Für eine Beurteilung der elektrophoretischen Mobilität sollte deshalb der Einfluss dieser Parameter für jedes neue Material untersucht werden. Außerdem sind Aussagen über Absolutwerte mit dem Messgerät kaum zu treffen. Dadurch ist der Vergleich der elektrophoretischen Mobilität von verschiedenen Materialien nicht möglich.

## 7 Elektrostatische Stabilisierung von P3HT-Nanopartikeln

Bisher sind nur wenige Beispiele von organischen Halbleitern bekannt, die intrinsisch, d.h. ohne Zugabe eines stabilisierenden Additivs, kolloidal stabile Nanopartikel bilden. Darunter fällt das 2002 entwickelte Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT), einer der am besten untersuchten organischen Halbleiter. Letzteres gilt sowohl in Bezug auf seine Eigenschaften als organischer Halbleiter in Solarzellen, als auch auf die Eigenschaften der P3HT-Nanopartikeldispersionen. [26, 125, 168, 191–193] Um die Eigenschaft, stabile Nanopartikel zu bilden, auf möglichst beliebige organische Halbleiter zu übertragen, wird deshalb zunächst die Stabilisierung von P3HT untersucht. Als zugrundeliegender Mechanismus wird im Folgenden die elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel auf Grund von positiven Ladungen identifiziert. Um die Ladung der Nanopartikel zu erhöhen und somit auch ihre kolloidale Stabilität, wird die Polymer-Lösung vor der Nanopartikel-Fällung mit 7,7,8,8-Tetracyan-2,3,5,6-tetrafluor-chinodimethan ( $F_4TCNQ$ ) dotiert. Der Einfluss der Dotierung auf aus den Dispersionen hergestellte Solarzellen wird anhand von P3HT und dem Akzeptor Inden- $C_{60}$ -bisaddukt ( $IC_{60}BA$ ) untersucht. Dazu werden zunächst die Besonderheiten der Mikrostrukturbildung lichtabsorbierender Schichten (engl. *light harvesting layer*, LHL) aus Nanopartikeldispersionen betrachtet. Daraufhin wird der Effekt des Dotanden  $F_4TCNQ$  in der lichtabsorbierenden Schicht auf das Verhalten der Solarzellen insbesondere im Hinblick auf die Rekombination in der Solarzelle untersucht.

### 7.1 Kolloidale Stabilisierung von P3HT-Dispersionen

Im Folgenden wird die kolloidale Stabilität von P3HT-Dispersionen untersucht. Betrachtet werden Dispersionen, die durch die Fällung von gelöstem P3HT in Ethanol hergestellt wurden. Für die Stabilisierung von kolloidalen Dispersionen kommen die in Abschnitt 4.3 diskutierten Mechanismen in Frage. Die sterische Stabilisierung beruht auf vom Nanopartikel abstehenden, mit dem Lösungsmittel interagierenden, langen Gruppen, die eine Annäherung der Nanopartikel sterisch verhindern. Da P3HT keine Gruppen besitzt, die besonders gut mit Ethanol wechselwirken könnten, kann eine sterische Stabilisierung nahezu ausgeschlossen werden. Dementsprechend müssen P3HT-Dispersionen elektrostatisch stabilisiert sein, sonst könnten keine kolloidal stabilen Dispersionen hergestellt werden. In diesem Fall müssen die P3HT-Nanopartikel

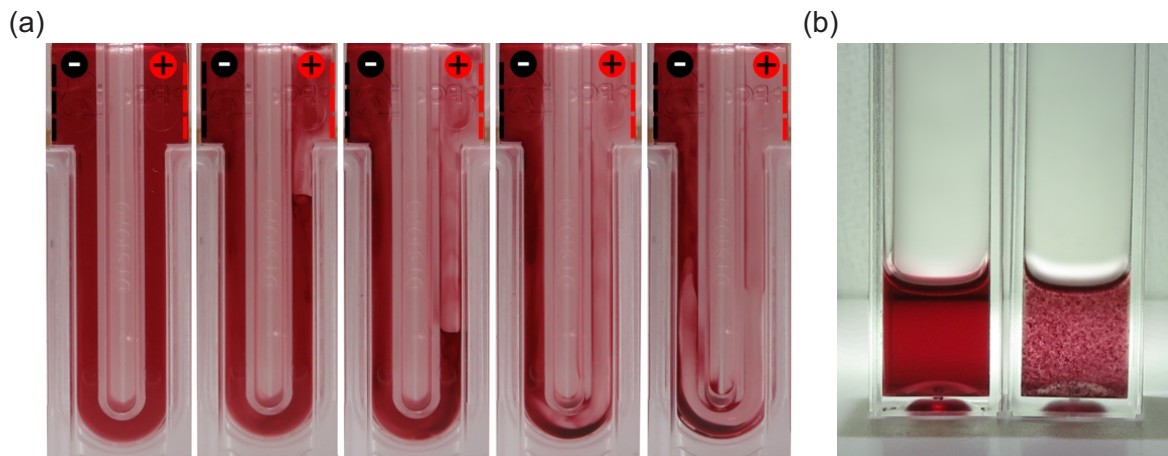


Abbildung 7.1: Nachweis der elektrostatischen Stabilisierung von P3HT-Dispersionen. (a) In einer mit einer P3HT-Dispersion (0,1 g/l) gefüllten Küvette, wird zwischen den markierten Elektroden eine Spannung von 50 V angelegt. Die Bilder wurden nach 0 min, 15 min, 30 min, 45 min und 90 min aufgenommen. Mit der Zeit entfernen sich die P3HT-Nanopartikel von der Anode (markiert durch eine rote Linie) und sammeln sich an der Kathode (markiert durch eine schwarze Linie). (b) Koagulation einer P3HT-Dispersion durch Zugabe von Salz. Links ist eine P3HT-Dispersion (0,1 g/l) dargestellt, rechts eine identische Dispersion nach der Zugabe von NaBr ( $10^{-3}$  mol/l). Abbildung aus [149]. Veröffentlicht von Philipp Marlow unter der Lizenz CC BY-SA 4.0.

eine Ladung tragen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein sehr anschaulicher Nachweis für die Ladung von P3HT-Nanopartikeln geführt werden. In Abbildung 7.1a ist dargestellt, wie sich eine P3HT-Dispersion in einem elektrischen Feld verhält. Mit der Zeit bewegen sich die P3HT-Nanopartikel weg von der Anode in Richtung der Kathode. Damit wurde gezeigt, dass die P3HT-Nanopartikel eine positive Ladung tragen.

Dass diese Ladung auch für die Stabilisierung verantwortlich ist, wurde von Marlow et al. gezeigt (siehe Abbildung 7.1b). [194] Dafür wurde eine P3HT-Dispersion auf zwei Küvetten aufgeteilt. In der rechts abgebildeten Dispersion wurde die Ionenkonzentration durch die Zugabe großer Mengen des Salzes NaBr erhöht. Auf eine sterisch stabilisierte Dispersion sollte die Ionenkonzentration keine Auswirkung haben. Die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung wird jedoch durch die zusätzlichen Ionen reduziert. Dadurch können die Nanopartikel in die Reichweite der Van-der-Waals(VdW)-Kräfte gelangen und somit agglomerieren (vergleiche Abschnitt 4.3.2). Das führt zu einem ungehinderten Wachstum der Nanopartikel, sodass sich innerhalb weniger Minuten sichtbare Nanopartikel bilden.

Damit wurde nachgewiesen, dass P3HT-Dispersionen elektrostatisch stabilisiert sind. Dafür müssen die P3HT-Nanopartikel eine positive Ladungen aufgenommen haben.

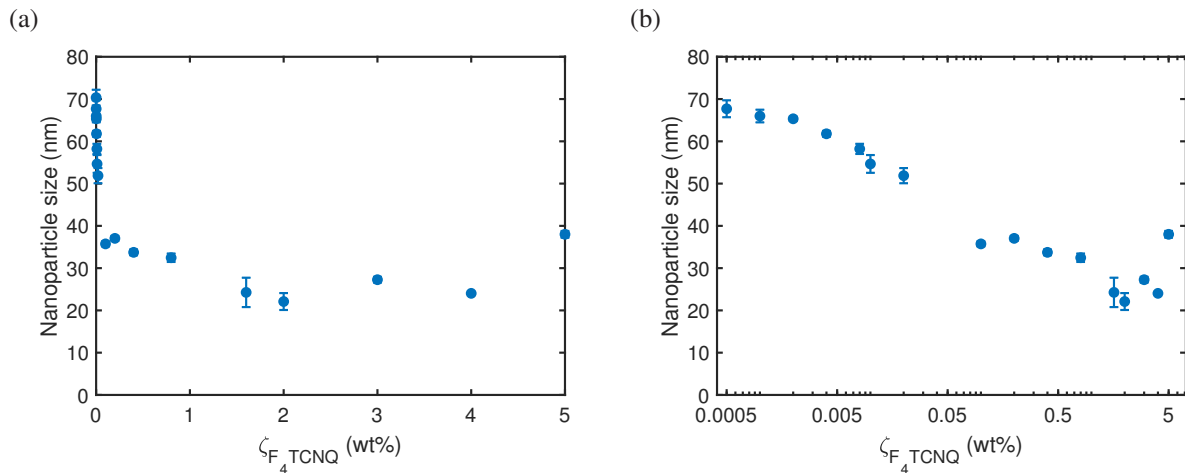


Abbildung 7.2: Veränderung der mittleren Nanopartikelgröße (blaue Punkte) über  $\zeta_{F_4TCNQ}$  (a) in linearer, (b) in logarithmischer Darstellung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung von drei Fällungen unter den jeweils gleichen Bedingungen an.  $F_4TCNQ$  wurde jeweils vor der Fällung zu der P3HT-Lösung zugegeben.

## 7.2 Einfluss der Dotierung auf die Größe von P3HT-Nanopartikeln

Mit Hilfe von Oxidationsmitteln lassen sich positive Ladungen auf P3HT erzeugen. Dieser Mechanismus wird zur p-Dotierung von P3HT eingesetzt, weshalb diese Oxidationsmittel auch als Dotanden bezeichnet werden (vergleiche Abschnitt 2.4). Somit wird im Folgenden untersucht, inwiefern sich die Ladung auf den P3HT-Nanopartikeln durch die Verwendung von geeigneten p-Dotanden erhöhen lässt und damit auch kolloidale Stabilität der Dispersion. Hierfür wurde der Dotand  $F_4TCNQ$  verwendet.<sup>1</sup>

Die Vorarbeiten von Koppitz haben gezeigt, dass  $F_4TCNQ$  nur einen Effekt auf die Nanopartikel (etwa auf ihre mittlere Größe) hat, wenn es vor der Fällung in die Polymerlösung hinzugegeben wird. Wird  $F_4TCNQ$  in das Nicht-Lösungsmittel gegeben, konnte kein Effekt auf die Nanopartikel nachgewiesen werden. Dementsprechend wurde  $F_4TCNQ$  auch hier vor der Fällung in die Lösung gegeben, um die P3HT-Nanopartikel zu dotieren. [195] Um den Einfluss der Dotierung auf die Bildung und anschließende Stabilität der Nanopartikel zu untersuchen, wurde die Nanopartikelgröße der P3HT-Dispersionen mit  $F_4TCNQ$ -Dotierung (Massenverhältnis von  $F_4TCNQ$  zu P3HT  $0,005 \text{ wt}\% \leq \zeta_{F_4TCNQ} \leq 5 \text{ wt}\%$ ) gemessen. Die Dispersionen wurden hergestellt, indem Chloroform-Lösungen (2 g/l) in Ethanol (1:4 v/v) pipettiert wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.2 dargestellt.

Ohne Dotierung ergibt sich eine mittlere Größe von 70 nm. Schon durch die Zugabe von klei-

<sup>1</sup>Der Ansatz,  $F_4TCNQ$  für die Stabilisierung von organischen Halbleiter-Dispersionen zu verwenden, wurde zuerst in der Dissertation von Koppitz diskutiert und wurde in dieser Arbeit weitergeführt und genauer untersucht. [195]

nen Mengen  $F_4TCNQ$  sinkt die Nanopartikelgröße stark. Eine signifikante Verkleinerung der Nanopartikel auf etwa 62 nm wird schon bei  $\zeta_{F_4TCNQ} = 0,004 \text{ wt\%}$  oder gerade einmal 11  $F_4TCNQ$ -Molekülen pro Nanopartikel erreicht.<sup>2</sup> Die Massenverhältnisse des Dotanden sind damit wesentlich kleiner als die, die beispielsweise für die Stabilisation mit einem Tensid verwendet werden. [28] Unter Zugabe von  $\zeta_{F_4TCNQ} = 0,1 \text{ wt\%}$  wird die Nanopartikelgröße halbiert (36 nm). Das entspricht 50  $F_4TCNQ$ -Molekülen pro Nanopartikel. Ab  $\zeta_{F_4TCNQ} = 1,6 \text{ wt\%}$  wird dann ein Minimum der Nanopartikelgröße von etwa 22 nm erreicht. In der logarithmischen Ansicht in Abbildung 7.2b lässt sich eine gleichmäßige Abnahme der Nanopartikelgröße mit zunehmendem  $F_4TCNQ$ -Anteil erkennen (mit einem Ausreißer bei  $\zeta_{F_4TCNQ} = 0,1 \text{ wt\%}$ ).

Wie in Abschnitt 4.4.2 dargestellt wird hier davon ausgegangen, dass die finale Nanopartikelgröße von P3HT-Nanopartikeln hauptsächlich durch die kolloidale Stabilität bestimmt ist: Während der Fällung bilden sich zunächst Primärpartikel aus den kollabierenden P3HT-Ketten. Durch die Agglomeration der Primärpartikel kommt es zum Wachstum von Nanopartikeln. Durch die brownsche Teilchenbewegung kommt es zu Stößen der Primärpartikel, wodurch sie wegen der VdW-Kräfte aneinander haften bleiben. Weisen die Primärpartikel jedoch eine gleichnamige Ladung auf, entsteht eine Energiebarriere für die Agglomeration. Die Energiebarriere reicht in der Regel jedoch nicht aus, um die Agglomeration der Primärpartikel zu verhindern. Da die Energiebarriere allerdings mit der Nanopartikelgröße zunimmt, wachsen die Nanopartikel nur so lange, bis ihre kolloidale Stabilität erreicht ist und damit das Partikelwachstum gestoppt wird. Bei höherer Stabilisierung wird dieser Punkt früher erreicht, die endgültige mittlere Nanopartikelgröße ist kleiner. Liegt eine ungenügende anfängliche Stabilisierung vor, wird dieser Punkt nie erreicht, es bilden sich makroskopische Agglomerate, die letztlich sedimentieren (Koagulation). Bei sonst gleichen Parametern lässt die gemessene Nanopartikelgröße demzufolge Rückschlüsse auf die Stabilisierung der Nanopartikel zu.

Wird die Anzahl der  $F_4TCNQ$ -Moleküle pro Nanopartikel erhöht, führt das zu einer größeren elektrostatischen Aufladung der Nanopartikel. Dadurch wird eine Agglomeration der Nanopartikel während dem stabilitätsbeschränkten Wachstum früher verhindert, und deshalb sinkt die mittlere Nanopartikelgröße. Das Einbringen von  $F_4TCNQ$  sorgt somit für die kolloidale Stabilisierung der Nanopartikel. Die mittlere Nanopartikelgröße sinkt allerdings nicht linear mit der Anzahl der  $F_4TCNQ$ -Moleküle pro Nanopartikel, selbst wenn die vergrößerte Oberfläche berücksichtigt wird. Eine Ursache könnte einerseits eine abnehmende Dotiereffizienz, also dem Anteil von Ladungstransfers pro  $F_4TCNQ$ -Molekül, mit dem  $F_4TCNQ$ -Anteil sein. [71] Entsprechend wird im nächsten Abschnitt der Ladungstransfer zwischen P3HT und  $F_4TCNQ$  in

---

<sup>2</sup>Laut Hersteller Rieke Metals hat das verwendete P3HT eine mittlere Molekülmasse von 50-70 kg/mol.  $F_4TCNQ$  hat nach seiner Summenformel eine Molekülmasse von 276,15 g/mol. Für die Dichte von P3HT wurde  $1,1 \text{ g/m}^3$  angenommen. [196]

Dispersionen untersucht. Andererseits ist für die Stabilisierung der Nanopartikel nicht das Oberflächenpotential verantwortlich, sondern das Potential am Rande der inneren Stern-Schicht, das Stern-Potential (siehe Abschnitt 4.3.1). Besitzen die Nanopartikel eine größere Ladung könnten sich weniger  $F_4TCNQ^-$ -Anionen in der diffusen Ionenschicht und mehr in der Stern-Schicht befinden. Deshalb wird im übernächsten Abschnitt der Aufenthaltsort des  $F_4TCNQ^-$ -Anions untersucht.

Ist  $\zeta_{F_4TCNQ}$  größer als 5 wt%, steigt die Nanopartikelgröße wieder an. Die erhöhte Nanopartikelgröße bei hohen Dotanden-Konzentrationen lässt sich auf die Aggregation von P3HT in Lösung vor der Fällung zurückführen. Mansour et al. stellten bei einer Dotierung von P3HT mit Tris (perfluorotolyl) boran (BCF, 2,5 Mol-%, entspricht 7 wt%) fest, dass wesentliche Anteile des in Chlorbenzol gelösten P3HTs in Aggregaten mit einer Größe von mehr als 200 nm vorliegen. Ein Anteil von 25 Mol-% (entspricht 50 wt%) führt sogar dazu, dass ein Großteil des dotierten Polymers in Form von Aggregaten mit einer Größe von mehr als 450 nm vorliegt. [94] Sollen also sehr stark dotierte Nanopartikeldispersionen hergestellt werden, sollten die großen Aggregate vor der Abscheidung einer Dünnschicht entfernt werden, beispielsweise durch Filtern oder Zentrifugieren. Es gilt jedoch zu beachten, dass dabei bevorzugt stark dotierte Aggregate entfernt werden, wodurch die Dotierung reduziert wird.

### 7.3 Nachweis des Ladungstransfers

$F_4TCNQ$  hat im Vergleich zu anderen Dotanden wie BCF oder Iod den Vorteil, dass es seine Absorption je nach Ladungszahl stark verändert. Dadurch lässt sich der Ladungstransfer mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie eindeutig nachweisen (vergleiche Abschnitt 2.4.2). Um den Dotiereffekt in Dispersion nachzuweisen, wurde zuerst die Absorption der Ausgangslösung vor der Fällung untersucht, die Dispersion wie im vorherigen Abschnitt beschrieben hergestellt und danach die Absorption der Dispersion gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Zunächst wird die spektrale Veränderung von P3HT durch die Fällung in einem Nicht-Lösungsmittel ohne den Einfluss von  $F_4TCNQ$  anhand von Abbildung 7.3a diskutiert.

Die spektrale Veränderung der Absorption des P3HTs durch die Veränderung der Lösungsmittelqualität ist literaturbekannt. [169, 170] Chloroform ist ein sehr gutes Lösungsmittel für P3HT.<sup>3</sup> Deshalb ist die Interaktion der Lösungsmittelmoleküle mit P3HT so stark, dass sich die Polymer-Kette nicht in einer Ebene ausrichten kann und sich der Winkel zwischen den Wiederholeinheiten ständig ändert. Nur kurzzeitig liegen mehrere Wiederholeinheiten in einer Ebene vor, sodass eine Delokalisierung entlang der Kette stattfinden kann. Die Absorption setzt sich deshalb aus der Überlagerung der Absorption von Bereichen mit zufälliger Konjugationslänge

<sup>3</sup>Die Definition der Lösungsmittelgüte ist in Abschnitt 4.1 gegeben

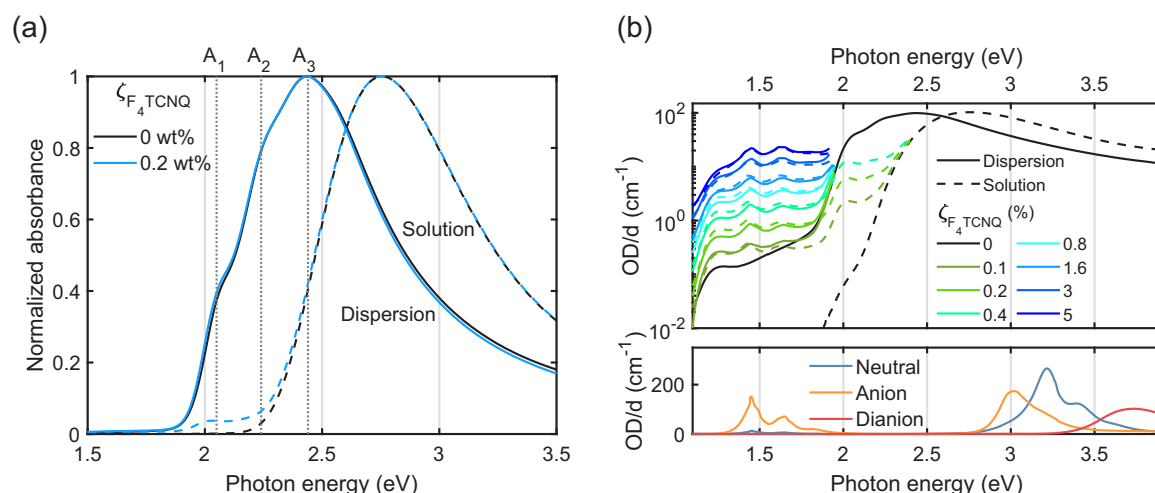


Abbildung 7.3: Absorption der  $F_4TCNQ$ -dotierten P3HT-Dispersionen. (a) Normierte Extinktion der Dispersionen/Lösungen (0,1 g/l) ohne bzw. unter Zugabe von  $F_4TCNQ$ . Im Vergleich zu P3HT in Lösung ist die Dispersion rotverschoben. Die vibronischen Übergänge  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  sind durch senkrechte, gepunktete Linien markiert. (b) Absorption der Lösungen (2 g/l; gestrichelte Linien) unter Zugabe von  $F_4TCNQ$  ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 0$  bis 5%) mit logarithmischer Skala. Die Lösungen wurden in Ethanol gefällt und die resultierenden Dispersionen (0,4 g/l; durchgezogenen Linien) erneut gemessen. Da der Dynamikumfang des Messgeräts begrenzt ist, sind einigen Kurven bei hohen Werten abgeschnitten. Die Absorption der undotierten Lösung und Dispersion entsprechen den Daten in der linearen Darstellung.

zusammen. Dadurch kommt die gaußförmige Absorption des P3HTs in Lösung zustande. [197] Bei der Fällung wird Chloroform durch Ethanol, ein schlechtes Lösungsmittel für P3HT, verdrängt. Dadurch richtet sich die P3HT-Kette einerseits in einer Ebene aus, andererseits kommt es zur  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von Polymersegmenten aufeinander. Die exzitonische Koppelung der aggregierten Polymerketten sowohl entlang der Kette (engl. *intrachain*) als auch entlang der Richtung der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung (engl. *interchain*) führt zu einer Rotverschiebung der Absorption mit den vibronischen Übergängen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  bei ca. 2,05 eV, 2,25 eV und 2,45 eV. [49, 197, 198] Nach Spano entstehen die optischen Eigenschaften von P3HT aus der Konkurrenz von Interchain- und Intrachain-Kopplung (vergleiche Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2). Kristalline Bereiche von P3HT besitzen eine hohe Intrachain-Ordnung und deshalb J-Aggregat-Charakter. [199] In amorphen Bereichen kann die exzitonische Kopplung hingegen nur zwischen den Polymerketten stattfinden (Interchain), wodurch H-Aggregat-Charakter entsteht. Die makroskopische Absorption setzt sich nun aus der Überlagerung von unterschiedlich geordneten Bereichen zusammen. Eine qualitative Unterscheidung lässt sich durch die Betrachtung des Verhältnisses zwischen der Absorption  $A_1$  bei ungefähr 2,05 eV und der Absorption  $A_2$  bei ca. 2,25 eV treffen. Je stärker die Absorption von  $A_1$  im Vergleich zu  $A_2$ , desto stärker ist die Intrachain-Kopplung. Im betrachteten Fall ist die Absorption vergleichbar mit aus Chloroform abgeschiedenen Schichten, zeigt somit überwiegend H-Aggregat-Charakter. [49] P3HT liegt demnach in durch Fällungsmethode



hergestellte Nanopartikeln überwiegend amorph vor. Das spricht für einen schnellen Lösungsmittelaustausch während der Fällung, durch den die P3HT-Ketten sehr schnell kollabieren und nur zu einem geringen Anteil geordnete Bereiche ausbilden können.

Als nächstes wird der Effekt der Dotierung auf die P3HT-Nanopartikel diskutiert. Dafür ist in Abbildung 7.3b einerseits die Absorption der P3HT-Lösungen und andererseits der zugehörigen Dispersionen unter Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ ( $0 \leq \zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} \leq 5 \text{ wt\%}$ ) logarithmisch aufgetragen. Als Referenz ist darunter die Absorption von F<sub>4</sub>TCNQs im neutralen Zustand, als Anion und als Dianion eingezeichnet.

Durch die Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ zur Lösung entsteht eine breite Absorptionsbande zwischen 1,2 eV und 1,8 eV, die mit dem F<sub>4</sub>TCNQ-Anteil zunimmt. Die Entstehung dieser Bande wird im Allgemeinen als Nachweis für die Entstehung eines positiven Polarons auf P3HT angesehen (vergleiche Abschnitt 2.4.2). Im gleichen Bereich entstehen zwei schmalbandige Peaks bei 1,4 eV und 1,6 eV, die ebenfalls mit dem Anteil F<sub>4</sub>TCNQ zunehmen. Diese Peaks können der Absorption des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions zugeordnet werden.<sup>4</sup> Nach der Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ wird P3HT positiv und F<sub>4</sub>TCNQ negativ geladen. Die optische Signatur des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions schließt die Bildung eines Ladungstransferkomplexes (engl. *charge transfer complex*, CTC) aus, es kommt also zum vollständigen Ladungsübertrag (engl. *integer charge transfer*, ICT) zwischen F<sub>4</sub>TCNQ und P3HT (vergleiche Abschnitt 2.4.2). Sowohl die Absorption des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions als auch die Absorptionsbande des P3HT<sup>+</sup>-Polarons stimmen hierbei mit den Ergebnissen von Pingel et al. sowie Wang et al. überein. [59, 200] Sie konnten nachweisen, dass in Chloroform ein Anteil von 60%-70% der F<sub>4</sub>TCNQ-Moleküle einen einfachen Ladungsaustausch mit P3HT eingeht. Die Absorptionsbande des P3HT<sup>+</sup>-Polarons nimmt annähernd linear mit dem F<sub>4</sub>TCNQ-Anteil zu, die Dotiereffizienz ist in dem betrachteten Bereich somit annähernd konstant. Sowohl die Absorption durch das Polaron als auch die Absorption des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions sind in Lösung und in Dispersion im gesamten betrachteten Spektralbereich nahezu identisch. Folglich bleibt auch F<sub>4</sub>TCNQ als Anion und die positive Ladung auf P3HT nach der Fällung erhalten. Durch die Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ zur P3HT-Lösung vor der Fällung lassen sich somit positive Ladungen auf den P3HT-Nanopartikeln erzeugen. Durch die Aufladung der Nanopartikel ergibt sich, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, eine erhöhte kolloidale Stabilität der Dispersion, wodurch die mittlere Nanopartikelgröße sinkt.

Interessanterweise zeigt auch die Dispersion ohne F<sub>4</sub>TCNQ eine Absorptionsschulter zwischen 1,2 eV und 1,8 eV. Eine mögliche Erklärung ist ein intrinsischer Mechanismus, der Ladungen auf den P3HT-Nanopartikeln erzeugt und somit für die bemerkenswerte intrinsische Stabilität von P3HT-Dispersionen verantwortlich ist. Die intrinsische Ionisation von P3HT in einer Dün-

<sup>4</sup>Wird P3HT mit einem anderen Dotanden dotiert, sind diese Peaks entsprechend nicht vorhanden (vergleiche Abbildung 2.10).

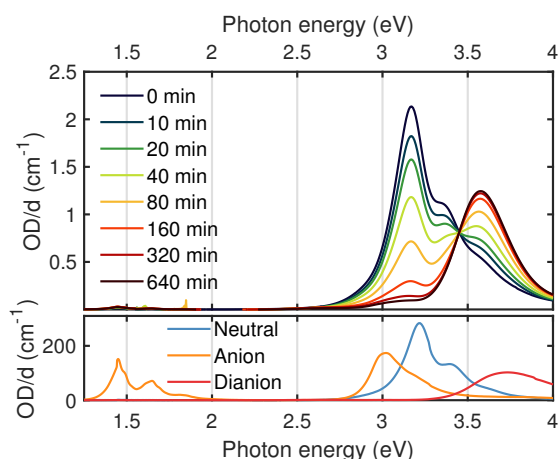


Abbildung 7.4: Optische Dichte von in Ethanol gelöstem  $F_4TCNQ$ . Oben: Optische Dichte von  $F_4TCNQ$  in Ethanol (10 mg/l) über der Photonenergie. Die optische Dichte wurde direkt nach dem Auflösen von  $F_4TCNQ$  in Ethanol gemessen, 10 min später und danach in sich verdoppelnden Zeitabständen. Unten: Optische Dichte von  $F_4TCNQ$  im neutralen Zustand, einfach ionisiert als Anion und doppelt ionisiert als Dianion über der Photonenergie.

schicht konnte beispielsweise durch Elektronenspinresonanz analysiert werden. [78, 201, 202] Eine entsprechende Analyse könnte auch in Dispersion Aufschluss über die intrinsische Ionisation ergeben.

Darüber hinaus bildet sich in Lösung durch die Dotierung die Absorptionsschulter  $A_1$  deutlich stärker als  $A_2$  aus. Das lässt auf die Ausbildung von Intrachain-Aggregaten, also der ebenen Ausrichtung der P3HT-Kette, durch die Dotierung schließen (vergleiche Abschnitt 2.4.2). [84–88] Die Intrachain-Aggregation könnte zu einer verbesserten Ladungsträgermobilität in den aus Dispersionen hergestellten Schichten führen.

#### 7.4 Aufenthaltsort des $F_4TCNQ^-$ -Anions

Nachdem gezeigt wurde, dass die in Lösung durch  $F_4TCNQ$  auf P3HT erzeugten positiven Ladungen nach der Fällung in der Dispersion erhalten bleiben, stellt sich die Frage, wo sich das negativ geladene  $F_4TCNQ^-$ -Anion in der Dispersion aufhält. Prinzipiell könnte es sich in dem Nanopartikel selbst aufhalten, in seiner unmittelbaren Umgebung oder sich frei innerhalb des Dispersionsmediums bewegen. Wenn es sich in der Umgebung aufhält, könnte es sich nach der Definition der elektrochemischen Doppelschicht in der Stern-Schicht und/oder in der diffusen äußeren Ionenschicht aufhalten (siehe Abschnitt 4.3.1).

### Zustand von F<sub>4</sub>TCNQ in den Lösungsmitteln

Zunächst wird der Zustand von F<sub>4</sub>TCNQ in den beteiligten Lösungsmitteln untersucht. Da F<sub>4</sub>TCNQ als starkes Oxidationsmittel sehr reaktiv ist, kommt es mitunter zu einer Reaktion mit dem Lösungsmittel. [203–205] Um zu untersuchen, ob F<sub>4</sub>TCNQ mit Ethanol reagiert, wurde F<sub>4</sub>TCNQ zunächst in Acetonitril<sup>5</sup> gelöst (10 g/l) und erst danach mit Ethanol verdünnt (10 mg/l). Dadurch wurde auch verhindert, dass bereits beim Auflösen des Feststoffs eine Reaktion stattfindet. Daraufhin wurde die Absorption der Lösung in einem Zeitraum von 640 min wiederholt gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.4 oben dargestellt. Anhand der darunter dargestellten Absorptionsspektren der verschiedenen Ladungszustände von F<sub>4</sub>TCNQ lässt sich aus den Spektren auf den Zustand des F<sub>4</sub>TCNQs schließen.

Zunächst liegt F<sub>4</sub>TCNQ hauptsächlich neutral vor. Bereits nach 10 min nimmt der Absorptionspeak, der dem neutralen F<sub>4</sub>TCNQ zuzuordnen ist, deutlich ab. Er wird mit der Zeit durch einen Peak bei ca. 3,6 eV ersetzt, der bereits nach 80 min dominant wird. Nach 6 h ist der neutrale Peak fast vollständig verschwunden, F<sub>4</sub>TCNQ liegt somit nicht mehr neutral vor. Die Absorption des Endzustands ähnelt der Absorption des Dianions. Deshalb folgerte Koppitz, dass F<sub>4</sub>TCNQ in Ethanol als Dianion vorliegt. [195] Allerdings ist zum einen die spektrale Breite des Dianions größer und zum anderen die Peak-Position um ca. 200 meV verschoben. Ferner enthält die Lösung zu keiner Zeit ein einfach geladenes F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anion. Entsprechend der Zustand in Ethanol einem Dianion, wäre anzunehmen, dass zunächst ein einfacher Ladungstransfer stattfindet, bevor F<sub>4</sub>TCNQ ein zweites Mal geladen würde. Dieser zweistufige Prozess ist jedoch nicht zu beobachten. F<sub>4</sub>TCNQ geht vielmehr direkt ohne Übergang vom neutralen Zustand zu einem Zustand über, der durch einen Absorptionspeak bei 3,6 eV gekennzeichnet ist. Dieser Absorptionspeak stimmt sehr gut mit der von Jacobs et al. gemessenen Absorption des Reaktionsprodukts von F<sub>4</sub>TCNQ und Diethylamin überein. [205] Auch Tanemura et al. stellten fest, dass F<sub>4</sub>TCNQ beispielsweise mit Methanol reagiert und kovalent bindet. [203] Fuzell et al. nutzten die Reaktion von F<sub>4</sub>TCNQ mit THF unter Beleuchtung gezielt aus, um die Dotierung von P3HT mit F<sub>4</sub>TCNQ rückgängig zu machen. Sie stellten fest, dass F<sub>4</sub>TCNQ in Acetonitril auch unter Beleuchtung für mehrere Tage stabil ist. Wenn jedoch THF beigemischt wird, bindet F<sub>4</sub>TCNQ kovalent an THF. [204]

Deshalb liegt die Schlussfolgerung nahe, dass F<sub>4</sub>TCNQ mit Ethanol reagiert und eine kovalente Bindung eingeht. Das Reaktionsprodukt F<sub>4</sub>TCNQ-EtOH<sup>6</sup> ist nicht mehr in der Lage eine Dotierung zu verursachen. Dadurch wird auch ersichtlich, warum F<sub>4</sub>TCNQ keinen Einfluss auf die Fällung hat, wenn es vor der Fällung statt in die P3HT-Lösung in das Nicht-Lösungsmittel

<sup>5</sup>F<sub>4</sub>TCNQ ist in Acetonitril in hoher Konzentration löslich, liegt neutral vor und reagiert auch unter Beleuchtung über lange Zeit nicht mit dem Lösungsmittel. [204]

<sup>6</sup>Die chemische Struktur des Produkts könnte mittels Kernspinresonanzspektroskopie bestimmt werden.

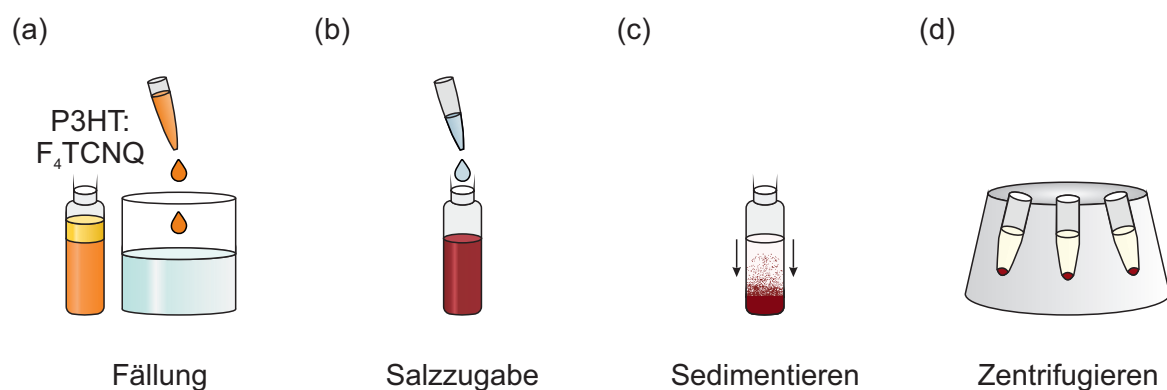


Abbildung 7.5: Verfahren zur Koagulation der Dispersion mit Salz. (a) Eine mit  $F_4TCNQ$  dotierte P3HT-Lösung wird in Ethanol gefällt. (b) Durch die Zugabe von NaBr steigt die Ionenkonzentration, sodass die elektrostatische Abstoßung geschirmt wird und die Nanopartikel agglomerieren. (c) Die Agglomerate werden so groß, dass sie sedimentieren. (d) Durch Zentrifugieren lassen sich die Agglomerate vollständig entfernen.

gegeben wird. [195]

Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine Degradation von  $F_4TCNQ$  in Chloroform festgestellt, wenn die Lösung über mehrere Tage gelagert wurde. Technischem Chloroform wird zur Lösungsmittelstabilisierung Ethanol beigesetzt. Deshalb wird die Degradation vermutlich durch die Reaktion mit dem beigesetzten Ethanol ausgelöst. Deswegen wurde in allen Versuchen zunächst  $F_4TCNQ$  in Acetonitril in hoher Konzentration aufgelöst und danach in entsprechender Menge zur Polymerlösung gegeben.

### Koagulation einer P3HT-Dispersion durch Zugabe von Salz

Um den Verbleib des  $F_4TCNQ$ s in einer dotierten Dispersion zu klären, wurde die Koagulation einer dotierten ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 1 \text{ wt\%}$ ,  $c_{F_4TCNQ} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) P3HT/Ethanol-Dispersion (0,4 g/l) durch die Zugabe von NaBr ( $10^{-3} \text{ mol/l}$ ) ausgelöst. Der Vorgang ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Werden in einer Dispersion zusätzliche Ionen durch Zugabe eines Salzes eingebracht, wird die elektrostatische Abstoßung stärker abgeschirmt (siehe Abbildung 4.4). Solange die Abstoßung weiterhin verhindern kann, dass die Nanopartikel in die Reichweite der VdW-Kräfte gelangen, bleibt die kolloidale Stabilität bestehen. Erst ab der kritischen Koagulationskonzentration (engl. *critical coagulation concentration*, CCC) wird die Abstoßung so weit geschirmt, dass die Nanopartikel ungehindert agglomerieren können. Die kritische Salzkonzentration für P3HT-Dispersionen wurde von Marlow untersucht. Erst die dreifache Anzahl an  $Na^+$ - bzw.  $Br^-$ -Ionen im Vergleich zu P3HT-Wiederholeinheiten führen zur Agglomeration der P3HT-Nanopartikel. Er stellte weiterhin fest, dass mit Iod dotierte P3HT-Dispersionen erst bei

noch höheren Salzkonzentrationen destabilisiert werden als reine P3HT-Dispersionen. [149] Um also die elektrostatische Stabilisierung stark genug unterdrücken zu können, wurde die Salzkonzentration durch die Zugabe von NaBr um mehrere Größenordnungen ( $10^{-3}$  mol/l) erhöht. Durch anschließendes Zentrifugieren ( $14100 \cdot g$ , 2 min) wurden die agglomerierten Nanopartikel entfernt. Die überstehende Flüssigkeit wurde mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie untersucht. In Abbildung 7.6 ist die Absorption der überstehenden Flüssigkeit dargestellt.

Zunächst lässt sich feststellen, dass P3HT (Absorption zwischen 2 und 2,5 eV) durch das Verfahren fast vollständig entfernt wurde. Die verbleibenden Spuren von P3HT bestehen entweder aus sehr kurzketzigem und deshalb besser löslichem P3HT oder die verbleibende Konzentration ist so gering, dass Stöße zwischen den verbleibenden Nanopartikeln unwahrscheinlich geworden sind. Ansonsten ähnelt das gemessene Spektrum sehr stark dem des  $F_4TCNQ^-$ -Anions. Zur Quantifizierung wurde die Absorption mit der Methode der kleinsten Quadrate (engl. *least-square*) an die Absorption von  $F_4TCNQ$  in den unterschiedlichen Ladungszuständen und der zuvor bestimmten Absorption des Zustands in Ethanol ( $F_4TCNQ$ -EtOH) angepasst. Laut der Anpassung besteht das gemessene Spektrum zu 100% aus dem  $F_4TCNQ^-$ -Anion und zu je 0% aus neutralen  $F_4TCNQ$ , dianionischen  $F_4TCNQ^{2-}$  und  $F_4TCNQ$ -EtOH. Die Konzentration des  $F_4TCNQ^-$ -Anions (4,0 mg/l) entspricht genau der  $F_4TCNQ$ -Konzentration vor der Koagulation (4 mg/l).  $F_4TCNQ$  liegt also vollständig im Dispersionsmedium gelöst vor. Da das  $F_4TCNQ^-$ -Anion eine negative Ladung trägt, müssen sich auch Gegenionen im Dispersionsmedium befinden, die für den Erhalt der Ladungsneutralität sorgen, in diesem Fall  $Na^+$ -Ionen. Umgekehrt müssen die  $Br^-$ -Ionen für die Ladungsneutralität des Sediments sorgen.

Interessant ist das vor allem, weil, wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt, in Ethanol gelöstes, neutrales  $F_4TCNQ$  mit Ethanol reagiert. Anionisches  $F_4TCNQ^-$  hingegen bleibt in Ethanol offensichtlich stabil. Auch nach 16 h verbleibt über 97% als Anion (Messung hier nicht gezeigt), während neutrales  $F_4TCNQ$  nach 16 h schon vollständig zu  $F_4TCNQ$ -EtOH reagiert ist.<sup>7</sup> Die Stabilität der  $F_4TCNQ^-$ -Anionen in Ethanol ist außerdem ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei dem in Ethanol gemessene Zustand nicht um ein Dianion handelt.

## 7.5 Diskussion und Modell

Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird im Folgenden die Verteilung von  $F_4TCNQ$  innerhalb der Dispersion abgeleitet. In einer mit  $F_4TCNQ$  dotierten P3HT-Dünnschicht befinden sich die  $F_4TCNQ$ -Moleküle hauptsächlich in den laminaren Strukturen zwischen den  $\pi$ -konjugierten

<sup>7</sup>Die gleichen Zusammenhänge konnten von Fuzell et al. auch für die Reaktion von  $F_4TCNQ$  mit THF festgestellt werden. Neutrales  $F_4TCNQ$  reagiert unter optischer Anregung mit THF,  $F_4TCNQ^-$ -Anionen (erzeugt durch die Reduktion mit Kaliumiodid) hingegen nicht. [204]

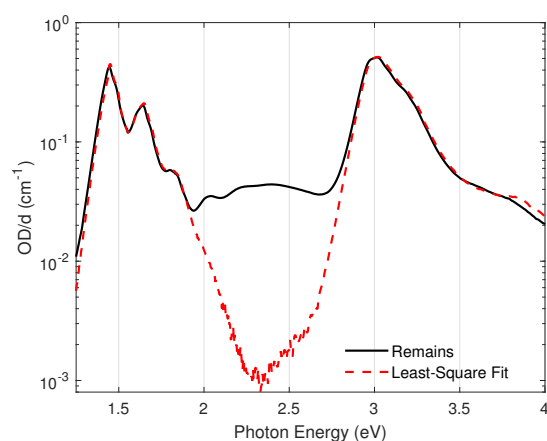


Abbildung 7.6: Absorption des Dispersionsmediums, nachdem die Koagulation einer P3HT:F<sub>4</sub>TCNQ-Dispersion durch Zugabe von NaBr ( $10^{-3}$  mol/l) ausgelöst wurde und die Agglomerate per Zentrifuge entfernt wurden. Die Absorption des verbleibenden Dispersionsmediums (schwarze, durchgezogene Linie) wurde an die verschiedenen Zustände des F<sub>4</sub>TCNQ angepasst. Das Ergebnis der Anpassung (rote, gestrichelte Linie) zeigt eine vollständige Übereinstimmung (Neutral 0%, Anion 100%, Dianion 0%, F<sub>4</sub>TCNQ-EtOH 0%) mit dem F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anion.

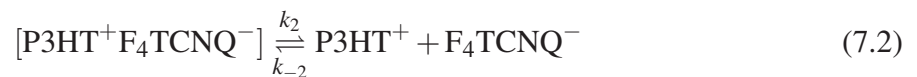
Thiophen-Ketten (siehe Abschnitt 2.4.2). Die bewegliche positive Ladung auf der P3HT-Kette hält sich durch die coulombsche Anziehung in einem organischen Halbleiter mit niedriger Permittivität ( $\epsilon_r = 3-4$ ) in der Nähe des ortsfesten F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions auf. Betrachtet man die Dotierung von gelöstem P3HT mit F<sub>4</sub>TCNQ in Flüssigkeit, besteht auch umgekehrt eine Anziehung zwischen dem beweglichen F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anion und der positiven Ladung auf der P3HT-Kette. Die Anziehung ist vergleichbar mit der Energie, die für die elektrolytische Dissoziation von Ionen benötigt wird, also um ein Salz in einem Lösungsmittel aufzulösen (vergleiche Abbildung 4.3). In unpolaren Medien wie beispielsweise Toluol ( $\epsilon_r = 2,3$ ) können sich Ionen wegen der starken coulombschen Anziehung nicht voneinander trennen. Wird P3HT in Toluol mit F<sub>4</sub>TCNQ dotiert, lagern sich laut Burke und Bird die F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anionen an der Oberfläche P3HTs an und liegen nicht frei in der Lösung vor. [206] Selbst in unpolaren Medien befindet sich F<sub>4</sub>TCNQ jedoch nicht im Inneren der P3HT-Fasern, sondern an der Oberfläche. In einem polaren Lösungsmittel ist die Interaktion von F<sub>4</sub>TCNQ mit dem Lösungsmittel nochmals deutlich höher. Sie bestimmten weiterhin die freie Enthalpie  $\Delta G_d^0$ , die zur Dissoziation des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions benötigt wird, mit ungefähr 0,5 eV. Die coulombsche Bindungsenergie ist antiproportional zur Permittivität. Entsprechend lässt sich daraus auch die Dissoziationsenergie in anderen Lösungsmitteln grob abschätzen (siehe Gleichung 4.13 in Abschnitt 4.3.1). In Chloroform ( $\epsilon_r = 4,8$ ) ergibt sich eine Bindungsenergie von etwa 230 meV, in Ethanol ( $\epsilon_r = 24$ ) etwa 50 meV und in Acetonitril ( $\epsilon_r = 37$ ) etwa 30 meV. Es ist daher davon auszugehen, dass sich in der dotierten Chloroform-Lösung nach dem Ladungsaustausch ionisierte F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anionen überwiegend in

der Nähe der positiven Ladung aufhalten. Bei der Dotierung in Lösung entsteht also ein assoziiertes Ionenpaar von P3HT und F<sub>4</sub>TCNQ:



mit den Reaktionskonstanten  $k_1$  für den Ladungstransfer und  $k_{-1}$  für den Rücktransfer. Durch die Assoziation des Ionenpaars  $[\text{P3HT}^+\text{F}_4\text{TCNQ}^-]$  ist der Rücktransfer der Ladung begünstigt, im Gleichgewicht ergibt sich eine Dotiereffizienz von etwa 60-70%. [57]

In den polaren Dispersionsmedien ist die Dissoziationsenergie jedoch deutlich niedriger, sodass es möglich ist, dass ein Anteil der Anionen dissoziiert. Dadurch können die Nanopartikel auch nach außen eine Ladung tragen, während die Anionen sich frei bzw. in der diffusen Ionenschicht um den Nanopartikel bewegen können:



mit den Reaktionskonstanten  $k_2$  für die Dissoziation und  $k_{-2}$  für die Assoziation. Da die Dotiereffizienz durch die Fällung in Ethanol im Vergleich zur Lösung nicht wesentlich erhöht wurde, ist davon auszugehen, dass sich ein großer Teil der F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anionen noch in der Nähe der Nanopartikel befindet, also in der Stern-Schicht. Nur ein geringer Anteil der Ionen dürfte sich in der diffusen Ionenschicht befinden.

Interessant ist weiterhin, dass F<sub>4</sub>TCNQ nach der Koagulation durch die Zugabe von NaBr in dem überstehenden Ethanol vollständig als Anion vorliegt, sich die Dotiereffizienz also auf 100% erhöht hat. Eine Erklärung liefert die Kinetik des Ionenaustauschs analog zu Yamashita et al. bzw. Jacobs et al. [99, 207] Sind in dem Dispersionsmedium andere Ionen X<sup>+</sup> und Y<sup>-</sup> vorhanden, im diesem Fall Na<sup>+</sup>- und Br<sup>-</sup>-Ionen, so kann das F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anion durch das Gegenion Y<sup>-</sup> ausgetauscht werden:



mit  $k_3$  und  $k_{-3}$  den Konstanten für den Ionenaustausch bzw. umgekehrten Ionenaustausch.<sup>8</sup> Durch den Ionenaustausch befindet sich statt des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions ein Gegenion aus dem Di-

<sup>8</sup>Das Kation X<sup>+</sup> ist in diesem Fall nicht an der Reaktion beteiligt.

persionsmedium in der Nähe des Polarons. Das  $F_4TCNQ^-$ -Anion geht hingegen in das Dispersionsmedium über. Die Gleichgewichtskonstante  $K_2$  für den Ionenaustausch ergibt sich zu:

$$K_2 = \frac{[P3HT^+Y^-][F_4TCNQ^-]}{[P3HT^+F_4TCNQ^-][Y^-]} \quad (7.4)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ex}^0}{k_B T}\right) \quad (7.5)$$

mit  $\Delta G_{ex}^0$  der Enthalpie durch den Ionenaustausch. Ist  $\Delta G_{ex}^0$  negativ, läuft der Austausch des  $F_4TCNQ^-$ -Anions freiwillig ab. Ist  $\Delta G_{ex}^0$  positiv, verbleiben die  $F_4TCNQ^-$ -Anionen bevorzugt bei den Nanopartikeln. Solange die benötigte Enthalpie  $k_B T$  aber nicht wesentlich überschreitet, kann durch ein massives Übergewicht des  $Y^-$ -Ions der Ionenaustausch dennoch fast vollständig stattfinden. Da bei der zugegebenen Konzentration von NaBr etwa 70-mal so viele  $Br^-$ - (und  $Na^+$ -)Ionen im Vergleich zu  $F_4TCNQ^-$ -Molekülen im Dispersionsmedium vorhanden sind, ist also davon auszugehen, dass ein effizienter Ionenaustausch stattfindet. Das  $Br^-$ -Ion kann die positive Ladung des P3HT-Kations jedoch anders als das  $F_4TCNQ^-$ -Anion nicht aufnehmen. Deshalb wird die Rückreaktion durch den Ionenaustausch verhindert und die Dotiereffizienz steigt auf bis zu 100%. [99, 208]

Das deutet umgekehrt darauf hin, dass die Ionenkonzentration im Dispersionsmedium vor der Zugabe des Salzes nicht groß genug ist, um einen wesentlichen Effekt auf die Dotiereffizienz zu haben. Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass die Betrachtung der Abstoßung durch die Ladung der Nanopartikel nach dem Ansatz von Briscoe et al. (engl. *counter-ion only*, CIO) angewendet werden müsste (siehe Diskussion in Abschnitt 4.3.1). [145, 147] Daraus ergibt sich das in Abbildung 7.7 dargestellte Bild:

In Medien mit einer geringen Permittivität wie Toluol aber auch Chloroform befinden sich die meisten  $F_4TCNQ^-$ -Anionen in der Nähe des P3HT-Kations. Es entsteht ein dynamisches Gleichgewicht von Dotierung und der Aufhebung der Dotierung, das zu einer Dotiereffizienz von etwa 60-70% führt. In einem polaren Medium wie Ethanol oder Acetonitril ist die Bindungsenergie der Ionen deutlich geringer, wodurch ein Anteil der Ionen der Anziehung entkommen kann. Mit jedem weiteren entkommenen Anion verstärkt sich die Anziehung der Nanopartikel auf die  $F_4TCNQ^-$ -Anionen. Dadurch befindet sich der wesentliche Anteil der  $F_4TCNQ^-$ -Anionen in der Stern-Schicht und nur geringe Anteile in der diffusen Ionenschicht. Anhand der Verringerung der Nanopartikelgröße wurde jedoch gezeigt, dass die Anzahl der erzeugten Ladungen dennoch ausreichend ist, um die kolloidale Stabilisierung deutlich zu erhöhen. Werden



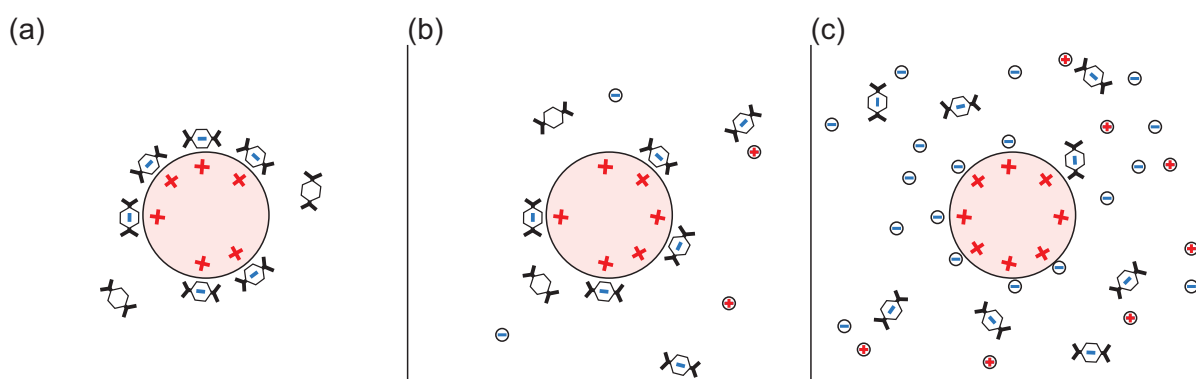


Abbildung 7.7: Vorgeschlagenes Modell für die Verteilung der  $F_4TCNQ^-$ -Anionen. In allen Abbildungen ist in der Mitte ein kreisrunder P3HT-Nanopartikel eingezeichnet.  $F_4TCNQ$  ist schematisch dargestellt. Ionen im Dispersionsmedium sind durch Kreise mit ihrem jeweiligen Vorzeichen dargestellt. (a) Unpolares Medium, (b) polares Medium mit geringer Ionenkonzentration, (c) polares Medium mit sehr hoher Ionenkonzentration.

Ionen in Form eines Salzes eingebracht, können diese die Funktion des Gegenions einnehmen und damit  $F_4TCNQ$  austauschen. Weil das Anion des Salzes inert ist, kann es die positive Ladung des organischen Halbleiters nicht aufnehmen und die Dotierung kann nicht rückgängig gemacht werden. Dadurch steigt die Dotiereffizienz. Übersteigt die Ionenkonzentration die kritische Koagulations-Konzentration führt das zu einer derart starken Schirmung der elektrostatischen Abstoßung, dass es zur ungehinderten Agglomeration kommt.

## 7.6 Solarzellen aus dotierten P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Dispersionen

Durch die Zugabe von  $F_4TCNQ$  zu P3HT konnte die kolloidale Stabilität von P3HT-Dispersionen erhöht werden. Eine drastische Reduktion der Nanopartikelgröße wurde schon bei geringen  $F_4TCNQ$ -Anteilen erreicht. Die Anwendbarkeit dieser Stabilisierungsmethode hängt im Wesentlichen davon ab, ob die Funktion der Solarzellen, die aus  $F_4TCNQ$ -stabilisierten Dispersionen hergestellt wurden, durch den Dotanden negativ beeinflusst wird. Deshalb wird im Folgenden der Einfluss der Dotierung auf die Solarzellen diskutiert.

Bisher wurden in diesem Kapitel nur reine P3HT-Dispersionen ohne einen molekularen Akzeptor betrachtet. Um eine effiziente organische Solarzelle zu erhalten, wird zusätzlich ein solcher molekularer Akzeptor benötigt. Bisher wurden in Kombination mit P3HT in nanopartikulären Solarzellen im Wesentlichen Fullerene als Akzeptor verwendet. Entscheidend für die Funktion organischer Solarzellen ist die Ausbildung einer vorteilhaften Mikrostruktur der Mischschicht aus Donator-Polymer und molekularem Akzeptor (engl. *bulk heterojunction*, BHJ). Die Mikrostruktur der BHJ muss gleichzeitig einer Vielzahl von Anforderungen erfüllen (siehe Abschnitt 3.6). Wird die lichtabsorbierende Schicht einer P3HT:Fulleren-Solarzelle aus Lösung

abgeschieden, lässt sich die Mikrostruktur beispielsweise durch die Trocknungsgeschwindigkeit beeinflussen.<sup>9</sup> Dadurch lassen sich etwa P3HT:IC<sub>60</sub>BA -Solarzellen mit einer Schichtdicke von etwa 200 nm herstellen, die einen Füllfaktor von 60% - 70% und einen Wirkungsgrad von 6% - 7% aufweisen. [5–7]. Wird die lichtabsorbierende Schicht aus Nanopartikeldispersionen abgeschieden, ergeben sich spezielle Besonderheiten für die Ausbildung der Mikrostruktur. Während der Synthese der Nanopartikel wird den Nanopartikeln bereits eine Mikrostruktur eingeprägt. Die lichtabsorbierende Schicht besteht dann aus einer Anlagerung abgeschlossener Mischpartikel. Die Mikrostruktur der BHJ kann danach nur noch durch die thermische Nachbehandlung der Schicht beeinflusst werden.

Um beispielsweise die Mikrostruktur von P3HT:PC<sub>60</sub>BM-Nanopartikeln vor der Schichtabscheidung zu verändern, wurde von Valera et al. die Synthese so beeinflusst, dass die Nanopartikel entweder komplett durchmischt sind, einzelne PC<sub>60</sub>BM Domänen in einer P3HT-Matrix entstehen oder nur der Kern aus P3HT besteht und die Hülle aus PC<sub>60</sub>BM (engl. *core-shell*). [211] Auch durch die Mini-Emulsionsmethode hergestellte P3HT:Fulleren-Nanopartikel weisen eine Core-Shell-Struktur auf. Die Core-Shell-Struktur sorgt wegen der geringen Durchmischung für die Ausbildung einer unvorteilhaften Mikrostruktur in der lichtabsorbierenden Schicht, selbst nach thermischer Nachbehandlung.<sup>10</sup> Im Gegensatz dazu können P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Nanopartikel, wenn sie durch die Fällungsmethode hergestellt werden, laut Gärtner et al. eine nahezu optimale Durchmischung aufweisen. [192]

Gärtner stellt jedoch im Rahmen seiner Dissertation auch fest, dass die Eigenschaften der P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Nanopartikeldispersionen wesentlich vom Hersteller des Polymers und sogar von der jeweiligen Herstellungsladung abhängt. Da sich sowohl die Regioregularität, die mittlere Molmasse einer P3HT-Kette und die Molmassenverteilung des verschieden hergestellten P3HTs unterscheiden, konnte er die genaue Ursache nicht eingrenzen. [168]

Deshalb werden im Folgenden zunächst die Eigenschaften der verwendeten P3HT-Charge untersucht, indem die Veränderung der Oberfläche der nanopartikulären Schicht durch die thermische Nachbehandlung untersucht wird. Weiterhin wird der Einfluss der Dicke der lichtabsorbierenden Schicht auf die Solarzellen diskutiert. Durch die gewonnenen Erkenntnisse kann schließlich die Auswirkung der Dotierung auf die nanopartikulären P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen experimentell bestimmt werden.

---

<sup>9</sup>Das gilt sowohl für PC<sub>60</sub>BM [124], PC<sub>70</sub>BM [209] als auch für IC<sub>60</sub>BA [210].

<sup>10</sup>Die Core-Shell-Struktur von durch die Mini-Emulsionsmethode hergestellten P3HT:Fulleren-Nanopartikeln und ihr Effekt auf Solarzellen wurde sowohl für PC<sub>60</sub>BM [29, 212–214] als auch für IC<sub>60</sub>BA [168, 215] untersucht.

### 7.6.1 Mikrostruktur nanopartikulärer P3HT:Fulleren-Schichten

Durch die thermische Nachbehandlung können Schichten aus P3HT:Fulleren-Nanopartikeln zu glatten Schichten verschmolzen werden. Das Verschmelzen von P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Nanopartikeln ist in den Abbildungen 7.8c und 7.8d dargestellt. Während nach der Abscheidung der Nanopartikel noch deutlich einzelne Nanopartikel erkennbar sind, ist in der ausgeheizten Schicht so gut wie keine Struktur mehr zu erkennen. Eine Schicht aus reinen P3HT-Nanopartikeln (AFM-Aufnahme, Abbildung 7.8a) verändert sich durch das Ausheizen (Abbildung 7.8b) hingegen weniger stark. Die P3HT-Nanopartikel schmelzen durch das Ausheizen zwar zusammen, in der ausgeheizten Schicht sind aber dennoch die einzelnen Nanopartikel zu erkennen. Die P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Mischpartikel verschmelzen somit deutlich besser als reine P3HT-Nanopartikel. Diese Erkenntnis stimmt mit verschiedenen Studien überein. Die deutlich höhere Diffusivität von P3HT:Fulleren-Mischungen im Vergleich zu den Reinstoffen, die selbst bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemperaturen der Reinstoffe einsetzt, konnte beispielsweise von Treat et al. und Chen et al. nachgewiesen werden. [216–218]

Aus der Diskussion der Absorption der Dispersionen in Abschnitt 7.3 folgte, dass P3HT in den Nanopartikeln überwiegend Interchain-Aggregate ausbildet, also zu einem großen Teil amorph vorliegt. Das Fulleren lässt sich in diese amorphen Bereiche einbringen. In kristallinen P3HT-Bereichen lässt sich hingegen kein Fulleren einbauen. [218, 219] Zur Untersuchung des Einflusses der Kristallinität P3HTs auf den Anteil des Fulleren, der in die Nanopartikel eingebaut werden kann, verwendete Marlow durch unterschiedliche Synthesen hergestellte P3HT-Chargen, die unterschiedliche Regioregularitäten aufwiesen (98% Regioregularität im Vergleich zu 94% Regioregularität des ansonsten von ihm und auch hier verwendeten P3HTs des Herstellers Rieke Metals). Das Polymer ist regioregular, wenn sich die Seitenkette am Thiophen immer an der gleichen Position befindet. Je nach Synthese kann die Position der Seitenkette jedoch variieren. Stärkere Regioregularität führt auch zur Planarisierung der Polymerkette und damit auch zur verstärkten Ausbildung kristalliner Bereiche. Er stellte fest, dass, wenn P3HT mit einer größeren Regioregularität und damit einer größeren Ordnung verwendet wird, insgesamt deutlich weniger IC<sub>60</sub>BA in den Mischpartikel verbleibt. [149]

In Abschnitt 3.6.1 wurde diskutiert, wie sich die Mikrostruktur von P3HT:Fulleren-Schichten, wenn sie aus Lösung abgeschieden werden, beeinflussen lässt.<sup>11</sup> Schnell getrocknete Schichten bilden einen thermodynamisch instabilen Zustand aus, in dem das Polymer und das Fulleren stark durchmischt sind. Durch Zuführung von Temperatur kommt es zur teilweisen Entmischung, was vorteilhaft für die Eigenschaften der Solarzellen ist. Durch die schnelle Ausbil-

<sup>11</sup>In diesem Fall wurden P3HT:PC<sub>60</sub>BM-Schichten betrachtet, die Erkenntnisse lassen sich jedoch genauso auf P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Schichten übertragen. [210]

dung der Nanopartikel wurde ähnlich wie bei den schnell getrockneten Schichten ein thermodynamisch instabiler Zustand eingefroren, der durch die thermische Nachbehandlung entspannt werden kann. Die erhöhte Diffusivität der Mischung aus P3HT und Fullerenen im Vergleich zu reinem P3HT sorgt somit dafür, dass die nanopartikuläre Schicht verschmelzen kann. Laut Gärtner können sich die Nanopartikel durch das Verschmelzen untereinander verbinden und somit wird der Ladungsträgertransport durch die Schicht deutlich verbessert. Er konnte nachweisen, dass dadurch die Lochmobilität steigt und die bimolekulare Rekombination sinkt. [192]

### 7.6.2 Einfluss der Schichtdicke

Als Modellsystem für die Herstellung von Solarzellen dient hier die Kombination von P3HT mit IC<sub>60</sub>BA, da hiermit die größte Vergleichbarkeit mit früheren Ergebnissen [26, 193] gewährleistet ist. Die Herstellung der Dispersionen folgt den zuvor veröffentlichten Parametern. [26, 149] P3HT:IC<sub>60</sub>BA (1:1 w/w) wurde in Chloroform (8 g/l) gelöst. Die Lösungen wurden anschließend auf 50°C erhitzt, um die Aggregation in Lösung zu verhindern. Die organischen Halbleiter wurden gefällt, indem die Lösung in Ethanol pipettiert wurde. Zum Erhöhen der Konzentration wurde die Dispersion anschließend im Wasserbad (70°C) eingengt (8 g/l). Die Dispersionen wurden zentrifugiert (14100-g, 2 min) und in eine Solarzelle mit invertierter Architektur integriert, bestehend aus Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO), ZnO, P3HT:IC<sub>60</sub>BA, Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) und Silber. Alle Herstellungsschritte fanden unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox (O<sub>2</sub> < 10 ppm, H<sub>2</sub>O < 10 ppm) statt. Zunächst wurde eine ETL aus ZnO (1 wt%, Nanopartikeldispersion in Butanol) durch Rotationsbeschichtung (1500 min<sup>-1</sup>) aufgetragen und anschließend getrocknet (120°C, 10 min). Die lichtabsorbierende Schicht wurde mittels mehrfacher Rotationsbeschichtung (1000 min<sup>-1</sup>, etwa 30 nm pro Schritt) der P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Dispersion aufgetragen und thermisch nachbehandelt (150°C, 10 min), um aus den Nanopartikeln eine glatte Schicht zu erhalten (siehe vorherigen Abschnitt). Daraufhin wurde PEDOT:PSS (HTL-Solar, gefiltert, 1:1 verdünnt mit Wasser) auf die lichtabsorbierende Schicht durch Rotationsbeschichtung (500 min<sup>-1</sup>, 3 s, 2000 min<sup>-1</sup>, 45s) aufgetragen und getrocknet (120°C, 10 min). Zuletzt wurde Silber als reflektierende Elektrode im Hochvakuum ( $\leq 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) aufgedampft (0,1 nm/s, 10 nm; 0,25 nm/s, 90 nm). Die Kenngrößen der Solarzellen mit Schichtdicken von etwa 60, 70, 80, 100, 110, 130 und 180 nm sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J-U-Kennlinien) der Solarzellen sind in Abbildung 7.9 dargestellt.

Der höchste Wirkungsgrad wird bei einer Schichtdicke von 60 nm erzielt. Größere Schichtdicken führen vor allem zu einer starken Abnahme des Füllfaktors. Daraus lässt sich eine vergleichsweise schwache Ladungsträgerextraktion ableiten, die wiederum auf eine geringe

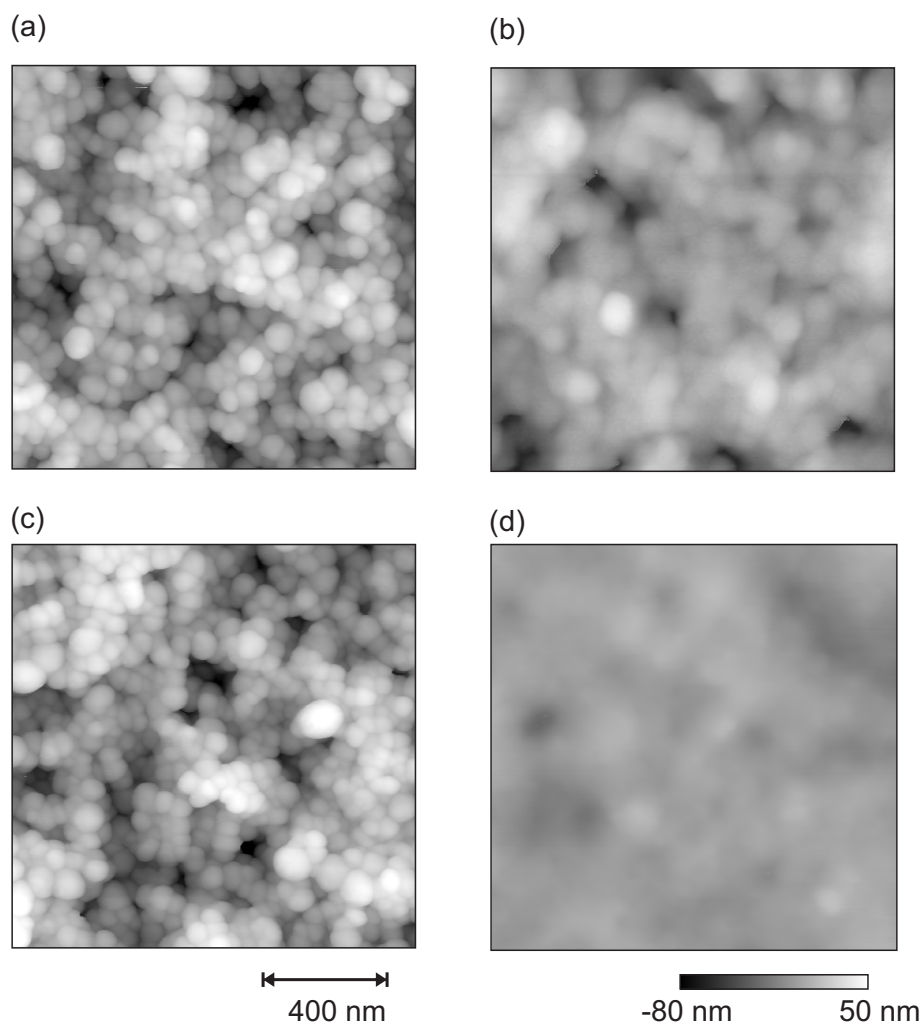


Abbildung 7.8: Topografie (AFM) typischer Schichten aus (a) und (b) P3HT-Nanopartikeln bzw. (c) und (d) P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Nanopartikeln. In a und c wurden die Schichten direkt nach der Schichtabscheidung, in b und d nach der thermischen Nachbehandlung (150°C, 10 min) gemessen. Der Höhenunterschied zwischen dem tiefsten und dem höchsten Punkt beträgt in a 130 nm, in b 110 nm, in c 169 nm und in d 46 nm. Abbildungen a und b aus [149].

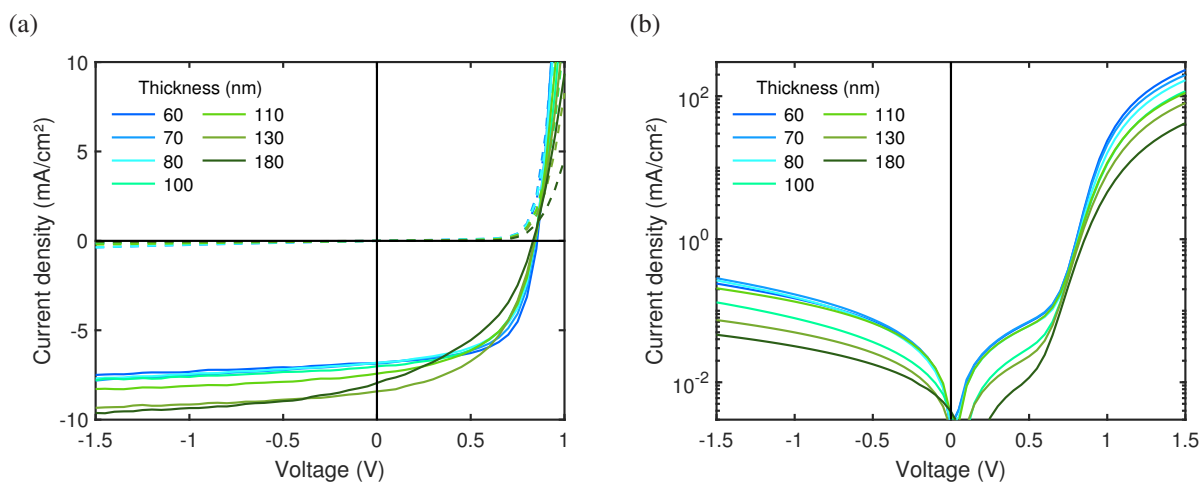


Abbildung 7.9: (a) J-U-Kennlinien nanopartikulärer Solarzellen mit lichtabsorbierenden P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Schichten unterschiedlicher Dicke (60 nm - 180 nm) unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Dunkelkennlinien in logarithmischer Darstellung.

Tabelle 7.1: Mittlere Kenngrößen der nanopartikulären P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der lichtabsorbierenden Schicht. Der jeweils höchste erreichte Wirkungsgrad ist in Klammern angegeben.

| $d_{\text{LHL}}^{\text{a}}$<br>(nm) | $V_{\text{OC}}$<br>(mV) | $J_{\text{SC}}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF<br>(%) | $\eta$<br>(%)   | $N^{\text{b}}$ |
|-------------------------------------|-------------------------|--|-----------|-----------------|----------------|
| 60                                  | 852 ± 2                 | -6,8 ± 0,1                               | 62 ± 1    | 3,6 ± 0,1 (3,7) | 10/12          |
| 70                                  | 844 ± 12                | -6,9 ± 0,1                               | 59 ± 4    | 3,4 ± 0,3 (3,5) | 8/8            |
| 80                                  | 844 ± 2                 | -6,8 ± 0,1                               | 57 ± 1    | 3,3 ± 0,1 (3,3) | 8/8            |
| 100                                 | 842 ± 1                 | -7,0 ± 0,1                               | 56 ± 1    | 3,3 ± 0,1 (3,3) | 4/4            |
| 110                                 | 843 ± 2                 | -7,1 ± 0,5                               | 55 ± 3    | 3,3 ± 0,1 (3,4) | 8/8            |
| 130                                 | 840 ± 2                 | -8,5 ± 0,1                               | 49 ± 1    | 3,5 ± 0,1 (3,5) | 4/4            |
| 180                                 | 831 ± 2                 | -7,9 ± 0,3                               | 43 ± 1    | 2,8 ± 0,1 (2,8) | 4/4            |

<sup>a</sup> Dicke der lichtabsorbierenden Schicht.

<sup>b</sup> Anzahl der funktionierenden Proben im Vergleich zu den insgesamt hergestellten.

Ladungsträgermobilität in der nanopartikulären Schichte hindeutet. Dafür spricht auch, dass der Durchlassstrom der Solarzellen mit einer dickeren lichtabsorbierenden Schicht abnimmt (Abbildung 7.9b). Der Kurzschlussstrom nimmt wegen der zusätzlichen Absorption zunächst mit der Schichtdicke zu. Wegen der schwachen Ladungsträgerextraktion ist der Strom der Solarzellen mit einer Schichtdicke von 180 nm jedoch geringer als mit einer Schichtdicke von 130 nm. In Kombination mit dem reduzierten Füllfaktor erreichen die Solarzellen mit der größten Schichtdicke somit den geringsten Wirkungsgrad. Gärtner stellte hingegen eine Zunahme des Kurzschlussstroms bis zu einer Schichtdicke von 200 nm ( $J_{SC} = 9,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 48\%$ ,  $V_{OC} = 791 \text{ mV}$ ,  $\eta = 3,5\%$ ) fest, wodurch auch das Maximum des Wirkungsgrads bei dieser Schichtdicke lag. [168]

Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede liegt in den verschiedenen Eigenschaften, die durch die verschiedenen verwendeten Chargen des P3HTs zustande kommen. Gärtner konnte nachweisen, dass sich aus Nanopartikeln hergestellte P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen stark unterschiedlich verhalten, wenn P3HT von verschiedenen Herstellern verwendet wird. In der Literatur ist der Einfluss des Herstellungsverfahrens P3HTs auf die Mikrostruktur und somit auch auf die Eigenschaften von Solarzellen für aus Lösung abgeschiedene P3HT:Fulleren-Solarzellen untersucht worden. Dabei wurden starke Unterschiede in der Mikrostruktur der BHJ von Solarzellen nachgewiesen, selbst wenn die Hersteller eine vergleichbare Regioregularität, mittlere Molmasse und Molmassenverteilung angeben. Die Unterschiede wurden auf produktionsbedingte Schwankungen zurückgeführt. [218] Besonders die Regioregularität P3HTs hat einen starken Einfluss auf die Kristallinität P3HTs und damit auch auf die Mikrostruktur der BHJ. [219, 220] Laut Woo et al. können die Solarzellen jedoch durch entsprechende Optimierung der Schichtabscheidung und Nachbehandlung der Schicht trotz dieser Unterschiede einen vergleichbaren Wirkungsgrad erreichen. [221]

Bei der Herstellung von Solarzellen aus Dispersionen fehlt bislang die Möglichkeit die Mikrostruktur der Nanopartikel während der Fällung gezielt einstellen zu können. Deshalb ist eine effiziente Ladungsträgerextraktion aus den Solarzellen mit dem verwendeten P3HT nur für dünne Schichten ausreichend gewährleistet. Für die weiteren Versuche wurde deshalb eine Schichtdicke von 60 nm angestrebt.

### 7.6.3 Einfluss der Dotierung

Durch die Verwendung einer relativ geringen Schichtdicke (60 nm) lassen sich auch mit dem verwendeten P3HT effiziente Solarzellen (3,7%) herstellen. Welchen Einfluss die Dotierung der P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Dispersion auf die Solarzellen hat, wird im Folgenden untersucht. Die Herstellung von Solarzellen aus Dispersionen erfolgte wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Um

Tabelle 7.2: Mittlere Kenngrößen der nanopartikulären P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen in Abhängigkeit vom Massenverhältnis von F<sub>4</sub>TCNQ zu P3HT,  $\zeta_{F_4TCNQ}$ . Für jede Variation wurde der Mittelwert aller 8 hergestellten Solarzellen bestimmt. Der jeweils höchste erreichte Wirkungsgrad ist in Klammern angegeben.

| $\zeta_{F_4TCNQ}$<br>(wt%) | $D_{NP}^a$<br>(nm) | $d_{LHL}^b$<br>(nm) | $V_{OC}$<br>(mV) | $J_{SC}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF<br>(%) | $\eta$<br>(%)      |
|----------------------------|--------------------|---------------------|------------------|-----------------------------------|-----------|--------------------|
| 0                          | 76                 | 58                  | 851 ± 2          | -6,8 ± 0,1                        | 61 ± 1    | 3,5 ± 0,1 (3,6)    |
| 0,1                        | 53                 | 63                  | 835 ± 1          | -7,0 ± 0,1                        | 62 ± 1    | 3,6 ± 0,1 (3,7)    |
| 0,2                        | 49                 | 59                  | 830 ± 2          | -7,1 ± 0,1                        | 60 ± 2    | 3,6 ± 0,1 (3,6)    |
| 0,4                        | 41                 | 62                  | 810 ± 1          | -7,2 ± 0,1                        | 58 ± 1    | 3,4 ± 0,1 (3,4)    |
| 1                          | 68                 | 64                  | 621 ± 6          | -6,3 ± 0,1                        | 47 ± 1    | 1,9 ± 0,1 (1,9)    |
| 2                          | 97                 | 58                  | 265 ± 43         | -3,3 ± 0,5                        | 35 ± 1    | 0,30 ± 0,03 (0,34) |

<sup>a</sup> Mittlere Nanopartikelgröße der P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Dispersion.

<sup>b</sup> Dicke der lichtabsorbierenden Schicht.

dotierte Dispersionen herzustellen, wurde F<sub>4</sub>TCNQ in Acetonitril vor der Fällung (Massenverhältnis von F<sub>4</sub>TCNQ bezogen auf die Masse von P3HT: 0,1 wt% ≤  $\zeta_{F_4TCNQ}$  ≤ 2 wt%) zur Lösung hinzugegeben. Die J-U-Kennlinien der Solarzellen in Abhängigkeit von  $\zeta_{F_4TCNQ}$  sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Die zugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Hervorzuheben ist zunächst die hohe Reproduzierbarkeit der Herstellung der Solarzellen aus Dispersion. Alle Solarzellen konnten trotz der geringen Schichtdicke in die Auswertung mit einbezogen werden, ohne dass Ausreißer aufgetreten wären. Erst bei  $\zeta_{F_4TCNQ} = 2$  wt% ergibt sich eine stärkere Streuung der Kenngrößen.

Die Zugabe kleiner F<sub>4</sub>TCNQ-Anteile bis zu  $\zeta_{F_4TCNQ} = 0,2$  wt% hat in Übereinstimmung mit der Literatur zunächst einen geringen Einfluss auf die Solarzellen. [132, 133, 222, 223] Zwar sinken der Füllfaktor und die Leerlaufspannung leicht, das wird jedoch durch einen leichten Anstieg des Kurzschlussstroms kompensiert. Vergleicht man die in Abbildung 7.11 dargestellte externe Quanteneffizienz (EQE) der Solarzellen, lässt sich eine Zunahme der Absorptionsschulter bei ca. 2,05 eV erkennen. Die Zunahme dieser Absorptionsschulter wurde auch schon in der Dispersion beobachtet (siehe Abbildung 7.3). Sie lässt sich einer stärkeren J-Aggregation des dotierten P3HTs und damit einer höheren Intrachain-Ordnung zuordnen. In Tabelle 7.2 ist neben den Kenngrößen der Solarzellen auch die Nanopartikelgröße in Abhängigkeit zum F<sub>4</sub>TCNQ-Anteil angegeben. Auch hier führt die Dotierung der Dispersion zu einer deutlichen Verkleinerung der mittleren Nanopartikelgröße von 76 nm zu 41 nm. Interessanterweise hat auch die deutliche Verkleinerung der Nanopartikelgröße keinen größeren Einfluss auf die Kenngrößen der Solarzellen.



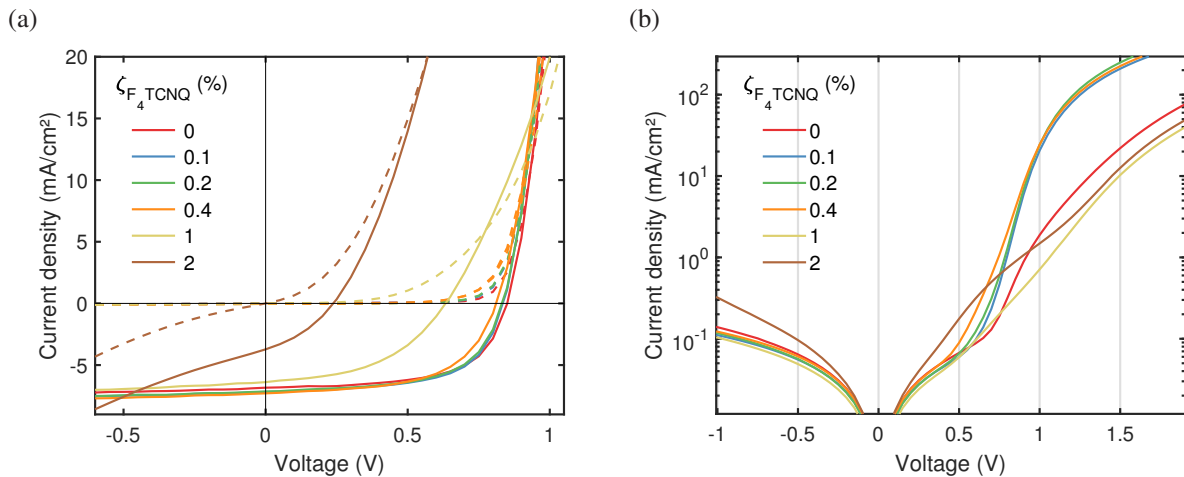


Abbildung 7.10: J-U-Kennlinien nanopartikulärer P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen für verschiedene Konzentrationen von F<sub>4</sub>TCNQ. (a) J-U-Kennlinien unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Dunkelkennlinien in logarithmischer Darstellung.

Betrachtet man die Kenngrößen im Detail, lässt sich eine leichte Abnahme der Leerlaufspannung gepaart mit der Abnahme des Füllfaktors hin zu einem größeren F<sub>4</sub>TCNQ-Anteil erkennen. Ab  $\zeta_{F_4TCNQ} = 1$  wt% kommt es dann zu einer starken Abnahme beider Werte. Die gemessenen J-U-Kennlinien folgen damit dem gleichen Trend wie die von Xiong et al. gemessenen Solarzellen unter der Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ. [133] Sie folgerten, dass die Dotanden in der Schicht coulombsche Fallenzustände bilden, an denen vermehrt Rekombination stattfindet (vergleiche auch 3.6.2). [224–226] Der gleiche Trend konnte auch von Wetzelaer durch die Erhöhung der Rekombinationskonstante in einer Simulation nachgestellt werden. [227] Für eine ausführlichere Diskussion der Ursachen wird auf Abschnitt 3.6.2 verwiesen.

Einblicke in den vorherrschenden Rekombinationsmechanismus in einer organischen Solarzelle können durch die Analyse des Idealitätsfaktors gewonnen werden. Ein Idealitätsfaktor von 1 deutet dabei auf eine dominante bimolekulare Rekombination hin, ein größerer Idealitätsfaktor auf eine erhöhte Shockley-Read-Hall (SRH)-Rekombination. [118, 225, 227, 228] In der Regel wird  $n$  bestimmt, indem der Verlauf von  $V_{OC}$  über der Bestrahlungsstärke an die folgende Beziehung angepasst wird:

$$V_{OC} = V_0 - \frac{nk_B T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

mit dem Idealitätsfaktor  $n$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , der Temperatur  $T$ , der Elementarladung  $q$ , der Konstanten  $V_0$ , der Bestrahlungsstärke  $I$  und der Konstanten  $I_0$ . Dabei entspricht  $nk_B T/q$  gerade der Steigung der Leerlaufspannung in Abbildung 7.12a, wenn sie über die logarithmische Bestrahlungsstärke aufgetragen wird. Wie aber anhand der experimentellen Daten zu erkennen ist, ist diese Steigung nicht über mehrere Größenordnungen der Bestrahlungsstärke

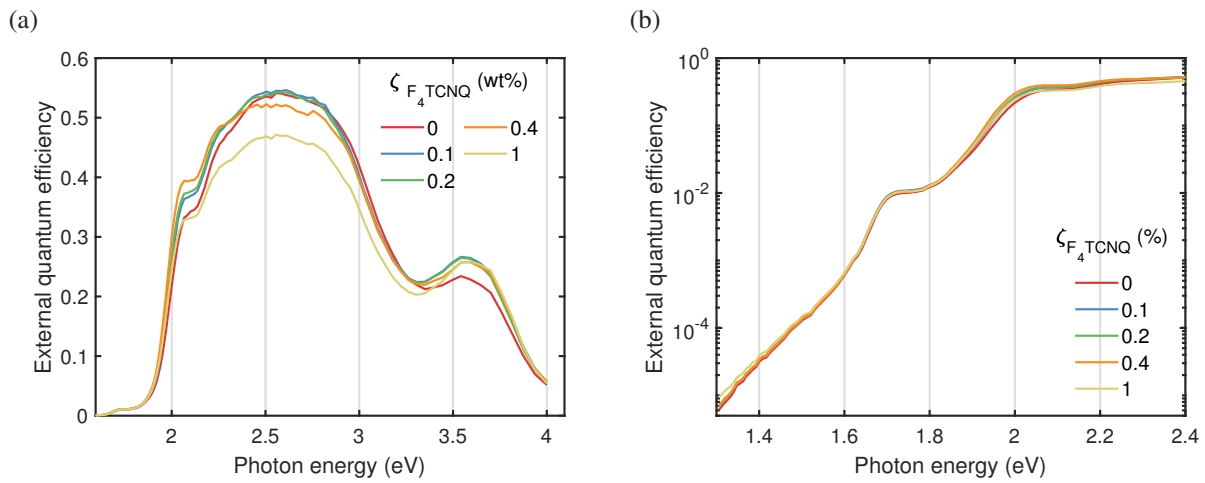


Abbildung 7.11: Externe Quanteneffizienz mit (a) linearer und (b) logarithmischer Skala für verschiedene F<sub>4</sub>TCNQ-Konzentrationen.

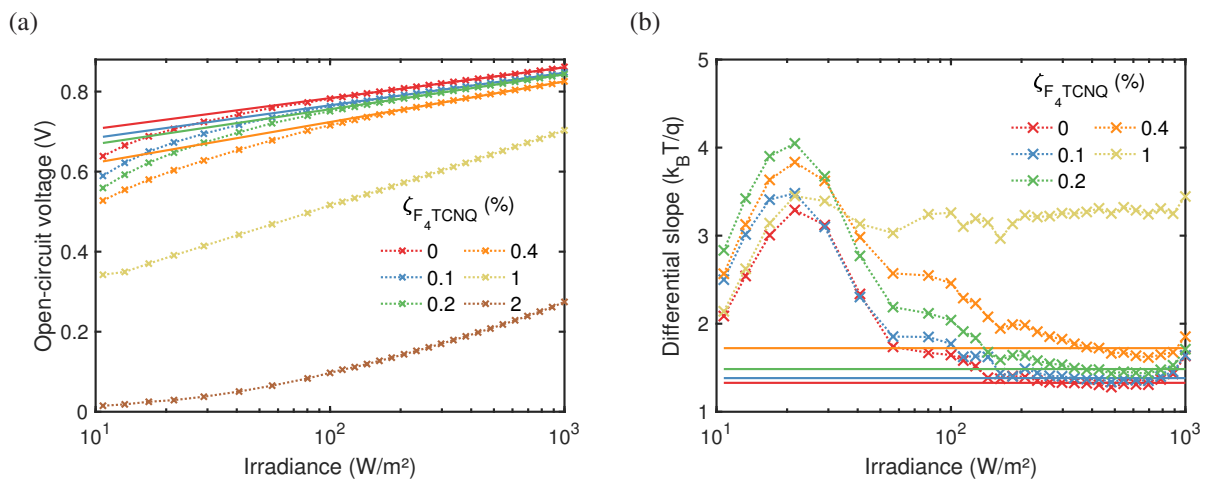


Abbildung 7.12: Bestimmung des Idealitätsfaktors durch die Messung der Leerlaufspannung über der Bestrahlungsstärke für verschiedene F<sub>4</sub>TCNQ-Konzentrationen. (a) Auftragung der Leerlaufspannung über der Bestrahlungsstärke. (b) Änderung der Leerlaufspannung über der Bestrahlungsstärke. Für  $\zeta_{F_4TCNQ} = 2$  wt% wurde die Steigung wegen des niedrigen Parallelwiderstands nicht berechnet. Die gemessenen Werte sind jeweils mit Kreuzen markiert und durch gestrichelte Linien verbunden. Daran wurden Geraden (durchgezogene Linien) im Bereich von 200-1000 W/m<sup>2</sup> angepasst.

Tabelle 7.3: Idealitätsfaktor  $n$  aus der Anpassung der Steigung der Leerlaufspannung über der Bestrahlungsstärke mittels der Methode der kleinsten Quadrate. Für die Berechnung wurden die Messdaten von jeweils vier Solarzellen für jedes Massenverhältnis  $\zeta_{F_4TCNQ}$  und einer Bestrahlungsstärke im Bereich von 200-1000 W/m<sup>2</sup> verwendet. Von den vier berechneten Werten wurde jeweils der kleinste Wert des adjustierten Bestimmtheitsmaßes  $R_{adj}^2$  aufgelistet.

| $\zeta_{F_4TCNQ}$<br>(wt%) | $n$<br>(k <sub>B</sub> T/q) | $R_{adj}^2$ |
|----------------------------|-----------------------------|-------------|
| 0                          | 1,32 ± 0,01                 | 0,9994      |
| 0,1                        | 1,39 ± 0,02                 | 0,9996      |
| 0,2                        | 1,49 ± 0,01                 | 0,9997      |
| 0,4                        | 1,73 ± 0,01                 | 0,9993      |

konstant. Bei sehr geringen Bestrahlungsstärken wird die Leerlaufspannung durch Leckströme dominiert. Erst bei höheren Bestrahlungsstärken können die Leckströme vernachlässigt werden. Im Übergang zwischen den Bereichen wächst die Leerlaufspannung sehr stark, sodass eine Anpassung der Daten zu einem Idealitätsfaktor deutlich über 2 führen würde. Nur bei mittleren Bestrahlungsstärken werden die Verluste im Leerlauf durch die Rekombination in der lichtabsorbierenden Schicht bestimmt und die Steigung der Leerlaufspannung lässt sich somit als Idealitätsfaktors interpretieren. [119]

Um den Bereich zu bestimmen, in dem die Solarzelle nicht mehr durch Leckströme dominiert wird und damit eine Bestimmung des Idealitätsfaktors möglich ist, wurde die Steigung bzw. Änderung der Leerlaufspannung über der Bestrahlungsstärke aufgetragen (Abbildung 7.12b). [119] Wie erwartet ergibt sich bei geringen Bestrahlungsstärken (< 50 W/m<sup>2</sup>) eine Steigung, die deutlich größer ist als  $2k_B T/q$ , was darauf schließen lässt, dass hier Leckströme die Ladungsträgerverluste dominieren. Deshalb wurde für die Anpassung der Steigung nur der Bereich zwischen 200 W/m<sup>2</sup> und 1000 W/m<sup>2</sup> miteinbezogen. Für reine P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen ergibt sich ein Wert von  $n = 1,32$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit aus Lösung hergestellten P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen [229]. Mit der Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ steigt  $n$  monoton bis zu einem Wert von 1,73 ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 0,4$  wt%) an. Die Zunahme lässt auf eine erhöhte SRH-Rekombination durch das Einbringen von F<sub>4</sub>TCNQ schließen. Im Fall von  $\zeta_{F_4TCNQ} = 0,4$  wt% ist die SRH-Rekombination so dominant, dass  $n$  erst bei ca. 500 W/m<sup>2</sup> auf ein konstantes Niveau absinkt. Ab  $\zeta_{F_4TCNQ} = 1$  wt% ist die Steigung der Leerlaufspannung mit der Bestrahlungsstärke in Abbildung 7.12b im gesamten Bereich deutlich höher als bei den niedrigeren F<sub>4</sub>TCNQ-Anteilen. Da hier keine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Bereiche möglich ist, wurde auf eine Berechnung von  $n$  verzichtet. Dennoch lässt sich feststellen, dass die SRH-Rekombination deutlich stärker

ist. Die erhöhte Rekombination äußert sich auch durch den höheren Strom in Vorwärtsrichtung (siehe Abbildung 7.2b) der Solarzellen mit  $0,1 \text{ wt}\% < \zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} < 0,4 \text{ wt}\%$  im Vergleich zu den Solarzellen ohne  $\text{F}_4\text{TCNQ}$ .

Um auszuschließen, dass die Leerlaufspannung durch eine Veränderung des Ladungstransferzustandes (engl. *charge transfer*, CT) zwischen P3HT und  $\text{IC}_{60}\text{BA}$  zustande kommt, ist in Abbildung 7.11b die EQE der Solarzellen für geringe Photonenenergien dargestellt. In diesem Bereich entsteht die Absorption durch den CT-Zustand unterhalb der Bandlücken der einzelnen Materialien, in diesem Fall unterhalb von 1,6 eV. Bei den betrachteten Solarzellen fand keine signifikante Veränderung dieser Absorption statt. Eine Veränderung des CT-Zustandes ist deshalb unwahrscheinlich. Die Ursache des Verlusts von Leerlaufspannung und Füllfaktor mit zunehmendem  $\text{F}_4\text{TCNQ}$ -Anteil ist somit eine erhöhte SRH-Rekombination durch die mit  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  eingebrachten Fallenzustände.

Ab  $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 1 \text{ wt}\%$  gehen alle Solarzellen-Parameter deutlich zurück, vor allem aber die Leerlaufspannung und der Füllfaktor, bei  $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 2 \text{ wt}\%$  beträgt der Wirkungsgrad nur noch 0,3%. Hier finden vermutlich mehrere Effekte gleichzeitig statt. Der geringere Strom in Vorwärtsrichtung (Abbildung 7.10b) könnte durch eine geringere Ladungsträgermobilität zu erklären sein. Die Solarzellen zeigen außerdem einen geringen Parallelwiderstand, der an dem fehlenden Sperrverhalten der Dunkelkennlinie in Rückwärtsrichtung sichtbar wird. Wie bereits in Abschnitt 7.2 dargestellt, können hohe Dotierkonzentrationen zur vermehrten Bildung von Agglomeraten führen. Auch an der mittleren Nanopartikelgröße lässt sich dieser Trend ablesen. Hier wurde eine Nanopartikelgröße von 97 nm im Vergleich zur minimalen Nanopartikelgröße von 41 nm ( $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 0,4 \text{ wt}\%$ ) gemessen. Durch die Anwesenheit von Agglomeraten lassen sich auch die größeren Schwankungen in den Kenngrößen erklären.

Insgesamt bewirkt die Anwesenheit von  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  in niedrigen Konzentrationen in den Solarzellen nur geringfügige Veränderungen der Kenngrößen der Solarzellen, obwohl die mittlere Nanopartikelgröße von 76 nm auf unter 50 nm reduziert wird. Zwar ergibt sich durch die durch  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  eingebrachten Fallenzustände eine leicht erhöhte Rekombination, diese kommt allerdings erst ab  $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 0,4 \text{ wt}\%$  zum tragen. Außerdem zeigt sich kein wesentlicher Einfluss der Nanopartikelgröße auf die Funktion der Solarzellen. Ab  $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 1 \text{ wt}\%$  geht der Wirkungsgrad dann deutlich zurück, entsprechend sollte zur Herstellung von P3HT: $\text{IC}_{60}\text{BA}$ -Solarzellen  $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 0,4 \text{ wt}\%$  nicht überschritten werden. Darüber hinaus deutete sich an, dass die Zugabe geringer  $\text{F}_4\text{TCNQ}$ -Anteile zu einer P3HT-Struktur mit höherer Kristallinität führt, wodurch die Ladungsträgerextraktion verbessert wird.

## 8 Extrinsische Stabilisation kolloidaler Dispersionen durch Dotierung

Mithilfe der Fällungsmethode können organische Halbleiter-Dispersionen ohne den Einsatz von Tensiden hergestellt werden. Bisher zeigten jedoch nur Dispersionen aus dem Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) eine langanhaltende kolloidale Stabilität. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die kolloidale Stabilität von P3HT-Dispersionen durch den Einsatz eines Dotanden erhöht werden kann. Dieses Konzept wird im Folgenden auf Dispersionen aus anderen organischen Halbleitern übertragen, die ansonsten direkt nach der Fällung agglomerieren und sedimentieren würden (Koagulation). Ein Beispiel stellen Dispersionen aus dem weitverbreiteten Polymer Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo [1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl] [3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno [3,4*b*]thiophendiyl]] (PTB7) dar. Dadurch können infolgedessen auch PTB7:Fulleren-Dispersionen hergestellt werden, die für die Herstellung von Solarzellen verwendet werden können. Insgesamt werden in diesem Kapitel erstmals PTB7:Fulleren-Solarzellen, die aus tensidfreien nanopartikulären Dispersionen hergestellt wurden, gezeigt.

### 8.1 Dotierung von organischen Halbleiter-Dispersionen

Während des Herabsetzens der Löslichkeit kollabieren die Polymerketten von langkettigen, halbleitenden Polymeren zu Nanopartikeln, um die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu minimieren und die Wechselwirkung mit sich selbst zu maximieren (siehe Abschnitt 4.1). Ohne jegliche Stabilisierung agglomerieren die Nanopartikel allerdings bei jedem durch brownische Teilchenbewegung ausgelösten Stoßvorgang. Die Agglomeration der Nanopartikel führt zu einer rapiden Vergrößerung der Nanopartikel, sodass diese letztlich sedimentieren und zwei getrennte Phasen aus überstehendem Dispersionsmedium und sedimentiertem Polymer entstehen (Koagulation). Während der Herstellung organischer Nanopartikeldispersionen, besteht die Herausforderung also nicht in der Bildung der Nanopartikel, sondern in ihrer Stabilität. Als Beispiel ist in Abbildung 8.1a eine Fotografie einer unstabilierten PTB7-Dispersion (gefällt aus Chloroform, 0,5 g/l, in Ethanol, 1:4 v/v), dargestellt. Der gezeigte Zustand wird nach ungefähr 5 min erreicht. Zu sehen sind flockenartige Agglomerate, die im Dispersionsmedium schwimmen und später sedimentierten. Fast alle im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden

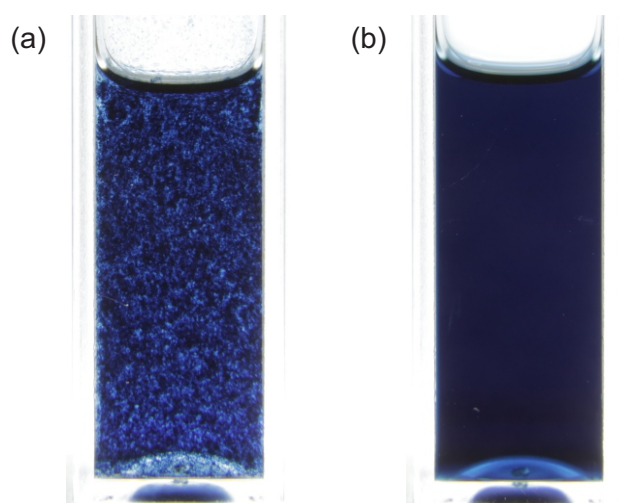


Abbildung 8.1: Fotografie von PTB7-Dispersionen (a) ohne F<sub>4</sub>TCNQ und (b) mit F<sub>4</sub>TCNQ (4 wt%). Die Dispersionen wurden durch die Fällung von in Chloroform gelöstem PTB7 (0,5 g/l) in Ethanol (1:4 v/v) hergestellt. Die Fotografien wurden etwa 5 min nach der Fällung aufgenommen.

organischen Donator-Halbleiter zeigten dieses Verhalten: BQR, DTS[FBTTh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, PTB7, PTB7-Th, PBDB-T, PBDB-T-2F, PBDB-T-2Cl, PBDT-TS1, J71, PBDTTT-CF, PBPD-Th, PCDTBT, PDCBT, PDPPTBT, PDTP-DFBT, PTZ1, PBDTT-QFF. Auch die folgenden organischen Akzeptoren koagulierte direkt nach der Fällung: EH-IDTBR, O-IDTBR, IC<sub>60</sub>BA, IC<sub>70</sub>BA, ITIC (inklusive der Derivate ITIC-F, ITIC-M, ITIC-Th), N2200, PC<sub>70</sub>BM, PC<sub>60</sub>BM und Y6.<sup>1</sup> Zwar konnten durch die Reduktion der Konzentration ( $\leq 0,1$  g/l) zum Teil kurzzeitig Dispersionen erhalten werden, die für einige Zeit (wenige Stunden) eine mittlere Nanopartikelgröße im Bereich von 100 nm aufwiesen. In Dispersionen mit geringer Konzentration ist die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen den Nanopartikeln so gering, dass das Wachstum durch Agglomeration nur langsam erfolgen kann. Derart geringe Konzentrationen eignen sich allerdings nicht für technische Anwendungen.

Kolloidale Stabilität von Dispersionen in ausreichender Konzentration ( $\geq 1$ g/l) konnte nur mit P3HT (auch in Verbindung mit verschiedenen Akzeptoren) erreicht werden. Marlow stellte diese kolloidale Stabilität in Zusammenhang mit dem Ionisationspotential, das für die P3HT besonders gering ist.<sup>2</sup> Diese Beispiele zeigen eine grundsätzliche Problematik, die während dieser

<sup>1</sup>Hier werden nur die Trivialnamen für die verwendeten Materialien aufgelistet, die systematischen Namen sind im Anhang A gegeben.

<sup>2</sup>Nachdem der Ladungstransfer des organischen Halbleiters im Dispersionsmedium stattfinden muss, wäre vermutlich die Bestimmung des Redox-Potentials der Polymer-Schichten in dem Dispersionsmedium mittels Cyclovoltammetrie (CV) von größerer Aussagekraft. Wie in Abschnitt 2.4.2 diskutiert wurde, korrelieren laut Wegner et al. die Dotiereffizienzen mit den Redox-Potentialen und nicht mit den Ionisationspotentialen oder den Elektronenaffinitäten der Schichten. [97]

Arbeit offensichtlich wurde: Organische Halbleiter, die zur Herstellung von organischen Solarzellen genutzt werden, bilden ohne Zusatz eines Stabilisators nur in seltenen Fällen kolloidal stabile Nanopartikel.

Die tensidischen Stabilisatoren müssen in großen Mengen eingesetzt werden, um eine Stabilisation zu bewirken. Zwar lässt sich der Anteil der Tenside durch aufwendige Dialyseschritte oder ähnliche Methoden später reduzieren, letztlich verbleibt jedoch immer ein wesentlicher Anteil des Tensids in der Solarzelle. Das Tensid beeinträchtigt die Vorgänge in der lichtabsorbierenden Schicht, wodurch der Wirkungsgrad der Solarzelle deutlich vermindert wird. [28–32] Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Alternativen für die sonst üblichen Tenside entwickelt. Ein Ansatz bestand in der Modifikation von molekularen Akzeptoren durch an dem Akzeptor angebrachte Glykolketten, welche die Nanopartikel sterisch an der Agglomeration hindern sollten. Dadurch, dass nur der Akzeptor modifiziert wurde, sollte der Einfluss auf die Funktion der Solarzelle minimiert werden. Durch den verwendeten Ansatz kann die Dispersionen jedoch nicht ausreichend stabilisiert werden, vermutlich, weil einerseits die Glykolketten nicht lang genug sind, um einen ausreichenden Abstand zwischen den Nanopartikeln herbeizuführen und andererseits durch diese Modifikation die Löslichkeit des Akzeptors so weit erhöht wird, dass er sich frei im Dispersionsmedium bewegen kann, statt sich an der Grenzfläche aufzuhalten. Der genannte Ansatz wird in der im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit von Hassen Aouadi erörtert.

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass sich durch die Zugabe von molekularen Dotanden Ladungen auf den P3HT-Nanopartikeln erzeugen lassen, die zur Stabilisation der Dispersion beitragen. Da auch andere Polymere dotiert werden können, wird dieses Konzept im Folgenden auf andere Polymere übertragen. Dadurch soll die Ladung der Nanopartikel direkt erhöht und somit die elektrostatische Stabilisierung der Dispersion erreicht werden. Hierfür wurden Polymerlösungen in Chloroform (0,5 g/l) mit und ohne Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ (Massenverhältnis von F<sub>4</sub>TCNQ zum Polymer  $\zeta_{F_4TCNQ} = 1 \text{ wt\%}$  oder 4 wt%) in Ethanol (1:4 v/v) gefällt und die Nanopartikelgröße der entstehenden Dispersion innerhalb von etwa zehn Sekunden mittels DLS bestimmt. Der Einfluss der Dotierung auf die Nanopartikelgröße der Dispersion nach der Fällung wird anhand der Benzodithiophen-basierten Polymere PTB7, PTB7-Th, J71, PBDB-T und PBDB-T-2F in Abbildung 8.2 dargestellt. Da die Größe der organischen Halbleiternanopartikel ohne Stabilisator nach der Fällung stark anwächst und somit auch während der 150 s dauernden DLS-Messung, kann der ermittelte Messwert für koagulierende Dispersionen nur zur Orientierung dienen.

Die Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ vor der Fällung hat einen drastischen Effekt auf die Nanopartikelgröße. Während die Nanopartikel ohne Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ innerhalb weniger Sekunden zu makroskopischen Agglomeraten anwachsen, konnten durch die Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ ( $\zeta_{F_4TCNQ}$

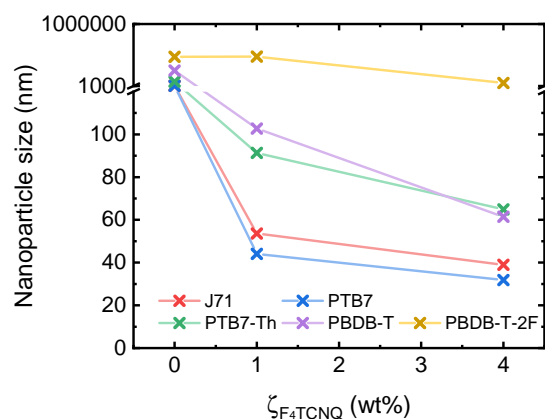


Abbildung 8.2: Mittlere Nanopartikelgröße von Dispersionen, die durch Fällung der Polymere J71, PTB7, PTB7-Th, PBDB-T und PBDB-T-2F aus Chloroform-Lösungen (0,5 g/l) in Ethanol (1:4 v/v) hergestellt wurden, über  $\zeta_{F_4TCNQ}$ .

= 1 wt%) Nanopartikel aus J71, PBDB-T, PTB7 oder PTB7-Th mit einer mittleren Größe von unter 100 nm hergestellt werden. Es bilden sich homogene Dispersionen, die über mehrere Tage stabil lagerbar sind. In Abbildung 8.1b ist eine Fotografie einer entsprechenden PTB7-Dispersion gezeigt. Eine weitere Erhöhung des Anteils an  $F_4TCNQ$  ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 4$  wt%) führt zu einer weiteren leichten Reduktion der Nanopartikelgröße. PBDB-T-2F-Dispersionen können durch die Zugabe von  $F_4TCNQ$  hingegen gar nicht kolloidal stabilisiert werden und koaguliert weiterhin.

Darüber hinaus wird ein deutlich größerer  $F_4TCNQ$ -Anteil benötigt, um die Nanopartikel aus den betrachteten Polymeren zu stabilisieren, als im vorherigen Kapitel benötigt wurde, um die Nanopartikelgröße von P3HT-Dispersionen drastisch zu reduzieren. Die Ursache ist vermutlich die geringere Dotiereffizienz des  $F_4TCNQ$ s für die genannten Polymere im Vergleich zu P3HT. Laut Wegner et al. lässt sich die Dotiereffizienz aus dem Unterschied der mittels Cyclovoltammetrie (CV) gemessenen Redox-Potentiale vorhersagen. [97] Eine hohe Dotiereffizienz wird erreicht, wenn das Reduktionspotential des p-Dotanden größer als das Oxidationspotential des Halbleiters ist:  $E_{red}^{Dotand} > E_{ox}^{Halbleiter}$ .<sup>3</sup> Das Reduktionspotential von  $F_4TCNQ$ , sowie die Oxidationspotentiale der betrachteten organischen Halbleiter gegen Ferrocen (Fc) sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Besonders P3HT zeigt eine starke Abhängigkeit des Oxidationspotentials von der Regioregularität, der Molekülmasse und der Art der Flüssigphasenabscheidung. Der Unterschied kommt durch die Stärke der Kristallinität von P3HT zustande, die von den genannten Parametern beeinflusst wird. [233] Wie in Abschnitt 2.4.2 diskutiert wurde können kristalline Phasen von P3HT leichter oxidiert werden als amorphe. Diese Zusammenhänge gel-

<sup>3</sup>Die Ursachen für eine bestimmte Dotiereffizienz eines Dotanden für ein bestimmten organischen Halbleiter wurde in Abschnitt 2.4.2 diskutiert.



Tabelle 8.1: Redox-Potentiale von Dotanden und organischen Halbleitern. Die Grundlage bilden durch Cyclovoltammetrie gewonnene Potentiale gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  aus der Literatur. Da die Werte aus verschiedenen Quellen stammen, ist die Vergleichbarkeit eingeschränkt. Außerdem wurde auf eine Umrechnung relativ zur Vakuumenergie verzichtet, da hier in der Literatur zum Teil inkonsistent verschiedene Werte angenommen werden. Besonders die Redox-Potentiale von P3HT unterscheiden sich je nach Regioregularität, Molekülmasse und der Art der Flüssigphasenabscheidung. Deshalb wurden verschiedene Beispiele für das Oxidationspotential von P3HT angegeben. [230]

| Dotand/Organischer Halbleiter                        | $E_{\text{red}}(\text{V})$ vs $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ <sup>a</sup> | $E_{\text{ox}}(\text{V})$ vs $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ <sup>b</sup> | Quelle |
|--|--|---|--------|
| $\text{I}^-/\text{I}_2$ in Wasser                    | 0,22   |   | [231]  |
| $\text{I}^-/\text{I}_2$ in Acetonitril               | -0,11  |   | [231]  |
| $\text{I}^-/\text{I}_2$ in Ethanol                   | -0,12  |   | [231]  |
| $\text{F}_4\text{TCNQ}$                              | 0,1  |   | [98]   |
| $\text{F}_4\text{TCNQ}^-$ -Anion                     | -0,4   |   | [98]   |
| P3HT, RR > 93% ( $M=45$ kg/mol) <sup>c</sup>         |  | 0,1   | [232]  |
| P3HT, RR > 98% ( $M=20$ kg/mol) <sup>c</sup>         |  | 0,36  | [233]  |
| P3HT, RR $\approx$ 86% ( $M=21$ kg/mol) <sup>c</sup> |  | 0,4   | [233]  |
| P3HT, RR $\approx$ 75% ( $M=12$ kg/mol) <sup>c</sup> |  | 0,5   | [233]  |
| P3HT, RR $\approx$ 64% ( $M=9$ kg/mol) <sup>c</sup>  |  | 0,79  | [233]  |
| PTB7   |  | 0,35  | [234]  |
| PTB7-Th  |  | 0,5   | [235]  |
| J71  |  | 0,55  | [236]  |
| PBDB-T   |  | 0,53  | [237]  |
| PBDB-T-2F  |  | 0,74  | [238]  |

<sup>a</sup> Reduktionspotential gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , bestimmt durch Cyclovoltammetrie an gelösten Molekülen.

<sup>b</sup> Oxidationspotential gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , bestimmt durch Cyclovoltammetrie am Feststoff.

<sup>c</sup> RR bezeichnet die Regioregularität von P3HT,  $M$  die Molekülmasse.

ten sowohl für die Oxidation in der elektrochemischen Zelle während der CV-Messung als auch für die Dotierung selbst. Dadurch lassen sich auch die von Gärtner festgestellten unterschiedlichen Eigenschaften von P3HT-Dispersionen, die mit P3HT verschiedener Hersteller hergestellt wurden, erklären.<sup>4</sup>

Das Oxidationspotential von PTB7 ist zwar deutlich größer als das Reduktionspotential von F<sub>4</sub>TCNQ. Laut Salzmann et al. kann dennoch ein Ladungstransfer stattfinden, wenn auch mit einer geringeren Effizienz. [71, 77] Die anderen betrachteten organischen Halbleiter mit einem noch größerem Oxidationspotential werden entsprechend auch mit einer noch geringeren Effizienz dotiert. Ist die Differenz zu groß wie beim PBDB-T-2F, reicht die Anzahl durch die Dotierung erzeugter Ladungen nicht aus, um die Dispersion zu stabilisieren. Durch den Einsatz stärkerer Dotanden könnte es künftig jedoch möglich werden, die Dotiereffizienz zu steigern und damit die Menge des benötigten Dotanden zur kolloidalen Stabilisierung der Dispersion zu reduzieren.

Zusammengefasst wurde gezeigt, dass auch die kolloidale Stabilität intrinsisch instabiler Dispersionen, die direkt nach der Fällung koagulieren würden, durch die Dotierung der organischen Halbleiter erreicht werden kann.

## 8.2 Stabilisierung von PTB7-Dispersionen durch Dotierung

Durch die Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ vor der Fällung konnten erstmals kolloidal stabile Dispersionen aus PTB7 hergestellt werden. Die Funktionsweise dieses Mechanismus wird im nächsten Schritt untersucht. Um den direkten Vergleich mit P3HT zu ermöglichen, wird zunächst weiterhin F<sub>4</sub>TCNQ für die Dotierung verwendet. Wie bereits am Beispiel des P3HTs in Kapitel 7 gezeigt, lässt sich die Dotierung durch UV-Vis-NIR-Spektrometrie nachweisen. Einerseits bildet sich durch die Ausbildung von Polaronen eine Absorption unterhalb der Bandlücke des neutralen PTB7s aus (siehe dazu Abschnitt 2.4). Da sich andererseits die Absorption des F<sub>4</sub>TCNQs je nach seinem Oxidationszustand deutlich verändert, lässt sich dessen Zustand auch eindeutig zuordnen. In Abbildung 8.3 ist die Absorption der PTB7/Chloroform-Lösungen (0,5 g/l) unter Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ ( $0 \leq \zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} \leq 16 \text{ wt\%}$ ) über der Photonenenergie aufgetragen. Wegen der Begrenzung der Dynamik des Messgeräts wurde die Absorption zweier verschiedener Wegstrecken durch die Lösung (1 mm und 10 mm) gemessen und bei 1,55 eV zusammengesetzt. Neutrales PTB7 absorbiert breitbandig von 1,65 eV bis 2,5 eV mit einem Peak bei 1,8 eV. Durch die Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ verändert sich die Absorption des PTB7s. Unterhalb der Bandlücke

<sup>4</sup>Gärtner verglich das Verhalten von Dispersionen aus Polymeren der Hersteller Rieke Metals, 1-Material und Merck, die sich hinsichtlich ihrer Molekülmasse und Regioregularität unterschieden. Die mittlere Nanopartikelgröße variierte von 66 nm bis zu 160 nm. Außerdem unterschied sich die Mikrostrukturbildung der aus den Polymeren hergestellten Solarzellen. [168]

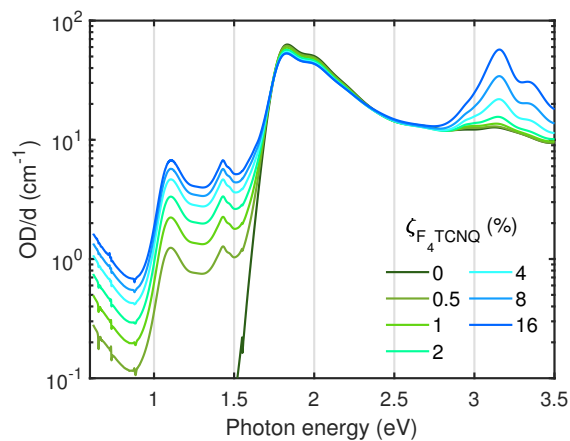
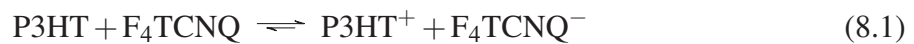


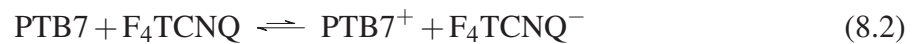
Abbildung 8.3: Absorption der PTB7-Lösungen (0,5 g/l) in Chloroform unter Zugabe von 0 bis zu 16 wt% F<sub>4</sub>TCNQ in logarithmischer Skala.

des neutralen PTB7s entsteht ein Peak bei 1,15 eV, der dem Übergang P<sub>2</sub> des PTB7-Polarons zugeordnet werden kann, während die Absorption des Übergangs P<sub>1</sub> bei 0,4 eV wegen messtechnischer Einschränkungen nur durch den Ausläufer unterhalb von 0,9 eV angedeutet wird. [239, 240] Außerdem entwickelt sich ein schmalbandiger Peak bei 1,4 eV, der dem F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anion zugeordnet werden kann (Der zweite Peak bei 1,6 eV wird durch die Absorption des neutralen PTB7s überdeckt.). Sowohl die Absorption des Polarons als auch die Absorption des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions nehmen mit  $\zeta_{F_4TCNQ}$  zu. Damit ist die Bildung von Polaronen auf PTB7 nachgewiesen. Die kolloidale Stabilisation der Nanopartikel erfolgt also auch im Fall von PTB7 durch den Ladungstransfer zwischen F<sub>4</sub>TCNQ und PTB7. Es lässt sich jedoch erkennen, dass die charakteristische Absorption des neutralen F<sub>4</sub>TCNQ mit einem Doppelpeak bei 3,2 und 3,3 eV im Vergleich zur Absorption des F<sub>4</sub>TCNQ<sup>-</sup>-Anions bei 3 eV deutlich überwiegt. Während also der Ladungstransfer von P3HT auf F<sub>4</sub>TCNQ mit einer Effizienz von über 60% stattfindet, [57] wird, um ähnlich viel Ladungen auf PTB7 zu erzeugen, deutlich mehr F<sub>4</sub>TCNQ benötigt. Vermutlich konnten Voss et al. deshalb keine Dotierung von PTB7 durch F<sub>4</sub>TCNQ nachweisen. [240] Entsprechend werden zur Dotierung von PTB7 üblicherweise andere Dotanden wie FeCl<sub>3</sub> verwendet. [239, 240] Zur weiteren Untersuchung wird hier dennoch weiterhin F<sub>4</sub>TCNQ verwendet. Die Nanopartikel in Ethanol sind für viele Stunden stabil. Wenn die Dispersionen jedoch erhitzt werden, um die Konzentration wieder auf die Ausgangskonzentration (0,5 g/l) zu erhöhen und Chloroform auszutreiben, koagulieren sie nach 10-20 min. Wird PTB7 dagegen in gleicher Weise in Acetonitril gefällt und das Dispersionsmedium thermisch ausgetrieben, bleibt die Dispersion stabil, bis die Ausgangskonzentration erreicht ist. Ein Erklärungsansatz für das unterschiedliche Verhalten der Nanopartikel in den beiden Dispersionsmedien liegt in der Reaktivität von F<sub>4</sub>TCNQ mit Lösungsmitteln, in diesem Fall mit Ethanol. Auf die Reaktion von F<sub>4</sub>TCNQ

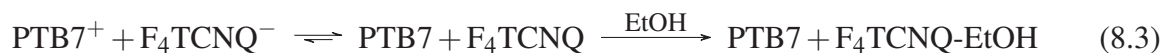
mit Ethanol wurde bereits in Abschnitt 7.4 eingegangen. Ist neutrales  $F_4TCNQ$  in Ethanol gelöst, reagiert es innerhalb von etwa 5 h fast vollständig zu einem Reaktionsprodukt, das durch eine kovalente Bindung von  $F_4TCNQ$  und Ethanol zustande kommt ( $F_4TCNQ-EtOH$ ). Liegt  $F_4TCNQ$  hingegen als Anion vor, findet keine Reaktion statt. Diese Beobachtung wurde auch beispielsweise von Fuzell et al. gemacht. Sie konnten mittels NMR nachweisen, dass  $F_4TCNQ$  unter optischer Anregung mit THF kovalent bindet. Wurde  $F_4TCNQ$  hingegen mittels Kaliumiodid zum Anion reduziert, findet keine Reaktion mit THF statt. Das anionische  $F_4TCNQ^-$  ist also stabiler gegenüber Reaktionen mit Lösungsmitteln als das neutrale. Entsprechend sollte die Reaktion von  $F_4TCNQ$  mit Ethanol im Fall von dotierten P3HT-Dispersionen eine untergeordnete Rolle spielen, da in P3HT-Dispersionen  $F_4TCNQ$  wegen der hohen Dotiereffizienz hauptsächlich als Anion vorliegt:



Wird stattdessen PTB7 durch  $F_4TCNQ$  dotiert, liegt das Gleichgewicht deutlich weiter auf der linken Seite, es liegt also deutlich mehr neutrales PTB7 bzw.  $F_4TCNQ$  vor als geladenes  $PTB7^+$  und  $F_4TCNQ^-$ .



Dabei ist dieses Gleichgewicht natürlich dynamisch zu verstehen. Während also an einer Stelle PTB7 eine negative Ladung auf  $F_4TCNQ$  transferiert, findet an einer anderen Stelle ein Rücktransfer der negativen Ladung vom  $F_4TCNQ$ -Anion auf das positiv geladene Polaron von PTB7 statt. Mit der Zeit passen sich die Raten dieser Reaktionen an und es entsteht ein dynamisches Gleichgewicht. Das neutral vorliegende  $F_4TCNQ$  reagiert jedoch mit Ethanol, sodass neutrales  $F_4TCNQ$  dem Gleichgewicht entzogen wird.



Das führt zu einer Reduzierung der Dotierung von PTB7 und somit zu einer Destabilisierung der Dispersion. Die Reaktion von  $F_4TCNQ$  und Ethanol läuft recht langsam ab. In Abschnitt 7.4 wurde gezeigt, dass es etwa 5 h dauert, bis die Reaktion annähernd vollständig abgelaufen ist. Deshalb führt die Dotierung mit  $F_4TCNQ$  anfänglich zu einer Stabilisierung von PTB7-Dispersionen, nimmt allerdings vor allem unter erhöhten Temperaturen ab. Um Solarzellen aus  $F_4TCNQ$ -dotierten Dispersionen herzustellen, ist Ethanol als Dispersionsmedium damit nicht geeignet. Im Gegensatz dazu reagiert  $F_4TCNQ$  selbst unter optischer Aktivierung nicht mit Acetonitril. [204] Entsprechend wurden die Dispersionen zur Herstellung von Solarzellen mit PTB7 als Donator-Polymer mit Acetonitril als Dispersionsmedium hergestellt.

### 8.3 Solarzellen aus dotierten PTB7:Fulleren-Dispersionen

Tabelle 8.2: Mittlere Kenngrößen der nanopartikulären PTB7:PC<sub>70</sub>BM- bzw. PTB7:IC<sub>70</sub>BA-Solarzellen jeweils mit  $\zeta_{F_4TCNQ} = 20$  wt% oder  $\zeta_{F_4TCNQ} = 40$  wt%. Für jede Variation wurde der Mittelwert aller 8 hergestellten Solarzellen bestimmt. Der jeweils höchste erreichte Wirkungsgrad ist in Klammern angegeben.

| Akzeptor            | $\zeta_{F_4TCNQ}$<br>(wt%) | $d_{LHL}^a$<br>(nm) | $V_{OC}$<br>(mV) | $J_{SC}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF<br>(%) | $\eta$<br>(%)      |
|---------------------|----------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------------|-----------|--------------------|
| IC <sub>70</sub> BA | 20                         | 80                  | 886 ± 5          | -5,7 ± 0,1                        | 33 ± 1    | 1,67 ± 0,05 (1,75) |
|                     | 40                         | 90                  | 833 ± 13         | -4,9 ± 0,1                        | 32 ± 1    | 1,29 ± 0,02 (1,31) |
| PC <sub>70</sub> BM | 20                         | 75                  | 791 ± 3          | -6,4 ± 0,1                        | 29 ± 1    | 1,49 ± 0,02 (1,50) |
|                     | 40                         | 85                  | 781 ± 5          | -5,3 ± 0,1                        | 28 ± 1    | 1,17 ± 0,03 (1,21) |

<sup>a</sup> Dicke der lichtabsorbierenden Schicht.

Die Stabilisierung der PTB7-Dispersionen mittels Dotierung mit F<sub>4</sub>TCNQ ermöglicht erstmals die Herstellung organischer Solarzellen aus Dispersionen mit dem Donatorpolymer PTB7 ohne die Verwendung von Tensiden. Als Akzeptor wurden zwei Fullerene ausgewählt: einerseits der am häufigsten in Kombination mit PTB7 verwendete Akzeptor [6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-Butansäuremethylester (PC<sub>70</sub>BM), andererseits Inden-C<sub>70</sub>-bisaddukt (IC<sub>70</sub>BA). Auf Grund des energetisch höher liegenden LUMOs von IC<sub>70</sub>BA wird mit Solarzellen mit IC<sub>70</sub>BA eine größere Leerlaufspannung im Vergleich zu Solarzellen mit PC<sub>70</sub>BM erreicht. Die Dispersionen wurden durch die Fällung von F<sub>4</sub>TCNQ-dotierten ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 20$  wt% oder 40 wt%) PTB7:Fulleren/Chloroform-Lösungen (1:1 w/w; 2 g/l) in Acetonitril (1:7 v/v) hergestellt. Durch das Erhitzen der Dispersion (70°C) wurde die Konzentration von 0,25 g/l auf 1 g/l erhöht und das Chloroform ausgetrieben. Um eventuelle Agglomerate zu entfernen, wurde die Dispersion anschließend zentrifugiert (14100·g, 2 min).

Auch hier koagulieren die Dispersionen ohne Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ innerhalb kurzer Zeit, was spätestens nach dem Zentrifugieren zu einer vollständigen Trennung von Dispersionsmedium und organischen Halbleitern führt. Die lichtabsorbierende Schicht (engl. *light harvesting layer*, LHL) aus der PTB7:Fulleren-Dispersion wurde in eine Solarzelle mit regulärer Architektur, bestehend aus Glas, Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO), Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), PTB7:Fulleren, ZnO und Silber integriert. Als Substrat dienten Glas-Plättchen mit vorstrukturierter ITO-Elektrode. Die HTL wurde an Luft aus PEDOT:PSS (VP AI 4083, gefiltert) durch Rotationsbeschichtung (5000 min<sup>-1</sup>) abgeschieden und danach ausgeheizt (150°C, 15 min). Alle weiteren Herstellungsschritte fanden unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox (O<sub>2</sub> < 10 ppm, H<sub>2</sub>O < 10 ppm) statt. Die lich-

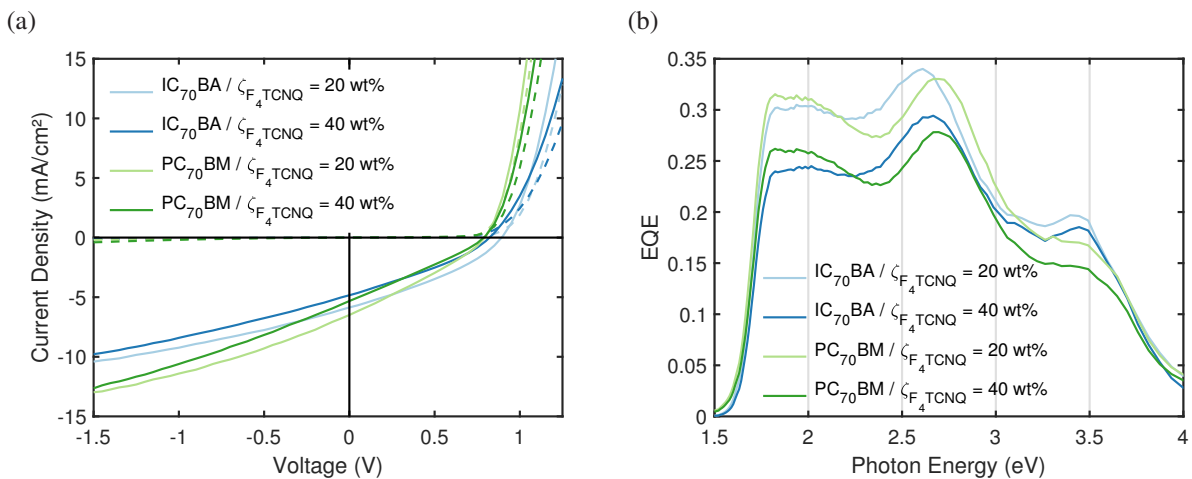


Abbildung 8.4: (a) J-U-Kennlinien nanopartikulärer PTB7:PC<sub>70</sub>BM- bzw. PTB7:IC<sub>70</sub>BA-Solarzellen jeweils mit  $\zeta_{F_4TCNQ} = 20 \text{ wt\%}$  oder  $\zeta_{F_4TCNQ} = 40 \text{ wt\%}$  unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Externe Quanteneffizienz der Solarzellen.

tabsorbierende Schicht (90 nm) wurde mittels mehrfacher Rotationsbeschichtung ( $1000 \text{ min}^{-1}$ , 25-mal) aus einer dotierten PTB7:Fulleren-Dispersion abgeschieden und thermisch nachbehandelt ( $180^\circ\text{C}$ , 10 min). Die ETL wurde aus ZnO (1 wt%, Nanopartikeldispersion in Butanol) durch Rotationsbeschichtung ( $1500 \text{ min}^{-1}$ ) abgeschieden und anschließend getrocknet ( $80^\circ\text{C}$ , 10 min). Zuletzt wurde Silber als reflektierende Elektrode im Hochvakuum ( $\leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) aufgedampft (0,1 nm/s, 10 nm; 0,25 nm/s, 90 nm). Die resultierenden Stromdichte-Spannungskennlinien (J-U-Kennlinien) sowie die Kenngrößen der Solarzellen sind in Abbildung 8.4 bzw. Tabelle 8.2 dargestellt.

Die besten Kennwerte erreichen jeweils die Solarzellen mit  $\zeta_{F_4TCNQ} = 20 \text{ wt\%}$ . Der insgesamt höchste Wirkungsgrad von 1,7% wird erhalten, wenn IC<sub>70</sub>BA als Akzeptor verwendet wird. Die PTB7:PC<sub>70</sub>BM-Solarzellen weisen zwar einen höheren Kurzschlussstrom auf, wegen der deutlich geringeren Leerlaufspannung wird jedoch nur ein Wirkungsgrad von 1,5% erreicht. Der Füllfaktor aller Solarzellen ist mit ungefähr 30% eher gering. Außerdem steigt der Strom in Rückwärtsrichtung mit der Spannung an. Die Kombination beider Faktoren ist ein deutliches Zeichen für eine unvorteilhafte Mikrostruktur der Solarzellen. Zur Herstellung von Solarzellen aus Lösung wird typischerweise ein großer Aufwand betrieben, um die Schichttrocknung so zu beeinflussen, dass sich eine vorteilhafte Mikrostruktur der BHJ ausbildet. Um aus der Kombination von PTB7 und einem Fulleren effiziente Solarzellen herzustellen, ist deshalb eigentlich der Einsatz eines Lösungsmitteladditivs während der Schichtabscheidung erforderlich. [117, 126, 241] PTB7:PC<sub>70</sub>BM-Solarzellen ohne Lösungsmitteladditiv hingegen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die hier diskutierten Solarzellen. [8, 126, 241, 242] Eine ausführliche Diskussion der

Ursachen findet beispielsweise in [117] statt.

Der Vergleich zwischen den Solarzellen mit unterschiedlichen  $F_4TCNQ$ -Anteilen zeigt bei beiden Akzeptoren einen ähnlichen Trend. Während der Kurzschlussstrom der Solarzellen mit mehr  $F_4TCNQ$  deutlich geringer ist und die Leerlaufspannung etwas abnimmt, bleibt der Füllfaktor relativ konstant. Da alle Solarzellen im Kurzschlussfall noch nicht den Sättigungsstrom erreichen, wird die Abnahme des Kurzschlussstroms wahrscheinlich nicht durch eine geringere Generationsrate, sondern durch eine geringere Ladungsträgerextraktion verursacht. Auch die gleichmäßige Abnahme der EQE über alle Photonenenergien in Abbildung 8.4b lässt auf keine Veränderung der Absorption schließen. Mehr  $F_4TCNQ$  in der Solarzelle resultiert somit in einer stärkeren Feldabhängigkeit der Extraktion, sowie einer Verringerung der Leerlaufspannung. Als mögliche Ursachen kommen entweder die Abnahme der Ladungsträgermobilität sowie die Zunahme der SRH-Rekombination durch die größere Anzahl an Dotandmolekülen als Fallenzustände in der Schicht oder Effekte auf die Mikrostruktur der BHJ in Frage. Der Anteil des zu den PTB7:Fulleren-Solarzellen zugesetzten  $F_4TCNQ$ s ist deutlich höher, als der Anteil, der in Abschnitt 7.6 in den P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen verwendet wurde. Im Fall der P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen führt schon die Zugabe von  $\zeta_{F_4TCNQ} = 1 \text{ wt\%}$  zu einer drastischen Abnahme des Füllfaktors und der Leerlaufspannung. Als Ursache wurde die Erhöhung der Rekombination an Fallenzuständen durch die Dotierung diskutiert. Da die Dotiereffizienz für PTB7 deutlich geringer ist, ist der Anteil der  $F_4TCNQ$ -Anionen und der Ladungen auf PTB7 deutlich geringer als im Falle der dotierten P3HT-Solarzellen. Entsprechend könnte auch die deutlich größere Menge Dotand einen geringeren Einfluss auf die Funktion der Solarzelle haben. Da die PTB7:Fulleren-Solarzellen wegen einer unvorteilhaften Mikrostruktur nicht optimal funktionieren, ist der Effekt der Dotierung auf die Funktion der Solarzelle jedoch nicht eindeutig nachzuweisen.

Insgesamt konnte am Beispiel einer PTB7:Fulleren-BHJ gezeigt werden, dass die Dotierung von organischen Halbleitern mit  $F_4TCNQ$  die Herstellung von nanopartikulären Solarzellen ohne den Einsatz von Tensiden ermöglicht. Die kolloidale Stabilisierung erfolgt durch die elektrostatische Aufladung der Nanopartikel über einen Ladungstransfer zwischen dem Donator-Polymer und  $F_4TCNQ$ . Die Verwendung von  $F_4TCNQ$  als Stabilisator ermöglicht nicht nur eine effektive Stabilisierung dieser organischen Halbleiter. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass  $F_4TCNQ$  in geringen Mengen ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 0,4 \text{ wt\%}$ ) die Funktion einer P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzelle nicht wesentlich behindert. Zur Stabilisierung der PTB7-Dispersionen erfordert die geringere Dotiereffizienz allerdings deutlich größere Anteile von  $F_4TCNQ$  ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 20 \text{ wt\%}$ ). Trotzdem ist die Auswirkung auf die PTB7:Fulleren-Solarzellen vermutlich wegen der geringeren Dotiereffizienz weniger ausgeprägt als sie im Fall von P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen zu erwarten wäre. Da im Gegensatz zu Solarzellen aus P3HT:IC<sub>60</sub>BA die reine thermische Nachbehand-

lung der lichtabsorbierenden Schicht nicht zur Einstellung einer vorteilhaften Mikrostruktur der BHJ der PTB7:Fulleren-Solarzellen ausreicht, fehlt hier die Möglichkeiten zur Einstellung der Mikrostruktur. Vor allem deshalb bleibt der Wirkungsgrad der aus PTB7:Fulleren-Dispersionen hergestellten Solarzellen mit 1,7% deutlich hinter dem Wirkungsgrad optimierter lösungsprozessierter Solarzellen zurück. Bisher wurden alle lichtabsorbierenden organischen Halbleiter so designt, dass eine optimale Mikrostruktur der BHJ bei der Schichtabscheidung aus Lösung entsteht. Um hohe Wirkungsgrade nanopartikulärer Solarzellen erreichen zu können, besteht dagegen ein dringender Bedarf an organischen Halbleitern, die andere, noch zu spezifizierende Eigenschaften aufweisen, die das Einstellen der optimalen Mikrostruktur während der Herstellung von Solarzellen aus Nanopartikeldispersionen ermöglichen.



## 9 Hocheffiziente Solarzellen mit neuartigen molekularen Akzeptoren aus dotierten Dispersionen

Bisher wurde der Wirkungsgrad von tensidfreien nanopartikulären Solarzellen durch den maximal erreichbaren Wirkungsgrad der verwendbaren organischen Halbleiter beschränkt (P3HT:IC<sub>60</sub>BA, 6% - 7% [5–7]). Die beispielsweise im Rahmen dieser Arbeit hergestellten nanopartikuläre P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen erzielten einen Wirkungsgrad von 3,7%. Durch die Möglichkeit Dispersionen mittels Dotierung kolloidal zu stabilisieren, erweitert sich die Auswahl der verwendbaren Materialien auch auf neuartige organische Halbleiter, mit denen inzwischen Wirkungsgrade von über 18% möglich sind. [2] Deshalb wird im Folgenden untersucht, wie sich der Wirkungsgrad von nanopartikulären Solarzellen durch den Einsatz neuartiger organischer Halbleiter steigern lässt. Dazu werden durch Dotierung stabilisierte Dispersionen mit dem halbleitenden Donator-Polymer Poly [[5,6-difluoro-2-(2-hexyldecyl)-2*H*-benzotriazol-4,7-diyl]-2,5-thiophenediyl [4,8-bis[5-(tripropylsilyl)-2-thienyl] benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*] dithiophen-2,6-diyl]-2,5-thiophenediyl] (J71) hergestellt. In bisherigen Veröffentlichungen erreichten lösungsprozessierte J71-Solarzellen einen Wirkungsgrad von über 11%. [243, 244]

Zuerst wird die kolloidale Stabilisierung von J71-Dispersionen mit F<sub>4</sub>TCNQ untersucht. Da für die Stabilisierung von J71-Dispersionen eine große Menge des Dotanden verwendet werden muss, wird ein neues Konzept erarbeitet: Um den Dotanden nach der Schichtabscheidung wieder entfernen zu können, wird mit Iod ein sehr flüchtiger Dotand verwendet. Im Folgenden wird gezeigt, dass J71-Dispersionen auch durch Iod-Dotierung kolloidal stabilisiert werden können. Zur Herstellung von effizienten Solarzellen wird J71 zusammen mit dem neuartigen molekularen Akzeptor 2,2'-((2*Z*,2'*Z*)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro[1,2,5] thiadiazolo[3,4-*e*]thieno [2'',3':4',5'] thieno [2',3':4,5]pyrrolo [3,2-*g*]thieno [2',3':4,5] thieno [3,2-*b*]indol-2,10-diyl)bis (methanylyliden)) bis 5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2,1-diyliden)) di-malononitril (Y6) kombiniert. Dabei wird zunächst der Einfluss des Iod-Anteils auf die Funktion der Solarzellen untersucht. Anschließend wird die Bildung der Mikrostruktur der lichtabsorbierenden Schicht (engl. *light harvesting layer*, LHL) diskutiert. Dabei wird festgestellt, dass die nanopartikuläre J71:Y6-Schicht durch die thermische Nachbehandlung im Gegensatz zu einer P3HT:Fulleren-Schicht nicht zu einer glatten Schicht verschmilzt. Um zu untersuchen, welche Auswirkung die daraus folgende hohe Rauheit der nanopartiku-

lären Schicht auf die Solarzelle hat, wird abschließend das Sperrverhalten der Solarzellen in Abhängigkeit der verwendeten Transportschichten untersucht.

## 9.1 Stabilisierung von J71-Dispersionen durch Dotierung mit F<sub>4</sub>TCNQ

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass sich aus einer Vielzahl von organischen Halbleitern, die ohne stabilisierendes Additiv nach der Fällung direkt koagulieren würden, mit Hilfe von Dotierung kolloidal stabile Nanopartikeldispersionen herstellen lassen. Die Dotierung führt zu einer elektrostatischen Abstoßung der Nanopartikel, sodass eine Energiebarriere für die Agglomeration entsteht. Am Beispiel PTB7 in Kombination mit PC<sub>70</sub>BM bzw. IC<sub>70</sub>BA wurde weiterhin gezeigt, dass die gewonnenen Dispersionen genutzt werden können, um organische Solarzellen aus tensidfreien Nanopartikeldispersionen herzustellen.

Im Folgenden wird die Auswirkung der Dotierung auf die Nanopartikelbildung bzw. kolloidale Stabilität von J71-Dispersionen untersucht. Zur Vergleichbarkeit mit den vorherigen Ergebnissen wurde zur Dotierung zunächst auch F<sub>4</sub>TCNQ verwendet. Dazu wurde J71 in Chloroform (0,5 g/l) gelöst, F<sub>4</sub>TCNQ aus Acetonitril in der entsprechenden Menge zugegeben (Massenverhältnis zum Polymer  $0 \text{ wt}\% \leq \zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} \leq 15 \text{ wt}\%$ ) und in Ethanol (1:4 v/v) gefällt.

Ohne Dotierung koaguliert die J71-Dispersion innerhalb weniger Sekunden (siehe Abbildung 9.1a). Durch die Zugabe von F<sub>4</sub>TCNQ ( $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 0,4 \text{ wt}\%$ ) ist die Dispersion stabil genug, dass sich die Nanopartikelgröße mittels DLS messen lässt. Die mittlere Nanopartikelgröße verdoppelt sich allerdings innerhalb der Messzeit von 150 s. Bei Dispersionen, die derart schnell agglomerieren, lassen sich typischerweise innerhalb weniger Minuten makroskopische Agglomerate mit dem bloßen Auge erkennen. Wird  $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}}$  auf mindestens 3 wt% erhöht, wird eine klare, homogene Dispersion mit einer mittleren Nanopartikelgröße von etwa 40 nm erhalten, die danach auch mindestens zwei Tage stabil bleibt. In Abbildung 9.1b ist eine stabile J71-Dispersion ( $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} = 4 \text{ wt}\%$ ) abgebildet.

Damit wurde gezeigt, dass sich auch mit dem Polymer J71 stabile Nanopartikeldispersionen mittels Dotierung durch F<sub>4</sub>TCNQ erzeugen lassen. Zum Erreichen einer ausreichenden kolloidalen Stabilität wird jedoch ein relativ großer Anteil F<sub>4</sub>TCNQ ( $\zeta_{\text{F}_4\text{TCNQ}} \geq 3\%$ ) benötigt. Wie in Abschnitt 8.1 dargestellt, lässt sich J71 wegen des hohen Oxidationspotentials nur mit einer geringen Effizienz von F<sub>4</sub>TCNQ dotieren, weshalb ein großer Anteil von Dotand nötig ist, um eine ausreichende Anzahl von Ladungen pro Nanopartikel zu erzeugen.

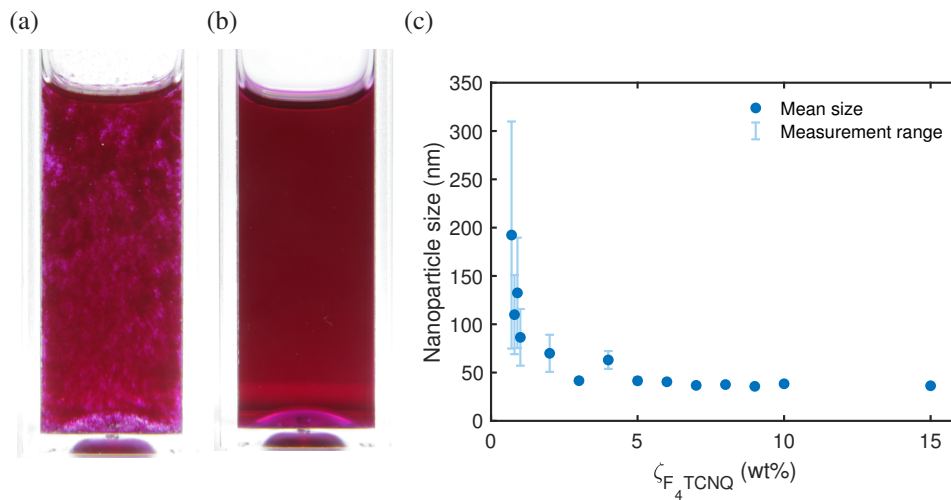


Abbildung 9.1: Einfluss der Dotierung von J71/Ethanol-Dispersionen auf die Nanopartikelgröße. Die Dispersionen wurden durch die Fällung von in Chloroform gelöstem J71 (0,5 g/l) in Ethanol (1:4 v/v) hergestellt. F<sub>4</sub>TCNQ wurde jeweils vor der Fällung zu der J71-Lösung zugegeben. Fotografie einer J71-Dispersion (a) ohne F<sub>4</sub>TCNQ und (b) mit F<sub>4</sub>TCNQ ( $\zeta_{F_4TCNQ} = 4$  wt%). Die Fotografien wurden etwa 5 min nach der Fällung aufgenommen. (c) Mittlere Nanopartikelgröße über dem Massenverhältnis von F<sub>4</sub>TCNQ zum Polymer  $\zeta_{F_4TCNQ}$ . Die Messung der Nanopartikelgröße wird standardmäßig 15-mal wiederholt, Ausreißer werden aussortiert und der Mittelwert (blaue Punkte) wird gebildet. Da die Nanopartikelgröße zum Teil schon während der Messung anwächst, wurde auch die Spanne, innerhalb derer sich die Messungen bewegen, (hellblau) eingezeichnet.

## 9.2 Dotierung von J71-Dispersionen mit Iod

Im vorherigen Abschnitt wurde die kolloidale Stabilisierung von J71-Dispersionen mit F<sub>4</sub>TCNQ untersucht. Um die Dispersionen ausreichend zu stabilisieren, müssen wegen der geringen Dotiereffizienz hohe Anteile ( $\zeta_{F_4TCNQ} > 3$  wt%) des Dotanden verwendet werden. Allerdings wurde am Beispiel der P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen in Kapitel 7 gezeigt, dass ein zu großer Anteil des Dotanden die Funktion der Solarzelle beeinträchtigen kann.

Die Dotierung organischer Dünnschichten mit F<sub>4</sub>TCNQ kann sich jedoch durch verschiedene Methoden neutralisieren lassen (Ein Überblick über entsprechende Methoden wurde in Abschnitt 2.4.3 gegeben.). Wird Iod statt F<sub>4</sub>TCNQ als Dotand verwendet, verdampft das Iod vermutlich sogar schon während des ohnehin notwendigen Ausheizens, wodurch die Dotierung der Dünnschicht aufgehoben wird. Zhu et al. zeigten, dass die Dotierung von Iod-dotierten organischen Dünnschichten selbst bei Raumtemperatur mit der Zeit nachlässt. [105] Deshalb wurde Iod als Dotand fast vollständig durch größere Moleküle wie F<sub>4</sub>TCNQ zur dauerhaften Dotierung von organischen Halbleitern verdrängt. [69] Zur Stabilisierung von Nanopartikeldispersionen kann die Flüchtigkeit jedoch ein entscheidender Vorteil sein. Im Folgenden wird daher die kolloidale Stabilisierung von Nanopartikeldispersionen mit Iod untersucht, mit dem

Ziel das Iod nach der Schichtabscheidung wieder entfernen zu können.

Die Dotierung eines Polymers mit Iod erfolgt durch den Ladungstransfer zwischen dem molekularen Iod  $I_2$  und dem Polymer, wodurch sich Iodidionen  $I^-$  als negative Gegenionen zur positiven Ladung des Polymers bilden:



Während und nach der Dotierung mit Iod können sich darüber hinaus auch Triiodidionen  $I_3^-$  und Pentaiodidionen  $I_5^-$  bilden. Das Verhältnis der einzelnen Spezies zueinander ist abhängig von der Dotierkonzentration. [245] Außerdem hängt das Reduktionspotential von molekularem Iod stark von seiner Lösungsumgebung ab (siehe Tabelle 8.1). Deshalb ist die Vorhersage der Dotiereffizienz anhand der Redox-Potentiale nicht ohne eingehende Analysen möglich. Es kann jedoch auf Erfahrungen mit der Dotierung von anderen halbleitenden Polymeren mit Iod zurückgegriffen werden. Durch die Dotierung von Polyacetylen mit Iod konnten A. Heeger, A. MacDiarmid und H. Shirakawa schon 1978 erstmals metallische Eigenschaften an einem organischen Material nachweisen. [246] Auch P3HT kann mit Iod dotiert werden, beispielsweise, um organische Schichten mit einer hohen Leitfähigkeit zu erhalten. [247] Deshalb wurde Iod analog zu der Dotierung mit  $F_4TCNQ$  verwendet, um eine kolloidale Stabilisierung von J71-Dispersionen zu erreichen.

Da in Kapitel 8 gezeigt wurde, dass PTB7-Nanopartikel, wenn sie in Acetonitril dispergiert werden, eine höhere kolloidale Stabilität besitzen als in Ethanol, wurden Dispersionen mit beiden Dispersionsmedien hergestellt. Dazu wurden J71/Chloroform-Lösungen (2 g/l) zunächst ohne einen molekularen Akzeptor (engl. *small molecule acceptor*, SMA) mit Iod (Massenverhältnis von Iod zum Polymer  $\zeta_{Iod} = 5 \text{ wt\%}$ ) in Ethanol bzw. Acetonitril (1:7 v/v) gefällt.

Sowohl die in Ethanol als auch die in Acetonitril gefällten Dispersionen waren stabil, homogen und zeigten kein Anzeichen von Agglomeration. Durch die Zugabe von Iod kann somit genauso wie mit  $F_4TCNQ$  die kolloidale Stabilität von J71-Dispersionen hergestellt werden.

Um die Dispersionen weiterverarbeiten zu können, wurden sie zur Erhöhung der Konzentration (auf 1 g/l) und zum Austreiben des Chloroforms im Wasserbad (70°C) eingeengt. Dabei koagulieren die J71/Ethanol-Dispersionen nach etwa 10 min, während die J71/Acetonitril-Dispersionen bis zum Erreichen der Zielkonzentration (ungefähr 40 min) stabil bleiben und danach eine mittlere Nanopartikelgröße von etwa 50 nm aufweisen. Das gleiche Verhalten wurde schon bei den mit  $F_4TCNQ$  dotierten PTB7/Ethanol-Dispersionen beobachtet (siehe Abschnitt 8.2). Da  $F_4TCNQ$  mit Ethanol jedoch nicht mit Acetonitril reagieren kann, wurde die Destabilisierung der mit  $F_4TCNQ$  dotierten PTB7/Ethanol-Dispersionen auf die Reaktion  $F_4TCNQ$ s mit Ethanol zurückgeführt. Eine ähnliche Reaktion zwischen Ethanol und Iod ist aber unwahr-

scheinlich. Beispielsweise konnte mittels Cyclovoltammetrie gezeigt werden, dass sowohl die Oxidation als auch die Reduktion von in Ethanol gelöstem Iod reversibel abläuft. [231] Ein Grund für die höhere kolloidale Stabilität der Dispersionen in Acetonitril könnte in der höheren Permittivität von Acetonitril ( $\epsilon_r = 37$ ) im Vergleich zu Ethanol ( $\epsilon_r = 24$ ) liegen (siehe Abschnitt 7.5). Nach dem coulombschen Gesetz ist die Bindungsenergie zwischen gegensätzlich geladenen Ionen antiproportional zur Permittivität, damit ist die Bindungsenergie in einem Medium mit höherer Permittivität geringer (siehe Gleichung 4.13). Entsprechend können auch die Gegenionen, die zur positiven Ladung auf den Nanopartikeln gehören, in einem Medium mit einer höheren Permittivität leichter den positiv geladenen Nanopartikeln entkommen. Dadurch ist die Abstoßung zwischen den Nanopartikeln größer und entsprechend auch die kolloidale Stabilität. Ob dieser Unterschied ausreicht, um für die beobachtete höhere Stabilität der J71/Acetonitril-Dispersion verantwortlich zu sein, konnte nicht abschließend geklärt werden. Entsprechend der Ziele dieser Arbeit, wurde stattdessen der Fokus auf die Herstellung von effizienten nanopartikelulären Solarzellen gelegt.

Die Verwendung von Acetonitril als Dispersionsmedium hat allerdings den Vorteil, dass wegen der höheren Permittivität die Messung der elektrothoretischen Mobilität vereinfacht wird. Dennoch unterliegt diese Messung durch die elektrothoretische Lichtstreuung einigen Einschränkungen (siehe Abschnitt 6.9). Entsprechend wurde auch auf eine Umrechnung der elektrothoretischen Mobilität in das Zetapotential verzichtet. Die Betrachtung der elektrothoretischen Mobilität ist für einen qualitativen Vergleich zwischen ähnlichen Dispersionen allerdings vollkommen ausreichend. Dazu wurden J71/Acetonitril-Dispersionen wie oben beschrieben hergestellt. Danach wurden die Dispersionen für die Messung auf 2 mg/l verdünnt.

Ab  $\zeta_{\text{Iod}} = 1$  wt% werden stabile Dispersionen erhalten, mit einer gemessenen elektrothoretischen Mobilität von  $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V/s}$ . Wird  $\zeta_{\text{Iod}}$  auf 2 wt% erhöht, wird eine leicht höhere elektrothoretische Mobilität ( $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V/s}$ ) gemessen. Eine weitere Erhöhung von  $\zeta_{\text{Iod}}$  führt zu keiner weiteren Erhöhung der elektrothoretischen Mobilität ( $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V/s}$ ), vermutlich sättigt der Effekt. Dabei handelt es sich um einen direkten Nachweis der Erzeugung von Ladungen auf den Nanopartikeln, die zu einer elektrostatischen kolloidalen Stabilisierung der Nanopartikel führen.

### 9.3 Einfluss des Akzeptors auf J71:Akzeptor-Dispersionen

Durch die Iod-Dotierung der J71-Lösung vor der Fällung konnten kolloidal stabile Acetonitril-Dispersionen hergestellt werden. Zur Herstellung organischer Solarzellen wird aber außer dem Donator-Polymer ein geeigneter Akzeptor benötigt. Um hocheffiziente Solarzellen herstellen zu können, wird der Fokus auf neuartige molekulare Akzeptoren gelegt, die nicht auf Fullere-

nen basieren. Zunächst wird die Literatur zu in Kombination mit J71 verwendeten Akzeptoren diskutiert. Anschließend wird der Einfluss der ausgewählten Akzeptoren auf die Stabilität der Dispersionen experimentell untersucht.

In der ersten Veröffentlichung von aus Lösung hergestellten Solarzellen mit dem Donator-Polymer J71 konnte in Kombination mit dem molekularen Akzeptor 3,9-bis(2-methylen-(3-(1,1-dicyanomethylen)-indanon))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen (ITIC) ein maximaler Wirkungsgrad von 11,4 % erreicht werden. [243] In der Folge wurden hauptsächlich ternäre Systeme, also die Kombination aus J71, ITIC und einem weiteren organischen Halbleiter in der lichtabsorbierenden Schicht untersucht. Durch die Verwendung von Y6 als zweiter Akzeptor wird der Kurzschlussstrom der Solarzellen wegen der komplementären Absorption der organischen Halbleiter (siehe Abbildung 9.3b) deutlich gesteigert. Da sowohl Füllfaktor als auch Leerlaufspannung im Vergleich zu Solarzellen ohne Y6 nur leicht zurückgehen, wird der Wirkungsgrad insgesamt auf über 13% erhöht. [21, 244, 248] Wird J71 mit Y6 (ohne ITIC) kombiniert, führt vermutlich eine unvorteilhafte Mikrostruktur der BHJ für einen verhältnismäßig geringen Füllfaktor (48%). [249] Ma et al. und Xie et al. stellten dennoch Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 9,6% her. [249, 250] Durch die strukturelle Modifikation von Y6 (Austausch von Fluor mit Chlor, Verlängerung der Löslichkeitsgruppen) wird die Mikrostruktur der BHJ verbessert, was zu einem Füllfaktor von 58% und einem Wirkungsgrad von 11,6% führt. [244] Insgesamt lassen sich sowohl mit Y6 als auch mit ITIC effiziente Solarzellen herstellen, auch wenn sie sich hinsichtlich der sich bildenden Mikrostruktur in der BHJ mit J71 unterscheiden.

Werden nur die Akzeptoren ohne das Polymer gefällt, koagulierte die Dispersion selbst unter Zugabe sehr großer Iod-Konzentrationen.<sup>1</sup> Entsprechend wurden Dispersionen durch die Kombination von J71 und jeweils einem der beiden Akzeptoren ITIC und Y6 hergestellt. Dazu wurden Iod-dotierte J71: Akzeptor/Chloroform-Lösungen (1:1 w/w; 2 g/l) in Acetonitril (1:7 v/v) gefällt und somit auf 0,25 g/l verdünnt. Anschließend wurden die Dispersionen im Wasserbad (70°C) erhitzt, um die Konzentration zu erhöhen (1 g/l) und gleichzeitig das verwendete Chloroform auszutreiben. Danach wurden mögliche Agglomerate in der Dispersion durch Zentrifugieren (14100·g, 2 min) entfernt. Dabei wird ein Teil des Feststoffs als Sediment entfernt. Um zu analysieren, woraus dieses Sediment besteht, bzw. welcher Teil der Dispersion nicht sedimentiert, wird zunächst die mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie bestimmte Konzentration des J71s und des Akzeptors diskutiert. Anschließend werden die spektralen Veränderungen, die sich auf Grund der Fällung der organischen Halbleiter in Form von Nanopartikeln ergeben, diskutiert.

<sup>1</sup>Organische Akzeptoren lassen sich wegen ihres hohen Oxidationspotentials nicht ohne weiteres p-dotieren. Stattdessen können sie jedoch durch die Aufnahme von Elektronen n-dotiert werden. Durch die eingebrachte negative Ladung könnten sich perspektivisch auch elektrostatisch stabilisierte Akzeptor-Dispersionen herstellen lassen.

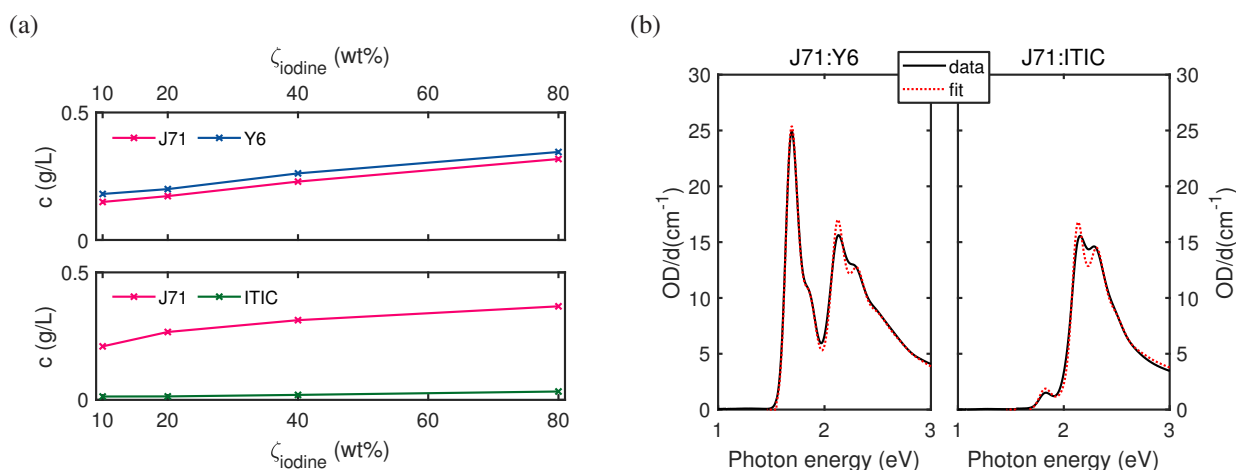


Abbildung 9.2: (a) Konzentration der organischen Halbleiter in J71:Y6-Dispersionen (oben) bzw. J71:ITIC-Dispersionen (unten) nach dem Zentrifugieren in Abhängigkeit von  $\zeta_{\text{Iod}}$ . Die Konzentration wurde durch das Anpassen der Absorption an die Einzelkomponenten bestimmt. Dafür wurden die Dispersionen nach dem Zentrifugieren in Chloroform verdünnt. (b) Absorption der aufgelösten J71:Y6-Nanopartikel bzw. J71:ITIC-Nanopartikel ( $\zeta_{\text{Iod}} = 40$  wt%) in Chloroform. Das Ergebnis der Anpassung (rote, gestrichelte Linie) zeigt in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit der Absorption (schwarze durchgezogene Linie).

Die Dispersionen wurden zur Bestimmung der Konzentration nach dem Zentrifugieren in Chloroform (1:40 v/v) verdünnt. Dadurch werden die organischen Halbleiter wieder vollständig aufgelöst und können somit mit den Referenzspektren der in Chloroform gelösten organischen Halbleiter verglichen werden. Durch die Anpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate (engl. *least-square*) lässt sich auch die Konzentration der einzelnen Komponenten bestimmen. Wie in Abbildung 9.2b dargestellt, lässt sich die Absorption sehr gut durch diese Methode rekonstruieren. Nur der Absorptionspeak des vibronischen Übergangs  $A_1$  von J71 bei 2,15 eV ist im Vergleich zum Referenzspektrum von J71 (siehe Abbildung 9.3b) etwas schwächer ausgeprägt. Diese Veränderung kann vermutlich der Dotierung des Polymers und damit entweder der Ausbildung polaronischer Übergänge oder der durch die Dotierung hervorgerufenen verstärkten Aggregation in der Lösung zugeordnet werden. Die durch die Anpassung bestimmten Konzentrationen sind in Abbildung 9.2a aufgetragen. Da während des Einengens der Dispersion einerseits das Endvolumen und andererseits die Menge des am Gefäß haftenden Feststoffs gewissen Schwankungen unterliegt, kann es auch zu Abweichungen bei der Bestimmung der absoluten Konzentration des Feststoffs kommen.

Die Konzentration des Donator-Polymers in der zentrifugierten Dispersion nimmt weitgehend unabhängig von den verwendeten Akzeptoren mit  $\zeta_{\text{Iod}}$  zu. Insgesamt liegt die J71-Konzentration mit maximal 0,37 g/l ( $\zeta_{\text{Iod}} = 80$  wt%) etwas unter der theoretisch zu erwartenden Konzentration ohne jegliche Sedimentierung (0,5 g/l). Ein Teil der Nanopartikel ist somit nicht hinreichend

stabilisiert und sedimentiert trotz der hohen Iod-Konzentration. Eventuell könnte die erreichte Konzentration durch noch größere Iod-Anteile weiter gesteigert werden.

Als nächstes wird der Unterschied zwischen den Dispersionen, die entweder mit Y6 oder mit ITIC hergestellt wurden, diskutiert. Das unterschiedliche Verhalten von Nanopartikeln aus der Mischung eines Donator-Polymers und eines organischen Akzeptors wurde von Marlow im Rahmen seiner Dissertation an P3HT und verschiedenen Akzeptoren untersucht. Er schlussfolgerte aus seinen Ergebnissen, dass die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Donator-Polymer und Akzeptor darüber entscheidet, ob sich gemischte Nanopartikel bilden oder jeweils getrennte. Während die Nanopartikel aus dem Donator-Polymer kolloidal stabil sind, bilden Akzeptor-Nanopartikel von sich aus keine kolloidal stabilen Nanopartikel, sondern koagulieren. Bilden sich getrennte Donator- und Akzeptor-Nanopartikel, koagulieren die reinen Akzeptor-Nanopartikel entsprechend, während die Donator-Nanopartikel in Dispersion bleiben. Entstehen hingegen durchmischte Nanopartikel, können diese durch den Stabilisationsmechanismus des Donators stabilisiert werden. [149]

Die Y6-Konzentration ist vergleichbar mit der J71-Konzentration und steigt auch mit  $\zeta_{\text{Iod}}$  im gleichen Maße an. Folglich ist davon auszugehen, dass sich Mischpartikel aus J71 und Y6 bilden, die durch die elektrostatische Stabilisierung von J71 stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu beträgt die ITIC-Konzentration nach dem Zentrifugieren nur noch maximal 0,03 g/l. Der größte Teil des ITICs wird somit als Sediment entfernt. Da die J71-Nanopartikel weiterhin in der Dispersion verbleiben, kann von der weitgehenden Trennung der beiden organischen Halbleiter während der Fällung ausgegangen werden, die zur Bildung getrennter J71- und ITIC-Nanopartikeln führt. Während die J71-Nanopartikel durch die Dotierung kolloidal stabilisiert sind, koagulieren die ITIC-Nanopartikel. Der verbleibende kleine Rest des ITICs könnte durch verschiedene Mechanismen im Dispersionsmedium verbleiben. Einerseits könnte sich ein geringer Anteil des ITICs in die J71-Nanopartikel mischen. Andererseits könnte das ITIC auch in Form von reinen Nanopartikel vorliegen. Diese könnten in dieser geringen Konzentration (0,03 g/l) zumindest temporär stabil sein. Welche Eigenschaften dafür sorgen, dass sich das Donator-Polymer und der organische Akzeptor während der Fällung trennen oder Mischpartikel bilden, konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Ein Zusammenhang mit der Phasenseparation von Donator und Akzeptor erscheint zwar naheliegend, [149] in der Literatur wurde jedoch argumentiert, dass J71 und Y6 in einer Dünnschicht abgeschieden zu einer stärkeren Phasenseparation neigen als J71 und ITIC. [21, 244, 249, 250]

Anschließend wurde die Absorption beider Dispersionen mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie bestimmt. Außerdem wurden die Nanopartikel wieder in Chloroform (1:40 v/v) aufgelöst, um jeweils den Vergleich zwischen der Absorption der Dispersion und der Lösung zu ermöglichen (siehe Abbildung 9.3).



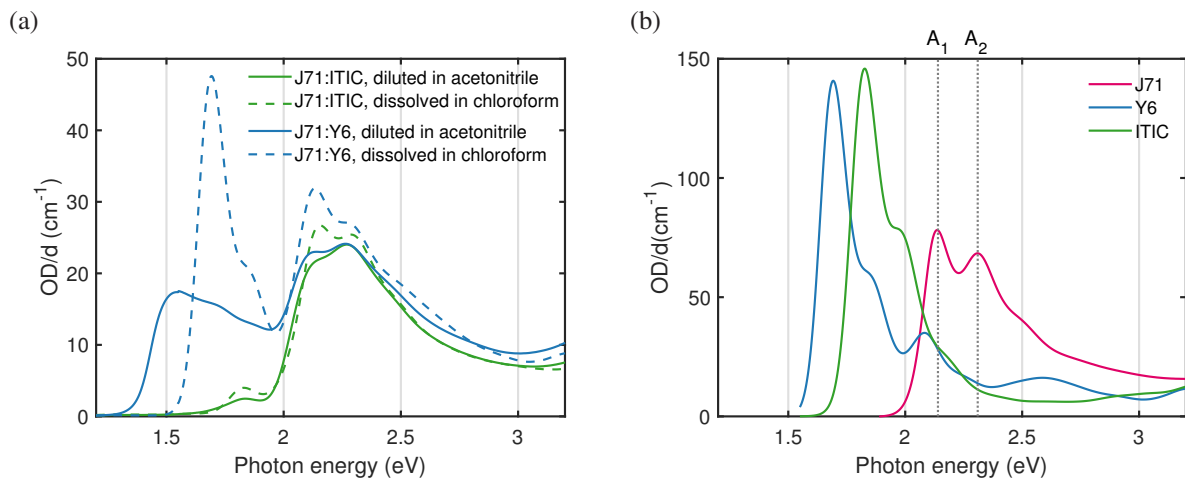


Abbildung 9.3: (a) Absorption der J71:Y6- bzw. J71:ITIC-Dispersionen in Acetonitril (durchgezogene Linien) und der in Chloroform aufgelösten J71:Y6- bzw. J71:ITIC-Nanopartikel (gestrichelte Linien). (b) Absorption der J71-, Y6- und ITIC-Lösungen in Chloroform (1 g/l) als Referenz. Die vibronischen Übergänge A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> von J71 sind durch senkrechte, gepunktete Linien markiert.

In gelöstem J71 ist die Absorption des vibronischen Übergangs A<sub>1</sub> (2,15 eV) etwas stärker ausgeprägt als von A<sub>2</sub> (2,3 eV). In der Dispersion ist das Verhältnis unabhängig vom verwendeten Akzeptor umgekehrt. Das Verhältnis der vibronischen Übergänge lässt auf die Art der exzitonischen Kopplung zwischen den Chromophoren des halbleitenden Polymers schließen (siehe dazu Abschnitt 2.2.1 und die Diskussion zur Aggregation von P3HT in Dispersion in Abschnitt 7.3). Während der Fällung kommt es somit zu einer verstärkten Aggregation der Polymerketten. Damit gleicht die Absorption von dispergiertem J71 der Absorption von J71 als Feststoffs. [244, 249]

Auch in den Schichten aus molekularen Akzeptoren kommt es zur exzitonischen Kopplung der Chromophore. Besonders Y6 zeichnet sich durch seine kristallinen Eigenschaften in der Feststoffphase aus. [251] In diesem Fall kommt es je nach Anordnung der einzelnen Moleküle zueinander zu entweder H- oder J-Kopplung.<sup>2</sup> In beiden Fällen sorgt die exzitonische Kopplung der Aggregate für eine Rotverschiebung der Absorption. Die Rotverschiebung der Absorption von Y6 unterhalb von 2 eV lässt sich also auf die Aggregation von Y6 während der Fällung zurückführen.

Insgesamt wurde mit Y6 ein Akzeptor gefunden, mit dem sich in Kombination mit J71 durch Iod stabilisierte Nanopartikeldispersionen herstellen lassen. Die beiden organischen Halbleiter bilden während der Fällung gemischte Nanopartikel. Das ermöglicht die Verwendung der Dispersionen zur Herstellung von Solarzellen.

<sup>2</sup>Eine ausführliche Darstellung würde über das Ziel dieser Analyse hinausgehen. Deshalb wird an die Literatur verwiesen. [252–254]

## 9.4 Solarzellen aus dotierten J71:Y6-Dispersionen

Durch die Stabilisierung mit Iod wird erstmals die Herstellung von Schichten aus tensidfreien Dispersionen mit einem Polymer und dem neuartigen molekularen Akzeptor Y6 ermöglicht. Die Entwicklung von Y6 trägt einen großen Anteil an der Steigerung des Wirkungsgrads organischer Solarzellen in den letzten Jahren. [9] Die Verwendung von Y6 ist ein wichtiger Schritt, um die Beschränkung des Wirkungsgrads nanopartikulärer Solarzellen zu überwinden. Die verschiedenen Einflüsse auf aus den J71:Y6-Dispersionen hergestellten Solarzellen werden im Folgenden diskutiert. Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Agglomeration durch einen höheren Iod-Anteil in der Dispersion reduziert werden kann. Deshalb wird zunächst untersucht, welchen Einfluss der Iod-Anteil auf die Solarzellen hat. Zwar ist davon auszugehen, dass Iod wegen seiner Flüchtigkeit während der Herstellung aus der Schicht diffundiert, dennoch könnte beispielsweise die Mikrostruktur der lichtabsorbierenden Schicht durch den hohen Iod-Anteil beeinflusst werden. Anschließend wird untersucht, wie sich die Mikrostruktur der lichtabsorbierenden Schicht durch thermische Nachbehandlung beeinflussen lässt. Hierbei kann, anders als bei nanopartikulären P3HT:Fulleren-Schichten, kein vollständiges Verschmelzen der Nanopartikel nachgewiesen werden. Außerdem treten auch bei den thermisch nachbehandelten Solarzellen Leckströme auf. Deshalb wird zuletzt untersucht, wie sich diese Leckströme durch die Wahl der Transportschichten unterdrücken lassen.

Sofern nicht anders angegeben, wurden hierfür Iod-dotierte J71:Y6/Chloroform-Lösungen (1:1 w/w, 2 g/l) in Acetonitril (1:7 v/v) gefällt, somit auf 0,25 g/l verdünnt und anschließend im Wasserbad (70°C) erhitzt, um die Konzentration wieder zu erhöhen (1 g/l), womit gleichzeitig auch das verwendete Chloroform ausgetrieben wurde. Das Zentrifugieren (14100-g, 2 min) der Dispersion entfernte anschließend mögliche Agglomerate. Die Dispersionen wurden verwendet, um eine lichtabsorbierende Schicht mittels mehrfacher Rotationsbeschichtung abzuschneiden. Da die bei der Herstellung der Dispersion erreichte Konzentration schwankt, musste die Anzahl der Beschichtungsschritte an die Konzentration angepasst werden. Dafür wurde das Substrat so oft beschichtet, bis die gewünschte Schichtdicke (90 nm) erreicht wurde. Das Abschätzen der Schichtdicke erfolgte währenddessen anhand der optischen Dichte. Es wurde sowohl die invertierte als auch die reguläre Solarzellenarchitektur verwendet.

Die Schichtabfolge der invertierten Solarzellenarchitektur bestand aus Glas, Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO), ZnO, J71:Y6, MoO<sub>x</sub> und Silber. Alle Herstellungsschritte fanden unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox (O<sub>2</sub> < 10 ppm, H<sub>2</sub>O < 10 ppm) statt. Dafür wurden die Glas-Substrate mit vorstrukturierten ITO-Elektroden mit einer Elektronentransportschicht (engl. *electron transport layer*, ETL) aus ZnO (1 wt%, Nanopartikeldispersion in Butanol) durch Rotationsbeschichtung (1500 min<sup>-1</sup>) beschichtet und getrocknet (120°C,

10 min). Die Herstellung der lichtabsorbierenden Schicht (90 nm) erfolgte durch die mehrfache Rotationsbeschichtung ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ) einer dotierten J71:Y6-Dispersion und der thermischen Nachbehandlung der Schicht ( $180^\circ\text{C}$ , 10 min). Zuletzt wurde eine Schicht aus  $\text{MoO}_x$  (0,1 nm/s, 10 nm) und eine reflektierende Elektrode aus Silber (0,1 nm/s, 10 nm; 0,25 nm/s, 90 nm) im Hochvakuum ( $\leq 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) aufgedampft.

Die Schichtabfolge der regulären Solarzellenarchitektur bestand aus ITO, einer Lochtransport-schicht (engl. *hole transport layer*, HTL), J71:Y6, einer ETL und Silber. Als Substrat dienten Glas-Plättchen mit vorstrukturierter ITO-Elektrode. Die Herstellung der HTL erfolgte an Luft entweder mittels Rotationsbeschichtung ( $5000 \text{ min}^{-1}$ ) von Poly-3,4-ethylenedioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) (VP AI 4083, gefiltert) oder der Abscheidung von  $\text{NiO}_x$  und [2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl] Phosphonsäure ( $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$ ). Die Schicht aus  $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$  wurde hergestellt, indem  $\text{NiO}_x$  (0,23 wt%, Nanopartikeldispersion in Ethanol) und danach 2PACz (1 mmol/l, Ethanol) durch Rotationsbeschichtung ( $3000 \text{ min}^{-1}$  bzw.  $8000 \text{ min}^{-1}$ ) aufgetragen wurden. Danach wurde jede HTL ausgeheizt ( $150^\circ\text{C}$ , 15 min). Alle weiteren Herstellungsschritte fanden unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox ( $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$ ) statt. Die Herstellung der lichtabsorbierenden Schicht (90 nm) erfolgte durch die mehrfache Rotationsbeschichtung ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ) einer dotierten J71:Y6-Dispersion und der thermischen Nachbehandlung der Schicht ( $180^\circ\text{C}$ , 10 min). Die ETL wurde aus N,N'-Bis[3-(Dimethylamino)propylamino]propylperylene-3,4,9,10-Tetracarbonsäureamid (PDINN) (1 g/l, Methanol) oder ZnO (1 wt%, Nanopartikeldispersion in Butanol) durch Rotationsbeschichtung ( $3000 \text{ min}^{-1}$  bzw.  $1500 \text{ min}^{-1}$ ) hergestellt und anschließend getrocknet ( $80^\circ\text{C}$ , 10 min). Zuletzt wurde Silber als reflektierende Elektrode im Hochvakuum ( $\leq 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) aufgedampft (0,1 nm/s, 10 nm; 0,25 nm/s, 90 nm).

#### 9.4.1 Einfluss der Dotierung

Um den Einfluss des anfangs zugegebenen Iod-Anteils auf die Solarzellen zu untersuchen, wurde je eine Dispersion mit unterschiedlichem Iod-Anteil (Massenverhältnis zum Polymer:  $20 \text{ wt}\% \leq \zeta_{\text{Iod}} \leq 120 \text{ wt}\%$ ) hergestellt. Da diese Ergebnisse zeitlich nach den Ergebnissen in den darauffolgenden Abschnitten entstanden sind, konnte für die Herstellung der Solarzellen ein optimierter Ausheizschritt (Der Einfluss wird in Abschnitt 9.4.2 diskutiert.) und eine optimierte Architektur (Die Optimierung wird in Abschnitt 9.4.3 dargestellt.) verwendet werden. Die lichtabsorbierende Schicht wurde deshalb für 10 min bei  $180^\circ\text{C}$  ausgeheizt und in eine reguläre Architektur mit einer HTL aus PEDOT:PSS und einer ETL aus ZnO integriert. Die Kenngrößen der hergestellten Solarzellen sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Für die Darstellung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J-U-Kennlinien) in Abbildung 9.4a wurde jeweils eine So-

larzelle mit einem mittleren Wirkungsgrad ausgewählt. Da die Konzentration der organischen Halbleiter mit  $\zeta_{\text{Iod}}$  zunimmt, musste zum Erreichen der gleichen Schichtdicke (90 nm) die Anzahl der Beschichtungsschritte angepasst werden (siehe Tabelle 9.1).

Alle Iod-dotierten J71:Y6-Solarzellen weisen einen Wirkungsgrad von etwa 10% auf. Der ma-

Tabelle 9.1: Mittlere Kenngrößen der nanopartikulären J71:Y6-Solarzellen in Abhängigkeit vom Massenverhältnis des zur Dispersion hinzugefügten Iods  $\zeta_{\text{Iod}}$ . Der jeweils höchste erreichte Wirkungsgrad ist in Klammern angegeben.

| $\zeta_{\text{Iod}}$<br>(wt%) | $d_{\text{LHL}}^{\text{a}}$<br>(nm) | $n_{\text{SC}}^{\text{b}}$ | $V_{\text{OC}}$<br>(mV) | $J_{\text{SC}}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF<br>(%)  | $\eta$<br>(%)     | N <sup>c</sup> |
|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------|--|------------|-------------------|----------------|
| 20                            | 82                                  | 50                         | 706 ± 2                 | -24,2 ± 0,2                              | 60,4 ± 0,5 | 10,2 ± 0,1 (10,3) | 8/8            |
| 40                            | 86                                  | 30                         | 712 ± 2                 | -24,2 ± 0,2                              | 60,8 ± 0,8 | 10,4 ± 0,2 (10,6) | 12/12          |
| 60                            | 85                                  | 25                         | 709 ± 2                 | -23,8 ± 0,3                              | 61,1 ± 0,6 | 10,2 ± 0,1 (10,3) | 14/16          |
| 80                            | 90                                  | 23                         | 709 ± 1                 | -24,2 ± 0,2                              | 59,4 ± 0,4 | 10,1 ± 0,1 (10,3) | 16/16          |
| 120                           | 85                                  | 23                         | 692 ± 3                 | -23,5 ± 0,2                              | 60,6 ± 0,5 | 9,7 ± 0,2 (9,9)   | 8/8            |

<sup>a</sup> Schichtdicke der lichtabsorbierenden Schicht.

<sup>b</sup> Anzahl der Beschichtungsvorgänge mit der Dispersion.

<sup>c</sup> Anzahl der funktionierenden Proben im Vergleich zu den insgesamt hergestellten.

ximale Wirkungsgrad liegt bei 10,6%. Obwohl die Mikrostruktur der BHJ nur durch die thermische Nachbehandlung beeinflusst werden konnte, wird ein Füllfaktor von etwa 60% erreicht. Sowohl der Füllfaktor als auch der Wirkungsgrad sind sogar etwas höher als der von aus Lösung hergestellten J71:Y6-Solarzellen (9,6%). [249, 250] Im Gegensatz zu P3HT:Fulleren-Solarzellen zeigt auch der Akzeptor eine starke Absorption im Roten und ermöglicht dadurch insgesamt eine breitbandige Absorption der Solarzelle zwischen etwa 1,4 eV und 4 eV (siehe Abbildung 9.3a, bzw. Abbildung 9.4b). Zusammen mit der hohen externen Quanteneffizienz (EQE) von bis zu 79%, führt die breitbandige Absorption zu einem Kurzschlussstrom von über 24 mA/cm<sup>2</sup>. Dadurch wird im Vergleich zu nanopartikulären P3HT:Fulleren-Solarzellen der dreifache Kurzschlussstrom erzielt. Außerdem werden wie schon bei den Solarzellen aus P3HT:IC<sub>60</sub>BA und aus PTB7:Fulleren sehr reproduzierbare Ergebnisse erreicht, mit nur 2 Defekten bei 60 hergestellten Solarzellenpixel.

Die unterschiedliche Iod-Konzentration wirkt sich nur schwach auf das elektrische Verhalten der Solarzellen aus. Bis zu einem Anteil von  $\zeta_{\text{Iod}} = 80$  wt% sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kennwerten der Solarzellen vorhanden. Auch die EQE der Solarzellen in Abbildung 9.4b ist sehr ähnlich. Die etwas höhere EQE der Solarzelle mit  $\zeta_{\text{Iod}} = 80$  wt% wird vermutlich durch die leicht höhere Schichtdicke (90 nm) im Vergleich zu den anderen Solarzel-

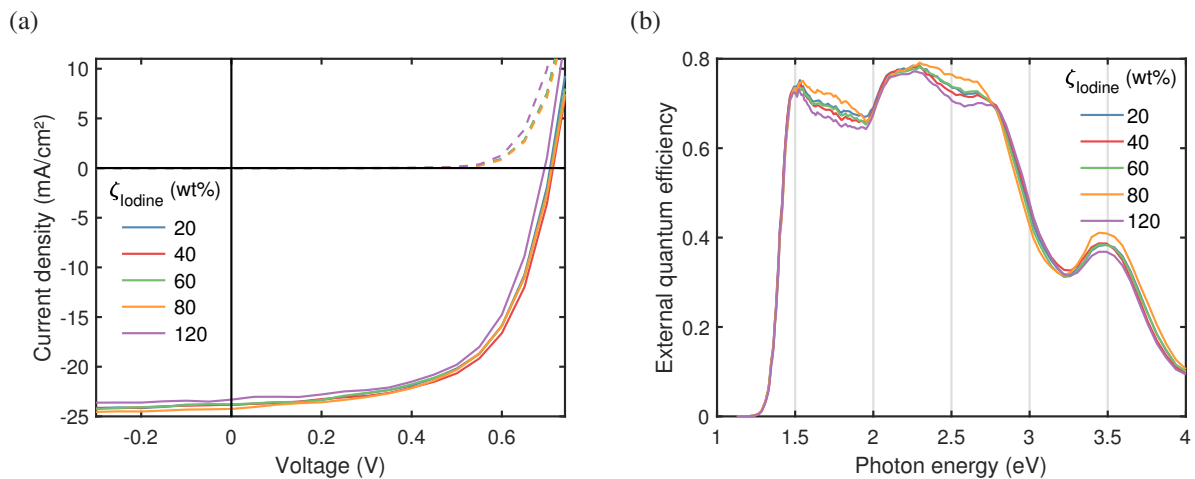


Abbildung 9.4: (a) J-U-Kennlinien nanopartikulärer J71:Y6-Solarzellen mit verschiedenen Massenverhältnissen von Iod zum Polymer  $\zeta_{\text{Iod}}$  unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Externe Quanteneffizienz der Solarzellen.

len (85 nm) verursacht. Erst wenn die Masse des zugegebenen Iods dem 1,2-fachen der Masse des J71s entspricht, kommt es zu einer leichten Reduktion aller Kenngrößen. Dennoch wird ein Wirkungsgrad von 9,7% erreicht. Da in diesem Fall ein wesentlicher Anteil des Feststoffs in der Dispersion aus Iod besteht, sind eine Reihe von Ursachen für die Veränderung der Solarzellen-Parameter denkbar.

Insgesamt ergibt sich ein fast vernachlässigbarer Unterschied zwischen den Kenngrößen der Solarzellen bis zu  $\zeta_{\text{Iod}} = 80$  wt%. Wegen der Flüchtigkeit von Iod ist davon auszugehen, dass es während des Herstellungsprozesses aus der Schicht diffundiert. Selbst unter Normaldruck kann schon ein Teil des Iods sublimieren. [105] Es ist zu erwarten, dass das verbleibende Iod während der thermischen Nachbehandlung bei 180°C aus der Schicht entfernt wird. [96] Darüber hinaus wurde die organische Schicht zum Auftragen der Elektrode einem Hochvakuum ausgesetzt. Park et al. zeigten, dass die Iod-Dotierung einer organischen Schicht schon nach 20 min im Hochvakuum fast vollständig aufgehoben wird. [106] Bei allen Versuchen die Menge des verbleibenden Iods in einer dotierten nicht thermisch nachbehandelten Schicht mittels Energiedispersive Röntgenspektroskopie in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu messen, konnte keinerlei Iod nachgewiesen werden. Vermutlich wird das Iod bereits durch das im REM herrschende Hochvakuum vollständig extrahiert.

Der hohe erreichte Wirkungsgrad von 10,6% zeigt, insbesondere auch im Vergleich zu den aus Lösung hergestellten Solarzellen, dass sich die Iod-Dotierung der Dispersionen hervorragend eignet, um die Herstellung effizienter organischer Solarzellen aus Dispersionen zu ermöglichen.

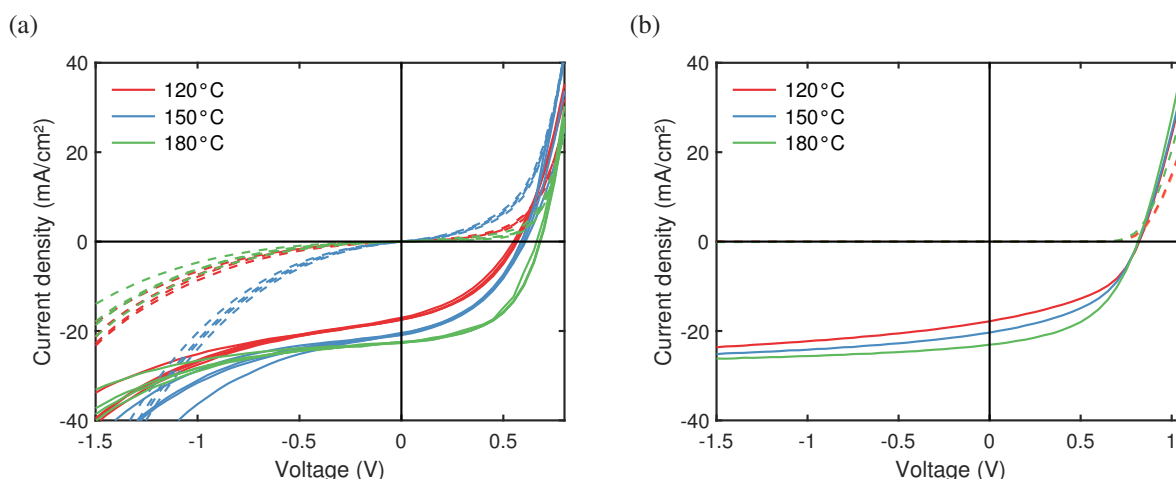


Abbildung 9.5: J-U-Kennlinien von J71:Y6-Solarzellen, deren lichtabsorbierende Schicht bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt wurden, unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (a) Aus Nanopartikeln hergestellte lichtabsorbierende Schicht. (b) Aus Lösung prozessierte lichtabsorbierende Schicht.

#### 9.4.2 Thermische Nachbehandlung der Nanopartikel-Schicht

Die im vorherigen Abschnitt hergestellten J71:Y6-Solarzellen erreichen einen für nanopartikuläre Solarzellen guten Füllfaktor von über 60%. Die hierfür notwendige Mikrostruktur der BHJ wird nur durch die thermische Nachbehandlung eingestellt. Wie die thermische Nachbehandlung auf die Mikrostruktur der BHJ einwirkt, wird im Folgenden untersucht. Die thermische Nachbehandlung der Nanopartikel-Schicht hat mehrere Funktionen. Zum einen soll, genauso wie bei aus Lösung hergestellten Solarzellen, die Mikrostruktur der BHJ bzw. die Kristallinität der organischen Halbleiter durch die thermische Nachbehandlung beeinflusst werden (vergleiche Abschnitt 3.6). Darüber hinaus bestehen nanopartikuläre Schichten aus aufeinanderliegenden Nanopartikeln und bilden somit ein poröses Netzwerk. [168] Die thermische Nachbehandlung hat somit auch zum Ziel, die Nanopartikel zu einer glatten Schicht zu verschmelzen. Dadurch soll einerseits die Porosität zurückgehen und somit Verbindungen zwischen den Nanopartikeln geschaffen werden. Außerdem kann es durch die Rauigkeit der nanopartikulären Schichten, wenn die Schichtdicke gering ist, zu Verbindungen zwischen dem umliegenden Transportschichten kommen (engl. *pinholes*), worüber dann ein Teil des Stroms als Leckstrom abfließen kann.

Um den Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die nanopartikuläre Schicht und damit auf die Solarzelle zu untersuchen, wurde die lichtabsorbierende Schicht aus einer Iod-dotierten ( $\zeta_{\text{Iod}} = 10 \text{ wt\%}$ ) J71:Y6-Dispersion abgeschieden und in eine invertierte Architektur mit einer

Tabelle 9.2: Mittlere Kenngrößen der nanopartikulären J71:Y6-Solarzellen im Vergleich zu aus Lösung abgeschiedenen in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur der lichtabsorbierenden Schicht. Der jeweils höchste erreichte Wirkungsgrad ist in Klammern angegeben.

|            | $T^a$<br>(°C) | $V_{OC}$<br>(mV) | $J_{SC}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF<br>(%) | $\eta$<br>(%)   | $N^b$ |
|------------|---------------|------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------|-------|
| Dispersion | 120           | 560 ± 8          | -17,3 ± 0,3                       | 40 ± 1    | 3,9 ± 0,2 (4,1) | 4/4   |
|            | 150           | 596 ± 11         | -20,7 ± 0,3                       | 42 ± 1    | 5,2 ± 0,1 (5,3) | 4/4   |
|            | 180           | 676 ± 9          | -22,6 ± 0,2                       | 52 ± 1    | 7,9 ± 0,1 (8,0) | 4/4   |
| Lösung     | 120           | 821 ± 1          | -17,8 ± 0,2                       | 45 ± 1    | 6,6 ± 0,1 (6,6) | 4/4   |
|            | 150           | 815 ± 4          | -20,4 ± 0,1                       | 46 ± 1    | 7,6 ± 0,1 (7,7) | 3/4   |
|            | 180           | 813 ± 2          | -22,9 ± 0,2                       | 48 ± 1    | 9,0 ± 0,2 (9,2) | 4/4   |

<sup>a</sup> Temperatur während der thermischen Nachbehandlung der lichtabsorbierenden Schicht.

<sup>b</sup> Anzahl der funktionierenden Proben im Vergleich zu den insgesamt hergestellten.

ETL aus ZnO und einer HTL aus MoO<sub>x</sub> wie zuvor beschrieben integriert.<sup>3</sup> Nach 40 Beschichtungsvorgängen (1000 min<sup>-1</sup>) wurde eine Schichtdicke von etwa 90 nm (gemessen mit einem Profilometer) erreicht. Die Temperatur der thermischen Nachbehandlung betrug 120°C, 150°C oder 180°C. Als Referenz dienen Solarzellen mit einer lichtabsorbierenden Schicht, die aus einer J71:Y6/Chlorbenzol-Lösung (26 g/l) abgeschieden (1400 min<sup>-1</sup>) wurde. J-U-Kennlinien unter Beleuchtung sowie im Dunkeln sind in Abbildung 9.5 dargestellt, die mittleren Kenngrößen sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Die Solarzellen, deren lichtabsorbierende Schicht aus Lösung abgeschieden wurde, erreichen einen maximalen Wirkungsgrad von 9,2% bei der höchsten Temperatur der thermischen Nachbehandlung (180°C). Der auffälligste Unterschied der Kennlinien der nanopartikulären Solarzellen zu den aus Lösung prozessierten liegt in dem starken Durchbruchverhalten in Rückwärtsrichtung, das sowohl in den Hell- als auch in den Dunkelkennlinien sichtbar ist. Dieses Verhalten wird durch einen geringen Parallelwiderstand verursacht, der auf Pinholes in der Schicht schließen lässt. Um dessen Ursache zu untersuchen, wurden die nanopartikulären Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) untersucht. Die AFM-Aufnahmen sind in Abbildung 9.6 dargestellt. Die Oberflächen aller Schichten weisen unabhängig von der Ausheiztemperatur eine hohe Rauigkeit auf. Im quadratischen Mittel (engl. *root mean square*, RMS) ergibt sich eine Rauigkeit von 21, 19 bzw. 18 nm. In den darunter gezeigten vergrößerten Ausschnitten sind jeweils noch deutlich einzelne Nanopartikel zu erkennen.

<sup>3</sup>Diese Ergebnisse sind zeitlich vor den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts entstanden. Deshalb wurde hier eine Architektur verwendet, die zu einem insgesamt niedrigeren Wirkungsgrad als im vorherigen Abschnitt führt.

Die thermische Nachbehandlung der nanopartikulären Schichten aus J71:Y6 führt somit anders als bei nanopartikulären Schichten aus P3HT:PC<sub>70</sub>BM (siehe Abschnitt 7.6.1) nicht zum Zusammenschmelzen zu einer glatten Schicht. In allen nanopartikulären J71:Y6-Schichten wurden Vertiefungen gemessen, die etwa 70 nm in die Tiefe gehen. Diese sind somit fast so tief wie die mit dem Profilometer gemessenen Schichtdicke (90 nm). Entsprechend ist es naheliegend, dass innerhalb der gesamten Schicht vereinzelt Pinholes existieren, durch die Verbindungen zwischen der oberen und der unteren Transportschicht entstehen. An diesen Stellen können Leckströme fließen, die insgesamt den Parallelwiderstand senken und zu dem Durchbruchverhalten der Solarzelle führen.

Ferner erscheinen die Nanopartikel in den vergrößerten Ansichten (siehe Abbildungen 9.6d-f) mit zunehmender Temperatur weniger definiert. Die thermische Nachbehandlung hat somit zwar vermutlich einen Effekt auf die Mikrostruktur, allerdings innerhalb einer kleineren Größenskala als mittels AFM dargestellt werden kann. Auch die Kennwerte der aus Lösung hergestellten Solarzellen, insbesondere der Füllfaktor und der Kurzschlussstrom, nehmen mit zunehmender Ausheiztemperatur zu. Gewöhnlich wird die Verbesserung der Kennwerte durch die thermische Nachbehandlung auf eine Verbesserung der Mikrostruktur der BHJ, insbesondere einer höheren Kristallinität sowie einer höheren Reinheit der jeweiligen Donator- bzw. Akzeptor-Domäne, zurückgeführt. [254] Beide Eigenschaften können mittels AFM nicht bestimmt werden. Um die Veränderung der Mikrostruktur in der relevanten Größenskala und die Kristallinität der organischen Halbleiter zu messen, könnten die Schichten mittels Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall (engl. *grazing incidence wide angle X-ray scattering*, GIWAXS) untersucht werden.

Insgesamt wurde gezeigt, dass die thermische Nachbehandlung der Solarzellen aus dotierten J71:Y6-Dispersionen das Solarzellenverhalten, ähnlich wie bei aus Lösung hergestellten Solarzellen, wesentlich verbessert. Die thermische Nachbehandlung reicht jedoch nicht aus, um eine glatte, vollständig geschlossene Schicht zu erzeugen. Dadurch weisen die Solarzellen einen relativ geringen Parallelwiderstand auf.

### 9.4.3 Transportschichten zur Vermeidung von Leckströmen

Wegen der hohen Rauigkeit der aus Nanopartikeln hergestellten lichtabsorbierenden Schichten, sorgen vermutlich Pinholes, also Verbindungen zwischen der unteren und der oberen Transportschicht, für einen geringen Parallelwiderstand. Den Zusammenhang zwischen Pinholes, den verwendeten Transportschichten und dem Parallelwiderstand der Solarzellen wird im Folgenden anhand von Abbildung 9.7 kurz zusammengefasst. [255] Werden Transportschichten direkt aufeinander abgeschieden, entsteht im Idealfall eine Diode mit einem gleichrichtenden



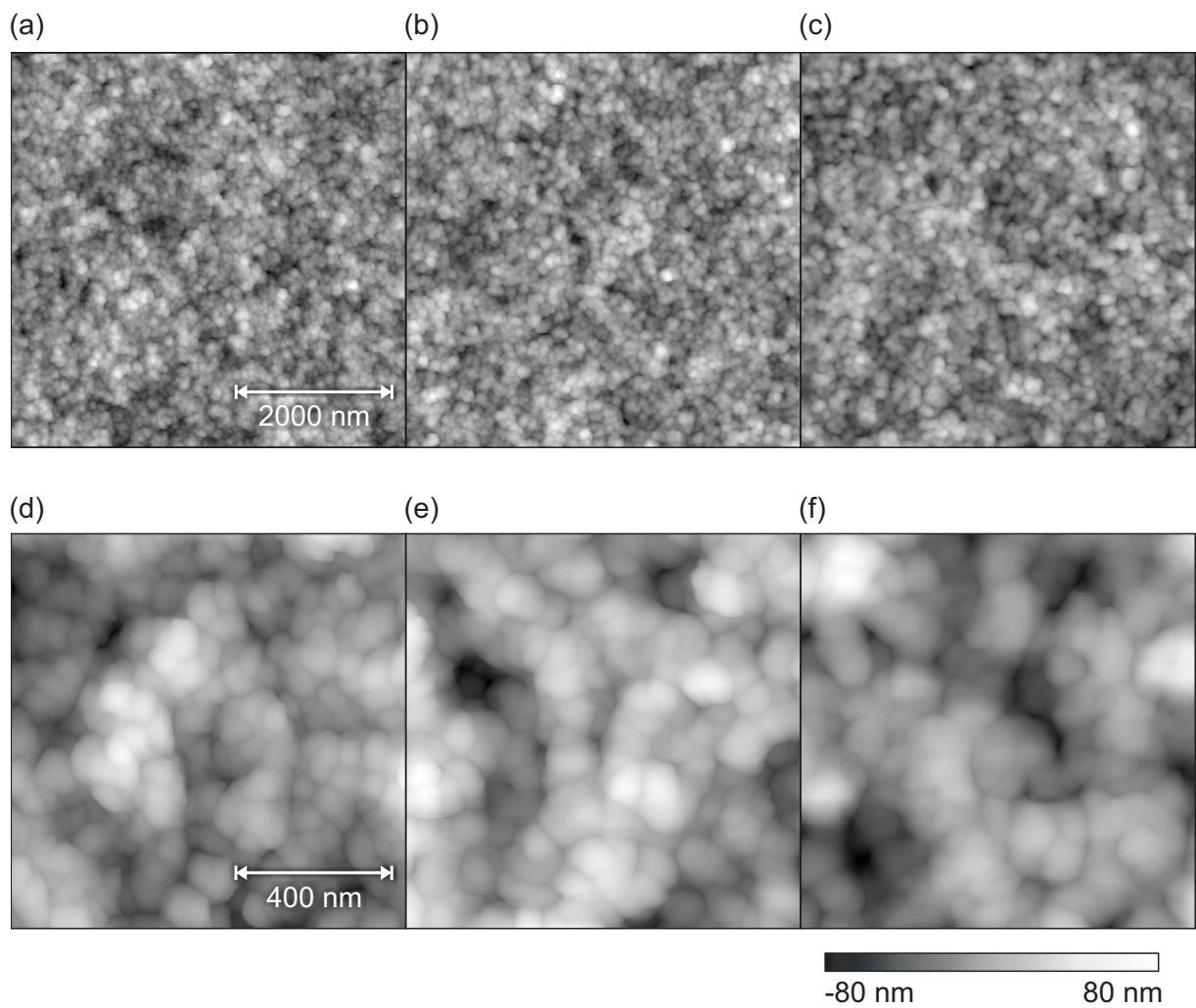


Abbildung 9.6: Topografie (AFM) typischer nanopartikulärer Schichten (90 nm) in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur: (a,d) 120°C (b,e) 150°C (c,f) 180°C. In a-c ist ein Ausschnitt von 5 μm × 5 μm, in (d-f) ein Ausschnitt von 1 μm × 1 μm dargestellt.

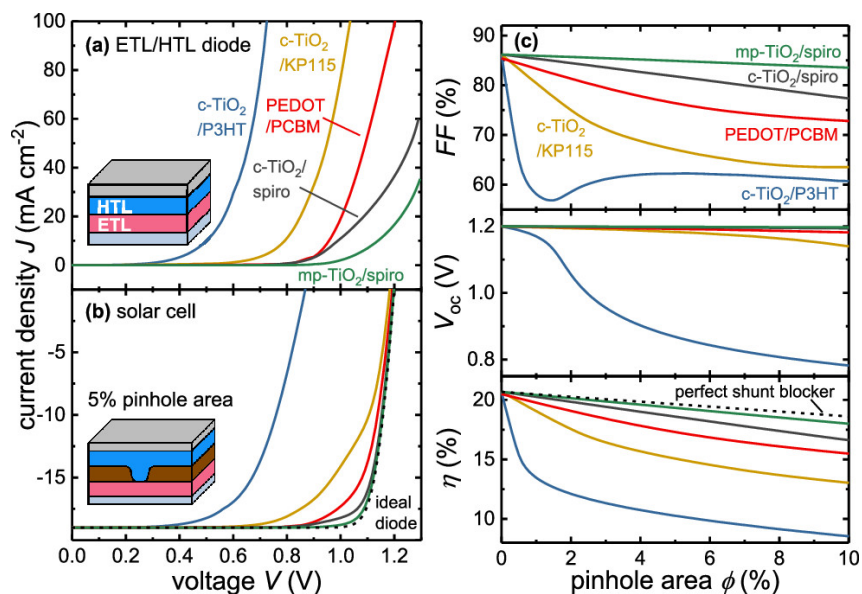


Abbildung 9.7: Auswirkung verschiedener Transportschichten auf eine Solarzelle, deren lichtabsorbierende Schicht Pinholes aufweist. (a) Direkt aufeinander abgeschiedene Transportschichten zeigen ein Diodenverhalten. (b) Durch die Simulation der Parallelschaltung der Solarzelle und dem Diodenverhalten der direkt verbundenen Transportschichten, ergeben sich die eingezeichneten Kurven. Die gestrichelte Linie stellt eine ideale Diode ohne Pinholes dar. (c) Je nach Gesamtfläche der Pinholes in der lichtabsorbierenden Schicht ergeben sich Verluste im Füllfaktor und in der Leerlaufspannung und folglich auch im Wirkungsgrad. Abbildung aus [255]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2018.

Verhalten. In Sperrrichtung wird ein Stromfluss unterdrückt, ab einer bestimmten Spannung in Vorwärtsrichtung wird Strom durchgelassen. Vorausgesetzt die Transportschichten sind an die Energieniveaus der lichtabsorbierenden Schichten angepasst, sorgt die Kombination von Transportschichten mit dem besten Sperrverhalten auch für die geringsten Verluste bei einer Solarzelle mit Pinholes in der lichtabsorbierenden Schicht. Durch die Verwendung einer ETL aus TiO<sub>2</sub> und einer HTL aus Spiro-OMeTAD konnten Eperon et al. sogar funktionierende Solarzellen herstellen, die nur teilweise mit dem lichtabsorbierenden Halbleiter bedeckt sind. [256, 257] Zeigen die Transportschichten ein schlechtes Sperrverhalten, führen Pinholes in der lichtabsorbierenden Schicht vornehmlich zu einem geringen Füllfaktor. Weist die Schicht sehr viele Pinholes auf, verringert sich zusätzlich die Leerlaufspannung.

Um den prinzipiellen Einfluss der Transportschichten auf die Wirkungsweise von nanopartikulären Solarzellen, deren lichtabsorbierende Schicht Pinholes aufweist, zu zeigen, wurde die lichtabsorbierende Schicht aus einer Iod-dotierten ( $\zeta_{\text{Iod}} = 10 \text{ wt}\%$ ) J71:Y6-Dispersion abgeschieden, thermisch nachbehandelt (180°C, 10 min) und in eine reguläre Architektur mit einer HTL aus PEDOT:PSS oder NiO<sub>x</sub>/2PACz jeweils in Kombination mit einer ETL aus ZnO oder PDINN wie zuvor beschrieben integriert. Die J-U-Kennlinien der zugehörigen Solarzellen sind

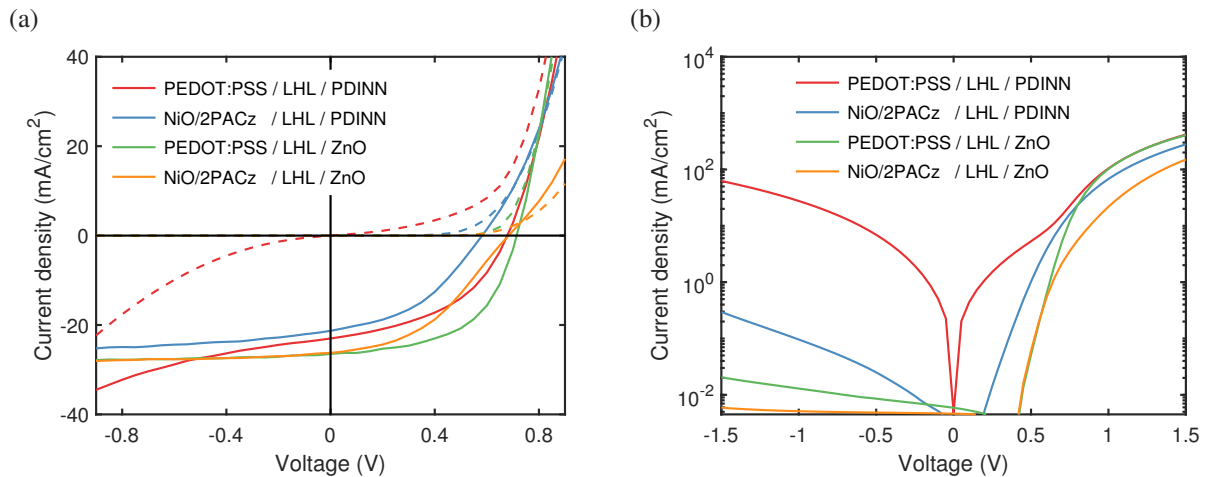


Abbildung 9.8: J-U-Kennlinien nanopartikulärer J71:Y6-Solarzellen mit verschiedenen Transportschichten. (a) J-U-Kennlinien unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Dunkelkennlinien in logarithmischer Darstellung.

in Abbildung 9.8 dargestellt. Zunächst werden die Auswirkungen der Transportschichten auf das allgemeine Verhalten der Solarzelle dargestellt. Anschließend wird das Sperrverhalten der Solarzellen diskutiert.

Die am besten funktionierende Solarzelle mit dem jeweils höchsten Füllfaktor, Leerlaufspannung und damit auch Wirkungsgrad wird mit einer HTL aus PEDOT:PSS und einer ETL aus ZnO erzielt. Wird NiO<sub>x</sub>/2PACz statt PEDOT:PSS verwendet, ergibt sich eine s-Form der J-U-Kennlinie. Dieses Verhalten lässt auf eine Fehlanpassung der NiO<sub>x</sub>/2PACz-Schicht zum HOMO von J71 schließen. Die NiO<sub>x</sub>/2PACz-Schicht ist somit nicht geeignet, um eine ideale Ladungsträgerextraktion zu gewährleisten. Die Solarzellen mit einer ETL aus PDINN funktionieren mit beiden HTLs jeweils deutlich schlechter als die Solarzellen mit einer ETL aus ZnO, obwohl aus Lösung abgeschiedene Solarzellen mit einer ETL aus PDINN sogar einen leicht höheren Füllfaktor und damit auch einen höheren Wirkungsgrad aufweisen (Messung hier nicht gezeigt). Möglicherweise wird bei der Abscheidung von PDINN auf den Nanopartikel-Schichten die für eine effiziente Anpassung notwendige Anordnung der PDINN-Moleküle nicht erreicht. [258, 259]

Als nächstes wird das Sperrverhalten der Solarzellen diskutiert. Die Kombination aus PDINN und PEDOT:PSS führt zu einem unzureichenden Sperrverhalten mit einem Sperrstrom von über 20 mA/cm<sup>2</sup> (bei -0,8V) und einen fast symmetrischen Verlauf der Dunkelströme in Rückwärts- und in Vorwärtsrichtung (siehe Abbildung 9.8b). Entsprechend kann auf einen geringen Parallelwiderstand der Solarzelle geschlossen werden. Das beste Sperrverhalten, also der geringste Strom in Rückwärtsrichtung, wird mit einer ETL aus ZnO und mit einer HTL aus NiO<sub>x</sub>/2PACz

erzielt. Die Kombination zweier Halbleiter wie  $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$  mit  $\text{ZnO}$  lässt am Heteroübergang eine Raumladungszone entstehen, wodurch der Heteroübergang ein gleichrichtendes Verhalten aufweist. Folglich wird der Strom in Rückwärtsrichtung blockiert und der Strom in Vorwärtsrichtung ab der Schwellspannung durchgelassen. [255] Wegen der s-Form der J-U-Kennlinie in Vorwärtsrichtung eignet sich die HTL aus  $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$  zwar nicht für Solarzellen mit J71. Wird ein anderes Donator-Polymer verwendet, dessen Energieniveaus besser an  $\text{NiO}_x/2\text{PACz}$  angepasst ist, sollten sich jedoch Solarzellen ohne Energiebarriere herstellen lassen. Darüber hinaus könnte sich diese Kombination auch für Photodetektoren eignen. Weil Photodetektoren im Kurzschluss oder unter negativen angelegten Spannungen betrieben werden, spielt der Füllfaktor keine Rolle. Umso wichtiger ist hingegen ein niedriger Sperrstrom.

Ein gleichrichtendes Verhalten ist von der Kombination aus PEDOT:PSS und  $\text{ZnO}$  nicht zu erwarten. Die starke Dotierung der beiden Transportschichten sorgt am Übergang für einen Tunnelkontakt. In Tandem-Solarzellen wird diese Kombination sogar als Rekombinationszone verwendet, also um am Übergang zwischen den Schichten Löcher aus PEDOT:PSS und Elektronen aus  $\text{ZnO}$  verlustfrei rekombinieren zu lassen.<sup>4</sup> Dennoch wird ein deutlich höherer Parallelwiderstand erreicht als bei der Kombination von PDINN und PEDOT:PSS. Die in Abbildung 9.6 dargestellte Messung der Oberfläche der nanopartikulären Schicht lässt den Schluss zu, dass nur eine geringe Anzahl an Pinholes in den nanopartikulären J71:Y6-Schichten entstehen. Um das Solarzellenverhalten wesentlich zu beeinflussen, müssen somit sehr hohe Stromdichten durch die geringe Fläche der Pinholes fließen. Möglicherweise reicht der Unterschied in der Leitfähigkeit von PDINN mit etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm im Vergleich zu der Leitfähigkeit von  $\text{ZnO}$ -Schichten mit etwa  $10^{-7}$  S/cm aus, um ein anderes Sperrverhalten zu verursachen. [258, 261]

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Transportschichten, anders als bei aus Lösung hergestellten Solarzellen, nicht nur die Extraktion der Ladungsträger aus der lichtabsorbierenden Schicht sicherstellen und die Rekombination an den Elektroden verhindern müssen. Werden beide Transportschichten durch Pinholes in der Schicht miteinander verbunden, dürfen diese Verbindung keine zu hohe Leitfähigkeit aufweisen, da sonst der Parallelwiderstand und damit auch der Füllfaktor reduziert wird. Solarzellen mit Transportschichten aus PEDOT:PSS und  $\text{ZnO}$ , erreichen zwar den besten Wirkungsgrad aller getesteten Kombinationen,<sup>5</sup> da deren

---

<sup>4</sup>Eine Tandem-Solarzelle besteht aus zwei aufeinander abgeschiedenen einzelnen Solarzellen. In der regulären Architektur wird auf die ETL der lichtzugewandten Solarzelle die HTL der lichtabgewandten Solarzelle abgeschiedenen. Werden zwei halbleitende Transportschichten verwendet, kommt es am Übergang zwischen ETL und HTL zum Angleichen der Fermi-niveaus, sodass die Elektronen aus der ETL durch den Tunneleffekt mit den Löchern der HTL rekombinieren können. Durch die Verwendung dotierter Transportschichten lässt sich die Breite der Tunnelbarriere reduzieren, wodurch eine verlustfreie Verschaltung der Einzelsolarzellen ermöglicht wird. [260]

<sup>5</sup>Außer den hier gezeigten Transportschichten wurden auch ELTs aus PDIN, sowie HTLs bestehend aus Kombinationen von  $\text{NiO}_x$ , WO und 2PACz als HTL getestet.

Sperrverhalten jedoch noch nicht optimal ist, könnte sich der Füllfaktor der nanopartikulären Solarzellen durch die weitere Optimierung der Transportschichten weiter verbessern lassen.



## 10 Nanopartikuläre organische Photodioden

In den vorherigen Kapiteln wurde diskutiert, wie sich organische Solarzellen aus Nanopartikel-dispersionen herstellen lassen. Die Vorteile, die durch die Schichtabscheidung aus Dispersionen für die Herstellung von organischen Solarzellen entstehen, lassen sich genauso auch auf andere organische Elektronikbauelemente übertragen. Durch die Verwendung von Dispersionsmedien wie Alkohol oder Wasser ergeben sich neben der höheren Umweltverträglichkeit weitere Vorteile, die gerade auch für organische Photodioden (OPD) interessant sind. Einerseits können einmal aus Dispersion abgeschiedene Schichten nicht mehr durch das Dispersionsmedium abgelöst werden. Dadurch können mehrere Schichten aus einer Dispersion aufeinander abgeschieden und beispielsweise vertikale Gradienten in der lichtabsorbierenden Schicht (engl. *light harvesting layer*, LHL) erzeugt werden, welche einerseits die Ladungsträgerextraktion verbessern [25] und andererseits den Dunkelstrom unterdrücken können. [262] Andererseits ergeben sich durch die Abscheidung aus Alkoholen oder Wasser neue Freiheitsgrade im Schichtaufbau des Bauteils. Wird die lichtabsorbierende Schicht aus organischen Lösungsmitteln abgeschieden, können nur Materialien unter der lichtabsorbierenden Schicht verwendet werden, die sich nicht wieder im Lösungsmittel des nachfolgenden Beschichtungsschritts auflösen. Da die meisten organischen Materialien und insbesondere die organischen Halbleiter in organischen Lösungsmitteln löslich sind, nicht aber in Alkoholen oder Wasser, wird die Auswahl an verwendbaren Transportschichten durch die Abscheidung der lichtabsorbierenden Schicht aus einer Ethanol-Dispersion deutlich erweitert. Besonders für organische Photodioden spielen die Transportschichten eine wesentliche Rolle. Weil das Signal-Rausch-Verhältnis (engl. *signal-to-noise ratio*, SNR) der OPDs stark vom Rauschen im Dunkeln abhängt, lässt sich das SNR durch die Verwendung entsprechender Transportschichten deutlich steigern.

In diesem Kapitel werden Nanopartikeldispersionen zur Herstellung organischer Photodioden verwendet. Um die grundsätzliche Machbarkeit zu zeigen, wird Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) zusammen mit [6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-Butansäuremethylester (PC<sub>70</sub>BM) als Modellsystem verwendet. Da das Sperrverhalten der OPDs im Wesentlichen bestimmen, welches minimale Signal noch von einer Photodiode detektiert werden kann (Detektivität), wird zunächst das Sperrverhalten der OPDs optimiert. Die Funktionsweise der aus Nanopartikeldispersionen hergestellten OPDs wird anschließend anhand der zur Bewertung von OPDs üblichen Kenngrößen

mit den entsprechenden aus Lösung abgeschiedenen OPDs verglichen. Schließlich werden zur Verbesserung der Kenngrößen der OPDs Transportschichten verwendet, die nicht verwendet werden könnten, wenn die lichtabsorbierende Schicht aus Lösung abgeschieden würde.<sup>1</sup>

## 10.1 Einfluss der Lochtransportschicht auf den Dunkelstrom

Photodioden werden im Allgemeinen zur Umwandlung eines optischen Signals (Strahlung) in ein elektrisches Signal, in der Regel in einen Photostrom, verwendet. Bei Solarzellen handelt es sich um einen Spezialfall von Photodioden, bei dem möglichst viel der einfallenden Strahlungsleistung in elektrische Leistung umgewandelt werden soll. Während eine organische Solarzelle in erster Linie anhand ihres Wirkungsgrads bewertet wird, unterscheiden sich die Anforderungen, die an eine Photodiode gestellt werden, je nach Anwendung. Wird die Photodiode in einem Photometer verwendet, also einem Messgerät zur Bestimmung der Lichtstärke, muss sie eine hohe Empfindlichkeit besitzen, also möglichst geringe Lichtstärken detektieren können. Gleichzeitig sollte der generierte Photostrom in einem möglichst weiten Bereich linear mit der Strahlungsleistung zunehmen. Wird eine Photodiode hingegen für die Signalverarbeitung verwendet, ist vor allem die Bandbreite elementar.

In den meisten Fällen wird der Photostrom einer Photodiode als Messsignal ausgewertet. Dafür kann die Photodiode im Kurzschluss betrieben werden. Durch das Anlegen einer negativen Vorspannung kann die Leistungsfähigkeit von OPDs jedoch wesentlich erhöht werden, denn durch die Verbesserung der Ladungsträgerextraktion wird der Strom erhöht und damit auch die Linearität und die Bandbreite des Bauteils. Wegen des im Sperrbetrieb fließenden Sperrstroms, erhöht sich jedoch auch die Rauschleistung, wodurch die Detektion kleiner Signale verhindert wird. Deshalb werden hier alle Kenngrößen für die beiden Betriebspunkte „Kurzschluss“ (0 V) und „unter Vorspannung“ (-1 V) angegeben.

Die bisherige Herstellung und insbesondere die Architektur der nanopartikulären Solarzellen wurden auf einen möglichst hohen Wirkungsgrad unter Bestrahlung mit einer Sonne optimiert. Dabei spielen andere Aspekte eine Rolle als für den optimalen Betrieb einer OPD. Beispielsweise wird die Funktion der Solarzelle erst durch das Sperrverhalten und insbesondere den Sperrstrom im Dunkeln beeinträchtigt, wenn sein Betrag in der selben Größenordnung wie der Photostroms liegt. Ein wesentliches Qualitätsmerkmal eines OPDs ist jedoch die Detektion möglichst kleiner Signale. Deren Detektion wird insbesondere durch das Schrotrauschen des Dunkelstroms verhindert. Entsprechend spielt die Unterdrückung des Dunkelstroms und damit die Verwendung einer optimierten OPD-Architektur eine außerordentliche Rolle. [262, 263] Vor diesem Hintergrund wurden zunächst die Architektur sowie die Transportschichten opti-

---

<sup>1</sup>Teile dieses Kapitels entstanden in der Masterarbeit von Lukas Jaeger.



miert. Als ETL wurde eine Schicht aus ZnO verwendet. Als HTL wurde einerseits die schon in Kapitel 7 verwendete Schicht aus einer Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), andererseits die selbstorganisierende Monoschicht (engl. *self-assembled monolayer*, SAM) [2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]Phosphonsäure (MeO-2PACz) verwendet. Die P3HT:PC<sub>70</sub>BM-Dispersionen wurden analog zu dem in Kapitel 7 beschriebenen Verfahren hergestellt: P3HT:PC<sub>70</sub>BM (1:0,8 w/w) wurde in Chloroform (8 g/l) gelöst. Die Lösungen wurden anschließend auf 50°C erhitzt, um die Aggregation in Lösung zu verhindern. Die Fällung der organischen Halbleiter erfolgte durch das Pipettieren der Lösung in Ethanol. Zum Erhöhen der Konzentration wurde die Dispersion anschließend im Wasserbad (70°C) eingeeengt (8 g/l). Das Zentrifugieren (14100·g, 2 min) der Dispersion entfernte anschließend mögliche Agglomerate.

Die Dispersionen wurden zur Abscheidung einer lichtabsorbierenden Schicht in invertierter Architektur, mit einer Schichtfolge von Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO), ZnO, P3HT:PC<sub>70</sub>BM, PEDOT:PSS und Silber, oder in regulärer Architektur, mit einer Schichtfolge von ITO, MeO-2PACz, P3HT:PC<sub>70</sub>BM, ZnO und Silber verwendet. Zur Herstellung von OPDs in invertierter Architektur, wurde ZnO (1 wt%, Nanopartikeldispersion in Butanol) durch Rotationsbeschichtung (2000 min<sup>-1</sup>) auf die lichtabsorbierende Schicht aufgetragen und getrocknet (120°C, 10 min). Die Herstellung der lichtabsorbierenden Schicht (90 nm) erfolgte durch die mehrfache (6-mal für 180 nm) Rotationsbeschichtung (1000 min<sup>-1</sup>) einer P3HT:PC<sub>70</sub>BM-Dispersion und der thermischen Nachbehandlung der Schicht (150°C, 10 min). Daraufhin wurde PEDOT:PSS (HTL-Solar, gefiltert, 1:1 verdünnt mit Wasser) durch Rotationsbeschichtung (500 min<sup>-1</sup>, 3 s, 2000 min<sup>-1</sup>, 45s) aufgetragen und getrocknet (120°C, 10 min). Zuletzt wurde Silber als reflektierende Elektrode im Hochvakuum aufgedampft (0,1 nm/s, 10 nm; 0,25 nm/s, 90 nm).

Zur Herstellung der regulären Architektur wurde zunächst die Austrittsarbeit der ITO-Elektrode durch die SAM MeO-2PACz angepasst. Dafür wurde MeO-2PACz (1 mmol/l, Ethanol) durch Rotationsbeschichtung an Luft (8000 min<sup>-1</sup>) auf den Substraten aufgebracht und thermisch nachbehandelt (150°C, 10 min). Alle weiteren Herstellungsschritte fanden unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox (O<sub>2</sub> < 10 ppm, H<sub>2</sub>O < 10 ppm) statt. Die Herstellung der lichtabsorbierenden Schicht (90 nm) erfolgte durch die mehrfache (6-mal für 180 nm) Rotationsbeschichtung (1000 min<sup>-1</sup>) einer P3HT:PC<sub>70</sub>BM-Dispersion und der thermischen Nachbehandlung der Schicht (150°C, 10 min). Daraufhin wurde ZnO (1 wt%, Nanopartikeldispersion in Butanol) auf die lichtabsorbierende Schicht durch Rotationsbeschichtung (2000 min<sup>-1</sup>) aufgetragen und getrocknet (80°C, 10 min). Zuletzt wurde Silber als reflektierende Elektrode im Hochvakuum ( $\leq 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) aufgedampft (0,1 nm/s, 10 nm; 0,25 nm/s, 90 nm).

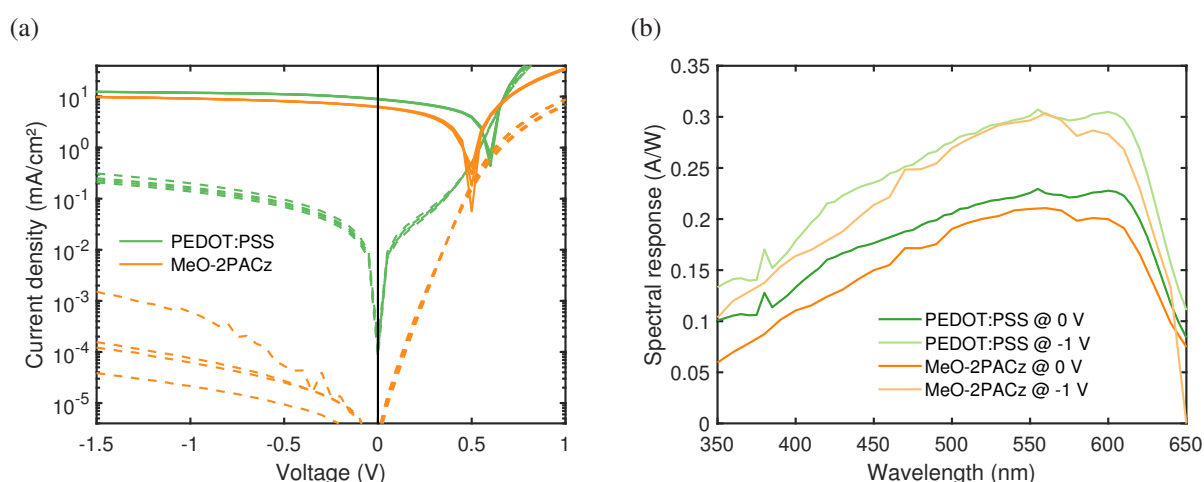


Abbildung 10.1: (a) J-U-Kennlinien von je 4 nanopartikulären P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs in invertierter Architektur mit einer HTL aus PEDOT:PSS bzw. in regulärer Architektur mit MeO-2PACz unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Spektrale Empfindlichkeit der OPDs im Kurzschluss (0 V) und unter Vorspannung (-1 V).

Zunächst werden die Strom-Spannung-Kennlinien (J-U-Kennlinien) der OPDs in Abbildung 10.1a betrachtet. Während für Solarzellen das Verhalten im vierten Quartanten von größter Bedeutung ist, da hier Leistung extrahiert werden kann, werden OPDs im Wesentlichen anhand ihres Verhaltens im Sperrbereich bewertet. Weil der Dunkelstrom um mehrere Größenordnungen variieren kann, wird die J-U-Kennlinie in der Regel logarithmisch aufgetragen. Die zusätzliche Messung der Hellkennlinie unter Bestrahlung mit einer Sonne ist zur Charakterisierung von OPDs eher untypisch. Dadurch lassen sich die OPDs jedoch besser mit den bisherigen Ergebnissen vergleichen. Die OPDs mit einer Transportschicht aus PEDOT:PSS zeigen das beste Solarzellenverhalten. Die Verwendung von MeO-2PACz führt vor allem im vierten Quadranten zu einem geringeren Strom. Für OPDs ist allerdings nur der Kurzschlussfall relevant, in dem die OPDs mit MeO-2PACz einen nur leicht geringeren Strom als die OPDs mit PEDOT:PSS liefern. Unter einer Vorspannung (-1 V) wird jedoch aus beiden OPDs ein ähnlicher Photostrom extrahiert. Der gleiche Trend lässt sich auch aus der in Abbildung 10.1b dargestellten spektralen Empfindlichkeit (SR) ablesen. Während die maximale SR der OPDs mit MeO-2PACz im Kurzschlussfall (210 mA/W) noch etwas unter der maximalen SR der OPDs mit PEDOT:PSS (230 mA/W) liegt, ist die maximale SR unter Vorspannung mit 300 mA/W fast identisch. Der leicht veränderte Verlauf der SR der OPDs mit MeO-2PACz lässt sich auf die veränderte Dünnschichtinterferenz vor allem auf Grund der unterschiedlichen Dicken der Transportschichten zurückführen.

Die OPDs unterscheiden sich wesentlich in ihrem Sperrverhalten. Der Dunkelstrom der OPDs mit PEDOT:PSS ist um mehrere Größenordnungen höher als der von OPDs mit MeO-2PACz.

PEDOT:PSS ermöglicht auf Grund des passenden Ionisationspotentials von etwa 4,9 eV einen ohmschen Kontakt mit P3HT. [264] Da es als entarteter Halbleiter metallische Eigenschaften aufweist, wird jedoch auch die Injektion von Ladungsträgern im Sperrbereich ermöglicht, was zu einem hohen Dunkelstrom führt. [262] Das Aufbringen von MeO-2PACz auf ITO sorgt für die Anpassung der Austrittsarbeit an das HOMO P3HTs. [265, 266] Die Ionisationsenergie von ITO/MeO-2PACz wird mit 5,1 eV (Messung mittels UPS) angegeben. [266] Da sich jedoch nur eine Monolage aus MeO-2PACz auf ITO befindet, sind Aussagen über die energetische Landschaft nur begrenzt möglich. Anhand des deutlich geringeren gemessenen Dunkelstrom lässt sich jedoch eine Unterdrückung der Ladungsträgerinjektion ableiten.

Der Dunkelstrom schwankt jedoch teilweise um etwa eine Größenordnung. Die Ursache starker Schwankungen des Dunkelstroms eigentlich identisch hergestellter OPDs sind in der Regel von außen eingebrachte Defekte, beispielsweise durch Staubpartikel, Defekte im Substrat oder Aggregaten in der Halbleiterlösung bzw. -dispersion. Durch diese Defekte kommt es, je nachdem welche Dünnschicht beschädigt ist, zu mehr oder weniger gut leitfähigen Verbindungen zwischen den Elektroden (engl. *shunt*). Dadurch erhöht sich der Dunkelstrom und gleichzeitig verringert sich der Parallelwiderstand. [267, 268] Die OPDs mit PEDOT:PSS weisen hingegen insgesamt einen deutlich höheren Sperrstrom auf, der deshalb von den geringfügigen Shunts nicht wesentlich erhöht wird.

Insgesamt konnte durch die Verwendung von MeO-2PACz der Dunkelstrom von OPDs im Vergleich zu OPDs mit PEDOT:PSS wesentlich reduziert werden. Ein geringer Dunkelstrom bildet die Voraussetzung für den Betrieb von Photodioden.

## 10.2 Vergleich von nanopartikulären und lösungsprozessierten OPDs

Durch die Optimierung der Transportschichten wurden Dunkelströme erreicht, die vergleichbar mit Ergebnissen aus der Literatur sind. [263] Das erlaubt den Vergleich der nanopartikulären OPDs mit lösungsprozessierten OPDs. Die P3HT:PC<sub>70</sub>BM-Dispersionen wurden dazu wie im vorherigen Abschnitt beschrieben hergestellt. Für die Herstellung lösungsprozessierter P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs wurde P3HT:PC<sub>70</sub>BM (1:0,8 w/w) in Chlorbenzol (50 g/l) gelöst. Danach wurde Chlornaphtalin als Lösungsmitteladditiv (2 Vol.-%) hinzugegeben, um die Mikrostruktur der Mischschicht aus P3HT und PC<sub>70</sub>BM (engl. *bulk heterojunction*, BHJ) zu verbessern. Sowohl die Lösung als auch die Dispersion wurden zur Abscheidung einer lichtabsorbierenden Schicht einer OPD in regulärer Architektur, bestehend aus ITO, MeO-2PACz, P3HT:PC<sub>70</sub>BM, ZnO und Silber, verwendet. Die lösungsprozessierte lichtabsorbierende Schicht wurde durch Rotationsbeschichtung (1000 min<sup>-1</sup>) der P3HT:PC<sub>70</sub>BM-Lösung aufgetragen und

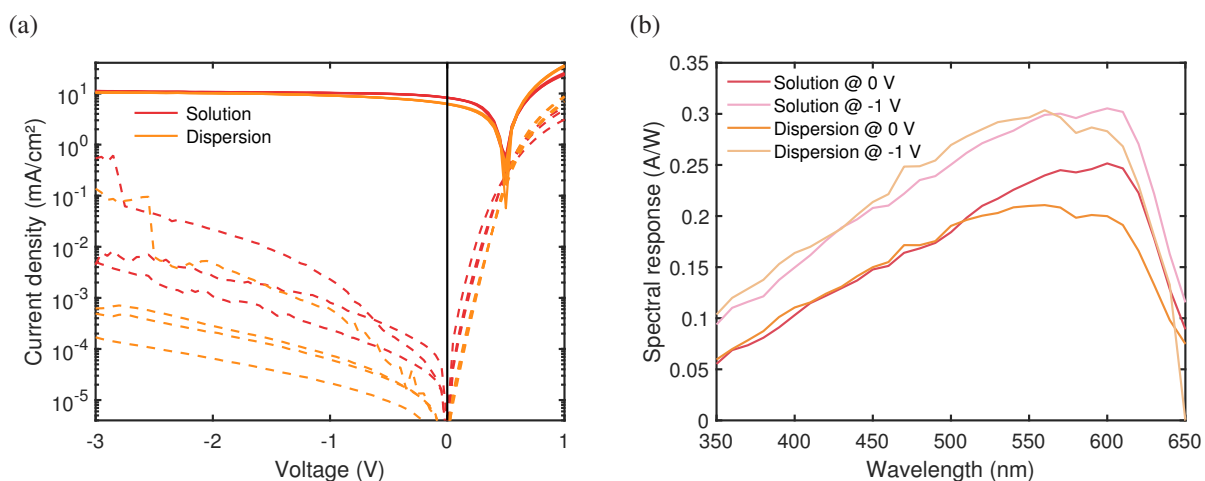


Abbildung 10.2: (a) J-U-Kennlinien von je 4 lösungsprozessierten (Solution) und nanopartikulären (Dispersion) P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Spektrale Empfindlichkeit der OPDs im Kurzschluss (0 V) und unter Vorspannung (-1 V).

thermisch nachbehandelt (150°C, 10 min). Alle weiteren Herstellungsschritte erfolgten wie im vorherigen Abschnitt beschrieben.

### Strom-Spannungskennlinien und spektrale Empfindlichkeit

Die J-U-Kennlinien und die SR sind in Abbildung 10.2 dargestellt. Die maximale SR der lösungsprozessierten OPDs im Kurzschluss (SR = 250 mA/W) ist etwas größer als die der nanopartikulären OPDs (SR = 210 mA/W). Das gleiche gilt für den Kurzschlussstrom unter Beleuchtung ( $J_{H,Lösung} = 8,3 \text{ mA/cm}^2$  zu  $J_{H,Dispersion} = 6,2 \text{ mA/cm}^2$ ). Wie in Abschnitt 7.6.2 diskutiert, ist die Ladungsträgerextraktion aus nanopartikulären lichtabsorbierenden Schichten etwas schlechter als aus lösungsprozessierten. Durch das Anlegen einer Vorspannung (-1 V) gleicht sich die SR jedoch an (SR = 305 mA/W zu SR = 300 mA/W) und damit auch die extrahierten Ströme unter Beleuchtung ( $J_{H,Lösung} = 10,2 \text{ mA/cm}^2$  zu  $J_{H,Dispersion} = 9,1 \text{ mA/cm}^2$ ). Der etwas höhere Kurzschlussstrom auch unter Vorspannung lässt sich durch die weiter ins Rote reichende SR der lösungsprozessierten OPDs erklären. Die Ursache der zusätzlichen Absorption liegt in der etwas höheren Kristallinität der lösungsprozessierten OPDs.

Der mittlere Dunkelstrom  $J_{H,Dispersion}$  der nanopartikulären OPDs (200 nA/cm<sup>2</sup>) ist um etwa eine Größenordnung kleiner als  $J_{H,Lösung}$  der lösungsprozessierten OPDs (3500 nA/cm<sup>2</sup>).

Insgesamt ist die maximale spektrale Empfindlichkeit unter Vorspannung mit etwa 300 mA/W sowohl von den nanopartikulären als auch von den lösungsprozessierten OPDs vergleichbar mit Ergebnissen der Literatur für P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs. [263]

### Spektrale Rauschleistungsdichte

Jedes Stromsignal wird immer durch einen Stromrauschen überlagert. Dadurch fluktuiert das Stromsignal um seinen Mittelwert. Dieses Stromrauschen begrenzt das minimal messbare Stromsignal. Das Stromrauschen wird durch drei verschiedene Quellen erzeugt: 1. Thermisches Rauschen  $S_{\text{Thermisch}}$  durch die thermische Anregung von Ladungsträgern, 2. Schrotrauschen  $S_{\text{Schrot}}$ , das dadurch entsteht, dass ein Strom, der eine Potenzialbarriere überquert, aus quantisierten Ladungsträgern besteht, die sich einzeln durch einen stochastischen Prozess über diese Potenzialbarriere bewegen, und 3. dem  $1/f$ -Rauschen  $S_{1/f}$ , das frequenzabhängige Rauschanteile zusammenfasst. [263] Das Gesamtrauschen mit der Einheit  $\text{A}/\text{Hz}^{-1/2}$  setzt sich aus den einzelnen Rauschanteilen zusammen:

$$S_{\text{Rauschen}}(f) = \sqrt{S_{\text{Thermisch}}^2 + S_{\text{Schrot}}^2 + S_{1/f}^2(f)} \quad (10.1)$$

Das thermische Rauschen  $S_{\text{Thermisch}}$  hängt von der Temperatur  $T$  und dem Parallelwiderstand der Photodiode ab:

$$S_{\text{Thermisch}} = \sqrt{4k_{\text{B}}TR_{\text{P}}^{-1}} \quad (10.2)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_{\text{B}}$ . Das Schrotrauschen  $S_{\text{Schrot}}$  hängt nur von der Größe des Dunkelstroms  $I_{\text{Dunkel}}$  ab:

$$S_{\text{Schrot}} = \sqrt{2eI_{\text{Dunkel}}} \quad (10.3)$$

mit der Elementarladung  $e$ . Da das von der Frequenz  $f$  abhängige  $1/f$ -Rauschen ( $S_{1/f}$ ) mehrere Effekte zusammenfasst, ist die Berechnung aus anderen Größen in der Regel nicht ohne weiteres möglich:

$$S_{1/f} \propto \frac{1}{f} \quad (10.4)$$

Im Kurzschlussfall lässt sich die Rauschleistung bei hohen Frequenzen allein durch das thermische Rauschen abschätzen, da hier der Dunkelstrom gleich 0 ist. Wird die Diode in Sperrrichtung betrieben, ist die Leistung des Schrotrauschens meist um Größenordnungen größer als die Leistung des thermischen Rauschens, wodurch sich das Gesamtrauschen aus der Betrachtung des Dunkelstroms abschätzen lässt. In einigen Veröffentlichungen wird das Gesamtrauschen deshalb nur über die Bestimmung des Dunkelstroms abgeschätzt. [263] Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Dunkelstrom der Photodiode zeitaufgelöst gemessen. Durch die Fouriertransformation des Stromsignals in den Frequenzbereich lässt sich die spektrale Rauschleistungsdichte über der Frequenz bestimmen. Die spektrale Rauschleistung der zwei OPDs mit dem jeweils

geringsten Dunkelstrom wurde bestimmt und gemittelt.<sup>2</sup>

Die spektrale Rauschleistungsdichte  $S_{\text{Rauschen}}(f)$  der OPDs über der Frequenz  $f$  ist in Abbildung 10.3 dargestellt. Im sehr niedrigen Frequenzbereich dominiert zunächst  $S_{1/f}$  bis im mittleren Frequenzbereich dann ein konstantes Rauschen gemessen wird, das durch  $S_{\text{Schrot}}$  und  $S_{\text{Thermisch}}$  verursacht wird. Ohne Vorspannung ergibt sich eine ähnliche Rauschleistung der nanopartikelären OPDs ( $4 \cdot 10^{-13} \text{ A}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) im Vergleich zu den lösungsprozessierten ( $5 \cdot 10^{-13} \text{ A}/\sqrt{\text{Hz}}$ ). Während das Rauschen im Kurzschlussfall nur durch das thermische Rauschen verursacht wird, entsteht unter einer Vorspannung durch das Schrotrauschen des Sperrstroms eine zusätzliche Rauschquelle. Deshalb wurde in beiden Fällen ein etwa dreimal größeres Rauschen gemessen, wenn eine Vorspannung (-1 V) angelegt wird.

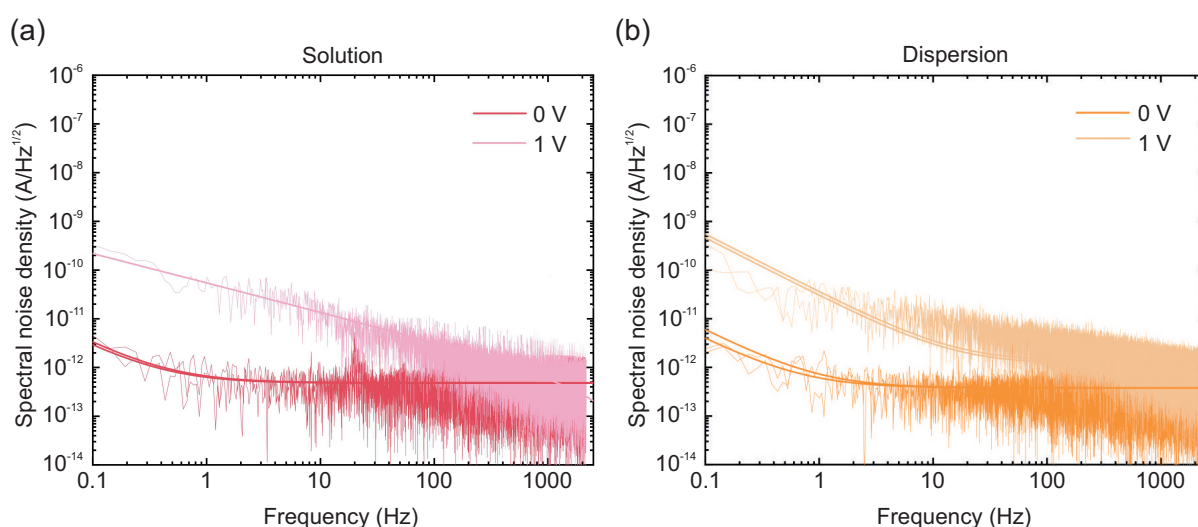


Abbildung 10.3: Spektrale Rauschleistungsdichte (a) von lösungsprozessierten (Solution) P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs und (b) von nanopartikelären (Dispersion) P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs im Kurzschluss (0 V) und unter Vorspannung (1 V).

### Spezifische Detektivität

Um zu beschreiben, welches Signal eine Photodiode gerade noch detektieren kann, wird die spezifische Detektivität definiert. Sie gibt an, welche Bestrahlungsstärke benötigt wird, um bei einer Bandbreite von 1 Hz ein Signal-Rausch-Verhältnis (engl. *signal-to-noise ratio*, SNR) von 1 zu erhalten. Sie hängt von der spektralen Empfindlichkeit  $SR(\lambda)$  und damit von der Wellen-

<sup>2</sup>Die Bestimmung der spektralen Rauschleistungsdichte wurde von Peter Krebsbach am InnovationLab in Heidelberg durchgeführt.

länge der Bestrahlung sowie von der spektralen Rauschleistungsdichte  $S_{\text{Rauschen}}(f)$  und damit von der Frequenz des zu detektierenden Signals ab:

$$D^*(f, \lambda) = \frac{SR(\lambda)\sqrt{A}}{S_{\text{Rauschen}}(f)} \quad (10.5)$$

mit der Detektorfläche  $A$ . Die spezifische Detektivität wird in der Regel in Jones angegeben, wobei per Definition gilt:  $1 \text{ Jones} = 1 \text{ cm Hz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ . Für hohe Frequenzen kann  $S_{1/f}$  vernachlässigt werden und damit lässt sich  $D^*(f, \lambda)$  durch den Dunkelstrom und den Parallelwiderstand abschätzen:

$$D^*(f, \lambda) = \frac{SR(\lambda)\sqrt{A}}{\sqrt{2eI_{\text{Dunkel}} + 4k_{\text{B}}TR_{\text{P}}^{-1}}} \quad (10.6)$$

Die spezifische Detektivität wurde durch Formel 10.5 aus der spektralen Empfindlichkeit und der Rauschleistung berechnet. Im Kurzschluss beträgt die spezifische Detektivität  $D^*$  der nanopartikulären OPDs etwa  $5 \cdot 10^{11}$  Jones und  $D^*$  der lösungsprozessierten OPDs  $4 \cdot 10^{11}$  Jones. Unter Vorspannung (-1 V) wird zwar die SR erhöht, da jedoch auch die spektrale Rauschleistung erhöht wird, ist  $D^*$  beider Varianten etwas geringer ( $2 \cdot 10^{11}$  Jones).

## Bandbreite

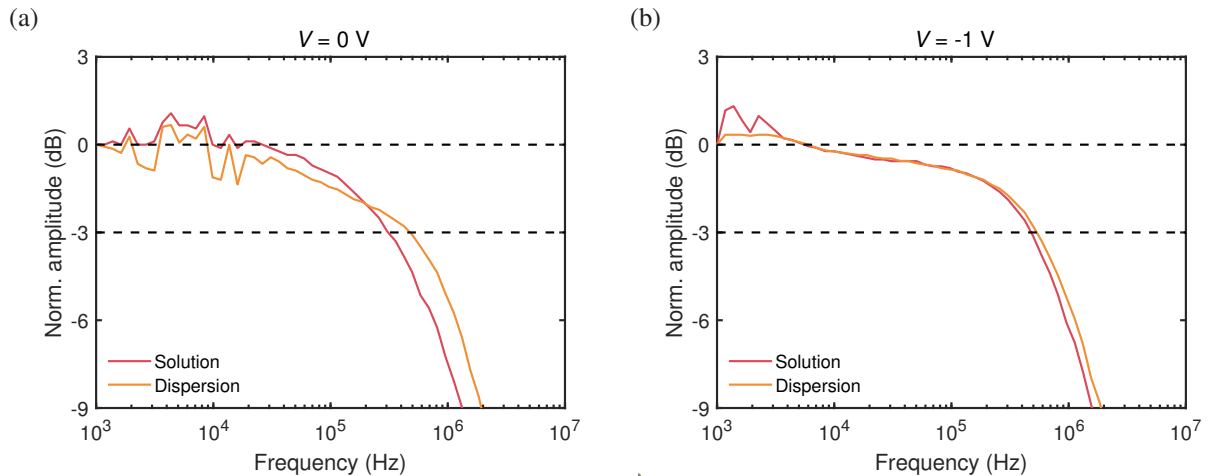


Abbildung 10.4: Normierte Amplitude des gemessenen Stromsignals bei einer optischen Anregung durch ein Rechtecksignal variabler Frequenz von lösungsprozessierten (Solution) und von nanopartikulären (Dispersion) P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs (a) im Kurzschluss (0 V) und (b) unter Vorspannung (1 V).

Für bestimmte Anwendungen wie die optische Datenübertragung ist die Bandbreite einer Photodiode von hoher Bedeutung. Sie wird oftmals als die Grenzfrequenz bei der das Signal auf 3 dB abgesunken ist definiert:

$$-3 \text{ dB} = 20 \cdot \log \frac{I(f_{3 \text{ dB}})}{I_0} \quad (10.7)$$

Die Bandbreite wird einerseits von der RC-Zeitkonstanten  $t_{\text{RC}}$  durch die Kapazität und den Widerstand der gesamten Schaltung und andererseits durch die Grenzfrequenz der Ladungsträgerextraktion  $t_{\text{tr}}$  selbst bestimmt:

$$\frac{1}{f_{3 \text{ dB}}^2} = \frac{1}{f_{\text{RC}}^2} + \frac{1}{f_{\text{tr}}^2} \quad (10.8)$$

Zur Messung der Bandbreite, wurden die OPDs mit einem Laser bestrahlt. Der Bestrahlung wurde durch einen optischen Chopper ein Rechtecksignal aufgeprägt. Die Amplitude des gemessenen Stromsignals ist in Abbildung 10.4 über der Frequenz aufgetragen.<sup>3</sup>

Die Bandbreite der nanopartikulären OPDs lag sowohl im Kurzschlussfall (475 kHz), als auch unter Vorspannung (535 kHz) etwas höher als die der lösungsprozessierten (310 kHz bzw. 480 kHz). Dabei handelt es sich um durchschnittliche Werte, die sich durch die Verwendung eines speziellen Layouts steigern lassen könnten. [263] Da der Fokus dieses Vergleichs nicht auf einer möglichst hohen Bandbreite lag, wurden die OPDs jedoch mit einer verhältnismäßig großen Fläche (1 mm<sup>2</sup>) hergestellt. Um eine hohe Bandbreite zu ermöglichen, müssen die Photodioden mit einem speziellen Layout ausgeführt sein, um die RC-Zeitkonstante möglichst gering zu halten. [269] Für die meisten Anwendungen reicht eine Bandbreite im kHz-Bereich jedoch aus.

## Diskussion

Die Kennwerte der aus Nanopartikeldispersion hergestellten OPDs bzw. der als Referenz aus Lösung hergestellten OPDs sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Insgesamt ergeben sich in allen Kenngrößen vergleichbare Werte unabhängig davon, ob die lichtabsorbierende Schicht der OPDs aus Nanopartikeldispersion oder aus Lösung abgeschieden wurden. Das gilt sowohl für die spektrale Empfindlichkeit unter Vorspannung als auch für die Rauschleistung der OPDs. Auch wenn die Kenngrößen durchaus mit der Literatur vergleichbar sind, zeigen sich verhältnismäßig stark schwankende Dunkelströme bei eigentlich identisch hergestellten OPDs.

Vergleicht man jedoch den Dunkelstrom der P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs beispielsweise mit dem Dunkelstrom der nanopartikulären J71:Y6-Solarzellen in Abschnitt 9.4.3, so ist selbst der Dunkelstrom der am besten sperrenden J71:Y6-Solarzelle (5100 nA/cm<sup>2</sup>) deutlich größer als bei

<sup>3</sup>Die Messung wurde von Peter Krebsbach am InnovationLab in Heidelberg durchgeführt.



Tabelle 10.1: Mittlere Kenngrößen der nanopartikulären P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs im Vergleich zu den aus Lösung abgeschiedenen. Die Kenngrößen wurden jeweils im Kurzschlussfall (0 V) und unter Vorspannung (-1V) gemessen. Die Kenngrößen wurden mindestens über die Werte von zwei einzelnen OPDs gemittelt.

| Vorspannung                                     | Lösung |      | Dispersion |      |
|---|--------|------|------------|------|
|   | 0 V    | -1 V | 0 V        | -1 V |
| SR (mA/W)                                       | 250    | 305  | 210        | 300  |
| $J_H$ (mA/cm <sup>2</sup> )                     | 8,3    | 10,2 | 6,2        | 9,1  |
| $J_D$ (nA/cm <sup>2</sup> )                     | -      | 3500 | -          | 200  |
| $S_{\text{Rauschen}}$ (10 <sup>-13</sup> A/√Hz) | 5      | 16   | 4          | 13   |
| $D^*$ (10 <sup>11</sup> Jones)                  | 4      | 2    | 5          | 2    |
| Bandbreite (kHz)                                | 310    | 480  | 480        | 540  |

allen hier betrachteten OPDs. Die Ursache für die Schwankungen sind vermutlich zufällige prozessbedingte Shunts, die den Dunkelstrom erhöhen. Shunts, die zu Dunkelströmen in dieser Größenordnung führen, haben nur einen geringfügigen Einfluss auf organische Solarzellen, da im Betrieb von organischen Solarzellen um viele Größenordnungen höhere Ströme fließen. Da die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Prozesse jedoch auf organische Solarzellen ausgelegt sind, müsste eine Optimierung aller Prozessschritte für eine höhere Reproduzierbarkeit erfolgen. Das gilt sowohl für die lösungsprozessierten als auch für die nanopartikulären OPDs. Ein Ansatz, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erhöhen, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 10.3 Verwendung von PTAA als Lochtransportschicht

Im vorherigen Abschnitt wurde eine selbstorganisierende Monoschicht (engl. *self-assembled monolayer*, SAM) aus MeO-2PACz zur Modifikation der ITO-Elektrode verwendet, um eine Anpassung der Elektrode an das Ionisationspotential von P3HT zu erreichen. [265] Wegen der kovalenten Bindung von MeO-2PACz mit ITO können darauf auch organische Lösungsmittel abgeschieden werden. Ein großer Vorteil der Herstellung der lichtabsorbierenden Schicht aus einer Dispersion liegt darin, dass Lösungsmittel als Dispersionsmedium verwendet werden, in denen organische Halbleiter nicht löslich sind. Dadurch kann die lichtabsorbierende Schicht auf Transportschichten abgeschieden werden, die wegen ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sonst nicht verwendet werden könnten. Im Folgenden werden deshalb OPDs mit einer Lochtransportschicht aus dem halbleitenden Polymer Poly-[bis-(4-phenyl)-

(2,4,6-trimethylphenyl)-amin] (PTAA) hergestellt und mit den OPDs mit MeO-2PACz verglichen. PTAA wird als Lochtransportschicht mit hervorragenden Elektronenblockiereigenschaften verwendet. Wegen der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wird PTAA bisher vorwiegend in Perowskit-Solarzellen verwendet, da diese aus polaren und damit orthogonalen Lösungsmitteln abgeschieden werden. [270, 271] Das Ionisierungspotential von PTAA liegt bei  $-5,2$  eV (Messung mittels UPS [272]) und sollte damit in der Nähe des Ionisierungspotential von P3HT liegen. Die Elektronenaffinität von  $-1,8$  eV (Messung mittels IPES [272]) liegt deutlich höher als die von PC<sub>70</sub>BM ( $-4,0$  eV, Messung mittels IPES [273]). Entsprechend sollte die hohe Energiebarriere die Injektion von Elektronen an der Anode verhindern. [262]

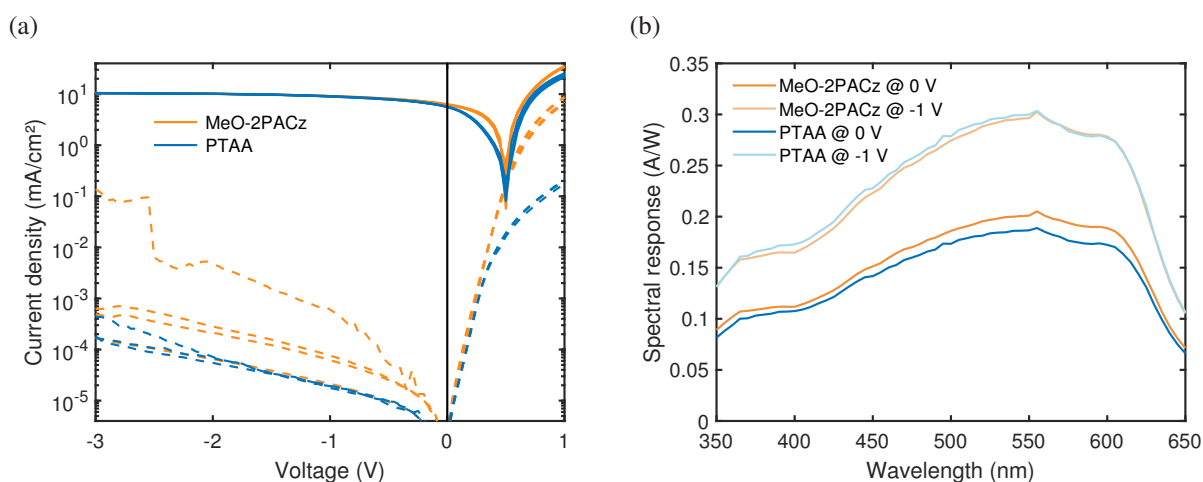


Abbildung 10.5: (a) J-U-Kennlinien von je 4 nanopartikulären P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs mit einer HTL aus MeO-2PACz bzw. PTAA unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). (b) Spektrale Empfindlichkeit der OPDs im Kurzschluss (0 V) und unter Vorspannung (-1 V).

Die P3HT:PC<sub>70</sub>BM-OPDs wurden wie im vorherigen Abschnitt beschrieben in regulärer Architektur hergestellt. Die HTL aus PTAA wurde durch Rotationsbeschichtung ( $3000 \text{ min}^{-1}$ ) einer PTAA-Lösung (0,625 g/l, Toluol) auf das ITO-Substrat aufgebracht und thermisch nachbehandelt ( $80^\circ\text{C}$ , 10 min). Die J-U-Kennlinien der OPDs sind in Abbildung 10.5a und die spektrale Empfindlichkeit in Abbildung 10.5b dargestellt. Unter Bestrahlung mit einer Sonne ergibt sich in der J-U-Kennlinie der OPDs mit der HTL aus PTAA eine s-Form der Kennlinie (hier nicht gezeigt), die sich in logarithmischer Ansicht durch einen verringerten Strom in Vorwärtsrichtung im Vergleich zu den OPDs mit MeO-2PACz bemerkbar macht. Dadurch reduziert sich die spektrale Empfindlichkeit im Kurzschluss leicht, unter Vorspannung (-1 V) ist die spektrale Antwort jedoch fast identisch. Um die Ursache der s-Form der Kennlinie zu untersuchen, wurde das Ionisierungspotential einer PTAA-Schicht und der nanopartikulären P3HT:PC<sub>70</sub>BM-Schicht mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. *Photoemission spectroscopy in air*,

PESA) gemessen. Das gemessene Ionisationspotential des PTAA (-5,1 eV) lag deutlich tiefer als das von P3HT:PC<sub>70</sub>BM (-4,8 eV). Entsprechend bildet sich eine Energiebarriere für die Extraktion der Löcher, durch welche die s-Form der Kennlinie erklärt wird. Weil OPDs nicht unter positiven Spannungen betrieben werden, hat dieser Effekt jedoch keine große Auswirkung im Betrieb der OPDs.

Der Dunkelstrom unter Vorspannung der OPDs mit einer HTL aus PTAA (20 nA/cm<sup>2</sup>) wird im Vergleich zu den OPDs mit MeO-2PACz (200 mA/cm<sup>2</sup>) im Mittel deutlich reduziert. Besonders auffällig ist, dass der Verlauf der J-U-Kennlinie verschiedener identisch hergestellter OPDs mit PTAA im Gegensatz zu OPDs mit MeO-2PACz nahezu identisch ist. Durch die Verwendung einer HTL aus PTAA wird somit hauptsächlich der Einfluss von Shunts reduziert. Gerade bei nanopartikulären Schichten, aber auch bei den lösungsprozessierten Schichten ist diese Eigenschaft von besonderer Bedeutung. Denn durch zufällige Defekte in der Schicht werden die beiden Transportschichten an diesen Stellen miteinander verbunden. Da ZnO und PTAA jedoch aufeinander abgestimmt ein gleichrichtendes Verhalten zeigen, [274, 275] wird das Fließen eines Leckstroms verhindert (siehe auch Abschnitt 9.4.3).

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Nanopartikeldispersionen zur Abscheidung der lichtabsorbierenden Schicht von OPDs ähnliche Kenngrößen erhalten werden können wie bei lösungsprozessierten OPDs. Durch die Verwendung von Dispersionen ergeben sich jedoch eine Reihe von Vorteilen. Beispielsweise können in organischen Lösungsmitteln lösliche organische Halbleiter unter der lichtabsorbierenden Schicht verwendet werden können. Das erweitert die Auswahl an verwendbaren Transportschichten. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von PTAA in nanopartikulären OPDs die Anfälligkeit der OPDs gegenüber Shunts reduziert werden kann. Dadurch wird der mittlere Dunkelstrom reduziert, was zu einer verbesserten Detektivität der OPDs führt.



## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit lag in der Verwendung neuer, effizienter organischer Halbleiter in nanopartikulären organischen Solarzellen. Die Herstellung aus Nanopartikeldispersionen ermöglicht es, weniger gesundheits- und umweltschädliche Lösungsmittel für die Flüssigprozessierung zu verwenden. Zunächst wurde mit einer breiten Auswahl an Donator-Polymeren, molekularen Donatoren, molekularen Akzeptoren und einem Akzeptor-Polymer getestet, ob sich daraus Nanopartikeldispersionen herstellen lassen. Die hergestellten Dispersionen agglomerieren jedoch innerhalb kurzer Zeit zu sichtbaren Partikeln (Koagulation), was ihre Verwendung zur Abscheidung von Dünnschichten ausschließt. Eine erste Feststellung dieser Arbeit war somit, dass die Eigenschaft kolloidal stabile Dispersionen zu bilden, bei den meisten organischen Halbleitern nicht intrinsisch auftritt.

Deshalb wurden zunächst Dispersionen aus P3HT, einem der wenigen organischen Halbleiter, von dem bekannt ist, dass er intrinsisch kolloidal stabile Nanopartikel bildet, hinsichtlich ihrer kolloidalen Stabilität untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die P3HT-Nanopartikel positiv geladen sind und daraus folgend die Agglomeration durch die elektrostatische Abstoßung verhindert wird. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse konnte außerdem gefolgert werden, dass das Wachstum der organischen Halbleiter-Nanopartikel stabilitätsbeschränkt ist: Während der Fällung wird die Löslichkeit des Polymers schlagartig herabgesetzt, wodurch die Polymerketten zu Nanopartikeln kollabieren und danach schnell agglomerieren. Durch die Agglomeration erhöht sich die Größe der Nanopartikel und damit auch ihre kolloidale Stabilität, bis die Agglomeration schließlich unterdrückt wird. Je nach anfänglicher Ladung wird das Wachstum früher oder später unterdrückt, entsprechend ist die mittlere Partikelgröße von der anfänglichen Ladung abhängig. Wird die anfängliche Ladung erhöht, wird die Stabilisierung früher erreicht, die mittlere Nanopartikelgröße nach der Fällung ist damit kleiner. Ist die anfängliche Ladung zu gering, wird keine Stabilisierung der Dispersion erreicht, die Dispersion koaguliert.

Um die kolloidale Stabilität der P3HT-Nanopartikel zu erhöhen, wurde P3HT vor der Fällung mit dem starken Oxidationsmittel  $F_4TCNQ$  dotiert. Durch den Ladungstransfer zwischen P3HT und  $F_4TCNQ$  entsteht eine positive Ladung auf der P3HT-Kette, die auch nach der Fällung auf den P3HT-Nanopartikeln erhalten bleibt. Das  $F_4TCNQ^-$ -Anion, das die entsprechende Gegenladung trägt, hält sich im Dispersionsmedium auf. Folglich stoßen sich die dotierten P3HT-

Nanopartikel wegen ihrer gleichnamigen Ladung ab. Dadurch wird die kolloidale Stabilität der Dispersion erhöht, was sich auch in einer reduzierten mittleren Nanopartikelgröße äußert. Während bisher die Verkleinerung der mittleren Nanopartikelgröße nur über die Reduktion der Konzentration möglich war, wurde durch die Dotierung somit auch eine Methode gefunden, um die mittlere Partikelgröße von Dispersionen gezielt einstellen zu können.

Aus den Erkenntnissen über P3HT-Dispersionen wurde gefolgert, dass bei den anderen getesteten organischen Halbleitern von sich aus keine ausreichende Aufladung der Nanopartikel stattfindet, um das Partikelwachstum zu unterdrücken. Um die Dispersionen aus diesen organischen Halbleitern zu stabilisieren, wurde deshalb die zuvor entwickelte Methode zur elektrostatischen Stabilisierung der Dispersionen durch Dotierung genutzt. Dadurch wurden erstmals Dispersionen mit den Donator-Polymeren PTB7, PTB7-Th, J71 und PBDB-T erzeugt, die für einige Tage stabil vorlagen. Auch hier wurde nachgewiesen, dass durch die Dotierung Ladungen erzeugt werden, die zu einer elektrostatischen Abstoßung der Nanopartikel und somit zu einer kolloidalen Stabilisierung der Dispersion führen. Da die meisten aktuell verwendeten Donator-Polymere ein größeres Oxidationspotential als P3HT aufweisen, musste die Konzentration der Dotanden deutlich erhöht werden, um genügend Ladungen zu erzeugen, um eine stabile Dispersion zu erhalten. Um die Übertragbarkeit der Methode auf andere Polymere zu erforschen, wurden dotierte Dispersionen aus PTB7 zusammen mit PC<sub>70</sub>BM und IC<sub>70</sub>BA hergestellt, die verwendet werden konnten, um erstmals tensidfreie nanopartikuläre Solarzellen aus PTB7:PC<sub>70</sub>BM bzw. PTB7:IC<sub>70</sub>BA herzustellen.

Die bisher verwendeten Materialkombinationen aus P3HT bzw. PTB7 und einem Fulleren begrenzten den maximal erreichbaren Wirkungsgrad auf etwa 6-7% bzw. 8-9%. Deshalb wurde die Anwendbarkeit des entwickelten Konzepts auch auf aktuelle Donator-Polymere insbesondere in Kombination mit molekularen Akzeptoren, die nicht auf Fullerenen basieren, übertragen. Dazu wurde das Donator-Polymer J71 mit Y6, dem molekularen Akzeptor, der derzeit in den effizientesten Solarzellen verwendet wird, kombiniert. Wegen des hohen Oxidationspotentials von J71 musste eine hohe Dotanden-Konzentration verwendet werden, um eine kolloidale Stabilisierung zu erreichen. Um die negativen Auswirkungen des Dotanden auf die Solarzellen zu verringern, wurde deshalb mit Iod ein sehr flüchtiger Dotand verwendet. Es wurde gezeigt, dass Iod zur kolloidalen Stabilisierung von Dispersionen verwendet werden kann und danach nur einen geringfügigen Einfluss auf die aus den Dispersionen hergestellten Solarzellen hat, da Iod bei erhöhten Temperaturen aus organischen Schichten verdunstet.

Die Auswirkung der Dotierung auf die Funktion der Solarzellen ist anhand ausgewählter J-U-Kennlinien mit unterschiedlichen Dotand-Konzentrationen in Abbildung 11.1 zusammengefasst. Es wurde gezeigt, dass geringe Anteile F<sub>4</sub>TCNQ in P3HT:IC<sub>60</sub>BA die Funktion der Solarzellen nicht stören, größere Anteile hingegen schon. Da zur Stabilisierung der PTB7:IC<sub>70</sub>BA-

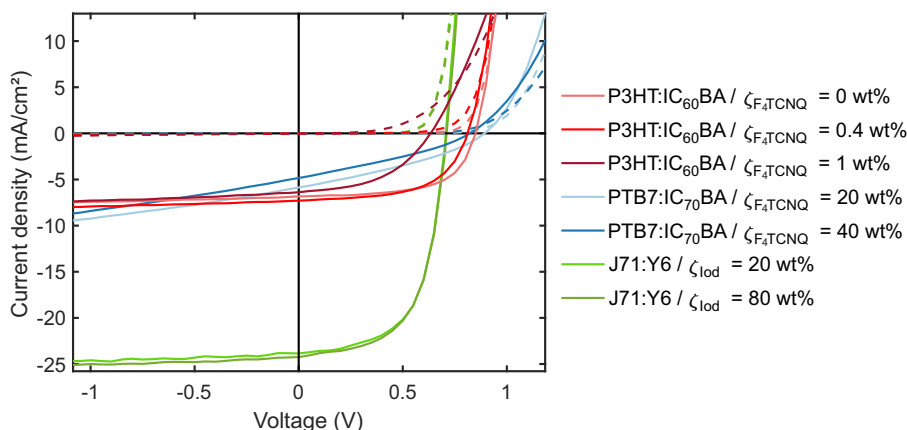


Abbildung 11.1: Vergleich der J-U-Kennlinien der aus Dispersion hergestellten Solarzellen unter Bestrahlung mit einer Sonne (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) für P3HT:IC<sub>60</sub>BA, PTB7:IC<sub>70</sub>BA und J71:Y6. Anhand von P3HT:IC<sub>70</sub>BA konnte gezeigt werden, dass geringe Dotand-Anteile (<0,4%) keinen großen Einfluss auf die Solarzellen haben. Erst bei größeren Dotand-Anteilen (>1%) ergaben sich wegen einer erhöhten Rekombination deutliche Einbußen bei Füllfaktor und Leerlaufspannung und somit ein deutlich reduzierter Wirkungsgrad. Dieser Effekt trat bei PTB7:IC<sub>70</sub>BA jedoch nicht im gleichen Maß auf. Wegen der schlechten Ladungsträgerextraktion bei einem Füllfaktor von etwa 30% ließ sich der Effekt aber schwer isolieren. Bei den Solarzellen aus J71:Y6 (Maximaler Wirkungsgrad von 10,6%) konnte hingegen selbst bei großen Iod-Anteilen (80 wt%) kaum eine Veränderung der Funktion der Solarzellen nachgewiesen werden (10,1% Wirkungsgrad).

Dispersionen nochmals deutlich größere Anteile des Dotanden F<sub>4</sub>TCNQ benötigt werden, wird die Funktion der Solarzelle negativ beeinflusst. Der Wirkungsgrad lag mit maximal 1,7% deutlich unter den erreichbaren 8-9%, ist aber vergleichbar mit aus Lösung hergestellten Solarzellen, deren Schichtbildung nicht durch Lösungsmitteladditive optimiert wurde. Durch die Verwendung des flüchtigen Dotanden Iod, ließ sich der Einfluss des Dotanden auf die Funktion von Solarzellen reduzieren. Der Einfluss der Iod-Dotierung wurde an nanopartikulären J71:Y6-Solarzellen getestet. Während in den bisher für nanopartikuläre Solarzellen verwendeten Polymer:Fulleren-Mischsystemen eigentlich nur das Donator-Polymer Strahlung absorbiert, trägt in den J71:Y6-Schichten auch der neuartige molekulare Akzeptor Y6 wesentlich zur Absorption bei. Dadurch ergibt sich ein dreimal so großer Kurzschlussstrom im Vergleich zu den P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen und insgesamt ein Wirkungsgrad von bis zu 10,6%. Dieser Wirkungsgrad stellt den Rekord für aus Nanopartikeldispersionen hergestellte Solarzellen zum Zeitpunkt dieser Arbeit dar. Der Wirkungsgrad ist sogar leicht höher als der Wirkungsgrad von aus Lösung hergestellten Solarzellen mit J71:Y6 in vergleichbarer Bauelementarchitektur (9,6%). [249, 250]

Der Vergleich der Solarzellen aus den drei verschiedenen Materialsystemen ermöglicht es, all-

gemeinere Aussagen über die Bildung der Mikrostruktur der BHJ von nanopartikulären Schichten zu treffen. Diese wird größtenteils schon vor der Schichtabscheidung durch die während der Fällung entstehenden Mikrostruktur der Nanopartikel vorgegeben. Sie kann nur zum Teil durch die thermische Nachbehandlung der lichtabsorbierenden Schicht beeinflusst werden. Die aus Nanopartikeln bestehende lichtabsorbierende Schicht von P3HT:IC<sub>60</sub>BA-Solarzellen lässt sich allein durch die thermische Nachbehandlung vollständig zu einer homogenen Schicht verschmelzen. Bisher wurde davon ausgegangen, dass dieses Verhalten notwendig ist, um eine effiziente Ladungsträgerextraktion aus der lichtabsorbierenden Schicht zu ermöglichen. Die nanopartikulären Schichten aus PTB7:Fulleren und J71:Y6 verschmelzen jedoch nicht in der gleichen Weise durch die thermische Nachbehandlung. Im Fall von J71:Y6 lässt sich der Füllfaktor aber trotzdem durch die thermische Nachbehandlung bei 180°C um ungefähr ein Fünftel im Vergleich zu 120°C steigern. Dadurch lässt sich mit J71:Y6 ein Füllfaktor von über 60% bei einer Schichtdicke von etwa 90 nm erreichen. Während die thermische Nachbehandlung zu einer effizienten Ladungsträgerextraktion aus J71:Y6-Solarzellen führt, wird bei den nanopartikulären Solarzellen aus PTB7-Fulleren nur ein Füllfaktor von 30% erreicht. Welche Kriterien erfüllt sein müssen, damit durch die thermische Nachbehandlung eine effiziente Ladungsträgerextraktion ermöglicht wird, bedarf weiterer Untersuchungen. Es konnte aber festgestellt werden, dass das vollständige Verschmelzen der nanopartikulären Schicht zu einer glatten Schicht kein ausschlaggebendes Kriterium darstellt.

Andererseits können in lichtabsorbierenden Schichten mit einer hohen Oberflächenrauigkeit Löcher auftreten, durch welche die obere mit der unteren Transportschicht verbunden wird. Werden Transportschichten verwendet, deren direkter Kontakt eine hohe Leitfähigkeit aufweist, sinkt der Parallelwiderstand und damit der Füllfaktor der Solarzellen. Als besonders kritisch auch für die Herstellung von Solarzellen aus Nanopartikeldispersionen hat sich deshalb die Auswahl der Transportschichten herausgestellt. Durch die Optimierung der Transportschichten konnte der Parallelwiderstand der nanopartikulären Solarzellen im Rahmen dieser Arbeit deutlich erhöht werden. Erst so konnte der Füllfaktor der nanopartikulären J71:Y6-Solarzellen von 52% auf bis zu 61% gesteigert werden, was zu dem oben genannten Wirkungsgrad führte.

Zuletzt konnte gezeigt werden, dass sich organische Photodioden aus P3HT:PC<sub>70</sub>BM -Nanopartikeldispersionen mit vergleichbaren Kenngrößen wie ihre lösungsprozessierten Pendanten herstellen lassen. Weil das minimal detektierbare Signal einer Photodiode hauptsächlich von der Rauschleistung und damit vom Schrotrauschen des Dunkelstroms abhängt, ist die Unterdrückung des Dunkelstroms von besonderer Bedeutung. Da bei der Abscheidung der lichtabsorbierenden Schicht aus einer Nanopartikeldispersion als Dispersionsmedium Lösungsmittel verwendet werden, die viele organische Schichten nicht auflösen, ergeben sich neue Freiheitsgrade im Schichtaufbau des Bauteils. Diese neuen Möglichkeiten wurden durch die Prozessierung auf



PTAA, einer Transportschicht, die sich ansonsten auflösen würde, demonstriert. Dadurch konnte der mittlere Dunkelstrom der organischen Photodioden deutlich reduziert werden, was die Detektivität der Photodioden erhöht.

Mit der Entwicklung einer Methode zur elektrostatischen Stabilisierung von organischen Nanopartikel-Dispersionen durch Dotierung lässt sich die Herstellung von Solarzellen aus tensidfreien Dispersionen auf eine ganze Reihe von aktuellen Donator-Polymeren erweitern. Durch die Kombination mit verschiedenen molekularen Akzeptoren, könnte der Wirkungsgrad von nanopartikulären Solarzellen perspektivisch in Reichweite zu ihren aus Lösung hergestellten Pendanten gelangen, welche aktuell Wirkungsgradrekorde von über 18% mit den neusten Materialien aufweisen. Aufbauend auf den Resultaten dieser Arbeit, müssen hierfür die folgenden Fragestellungen beantwortet werden:

### **Wie lässt sich die Dotiereffizienz in Dispersion insbesondere in Ethanol steigern?**

Es wurde festgestellt, dass Ethanol-Dispersionen aus organischen Halbleitern, die nur mit einer geringen Effizienz mit  $F_4TCNQ$  dotiert werden können, mit der Zeit instabil werden. Die Destabilisierung wurde auf die Reaktion des neutralen  $F_4TCNQ$ s mit Ethanol zurückgeführt. Das  $F_4TCNQ^-$ -Anion reagiert hingegen nicht mit Ethanol. Da im Fall einer geringen Dotiereffizienz der Großteil  $F_4TCNQ$ s neutral vorliegt, kann das neutrale  $F_4TCNQ$  mit Ethanol reagieren und steht nicht mehr zur Dotierung zur Verfügung. Um dieses Problem zu umgehen, wurde Acetonitril statt Ethanol als Dispersionsmedium verwendet. Dadurch wird nicht nur die Reaktion von  $F_4TCNQ$  mit dem Dispersionsmedium verhindert. Die deutlich höhere Permittivität von Acetonitril im Vergleich zu Ethanol führt auch zu einer geringeren coulombschen Anziehung zwischen den negativ geladenen  $F_4TCNQ^-$ -Anionen und den Nanopartikeln, wodurch sie die  $F_4TCNQ^-$ -Anionen leichter von den Nanopartikeln entfernen können. Während jedoch Ethanol nahezu uneingeschränkt als umweltfreundliches Lösungsmittel bezeichnet wird, ist die Einstufung von Acetonitril umstritten. Es ist der Verwendung von halogenierten Lösungsmitteln zwar deutlich vorzuziehen, perspektivisch sollte jedoch nach einer Alternative gesucht werden. Ein naheliegender Ansatz zur Erhöhung der Dotiereffizienz stellt die Verwendung stärkerer Dotanden dar. Da damit vermutlich auch die Reaktivität des Dotanden steigt, könnte das aber auch vermehrt zu einer Reaktion mit Ethanol führen. Beide Probleme, also die geringe Dotiereffizienz und die Reaktion von  $F_4TCNQ$  könnten sich durch den Austausch der bei der Dotierung entstehenden Gegenionen lösen lassen. Durch die Zugabe von Ionen, die  $F_4TCNQ$  als Gegenion zur Ladung auf den Partikeln in der Stern-Schicht austauschen können, würde die Rückreaktion der Dotierung verhindert. In der Dispersion könnte das einerseits die Dotiereffizienz steigern,

andererseits die Destabilisierung durch die Rückreaktion verhindern. Damit könnte perspektivisch auch die Verwendung von Ethanol als Dispersionsmedium wieder ermöglicht werden.

### **Wie lässt sich die Mikrostruktur der BHJ einer nanopartikulären Schicht einstellen?**

Da sich die Mikrostruktur der BHJ nicht durch Lösungsmitteladditive steuern lässt, wird sie zum Großteil schon während der Fällung festgelegt und kann nur durch eine thermische Nachbehandlung angepasst werden. Daraus ergeben sich völlig neue Anforderungen an die organischen Halbleiter. Bisher gibt es noch zu wenige Erkenntnisse darüber, ob und wie sich die Mikrostruktur innerhalb der Nanopartikel einstellen lässt. Wegen der hohen Geschwindigkeit der Fällung sind die organischen Halbleiter in den Nanopartikeln tendenziell gut durchmischt. Um eine insgesamt vorteilhafte Mikrostruktur zu erzeugen, müsste die thermische Nachbehandlung in diesem Fall also eine gewisse Phasenseparation erzeugen.

Mikrostrukturanalysen an aus Lösung hergestellten J71:Y6-Solarzellen weisen beispielsweise auf eine zu starke Phasenseparation hin. Möglicherweise könnte diese Tendenz zur Phasenseparation bei nanopartikulären Schichten eine treibende Kraft zur Ausbildung einer vorteilhaften Mikrostruktur sein. Trotz der vermeintlichen Tendenz von J71 und Y6 zur Phasenseparation, bilden sie während der Fällung Mischpartikel. J71 und ITIC bilden hingegen wahrscheinlich überwiegend getrennte Nanopartikel, was letztlich zum Sedimentieren von ITIC führt. Neben den Anforderungen, die an die Akzeptoren gestellt werden, um in der nanopartikulären Schicht eine optimale Mikrostruktur zu erreichen, müssen Donator und Akzeptor auch Mischpartikel bilden, um die Herstellung organischer Solarzellen aus einer Dispersion zu ermöglichen. Die Übersetzung dieser Anforderungen in Auswahl- bzw. Designkriterien ist elementar, um den Wirkungsgrad nanopartikulärer Solarzellen weiter zu steigern.

### **Wie lassen sich Leckströme unterdrücken, die in nanopartikulären Schichten vermehrt auftreten?**

Da die lichtabsorbierende Schicht von nanopartikulären Solarzellen aus einer Ansammlung aufeinandergeschichteter Nanopartikel besteht, können vermehrt Verbindungen zwischen den umliegenden Transportschichten auftreten, durch die Leckströme fließen können. Damit sinkt der Parallelwiderstand der Solarzelle und entsprechend auch der Füllfaktor. Zwar konnte der Parallelwiderstand nanopartikulärer Solarzellen im Rahmen dieser Arbeit verbessert werden, die eingesetzten Transportschichten führten jedoch noch nicht zu einem ideal sperrenden Kontakt. Entsprechend könnte sich der Füllfaktor der Solarzellen durch die Verwendung einer optimierten Kombination aus Transportschichten weiter steigern lassen. Dazu müssen die Transportschichten im direkten Kontakt ein gleichrichtendes Verhalten mit einer hohen Schwellspannung

aufweisen. Gleichzeitig müssen diese immer noch eine optimale Anpassung an die Energieniveaus von Donator und Akzeptor aufweisen, um eine effiziente Ladungsträgerextraktion zu ermöglichen. Wird eine entsprechende Kombination zweier Transportschichten gefunden, könnte auch die Verwendung weniger stabiler Dispersionen ermöglicht werden, deren Agglomerate ansonsten die gesamte Solarzelle kurzschließen.



# A Verwendete Materialien

## Lichtabsorbierende organische Halbleiter

### Donatoren

- P3HT, regioregularity  $\geq 90\%$ , "4002-EE", Mw = 50-70 kg/mol von Rieke Metals  
Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
- BQR bereitgestellt von David Jones (School of Chemistry, Bio21 Institute, The University of Melbourne, Australien)  
Benzodithiophen-quaterthiophen-rhodanin
- PDCBT von 1-Material  
Poly[5,5'-bis(2-butyloctyl)-(2,2'-bithiophen)-4,4'-dicarboxylat-*alt*-5,5'-2,2'-bithiophen]
- PCDTBT von 1-Material  
Poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
- PDPPTBT von Solarmer  
Poly(diketopyrrolopyrrol thiophen-benzothiadiazol)
- PDTP-DFBT von 1-Material  
Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyl octyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran)-*alt*-4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol)]
- PBPD-Th  
Poly [*meta*-alkoxyphenyl benzodithiophene-*alt*-thienyl benzodithiophen-4,8-dion]
- PBDTTT-CF von 1-Material  
Poly[1-(6-4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2-yl-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-*b*]thiophen-2-yl)-1-octanon]
- DTS[FBTTh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> von 1-Material  
7,7'-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[*c*][1,2,5] thiadiazol)
- PBDT-TS1 von 1-Material

Poly[4,8-bis[5-(octylthio)-thiophen-2-yl]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen-2,6-diyl]-*alt*-[2-ethylhexyl-3-fluorothieno[3,4-*b*]-thiophen-2-carboxylat]

- PTB7 von 1-Material

Poly [[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-*b*]thiophendiyl]]

- PTB7-Th von 1-Material

Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen-2,6-diyl]-*alt*-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-*b*]thiophen-)-2-carboxylat-2,6-diyl]

- PBDB-T von 1-Material

Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen))-*alt*-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-*c*:4',5'-*c'*]-dithiophen-4,8-dion))]

- PM6 von 1-Material

Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen))-*alt*-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-*c*:4',5'-*c'*]-dithiophen-4,8-dion))]

- PM7 bereitgestellt durch Bing Guo (School of Chemistry, Soochow University, Suzhou, China)

Poly[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-4-chloro-2-thienyl]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen-2,6-diyl]-2,5-thiophenediyl[5,7-bis(2-ethylhexyl)-4,8-dioxo-4H,8H-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]-dithiophen-1,3-diyl]-2,5-thiophenediyl]

- PTZ1 bereitgestellt durch Bing Guo (School of Chemistry, Soochow University, Suzhou, China)

2-((5-(10-butyl-10H-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)methylen)malononitril

- PBDTT-QFF bereitgestellt vom Fraunhofer IAP in Potsdam in Zusammenarbeit mit Advent Technologies in Patras, Griechenland

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)chinoxalin)

- PBDTO-QF bereitgestellt vom Fraunhofer IAP in Potsdam in Zusammenarbeit mit Advent Technologies in Patras, Griechenland

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)

- KE31 bereitgestellt vom Fraunhofer IAP in Potsdam in Zusammenarbeit mit Advent Technologies in Patras, Griechenland  
Benzodithiophen-Thiophen-Quinoxalin-Thiophen
- J71 von Ossila  
Poly[[5,6-difluoro-2-(2-hexyldecyl)-2*H*-benzotriazol-4,7-diyl]-2,5-thiophenediyl[4,8-bis[5-(tripropylsilyl)-2-thienyl]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl]-2,5-thiophenediyl]

### Akzeptoren

- PC<sub>60</sub>BM von Solenne  
[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Butansäuremethylester
- PC<sub>70</sub>BM von Solenne  
[6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-Butansäuremethylester
- IC<sub>60</sub>BA von Solenne  
Inden-C<sub>60</sub>-bisaddukt
- IC<sub>70</sub>BA von Lumtec  
Inden-C<sub>70</sub>-bisaddukt
- ITIC von Brilliant Matters  
3,9-bis(2-methylen-(3-(1,1-dicyanomethylen)-indanon))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen
- ITIC-F von Brilliant Matters  
3,9-bis(2-methylen-((3-(1,1-dicyanomethylen)-6,7-difluoro)-indanon))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen
- ITIC-M von 1-Material  
3,9-bis(2-methylen-((3-(1,1-dicyanomethylen)-6/7-methyl)-indanon))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen
- ITIC-Th von 1-Material  
3,9-bis(2-methylen-(3-(1,1-dicyanomethylen)-indanon))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen
- EH-IDTBR von 1-Material  
(5*Z*,5'*Z*)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetra(2-ethylhexyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen-2,7-diyl)bis(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methanylyliden))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-on)

- O-IDTBR von 1-Material  
(5*Z*,5'*Z*)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetraoctyl-4,9-dihydro-*s*-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b*']dithiophen-2,7-diyl)bis(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methanylyliden))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-on)
- Y6 von 1-Material  
2,2'-((2*Z*,2'*Z*)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*e*]thieno[2'',3':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-*g*]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-*b*]indol-2,10-diyl)bis(methanylyliden))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indene-2,1-diyliden))dimalononitril
- N2200 von Polyera  
Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-*alt*-5,5'-(2,2'-bithiophene)

## Dotanden

- F<sub>4</sub>TCNQ von Ossila  
7,7,8,8-Tetracyan-2,3,5,6-tetrafluor-chinodimethan
- Iod

## Transportschichten

### Materialien für den Lochtransport

- PEDOT:PSS von Heraeus, verschiedene Formulierungen: HTL-Solar und VP AI 4083  
Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat
- PTAA von Sigma-Aldrich  
Poly-[bis-(4-phenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-amin]
- TFB  
Poly(9,9-dioctylfluoren)-co-N-(1,4-butylphenyl)diphenylamin)
- MoO<sub>x</sub> von ACS Reagent
- NiO<sub>x</sub>
- 2PACz von TCI  
[2-(9*H*-Carbazol-9-yl)ethyl]Phosphonsäure
- MeO-2PACz von TCI  
[2-(3,6-Dimethoxy-9*H*-carbazol-9-yl)ethyl]Phosphonsäure



### Materialien für den Elektronentransport

- ZnO - als Nanopartikel-Dispersion 1 wt% in Butanol, synthetisiert nach [276]
- PDIN von 1-Material  
N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]perylene-3,4,9,10-Tetracarbonsäureamid
- PDINN von 1-Material  
N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]perylene-3,4,9,10-Tetracarbonsäureamid



## Literatur

- [1] ASCA, Fotografie von semitransparenten Solarzellen in einer Installation des Marjan van Aubel Studios für den niederländischen Pavillon in der Expo, Dubai.  
<https://de.asca.com/projekte/asca-structures-de/skylights-aus-organischen-solarzellen-von-asca-der-niederlaendische-pavillon-auf-der-expo-2020-in-dubai-oeffnet-fuer-besucher> (besucht am 15. 01. 2022).
- [2] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2021**, *29*, 657–667.
- [3] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nature Energy* **2016**, *1*, 1–7.
- [4] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 85–88.
- [5] P.-P. Cheng, L. Zhou, J.-A. Li, Y.-Q. Li, S.-T. Lee, J.-X. Tang, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 2158–2163.
- [6] R. Lampande, G. W. Kim, D. C. Choe, J. Hoon Kong, J. H. Kwon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *125*, 276–282.
- [7] A. R. B. Mohd Yusoff, H. P. Kim, J. Jang, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 858–861.
- [8] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Advanced Materials* **2010**, *22*, E135–E138.
- [9] J. Zhao, C. Yao, M. U. Ali, J. Miao, H. Meng, *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, *4*, 3487–3504.
- [10] Q. Wei, J. Yuan, Y. Yi, C. Zhang, Y. Zou, *National Science Review* **2021**, *8*, 2021.
- [11] S. Li, C.-Z. Li, M. Shi, H. Chen, *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 1554–1567.
- [12] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, *Science Bulletin* **2020**, *65*, 272–275.
- [13] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P. A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, Y. Zou, *Joule* **2019**, *3*, 1140–1151.

- [14] A. Anctil, E. Lee, R. R. Lunt, *Applied Energy* **2020**, *261*, 114429.
- [15] X. P. Lyu, L. W. Zeng, H. Guo, I. J. Simpson, Z. H. Ling, Y. Wang, F. Murray, P. K. Louie, S. M. Saunders, S. H. Lam, D. R. Blake, *Environmental Pollution* **2017**, *220*, 87–94.
- [16] J. M. DeSimone, *Science* **2002**, *297*, 799–803.
- [17] R. K. Henderson, C. Jiménez-González, D. J. C. Constable, S. R. Alston, G. G. A. Inglis, G. Fisher, J. Sherwood, S. P. Binks, A. D. Curzons, *Green Chemistry* **2011**, *13*, 854–862.
- [18] K. Alfonsi, J. Colberg, P. J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T. A. Johnson, H. P. Kleine, C. Knight, M. A. Nagy, D. A. Perry, M. Stefaniak, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 31–36.
- [19] D. Prat, O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. Ruisseau, P. Cruciani, P. Hosek, *Organic Process Research & Development* **2013**, *17*, 1517–1525.
- [20] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, *Nature Communications* **2019**, *10*, 2515.
- [21] Y. Wang, C. Xu, C. Wang, Y. Yan, Q. Sun, X. Ma, F. Zhang, *Journal of Polymer Science* **2022**, *60*, 968–974.
- [22] Y.-J. Su, H. Nie, C.-F. Chang, S.-C. Huang, Y.-H. Huang, T.-W. Chen, K.-K. Hsu, T.-Y. Lee, H.-M. Shih, C.-W. Ko, J.-T. Chen, C.-S. Hsu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 59043–59050.
- [23] J. Jing, S. Dong, K. Zhang, B. Xie, J. Zhang, Y. Song, F. Huang, *Nano Energy* **2022**, *93*, 106814.
- [24] H. Tabata, M. Akamatsu, M. Fujii, S. Hayashi, *Japanese Journal of Applied Physics* **2007**, *46*, 4338–4343.
- [25] S. Gärtner, S. Reich, M. Bruns, J. Czolk, A. Colsmann, *Nanoscale* **2016**, *8*, 6721–6727.
- [26] S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E.-M. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A. E. Türeli, B. Penth, B. Baumstümmler, A. Colsmann, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 6653–6657.
- [27] C. Xie, X. Tang, M. Berlinghof, S. Langner, S. Chen, A. Späth, N. Li, R. H. Fink, T. Unruh, C. J. Brabec, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 23225–23234.
- [28] C. Xie, A. Classen, A. Späth, X. Tang, J. Min, M. Meyer, C. Zhang, N. Li, A. Osvet, R. H. Fink, C. J. Brabec, *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1702857.

- [29] S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A. David Kilcoyne, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *110*, 43–48.
- [30] X. Pan, A. Sharma, D. Gedefaw, R. Kroon, A. Diaz de Zerio, N. P. Holmes, A. D. Kilcoyne, M. G. Barr, A. Fahy, M. Marks, X. Zhou, W. Belcher, P. C. Dastoor, M. R. Andersson, *Organic Electronics* **2018**, *59*, 432–440.
- [31] F. J. M. Colberts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 13380–13389.
- [32] C. Xie, T. Heumüller, W. Gruber, X. Tang, A. Classen, I. Schuldes, M. Bidwell, A. Späth, R. H. Fink, T. Unruh, I. McCulloch, N. Li, C. J. Brabec, *Nature Communications* **2018**, *9*, 5335.
- [33] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1977**, 578–580.
- [34] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2015**.
- [35] W. Demtröder, *Molecular Physics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2005**.
- [36] G. Li, W.-H. Chang, Y. Yang, *Nature Reviews Materials* **2017**, *2*, 17043.
- [37] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, Deutschland, **2006**.
- [38] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2018**.
- [39] Wikimedia Commons, Depiction of Franck Condon principle in absorption and fluorescence. **2014**,  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck\\_Condon\\_Diagram.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck_Condon_Diagram.svg)  
(besucht am 13. 11. 2021).
- [40] Wikimedia Commons, Depiction of absorption and fluorescence progression due to changes in vibrational levels during electronic transition, **2006**,  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vibration-fluor-abs.png>  
(besucht am 13. 11. 2021).
- [41] W. Tress, *Organic Solar Cells*, Springer International Publishing, Basel, Schweiz, **2014**.
- [42] J. W. Verhoeven, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 2223–2286.

- [43] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure and Applied Chemistry* **1965**, *11*, 371–392.
- [44] F. C. Spano, C. Silva, *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 477–500.
- [45] F. C. Spano, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *43*, 429–439.
- [46] F. Paquin, H. Yamagata, N. J. Hestand, M. Sakowicz, N. Bérubé, M. Côté, L. X. Reynolds, S. A. Haque, N. Stingelin, F. C. Spano, C. Silva, *Physical Review B* **2013**, *88*, 155202.
- [47] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. Langeveld-Voss, A. J. Spiering, R. A. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. De Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- [48] H. Yamagata, F. C. Spano, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 184901.
- [49] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, F. C. Spano, *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 206406.
- [50] J. Clark, J.-F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, C. Silva, *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 163306.
- [51] C. Scharsich, R. H. Lohwasser, M. Sommer, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Thelakkat, D. Neher, A. Köhler, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 442–453.
- [52] E. T. Niles, J. D. Roehling, H. Yamagata, A. J. Wise, F. C. Spano, A. J. Moulé, J. K. Grey, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 259–263.
- [53] B. Wegner, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, **2019**.
- [54] S. Olthof, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2010**.
- [55] S. Winkler, P. Amsalem, J. Frisch, M. Oehzelt, G. Heimel, N. Koch, *Materials Horizons* **2015**, *2*, 427–433.
- [56] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, *Science* **2000**, *287*, 839–842.
- [57] P. Pingel, D. Neher, *Physical Review B* **2013**, *87*, 115209.
- [58] H. Méndez, G. Heimel, S. Winkler, J. Frisch, A. Opitz, K. Sauer, B. Wegner, M. Oehzelt, C. Röthel, S. Duhm, D. Többens, N. Koch, I. Salzmann, *Nature Communications* **2015**, *6*, 1–11.
- [59] C. Wang, D. T. Duong, K. Vandewal, J. Rivnay, A. Salleo, *Physical Review B* **2015**, *91*, 85205.

- [60] G. Heimel, *ACS Central Science* **2016**, *2*, 309–315.
- [61] R. Q. Png, M. C. Ang, M. H. Teo, K. K. Choo, C. G. Tang, D. Belaineh, L. L. Chua, P. K. Ho, *Nature Communications* **2016**, *7*, 1–9.
- [62] M. G. Voss, D. T. Scholes, J. R. Challa, B. J. Schwartz, *Faraday Discussions* **2019**, *216*, 339–362.
- [63] T. J. Aubry, J. C. Axtell, V. M. Basile, K. J. Winchell, J. R. Lindemuth, T. M. Porter, J. Y. Liu, A. N. Alexandrova, C. P. Kubiak, S. H. Tolbert, A. M. Spokoyny, B. J. Schwartz, *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1805647.
- [64] T. J. Aubry, K. J. Winchell, C. Z. Salamat, V. M. Basile, J. R. Lindemuth, J. M. Stauber, J. C. Axtell, R. M. Kubena, M. D. Phan, M. J. Bird, A. M. Spokoyny, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 2001800.
- [65] Höfle, S., Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2014**.
- [66] J. H. Bombile, S. Shetty, M. J. Janik, S. T. Milner, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 4032–4042.
- [67] R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F. P. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney, A. Salleo, *Nature Materials* **2013**, *12*, 1038–1044.
- [68] P. Pingel, A. Zen, R. D. Abellón, F. C. Grozema, L. D. Siebbeles, D. Neher, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2286–2295.
- [69] I. E. Jacobs, A. J. Moulé, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1703063.
- [70] A. D. Scaccabarozzi, A. Basu, F. Aniés, J. Liu, O. Zapata-Arteaga, R. Warren, Y. Firdaus, M. I. Nugraha, Y. Lin, M. Campoy-Quiles, N. Koch, C. Müller, L. Tsetseris, M. Heeney, T. D. Anthopoulos, *Chemical Reviews* **2022**, *122*, 4420–4492.
- [71] I. Salzmänn, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler, N. Koch, *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 370–378.
- [72] P. S. Marqués, G. Londi, B. Yurash, T. Q. Nguyen, S. Barlow, S. R. Marder, D. Beljonne, *Chemical Science* **2021**, *12*, 7012–7022.
- [73] F. Ghani, A. Opitz, P. Pingel, G. Heimel, I. Salzmänn, J. Frisch, D. Neher, A. Tsami, U. Scherf, N. Koch, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53*, 58–63.
- [74] P. Pingel, M. Arvind, L. Kölln, R. Steyrlleuthner, F. Kraffert, J. Behrends, S. Janietz, D. Neher, *Advanced Electronic Materials* **2016**, *2*, 1600204.

- [75] T. Schneider, S. Gärtner, B. Ebenhoch, J. Behrends, A. Colsmann, *Synthetic Metals* **2016**, *221*, 201–205.
- [76] T. Schneider, J. Czolk, D. Landerer, S. Gärtner, A. Puetz, M. Bruns, J. Behrends, A. Colsmann, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 14703–14708.
- [77] T. Schneider, F. Limberg, K. Yao, A. Armin, N. Jürgensen, J. Czolk, B. Ebenhoch, P. Friederich, W. Wenzel, J. Behrends, H. Krüger, A. Colsmann, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 770–776.
- [78] M. Arvind, C. E. Tait, M. Guerrini, J. Krumland, A. M. Valencia, C. Cocchi, A. E. Mansour, N. Koch, S. Barlow, S. R. Marder, J. Behrends, D. Neher, *The Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124*, 7694–7708.
- [79] B. Wegner, D. Lungwitz, A. E. Mansour, C. E. Tait, N. Tanaka, T. Zhai, S. Duhm, M. Forster, J. Behrends, Y. Shoji, A. Opitz, U. Scherf, E. J. List-Kratochvil, T. Fukushima, N. Koch, *Advanced Science* **2020**, *7*, 2001322.
- [80] D. T. Scholes, P. Y. Yee, J. R. Lindemuth, H. Kang, J. Onorato, R. Ghosh, C. K. Luscombe, F. C. Spano, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Advanced Functional Materials* **2017**, *27*, 1702654.
- [81] C. Enengl, S. Enengl, S. Pluczyk, M. Havlicek, M. Lapkowski, H. Neugebauer, E. Ehrenfreund, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3836–3844.
- [82] I. E. Jacobs, C. Cendra, T. F. Harrelson, Z. I. Bedolla Valdez, R. Faller, A. Salleo, A. J. Moulé, *Materials Horizons* **2018**, *5*, 655–660.
- [83] D. A. Stanfield, Y. Wu, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Chemistry of Materials* **2021**, *33*, 2343–2356.
- [84] J. Gao, J. D. Roehling, Y. Li, H. Guo, A. J. Moulé, J. K. Grey, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 5638.
- [85] J. Gao, B. W. Stein, A. K. Thomas, J. A. Garcia, J. Yang, M. L. Kirk, J. K. Grey, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 16396–16402.
- [86] L. Müller, D. Nanova, T. Glaser, S. Beck, A. Pucci, A. K. Kast, R. R. Schröder, E. Mankel, P. Pingel, D. Neher, W. Kowalsky, R. Lovrincic, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 4432–4439.
- [87] K. Tang, F. M. McFarland, S. Travis, J. Lim, J. D. Azoulay, S. Guo, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 11925–11928.
- [88] F. M. McFarland, L. R. Bonnette, E. A. Acres, S. Guo, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 5764–5771.



- [89] J. Hynynen, D. Kiefer, L. Yu, R. Kroon, R. Munir, A. Amassian, M. Kemerink, C. Müller, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8140–8148.
- [90] E. Lim, K. A. Peterson, G. M. Su, M. L. Chabynyc, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 998–1010.
- [91] D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney, A. Salleo, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 1330–1336.
- [92] J. E. Cochran, M. J. Junk, A. M. Glaudell, P. L. Miller, J. S. Cowart, M. F. Toney, C. J. Hawker, B. F. Chmelka, M. L. Chabynyc, *Macromolecules* **2014**, *47*, 6836–6846.
- [93] I. E. Jacobs, E. W. Aasen, J. L. Oliveira, T. N. Fonseca, J. D. Roehling, J. Li, G. Zhang, M. P. Augustine, M. Mascal, A. J. Moulé, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 3454–3466.
- [94] A. E. Mansour, D. Lungwitz, T. Schultz, M. Arvind, A. M. Valencia, C. Cocchi, A. Opitz, D. Neher, N. Koch, *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 2870–2879.
- [95] D. T. Scholes, S. A. Hawks, P. Y. Yee, H. Wu, J. R. Lindemuth, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4786–4793.
- [96] I. E. Jacobs, J. Li, S. L. Burg, D. J. Bilsky, B. T. Rotondo, M. P. Augustine, P. Stroeve, A. J. Moulé, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1905–1912.
- [97] B. Wegner, L. Grubert, C. Dennis, A. Opitz, A. Röttger, Y. Zhang, S. Barlow, S. R. Marder, S. Hecht, K. Müllen, N. Koch, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 13839–13848.
- [98] D. Kiefer, R. Kroon, A. I. Hofmann, H. Sun, X. Liu, A. Giovannitti, D. Stegerer, A. Cano, J. Hynynen, L. Yu, Y. Zhang, D. Nai, T. F. Harrelson, M. Sommer, A. J. Moulé, M. Kemerink, S. R. Marder, I. McCulloch, M. Fahlman, S. Fabiano, C. Müller, *Nature Materials* **2019**, *18*, 149–155.
- [99] I. E. Jacobs, Y. Lin, Y. Huang, X. Ren, D. Simatos, C. Chen, D. Tjhe, M. Statz, L. Lai, P. A. Finn, W. G. Neal, G. D’Avino, V. Lemaire, S. Fratini, D. Beljonne, J. Strzalka, C. B. Nielsen, S. Barlow, S. R. Marder, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Advanced Materials* **2021**, 2102988.
- [100] J. Li, I. Duchemin, O. M. Roscioni, P. Friederich, M. Anderson, E. Da Como, G. Kociok-Köhn, W. Wenzel, C. Zannoni, D. Beljonne, X. Blase, G. D’Avino, *Materials Horizons* **2019**, *6*, 107–114.
- [101] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, P. Heremans, H. Bässler, *Physical Review B* **2005**, *72*, 235202.

- [102] R. Ghosh, A. R. Chew, J. Onorato, V. Pakhnyuk, C. K. Luscombe, A. Salleo, F. C. Spano, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 18048–18060.
- [103] R. Ghosh, F. C. Spano, *Accounts of Chemical Research* **2020**, *53*, 2201–2211.
- [104] F. P. V. Koch, M. Heeney, P. Smith, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 13699–13709.
- [105] H. Zhu, C. Liu, H. Song, J. Xu, F. Kong, J. Wang, *Electronic Materials Letters* **2014**, *10*, 427–431.
- [106] S. Park, S. H. Yu, J. Kim, M. Kang, K. M. Sim, D. S. Chung, *Organic Electronics* **2019**, *68*, 63–69.
- [107] H. Hase, K. O’Neill, J. Frisch, A. Opitz, N. Koch, I. Salzmann, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 25893–25899.
- [108] J. Li, C. W. Rochester, I. E. Jacobs, S. Friedrich, P. Stroeve, M. Riede, A. J. Moulé, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 28420–28428.
- [109] A. Opitz, J. Wagner, W. Brütting, I. Salzmann, N. Koch, J. Manara, J. Pflaum, A. Hinderhofer, F. Schreiber, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **2010**, *16*, 1707–1717.
- [110] Y. Firdaus, V. M. Le Corre, S. Karuthedath, W. Liu, A. Markina, W. Huang, S. Chattopadhyay, M. M. Nahid, M. I. Nugraha, Y. Lin, A. Seitkhan, A. Basu, W. Zhang, I. McCulloch, H. Ade, J. Labram, F. Laquai, D. Andrienko, L. J. A. Koster, T. D. Anthopoulos, *Nature Communications* **2020**, *11*, 1–10.
- [111] C. Sprau, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2019**.
- [112] S. Karuthedath, J. Gorenflot, Y. Firdaus, N. Chaturvedi, C. S. De Castro, G. T. Harrison, J. I. Khan, A. Markina, A. H. Balawi, T. A. D. Peña, W. Liu, R. Z. Liang, A. Sharma, S. H. Paleti, W. Zhang, Y. Lin, E. Alarousu, D. H. Anjum, P. M. Beaujuge, S. De Wolf, I. McCulloch, T. D. Anthopoulos, D. Baran, D. Andrienko, F. Laquai, *Nature Materials* **2020**, *20*, 378–384.
- [113] A. Armin, M. Velusamy, P. Wolfer, Y. Zhang, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 173–181.
- [114] D. Bartesaghi, I. D. C. Pérez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher, L. J. A. Koster, *Nature Communications* **2015**, *6*, 1–10.
- [115] W. Tress, O. Inganäs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *117*, 599–603.

- [116] L. Li, F. Zhang, W. Wang, Q. An, J. Wang, Q. Sun, M. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 5890–5897.
- [117] J. Kniepert, I. Lange, J. Heidbrink, J. Kurpiers, T. J. K. Brenner, L. J. A. Koster, D. Neher, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 8310–8320.
- [118] S. Zeiske, O. J. Sandberg, N. Zarrabi, W. Li, P. Meredith, A. Armin, *Nature Communications* **2021**, *12*, 1–7.
- [119] W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J. P. C. Baena, A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 151–165.
- [120] K. Tvingstedt, C. Deibel, *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1502230.
- [121] R. Steim, T. Ameri, P. Schilinsky, C. Waldauf, G. Dennler, M. Scharber, C. J. Brabec, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 3256–3261.
- [122] B. A. Collins, F. A. Bokel, D. M. DeLongchamp in *Organic Photovoltaics*, (Hrsg.: C. Brabec, U. Scherf), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**, S. 377–420.
- [123] L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, F. A. Bokel, S. Engmann, K. W. Chou, A. Amassian, E. Schaible, A. Hexemer, *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1400975.
- [124] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Materials* **2005**, *4*, 864–868.
- [125] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3597–3602.
- [126] C. Sprau, J. Kattenbusch, Y. Li, E. Müller, D. Gerthsen, R. Berger, J. J. Michels, A. Colmann, *Solar RRL* **2021**, *5*, 2100238.
- [127] Y. Xiong, L. Ye, A. Gadisa, Q. Zhang, J. J. Rech, W. You, H. Ade, *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1806262.
- [128] A. Veysel Tunc, A. De Sio, D. Riedel, F. Deschler, E. Da Como, J. Parisi, E. Von Hauff, *Organic Electronics* **2012**, *13*, 290–296.
- [129] H. Yan, J. G. Manion, M. Yuan, F. P. G. de Arquer, G. R. McKeown, S. Beaupré, M. Leclerc, E. H. Sargent, D. S. Seferos, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 6491–6496.
- [130] S. Yu, Q. Yang, W. Yu, J. Zhang, J. Liu, S. Jin, X. Guo, C. Li, *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 7650–7656.
- [131] X. Xu, L. Yu, H. Yan, R. Li, Q. Peng, *Energy & Environmental Science* **2020**, *13*, 4381–4388.

- [132] Z. Shang, T. Heumueller, R. Prasanna, G. F. Burkhard, B. D. Naab, Z. Bao, M. D. McGehee, A. Salleo, *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1601149.
- [133] Y. Xiong, L. Ye, A. Gadisa, Q. Zhang, J. J. Rech, W. You, H. Ade, *Advanced Functional Materials* **2018**, *29*, 1806262.
- [134] R. Yu, H. Yao, L. Hong, M. Gao, L. Ye, J. Hou, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *8*, 44–49.
- [135] J. Kniepert, I. Lange, N. J. van der Kaap, L. J. A. Koster, D. Neher, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1301401.
- [136] J. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall, Hoboken, Vereinigte Staaten, **2003**.
- [137] N. E. Jackson, K. L. Kohlstedt, B. M. Savoie, M. Olvera de la Cruz, G. C. Schatz, L. X. Chen, M. A. Ratner, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 6254–6262.
- [138] Y. Kim, J. Choi, C. Lee, Y. Kim, C. Kim, T. L. Nguyen, B. Gautam, K. Gundogdu, H. Y. Woo, B. J. Kim, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 5663–5672.
- [139] G. Lagaly, *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, (Hrsg.: O. Schulz, R. Zimehl, K. Beneke), Steinkopff, Darmstadt, Deutschland, **1997**.
- [140] T. Cosgrove (Editor), *Colloid science : principles, methods and applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2010**.
- [141] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, *322*, 549–560.
- [142] M. von Smoluchowski, *Annalen der Physik* **1906**, *326*, 756–780.
- [143] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2015**.
- [144] I. D. Morrison, *Colloids and Surfaces A* **1993**, *71*, 1–37.
- [145] W. H. Briscoe, R. G. Horn, *Langmuir* **2002**, *18*, 3945–3956.
- [146] C. E. Espinosa, Q. Guo, V. Singh, S. H. Behrens, *Langmuir* **2010**, *26*, 16941–16948.
- [147] W. H. Briscoe, P. Attard, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 5452.
- [148] P. C. Van Der Hoeven, J. Lyklema, *Advances in Colloid and Interface Science* **1992**, *42*, 205–277.
- [149] P. Marlow, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2021**.

- [150] R. P. Sear, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 033101.
- [151] N. T. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7610–7630.
- [152] D. W. Oxtoby, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 91–97.
- [153] J. Polte, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809–6830.
- [154] T. I. Morozova, A. Nikoubashman, *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, *122*, 2130–2137.
- [155] C. Zhang, V. J. Pansare, R. K. Prud'homme, R. D. Priestley, *Soft Matter* **2011**, *8*, 86–93.
- [156] N. Li, A. Nikoubashman, A. Z. Panagiotopoulos, *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *149*, 084904.
- [157] J. Aubry, F. Ganachaud, J.-P. Cohen Addad, B. Cabane, *Langmuir* **2009**, *25*, 1970–1979.
- [158] A. Nikoubashman, V. E. Lee, C. Sosa, R. K. Prud'homme, R. D. Priestley, A. Z. Panagiotopoulos, *ACS Nano* **2015**, *10*, 1425–1433.
- [159] W. N. Sharratt, V. E. Lee, R. D. Priestley, J. T. Cabral, *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, 4746–4768.
- [160] C. H. Wu, C. C. Hua, C. I. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 12005–12014.
- [161] J. Schneider, M. K. Meinel, H. Dittmar, F. Müller-Plathe, *Macromolecules* **2020**, *53*, 8889–8900.
- [162] Y. Takizawa, T. Shimomura, T. Miura, *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 6282–6289.
- [163] T. Ito, T. Shimomura, T. Miura, *Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 1108–1117.
- [164] W. Cao, J. Li, H. Chen, J. Xue, *Journal of Photonics for Energy* **2014**, *4*, 040990.
- [165] M.-Y. Liu, C.-H. Chang, K.-H. Tsai, D.-S. Wang, S.-B. Lin, P.-Y. Chen, Y.-H. Lin, W.-H. Lin, C.-F. Lin in 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, **2009**, S. 000150–000152.
- [166] T.-S. Huang, C.-Y. Huang, Y.-K. Su, Y.-C. Chen, J.-S. Fang, T.-C. Wen, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2010**, *28*, 702.

- [167] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry) **2005**, *101*, 174–201.
- [168] S. Gärtner, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2016**.
- [169] H. Takeuchi, M. Kobashi, Chemistry Letters **1999**, *28*, 415–416.
- [170] H. Shimizu, M. Yamada, R. Wada, M. Okabe, Polymer Journal **2007**, *40*, 33–36.
- [171] K. Alfonsi, J. Colberg, P. J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T. A. Johnson, H. P. Kleine, C. Knight, M. A. Nagy, D. A. Perry, M. Stefaniak, Green Chemistry **2008**, *10*, 31–36.
- [172] D. Prat, O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. Ruisseau, P. Cruciani, P. Hosek, Organic Process Research and Development **2013**, *17*, 1517–1525.
- [173] F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. M. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. Robert McElroy, J. Sherwood, Sustainable Chemical Processes **2016**, *4*, 1–24.
- [174] S. Lee, D. Jeong, C. Kim, C. Lee, H. Kang, H. Y. Woo, B. J. Kim, ACS Nano **2020**, *14*, 14493–14527.
- [175] Standard Test Method for Electrical Performance of Photovoltaic Cells Using Reference Cells Under Simulated Sunlight, Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, **2020**.
- [176] Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, **2020**.
- [177] Standard Classification for Solar Simulators for Electrical Performance Testing of Photovoltaic Devices, Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, **2019**.
- [178] Standard Test Method for Spectral Responsivity Measurements of Photovoltaic Devices, Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, **2019**.
- [179] M. F. G. Klein, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2013**.
- [180] Standard Test Method for Determination of the Spectral Mismatch Parameter Between a Photovoltaic Device and a Photovoltaic Reference Cell, Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, **2020**.
- [181] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*, Springer International Publishing, Basel, Schweiz, **2019**.
- [182] D. S. Lemons, A. Gythiel, American Journal of Physics **1997**, *65*, 1079–1081.

- 
- [183] Standard Test Method for Measuring the Size of Nanoparticles in Aqueous Media Using Dynamic Light Scattering, Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, **2010**.
- [184] S. Bhattacharjee, *Journal of Controlled Release* **2016**, *235*, 337–351.
- [185] J. Stetefeld, S. A. McKenna, T. R. Patel, *Biophysical Reviews* **2016**, *8*, 409–427.
- [186] V. Filipe, A. Hawe, W. Jiskoot, *Pharmaceutical Research* **2010**, *27*, 796–810.
- [187] W. Anderson, D. Kozak, V. A. Coleman, Å. K. Jämting, M. Trau, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *405*, 322–330.
- [188] G. S. He, H.-Y. Qin, Q. Zheng, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 023110.
- [189] M. Naiim, A. Boualem, C. Ferre, M. Jabloun, A. Jalocha, P. Ravier, *Soft Matter* **2015**, *11*, 28–32.
- [190] D. C. Henry, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1931**, *133*, 106–129.
- [191] D. Darwis, D. Elkington, E. Sesa, N. Cooling, G. Bryant, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *AIP Conference Proceedings* **2011**, *1415*, 120–123.
- [192] S. Gärtner, A. J. Clulow, I. A. Howard, E. P. Gilbert, P. L. Burn, I. R. Gentle, A. Colsmann, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 42986–42995.
- [193] S. Sankaran, K. Glaser, S. Gärtner, T. Rödlmeier, K. Sudau, G. Hernandez-Sosa, A. Colsmann, *Organic Electronics* **2016**, *28*, 118–122.
- [194] P. Marlow, F. Manger, K. Fischer, C. Sprau, A. Colsmann, *Nanoscale* **2022**, *14*, 5569–5578.
- [195] M. Koppitz, *Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*, **2018**.
- [196] G. M. Newbloom, K. M. Weigandt, D. C. Pozzo, *Soft Matter* **2012**, *8*, 8854.
- [197] O. Inganäs, W. Salaneck, J.-E. Österholm, J. Laakso, *Synthetic Metals* **1988**, *22*, 395–406.
- [198] F. C. Spano, J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 234701.
- [199] F. C. Spano, C. Silva, *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 477–500.
- [200] P. Pingel, D. Neher, *Physical Review B* **2013**, *87*, 115209.

- [201] D. K. Susarova, N. P. Piven, A. V. Akkuratov, L. A. Frolova, M. S. Polinskaya, S. A. Ponomarenko, S. D. Babenko, P. A. Troshin, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 2239–2241.
- [202] A. Sperlich, H. Kraus, C. Deibel, H. Blok, J. Schmidt, V. Dyakonov, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 13513–13518.
- [203] K. Tanemura, Y. Nishida, T. Suzuki, K. Satsumabayashi, T. Horaguchi, *Journal of Chemical Research* **1999**, 40.
- [204] J. Fuzell, I. E. Jacobs, S. Ackling, T. F. Harrelson, D. M. Huang, D. Larsen, A. J. Moulé, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 4297–4303.
- [205] I. E. Jacobs, F. Wang, N. Hafezi, C. Medina-Plaza, T. F. Harrelson, J. Li, M. P. Augustine, M. Mascal, A. J. Moulé, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 832–841.
- [206] J. H. Burke, M. J. Bird, *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1806863.
- [207] Y. Yamashita, J. Tsurumi, M. Ohno, R. Fujimoto, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, J. Takeya, S. Watanabe, *Nature* **2019**, *572*, 634–638.
- [208] T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, H. Matsuda, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 2047–2058.
- [209] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, F. So, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 24202.
- [210] L. Tzabari, J. Wang, Y.-J. Lee, J. W. P. Hsu, N. Tessler, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 27681–27689.
- [211] A. Palacio Valera, C. Schatz, E. Ibarboure, T. Kubo, H. Segawa, S. Chambon, *Frontiers in Energy Research* **2019**, *6*, 1–11.
- [212] D. Darwis, N. Holmes, D. Elkington, A. David Kilcoyne, G. Bryant, X. Zhou, P. Dastoor, W. Belcher, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *121*, 99–107.
- [213] S. N. Clifton, D. M. Huang, W. R. Massey, T. W. Kee, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 4626–4633.
- [214] K. N. Schwarz, S. B. Farley, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19899–19904.
- [215] S. Ulum, N. Holmes, M. Barr, A. Kilcoyne, B. B. Gong, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, *Nano Energy* **2013**, *2*, 897–905.



- [216] N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, M. L. Chabinyc, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 82–89.
- [217] D. Chen, F. Liu, C. Wang, A. Nakahara, T. P. Russell, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2071–2078.
- [218] B. A. Collins, J. R. Tumbleston, H. Ade, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 3135–3145.
- [219] G. Zhang, R. C. Huber, A. S. Ferreira, S. D. Boyd, C. K. Luscombe, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 18424–18435.
- [220] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nature Materials* **2006**, *5*, 197–203.
- [221] C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16324–16329.
- [222] H. Yan, J. G. Manion, M. Yuan, F. P. G. d. Arquer, G. R. McKeown, S. Beaupré, M. Leclerc, E. H. Sargent, D. S. Seferos, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 6491–6496.
- [223] Y. Zhang, H. Zhou, J. Seifter, L. Ying, A. Mikhailovsky, A. J. Heeger, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 7038–7044.
- [224] M. M. Mandoc, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, B. de Boer, P. W. M. Blom, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 263505.
- [225] S. R. Cowan, W. L. Leong, N. Banerji, G. Dennler, A. J. Heeger, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 3083–3092.
- [226] W. L. Leong, G. C. Welch, L. G. Kaake, C. J. Takacs, Y. Sun, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Chemical Science* **2012**, *3*, 2103.
- [227] G.-J. A. Wetzelaer, L. J. A. Koster, P. W. Blom in *Organic Photovoltaics*, (Hrsg.: C. Brabec, U. Scherf), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2014**, S. 343–376.
- [228] R. Steim, T. Ameri, P. Schilinsky, C. Waldauf, G. Dennler, M. Scharber, C. J. Brabec, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 3256–3261.
- [229] S. Yan, L. Lv, Y. Ning, L. Qin, C. Li, X. Liu, Y. Hu, Z. Lou, F. Teng, Y. Hou, *physica status solidi (a)* **2015**, *212*, 2169–2173.
- [230] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2367–2371.

- [231] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 22392–22403.
- [232] P. Acevedo-Peña, A. Baray-Calderón, H. Hu, I. González, V. M. Ugalde-Saldivar, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2017**, *21*, 2407–2414.
- [233] J.-S. Kim, J.-H. Kim, W. Lee, H. Yu, H. J. Kim, I. Song, M. Shin, J. H. Oh, U. Jeong, T.-S. Kim, B. J. Kim, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4339–4346.
- [234] O. Amargós-Reyes, J.-L. Maldonado, O. Martínez-Alvarez, M.-E. Nicho, J. Santos-Cruz, J. Nicasio-Collazo, I. Caballero-Quintana, C. Arenas-Arrocena, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2019**, *10*, 2238–2250.
- [235] T. Jiang, J. Yang, Y. Tao, C. Fan, L. Xue, Z. Zhang, H. Li, Y. Li, W. Huang, *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 926–932.
- [236] Y. Li, L. Zhong, B. Gautam, H. J. Bin, J. D. Lin, F. P. Wu, Z. Zhang, Z. Q. Jiang, Z. G. Zhang, K. Gundogdu, Y. Li, L. S. Liao, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 1610–1620.
- [237] M. Zhang, Y. Ma, Q. Zheng, *Frontiers in Chemistry* **2018**, *6*, 427.
- [238] M. A. Pan, T. K. Lau, Y. Tang, Y. C. Wu, T. Liu, K. Li, M. C. Chen, X. Lu, W. Ma, C. Zhan, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 20713–20722.
- [239] S. Baniya, S. R. Vardeny, E. Lafalce, N. Peygambarian, Z. V. Vardeny, *Physical Review Applied* **2017**, *7*, 064031.
- [240] M. G. Voss, J. Reddy Challa, D. Tyler Scholes, P. Y. Yee, E. C. Wu, X. Liu, S. J. Park, O. León Ruiz, S. Subramanian, M. D. Chen, S. A. Jenekhe, X. L. Wang, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, M. G. Voss, J. R. Challa, D. T. Scholes, P. Y. Yee, E. C. Wu, X. Liu, S. J. Park, O. León Ruiz, X. L. Wang, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, S. Subramanian, S. A. Jenekhe, M. D. Chen, O. L. Ruiz, S. Subramanian, M. D. Chen, S. A. Jenekhe, X. L. Wang, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2000228.
- [241] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, A. Colsmann, *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 2744–2752.
- [242] N. Jain, N. Chandrasekaran, A. Sadhanala, R. H. Friend, C. R. McNeill, D. Kabra, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 24749–24757.
- [243] H. Bin, L. Gao, Z.-G. Zhang, Y. Yang, Y. Zhang, C. Zhang, S. Chen, L. Xue, C. Yang, M. Xiao, Y. Li, *Nature Communications* **2016**, *7*, 13651.

- [244] C. Xu, J. Wang, Z. Zhao, J. Gao, Z. Hu, X. Ma, X. Zhang, F. Zhang, *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, *4*, 3979–3984.
- [245] S. Kitao, T. Matsuyama, M. Seto, Y. Maeda, Y. F. Hsia, S. Masubuchi, S. Kazama, *Hyperfine Interactions* **1994**, *93*, 1439–1444.
- [246] C. K. Chiang, M. A. Drury, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 1013–1015.
- [247] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 4910–4911.
- [248] J. Gao, R. Ming, Q. An, X. Ma, M. Zhang, J. Miao, J. Wang, C. Yang, F. Zhang, *Nano Energy* **2019**, *63*, 103888.
- [249] X. Ma, Q. An, O. A. Ibraikulov, P. L  v  que, T. Heiser, N. Leclerc, X. Zhang, F. Zhang, *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 1265–1272.
- [250] G. Xie, Z. Zhang, Z. Su, X. Zhang, J. Zhang, *Nano Energy* **2020**, *69*, 104447.
- [251] Z. Bi, K. Chen, L. Gou, Y. Guo, X. Zhou, H. B. Naveed, J. Wang, Q. Zhu, J. Yuan, C. Zhao, K. Zhou, S. Chandrabose, Z. Tang, Y. Yi, J. M. Hodgkiss, L. Zhang, W. Ma, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 16733–16742.
- [252] D. Li, X. Zhang, D. Liu, T. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 15607–15619.
- [253] G. Kupgan, X. Chen, J. Br  das, *Materials Today Advances* **2021**, *11*, 100154.
- [254] L. Zhu, M. Zhang, G. Zhou, T. Hao, J. Xu, J. Wang, C. Qiu, N. Prine, J. Ali, W. Feng, X. Gu, Z. Ma, Z. Tang, H. Zhu, L. Ying, Y. Zhang, F. Liu, L. Zhu, C. Qiu, Y. Zhang, F. Liu, L. Ying, M. Zhang, G. Zhou, T. Hao, J. Xu, J. Ali, J. Wang, Z. Ma, Z. Tang, N. Prine, X. Gu, W. Feng, H. Zhu, *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 1904234.
- [255] P. Kaienburg, P. Hartnagel, B. E. Pieters, J. Yu, D. Grabowski, Z. Liu, J. Haddad, U. Rau, T. Kirchartz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 27263–27272.
- [256] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, A. Goriely, H. J. Snaith, *ACS Nano* **2013**, *8*, 591–598.
- [257] G. E. Eperon, D. Bryant, J. Troughton, S. D. Stranks, M. B. Johnston, T. Watson, D. A. Worsley, H. J. Snaith, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *6*, 129–138.
- [258] J. Yao, B. Qiu, Z.-G. Zhang, L. Xue, R. Wang, C. Zhang, S. Chen, Q. Zhou, C. Sun, C. Yang, M. Xiao, L. Meng, Y. Li, *Nature Communications* **2020**, *11*, 2726.
- [259] Z. Yin, S. Mei, P. Gu, H.-Q. Wang, W. Song, *iScience* **2021**, *24*, 103027.

- [260] K. Glaser, A. Pütz, J. Mescher, D. Bahro, A. Colsmann in *Organic Photovoltaics*, (Hrsg.: C. Brabec, U. Scherf), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**, S. 445–464.
- [261] J. Jose, M. Abdul Khadar, *Materials Science and Engineering: A* **2001**, *304-306*, 810–813.
- [262] G. Simone, M. J. Dyson, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, G. H. Gelinck, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1904205.
- [263] N. Strobel, M. Seiberlich, R. Eckstein, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, *Flexible and Printed Electronics* **2019**, *4*, 043001.
- [264] J. Cameron, P. J. Skabara, *Materials Horizons* **2020**, *7*, 1759–1772.
- [265] Y. Lin, Y. Firdaus, F. H. Isikgor, M. I. Nugraha, E. Yengel, G. T. Harrison, R. Hallani, A. El-Labban, H. Faber, C. Ma, X. Zheng, A. Subbiah, C. T. Howells, O. M. Bakr, I. McCulloch, S. D. Wolf, L. Tsetseris, T. D. Anthopoulos, *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 2935–2944.
- [266] A. Al-Ashouri, A. Magomedov, M. Roß, M. Jošt, M. Talaikis, G. Chistiakova, T. Bertram, J. A. Márquez, E. Köhnen, E. Kasparavičius, S. Levenco, L. Gil-Escrig, C. J. Hages, R. Schlattmann, B. Rech, T. Malinauskas, T. Unold, C. A. Kaufmann, L. Korte, G. Niaura, V. Getautis, S. Albrecht, *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 3356–3369.
- [267] G. Simone, M. J. Dyson, C. H. L. Weijtens, S. C. J. Meskers, R. Coehoorn, R. A. J. Janssen, G. H. Gelinck, *Advanced Optical Materials* **2020**, *8*, 1901568.
- [268] X. Zhou, D. Yang, D. Ma, *Advanced Optical Materials* **2015**, *3*, 1570–1576.
- [269] Punke, M., Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2007**.
- [270] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature* **2015**, *517*, 476–480.
- [271] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science* **2015**, *348*, 1234–1237.
- [272] J. Endres, M. Kulbak, L. Zhao, B. P. Rand, D. Cahen, G. Hodes, A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **2017**, *121*, 035304.
- [273] S. Park, J. Jeong, G. Hyun, M. Kim, H. Lee, Y. Yi, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 35262.
- [274] B. K. Ghosh, A. I. A. Rani, K. A. Mohamad, I. Saad, *Electronic Materials Letters* **2020**, *16*, 457–465.

- [275] M. Zheng, Y. Xu, X. Wang, G. Zhang, W. Li, L. Jiang, L. Zhang, H. Wu, Q. Lin, C. Liu, *physica status solidi (RRL)* **2019**, *13*, 1900441.
- [276] B. Sun, H. Sirringhaus, *Nano Letters* **2005**, *5*, 2408–2413.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen und allen, die mich während meine Promotion unterstützt haben und sie damit erst möglich gemacht haben, danken.

Zuallererst möchte ich mich sehr herzlich bei apl. Prof. Alexander Colsmann bedanken. Ich danke Alexander vor allem dafür, dass er mich in seiner Gruppe aufgenommen hat und es mir ermöglicht hat mich wissenschaftlich frei entfalten zu können. Er führt diese Gruppe mit großer Leidenschaft und Hingabe und vermochte es deshalb auch in mir die Leidenschaft für die Forschung im Allgemeinen und die organische Photovoltaik im Speziellen zu entfachen. Dabei stellte er mir nicht nur eine optimale Ausstattung von technischen Geräten und finanziellen Mitteln zur Verfügung. Er stand mir auch stets mit seinem ungemeinen Erfahrungsschatz unterstützend und anleitend zur Seite. In zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen konnte ich von ihm natürlich viel über organische Photovoltaik aber auch über die wissenschaftliche Herangehensweise lernen.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Patrick Théato, der sich bereit erklärt hat das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen. Auch wenn die Arbeit etwas umfangreich wurde, hoffe ich, ich konnte ihm eine spannende Lektüre bieten.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei allen Kollegen und Kolleginnen der OPV-Gruppe bedanken. Sie alle haben ihren Teil dazu beigetragen, die Erfahrung der letzten Jahre zu etwas Besonderem zu machen. Ich werde mich immer an die spannenden, oftmals ausufernden Diskussionen erinnern, die im Büro, in der Kaffeecorner, beim Essen etc. hauptsächlich über Wissenschaft, aber auch über sonstige Themen entstanden. Außerdem werden mir unsere gemeinsamen Ausflüge in die Pfalz oder auf bzw. in die Alb immer in Erinnerung bleiben. Egal welche Probleme, Fragen oder Ideen ich hatte, ich fand immer ein offenes Ohr und konnte mich immer auf sie verlassen. Besonders möchte ich mich bei Dr. Christian Sprau bedanken, der mir nach seinem Comeback als Postdoc unkompliziert und jederzeit mit seiner Erfahrung zur Seite stand. Ich hoffe ich habe ihn nicht zu oft von der Arbeit abgehalten. Ich möchte mich bei Dr. Daniel Bahro bedanken, der mich während meiner Masterarbeit betreute und so in mir das Interesse an organischer Photovoltaik weckte. Dann möchte ich mich bei Dr. Manuel Nöller (geb. Koppitz) bedanken, der mir in der stressigen Endphase seiner Promotion eine Einführung in die Herstellung und die Grundlagen von organischen Nanopartikeln gegeben hat. Er übergab damit

die Verantwortung für die Forschung an Nanopartikeln an mich und Dr. Philipp Marlow. Ich will mich sehr herzlich bei Philipp bedanken. Es hat uns sehr viel Einsatz, Verzweiflung und Arbeit gekostet mit den Nanopartikeln so weit zu kommen. Später bekamen wir dann Unterstützung von Karen Fischer, bei der ich mich auch für Diskussionen, spannende gemeinsame Experimente und ihre große Hilfsbereitschaft bedanken möchte. Außerdem möchte ich ihr dafür danken, dass sie bei der ISOS-Konferenz die Organisation anführte. Ein großer Dank geht auch an Alexander Schulz, der bereitwillig für mich und meine Studenten immer wieder die schönsten AFM-Messungen gemacht hat. Bei Dr. Lorenz Graf von Reventlow möchte ich mich über zahlreiche Diskussionen zu Messtechnik und der Forschung an organische Elektronik im Allgemeinen, sowie deren Sinnhaftigkeit bedanken. Ich kann mich an dieser Stelle leider nicht für jede weite Einzelheit bedanken (nach über 200 Seiten muss auch mal Schluss sein), deswegen kann ich alle anderen Kollegen und Kolleginnen nur aufzählen. Ein herzlicher Dank geht an die OPV-Gruppe, die mich damals aufgenommen hat: Dr. Adrian Mertens, Dr. Bernd Ebenhoch, Dr. Christian Sprau, Dr. Daniel Bahro, Dr. Dominik Landerer, Dr. Holger Röhm, Dr. Joshua Fragoso, Dr. Konstantin Glaser, Dr. Manuel Nöller, Dr. Min Zhang und Dr. Tobias Leonhard. Ihre Erfahrung und Hilfe hat mir den Einstieg in die Wissenschaft erst ermöglicht. Mit der Zeit kamen neue Kollegen und Kolleginnen hinzu, bei denen ich mich auch herzlich bedanken möchte: Andreas Tangemann, Karen Fischer, Alexander Schulz, Dr. Bing Guo, Dr. Lorenz Graf von Reventlow, Jonas Armleder, Malte Martens, Simon Petrick und Moritz Braun. Ich hoffe ich konnte euch auf den Ausflügen in die Pfalz etwas pfälzische Kultur näherbringen. Mir hat es sehr viel Spaß gemacht mit euch zu arbeiten.

Auch bei meinen Studenten, die zum Erkenntnisgewinn dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich bedanken: Jonas Ackermann, Hassen Aouadi, Xhulio Naco, David Weindl, Marius Carsten Haschka, Steffen Funk und Lukas Jaeger. Ich bedanke mich für ihr Interesse und ihren Tatendrang.

Ich möchte mich auch bei allen weiten Kollegen des LTIs bedanken. Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Uli Lemmer für dessen Leitung des Instituts. Außerdem danke ich den beiden Sekretärinnen Astrid Henne und Claudia Holeisen, die mir bei organisatorischen Problemen immer unkompliziert geholfen haben. Ohne sie wäre ich das eine oder andere Mal an meinen organisatorischen Aufgaben verzweifelt. Darüber hinaus möchte ich dem Werkstattteam um Mario Sütsch, Hans Vögele, Klaus Ochs und Felix Geiselhöriger danken. Gerade Mario Sütsch hat mir immer wieder geholfen Lösungen für Messaufbauten zu entwickeln und diese dann perfekt umgesetzt.

Außerdem möchte ich mich bei allen Projektpartnern bedanken. Einerseits bei Silvia Janietz und Hartmut Krüger vom Fraunhofer IAP in Potsdam für die Bereitstellung von Materialien für TAURUS II. Andererseits bedanke ich mich bei Prof. Hans-Achim Wagenknecht und Dr.



Sara Müller vom Institut für Organische Chemie für die spannende Zusammenarbeit zu DNA-Solarzellen. Trotz der auftretenden Schwierigkeiten hat mir die Zusammenarbeit mit Sara im Labor viel Spaß gemacht. Darüber hinaus möchte ich mich bei Julian Ungerer und Manuel Meier vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik für die unkomplizierte Zusammenarbeit innerhalb des Gebäudes bedanken.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden und Freundinnen, die mir während dieser Zeit zur Seite standen. Während der letzten Jahre, in der ich an meiner Promotion gearbeitet hab, gab es sicherlich Höhen und Tiefen. Sie haben mir geholfen auch die schweren Zeiten zu überstehen und haben die guten Zeiten mit mir gefeiert. Ich hoffe ich kann ihnen das irgendwann wieder zurückgeben. Besonders möchte ich auch meiner Freundin Lena danken. Sie musste mich in der Endphase meiner Promotion aushalten und dafür gebührt ihr nicht nur mein Dank, sondern auch meine Anerkennung. Sie hat mich mit ihrem Verständnis und Geduld immer wieder aufgefangen und aufgebaut.

*Felix Manger*