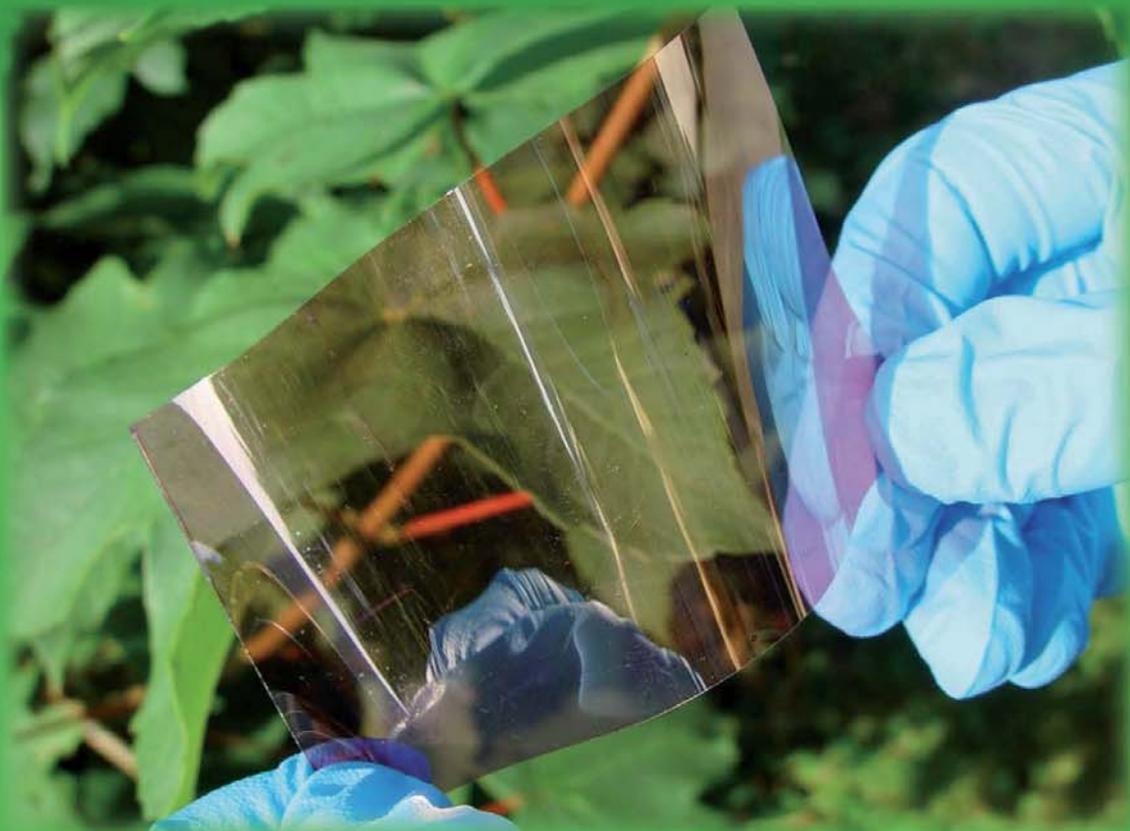


Harald Christoph Flügge

**Untersuchung von schnellen Annealingverfahren
und deren Auswirkungen auf die Bulk
Heterojunction in organischen Solarzellen**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Untersuchung von schnellen Annealingverfahren
und deren Auswirkungen auf die Bulk
Heterojunction in organischen Solarzellen





Untersuchung von schnellen Annealingverfahren und deren Auswirkungen auf die Bulk Heterojunction in organischen Solarzellen

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Phys. Harald Christoph Flügge
aus Landau (Pfalz)

Eingereicht am: 28. November 2011

Mündliche Prüfung am: 24. April 2012

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky
Prof. Dr. rer. nat. R. R. Schröder

2012



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-103-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-103-9



Für Christine





Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig entstanden. Durchgeführt wurden die Untersuchungen in der Gruppe *Advanced Semiconductors* unter der Leitung von Institutsleiter Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky. Dabei liegt der Fokus dieser Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der *Organischen Optoelektronik* mit den Anwendungsbereichen *Organische Leuchtdioden (OLED)*, *Organische Photovoltaik (OPV)*, *organische Laser* sowie *organische Transistoren* und *Sensoren*.

Für die Betreuung der vorliegenden Forschungsarbeit möchte ich mich zuerst ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky bedanken. Prof. Dr. Kowalsky sowie meine Arbeitsgruppenleiter Herr Prof. Dr. Thomas Riedl (Bergische Universität Wuppertal) und Herr Dr. Torsten Rabe ermöglichten mir die Arbeit auf dem spannenden, innovativen und interdisziplinären Gebiet der organischen Photovoltaik und trugen durch die freundliche, kompetente sowie herausfordernde Beratung entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit bei. Dafür möchte ich mich bei allen drei Betreuern herzlich bedanken.

Ein weiterer Dank richtet sich an die Prüfungskommission, d. h. den Korreferenten Prof. Dr. Rasmus R. Schröder und den Prüfungsvorsitzenden Prof. Dr. Andreas Hangleiter.

Ganz besonders möchte ich mich bei Martin Pfannmöller bedanken. Er führte die TEM-Messungen in Heidelberg durch. In einer sehr freundschaftlichen Zusammenarbeit konnten die P3HT- und PCBM-reichen Domänen erstmals in einer Nanometerauslösung getrennt voneinander dargestellt werden. Ohne Martins hohes fachliches Wissen, seine korrekte und beharrliche Arbeit sowie seine tolle Unterstützung in der wissenschaftlichen Diskussion wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Vielen Dank.

Des Weiteren möchte ich mich auch bei allen anderen bedanken, die zum Erfolg der TEM-Messungen beigetragen haben. Ganz besonders bei Prof. Dr. Rasmus R. Schröder, für die Bereitstellung des Analytischen Transmissionselektronenmikroskops und die fachliche Beratung sowie bei Dr. Katrin Schultheiß und Dr. Irene Wacker-Schröder.

Für die tolle Zusammenarbeit und die schönen Jahre in Braunschweig möchte ich mich bei allen MitarbeiterInnen des IHFs bedanken. Allen voran möchte ich mich bei meinen Solarzellenkollegen Dr. Hans Schmidt und Stephan Schmale bedanken. Zusammen haben wir in Braunschweig einiges auf die Beine stellen können.



Weiter möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Alexander Rohr und Elias Swed und für die Unterstützung im Labor bei allen DoktorantInnen und allen HIWIs am IHF in der Schleinitzstraße und im LEO bedanken.

Ebenfalls danke ich den technischen Mitarbeiterinnen Ursula Heydecke und Kathleen Möhring. Ganz besonders möchte ich mich auch bei Justyna Rodziewicz für ihre Arbeit bei der Substratherstellung sowie ihre Unterstützung bei der Organisation von Projekttreffen und während meiner Disputationsprüfung bedanken. Nicht vergessen und mich herzlich bedanken möchte ich mich bei Kornelia Nowack und bei Christa Vogel aus dem Sekretariat und beim gesamten Werkstattteam.

Für die Hilfe bei meinen Forschungsarbeiten möchte ich mich bei meinen Studierenden Inna Geisler, Dörte Gellrich, Christoph Lepper, Swinde Schottky und Daniel Zaremba bedanken. Ich wünsche euch allen für euer weiteres Studium viel Erfolg.

Zu denen, die mir bei meiner wissenschaftlichen Arbeit sehr geholfen haben, gehört auch Dr. Harald Spieker (TU Braunschweig, Institut für Elektromagnetische Verträglichkeit), bei dem ich mich für seine nette und fachlich kompetente Unterstützung bei meinen Untersuchungen der Mikrowellenabsorption bedanken.

Für die Finanzierung und die Durchführung des EPIO-Projekts danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie allen Projektpartnern und für die Materialunterstützung mit P3HT danke ich der Firma Honeywell.

Zum Schluss möchte ich mich bei denen Personen bedanken, die mir am wichtigsten sind. So danke ich meiner Familie dafür, dass sie mich in meinem Leben so sehr gefördert hat. Hervorheben möchte ich meine Schwester Katharina, die mich durch die vielen Korrekturen beim Entstehen dieser Arbeit unterstützt hat. Dafür vielen, vielen Dank!

Ganz zum Schluss möchte ich mich bei meiner Freundin Christine bedanken. Liebe Christine, ich bin dir so dankbar, dass du mich auch in vielen stressigen Situationen immer unterstützt hast und mich durch deine wunderbare Art sehr glücklich gemacht hast. Egal was in Zukunft alles kommt, ich bin sicher es wird wundervoll, da ich mit dir zusammen bin. Ich liebe dich.

Karlsruhe, im April 2012
Harald Christoph Flügge



Kurzfassung

Seit der Erfindung der ersten organischen Solarzellen 1986 durch Tang et al.¹ wurde auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik (OPV) intensive Forschung betrieben. Von anorganischen Solarzellen unterscheidet sich die OPV durch sehr dünne und semitransparente Schichten und der Möglichkeit der einfachen Herstellung massenproduktionstauglicher Druckverfahren.

Die Leistung der Solarzelle wird beeinflusst durch äußere Faktoren, wie Kontakt- und Transportschichten, die Schichtdicken und das verwendete Materialsystem. Werden diese konstant gehalten, hängt die Effizienz von den morphologischen Aspekten eines interpenetrierenden Netzwerks (Bulk Heterojunction) aus den Donor- und Akzeptormolekülen des verwendeten Materialsystems ab. Die Leistung kann in P3HT:PCBM-Solarzellen (Poly(3-hexylthiophen):Phenyl-C61-Butylsäure Methylester) durch Nachbehandlungsprozesse (s.g. Annealing) deutlich gesteigert werden.

In dieser Arbeit wurden mit den Domänengrößen, der Ladungsträgermobilität, der Bildung von Transportpfaden und vertikalen Konzentrationsgradienten *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen definiert. Anhand dieser *vier Bedingungen* wurden verschiedene Annealingverfahren und deren Auswirkungen auf die Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellen untersucht. Die Schwerpunkte in dieser Arbeit liegen erstens in der Erforschung der Morphologie der Solarzellen und zweitens in der Untersuchung schneller Annealingverfahren. Verglichen werden elektrische Bauteilmessungen mit morphologischen Untersuchungen. Durch die Verwendung der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können P3HT-reiche und PCBM-reiche Domänen in einer Nanometerauflösung getrennt voneinander dargestellt werden.

Zu Beginn werden die Effekte des thermischen Annealings auf P3HT:PCBM-Solarzellen untersucht. Es konnte ein schneller Anstieg der Effizienz gezeigt werden. Dieser wird auf einen verbesserten Ladungstransport durch Netzwerkbildung und Teilkristallisierung von P3HT zurückgeführt. Anhand der Untersuchung des vertikalen Konzentrationsverlaufs konnte keine bevorzugte Stromrichtung in der Morphologie gefunden werden.

Zur Untersuchung von schnellen Annealingprozessen wurden Solarzellen mit elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenspektralbereich bei 2,45 GHz bestrahlt.

¹C. W. Tang. *Two-layer organic photovoltaic cell*. Appl. Phys. Lett., 48(2):183-185, 1986.



Dabei konnte eine Absorption der Strahlung in Abhängigkeit vom Oberflächenwiderstand gezeigt werden. Durch die Erwärmung der ITO-(Indiumzinnoxid) Anode ließen sich die P3HT:PCBM-Schichten durch steile Temperaturrampen in nur wenigen Sekunden effizient herstellen. Morphologieuntersuchungen bestätigten eine sehr schnelle Strukturbildung in der P3HT:PCBM-Schicht.

Abschließend konnten durch die Verwendung von Nitrobenzol als Lösemitteladditiv Solarzellen auch ohne Annealingschritt effizient gebaut werden. Abhängig von der Nitrobenzolkonzentration findet während des Lösemittelverdampfens bei der Beschichtung eine Kristallbildung von P3HT statt. Gezeigt werden konnte die Ausbildung eines P3HT:PCBM-Netzwerks während der Beschichtung. Dieses Netzwerk verursacht einen vertikalen Konzentrationsgradienten und ermöglicht den Bau von sehr temperaturstabilen Solarzellen.



Abstract

Since Tang et al.² developed the first organic solar cells in 1986, the field of organic photovoltaics (OPV) has been heavily researched. OPV devices differ from inorganic solar cells in their very thin and semi-transparent layers as well as in their easy production and their potential suitability for mass production.

The performance of a solar cell is influenced by external factors such as contact and transport layers, the layers' thickness, and the applied material system. If these are kept consistent, efficiency depends only on the morphological characteristics of the bulk heterojunction, an interpenetrating network of donor and acceptor molecules. The efficiency of P3HT:PCBM (poly (3-hexylthiophene):phenyl C61 butyric acid methyl ester) solar cells can be significantly increased by post-treatment, i.e. annealing.

In this dissertation, four conditions for the morphology of efficient solar cells were defined, based on domain size, charge carrier mobility, the formation of transport paths in the cell, and the vertical concentration gradient. These four conditions were used to analyze different annealing methods and their impact on the morphology of P3HT:PCBM solar cells. This dissertation focuses on the analysis of the solar cells' morphology on the one hand, and on quick annealing methods on the other. Electronic measurements of the devices and morphological analyses are compared. Analytical transmission electron microscopy (TEM) allowed depicting P3HT- and PCBM-rich domains separately at nanometer resolution.

First, the effects of thermal annealing on P3HT:PCBM solar cells were examined. A quick rise in efficiency could be observed, presumably caused by the improvement of the charge transport due to the formation of networks and partial crystallization of P3HT. The analysis of the vertical concentration profile showed no preferred direction in the morphology.

To analyze quick annealing processes, solar cells were exposed to electromagnetic microwave radiation (spectral range 2.45 GHz). It could be observed that the absorption of radiation depends on the surface resistance of the cell. By heating the ITO (indium tin oxide) anode at high temperature ramps, P3HT:PCBM solar cells could be produced efficiently within a few seconds. Morphological analyses confirmed a quick structure formation in the P3HT:PCBM layer.

²C. W. Tang. *Two-layer organic photovoltaic cell*. Appl. Phys. Lett., 48(2):183-185, 1986.



Finally, it was observed that solar cells could be produced efficiently without further annealing by using nitrobenzene as solvent additive. Depending on the nitrobenzene concentration, P3HT crystallizes when the solvent evaporates. The formation of a P3HT:PCBM network in the coating process could be shown. This network causes a vertical concentration gradient and thus allows the production of highly temperature-stable solar cells.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Gliederung der Arbeit	1
2. Kooperationen und Zusammenarbeit	5
3. Grundlagen	9
3.1. Solarzellenaufbau und -charakterisierung	9
3.2. Prozesse in der organischen Solarzelle	14
3.3. Auswirkungen der Morphologie und des Annealings auf die Leistung	21
3.4. Leerlaufspannung	24
3.5. Grundlagen der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	25
4. Technologie	31
4.1. Verwendete Materialien	31
4.2. Fertigung von Solarzellen und Messproben	32
4.3. Messtechnik und Analytik	40
5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermi- schem Annealing	45
5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings	47
5.1.1. Photolumineszenzuntersuchungen	47
5.1.2. Unipolare Bauelemente	48
5.1.3. Charakterisierung von realen Solarzellen für verschiedene Schichtdicken	52
5.1.4. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . .	58
5.1.5. Zusammenfassung: Die P3HT:PCBM-Morphologie in zeitli- cher Abhängigkeit des thermischen Annealings	63
5.2. P3HT:PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt	64
5.2.1. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	66
5.2.2. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . .	68
5.2.3. Diskussion: P3HT:PCBM-Morphologie im vertikalen Quer- schnitt	72
5.2.4. Zusammenfassung: Morphologie von P3HT:PCBM- Solarzellenschichten bei thermischem Annealing	74



6. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz	77
6.1. Untersuchung der Mikrowellenabsorption in der organischen Solarzelle	78
6.1.1. Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsverhalten von leitenden Schichten	78
6.1.2. Hohlleiter- und Temperaturuntersuchungen	80
6.1.3. Diskussion: Untersuchung der Mikrowellenabsorption in der organischen Solarzelle	82
6.2. GHz-Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen	83
6.2.1. Temperaturverläufe für verschiedene Leistungen	83
6.2.2. Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen	84
6.2.3. Strukturuntersuchungen mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	88
6.2.4. Zusammenfassung: GHz-Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen	95
7. Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv	97
7.1. Nitrobenzol (NtB)	97
7.1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften von Nitrobenzol	98
7.1.2. Solarzellen mit Nitrobenzol	100
7.1.3. Unipolare Bauelemente	106
7.1.4. Kristallbildungsuntersuchungen	108
7.1.5. AFM- und UV/Vis-Untersuchungen	111
7.1.6. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	113
7.1.7. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . .	116
7.1.8. Zusammenfassung: Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv	124
8. Zusammenfassung und Ausblick	127
A. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing	133
A.1. P3HT:PCBM-Morphologie unter Einfluss in zeitlicher Abhängigkeit bei thermischem Annealing	133
A.2. P3HT:PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt	136
B. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2.45 GHz	137
C. Lösemitteladditiv Nitrobenzol	139



D. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene wissenschaftliche Veröffentlichungen	145
E. Im Rahmen dieser Arbeit betreute Arbeiten	149
Literaturverzeichnis	150





Abbildungsverzeichnis

3.1. Grundlagen: Energieniveaus P3HT und PCBM	10
3.2. Grundlagen: konventioneller und invertierter Schichtstapel	11
3.3. Grundlagen: Ersatzschaltbild Solarzelle	11
3.4. Grundlagen: Strom-Spannungs-Charakteristik	12
3.5. Grundlagen: Strom-Spannungs-Charakteristik halblogarithmisch	13
3.6. Grundlagen: Prozesse in der Solarzelle	15
3.7. Grundlagen: Lichtabsorption	16
3.8. Grundlagen: PL-P3HTPCBMPDF	18
3.9. Grundlagen: Ladungstransferkomplex	19
3.10. Grundlagen: Donor-Akzeptor-Doppelschicht	21
3.11. Grundlagen: Bulk Heterojunction	22
3.12. Grundlagen: Konzentrationsverlauf	23
3.13. Grundlagen: Kammstruktur	24
3.14. Grundlagen: EELS	26
3.15. Grundlagen: ESI	27
3.16. Grundlagen: EELS vs. UV/Vis	28
3.17. Grundlagen: ESI-Spektren	29
3.18. Grundlagen: Vergleich	29
3.19. Grundlagen: Scatterbild vs. Dreiklassenbild	30
4.1. Technologie: Substrat	33
4.2. Technologie: Substrat	35
4.3. Technologie: Rechteckhohlleiter	35
4.4. Technologie: Versuchsaufbau Mikrowellenannealing 1	36
4.5. Technologie: Versuchsaufbau Mikrowellenannealing 2	37
4.6. Technologie: Substrattemperatur	37
4.7. Technologie: Emmisionsgrad: 0,9	41
4.8. Technologie: Emmisionsgrad: 0,35	41
5.1. Morphologie: Einfluss der Morphologie auf die Effizienz	45
5.2. Morphologie: Auswirkung des thermischen Annealings auf das Zellverhalten	46
5.3. Annealingreihe: Photolumineszenz-Spektroskopie	47
5.4. Annealingreihe: Hole-Only-Bauteile	49
5.5. Annealingreihe: Widerstand in Electron-Only-Bauteilen	50



5.6. Annealingreihe: Kurzschlussstromdichten	52
5.7. Annealingreihe: Füllfaktoren	53
5.8. Annealingreihe: Leerlaufspannung	54
5.9. Annealingreihe: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien	54
5.10. Annealingreihe: Integrierte Absorption	57
5.11. Annealingreihe: TEM-Bilder	59
5.12. Annealingreihe: P3HT-Kristalle	60
5.13. Gradientenstruktur: Konventionell vs. invertiert	65
5.14. Gradientenstruktur: SIMS-Messungen	67
5.15. Gradientenstruktur: TEM-Bilder für eine unbehandelte und annealte Schicht	69
5.16. Gradientenstruktur: Integrierter Konzentrationsverlauf der TEM-Bilder für unbehandelte und annealte Schicht	70
5.17. Gradientenstruktur: PCBM-Agglomerate	73
5.18. Gradient: Annealingschema	75
6.1. GHz-Annealing: Schaubild der Transmission, Reflexion und Absorption	79
6.2. GHz-Annealing: Hohlleitersmessungen	80
6.3. GHz-Annealing: Temperaturmessung für verschiedene OPV-Materialien	81
6.4. GHz-Annealing: Temperaturverlauf für verschiedene Leistungen . .	83
6.5. GHz-Annealing: Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen	84
6.6. GHz-Annealing: Leistung über Zeit	85
6.7. GHz-Annealing: Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen	85
6.8. GHz-Annealing: 400 W und 600 W	86
6.9. GHz-Annealing: 800 W und 1000 W	87
6.10. GHz-Annealing: TEM-Bilder	90
6.11. GHz-Annealing: Tomografiebild	91
6.12. Anhang GHz-Annealing 2	92
6.13. GHz-Annealing: Vertikaler Verlauf in Farbe	94
7.1. Strukturformel eines Nitrobenzolkompounds	98
7.2. NtB: Umdrehung vs. Nitrobenzolkonzentration	100
7.3. NtB: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie mit und ohne NtB ohne Annealing	101
7.4. NtB: Zeitlicher Verlauf für konventionelle Zellen	102
7.5. NtB: Zeitlicher Verlauf der Leerlaufspannung für CB- und NtB-Zellen	103
7.6. NtB: Vergleich konventioneller und invertierter Solarzellen	105
7.7. NtB: Widerstand unipolarer Bauelemente	107



7.8. NtB: Makroskopische P3HT-Kristalle	108
7.9. NtB: Sphärolith	110
7.10. NtB: AFM- und UV/Vis-Messungen	112
7.11. NtB: SIMS-Messungen	114
7.12. NtB: TEM, unbehandelt	117
7.13. NtB: TEM, mit Annealing	118
7.14. NtB: 3D-Bild P3HT-Netzwerk	119
7.15. NtB: 3D-Bild P3HT-Netzwerk	120
7.16. NtB: 3D-Bild P3HT-Netzwerk	121
7.17. NtB: SIMS vs. TEM	123
C.1. NtB: TEM, ohne Annealing, Vergleichsbild	143





1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

Einleitung

Nach einem schweren Erdbeben in Japan am 11. März 2011 wurde das Atomkraftwerk in Fukushima schwer beschädigt [1]. Diese Katastrophe veranlasste die Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland im Juni 2011, den Ausstieg aus der Atomenergie zu beschließen. Um nach dem Wegfall der Atomenergie die Versorgungssicherheit in Deutschland für die Zukunft sicherzustellen, verkündigte Bundeskanzlerin Angela Merkel in einer Regierungserklärung vom 9. Juni 2011 eine Stärkung der erneuerbaren Energien [2]:

„Zentrale Säule der zukünftigen Energieversorgung sollen die erneuerbaren Energien werden. Wir wollen das Zeitalter der erneuerbaren Energien erreichen. Mit dem Energiekonzept vom Herbst 2010 hat die Bundesregierung dazu die Richtung festgelegt und ehrgeizige Ziele formuliert. Der Anteil der erneuerbaren Energien am Energieverbrauch soll bis 2050 auf 60 Prozent, ihr Anteil am Stromverbrauch auf 80 Prozent anwachsen. 2020 sollen mindestens 35 Prozent unseres Stroms aus Wind, Sonne, Wasser und anderen regenerativen Energiequellen erzeugt werden. [..]

Leitlinie dabei sind Kosteneffizienz und zunehmende Marktorientierung.“

Laut dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) lag der Anteil der erneuerbaren Energien im Jahr 2010 bei 10,9 %, wovon der Anteil an der Stromerzeugung 17 % betrug [3]. Es müssen sehr große Investitionen geleistet werden, um die Kapazitäten der erneuerbaren Energien merklich zu erhöhen. Alleine 2010 wurden in Deutschland 26,6 Mrd. Euro in deren Ausbau investiert. Davon floss der größte Teil der Investitionen mit 19,5 Mrd. Euro (73,4 %) in die Photovoltaik [3]. Der Plan der Bundesregierung, den Anteil der erneuerbaren Energien bis 2050 auf einem Anteil 60 % zu erhöhen und die Energiekosten auf niedrigem Niveau zu halten, ist sehr ambitioniert und mit großen Investitionen verbunden. Dies sieht auch Bundeskanzlerin Merkel in ihrer Regierungserklärung so [2]:

„Es handelt sich um eine Herkulesaufgabe - ohne Wenn und Aber. Alle, die zweifeln, wie wir als großes Industrieland in zehn Jahren



1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

ohne Kernenergie auskommen wollen, [...] sind keine Ideologen, keine Ewiggestrigen, keine Spinner, denn sie stellen wichtige Fragen. Sie sind anzuhören, sie sind ernst zu nehmen, und wir haben Antworten darauf zu finden.“

Der Anspruch in der vorliegenden Arbeit liegt darin, einen kleinen Beitrag zu den notwendigen Antworten liefern zu können. Dabei geht es bei der Entwicklung der organischen Photovoltaik (OPV) um ein Teilgebiet der erneuerbaren Energien.

Die organische Photovoltaik unterscheidet sich von der anorganischen Photovoltaik durch den Einsatz von organischen Molekülen zur Lichtabsorption und Stromerzeugung. Unterteilt werden organische Solarzellen in die drei Klassen der *Farbstoff-solarzellen*, der Solarzellen auf der Basis *kleiner Moleküle* und der *Polymersolarzellen* [4, 5]. Diese drei Klassen unterscheiden sich durch die organischen Absorbermoleküle. Diese Arbeit beschäftigt sich mit Polymersolarzellen.

Die Verwendung der organischen Moleküle verschafft den Solarzellen Eigenschaften, die sie von den anorganischen Solarzellen unterscheiden. Organische Solarzellen sind hochabsorbierend. Die Absorptionskoeffizienten liegen im Bereich von 10^5 cm^{-1} [6, 7]. Dies ermöglicht die Herstellung von sehr leichten und mechanisch flexiblen Solarzellen mit Schichtdicken im Nanometerbereich, die auf Folien aufgebracht werden können [8]. Abhängig vom verwendeten organischen Absorbermolekül lässt sich die Transmission der Solarzellen einstellen. Dadurch können auch semitransparente Solarzellen gebaut werden [9]. Organische Solarzellen können sich aber nur etablieren und einen wichtigen Beitrag zur Energieversorgung der Zukunft leisten, wenn es gelingt, sie im Vergleich zu anorganischen Solarzellen zu niedrigeren Kosten herzustellen. Die hohe Absorption von organischen Solarzellen erfordert nur geringe Materialmengen. Durch geeignete Beschichtungsmethoden von der Rolle und durch das Erreichen hoher Moduleffizienzen könnte dieses Ziel realisierbar sein (vgl. [7]).

Die Entwicklungsgeschichte der organischen Solarzellen reicht knapp 25 Jahre zurück. Die erste organische Solarzelle wurde 1986 von Tang et al. [10] vorgestellt. Sie wurde auf der Basis von kleinen Molekülen hergestellt und erreichte Effizienzen von ca. 1 %. Nachdem effizientere Solarzellenstrukturen, die s.g. Bulk Heterojunction (BHJ), von Yu et al. [11] entwickelt worden waren, konnten Shaheen et al. [12] 2001 Effizienzen von 2,5 % mit Polymersolarzellen erzielen. Durch weitere Optimierung der Solarzellenmorphologien und durch die Entwicklung von breitspektral absorbierenden Polymeren konnten die Effizienzen von Polymersolarzellen bis 2011 von He et al. [13] auf 8,3 % gesteigert werden.

Damit die organische Photovoltaik 2050 einen Beitrag zur Energieversorgung leisten kann, müssen die Moduleffizienzen weiter gesteigert und die Herstellungskosten weiter gesenkt werden. Zur Etablierung als konkurrenzfähige Technologie wurde in einer Bekanntmachung des Bundesministeriums für Bildung und For-

schung (BMBF) am 3. August 2011 zum Themenfeld „Organische Elektronik, insbesondere Organische Leuchtdioden und Organische Photovoltaik“ eine weitere intensive Förderung der OPV angekündigt [14]. Die Schwerpunkte liegen hierbei in der Steigerung des Wirkungsgrads von flexiblen Solarzellen auf über 5 % und eine Reduzierung der Herstellungskosten auf 0,5 Euro pro Watt Peak.

Somit ist auch in den nächsten Jahren eine große Dynamik in der OPV-Forschung und eine deutliche Steigerung des Beitrags zur Energieversorgung zu erwarten.

Gliederung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll verstärkt auf die Prozesse der Morphologiekontrolle von Bulk Heterojunction-Solarzellen eingegangen werden. Ziel dieser Arbeit ist die Erlangung eines besseren Verständnisses des Einflusses der in der Solarzelle verwendeten Materialien P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) und PCBM (Phenyl-C61-Butylsäure Methylester) auf die Funktionsweise und Leistung der einzelnen Solarzelle. Dabei soll der Fokus auf den Einfluss der inneren Strukturen (Morphologie) aus P3HT- und PCBM-Molekülen gelegt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll verstärkt auf die Prozesse zur Leistungssteigerung durch Optimierung der Morphologie (s.g. Annealing) in Bulk Heterojunction-Solarzellen eingegangen werden. Durch die Untersuchung von zuvor definierten *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen werden verschiedene schnelle Annealingverfahren miteinander verglichen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Im Grundlagenkapitel (Kapitel 3) werden zunächst der Aufbau und die Charakterisierung der verwendeten organischen Solarzellen erläutert. Im Anschluss werden die physikalischen Prozesse in der Solarzelle von der Lichtabsorption bis zum Ladungsabtransport dargestellt. Dem folgt der Einfluss der Morphologie auf die Funktionsweise der Solarzelle.

Abschließend wird auf die Grundlagen der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie eingegangen. Diese neue Analysemethode ist für die Strukturuntersuchungen dieser Arbeit von großer Bedeutung.

In Kapitel 4 werden die Herstellung der Solarzellen und der verwendeten Proben sowie die Parameter der durchgeführten Untersuchungen dokumentiert.

Im ersten Ergebniskapitel (Kapitel 5) wird auf den Einfluss des thermischen Annealings auf die innere Struktur der P3HT- und PCBM-Verteilung eingegangen. Das Kapitel ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt wird der zeitliche Verlauf der Strukturbildung während des thermischen Annealings untersucht. Im zweiten Abschnitt wird die vertikale P3HT- und PCBM-Konzentrationsverteilung in unbehandelten und thermisch annealten Solarzellen analysiert.

In den folgenden Ergebniskapiteln werden Methoden zur schnellen P3HT- und PCBM-Strukturbildung in der Solarzelle gezeigt.



1. Einleitung und Gliederung der Arbeit

Im zweiten Ergebniskapitel (Kapitel 6) werden die Solarzellen mithilfe von GHz-Strahlung im Mikrowellenbereich mit sehr schnellen Temperaturgradienten erwärmt. Diese Methode ermöglicht es, in kurzen Zeiten effiziente Solarzellenstrukturen zu bauen. Dieses Kapitel ist ebenfalls in zwei Teile untergliedert. Im ersten Abschnitt wird die Erwärmung auf die Absorption der GHz-Strahlung in der leitfähigen Anode zurückgeführt. Im zweiten Abschnitt wird auf den Verlauf der Leistung der Solarzelle während der GHz-Bestrahlung eingegangen.

Im dritten und letzten Ergebniskapitel (Kapitel 7) wird durch die Verwendung von Nitrobenzol als Lösemitteladditiv eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, nach der Beschichtung ohne weitere Nachbehandlung effiziente und temperaturstabile Solarzellenstrukturen zu erzielen.

Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und mit einem Ausblick auf die zukünftige Entwicklung der organischen Solarzellen abgeschlossen.

2. Kooperationen und Zusammenarbeit

Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Analytische Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) ist eines weniger analytischer Messverfahren, mit dem organische Materialien in einer Nanometerskala getrennt voneinander dargestellt werden können. TEM-Messungen waren für die Entstehung dieser Arbeit von großer Bedeutung. Aufgrund der Komplexität der Analytischen Transmissionselektronen-Mikroskopie konnten die Messungen der Solarzellenschichten nur in Kooperation entstehen.

Durchgeführt wurden die TEM-Messungen im Rahmen des *TEM-Projektes* des BMBF in Zusammenarbeit mit dem InnovationLab GmbH (iL) in Heidelberg:

- Prof. Rasmus R. Schröder (InnovationLab GmbH (iL), Universität Heidelberg, CellNetworks, BioQuant):

Unter Bereitstellung des Analytischen Transmissionselektronenmikroskops und durch seine fachliche Unterstützung konnten in seiner Arbeitsgruppe die Untersuchungen durchgeführt werden.

- Martin Pfannmöller (Universität Heidelberg, CellNetworks, BioQuant)

Durchführung aller zweidimensionalen und dreidimensionalen TEM-Messungen, Entwicklung der Auswertungssoftware und Auswertung der TEM-Rohdaten. Fachliche Unterstützung und intensiver wissenschaftlicher Austausch.

Die Messmethode und Ergebnisse der TEM-Untersuchungen der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden zwischen Martin Pfannmöller und dem Autoren dieser Arbeit hinsichtlich unterschiedlicher Fragestellungen untersucht. Martin Pfannmöller behandelte und veröffentlichte die Ergebnisse unter dem Aspekt der Visualisierung von organischen Halbleitern [15, 16]. In dieser Arbeit werden die TEM-Ergebnisse unter dem Aspekt der Auswirkungen für das Bauteil analysiert.

- Dr. Katrin Schultheiß (TU Braunschweig, Institut für Hochfrequenztechnik, InnovationLab GmbH (iL)):

Unterstützung bei der Probenpräparation, bei zwei- und dreidimensionalen TEM-Untersuchungen und deren Auswertung.



2. Kooperationen und Zusammenarbeit

- Dr. Irene Wacker-Schröder (KIT, Institut für Biologische Grenzflächen (IBG 1)):
Unterstützung bei der Probenpräparation sowie fachliche Beratung.
- Dr. Gerd Benner (Carl Zeiss NTS)
Unterstützung bei TEM-Untersuchungen bei Zeiss in Oberkochen
- Dr. Christoph Sommer, Dr. Michael Hanselmann und Prof. Fred A. Hamprecht (Universität Heidelberg, Multidimensional Image Processing, HCI)
Grundlagen für die Entwicklung der Auswertungssoftware.

Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

Zur Untersuchung zur Untersuchung der Mikrowellenabsorption in organischen Solarzellen und zum GHz-Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen wurde mit folgenden Personen zusammengearbeitet:

- Dr. Harald Spieker (TU Braunschweig, Institut für Elektromagnetische Verträglichkeit)
Unterstützung bei der theoretischen Herleitung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung an leitenden Oberflächen. Fachliche Unterstützung bei der Untersuchung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung an leitenden Oberflächen.
- M. Danilov (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik)
Bereitstellung eines Hohlleiters (WR 340) sowie Unterstützung bei den Messungen und der Auswertung der Rohdaten.
- Inna Geisler (Studentin TU Braunschweig)
Durchführung einer Studienarbeit zum Thema.

Nitrobenzol als Lösemitteladditiv

- Daniel Zaremba (Student TU Braunschweig)
Durchführung einer Bachelorarbeit zum Thema.

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

- Dr. Kirsten Schiffmann (Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST)

Durchführung der SIMS-Messungen und Auswertung der Rohdaten.

Die Kooperation mit den oben genannten Personen war sehr erfolgreich und der Autor möchte sich bei jedem einzelnen für die gute Zusammenarbeit bedanken.



3. Grundlagen

Organische Solarzellen lassen sich in die drei Klassen der Farbstoffsolarzellen, Solarzellen auf Basis von kleinen Molekülen und Polymersolarzellen unterteilen. Alle drei Klassen haben organische Moleküle als Absorptions- und Donormaterial gemeinsam. In dieser Arbeit werden Polymersolarzellen untersucht.

Im folgenden Kapitel wird sich mit den Grundlagen der organischen Photovoltaik beschäftigt. Im ersten Abschnitt wird das Bauteil der P3HT:PCBM-Solarzelle vorgestellt. Diskutiert wird der Schichtaufbau einer konventionellen und einer invertierten Solarzelle mit den verwendeten Materialien. Darauf folgt die elektrische Charakterisierung anhand der verwendeten Solarkonstanten (Kurzschlussstromdichte, Leerlaufspannung und Füllfaktor) durch Strom-Spannungsmessungen.

Im zweiten Abschnitt wird auf die physikalischen Prozesse der Stromgewinnung in einer organischen Solarzelle eingegangen.

Im darauffolgenden dritten Abschnitt wird der Einfluss der Morphologie auf die Effizienz der Solarzelle beschrieben. Durch das s.g. Annealing kann durch einen Nachbehandlungsprozess eine für effiziente Solarzellen günstige Morphologie erzeugt werden.

Der vierte Abschnitt beschäftigt sich kurz mit dem Ursprung der Leerlaufspannung und dessen Abhängigkeit von der Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellen.

Abschließend wird mit der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie eine Messmethode vorgestellt, mit der erstmals P3HT- und PCBM-Domänen mit einer Nanometerauflösung getrennt voneinander dargestellt werden kann.

3.1. Solarzellenaufbau und -charakterisierung

In diesem Abschnitt soll auf die verwendeten Solarzellenarchitekturen und auf die wichtigen Solarkennwerte eingegangen werden.

Zur Ladungstrennung benötigen Polymersolarzellen eine hohe Grenzflächendichte zwischen einem Donor- und einem Akzeptormaterial. Beim in dieser Arbeit verwendeten Donormaterial handelt es sich um das Polymer P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) und beim verwendeten Akzeptormaterial um das Fullerenderivat PCBM (Phenyl-C61-Butylsäure Methylester).

Im anorganischen Halbleiter bilden sich in einem unendlich ausgedehnten Kristall Energiebänder [7, 17]. Diese sind in anorganischen Solarzellen wichtig für die Lichtabsorption und den Ladungstransport. In organischen Halbleitern fehlt diese kristalline Fernordnung und der Ladungstransport findet als ein *Hüpftransport* (engl.

3. Grundlagen

hopping) zwischen lokalisierten Zuständen der Moleküle statt [7, 18]. Wichtig für die Lichtabsorption und den Ladungstransport in organischen Halbleitern sind die Energieniveaus des höchst besetzten Molekülorbitals (HOMO, engl. highest occupied molecular orbital) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO, engl. lowest unoccupied molecular orbital) in den lokalisierten Zuständen der Moleküle.

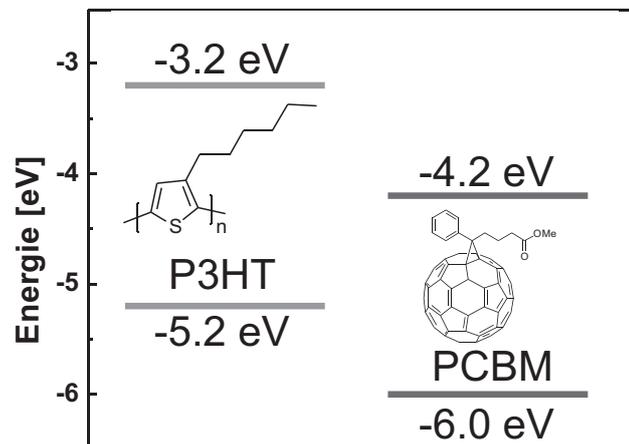


Abbildung 3.1.: Die HOMO- und LUMO-Niveaus von P3HT und PCBM. Energieniveaus nach [6].

In Abbildung 3.1 sind die HOMO- und LUMO-Niveaus für die in der aktiven Schicht verwendeten Materialien P3HT und PCBM abgebildet [6]. Die Energieniveaus von P3HT und PCBM liegen für die Trennung der Exzitonen günstig zueinander. Die Energiedifferenz der LUMOs von P3HT und PCBM ist größer als die Exzitonenbindungsenergie und ermöglicht somit die Ladungstrennung an den Grenzschichten [6]. Durch den großen Abstand des HOMO von P3HT vom LUMO von PCBM werden hohe Leerlaufspannungen erreicht [6]. Die Bandlücke von P3HT ermöglicht eine Absorption ab 620 nm. Absorptionsmessungen zeigen die maximale Absorption zwischen 500 und 550 nm. Auf den genauen Prozess der Ladungsträgergewinnung wird im Unterabschnitt 3.2 eingegangen.

Für den Bau von organischen Solarzellen muss die P3HT:PCBM-Absorberschicht in eine Solarzellenarchitektur eingefügt werden, die eine günstige Ladungsträgerextraktion aus dem Bauteil ermöglicht. Einfache Polymersolarzellen bestehen aus einer Absorberschicht (s.g. aktiven Schicht), die von einer Loch- und Elektronentransportschicht eingerahmt ist. Dabei müssen die Lochtransportschichten (p-Schicht, HTL, engl. hole-transporting layer) und die Elektronentransportschichten (n-Schicht, ETL, engl. electron-transporting layer) eine Ladungsträgersorte gut leiten und die andere Ladungsträgersorte effektiv blockieren (engl. blocking layer). Für eine optimale Ladungsträgerextraktion müssen die Energieniveaus der aktiven Schicht, der

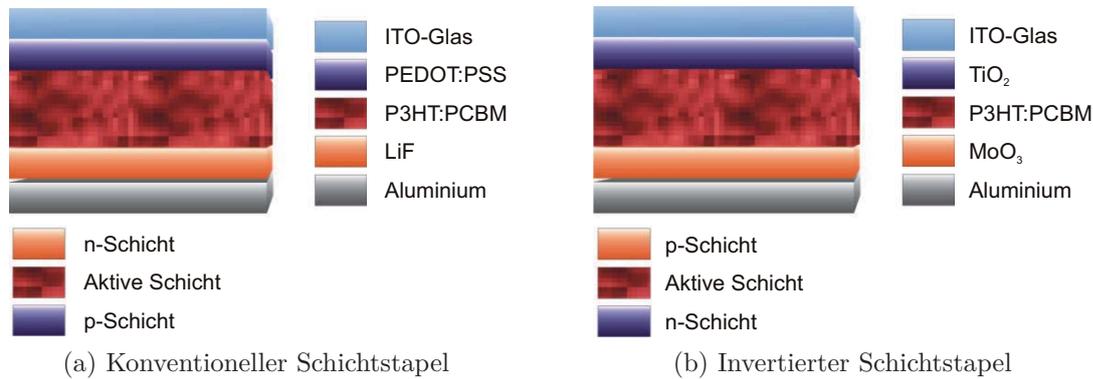


Abbildung 3.2.: Aufbau von konventionellen und invertierten P3HT:PCBM-Solarzellen.

Loch- und Elektronentransportschicht sowie der Anode und der Kathode optimal aufeinander abgestimmt sein (hier nicht gezeigt) [19, 20]. In den Abbildungen 3.2a und 3.2b sind als typische Solarzellenarchitekturen der konventionelle und der invertierte Schichtaufbau dargestellt. Bei invertierten Solarzellen wird die Stromrichtung durch die Vertauschung von Loch- und Elektronentransportschicht umgedreht.

Für konventionelle Solarzellen wird häufig als Lochtransportschicht PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)) und zur Elektronenextraktion eine dünne Schicht LiF (< 1 nm) verwendet [19]. Für invertierte Solarzellen werden oft als Lochtransportschicht MoO_3 und als Elektronentransportschicht TiO_2 verwendet [9].

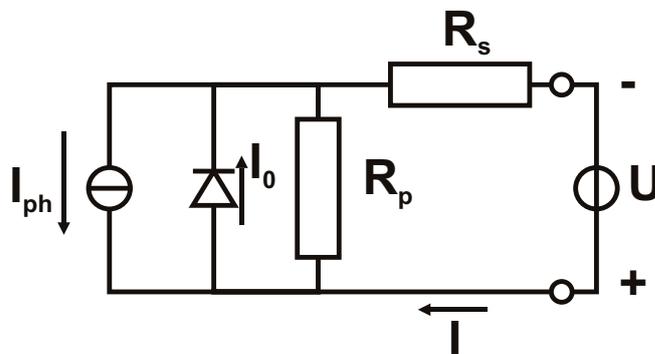


Abbildung 3.3.: Ersatzschaltbild einer Solarzelle.

Um Solarzellen charakterisieren und sie miteinander vergleichen zu können, werden die Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile gemessen. Bereits in der Mitte des 20. Jahrhunderts konnten die Strom-Spannungs-Kennlinien für anorganische

3. Grundlagen

Dioden und Solarzellen durch die *Shockley-Gleichung* [21, 22] beschrieben werden. Bei der klassischen Shockley-Gleichung werden Dioden als ideale Bauteile ohne Widerstände beschrieben. Bei realen Solarzellen muss noch der Serien- und Parallelwiderstand berücksichtigt werden. So lässt sich die Strom-Spannungs-Kennlinie von Solarzellen folgendermaßen beschreiben [5, 7]:

$$I(U) = I_0 \left(\exp \left(\frac{q(U - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right) - \frac{U - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (3.1)$$

Verwendet wurde dabei der Serienwiderstand R_s , der Parallelwiderstand R_p , die Elementarladung q , der Emissionskoeffizient n und die thermische Energie mit der Boltzmann-Konstante k und der Temperatur T , sowie der Photostrom I_{ph} .

Veranschaulicht werden kann eine Solarzelle durch ein Ersatzschaltbild (siehe Abbildung 3.3).

Die Übertragung der einfachen mathematischen Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie von anorganischen auf organische Solarzellen ist nicht möglich. So sind z. B. der Strom, die Serien- und Parallelwiderstände abhängig von der angelegten Spannung [7].

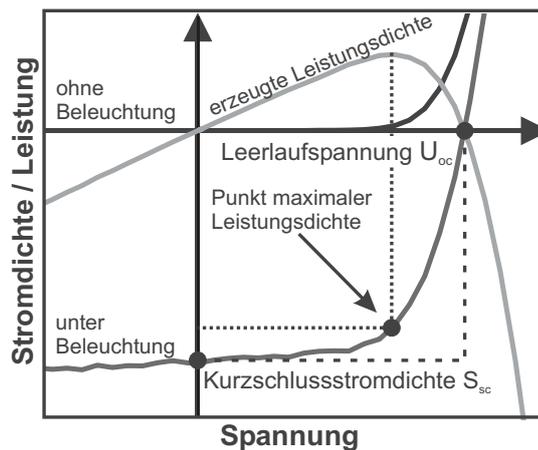


Abbildung 3.4.: Strom-Spannungs-Charakteristik

In Abbildung 3.4 sind die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für den beleuchteten und unbeleuchteten Fall dargestellt. Für den beleuchteten Fall wurde die erzeugte Leistung über die Spannung aufgetragen. Die Solarkennwerte ergeben sich aus der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für den beleuchteten Fall. Die Stromdichte bei einer Spannung von 0 V definiert die *Kurzschlussstromdichte* (S_{sc} , engl. short-circuit current). Die Spannung bei einer Stromdichte von 0 mA/cm² wird als *Leerlaufspannung* (U_{oc} , engl. open-circuit voltage) bezeichnet. Gemeinsam mit dem Füllfaktor beschreiben sie die Effizienz (Umwandlungseffizienz η , engl. power

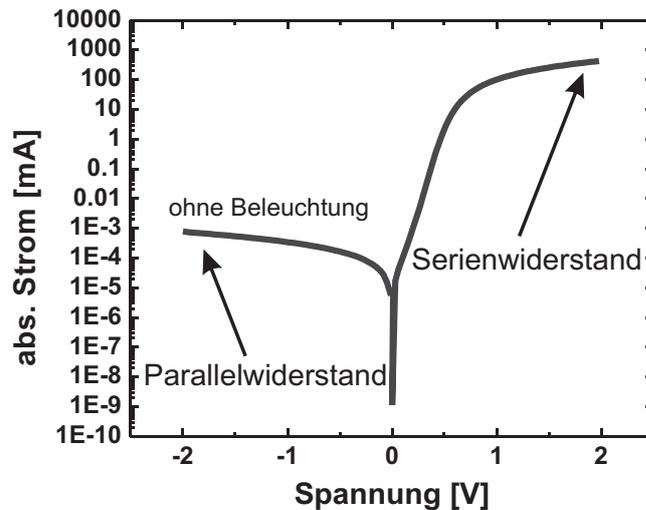


Abbildung 3.5.: Strom-Spannungs-Charakteristik in halblogarithmischer Darstellung der Dunkelstromkennlinie. Die Strom-Spannungs-Charakteristik kann für negative Spannungen mit dem Parallelwiderstand und für positive Spannungen mit dem Serienwiderstand in Verbindung gebracht werden.

conversion efficiency) der Solarzellen. Der Füllfaktor (FF, engl. filling factor) berechnet sich aus dem Quotienten der Leistungsdichten, die sich aus der maximalen Leistungsdichte P_{\max} der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie und der Leistungsdichte aus dem Produkt aus Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung ergeben (siehe Gleichung 3.2).

$$FF = \frac{P_{\max}}{S_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (3.2)$$

Da der Füllfaktor von den Steigungen der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien in Vorwärts- und Rückwärtsspannung und somit auch von Parallel- und Serienwiderstand abhängt, gibt er die Güte des Ladungstransports durch die Solarzelle an. In einer idealen Solarzelle für $R_s = 0$ und $R_p = \infty$ wäre der Füllfaktor maximal.

Die Effizienz berechnet sich aus dem Quotienten des Produkts der Solarkennwerte und der eingestrahlten Leistung (P_{in}):

$$\eta = \frac{FF \cdot S_{sc} \cdot U_{oc}}{P_{in}} \quad (3.3)$$

Zur qualitativen Abschätzung des Parallel- und Serienwiderstands eignet sich die halblogarithmische Darstellung der Dunkelstromdichtekennlinien (siehe Abbildung 3.5). Die Dunkelstromdichtekennlinien für negative Spannungen können mit dem Parallelwiderstand und die Dunkelstromdichtekennlinien für positive Spannungen

mit dem Serienwiderstand in Verbindung gebracht werden [7]. Bei organischen Solarzellen verhalten sich der Parallel- und der Serienwiderstand spannungsabhängig. Dies hängt mit der Spannungsabhängigkeit des Photostroms zusammen [7]. Bei Messungen ohne Beleuchtung, bei gleichen Spannungen, Schichtdicken und Kontaktschichten sind die Parallel- und der Serienwiderstände qualitativ miteinander vergleichbar.

3.2. Prozesse in der organischen Solarzelle

In diesem Abschnitt sollen die grundlegenden Mechanismen der Stromgewinnung in organischen Solarzellen beschrieben werden. Ausführlich behandelt werden die physikalischen Prozesse in organischen Solarzellen bzw. organischen Halbleitern in den Übersichtsartikeln von Thompson et al. [6], Deibel et al. [7], Brédas et al. [17] sowie im Buch *Organische Molekulare Festkörper* von Schworer und Wolf [18]. Im Folgenden sollen hieraus die wichtigsten Mechanismen zusammengefasst werden.

Ein sehr einfacher Mechanismus wird bei Thompson et al. beschrieben [6]. Demnach lassen sich die Prozesse der Stromgewinnung in vier Teilschritte zerlegen (siehe Abbildungen 3.6a bis 3.6d). Durch die Absorption eines Photons bildet sich im Donormaterial ein Exziton. Dieses Exziton diffundiert abhängig von seiner Exzitonendiffusionslänge durch das Donormaterial. Erreicht das Exziton die Grenzschicht zu einem Akzeptormolekül mit hoher Elektronenaffinität, kommt es zur Dissoziation des Exzitons und Abgabe des Elektrons an das Akzeptormolekül. Abschließend erfolgt der Ladungstransport.

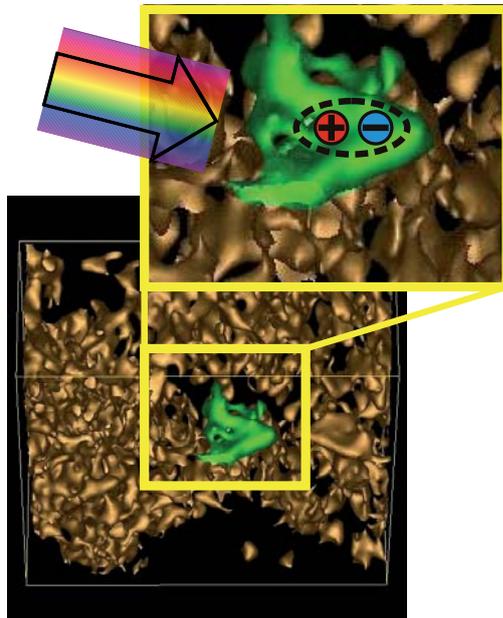
Im Folgenden soll dieser Mechanismus der Ladungserzeugung genauer beschrieben und erweitert werden. Auf die große Bedeutung der morphologischen Verteilung von Donor und Akzeptor soll später eingegangen werden.

Lichtabsorption

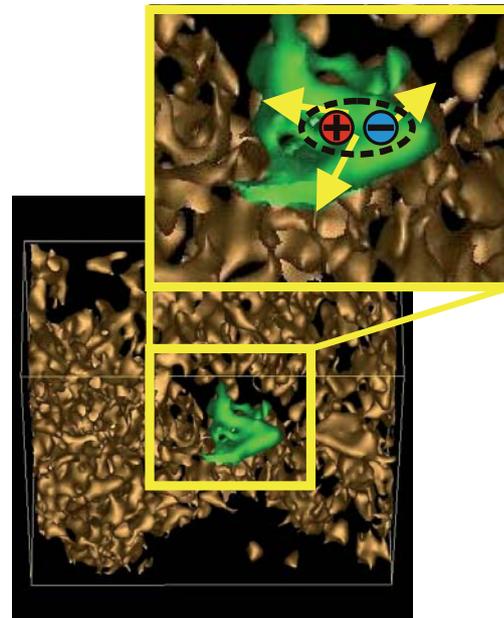
Organische Halbleiter absorbieren Licht sehr gut. Typische Absorptionskoeffizienten von organischen Halbleitern liegen im Bereich von 10^5 cm^{-1} [6, 7]. Als Beispiel ist in Abbildung 3.7a der Absorptionskoeffizient von einer P3HT:PCBM-Schicht über der Wellenlänge aufgetragen.

Durch optische Simulationen¹ kann gezeigt werden, dass Schichtdicken von 60 bis 300 nm ausreichen, um Licht effizient absorbieren zu können (siehe Abbildung 3.7b). Bei zu dicken Schichtdicken steigen die Verluste durch die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit der Löcher (10^{-3} bis $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Elektronen (10^{-3} bis $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in P3HT:PCBM [6, 23, 24].

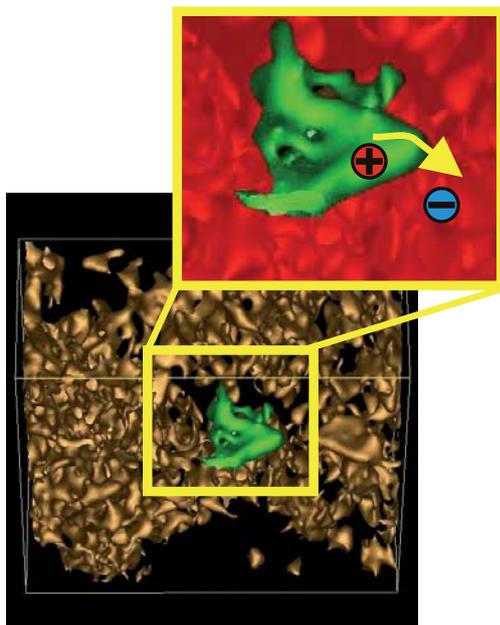
¹gerechnet mit SETFOS 3 der Firma Fluxim AG



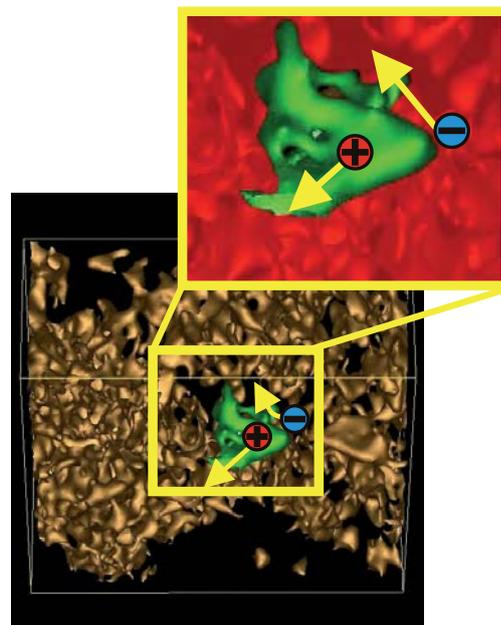
(a) Exzitonengeneration nach der Absorption eines Photons im Donormaterial



(b) Diffusion des Exziton im Donormaterial



(c) Dissoziation der Exziton an Donor-Akzeptor-Grenzfläche



(d) Ladungstransport zu den Elektroden

Abbildung 3.6.: Mechanismus in der organischen Solarzelle

3. Grundlagen

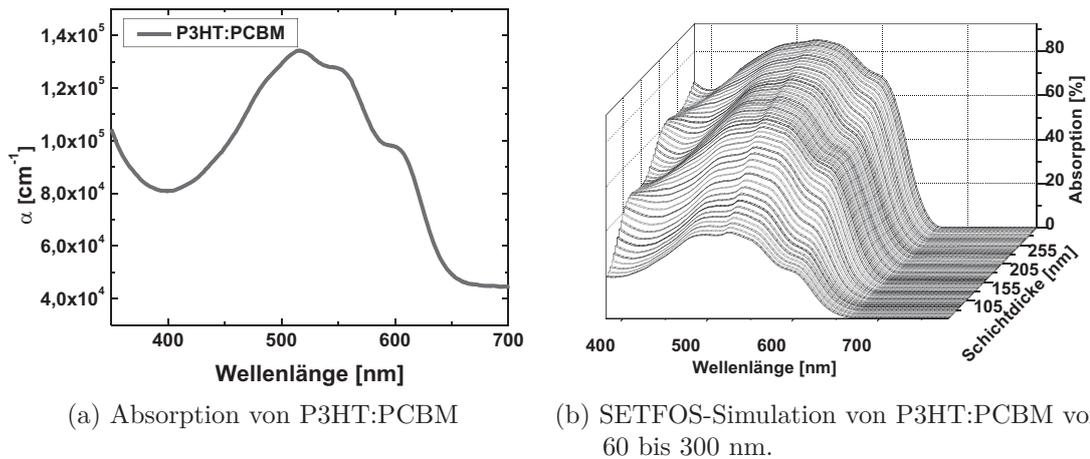


Abbildung 3.7.: P3HT:PCBM hat einen Absorptionskoeffizienten von über 10^5 cm^{-1}

Wie in Abbildung 3.7a zu sehen ist, ist die Absorptionsbande von P3HT:PCBM auf den grünen Spektralbereich des Sonnenspektrums beschränkt. Deshalb wird nur ein geringer Teil des Sonnenspektrums absorbiert. Für P3HT:PCBM-Solarzellen konnten Shrotriya et al. zeigen, dass das Spektrum vom Verhältnis von P3HT zu PCBM sowie vom Annealing abhängt [25].

Neuere effiziente Solarzellen (PTB7:PC₇₁BM) erweitern den Bereich der Absorption über fast das ganze sichtbare Spektrum [26].

Exzitonenbildung

Mit der Absorption von Photonen bilden sich im Donormaterial Elektronen-Loch-Paare sogenannte Exzitonen. Aufgrund der niedrigen Dielektrizitätskonstanten in organischen Halbleitern [6, 7] sind die Exzitonen stark gebunden (0,4 bis 0,6 eV [6, 18, 27]). Unterschieden wird abhängig von der Bindungsenergie bzw. der Dielektrizitätskonstante zwischen *Frenkel-Exzitonen* (hohe Bindungsenergie) und *Wannier-Mott-Exzitonen* (niedrige Bindungsenergie) [28]. Sowohl *Frenkel-Exzitonen* als auch *Wannier-Mott-Exzitonen* besitzen kein Dipolmoment [29].

In organischen Halbleitern treten im Allgemeinen Frenkel-Exzitonen auf. Diese sind auf einem Molekül lokalisiert [7, 18]. Für anorganische Kristalle sind Wannier-Mott-Exzitonen typisch [18]. Wannier-Mott-Exzitonen lassen sich in Näherung analog zu Wasserstoffatomen analytisch berechnen [18].

Durch die hohe Bindungsenergie der Frenkel-Exzitonen reicht die thermische Energie und das intrinsische elektrische Feld nicht aus, um die Ladungsträger zu dissoziieren [7]. So kann es keine Solarzellen aus reinem P3HT geben.

Abschließend gibt es noch die Unterscheidung zwischen Singulett- und Triplett-

Exzitonen. Sie unterscheiden sich in ihrem Spinzustand [7]. Für die Funktion von organischen Solarzellen sind hauptsächlich Singulett-Exzitonen von Bedeutung [7].

Exzitonendiffusion

Wie in Unterabschnitt 3.2 begründet wird, kann es zu Exzitonendissoziation nur an der Grenzfläche zwischen dem Donor und einem Akzeptor mit hoher Elektronenaffinität kommen. Daher muss ein Exziton zur Ladungsträgerdissoziation in einer organischen Solarzelle diese Grenzschicht erreichen.

Ein Verlustmechanismus bei organischen Solarzellen ist die beschränkte Exzitonendiffusion im organischen Halbleiter. Aufgrund der in Polymeren wie P3HT geringen Exzitonendifusionslänge von 4 bis 15 nm [30–33] ist der Bereich effizienter Photonenabsorption und Ladungsträgerdissoziation auf wenige Nanometer von der Grenzfläche beschränkt.

Bei der Diffusion handelt es sich um eine stochastische Bewegung der Exzitonen in den Molekülen [18]. Dieser Prozess hängt von der Diffusionskonstante D und der Lebensdauer τ sowie von der Dimension Z ab. Für die Diffusionslänge gilt [17, 18, 30]:

$$L_D = \sqrt{ZD\tau} \quad (3.4)$$

Die Lebensdauer für P3HT liegt im Bereich von 400 ps (Photolumineszenzlebensdauer) [30] und die Diffusionskonstante im Bereich von $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [30].

Eine Auflistung der wichtigen Messmethoden zur Ermittlung der Diffusionslänge, wie dem Oberflächenquenching, der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung, etc., findet sich bei Shaw et al. [30].

Im Vergleich von Singulett- und Triplett-Exzitonen haben Triplett-Exzitonen in organischen Halbleitern eine deutlich längere Lebensdauer als Singulett-Exzitonen [7, 18]. Die Verwendung von Triplett-Exzitonen ist ein möglicher Ansatz zur Erlangung effizienterer Solarzellen durch größere Exzitonendifusionslängen.

Exzitonendissoziation

Im Folgenden soll der Mechanismus der Exzitonendissoziation diskutiert werden. Bei der Exzitonendissoziation handelt es sich um die Trennung der im Donor erzeugten Elektronen-Loch-Paare. Damit die Exzitonendissoziation funktionieren kann, ist die Wahl geeigneter Donor- und Akzeptormaterialien und die Lage ihrer Energieniveaus sehr wichtig. Nur wenn der Abstand der LUMOs von Donor und Akzeptor groß genug ist, ist ein Ladungstransfer möglich [34]. Die Exzitonенbindungsenergie liegt in organischen Halbleitern bei etwa 0,4 bis 0,6 eV [6, 18, 27]. Diese Energie muss zur Dissoziation der Exzitonen bereitgestellt werden. Bei größeren LUMO-Abständen geht Energie verloren. Koster et al. [35] konnten am Beispiel von P3HT:PCBM

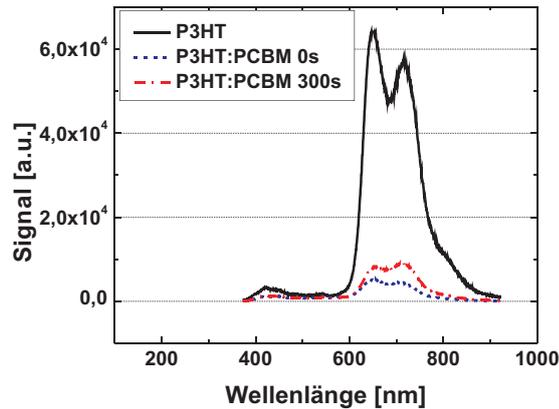


Abbildung 3.8.: Photolumineszenz von reinen P3HT-Schichten und unbehandelten und annealten P3HT:PCBM-Schichten. Die Laseranregungswellenlänge lag bei 355 nm und die Leistungsdichte bei $280 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Durch die Grenzflächen von P3HT zu PCBM werden die Exzitonen getrennt und die Photolumineszenz nimmt ab.

durch Simulationen zeigen, dass sich die Effizienz deutlich steigern lassen könnte, wenn der LUMO-Abstand zwischen P3HT und PCBM auf 0,5 eV herabgesetzt würde. Wie im nächsten Unterabschnitt gezeigt wird, ist die überschüssige Energie der LUMO-Energiedifferenzen für die Trennung von Ladungstransferkomplexen von Bedeutung.

Für den Ladungstransfer zwischen Donor- und Akzeptormaterial gibt es verschiedene Mechanismen. Im einfachsten und für Solarzellen wichtigsten Fall wird, nachdem das Exziton die Grenzfläche vom Akzeptor erreicht hat, ein Elektron vom LUMO des Donors auf das LUMO des Akzeptors übertragen [6, 7]. Der Prozess des Ladungstransfers auf das Akzeptormolekül findet im Femtosekundenbereich statt und ist schneller als mögliche Verlustmechanismen [6, 7, 36].

Ein alternativer Mechanismus ist der *Förster-Energietransfer*. Bei diesem Mechanismus gibt es eine Energieübertragung vom Exziton des Donors auf den Akzeptor. Dabei bildet sich im Akzeptor ein Exziton. Im Anschluss erfolgt die Exzitonendissoziation durch einen Lochtransfer auf den Donor [6, 7].

In Abbildung 3.8 ist das Photolumineszenzspektrum von P3HT und P3HT vermischt mit PCBM mit und ohne thermischen Annealing zu sehen. Durch die Anwesenheit der PCBM-Moleküle steigt die Wahrscheinlichkeit der Exzitonendissoziation stark an. Dadurch fällt die Photolumineszenz im Vergleich zu reinem P3HT stark ab. Den Einfluss der Morphologie auf Exzitonendissoziation zeigt der Vergleich einer unbehandelten und einer behandelten P3HT:PCBM-Probe.

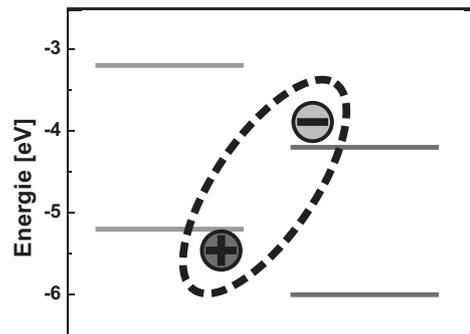


Abbildung 3.9.: Ladungstransferkomplexe werden aus einem Elektron-Lochpaar gebildet, bei dem das Elektron auf dem LUMO des Akzeptors und das Loch auf dem HOMO des Donors sitzt. Gebunden sind sie durch die Coulomb-Wechselwirkung.

Ladungstransferkomplex (CTC)

Nach der Exzitonendissoziation muss der einfache Mechanismus der Stromgewinnung in organischen Solarzellen erweitert werden. So bilden sich nach dem Ladungstransfer zwischen dem Donor- und dem Akzeptormolekül nicht direkt freie Ladungsträger, sondern ein ungeladenes Elektron-Lochpaar. Dieses ist ein sogenannter *Ladungstransferkomplex* (CTC, engl. charge transfer complex) oder auch *Polaronpaar* [6, 7, 29, 37]. Der Ladungstransferkomplex ist von großer Bedeutung für den Photostrom und die Leerlaufspannung [37]. Die Bindungsenergie ist niedriger als die eines Frenkel-Exzitons, aber noch um eine Größenordnung größer als die thermische Energie [29]. Im Unterschied zu Frenkel- und Wannier-Mott-Exzitonen besitzen Ladungstransferkomplexe ein Dipolmoment [29].

Auf die Prozesse zur Trennung von Ladungstransferkomplexen bzw. Polaronenpaaren wird in den Veröffentlichungen von Deibel et al. intensiv eingegangen [7, 37]. Ein Modell zur Polaronenpaardissoziation ist das *Onsager-Braun-Modell*. Es gibt die Dissoziationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes an (siehe Gleichung 3.5) [7].

$$P(F) = \frac{k_d(F)}{k_d(F) + k_f} \quad (3.5)$$

Hierbei ist F das elektrische Feld, k_f die Rekombinationsrate (Rekombination in den Grundzustand der Polaronenpaare) und k_d die Polaronenpaardissoziationsrate. Die Rekombinationsrate wird bestimmt durch die inverse Lebensdauer der Polaronenpaare. Die Polaronenpaardissoziationsrate ist proportional zur Ladungsträgermobilität. Ferner hängt sie unter anderem von der thermischen Energie und dem elektrischen Feld ab [7]. So erhöht eine höhere Ladungsträgermobilität die

Polaronenpaardissoziation. So konnten Deibel et al. in Simulationen eine Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Ladungsträgermobilität zeigen [38]. Es gibt noch Erweiterungen zum *Onsager-Braun-Modell* sowie alternative Modelle, auf die hier nicht eingegangen werden soll [7, 37].

Einen weiteren Einfluss auf die Polaronenpaardissoziation hat der Abstand der LUMOs zwischen Donor und Akzeptor. Die zur Dissoziation der Exzitonen im Donor nicht benötigte Energie kann als kinetische Energie auf die Polaronen übertragen werden. Diese heißen *Polaronen* erhöhen die Dissoziationswahrscheinlichkeit. Dem resultierenden Anstieg des Kurzschlussstroms steht ein Absinken des Energieabstandes zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors gegenüber. Dies lässt die Leerlaufspannung abfallen [7].

Die zwei wichtigsten Einflussfaktoren für die Trennung der Ladungstransferkomplexe oder Polaronenpaare sollen kurz zusammengefasst werden (nach Zho et al. [29]):

1. Die Überschussenergie zwischen den LUMO-Niveaus von Donor und Akzeptor erhöht die kinetische Energie der Polaronenpaare.
2. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit der Polaronenpaare steigt mit der Ladungsträgermobilität (z. B. der Anstieg der Lochmobilität von amorphem zu kristallisierendem P3HT).

Ladungstransport

Nach der Dissoziation der Polaronenpaare erfolgt abschließend der Transport von freien Ladungsträgern (in organischen Halbleitern Transport von Polaronen) durch die Solarzelle zu den Elektroden.

In anorganischen Halbleitern erfolgt in einem unendlich ausgedehnten Kristall der Ladungsträgertransport in Energiebändern [7, 17]. In organischen Halbleitern fehlt diese kristalline Fernordnung und es findet ein *Hüpftransport* (engl. hopping) zwischen den lokalisierten Zuständen der Moleküle statt [7, 18].

Bei Schworer und Wolf (vgl. [18] auf Seite 261) wird der Hüpftransport in reinen und ungeordneten organischen Halbleitern durch das *Bässler-Modell* [39] beschrieben:

Der Ladungstransport in ungeordneten organischen Halbleitern findet über lokalisierte Transportzustände statt, deren Zustandsdichte in einer Gaußverteilung mit der Breite σ vorliegt.

Mit der Berechnung der Hüpftrate zwischen den Zuständen i und j nach *Miller-Abrahams* [40] ergeben sich folgende Auswirkungen auf den Hüpfprozess. Bei einem Übergang auf Zustände mit höherer Energie muss die Energiedifferenz dieser Transportzustände überwunden werden. Hüpfprozesse zu niedrigeren Transportzuständen finden ohne weitere energetischen Anregungen statt [18].

Aus diesem Modell der Hüpfpaten lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit in ungeordneten organischen Halbleitern berechnen. Für diese besteht nach dem *Bässler-Modell* zufolge eine proportionale Abhängigkeit von $\exp(\sqrt{F})$ und der Temperatur T [18].

Bei organischen Solarzellen muss berücksichtigt werden, dass es sich um eine Mischung aus zwei Halbleitermaterialien mit unterschiedlicher Beweglichkeit handelt. Typische Ladungsträgerbeweglichkeiten für P3HT (Löcher) und PCBM (Elektronen) liegen zwischen 10^{-3} und $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [6, 23, 24].

3.3. Auswirkungen der Morphologie und des Annealings auf die Leistung

Der grundlegende Prozess der Stromgewinnung in organischen Solarzellen wurde in Abschnitt 3.2 beschrieben. Werden die Prozessschritte aus Abschnitt 3.2 erfüllt, wird die Effizienz der Solarzelle durch die innere Struktur der Donor- und Akzeptordomänen bestimmt [6]. Die innere Struktur der Solarzelle wird auch als *Morphologie* der Solarzelle bezeichnet.

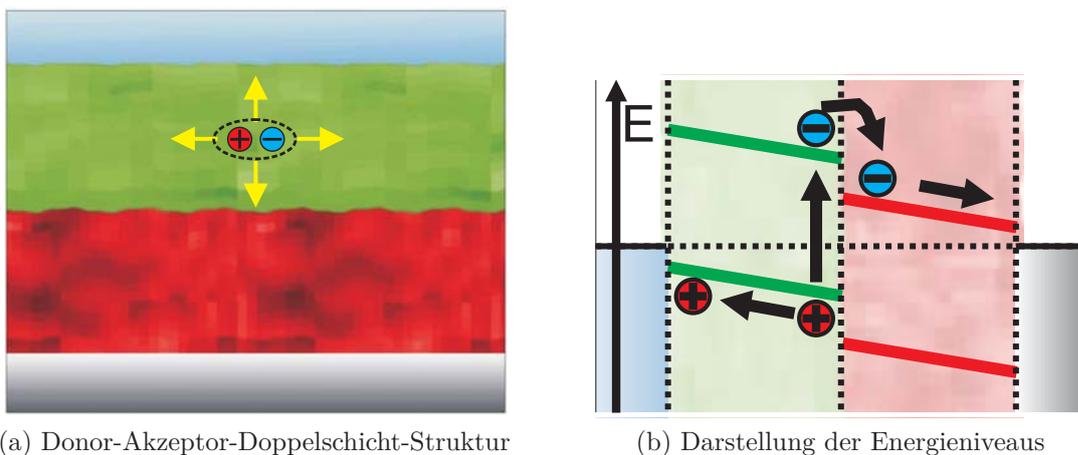


Abbildung 3.10.: Donor-Akzeptor-Doppelschicht: Donor (grün) und Akzeptor (rot) liegen als reine Schichten aufeinander. Die Exzitonendissoziation findet an der Grenzfläche statt. Prozesse in den Energieniveaus nach [7].

Die ersten organischen Solarzellen wurden in einfachen Doppelschichten (engl. bilayer) aus Donor- und Akzeptormaterialien aufgebaut [10] (siehe Abbildung 3.10a). Doppelschicht solarzellen können die Ladungsträger durch die guten Loch- und Elektronenmobilitäten (z.B. P3HT und PCBM) [6, 23, 24] effizient zu den Elektroden transportieren. Aufgrund der geringen Exzitonendiffusionslänge von 4

3. Grundlagen

bis 15 nm [30–33] ist der Bereich effizienter Photonenabsorption und Ladungsträgerdissoziation auf wenige Nanometer von der Grenzfläche entfernt beschränkt [7, 41]. Der Prozess der Stromgewinnung in einer Doppelschichtsolarzelle ist anhand der Energieniveaus in Abbildung 3.10b dargestellt (nach [7]).

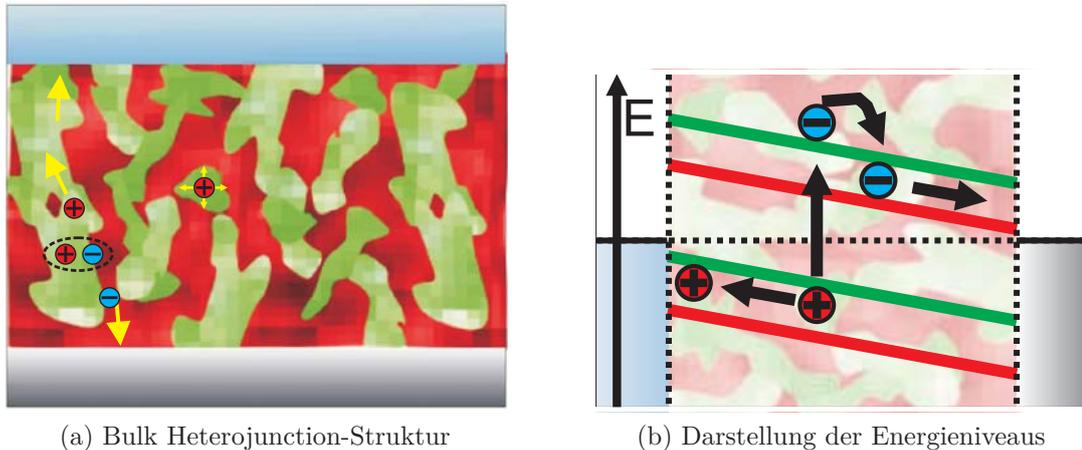


Abbildung 3.11.: Bulk Heterojunction: Donor (grün) und Akzeptor (rot) bilden ein interpenetrierendes Netzwerk. Dies ist Kompromiss aus vielen Grenzflächen und reinen Transportpfaden. Prozesse in den Energieniveaus nach [7].

Durch die geringe Exzitonendiffusionslänge sind die Leistungen von Doppelschichtsolarzellen beschränkt. Dieses Problem kann durch das Konzept der *Bulk Heterojunction* [42] gelöst werden (siehe Abbildung 3.11a). Dabei handelt es sich um ein interpenetrierendes Netzwerk aus Donor und Akzeptor mit Domänengrößen im Bereich der Exzitonendiffusionslänge und direkten Transportpfaden zu den Elektroden. Moderne Polymersolarzellen mit Effizienzen bis 8 % [13, 26] besitzen eine Bulk Heterojunction. Die Prozesse der Stromgewinnung in einer Bulk Heterojunction-Solarzelle sind anhand der Energieniveaus in Abbildung 3.11b zu sehen (nach [7]).

Wie sich eine solches interpenetrierendes Netzwerk aufbaut, hängt bei P3HT:PCBM-Solarzellen neben Materialparametern, wie beispielsweise dem verwendeten Polymer, dem Lösemittel, der Lösemitteladditive und deren Konzentrationen [43], von der Nachbehandlung ab. In einem homogen verteilten P3HT:PCBM-Gemisch kommt es während des Nachbehandlungsprozesses durch Phasenseparation zwischen Donor und Akzeptor zur Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes [44]. Dieser Nachbehandlungsprozess (*Annealing*) kann durch Wärme (*thermisches Annealing*) oder durch eine Lösemittelatmosphäre (*Lösemittelannealing*) [45–47] induziert werden. Bei Denner et al. [48] wurden eine Vielzahl von hohen Effizienzen (3 bis 5 %), die durch thermisches Annealing

3.3. Auswirkungen der Morphologie und des Annealings auf die Leistung

erreicht wurden, miteinander verglichen. Die verwendeten Temperaturen variieren von 75 bis 155 °C [49–58].

Campoy-Quiles et al. [59] beschreiben die Strukturbildung während des Annealings als Kristallisation von P3HT bei gleichzeitiger Diffusion von PCBM in die sich bei der Kristallisation bildenden polymerarmen Regionen.

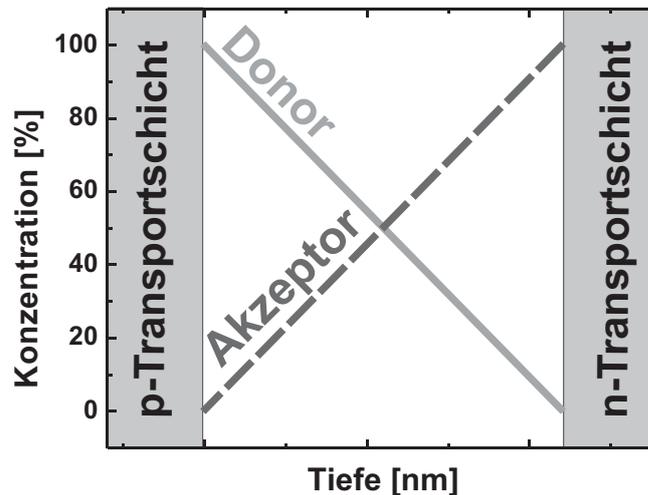


Abbildung 3.12.: Der vertikale Konzentrationsverlauf zwischen Donor (grüne Linie) und Akzeptor (rote Striche) beeinflusst die Effizienz der Solarzelle.

Durch eine optimale vertikale Konzentrationsverteilung von Donor- und Akzeptormaterial kann der Ladungstransport zu den Elektroden verbessert werden. In Abbildung 3.12 ist ein vertikaler Konzentrationsgradient für das Donor- und Akzeptormaterial in der Solarzelle dargestellt. Neben dem verbesserten Stromtransport ermöglichen die hohen Donor- und Akzeptorkonzentrationen an den Grenzflächen die Blockade von entgegengesetzten Ladungsträgern (P3HT blockiert den Elektronenstrom und PCBM den Lochstrom)(vgl. [7]). Durch die Kenntnis eines vertikalen Konzentrationsgradienten in der Solarzelle können die Ladungstransportschichten der Solarzellenarchitektur angepasst werden (siehe Abschnitt 3). Auf die Untersuchung von vertikalen Konzentrationsgradienten in P3HT:PCBM-Solarzellen wird in Abschnitt 5.2 eingegangen.

Wie bereits beschrieben gibt es auf die Morphologie der *Bulk Heterojunction* bei P3HT:PCBM-Solarzellen eine Vielzahl von Einflussfaktoren. Die resultierende Struktur lässt sich nur sehr schwer kontrollieren. Eine optimale Struktur aus einem Donor- und Akzeptormaterial ist eine s.g. *Kammstruktur* (siehe Abbildung 3.13)(vgl. [7, 41, 60]). Die reinen Donor- und Akzeptorschichten an den Grenzflächen blockieren die entgegengesetzten Ladungsträger [7]. Die reinen Kammzinken ermög-

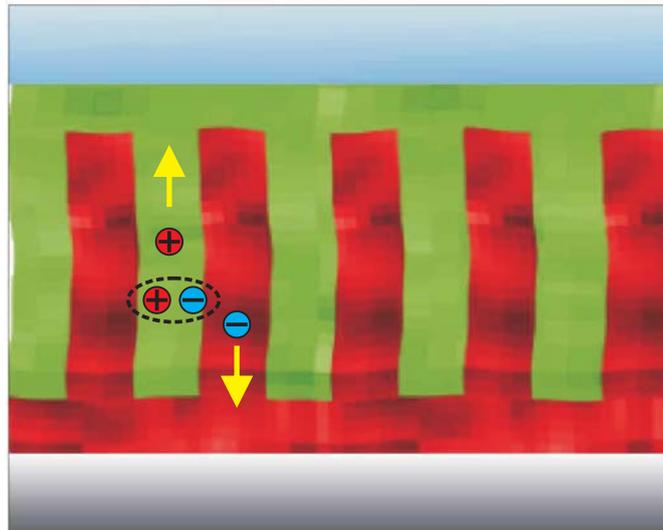


Abbildung 3.13.: Kammstruktur: Der Donor (grün) und der Akzeptor (rot) sind in einer Kammstruktur angeordnet. Diese stellt den idealen Kompromiss aus kleinen Domänen mit vielen Grenzflächen und reinen direkten Transportpfaden dar.

lichen einen guten Ladungstransport zu den Kontakten. Dabei liegen die Zinnen des Absorbermaterials in der Größenordnung der Exzitonendissoziationslänge [7, 41]. Somit ermöglicht die Kammstruktur sowohl eine optimale Ladungstrennung als auch einen optimalen Ladungstransport in der organischen Solarzelle.

3.4. Leerlaufspannung

Nicht nur die Kurzschlussstromdichte und der Füllfaktor entscheiden über die Effizienz von Solarzellen, sondern auch die Leerlaufspannung (siehe Gleichung 3.3). Im Folgenden soll kurz auf die Ursachen der Leerlaufspannung eingegangen werden.

Scharber et al. [61] beschreiben für eine Metall-Isolator-Metall-Struktur den einfachsten Fall der Leerlaufspannung, nämlich jene die nur von den Austrittsarbeiten der Metallkontakte abhängt.

Für organische Solarzellen reicht die Beschreibung über die Metallkontakte nicht aus. Bei festen Metallkontakten und Ladungstransportschichten zeigte sich eine Abhängigkeit von den Energieniveaus des Donor- und Akzeptormaterials [7, 8, 62]. Durch die Untersuchung unterschiedlicher Polymer:PCBM-Solarzellen konnte die Leerlaufspannung von Scharber et al. [61] durch die Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors (bei Scharber et al. handelt es sich hierbei um PCBM) minus einem Energieabstand von 0,3 eV beschrieben werden.

3.5. Grundlagen der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, sind die Ladungstransferkomplexe oder Polaronenpaare von großer Bedeutung für die Leerlaufspannung [7, 37]. Vandewal et al. [63–65] konnten in ihren Veröffentlichungen eine direkte Beziehung zwischen dem angeregten Energiezustand E_{CT} der Ladungstransferkomplexe und der Leerlaufspannung zeigen. Aufgrund von Verlusten bei den Ladungstransferkomplexen sinkt der angeregte Energiezustand E_{CT} , und damit die Leerlaufspannung, gegenüber der maximalen Energie aus der Differenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors [37].

Der Einfluss der Morphologie auf die Leerlaufspannung wurde ebenfalls von Vandewal et al. [63, 64] untersucht. Sie konnten zeigen, dass die Verbesserung der kristallinen Ordnung von P3HT mit einem Abfall des angeregten Energiezustands E_{CT} und der Leerlaufspannung verbunden ist. Dies wurde von Li et al. bestätigt [47]. Somit kann mithilfe des Abfalls der Leerlaufspannung auf Änderungen in der Morphologie geschlossen werden.

3.5. Grundlagen der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Folgenden sollen die Grundlagen der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie vorgestellt werden. Ausführlich behandelt wird die Messmethode bei Pfannmöller et al. [15, 16]. Der folgende Abschnitt beruht zum Teil auf diesen Veröffentlichungen.

Eine wichtige Methode in der Analytik von organischen Solarzellen ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Bisher wurde versucht, durch dichtespezifische Kontraste zwischen organischen Domänen Transmissionsbilder zu erstellen [51, 56, 66–70]. Durch Tomografieverfahren konnten mit dieser Technik dreidimensionale Bilder erzeugt werden [66, 67].

Nachteile dieses Verfahrens sind die fehlende Auflösung im Nanometerbereich, die Änderung der Domänengröße mit dem Fokus, die Variation der Massendichte über der Probe sowie die fehlende klare Separation von verschiedenen organischen Materialien (z.B. P3HT und PCBM) [16].

Mit der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie können diese Probleme umgangen werden. Die zwei wichtigsten spektralen Messmethoden sind die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl. electron energy loss spectroscopy) und die Elektronenspektroskopische Abbildung (ESI, engl. Electron Spectroscopic Imaging). Diese Messmethoden sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

In Abbildung 3.14 und 3.15 sind die Messprinzipien von EELS und ESI dargestellt². Ein fast monochromatischer Elektronenstrahl tritt mit einer dünnen Probe

²Eine ausführliche Beschreibung der Elektronenenergieverlustspektroskopie findet sich bei Eger-ton et al. [71, 72].

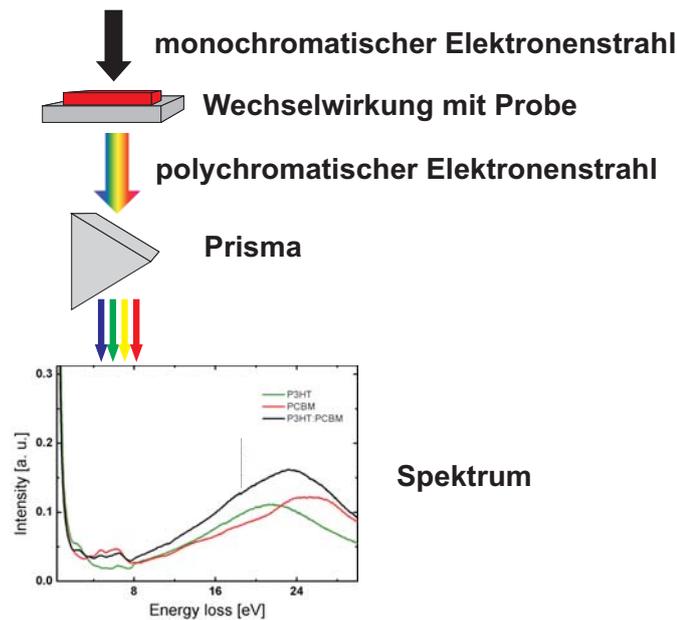


Abbildung 3.14.: Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

in Wechselwirkung. Dabei kommt es zu elastischer und unelastischer Streuung der Elektronen des Elektronenstrahls mit den Atomen der Probe. Die elastische Streuung findet an den Atomkernen statt. Dabei behalten die Elektronen ihre volle Energie (*zero-loss*). Bei der unelastischen Streuung kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Elektronenstrahls und den Elektronen der Atomhülle der Probe. Dabei können die Elektronen des Elektronenstrahls die Atome materialspezifisch anregen. Unterschieden werden muss darüber hinaus zwischen einer Anregung des Elektronensystems über der Bandlücke und einer Anregung der Elektronendichte der Probenatome. Der erste Fall bewirkt einen kleinen Energieverlust der Elektronen des Elektronenstrahls (*Low-loss-Anregung*). Die Anregung der Elektronendichte kann im Modell der Quasiteilchen als *Plasmonenanregung* beschrieben werden. Die Plasmonenanregung findet bei höheren Energien statt. Für typische Festkörper liegen diese im Bereich zwischen 3 und 30 eV [72].

Die bei der unelastischen Streuung entstandenen Energieverluste der Elektronen des Elektronenstrahls können mit einem Energiefilter, vergleichbar mit einem optischen Prisma, im analytischen Transmissionselektronenmikroskop spektral aufgespalten werden. Bei EELS-Messungen werden im Anschluss die Spektren direkt aufgenommen. Dieses Verfahren ermöglicht die Aufnahme eines materialspezifischen Elektronenverlustspektrums mit hoher Energieauflösung.

Bei der ESI-Messung wird nach dem Energiefilter die energiselektive Ebene mit einem Spalt (2 eV) durchfahren. Die Energieverluste können in beliebigen

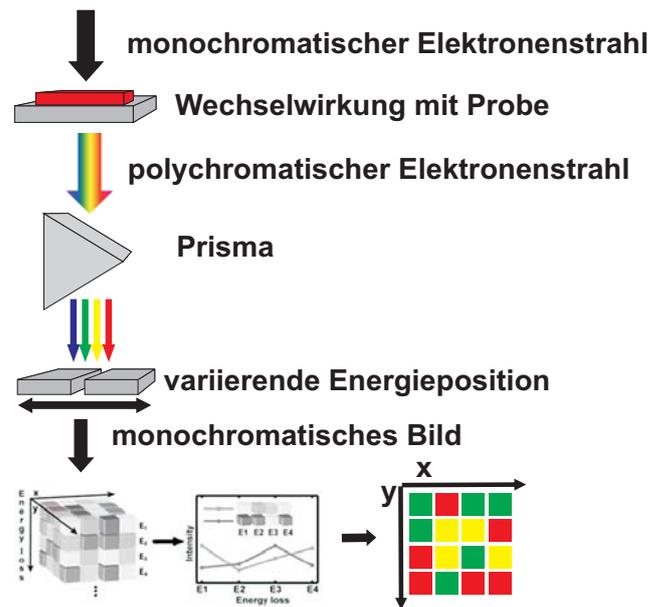


Abbildung 3.15.: Elektronenspektroskopische Abbildung (ESI)

Schrittweisen aufgenommen werden. Bei Pfannmöller et al. [15, 16] und in dieser Arbeit wurden die Energieverluste von 2 bis 30 eV und mit einer Schrittweite von 1 eV des Elektronenstrahls einzeln aufgenommen. Ein dreidimensionaler Datenraum entsteht, wenn man einen Bildstapel mit aufeinanderfolgenden Energieverlusten aufnimmt. Dieser besteht in den ersten zwei Dimensionen aus den Ortskoordinaten mit einer Auflösung im Nanometerbereich und in der dritten Dimension aus der Information über den Energieverlust der Elektronen [15, 16].

In Abbildung 3.16a und 3.16b sind die Elektronenenergieverlustspektren (EELS) und die Absorption für P3HT, PCBM und für eine P3HT:PCBM-Mischschicht (thermisch annealt für 2 min bei 120 °C) dargestellt. Die EELS-Spektren geben in hoher Energieauflösung einen Bereich zwischen 0 und 30 eV wieder. Unterteilen lassen sich im Spektrum die Bereiche des *zero-loss* (0 bis 2 eV), der *Low-loss-Anregung* (0 bis 8 eV) und der *Plasmonenanregung* (20 bis 30 eV). Für P3HT und PCBM liegen die Werte der Plasmonenanregung mit 21,5 eV (P3HT) und 25 eV (PCBM) signifikant auseinander [15]. Die *low-loss Anregungen* liegen im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich. Ein Vergleich mit optischen Absorptionen zeigt vergleichbare Anregungen und elektronische Übergänge. Typische Anregungen bei ca. 2,1 eV (P3HT), 3,7 eV und 6,4 eV (PCBM) finden sich auch in der Literatur [15, 31, 73].

Wie bei Pfannmöller et al. [15] vermutet wurde, könnte es sich beim Elektronenenergieverlustspektrum der P3HT:PCBM-Mischschicht um keine Linearkombination

3. Grundlagen

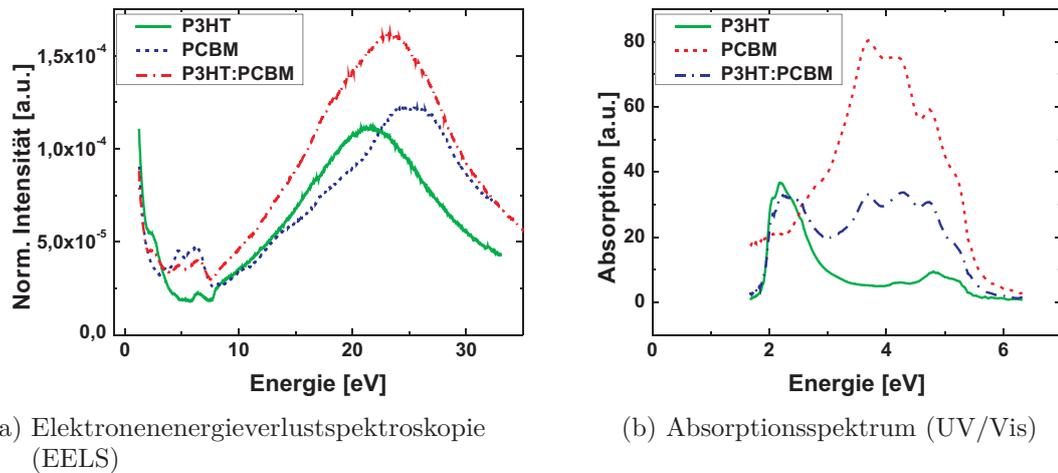


Abbildung 3.16.: Vergleich zwischen EEL-Spektrum und Absorptionsspektrum (UV/Vis). P3HT (grüne Linie), PCBM (blaue Striche) und P3HT:PCBM (rote Strichpunkte)

aus den Spektren von P3HT und PCBM handeln. Damit würden sich P3HT und PCBM gegenseitig in der Mischschicht beeinflussen.

In den Abbildungen 3.17a und 3.17b sind die über den Ort gemittelten, normierten ESI-Spektren für P3HT, PCBM und P3HT:PCBM aufgetragen. Durch die Normalisierung der ESI-Spektren konnten die Massendichteveränderungen aus den Daten herausgerechnet werden. Aufgrund des 2 eV breiten Spalts bei der Messung ist die Energieauslösung im *Low-loss-Bereich* im Vergleich zu den EELS-Spektren sehr gering [15, 16].

Durch die Darstellung der bestimmten Energieverluste des ESI-Spektrums für jeden aufgenommenen Bildpunkt können TEM-Bilder berechnet werden. Wie bei Pfannmöller et al. [15] gezeigt, ist der Bildkontrast für Hellfeldbilder bei einem Energieverlust von 0 eV (*zero-loss*) sehr gering. Für einen Energieverlust von 6 eV ist der Materialkontrast durch die unterschiedlichen elektronischen Anregungen von P3HT und PCBM deutlich gestiegen. Jedoch ist die Unterscheidung zwischen P3HT und PCBM wegen der schlechten Energieauflösung der ESI-Spektren nicht optimal. Ein weiter verbesserter Kontrast findet sich im Bereich der Plasmonenabsorption [15, 16, 74, 75]. In den Abbildungen 3.18a und 3.18b sind ESI-Bilder für 19 und 28 eV dargestellt. Durch die höhere Intensität der ESI-Spektren von P3HT bei 19 eV erscheint P3HT hell und PCBM dunkel. Durch die höhere Intensität von PCBM bei 28 eV entsteht eine Kontrastinversion zwischen den 19- und 28-eV-Bildern.

Für die Trennung von P3HT und PCBM in den Bildern mit optimalem Rauschverhältnis wird der komplette Bildstapel von 2 bis 30 eV für die Klassifizierung aller

3.5. Grundlagen der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

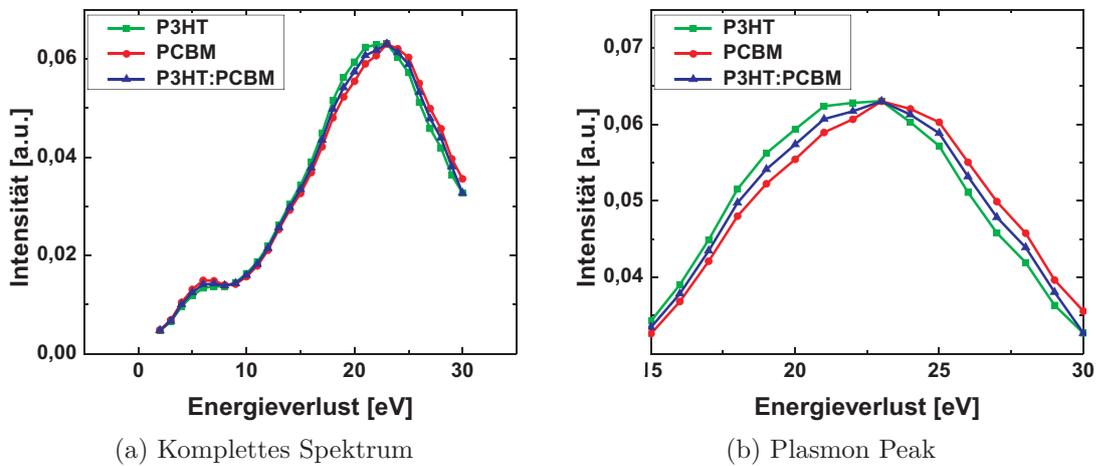


Abbildung 3.17.: ESI-Spektren für P3HT (grüne Quadrate), PCBM (rote Kreise) und P3HT:PCBM (blaue Dreiecke) nach 20 min bei 120 °C.

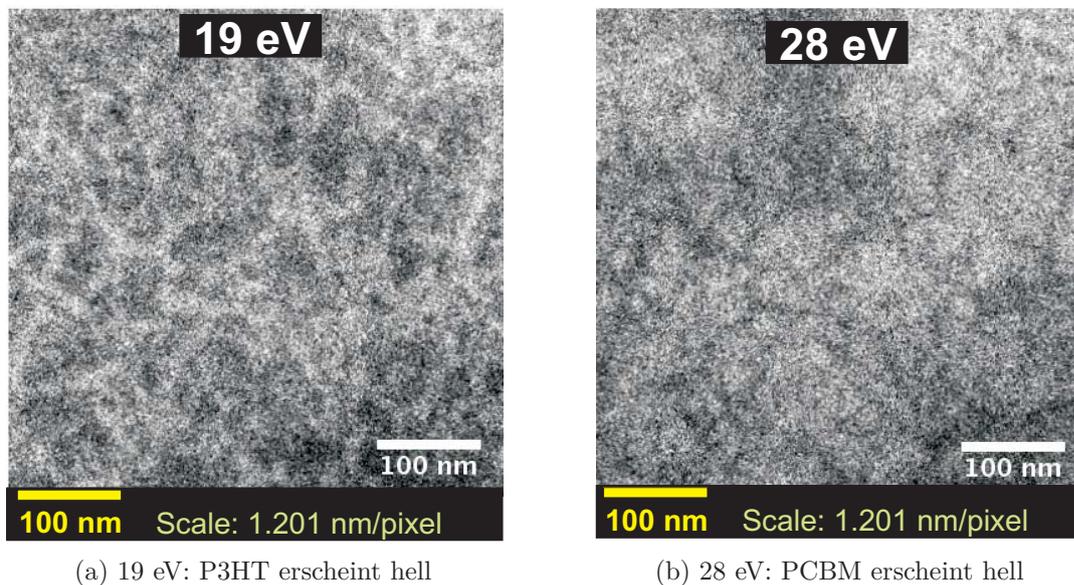


Abbildung 3.18.: In den ESI-Bildern für Elektronenverluste von 19 und 28 eV invertiert sich der Kontrast.

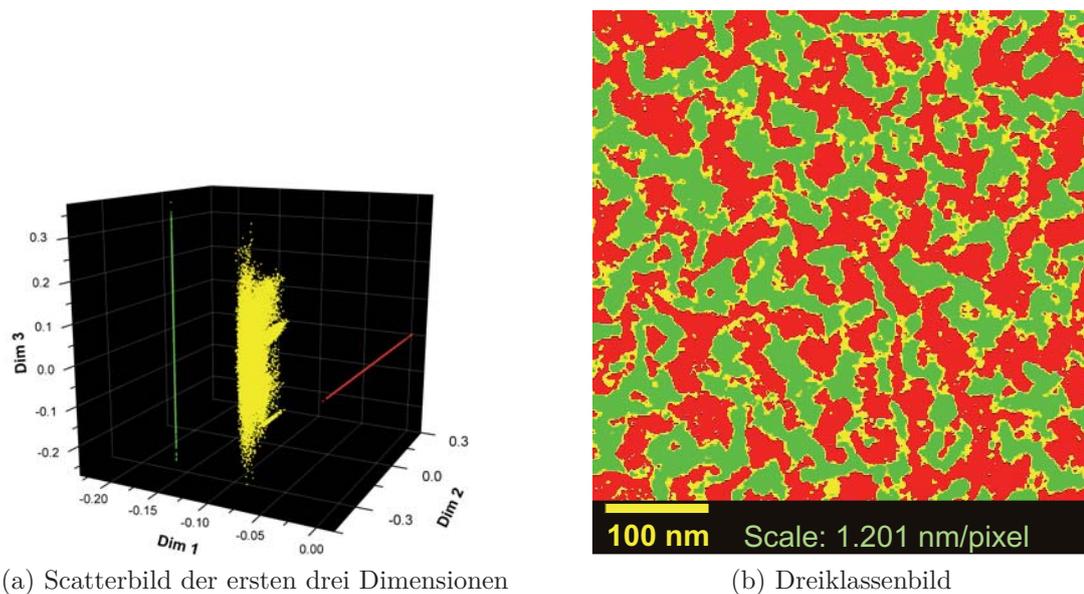


Abbildung 3.19.: P3HT (grüne), PCBM (rote) und Mischphase aus P3HT und PCBM (gelb) nach 20 min bei 120 °C.

Bildpunkte des dreidimensionalen ESI-Datenraums verwendet. Aus diesen Informationen können mithilfe einer Analyse, die auf multivarianter Statistik basiert, zwei spektrale Klassen klassifiziert werden (vgl. [15, 16]). Die Bildpunkte lassen sich den beiden Klassen zuweisen. Die beiden Klassen wurden P3HT und PCBM zugeordnet. Damit können P3HT-reiche und PCBM-reiche Domänen voneinander unterschieden werden. Durch eine weitere Analyse des niederdimensionalen Raums lassen sich die Datenpunkte drei signifikant unterschiedlichen Klassen zuordnen (siehe Abbildung 3.19a). Die Daten lassen damit in den Bildern auf drei unterschiedliche Materialklassen schließen (vgl. [15, 16]).

In Abbildung 3.19b wurden alle Bildpunkte den drei Materialklassen zugeordnet (P3HT-reich: grün, PCBM-reich: rot und Mischphase: gelb). Die gelbe Klasse trennt P3HT-reiche von PCBM-reichen Domänen ab. Es wird von einer Mischung aus P3HT und PCBM ausgegangen. Wie bei Pfannmöller et al. gezeigt [16], konnten vereinzelt auch bei kristallinem P3HT Bereiche der gelben Mischphase zugeordnet werden. So kann es sich bei der Mischphase entweder um amorphes P3HT durchmischt mit PCBM-Molekülen oder um kristallines P3HT mit vereinzelt eingebauten PCBM-Molekülen handeln [16, 76].

4. Technologie

In diesem Kapitel sollen die Herstellungs- und Technologieprozesse dieser Arbeit sowie die durchgeführten Experimente und angewandten Technologien kurz aufgeführt werden.

4.1. Verwendete Materialien

In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten in der Arbeit verwendeten Materialien aufgelistet. Die materialspezifischen Eigenschaften wurden für PEDOT:PSS, PCBM und P3HT separat in den Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 aufgeführt.

Material	Hersteller und Produkt	Bemerkung
ITO-Glassubstrat	OPTREX, Rose	ITO-Schichtdicke 130 nm Flächenwiderstand 10 bis 15 Ω
PEDOT:PSS	Baytron Clevios TM P VP AI4083	Vertrieben durch H.C.Starck und Heraeus
P3HT	Honeywell, 70510	
PCBM	American Dye Souce Inc. ADS61BFA	

Tabelle 4.1.: Verwendete Materialien

Merkmal	Einheit	Wert
Feststoffgehalt	%	1,5
Dynamische Viskosität	mPa.s	7
Partikeldurchmesser D50	nm	24
Partikeldurchmesser D90	nm	40
Spez. Widerstand	Ohm.cm	568

Tabelle 4.2.: Datenblatt zu PEDOT:PSS. Charge 2010P0001, Herstellung 18.02.2010 [77]

Merkmal	Einheit	Wert
Reinheit	%	95,5
Löslichkeit	g/l	35
Absorptionsmaxima	nm	284, 341

Tabelle 4.3.: Datenblatt zu PCBM. American Dye Souce Inc. ADS61BFA [78]

Merkmal	Einheit	Wert
M_n	g/mol	15066
M_w	g/mol	30094
Regioregularität	%	94,7
Glasübergangstemperatur T_g	°C	197,43
Ladungsträgermobilität μ	cm ² /Vs	0,01

Tabelle 4.4.: Datenblatt zu P3HT. Honeywell 70510, Batch: 7054P, Messung 19.01.2007, Die Beweglichkeit wurde an OFET-Strukturen gemessen. Der Kristallzustand bei der Beweglichkeitsmessung ist unbekannt. [79]

4.2. Fertigung von Solarzellen und Messproben

Im Folgenden soll die Fertigung von Polymersolarzellen auf der Basis von P3HT:PCBM beschrieben werden. Es muss unterschieden werden zwischen der Herstellung von Solarzellen mit konventionellem Schichtaufbau und invertiertem Schichtaufbau. Zunächst soll die Fertigung mit konventionellem Schichtaufbau beschrieben werden.

Konventionelle Solarzellen

Substratstrukturierung- und reinigung

Als Substrate werden Borosilikat-Glassubstrate mit einer 130 nm dicken ITO-Beschichtung (Indiumzinnoxid) verwendet. Die Substrate werden durch Technikerinnen am IHF strukturiert und geschnitten. Die fertigen Substrate haben eine quadratische Seitenfläche von 17 mm und wurden durch Ätzen mit HCl ITO-strukturiert. Auf den fertigen Substraten haben drei Solarzellendioden mit jeweils aktiven Flächen von 17,5 mm² Platz (siehe Abbildung 4.1).

Die strukturierten ITO-Substrate werden unter einer laminaren Strömung (engl. laminar flow) mit einem Stickstoffstrom vom groben Schmutz befreit und anschlie-

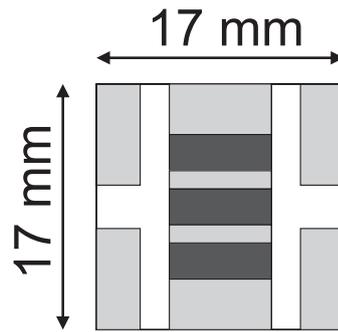


Abbildung 4.1.: Verwendetes ITO-Substrat. Die drei Solarzellendioden sind dunkel auf der hellgrauen ITO-Fläche eingezeichnet. Die Breite der Dioden beträgt 7 mm, die Höhe 2,5 mm und die Gesamtfläche $17,5 \text{ mm}^2$.

End mit einer Reinigungslösung (destilliertes Wasser + Zitronensäure + Extran[®] (1000:20:20)) und einem Reinigungsstäbchen abgerieben, mit Wasser gespült und in einem Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend werden die Substrate mit einem Sauerstoffplasma für 20 s bei 200 W behandelt.

Beschichtungen

Auf die gereinigten Substrate wird an der Luft als Lochtransporter eine PEDOT:PSS-Schicht (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrenesulfonat)) (Baytron Clevios P VP AI4083) aufgeschleudert. Das Material wird vor dem Aufschleudern mit einem Spritzenfilter (Sartorius, RC-Membranfilter $0,45 \mu\text{m}$) gefiltert. Im Rotationsbeschichter (engl. spin coater) wird das Substrat mit der PEDOT:PSS-Lösung bei einer Geschwindigkeit von 2500 U/min aufgeschleudert. Dadurch entsteht eine Schichtdicke von 30 bis 40 nm. Anschließend wird die Schicht bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde getrocknet.

Nach der Trocknung werden die Substrate in eine Handschuhbox geschleust und mit der aktiven Schicht beschichtet. Die Handschuhbox besitzt eine Gasreinigungsanlage und verwendet als Inertgas Stickstoff. Die aktive Schicht besteht aus einer 1:1-Mischung aus 20 mg P3HT Poly(3-hexyl-thiophen) (Honeywell HW70510) und 20 mg PCBM ([6,6]-Phenyl-C61-butylsäuremethylester) (American Dye Souce Inc. ADS61BFA). Gelöst wird P3HT und PCBM für Standardschichtdicken von 218 nm mit 1,25 ml Chlorbenzol (Sigma Aldrich wasserfrei 99,8 %). Somit beträgt die Konzentration 32 mg/ml. Für die 60 nm dicken Solarzellen der Annealingreihe aus Abschnitt 5.1 wurde eine Konzentration von 10 mg/ml verwendet. Für Solarzellen mit Nitrobenzol als Lösemitteladditiv erfolgt noch eine Beimischung von Nitrobenzol (Sigma Aldrich wasserfrei $> 99,5 \%$). Die fertigen Mischungen werden für eine Stunde bei einer Temperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt (300 U/min).

Beschichtet wird das ITO-Substrat mit der PEDOT:PSS-Transportschicht wieder mit einem Rotationsbeschichter (Issue Polos MCD 200NPP). Aufgebracht wird die P3HT:PCBM-Lösung nach einer Filterung mit einem Spritzenfilter (Sartorius, PTFE-Membranfilter $0,2\ \mu\text{m}$). Für Standardschichtdicken von 218 nm werden die Substrate mit Geschwindigkeiten zwischen 400 und 500 U/min rotiert. Die 60 nm dicken Solarzellen der Annealingreihe aus Abschnitt 5.1 wurden mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 400 U/min beschichtet. Nach kurzem Trocknen der Schichten werden die Proben auf einer Präzisionsheizplatte für eine definierte Zeit bei $120\ ^\circ\text{C}$ thermisch annealt. Beim Mikrowellenannealing entfällt dieser Schritt. Hier werden die Substrate nach dem Trocknen ausgeschleust und in einer Hochfrequenzerwärmungskammer (MWHS 1 x 1,0 kW SNT, Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH) für verschiedene Ausgangsleistungen annealt.

Im Anschluss an das Annealing werden die Substrate im Vakuum (10^{-6} bis 10^{-7} mbar) mit der Elektronentransportschicht und der Aluminiumkathode beschichtet. Die Beschichtung findet in der Metallkammer der OMBD-Anlage (Organische Molekularstrahldeposition, engl.: organic molecular beam deposition) statt. Als Elektronentransportschicht wird eine 0,6 nm dünne Lithiumfluoridschicht (LiF) aus einem Molybdänschiffchen gedampft. Dabei liegt die Stromstärke in einem Bereich von 90 bis 120 A und die Aufdampftrate bei 0,1 bis $0,2\ \text{Å}$. Im Anschluss wird eine 100 nm dicke Aluminiumkathode aufgedampft. Hier liegt die verwendete Stromstärke zwischen 80 und 110 A und die Aufdampftrate zwischen 2 und $5\ \text{Å}$.

Schließlich können die fertigen Solarzellen direkt vermessen werden.

Invertierte Solarzellen

Die Reinigung der ITO-Glassubstrate erfolgt ebenfalls über eine Reinigung mit der Reinigungslösung (destilliertes Wasser + Zitronensäure + Extran® (1000:20:20)). Im Anschluss werden die Substrate für 30 min in Isopropanol gekocht und mit einem Stickstoffstrom gereinigt.

Als Elektronentransportschicht wird mithilfe der Atomlagenabscheidung (ALD, engl. atomic layer deposition) eine 10 nm dicke TiO_2 -Schicht aufgebracht. Die Beschichtung findet bei $80\ ^\circ\text{C}$ statt. Der 140 Zyklen umfassende Prozess startet nach einer Aufwärmzeit von 300 s. Jeder Zyklus startet mit einem 0,3 s langen Wasserpuls, gefolgt von einer 7 s Pause und einem 0,3 s langen Tetrakis(dimethylamido)Titan(IV)-Puls (TDMATi, Sigma Aldrich). Anschließend folgt eine weitere 5 s Pause (vgl. [80]).

Das Aufschleudern der P3HT:PCBM-Schicht verläuft analog zu den konventionellen Solarzellen (siehe Unterabschnitt 4.2).

Die Lochtransportschicht MoO_3 wird wie die Aluminiumkathode im Hochvakuum der OMBD aufgedampft. Die Schichtdicke beträgt 10 nm. Die Aufdampftrate variiert zwischen 480 und $490\ ^\circ\text{C}$ und die Aufdampftrate zwischen $0,2$ und $0,3\ \text{Å}$.

Verwendete Mikrowellen

Für die Temperaturmessungen in Abschnitt 6.1 wurde eine Multimodenmikrowelle (2,45 GHz) mit einer festen Ausgangsleistung von 800 W verwendet.

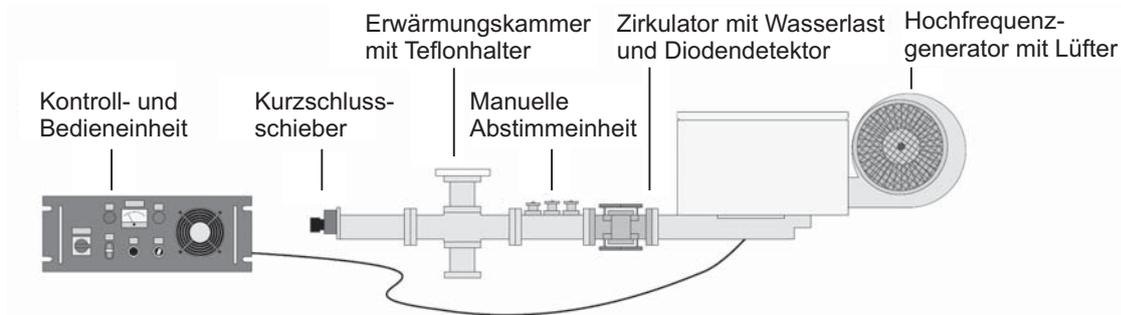


Abbildung 4.2.: Schaubild der verwendeten Erwärmungsanlage MWHS 1 x 1,0 kW SNT der Firma Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH. Bild: Inna Geisler

Die Annealingreihen der Solarzellen aus Abschnitt 6.2 wurden mit der Erwärmungsanlage MWHS 1 x 1,0 kW SNT der Firma Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH durchgeführt (siehe Abbildung 4.2). Mit dieser Anlage kann die Probe mit einer Monomode bei einer Frequenz von 2,45 GHz stufenlos mit Ausgangsleistungen zwischen 0 und 1000 W bestrahlt werden.

Aufbau und Funktion der Erwärmungsanlage MWHS 1 x 1,0 kW SNT

In der Erwärmungsanlage wird die elektromagnetische Mikrowellenstrahlung in einem *Magnetron-Hochfrequenzgenerator* erzeugt. Bei Krieger [81] auf Seite 153 ist das Prinzip eines Magnetrons erklärt. Die emittierte elektromagnetische Strahlungsfrequenz hängt hierbei von der Bauform des Magnetrons ab [81]. Die in dieser Arbeit verwendete Erwärmungsanlage erzeugt eine Strahlung von 2,45 GHz.

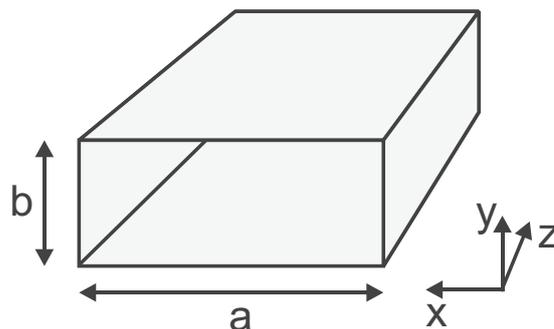


Abbildung 4.3.: Rechteckhohlleiter mit Seitenflächen a und b

Die elektromagnetische Strahlung wird in einen rechteckigen Hohlleiter ausgekoppelt. Eine theoretische Beschreibung eines Hohlleiters findet sich bei Meinke und Gundlach [82] ab Seite K 20. In Abbildung 4.3 wird ein Rechteckhohlleiter dargestellt. Unterschieden wird zwischen der Seitenfläche a und der Seitenfläche b . Für die Ausbreitung der Welle im Hohlleiter sind die Seitenfläche a und die Freiraumwellenlänge λ_0 wichtig. Aus diesen lässt sich die kritische Wellenlänge λ_k ($\lambda_k = 2a$) und die Ausbreitungsfrequenz (*kritische Frequenz*) f_k berechnen [82]. Eine im Hohlleiter ausbreitungsfähige Welle muss hierbei größer als λ_k sein.

In Hohlleitern finden sich $H_{m,n}$ (TE)- bzw. $E_{m,n}$ (TM)-Wellen, bei denen die magnetische bzw. die elektrische Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung zeigt [82]. Die Indizes m und n geben die Modenzahl in Abhängigkeit von der Koordinatenrichtung an und sind ganzzahlige Vielfache von 1 [82]. So besteht die für den Rechteckhohlleiter wichtige $H_{1,0}$ -Welle (Grenzwellenlänge $\lambda_k = 2a/m$) aus einem Schwingungsbauch über die Länge a des Hohlleiters [82].

Der in dieser Arbeit verwendete Hohlleiter ist auf die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz ausgelegt.

Die Mikrowellenleistung wird von einer Probe in der Erwärmungskammer absorbiert. Mithilfe des Kurzschlusschiebers und der manuellen Abstimmeinheit kann die Leistung in der Erwärmungskammer kalibriert werden.

Abschließend wird hinter dem Zirkulator die reflektierte elektromagnetische Strahlung über eine Wasserlast absorbiert.

Versuchsbeschreibung des Mikrowellenannealings

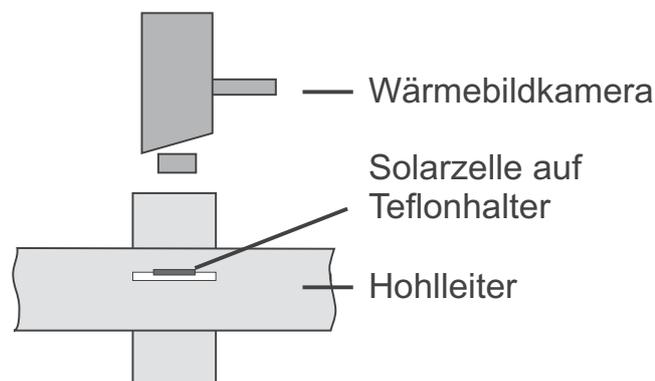


Abbildung 4.4.: Versuchsaufbau während des Mikrowellenannealings

Der Messaufbau in der Erwärmungskammer wird in Abbildung 4.4 und 4.5 skizziert. Während der Messung liegt die Probe (Größe: $17 \times [17] \text{mm}^2$) waagrecht zum Hohlleiter in einem Teflonhalter. Beim Annealing von strukturierten ITO-Substraten zeigte die ITO-Fläche immer in Ausbreitungsrichtung des Hohlleiters.

Die Kalibrierung der Mikrowellenerwärmungsanlage erfolgt über die Temperatur der Probe, da diese die für die Morphologiebildung relevante Größe ist. Eine Abschätzung zur erfolgten Absorption der Mikrowellenleitung kann über die Kenntnis des Oberflächenwiderstands der Probe durchgeführt werden (siehe Abschnitt 6.1).

Fertigung von unipolaren Bauelementen

Die unipolaren Bauelemente für den Loch- und Elektronenstrom unterscheiden sich nur durch die Ladungstransportschichten von Standardsolarzellen. Die unipolaren Bauelemente für den Lochstrom werden analog zu den konventionellen Solarzellen hergestellt. Die Lochtransportschicht auf der ITO-Substratseite besteht aus PEDOT:PSS (siehe 4.2). Auf der P3HT:PCBM-Schicht wird die Elektronentransportschicht LiF durch eine 30 nm dicke MoO₃-Lochtransportschicht ersetzt. Die MoO₃-Beschichtung verläuft analog zur MoO₃-Beschichtung in Unterabschnitt 4.2.

Die Herstellung der unipolaren Bauelemente für den Elektronenstrom erfolgt analog zur Herstellung von invertierten Solarzellen (siehe 4.2). Der Elektronentransportschicht auf der ITO-Seite ist eine in der ALD gefertigte 10 nm dicke TiO₂-Schicht. Als Elektronentransportschicht auf P3HT:PCBM folgt aus prozesstechnischen Gründen eine 50 nm dicke C₆₀-Schicht. Diese wurde in der OMBD aufgedampft.

Fertigung von TEM-Proben

TEM-Schnitte

Die TEM-Schnitte für vertikale Untersuchungen aus Abschnitt 5.2 wurden auf PET-Substraten hergestellt. Die Herstellungsprozesse sind analog zu Unterabschnitt 4.2. Die PEDOT:PSS-Schichtdicke betrug 60 nm. Sie wurde bei 1000 U/min aufgeschleudert. Für die aktive Schicht wurde eine P3HT:PCBM-Lösung (1:1) mit einem Feststoffanteil von 32 mg/ml verwendet. Die thermisch annealte Probe wurde für 300 s auf eine 120 °C heiße Heizplatte gelegt. Für die Probenpräparation der TEM-Messung wurden die Proben mit einem Ultramicrotome (Ultracut S) und einem oszillierenden Diamantmesser (Diatome) in nanometerdünne Schichten geschnitten. Die Schnitte wurden auf einem QUANTIFOIL Kohlenstoffgrid gesammelt. Durch den Kontakt zu Wasser bei der Probenpräparation wurden die PEDOT:PSS-Schichten teilweise aufgelöst.

TEM-Standardproben

Die TEM-Standardproben wurden analog zu den konventionellen Solarzellen (siehe Unterabschnitt 4.2) hergestellt. Auf ITO-Glassubstraten wurden 30 bis 60 nm dicke

PEDOT:PSS-Schichtdicken aufgeschleudert. Anschließend wurde eine P3HT:PCBM-1:1-Lösung mit einem Feststoffanteil von 10 mg/ml bei 400 U/min aufgeschleudert. Die Nitrobenzolproben wurden abweichend davon hergestellt. 20 mg P3HT und 20 mg PCBM wurden in 1,25 ml (CB:NtB (5 %)) gelöst und bei 7000 U/min aufgeschleudert. Nach dem Trocknen und dem thermischen Annealing wurden die P3HT:PCBM-Schichten in deionisiertes Wasser vom ITO-Substrat gelöst. Dabei löste sich das PEDOT:PSS im Wasser auf. Die Schichten wurden mit einem QUANTIFOIL Kohlenstoffgrid aufgesammelt.

Fertigung von SIMS-Proben

Für SIMS-Untersuchungen wurden konventionelle und invertierte Solarzellen analog, wie in den Unterabschnitten 4.2 und 4.2 beschrieben, bis zur aktiven P3HT:PCBM-Schicht gebaut.

Fertigung von Photolumineszenzproben

Die Photolumineszenzproben wurden wie konventionelle Solarzellen hergestellt (siehe Unterabschnitt 4.2). Sie bestehen aus einer 35 nm dicken PEDOT:PSS-Schicht und einer ca. 200 nm dicken P3HT:PCBM-Schicht auf einem ITO-Substrat. Annealt wurde eine Probe für 300 s bei 120 °C.

Die reine P3HT-Schicht ist 110 nm dick und wurde nicht annealt.

Fertigung der Mikrowellenproben

Zur Untersuchung der GHz-Absorption der Mikrowellenschichten wurden sowohl Proben für Temperaturmessungen als auch Proben für Absorptionsmessungen im Wellenleiter gebaut. Die Flächenwiderstände wurden durch Hall-Messungen bestimmt.

Temperaturproben

Borosilikatgläser (Schott, 17 x 17 mm²) zur Herstellung der Temperaturproben wurden per Rotationsbeschichtung mit PEDOT:PSS (CleviosTM PH 510), CleviosTM PH 510 in Wasser und Glycerin (1:1) gelöst sowie mit P3HT:PCBM beschichtet. Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) wurde mittels Atomlagenabscheidung (ALD) bei 180 °C auf Borosilikatglas mit einem Flächenwiderstand von 148 Ω/□ und auf PET-Folie (Goodfellow) mit einem Flächenwiderstand von 225 Ω/□ abgeschieden [83]. Für die ITO-Messung wurde ein ITO-Glassubstrat von OPTREX (15 Ω/□) verwendet.

Hohlleiterproben

Für die Hohlleiterproben wurde eine ITO-beschichtete PET-Folie von (Aldrich) mit Flächenwiderständen von 80 und 100 Ω/\square verwendet. P3HT:PCBM wurde mittels Rotationsbeschichtung auf PET-Folie (Goodfellow) aufgebracht.

Kristallisationsversuch

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallzucht aus der Lösung angewandt[18]. Durch langsame Verdampfung des Lösemittels konnten organische Molekülkristalle im makroskopischen Maßstab hergestellt werden. Die Arbeiten fanden in einer Stickstoffatmosphäre statt. 20 mg P3HT und 20 mg PCBM wurden in 1,25 ml Chlorbenzol mit verschiedenen Anteilen von Nitrobenzol gelöst. Die Lösungen wurden für eine Stunde bei 300 U/min bei einer Temperatur von 50 °C gerührt. Dann wurden die Lösungen mit einem Spritzenfilter (Sartorius, PTFE-Membran, 0,2 μm) gefiltert und in einem dünnen Probengläschen offen für ca. 14 Tage stehen gelassen. Die getrockneten Proben wurden aus der Stickstoffatmosphäre genommen und mit einem Lichtmikroskop von Zeiss untersucht (Nach [80]).

4.3. Messtechnik und Analytik

Mikrowellenuntersuchungen

Hohlleiteruntersuchungen

Für die GHz-Absorptionsuntersuchungen wurde ein Hohlleiter WR 340 (Breite 86,36 mm) mit einem Frequenzbereich von 2,2 bis 3,3 GHz verwendet. Die Folienproben wurden in der Mitte des Hohlleiters eingespannt. Die Streuparameter wurden mit einem HP 8510C Netzwerkanalysator vermessen.

Temperaturmessungen in der Mikrowelle

Für Temperaturmessungen wurde das Thermografiesystem VARIOSAN high resolution 3022 der Firma Jenoptik verwendet. Dabei handelt es sich um ein thermoelektrisch gekühltes System für den Wellenlängenbereich von 2 bis 5 μm und mit einem Messtemperaturbereich von -10 bis 1200 °C [84].

Die mit der Wärmebildkamera gemessene Temperatur ist abhängig vom Emissionsgrad des Materials. Bei Kopitz und Polifke [85] wird auf Seite 125 der Emissionsgrad ϵ als temperaturabhängige Stoffkonstante definiert, die immer kleiner 1, dem maximalen Wert eines schwarzen Strahlers, ist.

Zur Kalibrierung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien wurden verschiedene Substrat- und Anodenmaterialien auf einer 120 °C heißen Präzessionsheizplatte

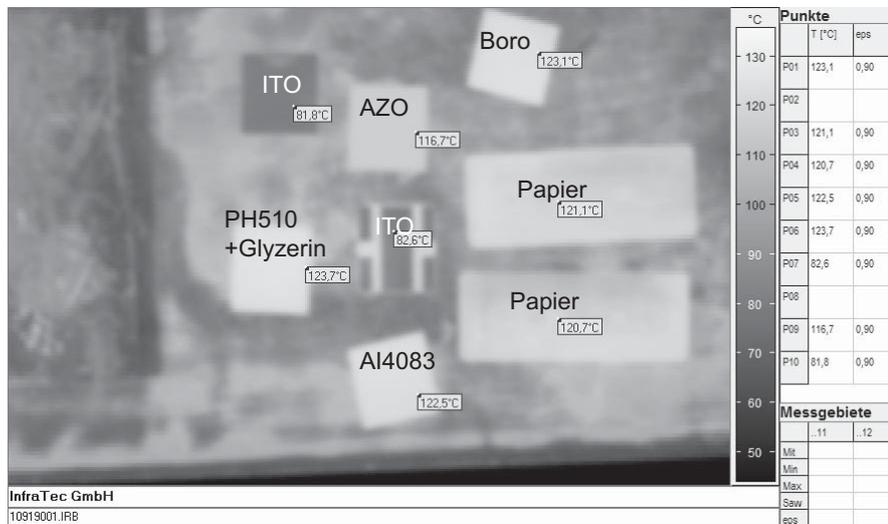


Abbildung 4.7.: Heizplatte: 120 °C, Emmissionsgrad: 0,9. ITO wird nicht mit 120 °C detektiert. Für die genauen Temperaturen der Proben siehe 4.5.

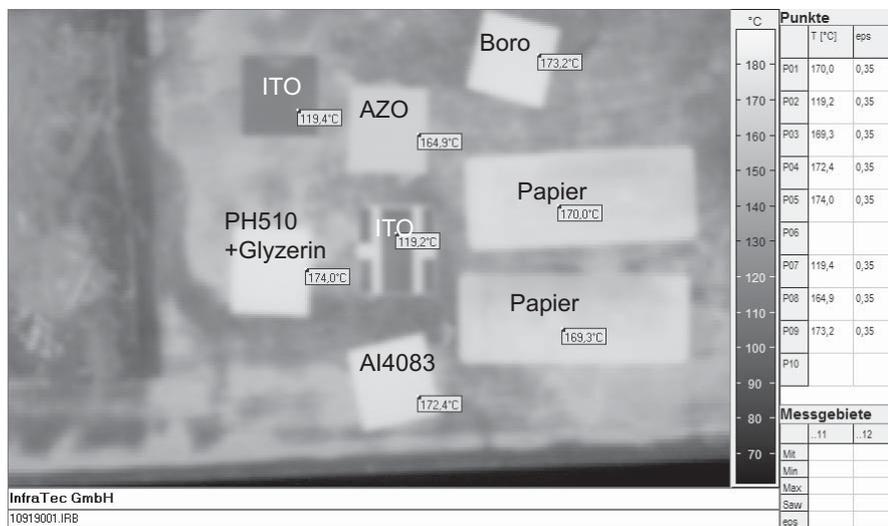


Abbildung 4.8.: Heizplatte: 120 °C, Emmissionsgrad: 0,35. ITO wird mit 120 °C detektiert. Für die genauen Temperaturen der Proben siehe 4.5.

4. Technologie

ins thermische Gleichgewicht gebracht und mit der Wärmebildkamera gemessen. Über die Software *IRBIS V2.2* der *Firma Infra Tec GmbH Dresden* kann der Emissionsgrad der Thermografiebilder beliebig eingestellt werden. In Abbildung 4.7 und 4.8 sind verschiedene Proben der 120 °C heißen Präzessionsheizplatte für einen Emissionsgrad von 0.9 und 0.35 dargestellt.

In Tabelle 4.5 sind die detektierten Temperaturen für einen Emissionsgrad von 0,9 und 0,35 aufgelistet. Für ITO-Glas wurde ein Emissionsgrad von ca. 0.35 und für alle anderen vermessenen Materialien von ca. 0.9 bestimmt. Für P3HT:PCBM auf ITO-Glas (hier nicht gezeigt) wurde ein Emissionsgrad von ca. 0.5 gemessen.

Unter Berücksichtigung der materialabhängigen Emissionswerte wurde die ITO-Temperatur während der GHz-Bestrahlung durch eine Öffnung oberhalb der Erwärmungskammer direkt gemessen (siehe Abbildung 4.4).

Material	$\epsilon = 0,9$ Temperatur [°C]	$\epsilon = 0,35$ Temperatur [°C]
ITO (Rose)	81,8	119,4
ITO (strukturiert, Rose)	82,6	119,2
AZO	116,7	164,9
Boroglas	123,1	173,2
Papier 1	121,1	170,0
Papier 2	120,7	169,3
Boroglas + PEDOT:PSS (AI4083)	122,5	172,4
Boroglas + PEDOT:PSS (PH510) + Glycerin	123,7	174,0

Tabelle 4.5.: Verwendete Materialien

Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinie

Gemessen wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen unter einem 300 W Solarsimulator der Fima Newport (Model 91160-1000) mit einem AM 1,5 Globalfilter. Die Lichtintensität wurde auf eine Bestrahlungsleistung von 100 mW/cm² kalibriert. Die Kalibrierung bezieht sich auf eine Referenzsolarzelle (PTB 029-2004) der Physikalisch Technischen Bundesanstalt. Variiert wurde die Bestrahlungsleistung mit Neutraldichtefiltern der Firma Melles Griot. Aufgenommen wurde die Strom-Spannungs-Kennlinie über einen Spannungsbereich von -2 bis +2 V mit einer Keithley Modell 2400. Gesteuert wurde die Messung über ein am Institut selbstgeschriebenes LabVIEW-Programm und ausgewertet mit einem am Institut selbstgeschriebenen Matlab-Programm.

Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke wurde mit einem Dektak 8 Stylus Profiler der Firma Veeco bestimmt. Mithilfe einer Diamantspitze wird hierbei die Tiefe eines Grabens auf Probe mehrfach vermessen. Bei P3HT:PCBM-Solarzellen werden die PEDOT:PSS-Schichtdicke extra gemessen und von der Gesamtschichtdicke abgezogen. Die verwendete Kraft liegt zwischen 1 und 3 mg, der Messbereich liegt bei 65 kÅ und die Messzeit bei etwa 15 s.

Absorptionsmessungen (UV/Vis)

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem UV/VIS/NIR-Spektrometer Lambda 9 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Der Messbereich lag zwischen 350 und 850 nm. Die Scangeschwindigkeit betrug 240 nm/min und die Schrittfolge 2 nm(vgl. [80]).

Rasterkraftmikroskop (AFM)

Das Oberflächenprofil der Probe wurde mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (engl. atomic force microscope) der Firma DME mit dem Model DualScope C-21 gemessen. Der Messbereich betrug 10 x 10 µm, die Geschwindigkeit 50 µm/s, der Loopfilter 10 Hz und die eingesetzte Kraft ca. 14 nN(vgl. [80]).

Photolumineszenzmessungen

Für die Photolumineszenzmessungen wurden die Proben auf Siliziumsubstrate aufgebracht und in einem Halter stickstoffgespült. Verwendet wurde ein Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulslänge von 700 ps. Die Leistungsdichte auf der Probe betrug 280 µJ/cm². Die weiteren Messeinstellungen waren: Slit 0,1, Center 650 und Grating 150.

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

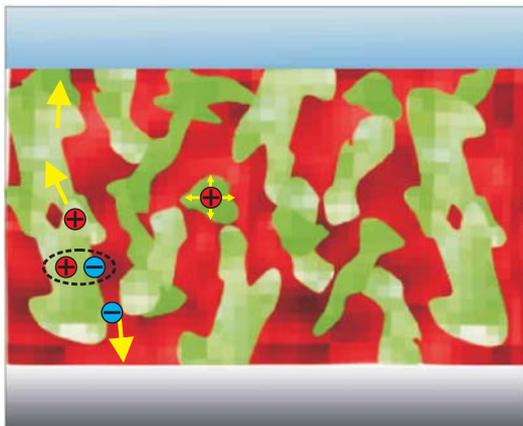
Die SIMS-Messungen wurden am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST in Braunschweig von Dr. Kirsten Schiffmann durchgeführt. Insgesamt wurden drei Messreihen angefertigt. Folgende Messbedingungen lagen vor: Gemessen wurde an einem CAMECA SIMS 4550 Quadrupol. Als Primärionen wurde Cs⁺ bei 1 keV und als Sekundärionen CsM⁺ (M=H, C, N, O, S, Cl, Ti, In) für Ionenströme von 50, 63 und 75 nA verwendet. Die Sputterkrater betrugen 400 x 400 µm², 450 x 450 µm² und 500 x 500 µm². Gemessen wurde unter Ladungskompensation. Die Tiefenkalibrierung erfolgte durch Vergleichsmessungen. Die Kalibrierung der Konzentrationsskala erfolgte durch Vergleichsmessungen auf Referenzmaterialien.

Verwendet wurde ein Polymer (C, N, O, S), DLC, ITO, Cl-C-Std und TiO₂. Bei der zweiten SIMS-Messung wurde zur Schwefelkalibrierung ein anderer Standard verwendet (Messung 2: (Nr. 276: NbCNOS), Messung 1 + 3: (Nr. 214: CNOS)). Im Nachhinein wurden die Kalibrierungsfaktoren der 3. Messung auf die 2. Messung übertragen. Da die Messbedingungen nicht gleich waren, ist die Übertragung nur eine Abschätzung. Daher kann es zu Variationen der absoluten Schwefelkonzentration (P3HT-Konzentration) kommen.

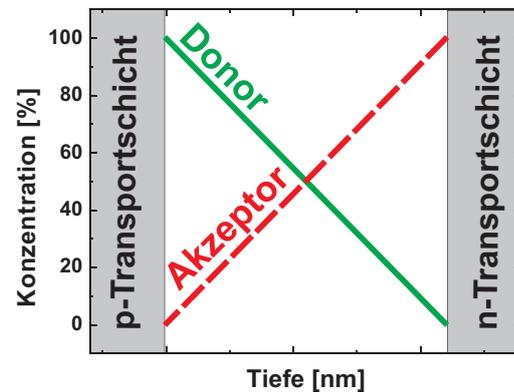
Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das analytische Transmissionselektronenmikroskop steht in Heidelberg in den Räumen der Arbeitsgruppe von Prof. Schröder (Universität Heidelberg, CellNetworks, BioQuant). Durchgeführt und ausgewertet wurden die Messungen von Martin Pfannmöller. Für die TEM-Untersuchungen wurde ein Libra 200 MC (Carl Zeiss NTS) mit monochromatischem Strahl und einem im Strahl korrigierten Energiefilter benutzt. Die verwendete Beschleunigungsspannung betrug 60 kV. Die spektral aufgelösten Energieverlustbilder wurden mit einem 2 eV Spalt aufgenommen. Die ESI-Stapel bestehen aus Energieverlustbildern von 2 bis 30 eV mit Schrittweiten von 1 eV. Die resultierenden Datensätze bestehen aus 29 Energieverlustbildern. Die Datenverarbeitung wird ausführlich in [15, 16] beschrieben. Vor der Analyse müssen die energiegefilterten Bilder zueinander ausgerichtet werden. Angewandt wurden benutzerdefinierte Skripte zur affinen Registrierung. Zur Analytik wurde *ilastik*, eine Software zur multispektrale Klassifikation, verwendet [86]. Zur Dimensionenreduzierung und Merkmalsselektion wurde ein *local linear embedding* [87] mit mehreren annotierten Pixeln verwendet, die klar P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen zugeordnet werden konnten. Für die Klassifizierung aller Pixel wurde eine Random Forest-Klassifizierung [88] verwendet. Die Datensätze wurden in zwei oder drei Klassen klassifiziert, nämlich in P3HT-reich, in PCBM-reich und in eine Mischphase.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing



(a) In einer Bulk Heterojunction entscheidet die Domänengröße und der Ladungstransport über die Effizienz.



(b) Der Konzentrationsverlauf von Donor und Akzeptor haben einen Einfluss auf die Effizienz.

Abbildung 5.1.: Einfluss der Morphologie auf die Effizienz

Wie im Grundlagenkapitel (Kapitel 3) gezeigt, hat die P3HT:PCBM-Schichtmorphologie einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle. In den Abbildungen 5.1a und 5.1b sind diese Einflussfaktoren dargestellt. Für die Funktion effizienter Solarzellen werden für die Morphologie in dieser Arbeit *vier Bedingungen* definiert:

1. Die Donordomänengröße wird durch die Exzitonendiffusionslänge auf 4 bis 15 nm [30–33] beschränkt.
2. Eine hohe Ladungsträgermobilität von P3HT und PCBM in der aktiven Schicht ermöglicht einen guten Stromtransport zu den Kontakten. Gemeinsam mit einer durch die Ladungsträgermobilität gesteigerten Polaronenpaardissoziation [7, 29] erhöht diese die Kurzschlussstromdichte. Gleichzeitig sinkt bei einer höheren Ladungsträgermobilität des P3HT die Leerlaufspannung.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

3. Durch die Bildung von P3HT- und PCBM-Transportpfaden in der Schicht wird der Ladungstransport verbessert.
4. Eine günstige Konzentrationsverteilung der Donor- und Akzeptormoleküle verbessert den Ladungstransport durch die Schicht und das Diodenverhalten der Solarzelle.

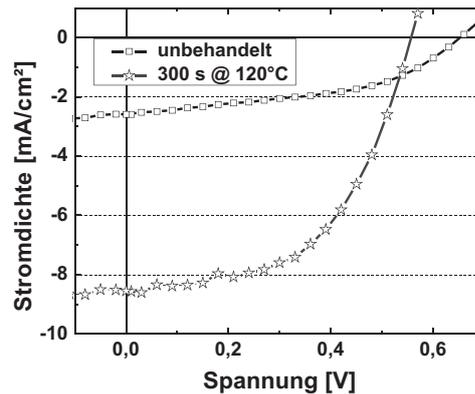


Abbildung 5.2.: Auswirkung des thermischen Annealings auf das Zellverhalten

In diesem Kapitel werden diese vier Bedingungen an P3HT:PCBM-Solarzellen untersucht. Durch die signifikante Leistungssteigerung während des Annealings (siehe Abbildung 5.2) kann gezeigt werden, welchen Einfluss die Domänengrößen, die Ladungsträgermobilität, direkte Transportpfade und die Konzentrationsverteilung auf die Effizienz der Solarzellen haben.

Unterteilt ist das Kapitel in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt werden in Annealingreihen¹ die Effizienzsteigerungen auf die ersten drei Bedingungen zurückgeführt.

Im zweiten Abschnitt werden die übergeordnete vertikale Konzentrationsverteilung und der Verlauf vertikaler Transportpfade über der P3HT:PCBM-Schicht betrachtet und deren Einfluss auf die Effizienz untersucht. Auch hier soll der Vergleich zwischen einer unbehandelten und einer annealten Solarzelle die dynamischen Prozesse der Konzentrationsverteilung zeigen.

¹Die Solarzellen unterscheiden sich durch unterschiedlich lange Annealingzeiten.

5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Zeitabhängigkeit des thermischen Annealings von P3HT:PCBM-Schichten. Um ein besseres Verständnis der morphologischen Abläufe zu erlangen, wurden Annealingreihen durchgeführt. Dazu wurden die P3HT:PCBM-Schichten unterschiedlich lange thermisch annealt. Untersucht wurden die Effizienzbedingungen durch Photolumineszenzmessungen sowie durch Widerstandsmessungen an unipolaren Bauelementen und die Charakterisierung realer Solarzellen. Diese Ergebnisse wurden mit Transmissionselektronenmikroskopiebildern verglichen.

Die Ergebnisse zeigen einen schnellen Anstieg der Effizienz sowie zwei Maxima im zeitlichen Verlauf der Kurzschlussstromdichte. Zurückgeführt werden die Ergebnisse auf die Erfüllung der drei ersten Bedingungen für effiziente Solarzellenstrukturen.

5.1.1. Photolumineszenzuntersuchungen

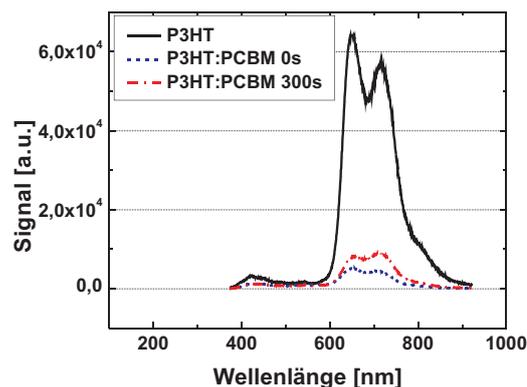


Abbildung 5.3.: PL-Messungen an einer reinen P3HT-, einer unbehandelten P3HT:PCBM- sowie einer thermisch annealten P3HT:PCBM-Probe (300 s, 120 °C).

Eine Methode zur Untersuchung der Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) ist die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) [89]. Durch Photoanregung werden in den organischen Materialien Exzitonen erzeugt. Die Exzitonen haben nur eine begrenzte Lebensdauer, nach der sie strahlend rekombinieren². In organischen Solarzellen sollte dieser strahlende Zerfall möglichst nicht stattfinden, sondern die Exzitonen in einem schnelleren Dissoziationsprozess an einer D/A-Grenzfläche getrennt werden [90, 91]. Da die Exzitonendiffusionslänge der Exzitonen durch die

²Die Lumineszenz der strahlenden Rekombination wird in der PL-Messung aufgezeichnet.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Lebensdauer im P3HT begrenzt ist, hängt die Ladungsträgerdissoziation von der Domänengröße von P3HT ab.

In Abbildung 5.3 sind PL-Messungen einer reinen P3HT-Schicht sowie von unbehandeltem und für 300 s annealtem P3HT:PCBM (1:1) abgebildet. Die reine P3HT-Schicht zeigt ein hohes PL-Signal bei 650 und 715 nm. Durch die Zugabe von PCBM bricht das PL-Signal stark ein. Die PL-Maxima entsprechen dem reinen P3HT-Signal. Die minimale Photolumineszenz wird für die unbehandelte Probe gemessen. Durch das Annealing steigt das PL-Signal leicht an.

Diskussion: Photolumineszenzuntersuchungen

Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen [89]. Durch die Zugabe von PCBM zu P3HT nimmt das PL-Signal stark ab. An den Donor-Akzeptor-Grenzflächen werden die Exzitonen getrennt und an einer strahlenden Rekombination gehindert. Die Exzitonendissoziation findet am effizientesten in unbehandelten Schichten statt. So ist hier von kleinen P3HT-Domänen mit einer hohen Grenzflächendichte zu PCBM-Domänen auszugehen. Durch das Annealing bildet sich eine P3HT- und PCBM-Struktur mit größeren Domänen in der Schicht aus, dadurch steigt die Photolumineszenz wieder an.

5.1.2. Unipolare Bauelemente

Die Kurzschlussstromdichte (S_{sc}) der P3HT:PCBM-Solarzellen hängt neben der Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) von der nachfolgenden Polaronenpaartrennung und somit von der Ladungsträgerbeweglichkeit (*Bedingung 2*) ab. So bedeutet die bessere Exzitonendissoziation der unbehandelten Schichten nicht notwendigerweise eine bessere Ladungstrennung in Elektronen und Löcher.

Wie in Abbildung 5.2 gesehen, bewirkt thermisches Annealing eine verbesserte Kurzschlussstromdichte, einen verbesserten Füllfaktor (FF) und ein Absinken der Leerlaufspannung (U_{oc}). Da die Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) durch das Annealing schlechter wird, muss das Annealing eine günstige Morphologie für die *Bedingungen 2 bis 4* ermöglichen.

Beobachtungen aus der Literatur, die als Grundlage der Untersuchung dienten, sind folgende:

- P3HT: Mihailitchi et al. [24] beobachteten einen starken Anstieg der Lochladungsträgerbeweglichkeit während des Annealings.
- PCBM: Im Gegensatz zur Erhöhung der Lochbeweglichkeit bei P3HT zeigt die Literatur für PCBM einen Abfall der Elektronenbeweglichkeit während des Annealings. Labram et al. [23] konnten eine Clusterung von PCBM bei hohen Temperaturen aufzeigen. Ebenso gehen Treat et al. [92] beim Annealing

5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings

von ungeordneten PCBM-Agglomeraten (engl. Cluster) aus, die nicht zur Leistungssteigerung der Solarzellen beitragen.

Eine geeignete Methode zur Untersuchung des Ladungstransports durch die Solarzelle (Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) und der Bildung von Transportpfaden (*Bedingung 3*)) sind Widerstandsmessungen mit unipolaren Bauelementen. Diese Messungen ermöglichen es, das Transportverhalten von P3HT und PCBM getrennt voneinander zu untersuchen. Da P3HT ein guter Lochleiter [6, 23, 24] ist und PCBM ein guter Elektronenleiter [6, 23, 24], geben jeweils der Schichtwiderstand des Lochstroms den Widerstand des P3HT- und der Schichtwiderstand des Elektronenstroms den Widerstand des PCBM-Netzwerks an.

Unipolare Bauelemente (Löcher)

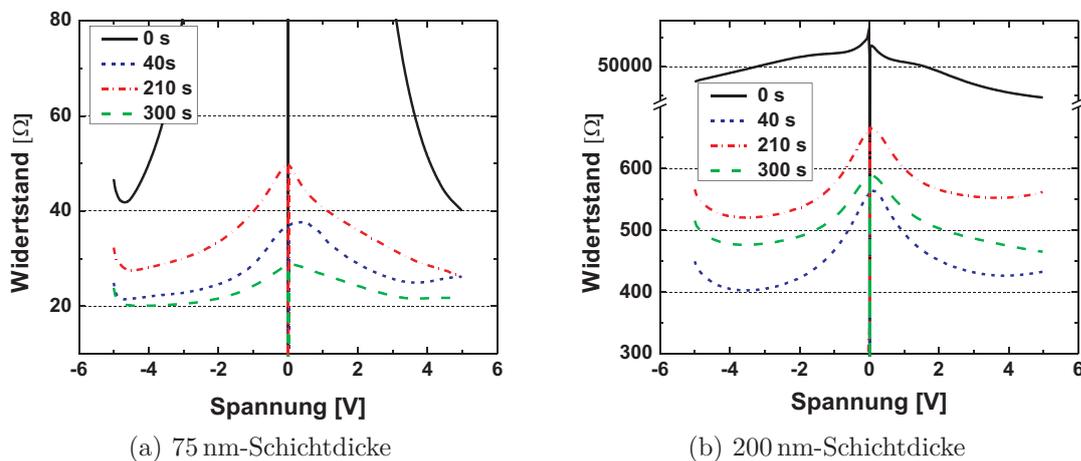


Abbildung 5.4.: Der spannungsabhängige Widerstand in Hole-Only-Bauteilen. Gemessen wurden Schichten, die bei 120 °C thermisch annealt wurden.

Der Aufbau unipolarer Bauelemente für Löcher (engl. hole-only) wurde im Technologieteil in Unterabschnitt 4.2 beschrieben. Gemessen wird der Lochstrom. Da keine Stromrichtung mehr bevorzugt ist, zeigt das Bauteil kein Diodenverhalten.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Änderung des Schichtwiderstandes von P3HT:PCBM-Schichten in Abhängigkeit von der Spannung für unterschiedliche Annealingzeiten bei einer Temperatur von 120 °C gemessen (siehe Abbildung 5.4a). Um Einflüsse der Ladungsträgerinjektion in den Bauteilen ausschließen zu können, wurden für die Untersuchung des Schichtwiderstandes nur die Bereiche hoher Spannungen (< 3 V) berücksichtigt. Die Schichtdicke beträgt für dünne Schichten ca. 70 bis 75 nm und für dicke Schichten ca. 200 nm.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Der Lochwiderstand des P3HT zeigt in den dünnen Schichten große Unterschiede zwischen den unbehandelten und den thermisch annealten Proben. Der spannungsabhängige Widerstand fällt von einem hohen Wert für die unbehandelte Probe auf einen niedrigen Wert für die 40 s lang thermisch annealte Probe ab. Anschließend steigt der spannungsabhängige Lochwiderstand infolge eines thermischen Annealings nach 210 s wieder an. Nach 300 s thermischen Annealings fällt schließlich der spannungsabhängige Lochwiderstand auf den tiefsten Punkt der Messreihe ab.

Der Lochwiderstand für dicke Schichten ist, wie erwartet, größer als für dünne Schichten. Der Unterschied zwischen dem spannungsabhängigen Lochwiderstand der unbehandelten und der thermisch annealten Proben beträgt zwei Größenordnungen. Der Verlauf des Lochwiderstandes während des thermischen Annealings ist dem der dünnen Proben ähnlich. Als Unterschied zeigt die 40 s-Probe einen niedrigeren spannungsabhängigen Lochwiderstand als die 300 s-Probe.

Unipolare Bauelemente (Elektronen)

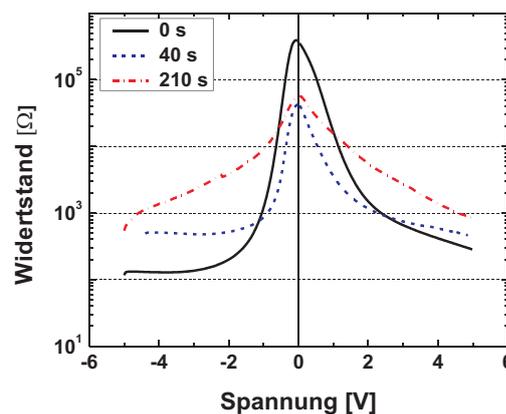


Abbildung 5.5.: Der spannungsabhängige Widerstand in Electron-Only-Bauteilen. Gemessen wurden Proben, die bei 120 °C annealt wurden.

Die P3HT:PCBM-Schichtdicken betragen ca. 60 bis 70 nm. Der Aufbau unipolarer Bauelemente für Elektronen (engl. electron-only) wurde im Technologieteil in Unterabschnitt 4.2 dargestellt. Die Verwendung unterschiedlicher Elektronentransportschichten hat eine leichte Asymmetrie in den spannungsabhängigen Elektronenwiderständen im Bauteil zur Folge (siehe Abbildung 5.5). Für die Untersuchung des Schichtwiderstandes wurden nur die Bereiche hoher Spannungen (größer 3 V) berücksichtigt.

Der Elektronenwiderstand des PCBM zeigt für unbehandelte P3HT:PCBM-Schichten die niedrigsten Werte an. Durch weiteres thermisches Annealing steigen die spannungsabhängigen Elektronenwiderstände an.

Diskussion: Unipolare Bauelemente

In den Ergebnissen bestätigt sich der Einfluss der *Bedingungen 2* (Ladungsträgermobilität) und *3* (Transportpfade) auf das Ladungsträgerverhalten der P3HT:PCBM-Schichten.

Entsprechend der Erwartungen aufgrund der Ergebnisse von Mihailetchi et al. [24] kommt es zu einem Absinken des Lochwiderstands. Vermutlich bewirkt das Annealing bei P3HT eine Teilkristallisation (*Bedingung 2*, verbesserte Ladungsträgermobilität) und Netzwerkbildung (*Bedingung 3*, direkte Transportpfade). Auf diese Weise trägt es zu einem besseren Ladungstransport in der Schicht bei.

Besonders deutlich zeigt sich der verbesserte Lochtransport durch thermisches Annealing bei den dicken Proben. Durch die Kristall- und Netzwerkbildung wird der P3HT-Widerstand deutlich gesenkt, wodurch der Lochwiderstand über die Schicht erkennbar absinkt. Auffällig ist, dass der Prozess des besseren Ladungstransports innerhalb der ersten 40s stattfindet. Somit sind die Prozesse zur Steigerung des Transportverhaltens von *Bedingungen 2* und *3* sehr schnell. Im nächsten Unterabschnitt soll mithilfe von Bauteil- und TEM-Untersuchungen verstärkt auf den schnellen Anstieg des Ladungstransports eingegangen werden.

Als abschließendes Ergebnis zeigt der Verlauf des spannungsabhängigen Lochwiderstandes eine Abhängigkeit von der Annealingzeit. Für kurzes und langes Annealing sind die Widerstände niedrig. Dazwischen steigt der Lochwiderstand an. Dieses Verhalten zeigt das dynamische Verhalten der Moleküle während des Annealings. Der steigende Lochwiderstand muss aus einem zwischenzeitlichen Absinken der Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) oder einer Verschlechterung des P3HT-Netzwerks (*Bedingung 3*) folgen. Auch hierauf soll in den folgenden Bauteil- und TEM-Untersuchungen verstärkt eingegangen werden.

Die Elektronenwiderstände verhalten sich, wie entsprechend der Literatur erwartet [23], anders als die Lochwiderstände. Der spannungsabhängige Widerstand ist für die unbehandelte P3HT:PCBM-Schicht am niedrigsten und steigt mit weiterem Annealing an. Labram et al. [23] erklären dieses Verhalten mit der Bildung von PCBM-Clustern. So verschlechtert sich für PCBM der Ladungstransport während des Annealings durch schlechtere Transportpfade (*Bedingung 3*).

Die Untersuchungen haben für das Effizienzverhalten der Solarzelle folgende Bedeutung: P3HT und PCBM zeigen beim Annealing ein gegenläufiges Verhalten im Ladungstransport. Bei P3HT verbessert sich die Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) und der direkte Transport zu den Kontakten (*Bedingung 3*). Bei PCBM verschlechtert sich durch das Annealing der Ladungstransport (*Bedingung 3*).

5.1.3. Charakterisierung von realen Solarzellen für verschiedene Schichtdicken

Die Messungen der unipolaren Bauelemente zeigen ein von der Dauer des Annealings abhängiges Verhalten des Ladungstransports (*Bedingung 2* und *3*). Es konnte ein Abfall des Lochwiderstandes während des Annealings gezeigt werden. Diesem Verhalten steht ein Anstieg des Elektronenwiderstandes gegenüber. Somit wird durch das Annealing *Bedingungen 2* und *3* für P3HT, aber nicht für PCBM erfüllt. Für die P3HT:PCBM-Schicht bedeutet dies, dass es zu einem Kompromiss zwischen dem optimalen Loch- und dem optimalen Elektronentransport (*Bedingungen 2* und *3*) in der Schicht kommt. Dieser Kompromiss muss sich im Verlauf der Solarkennwerte in Abhängigkeit von der Annealingzeit bemerkbar machen.

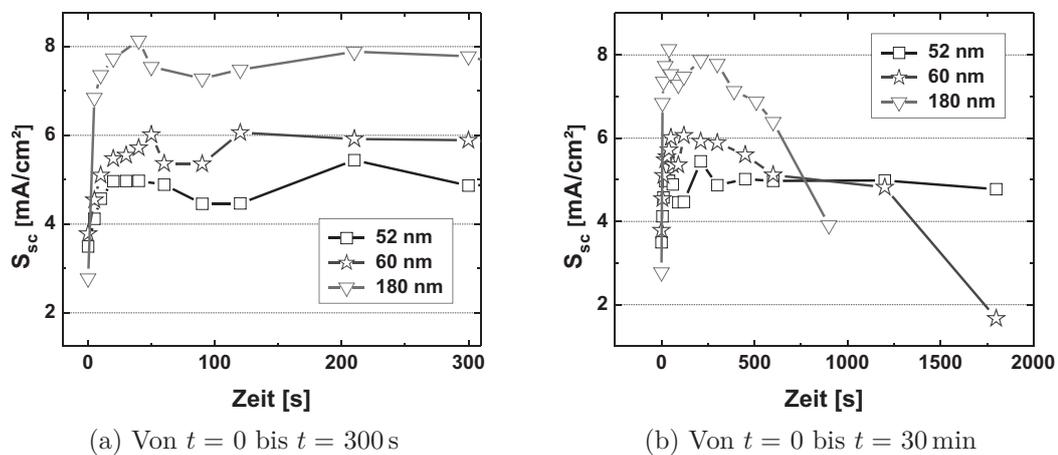


Abbildung 5.6.: Annealingreihe: Kurzschlussstromdichten für verschiedene P3HT:PCBM-Schichtdicken bei einer Annealingtemperatur von 120 °C.

In diesem Unterabschnitt soll sich das zeitabhängige Verhalten von Solarzellen während des Annealings genauer angeschaut werden.

Um das Annealingverhalten detaillierter untersuchen zu können, wurden verschieden dicke (52, 60 und 180 nm) P3HT:PCBM-Schichten auf PEDOT:PSS und ITO-Glas für unterschiedliche Zeiten auf einer Heizplatte bei 120 °C erhitzt. In Abbildungen 5.6a und 5.6b sind die Kurzschlussstromdichten für verschiedene Solarzellen über der Annealingzeit aufgetragen³.

Abbildung 5.6b zeigt einen steilen Anstieg der Kurzschlussstromdichten für verschiedene Schichtdicken innerhalb der ersten 10s, wobei die S_{sc} mit steigender

³Die Solarzellenkennwerte sind im Anhang in den Tabellen A.1 bis A.3 aufgelistet.

5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings

P3HT:PCBM-Schichtdicke zunimmt. Nach dem Anstieg in den ersten Sekunden bleiben die Kurzschlussstromdichten etwa bis 300 s auf hohem Niveau und fallen dann wieder ab. Dabei fallen die Kurzschlussstromdichten mit steigender Schichtdicke früher und steiler ab.

In Abbildung 5.6a sind die Kurzschlussstromdichten für Annealingzeiten kleiner 300 s vergrößert dargestellt. Die Verläufe der S_{sc} zeigen drei charakteristische Bereiche. Nach wenigen Sekunden gibt es einen deutlichen Anstieg der S_{sc} . Bei 40 bis 50 s wird ein Maximalwert erreicht. Anschließend fällt die Kurzschlussstromdichte um ca. 10 % auf ein Minimum bei etwa 90 s ab. Abschließend steigt die S_{sc} wieder auf ein zweites Maximum bei 210 bis 300 s an. Dieses Verhalten der S_{sc} ist reproduzierbar⁴.

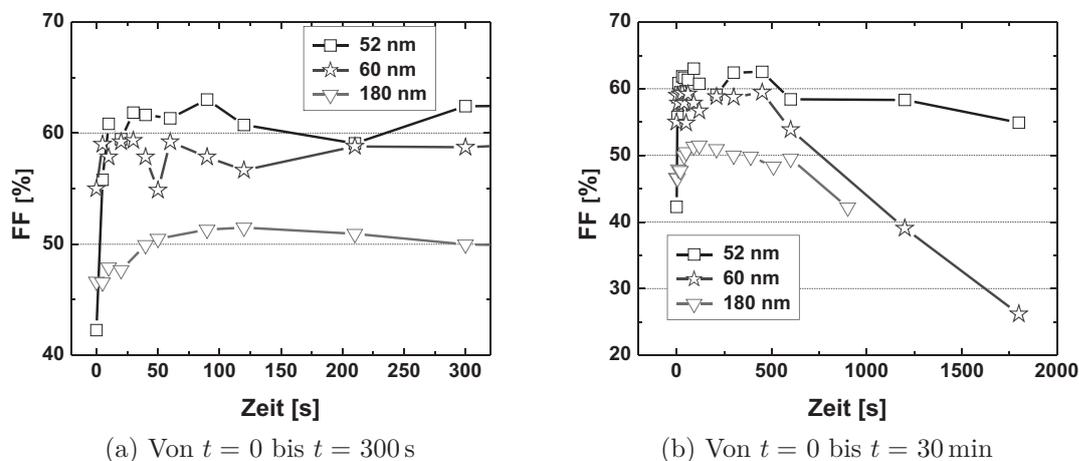


Abbildung 5.7.: Annelingreihe: Füllfaktoren von Solarzellen mit unterschiedlicher P3HT:PCBM-Schichtdicke. Die Annelingtemperatur betrug 120 °C.

Die zugehörigen von der Annelingzeit abhängigen Füllfaktoren (FF) sind in den Abbildungen 5.7a und 5.7b dargestellt. Auch bei den FF gibt es eine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Mit dünner werdender P3HT:PCBM-Schicht wird der FF größer. Ebenso wie die Kurzschlussstromdichte hat auch die Annelingzeit einen Einfluss auf den FF. Die Füllfaktoren steigen für alle Schichtdicken während des thermischen Annealings an und fallen nach langen Annelingzeiten wieder ab. In Abbildung 5.7a zeigt die 180 nm dicke P3HT:PCBM-Schicht den maximalen Füllfaktor zwischen 90 und 120 s. Dies entspricht dem Bereich des Einbruchs in der Kurzschlussstromdichte in Abbildung 5.6a.

Die Leerlaufspannungen als dritte wichtige Kenngröße sind in Abbildung 5.8 über der Annelingzeit aufgetragen. Eine Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Schichtdicke konnte nicht beobachtet werden. Die Leerlaufspannungen

⁴Die Lage auf der Zeitachse kann sich in Abhängigkeit von der PCBM-Charge leicht verschieben.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

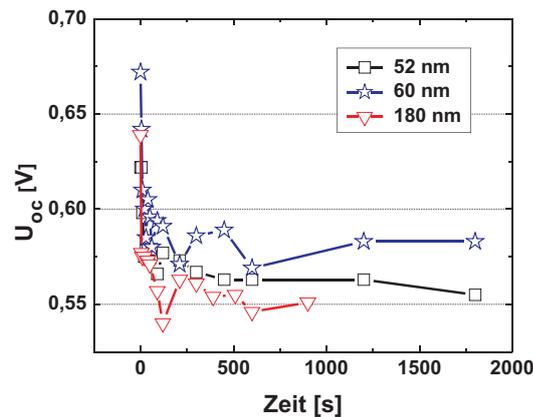
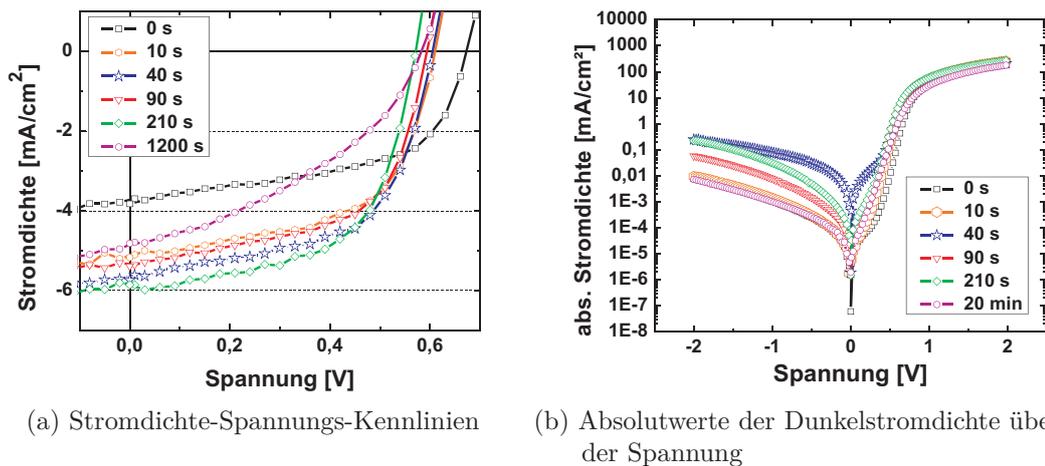


Abbildung 5.8.: Annelingreihe: Die Leerlaufspannungen über der Zeit für P3HT:PCBM-Schichtdicken. Die Annelingtemperatur betrug 120 °C.

fallen während des Annealings vom maximalen Wert der unbehandelten Proben exponentiell um ca. 10% auf den Wert der thermisch behandelten Proben ab.



(a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien

(b) Absolutwerte der Dunkelstromdichte über der Spannung

Abbildung 5.9.: Annelingreihe bei 120 °C für 60 nm.

Für genauere Analysen der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien wurden für die Solarzellen mit Schichtdicken von 60 nm sechs Annelingzeiten ausgewählt. Für 0, 10, 40, 90, 210 und 1200 s zeigen die Kurzschlussstromdichten deutliche Unterschiede im Verlauf (siehe Abbildung 5.9a). Die Kennlinien der unbehandelten und der für 1200 s thermisch annealenden Probe unterscheiden sich deutlich von den restlichen Proben. Die unbehandelte Probe hat eine kleinere Kurzschlussstromdichte und eine höhere Leerlaufspannung als die anderen Proben. Die für 1200 s thermisch annealende Probe unterscheidet sich deutlich durch den schlechteren Füllfaktor.

Diskussion: Charakterisierung von realen Solarzellen für verschiedene Schichtdicken

Ebenso wie die unipolaren Bauelemente weisen die Solarzellenkennwerte und Stromdichte-Spannungs-Kennlinien eine Abhängigkeit der Morphologie von der Schichtdicke und der Annealingzeit auf.

Die Charakterisierung der Solarzellen zeigen vier Effekte, die im Folgenden behandelt werden:

1. Ein schneller Anstieg der Kurzschlussstromdichte und ein schneller Abfall der Leerlaufspannung während des Annealings.
2. Das Auftreten von zwei Maxima in der Kurzschlussstromdichte.
3. Eine Abhängigkeit der Solarzellenleistung von der Schichtdicke.

Die schnellen Anstiege innerhalb der ersten Sekunden der Kurzschlussstromdichten während des Annealings lassen auf eine Änderung der P3HT:PCBM-Struktur schließen. Wie die Kurzschlussstromdichten zeigen auch die Füllfaktoren in den ersten 40 s eine Steigerung. Somit ist davon auszugehen, dass es in der P3HT:PCBM-Struktur zu einer Optimierung des Ladungstransports (*Bedingungen 2* und *3*) und der Widerstände gekommen ist. Die elektrischen Bauteilmessungen bestätigen die Ergebnisse der unipolaren Bauelemente. Somit kann geschlossen werden, dass die Verbesserung des Ladungstransports hauptsächlich durch eine Verbesserung des Lochtransports (*Bedingungen 2* und *3*) verursacht wird.

Wie in den Grundlagen in Unterabschnitt 3.4 gezeigt wurde, hängt die Leerlaufspannung mit der kristallinen Ordnung von P3HT zusammen [47, 63, 64]. So fällt sie mit steigender kristalliner Ordnung ab. Beim thermischen Annealing entspricht ein Anstieg der kristallinen Ordnung von P3HT den Erwartungen [92]. Dieses Verhalten korreliert mit den Ergebnissen der Annealingreihen (siehe Abbildung 5.8). Die steigende kristalline Ordnung im P3HT hat ein Anwachsen der Ladungsträgermobilität während des Annealings zur Folge (*Bedingung 2*) [24]. Für die Solarzelle hat dies zwei Konsequenzen. Erstens verbessert sich der Ladungstransport in der Solarzelle. Zweitens steigt mit der Ladungsträgermobilität auch die Wahrscheinlichkeit der Polaronenpaardissoziation (siehe Unterabschnitt 3.2) [7, 29, 37]. Dies führt wiederum zu einem Anstieg der Kurzschlussstromdichte. Somit hängt die Kurzschlussstromdichte mit der Leerlaufspannung zusammen.

Unerwartet ist die Geschwindigkeit, in der diese Neuordnung geschieht. Abbildung 5.8 zeigt einen annähernd exponentiellen Abfall für die Leerlaufspannung. Die Halbwertsbreite des exponentiellen Abfalls beträgt 3 bis 15 s. Wird der Anstieg der Kurzschlussstromdichte in Abbildung 5.6a durch einen exponentiellen Fit angenähert, wird sichtbar, dass die Halbwertszeiten des Anstiegs vom S_{sc} den Halbwertszeiten des Abfalls von U_{oc} entsprechen.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Zusammenfassend konnten in den ersten Sekunden des thermischen Annealings eine schnelle molekulare Umverteilung von P3HT gezeigt werden sowie vermutlich auch eine Kristallisation. Eine Verbesserung des Ladungstransports durch Diffusion und Aggregation von PCBM in der Morphologie ist den Messergebnissen der unipolaren Bauelemente zufolge unwahrscheinlich. Deshalb wird die Effizienzsteigerung in den ersten Sekunden auf *Bedingung 2*, also einen Anstieg der Ladungsträgermobilität in P3HT, zurückgeführt. Über eine Beteiligung von *Bedingung 3* (Ladungstransportpfade durch die Schicht) kann mithilfe der Messmethode der elektrischen Bauteilcharakterisierung keine Aussage gemacht werden.

Neben dem schnellen Anstieg zeigen die Solarkennwerte zwei Maxima in der Kurzschlussstromdichte (siehe Abbildung 5.6a). Dieses Verhalten ist unerwartet. Ein schneller Anstieg der Kurzschlussstromdichte wurde bereits von Chen et al. [93] beobachtet. Jedoch kam es in der Folge zu einem stetigen Anwachsen der Kurzschlussstromdichte bis 30 min bei 150 °C. Allgemein werden die maximalen Effizienzen für P3HT:PCBM-Solarzellen erst nach 4 bis 30 min bei Temperaturen zwischen 75 und 140 °C erreicht [49, 51–53]. Eine Annealingreihe mit zwei Maxima in der Kurzschlussstromdichte wurde nach Kenntnisstand des Autors bisher nicht veröffentlicht.

Zur Klärung der Ursache wurde der zeitliche Verlauf der Kurzschlussstromdichte mit der Leerlaufspannung verglichen. Wie bereits gezeigt, fällt die Leerlaufspannung während des Annealings exponentiell ab (siehe Abbildung 5.8). Beim ersten Maximum der Kurzschlussstromdichte nach 40 s hat die Leerlaufspannung der Annealingreihen noch nicht vollständig ihren Grenzwert erreicht. Deshalb sollte es für P3HT zwischen dem ersten und dem zweiten Maximum eine fortschreitende Änderung der kristallinen Ordnung geben. Somit kann ein zwischenzeitlicher Einbruch der Ladungsträgerbeweglichkeit, d.h. *Bedingung 2*, als Ursache ausgeschlossen werden.

So bleibt nur noch *Bedingung 1*, d.h. eine schlechtere Exzitonendissoziation durch größere Domänen, und *Bedingung 3*, d.h. schlechtere Transportpfade zu den Kontakten, als Ursache für den Abfall der Kurzschlussstromdichte. Photolumineszenzmessungen lassen vermuten, dass es eine Änderung der Exzitonendiffusion durch das Annealing gibt. Ob es eine Änderung während des Annealings gibt, ist nicht klar. Es ist aber anzunehmen, dass der Effekt nicht sehr groß sein dürfte.

Alternativ können Variationen in den Ladungstransportpfaden (*Bedingung 3*) für den Abfall der Kurzschlussstromdichte verantwortlich sein. Möglicherweise behindern die Domänen von P3HT oder PCBM einen gleichmäßigen Ladungstransport der Ladungsträger. So kann P3HT die Bildung von direkten Transportpfaden von PCBM hemmen und umgekehrt. Dies würde zu einem Abfall der Kurzschlussstromdichte führen. Während des weiteren Annealings könnte sich diese Blockade wieder

5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings

lösen und die Kurzschlussstromdichte wieder ansteigen. Endgültig können die elektrischen Messungen die zwei Maxima der Kurzschlussstromdichte allerdings nicht klären.

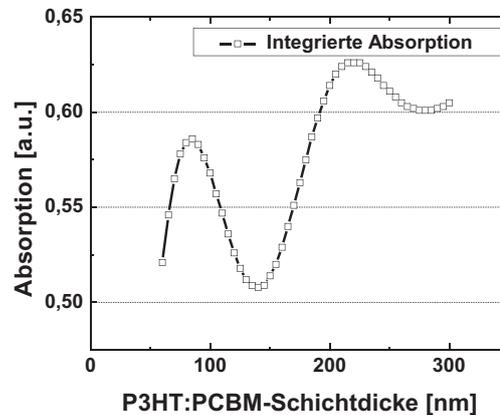


Abbildung 5.10.: SETFOS-Simulation: Die integrierte Absorption für einen spektralen Bereich von 380 bis 780 nm. Simulierter OPV-Stapel für P3HT:PCBM-Schichtdicken von 60 bis 300 nm.

Abschließend sollen die Unterschiede zwischen dünnen (52 und 60 nm) und dicken (180 nm) P3HT:PCBM-Schichten diskutiert werden.

Die Variation der Kurzschlussstromdichte mit der P3HT:PCBM-Schichtdicke entspricht den Erwartungen. Optische Simulationen⁵ ergaben maximale Absorptionen von ca. 80 und 220 nm (siehe Abbildung 5.10). Dies wurde auch durch Veröffentlichungen belegt [94]. Da sich die Schichtdicken in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes befinden, kommt es durch Interferenzen an den Schichtgrenzschichten zu stehenden Wellen in der P3HT:PCBM-Schicht. Die optimale Schichtdicke ändert sich abhängig von den optischen Parametern der Schichtmaterialien und von der eingestrahlten Lichtwellenlänge. So sind die mit zunehmender Schichtdicke gestiegenen Kurzschlussstromdichten zum großen Teil optisch bedingt. Bei dicken Schichten wirken die wachsenden Schichtwiderstände der organischen Materialien einem Anstieg der Kurzschlussstromdichte durch eine höhere Absorption entgegen.

Beim Annealingverhalten der P3HT:PCBM-Schichten sind nicht optische, sondern morphologische Ursachen anzunehmen. Der prozentuale Anstieg der Kurzschlussstromdichte ist für dicke Schichten größer als für dünne Schichten. Ebenso fällt die Kurzschlussstromdichte auch früher und sehr schnell wieder ab.

⁵gerechnet mit SETFOS 3 der Firma Fluxim AG

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Der höhere Anstieg der Kurzschlussstromdichte kann durch die Steigerung der Ladungsträgermobilität von P3HT (*Bedingung 2*) und der Bildung von Strompfaden (*Bedingung 3*) durch die Schicht erklärt werden. Die Transportverluste in dicken Schichten sind von größerer Bedeutung als in dünnen Schichten. Somit wirkt sich auch eine Verbesserung des Ladungstransports auf dicke Schichten stärker aus als auf dünne Schichten. Dies wird durch die Ergebnisse der unipolaren Bauelemente bestätigt.

Die in den unipolaren Bauelementen gezeigte Verschlechterung des Elektronentransports während des Annealings ist vermutlich die Ursache für den Abfall der Leistung nach langem Annealing. Für dicke Schichten ist dieser Effekt ebenfalls ausgeprägter und bewirkt einen schnelleren Abfall als für dünne Schichten.

5.1.4. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die bisherigen Untersuchungen liefern bereits ein detailliertes Bild der morphologischen Prozesse während des Annealings in einer P3HT:PCBM-Solarzelle. Die Ergebnisse konnten die Morphologie aber nur indirekt beschreiben. Eine Methode zur direkten Darstellung der P3HT:PCBM-Struktur in einer Solarzellenschicht ist die analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (siehe Unterabschnitt 3.5). Die TEM-Darstellung von P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen in Nanometerauflösung wurden mit den Ergebnissen der Photolumineszenzmessung (*Bedingung 1*, Abnahme der Exzitonendissoziation beim Annealing) verglichen. Folgende Hypothesen wurden vor Durchführung aufgestellt: Der Nachweis von kristallinem P3HT in der Morphologie könnte eine Effizienzsteigerung durch einen Anstieg der Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) belegen. Abschließend könnten P3HT- und PCBM-Netzwerke den Einfluss von Ladungstransportpfaden (*Bedingung 3*) auf die Effizienz nachweisen und möglicherweise die offene Frage der zwei Kurzschlussstromdichtemaxima erklären.

Die TEM-Messungen in diesem Abschnitt erfolgten in der Aufsicht. Die verwendeten P3HT:PCBM-Schichten wurden parallel und entsprechend den in Unterabschnitt 5.1.3 diskutierten 60 nm dicken Solarzellen hergestellt. Untersucht wurden die Annealingzeiten von 0, 10, 40, 90, 210 und 1200 s bei einer Temperatur von 120 °C.

In den Abbildungen 5.11a bis 5.11f wurden die Dreiklassenbilder der TEM-Messungen mit den zugehörigen ESI-Bildern⁶ unterlegt. Sie zeigen P3HT-reiche Domänen (grün), PCBM-reiche Domänen (rot) und eine Mischphase aus P3HT und PCBM (gelb). P3HT erscheint in den unterlegten ESI-Bildern bei den dargestellten Energieverlusten von 20 eV hell und PCBM dunkel.

Die Dreiklassenbilder zeigen den zeitlichen Verlauf der P3HT- und PCBM-

⁶Dreiklassen- und ESI-Bilder wurden im Grundlagenkapitel (Unterabschnitt 3.5) eingeführt.

5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings

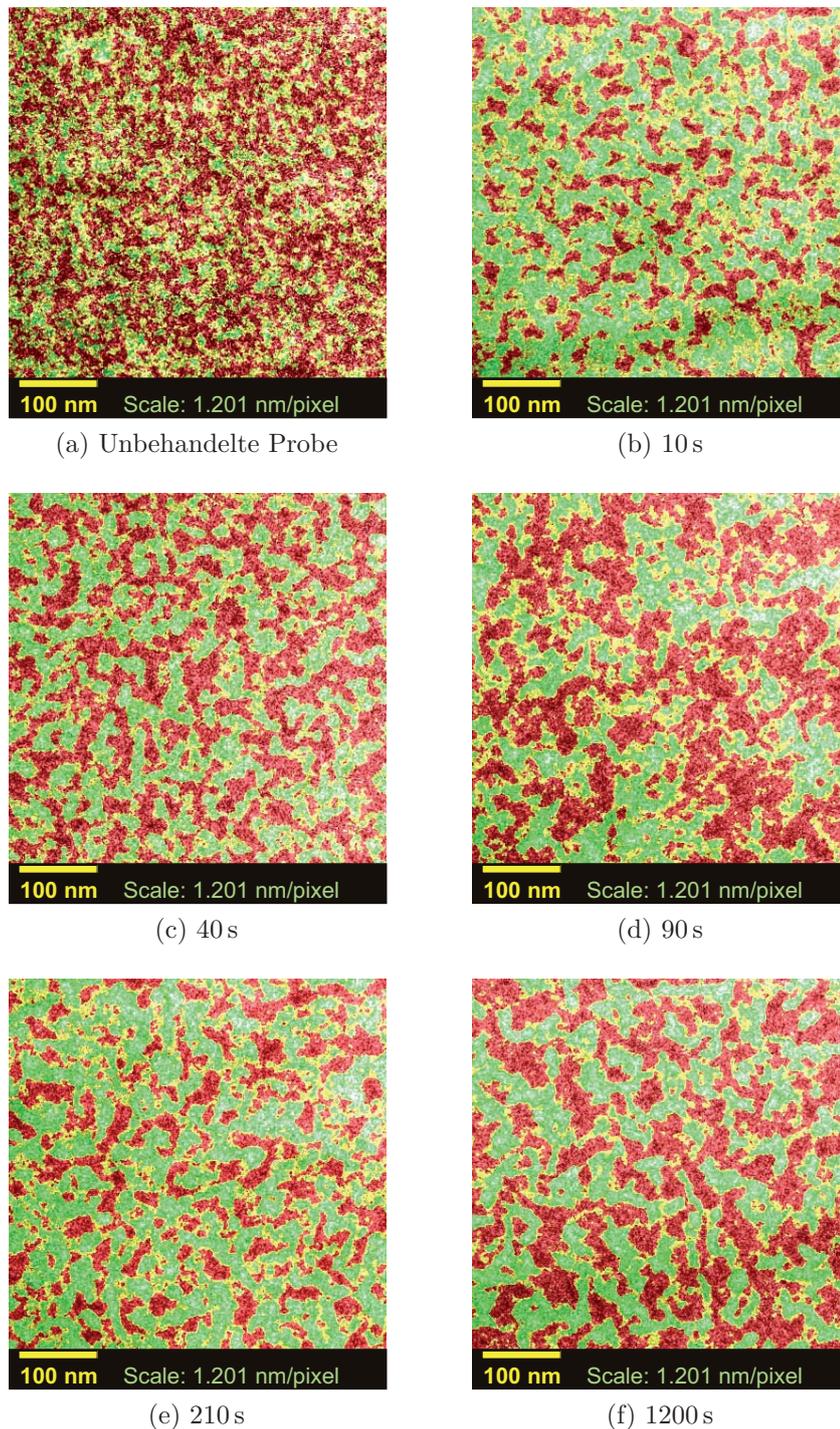


Abbildung 5.11.: Reihe bei 120 °C: Überlagerungen der Dreiklassenbilder mit 20 eV-ESI-Bildern.; grün: P3HT, rot: PCBM, gelb: Mischphase aus P3HT und PCBM.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Verteilung beim Annealing. Die unbehandelte Probe unterscheidet sich durch eine homogene Durchmischung von P3HT und PCBM am deutlichsten von den anderen Proben. Die Domänenengrößen sind mit 7 bis 40 nm gleichmäßig verteilt in der Schicht vorhanden.

Während des Annealings kommt es bereits nach 10 s zu einer Strukturierung und Netzwerkbildung. Es entstehen P3HT-reiche und PCBM-reiche Domänen. Die Domänenengrößen von P3HT und PCBM unterscheiden sich während des Annealings kaum und liegen zwischen 15 bis 60 nm.

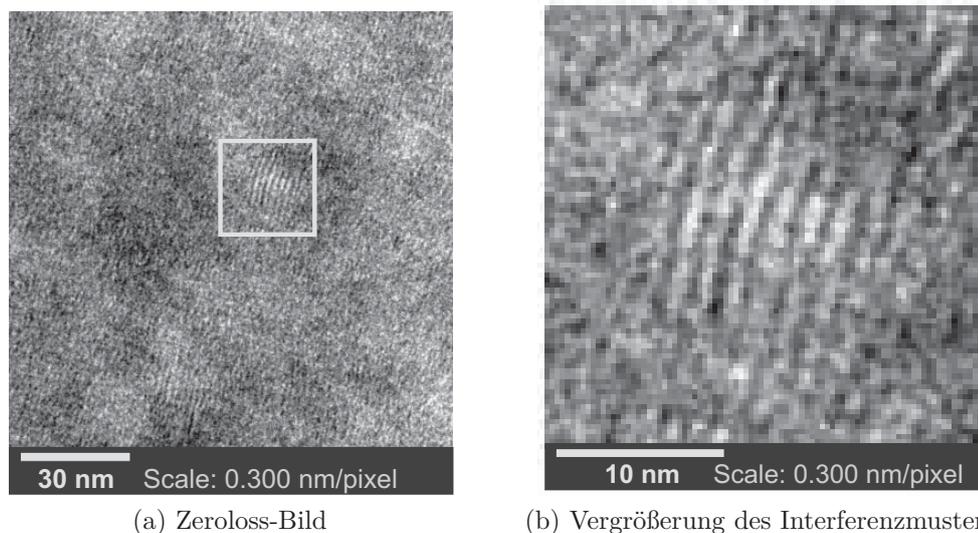


Abbildung 5.12.: Interferenzmuster der P3HT-Kristalle im Zero-loss-Bild nach 40 s [16]

Auffällig sind die Änderungen der Domänen zwischen den Bildern nach 40, 90 und 210 s. Nach 40 s entwickelt sich ein Netzwerk aus schmalen P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen. Nach 90 s bilden sich aus den schmalen Domänen größere Cluster aus. Möglicherweise bestehen die Cluster aus zusammengedrückten schmalen P3HT-reichen Domänen. Die Größenordnung der Cluster liegt zwischen 40 und 70 nm. Nach 210 s bildet sich wieder ein homogen verteiltes Netzwerk aus P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen aus. Im Gegensatz zum 40 s-Bild sind die P3HT-reichen Domänen etwas breiter und besser vernetzt.

Zwischen 210 und 1200 s weisen die Transmissionsbilder in der Aufsicht keine große Entwicklung auf. Die Domänen sind weniger fein vernetzt. Die Domänenengrößen liegen verstärktes zwischen 20 und 30 nm.

Vergleicht man die TEM-Messungen während des Annealings miteinander, so zeigen sich nur geringe Änderungen in den Domänenengrößen. Lediglich nach 90 s

5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings

kommt es durch eine starke Verclustering zu einer Anhäufung größerer Domänen. So unterscheiden sich die Domänen weniger in der Größe, als in der Form und Vernetzung während des Annealings.

Pfannmöller et al. [16] konnten bei den 60 nm dicken P3HT:PCBM-Schichten nach 40 s thermischen Annealings im Zeroloss-Modus Interferenzmuster beobachten (siehe Abbildung 5.12a)⁷. Die Bereiche mit den Interferenzmustern konnten als kristallines P3HT identifiziert werden. Der Abstand der Interferenzen wurde mittels Fourier-Transformation auf 1,75 nm bestimmt [16]. Dies entspricht dem Lamellenabstand von P3HT-Kristallen in *face-on* Ausrichtung [95, 96].

Diskussion: Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Wie bereits in den Diskussionen der vorangegangenen Experimente sollen auch bei der Diskussion der TEM-Untersuchungen die *Bedingungen 1* bis *3* diskutiert und in einen Kontext zur Morphologie gebracht werden.

Im ersten Teil der Diskussion wird die Morphologie der unbehandelten Probe besprochen. Daraufhin werden die aus den vorherigen Untersuchungen bekannten Effekte der schnellen Effizienzsteigerung beim Annealing und der zwei Kurzschlussstromdichtemaxima diskutiert.

Während der Beschichtung bilden sich beim Verdampfungsprozess des Lösemittels homogene, unstrukturierte Schichten aus P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen aus (siehe Abbildung 5.11a). P3HT ist als reine Phase kaum vorhanden. Die Morphologie der unbehandelten Probe belegt die vorangegangenen Ergebnisse. Die hohe Grenzflächendichte der kleinen Domänen ermöglicht eine gute Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*). Durch das Annealing sinkt die Grenzflächendichte und damit die Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*). Nach 10 s (Abbildung 5.11b) wird dies durch die Bildung von strukturierten und vernetzten P3HT-reichen Domänen gezeigt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Photolumineszenzmessung.

Der hohe Anteil der Mischphase und die geringe Vernetzung in der unbehandelten Probe deuten auf einen ineffizienten Ladungstransport der Löcher (*Bedingung 3*) in der Schicht hin. Diese Ergebnisse können durch eine geringe Kurzschlussstromdichte und einen geringen Füllfaktor der Solarzellen sowie durch einen hohen Widerstand der unipolaren Lochbauteile belegt werden. Ebenso decken sich die Ergebnisse der unipolaren Elektronenbauteile mit den TEM-Bildern. Durch die homogene Verteilung vom PCBM in der Schicht ist der Elektronenwiderstand geringer als durch die Verclustering zu PCBM-reichen Domänen nach dem Annealing.

⁷Es handelt sich um dieselbe Probe wie bei den Dreiklassenbildern.

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Der schnelle Anstieg der Kurzschlussstromdichte kann ebenfalls durch die TEM-Untersuchungen belegt werden. Bereits nach 10 s zeigen die TEM-Bilder eine Entmischung zu P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen. Nach 40 s hat sich ein fein strukturiertes Netzwerk aus P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen gebildet. Somit kommt es bereits nach wenigen Sekunden zu einer Ausbildung von Transportpfaden in der Morphologie (*Bedingung 3*).

Neben der Ausbildung von Transportpfaden wird eine höhere Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) als Ursache für den verbesserten Ladungstransport vermutet. Durch den Nachweis von kristallinem P3HT (siehe Abbildung 5.12a) kann eine verbesserte Ladungsträgermobilität bereits nach 40 s belegt werden. Auch Treat et al. [92, 97] verzeichneten ein Wachstum von P3HT-Kristallen innerhalb der ersten 300 s. Dabei wurde von Treat der Anstieg der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors auf das Wachstum von P3HT-Kristallen mit *face-on-Orientierung* zurückgeführt, die den Kontaktwiderstand zu den Elektroden verringern [92]. Untermauert werden die Ergebnisse in dieser Arbeit durch den schnellen Abfall der Leerlaufspannung in Abbildung 5.8. Eine mögliche Kristallisation von PCBM konnten die TEM-Untersuchungen nicht zeigen.

Somit wird die schnelle Effizienzsteigerung durch den Zuwachs der Ladungsträgermobilität von teilkristallisiertem P3HT (*Bedingung 2*), unterstützt von einer Netzwerkbildung (*Bedingung 3*), hervorgerufen.

Die in den elektrischen Bauteiluntersuchungen gesehenen Maxima in der Kurzschlussstromdichte können mit den TEM-Bildern belegt werden. Die TEM-Bilder nach 40 und 210 s zeichnen sich durch ein Netzwerk aus P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen aus. Dabei liegen die Domänengrößen im Bereich der Exzitonendiffusionslänge. So ermöglichen diese Strukturen sowohl eine gute Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) als auch einen guten Ladungstransport (*Bedingung 3*).

Der Abfall der Kurzschlussstromdichte kann ebenfalls durch die TEM-Bilder als eine morphologische Ursache belegt werden. Die Netzwerkstruktur geht nach 90 s in eine inhomogene und agglomerierte P3HT:PCBM-Struktur über. Durch die hohe Anhäufung von P3HT-reichen Domänen sinkt die Grenzflächendichte in der Morphologie ab. Die Domänengrößen sind mit 60 nm größer als die Exzitonendiffusionslängen. Dadurch wird eine Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) erschwert.

Die Größe der P3HT-Agglomerate liegt im Bereich der Schichtdicke. Ob es durch die Clusterbildung zu einem schlechteren Ladungstransport (*Bedingung 3*) im P3HT oder PCBM kommt, kann aus den TEM-Bildern nicht endgültig geschlossen werden. Die Messungen der unipolaren Bauelemente lassen für P3HT jedoch darauf schließen.

5.1. Die P3HT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des thermischen Annealings

Den Abfall des Füllfaktors nach 1200 s kann die TEM-Messung nicht erklären. Der Unterschied zur 210 s-Probe ist nicht sehr groß. Vermutlich kommt es während des thermischen Annealings zu Änderungen in der vertikalen Konzentrationsverteilung (*Bedingung 4*).

5.1.5. Zusammenfassung: Die P3HT:PCBM-Morphologie in zeitlicher Abhängigkeit des thermischen Annealings

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss des thermischen Annealings über die Zeit untersucht. Basierend auf den Messergebnissen lässt sich das Zellverhalten zurückführen auf den Einfluss der Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*), auf die Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) und auf Transportpfade durch die Morphologie (*Bedingung 3*). Dabei ergaben die Messungen übereinstimmend folgende sechs Ergebnisse:

1. Die Exzitonendissoziation ist in unbehandelten Proben maximal.
2. Bereits nach wenigen Sekunden des Annealings kommt es zur Steigerung des Ladungstransports. Als Hauptursache wurde die Erhöhung der Lochbeweglichkeit durch teilkristallisierendes P3HT sowie durch eine beginnende Netzwerkbildung identifiziert. Die gestiegene Ladungsträgermobilität sorgt neben einem besseren Ladungstransport auch für eine höhere Polaronenpaar-dissoziation.
3. Teilkristallisierendes P3HT lässt die Leerlaufspannung abfallen.
4. Während des Annealings bilden sich zwei Maxima in der Kurzschlussstromdichte. Diese werden durch agglomerierendes P3HT hervorgerufen.
5. Die Steigerung des Ladungstransports ist bei großen Schichtdicken von sehr hoher Bedeutung.
6. Der verbesserte Ladungstransport erfolgt im P3HT und nicht im PCBM.

Somit konnte gezeigt werden, dass trotz sinkender Exzitonendissoziation und abfallender Leerlaufspannung ein verbesserter Ladungstransport die Effizienz von P3HT:PCBM-Solarzellen deutlich vergrößern kann. Somit beruht der Effekt des Annealings auf einer Zunahme des Ladungstransports in der Solarzelle.

Im nächsten Abschnitt werden die offenen Fragen hinsichtlich der Bedeutung von PCBM beim Annealing und hinsichtlich der Ursache für den Abfall der Effizienz bei langem Annealing behandelt.

5.2. P3HT:PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt

Die folgenden Ergebnisse und Interpretationen wurden bei *Energy Procedia* eingereicht [98] und sind in enger Zusammenarbeit mit Martin Pfannmöller von der Universität Heidelberg entstanden.

Die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts führten die Effizienzsteigerung von P3HT:PCBM-Solarzellen während des thermischen Annealings auf eine Steigerung des Ladungstransports in der Schicht zurück. Trotz dieser Schlussfolgerung konnte im letzten Abschnitt die Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellen nicht vollständig beschrieben werden. Der Einfluss von PCBM oder die Ursache des Leistungsabfalls durch langes Annealing wurde durch die Untersuchungen bislang nicht geklärt.

Bisher wurden die Solarzellen auf einer mit einer p-Transportschicht beschichteten ITO-Glas-Anode hergestellt und anschließend mit einer n-Transportschicht beschichtet. Die Frage, ob sich während der P3HT:PCBM-Beschichtung bzw. während des Annealings ein vertikaler Konzentrationsverlauf von P3HT und PCBM ausbildet, wurde bisher nicht diskutiert. Ein solcher würde bedeuten, dass es eine bevorzugte Richtung im Loch- und Elektronentransport durch die Solarzelle gibt. Entsprechend müssen die p- und n-Transportschichten angepasst werden. Für die Herstellung von effizienten Solarzellen ist dies also eine zentrale Fragestellung.

Deshalb wird in diesem Abschnitt die *vierte Bedingung* für eine effiziente Morphologie untersucht:

- Eine günstige Konzentrationsverteilung der Donor- und Akzeptormoleküle verbessert den Ladungstransport durch die Schicht und das Diodenverhalten der Solarzelle.

In Anlehnung an diese Bedingung werden in diesem Abschnitt folgende Fragestellungen untersucht:

1. Welche Bedeutung hat die vertikale Konzentrationsverteilung und wodurch wird sie beeinflusst?
2. Welches Verhalten zeigt PCBM während des Annealings?
3. Was bewirkt den Abfall der Effizienz nach langem Annealing?

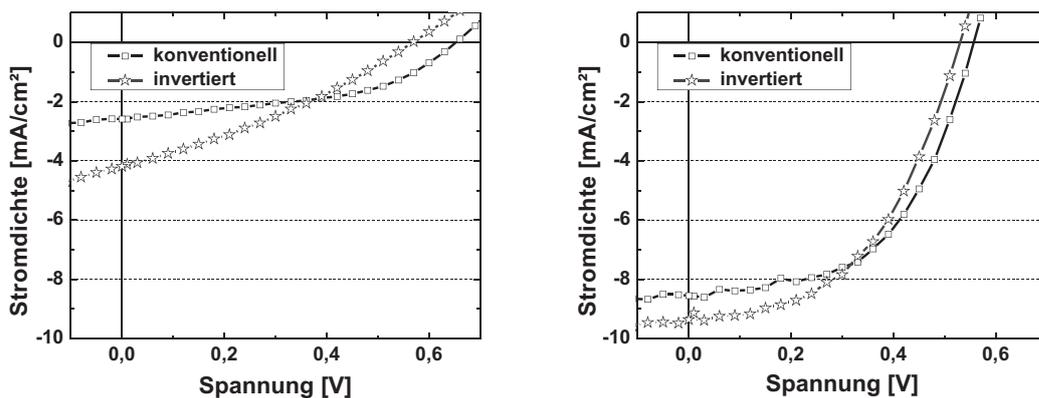
Durchgeführt werden vergleichende Messungen von konventionellen und invertierten Solarzellen sowie vertikale Morphologieuntersuchungen mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

An vertikalen Konzentrationsverläufen in Polymersolarzellen wird weltweit intensiv geforscht [44, 59, 66, 68, 93, 99–105]. Als mögliche Ursache für die vertikale

Gradientenbildung wurden die Unterschiede in der Oberflächenenergie zwischen P3HT und PCBM identifiziert [44, 68, 99, 102, 103, 105–108]. So ist es für Materialien mit geringer Oberflächenenergie energetisch günstiger, Schichten auf Materialien mit höherer Oberflächenenergie zu bilden. Die Oberflächenenergie von konjugierten Polymeren wie P3HT ist niedriger als die von PCBM. Dies führt zu einer P3HT-Anreicherung unter der Oberfläche⁸. Daraus wiederum lässt sich auf bessere Leistungen in invertierten Solarzellenarchitekturen schließen.

Konventionelle und invertierte Solarzellen

Den Einfluss der *vierten Bedingung* auf P3HT:PCBM-Solarzellen kann untersucht werden, indem die Reihenfolge der Ladungstransportschichten bei der Herstellung vertauscht wird. Unterschieden wird zwischen einem *konventionellen* (Beschichtung auf der p-Schicht) und einem *invertierten* (Beschichtung auf der n-Schicht) Zellaufbau. Sollte es einen graduellen vertikalen P3HT- und PCBM-Konzentrationsverlauf in der Solarzelle geben, müsste sich dies in einem unterschiedlichen Verhalten in der Kurzschlussstromdichte und im Füllfaktor bemerkbar machen.



(a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für eine unbehandelte konventionelle (Quadrate) und eine invertierte (Sterne) Solarzelle. (b) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für eine annealtes konventionelle (Quadrate) und eine invertierte (Sterne) Solarzelle

Abbildung 5.13.: Vergleich von einer konventionellen und einer invertierten Solarzelle

In Abbildung 5.13a und 5.13b werden die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für unbehandelte und thermisch annealtes Proben von konventionellen und invertierten Solarzellen miteinander verglichen. Sowohl für den unbehandelten als auch den thermisch behandelten Fall ist die Kurzschlussstromdichte der invertierten Solarzelle

⁸Die Oberfläche zur Luft wird im Folgenden als Luftgrenzschicht definiert.

etwas höher. Die Kenngrößen unterscheiden sich auch im Füllfaktor und in der Leerlaufspannung⁹.

Diskussion: Konventionelle und invertierte Solarzellen

Die invertierten Solarzellen in den Abbildungen 5.13a und 5.13b zeigen ein ähnliches Verhalten wie die konventionellen Solarzellen. Der direkte Vergleich von konventionellen und invertierten Solarzellen ist schwierig. Aus prozesstechnischen Gründen konnten nicht dieselben Ladungstransportschichten für Loch- und Elektronenleiter verwendet werden. Deshalb waren Unterschiede im elektrischen Verhalten der Solarzellen zu erwarten (z. B. im Füllfaktor). Durch die unterschiedlichen Energieniveaus der Ladungstransportschichten kann es auch zu einer Änderung der Leerlaufspannung kommen [8]. Die Auswirkung auf die Kurzschlussstromdichte ist schwer zu beurteilen. Berücksichtigt werden muss bei invertierten Solarzellen eine geänderte optische Lichteinkopplung. Somit kann die erhöhte Kurzschlussstromdichte nur ein Indiz für eine mögliche Asymmetrie in der P3HT- und PCBM-Konzentrationsverteilung sein.

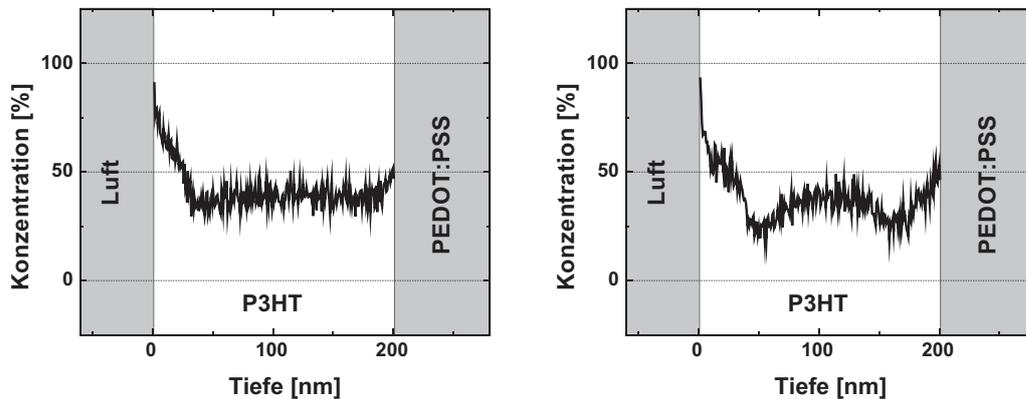
Um genauere Aussagen über die vertikale Konzentrationsverteilung in einer P3HT:PCBM-Schicht treffen zu können, mussten direkte Untersuchungen der Morphologie durchgeführt beschrieben. In den folgenden Unterabschnitten werden SIMS- und TEM-Untersuchungen durchgeführt. Zusammen mit den elektrischen Bauteilmessungen kann von der inneren Struktur auf die Eigenschaften der Solarzellen geschlossen werden.

5.2.1. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Um die vertikale P3HT- und PCBM-Struktur direkt untersuchen zu können, wurden Sekundärionen-Massenspektrometrie-Untersuchungen (SIMS) durchgeführt. SIMS ist eine geeignete und etablierte Methode zur Erstellung von tiefenaufgelösten Konzentrationsprofilen. Dabei handelt es sich um eine Sputtertechnik, bei der mit Cs^+ -Primärionen CsM^+ -Sekundärionen ($M=\text{H, C, N, O, S, Cl, Ti, In}$) aus der Solarzellenschicht herausgeschlagen werden. Diese Sekundärionen können in Abhängigkeit von der Schichttiefe massenspektroskopisch den verschiedenen Elementen zugeordnet werden (siehe Unterabschnitt 4.3).

Der in P3HT enthaltene Schwefel ermöglicht eine Unterscheidung zwischen P3HT und PCBM in der Schicht. Durch die Kenntnis der in der Schicht enthaltenen Elemente und deren Anteile kann aus der Schwefelkonzentration eine P3HT-Konzentration berechnet werden. Mit Dektakmessungen wurden die Schichtdicken dieser SIMS-Messungen auf 200 nm kalibriert. Berücksichtigt werden muss, dass Schwefel auch in PEDOT:PSS vorhanden ist. So erscheint PEDOT:PSS als

⁹Die zugehörigen Solarkonstanten finden sich in Anhang in Tabelle A.5



(a) Unbehandelte P3HT:PCBM-Schicht. (b) Für 300s bei 120 °C thermisch annealte P3HT:PCBM-Schicht.

Abbildung 5.14.: Die aus den SIMS-Messungen berechnete P3HT-Konzentration über die Schichtdicke.

Schwefelkonzentrationsausschlag im SIMS-Profil. Jedoch kann die PEDOT:PSS-Konzentration durch die Anpassung einer Gaußskurve von der P3HT-Konzentration unterschieden werden.

Die Abbildungen 5.14a und 5.14b zeigen die SIMS-Profile einer unbehandelten und einer annealten Schicht auf PEDOT:PSS. Die unbehandelten Schichten weisen eine Erhöhung der P3HT-Konzentration an der Luftgrenzschicht auf. Die Konzentration sinkt zur Schichtmitte ab und verläuft anschließend konstant durch die Schicht. Die Messungen zeigen einen leichten Anstieg an der PEDOT:PSS-Grenzschicht.

Die Änderungen im P3HT-Konzentrationsverlauf nach dem Annealing sind deutlich zu erkennen. In der Schichtmitte kommt es zu einer Erhöhung der P3HT-Konzentration. Zwischen den hohen P3HT-Konzentrationen an den Schichtgrenzen und der Schichtmitte sinkt die P3HT-Konzentration leicht ab.

An der PEDOT:PSS-Grenzschicht gibt es P3HT-Anreicherungen. Bei diesen Anreicherungen kann nicht endgültig ausgeschlossen werden, ob der detektierte Schwefel auf P3HT oder PEDOT:PSS zurückzuführen ist.

Diskussion: Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

An dieser Stelle wird auf die Auswirkungen der Konzentrationsprofile (*Bedingung 4*) auf die Solarzellenarchitektur eingegangen.

Die Ergebnisse zeigen für die unbehandelten Proben eine hohe P3HT-Konzentration an der Luftgrenzschicht. Diese liegt zwischen 60 und bis 80 %. Die konstante Konzentration in der Schichtmitte spricht für eine homogene Verteilung

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

von P3HT und PCBM. Somit würde dieser Konzentrationsverlauf bei unbehandelten Solarzellen für einen invertierten Zellaufbau sprechen. Dies kann auch durch die gemessene höhere Kurzschlussstromdichte in Abbildung (5.13a) belegt werden.

Durch das Annealing gibt es einen deutlichen Anstieg der P3HT-Konzentration in der Schichtmitte. Auch die P3HT-Konzentrationen an den Grenzschichten wachsen. Es kommt also während des Annealings zu einer vertikalen Umverteilung von P3HT in der Struktur. Zum Ausgleich entstehen Regionen mit hoher PCBM-Konzentration. Besonders auffällig ist der hohe PCBM-Anteil zwischen Luftgrenzschicht und Schichtmitte. Das SIMS-Profil ist durch die ähnlich hohen P3HT-Konzentrationen an den Grenzschichten fast symmetrisch. Dementsprechend haben weder der konventionelle noch der invertierte Zellaufbau beim thermischen Annealing entscheidende Vorteile.

Ähnliche Konzentrationsverläufe auf PEDOT:PSS zeigten die SIMS-Messungen von Chen et al. 2011 [93]. Da die von Chen verwendeten Schichtdicken 80 nm betragen, kann man daraus auf einen schichtdickenunabhängigen Verlauf der P3HT- und der PCBM-Konzentration schließen.

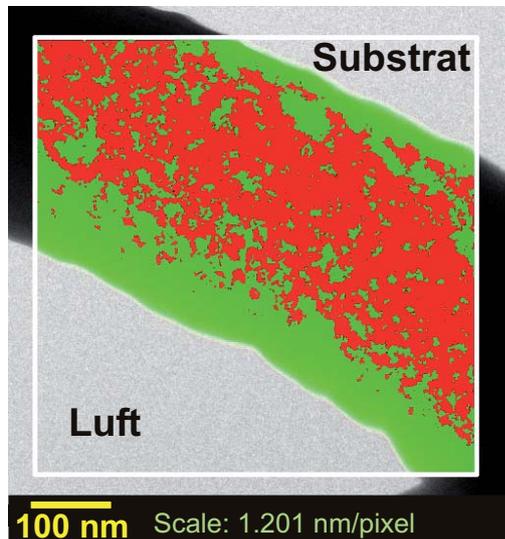
5.2.2. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Kenntnis des vertikalen Konzentrationsverlaufs in der P3HT:PCBM-Schicht ist unzureichend, um die Morphologie vollständig beschreiben zu können. Die SIMS-Messungen integrieren den Konzentrationsverlauf über einen Sputterkrater von ca. $450 \times 450 \mu\text{m}^2$. Damit kann lediglich der Konzentrationsverlauf, aber nicht die Struktur des Netzwerks dargestellt werden. Die Beschreibung der Morphologie ist jedoch mit einem analytischen Transmissionselektronenmikroskop möglich. Mit einer Auflösung von ca. 1 nm können P3HT- und PCBM-Transportpfade gezeigt (*Bedingung 3*) und P3HT- und PCBM-Konzentrationsverläufe (*Bedingung 4*) mit den Ergebnissen der SIMS-Messung verglichen werden.

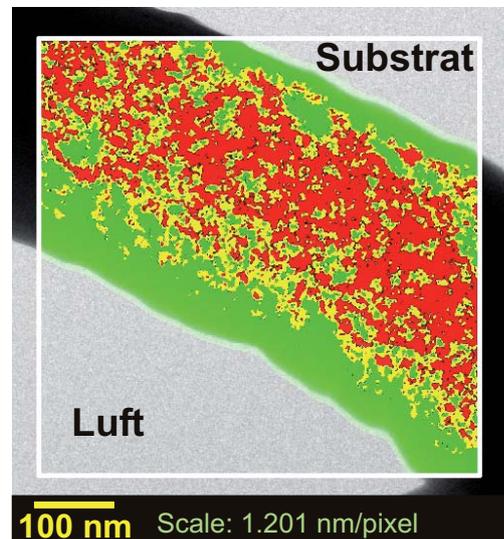
Die Abbildungen 5.15a bis 5.15d zeigen die TEM-Aufnahmen für unbehandelte und für annealte P3HT:PCBM-Schichten. Die P3HT:PCBM-Schichtdicke beträgt ca. 350 nm und wurde auf einer PEDOT:PSS-Zwischenschicht aufgeschleudert (siehe Unterabschnitt 4.2).

Für eine genauere Analyse der P3HT:PCBM-Morphologie sind die Zweiklassen- und Dreiklassenbilder aus den Abbildungen 5.15a, 5.15b, 5.15c und 5.15d von Interesse. Im Zweiklassenbild sind die P3HT-Domänen grün und PCBM-Domänen rot hervorgehoben. Im Dreiklassenbild gibt es zusätzlich noch eine dritte Auftrennung in eine gelbe Mischphase, die aus einer Mischung aus P3HT und PCBM besteht [15] (siehe auch Unterabschnitt 3.5 Grundlagenkapitel).

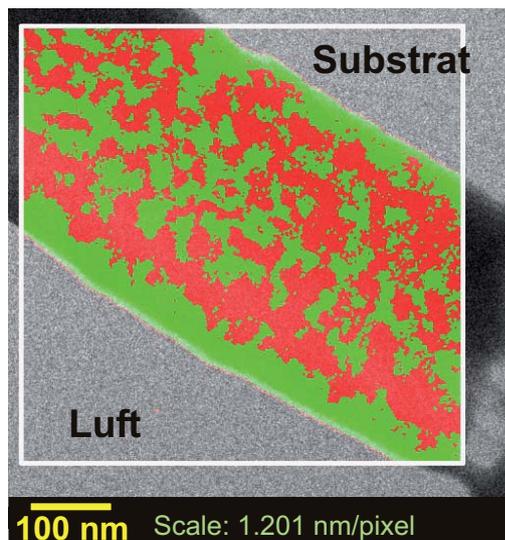
Im Zweiklassenbild 5.15a der unbehandelten Probe zeigen die Grenzschichten eine hohe P3HT-reiche Konzentration, während die Schichtmitte hauptsächlich durch PCBM-reiche Domänen belegt ist. Einzelne kleine P3HT-reiche Inseln finden



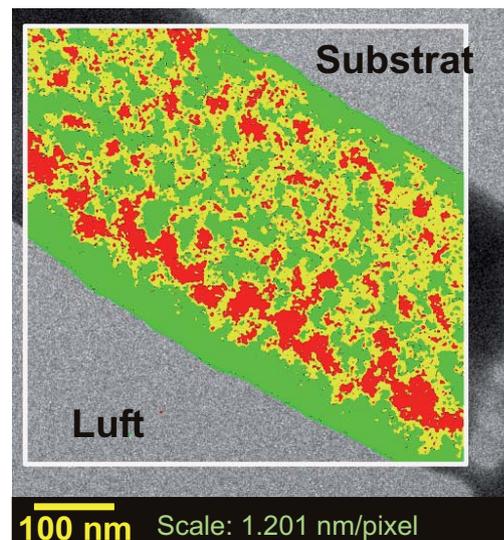
(a) Unbehandelte Schicht: Zweiklassenbild aus ESI-Bildstapel.



(b) Unbehandelte Schicht: Dreiklassenbild aus ESI-Bildstapel.



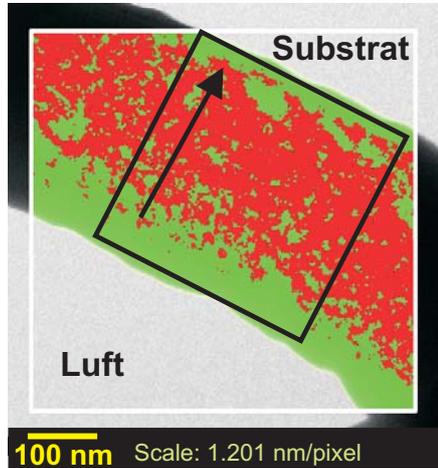
(c) Annealte Schicht: Zweiklassenbild aus ESI-Bildstapel.



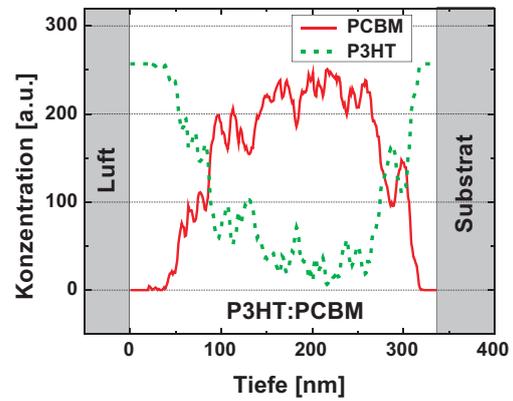
(d) Annealte Schicht: Dreiklassenbild aus ESI-Bildstapel.

Abbildung 5.15.: TEM-Bilder: Unbehandelte und thermisch annealte Schicht (300 s, 120 °C); grün: P3HT, rot: PCBM, gelb: Mischphase aus P3HT und PCBM

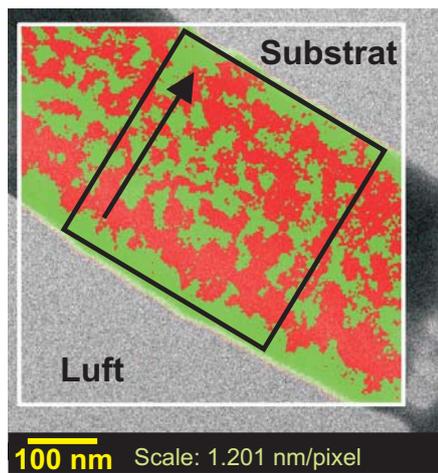
5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing



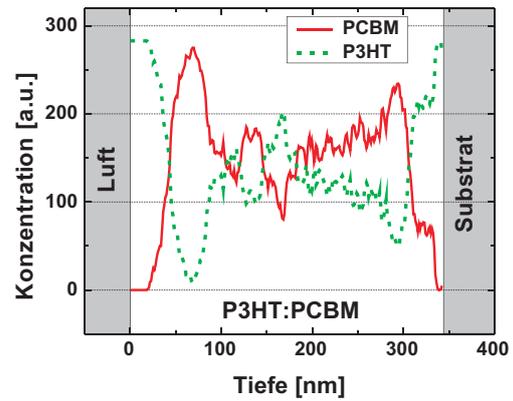
(a) Zweiklassenbild aus ESI-Bildstapel.



(b) Integrierter P3HT- (grün) und PCBM-Konzentrationsverlauf (rot).



(c) Zweiklassenbild aus ESI-Bildstapel.



(d) Integrierter P3HT- (grün) und PCBM-Konzentrationsverlauf (rot).

Abbildung 5.16.: Gradientenstruktur: Integrierter Konzentrationsverlauf der TEM-Bilder für eine unbehandelte und thermisch annealte Schichten (300 s, 120 °C). Der Kasten und der Pfeil geben den Bereich der Integration und die Profilrichtung an: grün: P3HT, rot: PCBM

sich im mittleren Bereich der Schicht. Die Mischphase ist im Dreiklassenbild 5.15b zu sehen. Sie trennt die P3HT-reichen Domänen von den PCBM-reichen Domänen.

Die annealte Schicht zeigt eine deutliche Änderung in der P3HT:PCBM-Struktur (siehe Abb. 5.15c, 5.15d). An den Grenzschichten sind die Regionen mit hoher P3HT-Konzentration dünner geworden. In der Schichtmitte haben sich in der Region mit hoher PCBM-Konzentration 15 bis 30 nm dicke P3HT-reiche Domänen gebildet. Diese verbinden sich zu einem Netzwerk. An der Substratgrenzschicht gibt es Verbindungen zwischen der P3HT-reichen Schicht und den P3HT-reichen Domänen. Auf der Luftseite befindet sich zwischen der hoch konzentrierten P3HT-reichen Schicht an der Luftgrenzschicht und den P3HT-reichen Domänen in der Schichtmitte eine Region mit hoher PCBM-reicher Konzentration. Die Mischphase ist im Vergleich zu den unbehandelten Schichten ausgeprägter. Auch hier werden P3HT und PCBM durch die Mischphase abgegrenzt. Die Mischphase erreicht Schichtdicken von 2 bis 10 nm.

Um den vertikalen Konzentrationsverlauf der gemessenen Schichten zu untersuchen und die TEM-Messungen mit den SIMS-Messungen im Unterabschnitt 5.2.1 vergleichen zu können, wurden aus den Zweiklassenbildern Konzentrationsprofile für P3HT-reiche und PCBM-reiche Konzentrationen mathematisch integriert (siehe Abbildung 5.16b und 5.16d). Der in den Zweiklassenbildern integrierte Bereich ist in den Abbildungen 5.16a und 5.16c durch einen Kasten gekennzeichnet. Die Pfeile geben die Richtung der Auftragung wieder.

Die Messungen der unbehandelten Probe zeigt eine hohe P3HT-Konzentration an der Luftgrenzschicht und einen anschließenden P3HT-Verlauf auf niedrigem Niveau.

Das vertikale Konzentrationsprofil für P3HT (grüne Linie in Abbildung 5.16d) zeigt nach dem Annealing, wie erwartet, einen geänderten Verlauf. Die P3HT-reiche Konzentration in der Schichtmitte steigt stark an. Dafür sinkt die P3HT-reiche Konzentration zwischen der Schichtmitte und der Luftgrenzschicht ab, wobei die PCBM-reiche Konzentration wächst.

Der Vergleich der unbehandelten mit der annealten Probe ergibt für die annealte Probe in der Schichtmitte eine Region mit ausgeglichener P3HT- und PCBM-Konzentration.

Diskussion: Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Konzentrationsverläufe der SIMS- und TEM-Messungen passen sehr gut zueinander und liefern vergleichbare Ergebnisse. So zeigen beide Messmethoden hohe P3HT-Konzentrationen an den Grenzschichten zur Luft und zum PEDOT:PSS-Substrat. Im Unterschied zu den SIMS-Messungen können die TEM-Bilder in der Schichtmitte P3HT-reiche und PCBM-reiche Domänen und Pfade darstellen, die

während des Annealings Transportpfade (*Bedingung 3*) bilden. Somit kann ein verbesserter vertikaler Ladungstransport gezeigt werden.

Als weiteren Unterschied zu den SIMS-Messungen zeigen die TEM-Bilder eine Mischphase. Wie bereits im Grundlagenkapitel (siehe Unterabschnitt 3.5) beschrieben, handelt es sich bei der Mischphase vermutlich um eine Mischung aus P3HT und PCBM. Sowohl bei den unbehandelten als auch bei den annealten Proben konzentriert sich die Mischphase auf die Grenzgebiete zwischen P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen. Als Ursache für die Unterschiede in der Verteilung der Mischphasen in der unbehandelten und annealten Probe wird diffundierendes PCBM vermutet. PCBM hat die Neigung, während des Annealings in amorphes P3HT zu diffundieren [97, 109]. Somit könnte die Mischphase ein Indiz für die große Dynamik der Strukturbildung von P3HT und PCBM während des thermischen Annealingprozesses sein.

5.2.3. Diskussion: P3HT:PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt

An dieser Stelle werden die Ergebnisse zusammengefasst und die Fragestellungen aus der Kapiteleinleitung diskutiert:

1. Welche Bedeutung hat die vertikale Konzentrationsverteilung und wodurch wird sie beeinflusst?

Die SIMS-Untersuchungen und die Ergebnisse der TEM-Messungen zeigen zueinander vergleichbare vertikale Konzentrationsprofile. Übereinstimmend konnte nach dem Verdampfen des Lösemittels bei der Beschichtung eine Trennung von P3HT-reichen Konzentrationszonen an den Grenzschichten sowie eine PCBM-reiche Konzentrationszone in der Schichtmitte gezeigt werden. Die Ursache wird in den Unterschieden zwischen den Oberflächenenergien von P3HT und PCBM vermutet. Die Oberflächenenergie von P3HT liegt bei 27 mN/m [106, 108]. Sie ist niedriger als die Oberflächenenergie von PCBM (38 mN/m) [105, 106] und PEDOT:PSS (65,5 mN/m) [107]. Daher hat P3HT die Tendenz, an der Luftgrenzschicht eine Oberfläche auf PCBM zu bilden. Im Gleichgewichtszustand ist von einer vollständigen Entmischung von P3HT und PCBM auszugehen [110]. Da die SIMS-Messungen aber einen Anteil an P3HT in der Schichtmitte aufweisen, ist der Verdampfungsprozess¹⁰ für eine vollständige Entmischung zu kurz.

Im Gegensatz zu den Morphologieuntersuchungen dieser Arbeit zeigen die meisten Veröffentlichungen keine P3HT-Anreicherung an der PEDOT:PSS- bzw. Substratgrenzschicht. Die Ausnahmen [66, 111] zeigen die schwierige Vergleichbarkeit der

¹⁰Während des Verdampfens des Lösemittels wechselt P3HT und PCBM aus einem gelösten in einen festen Zustand.

Ergebnisse. Die Wahl des Lösemittels, der Trocknungsrate und der Annealingmethode [59, 111] haben ebenso einen Einfluss wie die Wahl des verwendeten Polymers [112] oder die Art der Präparation für die Analytik.

Während des thermischen Annealings ändert sich die vertikale Verteilung von einer starken Entmischung von P3HT und PCBM (Abbildung 5.16b) zu einer Gleichverteilung der P3HT-reichen und PCBM-reichen Konzentration in der Schichtmitte (Abbildung 5.16d). Durch die Bildung von Transportpfaden (*Bedingung 3*) ermöglicht dieses Verhalten den schon im vorherigen Abschnitt beobachteten Leistungsanstieg durch einen besseren Ladungstransport.

Aufgrund des fast spiegelsymmetrischen vertikalen Verlaufs der P3HT- und der PCBM-Konzentration (gesehen von der Schichtmitte) existiert kein Konzentrationsgradient und somit keine Bevorzugung eines konventionellen oder invertierten Zellaufbaus. Dies kann durch die Bauteilmessungen an konventionellen und invertierten Solarzellen belegt werden. Die gewählten Ladungstransportschichten und die optische Lichteinkopplung haben in dieser Studie vermutlich einen größeren Einfluss auf die Effizienz als der Konzentrationsverlauf (*Bedingung 4*).

2. Welches Verhalten zeigt PCBM während des Annealings?

Im vorigen Abschnitt (5.1) wurde der verbesserte Ladungstransport von P3HT aufgrund des Annealings als Ursache der Effizienzsteigerung identifiziert. Der Ladungstransport von PCBM zeigte hingegen bei Untersuchungen mit unipolaren Bauelementen eine Verschlechterung.

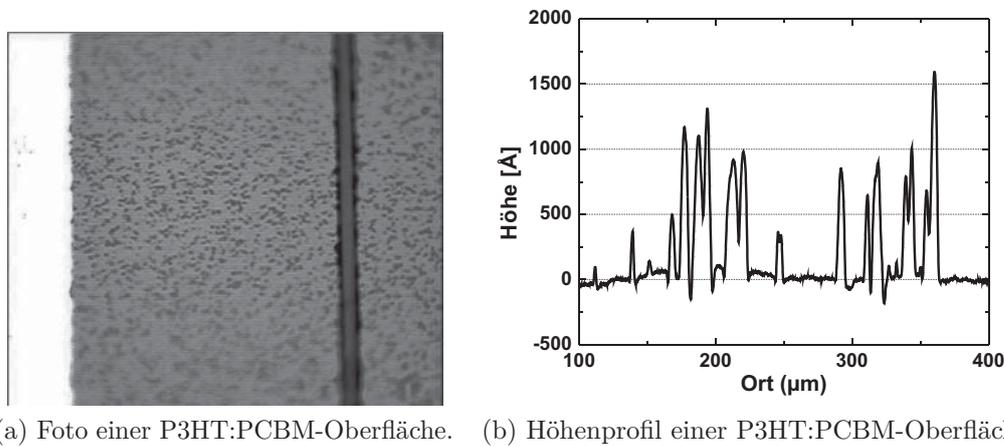


Abbildung 5.17.: Durch langes Annealing (30s bei 120 °C) bilden sich auf der Oberfläche PCBM-Agglomerate.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen zeigten ein Anwachsen der PCBM-Konzentration unterhalb der Luftgrenzschicht. Das Phänomen von

5. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

diffundierendem PCBM wurde auch in der Literatur beschrieben. Campoy-Quiles et al. [59] beschreiben die Strukturbildung als Kristallisation von P3HT mit einer Diffusion von PCBM in die sich bei der Kristallisation bildenden polymerarmen Regionen. Dies bestätigen die Arbeiten von Jo et al. [68]. So beobachtete Jo während des Lösemittelannealings einen Anstieg der PCBM-Konzentration in Richtung der Luftgrenzschicht. Durch die niedrigere Glasübergangstemperatur an der Oberfläche des Polymerfilms diffundieren die beweglichen PCBM-Moleküle in Richtung Oberfläche. Bei Chang et al. [113] wird der PCBM-Transport zur Oberfläche mit Lösemittelresten in der Schicht erklärt.

Somit bildet PCBM aus einer homogenen Verteilung in der unbehandelten Schicht ein hohe Konzentration unterhalb der Luftgrenzschicht. Durch die hieraus folgende inhomogene Verteilung von PCBM verschlechtert sich der Elektronentransport. Bei P3HT ist der Effekt entgegengesetzt und bewirkt eine bessere Konzentrationsverteilung in der Schichtmitte und somit einen besseren Ladungstransport. Dies stimmt mit den Ergebnissen der unipolaren Bauelemente überein.

3. Was bewirkt den Abfall der Effizienz nach langem Annealing?

Wie die Abbildungen 5.17a und 5.17b zeigen, bilden sich nach langem Annealing auf der Oberfläche Agglomerate in der Größenordnung von einigen Mikrometern. Solche Agglomerate wurden auch bei Chang et al. [113] beobachtet und mit zur Oberfläche diffundierendem PCBM erklärt. Diese Ergebnisse passen zu den Ergebnissen der vertikalen Konzentrationsverteilung und den Bauteilergebnissen aus dem vorherigen Abschnitt 5.1. So bilden sich während des Annealings an der Oberfläche hohe PCBM-Konzentrationen aus, die erst den Füllfaktor und bei der Bildung großer Agglomerate auch die Kurzschlussstromdichte abfallen lassen.

5.2.4. Zusammenfassung: Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Die Untersuchungen in diesem Kapitel haben die große Bedeutung der *vier Bedingungen* für eine effiziente Solarzellenmorphologie gezeigt.

Das thermische Annealing wirkt sich folgendermaßen aus:

1. Durch eine Abnahme der Grenzflächendichte verringert sich die Exzitonendissoziation.
2. Der Anstieg der Ladungsträgermobilität durch teilkristallisiertes P3HT bewirkt aufgrund eines besseren Ladungstransports und einer gesteigerten Polaronendissoziation eine schnelle Effizienzsteigerung.
3. Die Ausbildung von Transportpfaden erhöht für P3HT ebenfalls den Ladungstransport und sorgt damit für eine bessere Effizienz.

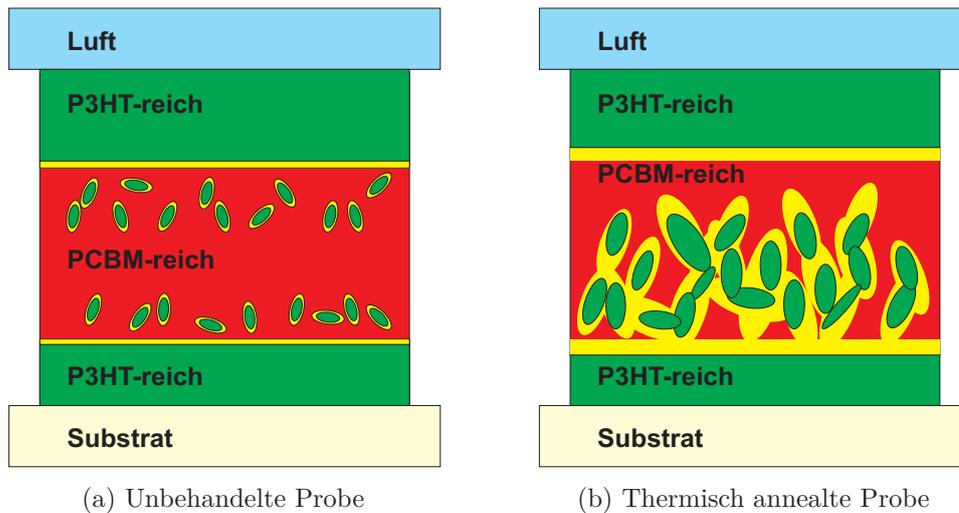


Abbildung 5.18.: Schema der vertikalen Phasenseparation während des Annealings.

- Die vertikale Konzentrationsverteilung in der P3HT:PCBM-Schicht zeigt für die hier verwendeten Parameter bei der Schichtherstellung keine Bevorzugung eines Schichtstapels. Durch zur Oberfläche diffundierendes PCBM kommt es nach langem Annealing zu einem Abfall der Leistung.

In einem Modell sind die Ergebnisse in Abbildung 5.18a und 5.18b dargestellt.



6. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

Wie im ersten Ergebniskapitel (Kapitel 5) gezeigt, wird die Effizienz einer Solarzelle in der P3HT:PCBM-Morphologie von *vier Bedingungen* beeinflusst. Der Standardannealingprozess auf einer Heizplatte, der in Kapitel 5 durchgeführt wurde, optimiert die Ladungsträgermobilität im P3HT (*Bedingung 2*) und die Ausbildung von P3HT-Transportpfaden (*Bedingung 3*). Jedoch verschlechtert sich während des Annealings die optimale Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) durch das Wachstum großer Domänen, wodurch es zu einer Abnahme der Grenzflächendichte kommt. Ein weiterer Nachteil des thermischen Annealings (Kapitel 5) ist die vertikale Diffusion von PCBM in der Schicht (*Bedingung 4*). Diese bewirkt eine Verschlechterung des Transportverhaltens und einen Ausfall der Solarzellen.

Wünschenswert wäre ein schnelles Annealingverfahren, welches den Domänen wenig Zeit zum Wachsen gibt, eine Diffusion von PCBM in der Schicht verhindert, aber dennoch eine Steigerung der Ladungsträgermobilität im P3HT und eine Ausbildung von Transportpfaden ermöglicht.

Eine möglichst kurze Annealingdauer ist ebenfalls eine Zielsetzung für den Herstellungsprozess von organischen Solarzellen. Minutenlange Temperaturprozesse, wie sie das thermische Annealing voraussetzt, erfordern in der Produktion lange Trocknungswege. Durch einen schnellen und kurzen Annealingprozess könnten die Kosten für die Solarzellenproduktion deutlich gesenkt und der Annealingprozess besser kontrolliert werden.

Eine Lösung dieser Probleme könnte ein Annealingverfahren durch kurze Temperaturpulse sein. Die Ergebnisse des ersten Ergebniskapitels (Kapitel 5) zeigten eine Steigerung der Ladungsträgermobilität innerhalb weniger Sekunden. Durch schnelle hohe Temperaturen in der P3HT:PCBM-Schicht könnte dieser Effekt ausgenutzt werden. Auch könnten durch eine zeitliche Begrenzung Diffusions- und Wachstumsprozesse in der Schicht verhindert werden.

Eine Technologie, die dies ermöglicht, ist das s.g. *Mikrowellenannealing*. Die Absorption von GHz-Strahlung in der Solarzelle und deren folgende schnelle Erwärmung soll in diesem Kapitel untersucht werden.

Unterteilt ist das Kapitel in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird eine Abhängigkeit der Absorption der GHz-Strahlung sowie der folgenden Temperaturerhöhung vom Oberflächenwiderstand der GHz-Absorberschicht gezeigt. Die Mikrowellenerwärmung findet in einer organischen Solarzelle nur im leitfähigen

Anodenmaterial statt. Im zweiten Abschnitt wird das Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen in Abhängigkeit der Mikrowellenausgangsleistung untersucht. Es wird gezeigt, dass effiziente Solarzellen bereits innerhalb weniger Sekunden hergestellt werden können. Mithilfe der analytischen TEM kann eine Morphologie präsentiert werden, die die *vier Bedingungen* an eine effiziente Solarzelle erfüllt.

6.1. Untersuchung der Mikrowellenabsorption in der organischen Solarzelle

Die ersten Untersuchungen zur Verbesserung der Leistung von organischen Solarzellen mittels Hochfrequenzbestrahlung bei 2,45 GHz wurden 2007 von Ko et al. [114] durchgeführt. Erklärt wurde die Effizienzsteigerung durch die Absorption von Mikrowellen in der P3HT:PCBM-Schicht. Die dabei hervorgerufene Erwärmung führte zu einer Effizienzsteigerung der Solarzellen. Eine Absorption der 2,45 GHz-Strahlung in der PEDOT:PSS-Zwischenschicht oder in der ITO-Anode wurde nicht beobachtet.

In einer Veröffentlichung von 2009 konnten Yoshikawa et al. [115] bei der Herstellung von P3HT:PCBM-Solarzellen eine Absorption von 2,45 GHz-Strahlung im ITO nachweisen. ITO wurde dabei als die wesentliche Komponente beim Mikrowellenannealing identifiziert¹.

Im folgenden Abschnitt wird das Absorptions- und Temperaturverhalten bei einer GHz-Bestrahlung von P3HT:PCBM-Solarzellen behandelt. Es soll die Frage untersucht werden, ob es im P3HT:PCBM zu einer direkten Erwärmung während der Bestrahlung kommt. Untersucht werden neben der funktionellen P3HT:PCBM-Schicht auch unterschiedlich leitende Anodenmaterialien, wie beispielweise ITO, aluminiumdotiertes ZnO (AZO) und PEDOT:PSS (PH 510).

6.1.1. Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsverhalten von leitenden Schichten

Basierend auf den *Maxwell-Gleichungen* lässt sich die hochfrequente Mikrowellenstrahlung als elektromagnetische Welle darstellen. Im freien Raum mit dem Freiraumwiderstand Z_0 können die verwendeten Solarzellenschichten als dünnes, leitendes Medium mit einem homogenen Flächenwiderstand R_{\square} und der Schichtdicke d dargestellt werden. Bei einer senkrechten Bestrahlung können die Amplituden der Reflexion r und der Transmission t durch die Wechselwirkung mit der dünnen leitfähigen Schicht berechnet werden. Aufgrund der Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit σ und einer Grenzwertbildung von d gegen Null sind Reflexion und

¹Eine weitere Veröffentlichung zur Effizienzsteigerung von organischen Solarzellen aus dem Jahre 2009 stammt von Quiao et al. [116].

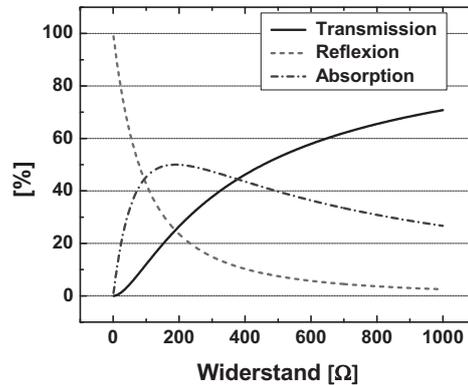


Abbildung 6.1.: Transmission (Strich), Reflexion (Striche) und Absorption (Strichpunkte) bei der Bestrahlung einer dünnen leitenden Schicht mit einer ebenen elektromagnetischen Welle

Transmission nur noch abhängig von Z_0 und R_{\square} . Eine Abhängigkeit von der Frequenz besteht nicht mehr (siehe Gleichung (6.1) und (6.2)). In Abbildung 6.1 sind Reflexion, Transmission und Absorption über den Flächenwiderstand R_{\square} aufgetragen.

$$r = \frac{-1}{1 + \frac{2 \cdot R_{\square}}{Z_0}} \quad (6.1)$$

$$t = \frac{1}{1 + \frac{Z_0}{2 \cdot R_{\square}}} \quad (6.2)$$

$$a = \sqrt{1 - r^2 - t^2} = \frac{2 \cdot \sqrt{Z_0 \cdot R_{\square}}}{Z_0 + 2 \cdot R_{\square}} \quad (6.3)$$

Für hochleitfähige Materialien mit einem Flächenwiderstand nahe null wird eine ebene elektromagnetische Welle zu fast 100 % an der Grenzschicht reflektiert und zu fast 0 % transmittiert. Für einen wachsenden Flächenwiderstand R_{\square} nimmt die Reflexion ab und die Transmission steigt an. Die Absorption erfolgt aufgrund der Energieerhaltung der Reflexion und Transmission (Gleichung (6.3)). Wie in Abbildung 6.1 dargestellt, wächst die Absorption sehr schnell von kleinen Flächenwiderständen bis a_{max} beim halben Freiraumwiderstand bei $Z_0/2 = 188.5 \Omega/\square$ an.

Basierend auf den theoretischen Überlegungen kann die Absorption der Solarzellenschichten und Anodenmaterialien mit gemessenen Flächenwiderständen berechnet werden. In Tabelle 6.1 sind beispielhaft verschiedene Materialien aufge-

Material	Flächenwiderstand (Ω/\square)	Absorption (%)
ITO-Glass	10 bis 15	10 to 13
ITO-PET ₁₀₀ Ω/\square	100	45
ITO-PET ₈₀ Ω/\square	77	41
AZO-Glass	148	49
AZO-PET	225	49
PH 510 + Glyzerin	707	33

Tabelle 6.1.: Gemessene Flächenwiderstände für verschiedene Anodenmaterialien. Die Absorption wurde für dünne leitfähige Materialien mit definiertem Flächenwiderstand berechnet. [117]

führt. Die höchsten Absorptionen von 49 % werden für AZO auf Glas und PET mit Flächenwiderständen von 148 und 225 Ω/\square erreicht.

6.1.2. Hohlleiter- und Temperaturuntersuchungen

Um die theoretischen Ergebnisse durch Experimente bestätigen zu können, wurden Hohlleiter- und Temperaturuntersuchungen an verschiedenen Solarzellen- und Anodenmaterialien durchgeführt.

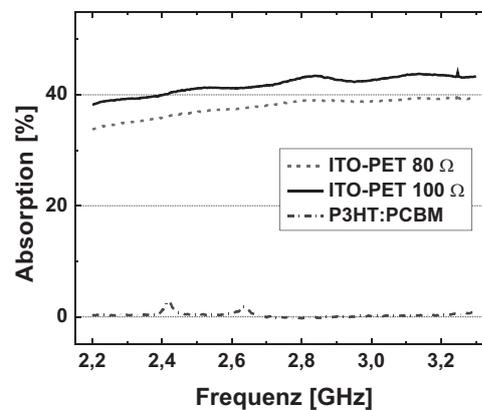


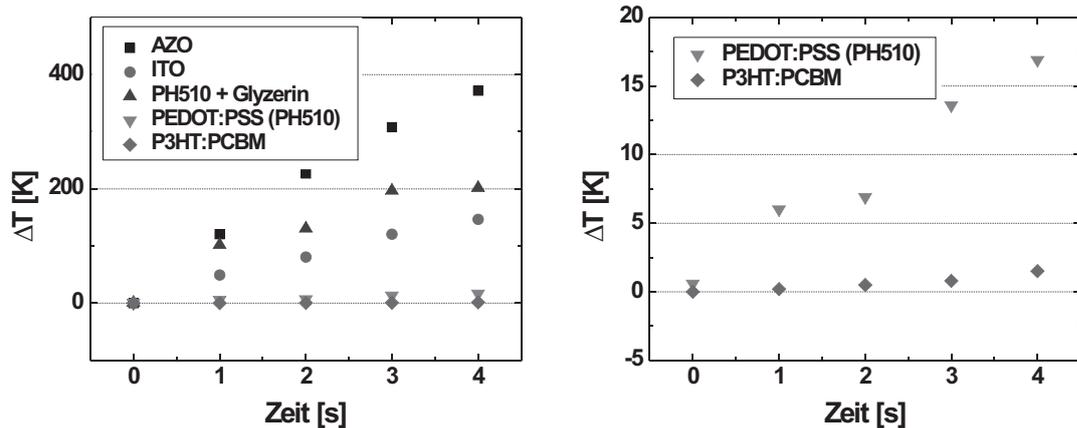
Abbildung 6.2.: Hohlleitersmessungen von ITO-PET mit 100 Ω/\square (Strich) und 80 Ω/\square (Striche) sowie von P3HT:PCBM (Strichpunkte) [117].

In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse der Hohlleitersmessung zu sehen. Gezeigt wird die spektrale Absorption von 2,2 bis 3,3 GHz. Für verschiedene ITO-PET-Folien (80 und 100 Ω/\square) unterscheidet sich die Absorption in Abhängigkeit vom jeweiligen Flächenwiderstand. Die Absorption der ITO-PET-Folie mit einem Flächenwiderstand von 100 Ω/\square beträgt bei 2,45 GHz 39%. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der

6.1. Untersuchung der Mikrowellenabsorption in der organischen Solarzelle

theoretischen Vorhersage. Zum Vergleich wurde eine mit P3HT:PCBM beschichtete PET-Folie untersucht. Die Absorption beträgt im untersuchten spektralen Bereich weniger als 0,5 %.

Materialabhängige Resonanzen, z. B. Dipolanregungen, wurden im untersuchten spektralen Bereich für ITO und P3HT:PCBM nicht beobachtet.



(a) Temperaturbereich bis 400 K

(b) Vergrößerung des Temperaturbereichs für Materialien mit geringer Absorption.

Abbildung 6.3.: Temperaturmessung verschiedener Solarzellen- und Anodenmaterialien über die Zeit. Die Mikrowellenausgangsleistung beträgt 800 W.

Die zeitliche Entwicklung der Temperaturen für verschiedene Solarzellen- und Anodenmaterialien mit unterschiedlichen Flächenwiderständen für Mikrowellenausgangsleistungen von 800 W wurden mithilfe einer Wärmebildkamera gemessen. In Abbildung 6.3a und 6.3b werden die Ergebnisse dargestellt. Die Messungen stimmen gut mit dem vereinfachten theoretischen Modell aus Unterabschnitt 6.1.1 überein.

Für AZO mit einem gemessenen Flächenwiderstand von $148 \Omega/\square$ wurde für die untersuchten Schichten die höchste Absorption berechnet. Dies wird durch die schnellste Erwärmung unter den untersuchten Proben bestätigt. Die Erwärmung ist für Flächenwiderstände nahe dem halben Freiraumwiderstand am höchsten und sinkt für höhere und niedrigere Flächenwiderstände ab. Die organischen Solarzellenmaterialien mit hohem Flächenwiderstand werden von der GHz-Strahlung nur sehr wenig erwärmt (siehe Abbildung 6.3b). So wurde für P3HT:PCBM fast keine Temperaturerhöhung gemessen.

6.1.3. Diskussion: Untersuchung der Mikrowellenabsorption in der organischen Solarzelle

Für verschiedene Solarzellen- und Anodenmaterialien konnten bei einer Bestrahlung von 2,45 GHz Absorptionen nachgewiesen werden, die nur vom Flächenwiderstand der verwendeten Schichten abhingen. Durch ein einfaches theoretisches Modell basierend auf den *Maxwell-Gleichungen* konnte ein Zusammenhang zwischen dem Flächenwiderstand von dünnen leitenden Schichten und einer einfallenden elektromagnetischen Welle hergestellt werden. Die maximale Absorption findet sich beim halben Freiraumwiderstand Z_0 . Die Ergebnisse der Hohlleiter- und Temperaturmessungen stimmen im Wesentlichen mit diesem Modell überein.

Im spektralen Bereich von 2,2 bis 3,3 GHz liegt die Absorption von P3HT:PCBM weit unter 1%. Dadurch kommt es bei einer Bestrahlung von 2,45 GHz zu keiner wirksamen Erwärmung. Dies widerspricht den Ergebnissen von Ko et al. [114]. Im Gegensatz dazu kann sich ITO mit einer Absorption von 10 bis 13% bei einem Flächenwiderstand von 10 bis 15 Ω/\square innerhalb weniger Sekunden auf Temperaturen von 100 °C bis 150 °C und AZO mit einem Flächenwiderstand von 148 Ω/\square bis 400 °C erwärmen.

Somit ist thermisches Annealing von organischen Solarzellen durch GHz-Bestrahlung nur durch die Anwesenheit von Schichten mit Flächenwiderständen im Bereich des Freiraumwiderstandes möglich.

Für das Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen bedeuten diese Ergebnisse Folgendes: Die P3HT:PCBM-Schicht kann direkt über die ITO-Anode innerhalb von wenigen Sekunden auf über 100 °C erhitzt werden. Dabei kann die Temperatureinwirkung durch strukturiertes ITO nur auf die Fläche der Dioden beschränkt werden. Das Substrat erwärmt sich hierbei sehr viel weniger als auf der Heizplatte. Nach Abschalten der GHz-Strahlung kommt es zur sehr schnellen Abkühlung der P3HT:PCBM-Schicht. So lässt sich der Wärmeeintrag sehr definiert steuern.

6.2. GHz-Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts zeigten ein sekundenschnelles Erwärmen von leitfähigen Anodenmaterialien durch GHz-Bestrahlung. Damit ist es möglich, eine auf der Anode aufgebraute P3HT:PCBM-Schicht mit kurzen Temperaturpulsen schnell erwärmen und abkühlen zu lassen.

Im folgenden Abschnitt werden Solarzellen mit unterschiedlichen Mikrowellenausgangsleistungen annealt. Anhand der Annealingreihen werden die *vier Bedingungen* für die Morphologie einer effizienten Solarzelle untersucht. Verglichen werden diese mit zwei- und dreidimensionalen TEM-Bildern.

Die Ergebnisse zeigen P3HT:PCBM-Strukturen, die in der Struktur denen unbehandelter und sehr kurz thermisch annealter Schichten ähneln, aber hohe Effizienzen ermöglichen.

6.2.1. Temperaturverläufe für verschiedene Leistungen

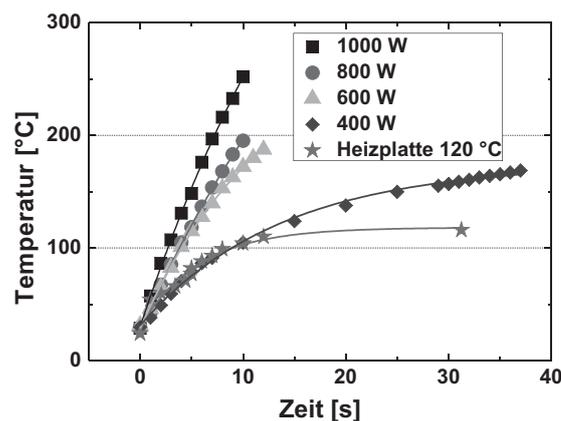


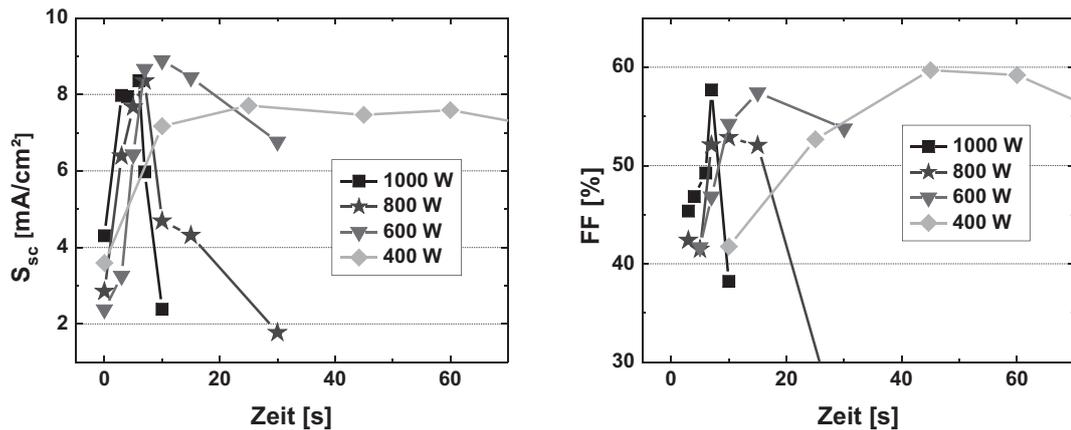
Abbildung 6.4.: Der Temperaturverlauf von Solarzellen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen und für eine 120 °C heiße Heizplatte. Die Messpunkte wurden exponentiell gefittet.

Zur Einschätzung, wie lange die Mikrowelle benötigt, um ein ITO-Substrat mit einer P3HT:PCBM-Beschichtung zu erwärmen, ist in Abbildung 6.4 der Temperaturverlauf für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen aufgetragen. Zum Vergleich wurde der Temperaturverlauf einer Solarzelle auf einer 120 °C heißen Heizplatte dargestellt. Alle Temperaturverläufe wurden exponentiell gefittet.

Die Temperaturgradienten steigen mit höherer Mikrowellenausgangsleistung an. Bei einer Ausgangsleistung von 1000 W werden 120 °C in weniger als 4 s erreicht. Für eine Ausgangsleistung von 400 W werden dazu etwa 13 s benötigt.

6.2.2. Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen

Im Folgenden wird das Annealingverhalten von P3HT:PCBM-Solarzellen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen gezeigt. Untersucht werden soll die Abhängigkeit der Stromdichte-Spannungs-Kennwerte von der Temperaturrampe.



(a) Kurzschlussstromdichten für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen (b) Füllfaktor für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen

Abbildung 6.5.: Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen

Die Kurzschlussstromdichten² zeigen einen bereits aus dem ersten Ergebniskapitel (Kapitel 5) bekannten Verlauf. Aufgetragen sind die Kurzschlussstromdichten für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen (400, 600, 800 und 1000 W) über der Annealingzeit. Die Werte der Kurzschlussstromdichten steigen zunächst schnell an und fallen dann nach dem Erreichen der Maxima wieder schnell ab. Die Maxima der Kurzschlussstromdichten erzielen ähnliche Werte und werden dabei in Abhängigkeit von der Ausgangsleistung unterschiedlich schnell erreicht.

Ein Vergleich der Temperatur während des Mikrowellenannealings zeigt, dass die maximalen Kurzschlussstromdichten für alle Mikrowellenausgangsleistungen immer bei einer *kritischen Temperatur* zwischen 150 °C und 165 °C erreicht werden. Bei höheren Temperaturen wird die S_{sc} wieder kleiner. Somit können die maximalen Kurzschlussstromdichten bei hohen Mikrowellenausgangsleistungen früher erreicht werden als für niedrige.

Der Füllfaktor und die Leerlaufspannung sind neben der Kurzschlussstromdichte wichtig für die Effizienz der Solarzellen. Über die Verbindung zu den Serien- und

²Die Solarkennwerte der Messreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen sind in den Tabellen B.1 bis B.4 im Anhang aufgelistet.

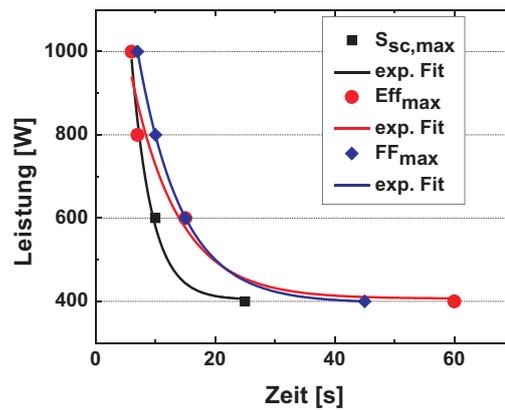


Abbildung 6.6.: Maximale Kurzschlussstromdichte (Quadrat), maximale Effizienz (Kreis) und maximaler Füllfaktor (Raute) für verschiedene Ausgangsleistungen über der Annealingzeit.

Parallelwiderständen der Schichten liefert der Füllfaktor weitere Indizien über die morphologische Struktur der P3HT:PCBM-Solarzelle. In Abbildung 6.5b ist der zeitliche Verlauf des Füllfaktors aufgetragen. Ähnlich der Kurzschlussstromdichte in Abbildung 6.5a ist auch das Verhalten des Füllfaktors abhängig von der Mikrowellenausgangsleistung und damit von der Temperatur. Für hohe Ausgangsleistungen kommt es schon nach kurzen Annealingzeiten zu einem schnellen Anstieg und einem darauffolgenden Abfall des Füllfaktors.

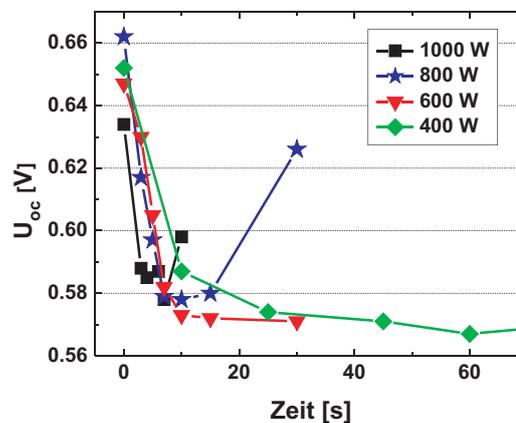


Abbildung 6.7.: Die Leerlaufspannung für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen

In Abbildung 6.6 wurden die exponentiell gefitteten zeitlichen Verläufe der maximalen Kurzschlussstromdichten, der maximalen Füllfaktoren und den aus

6. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

Kurzschlussstromdichte, Füllfaktor und Leerlaufspannung errechneten maximalen Effizienzen miteinander verglichen. Es gibt eine zeitliche Verzögerung zwischen den maximalen Kurzschlussstromdichten und den maximalen Füllfaktoren. Dies kann auch in Abbildung 6.5a und 6.5b abgelesen werden. Da die Effizienz proportional zur Kurzschlussstromdichte und zum Füllfaktor ist, verlaufen die maximale Effizienzen dazwischen (siehe Abbildung 6.6).

Wie schon in Abschnitt 5.1 für die thermischen Annealingreihen auf einer Heizplatte gezeigt, fällt auch beim Aufheizen des Substrates durch GHz-Strahlung die Leerlaufspannung während des thermischen Annealings ab (siehe Abbildung 6.7). Dieser Abfall wird außerdem mit sinkender Ausgangsleistung langsamer. Die Halbwertszeiten des exponentiellen Abfalls der Leerlaufspannung liegen zwischen 1 und 7 s. Damit sind sie schneller als die exponentiellen Abfälle der Leerlaufspannung auf der Heizplatte in Abschnitt 5.1. Dort lagen die Halbwertszeiten bei 4 bis 20 s. Fittet man den Anstieg der Kurzschlussstromdichte exponentiell an, so ergeben sich Halbwertszeiten, die wie die Leerlaufspannung mit der Mikrowellenausgangsleistung von 1 bis 6 s ansteigen. Der in Abbildung 6.7 zu sehende Anstieg der Leerlaufspannung nach längerem Mikrowellenannealing kann auf eine Schädigung der Organik bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden.

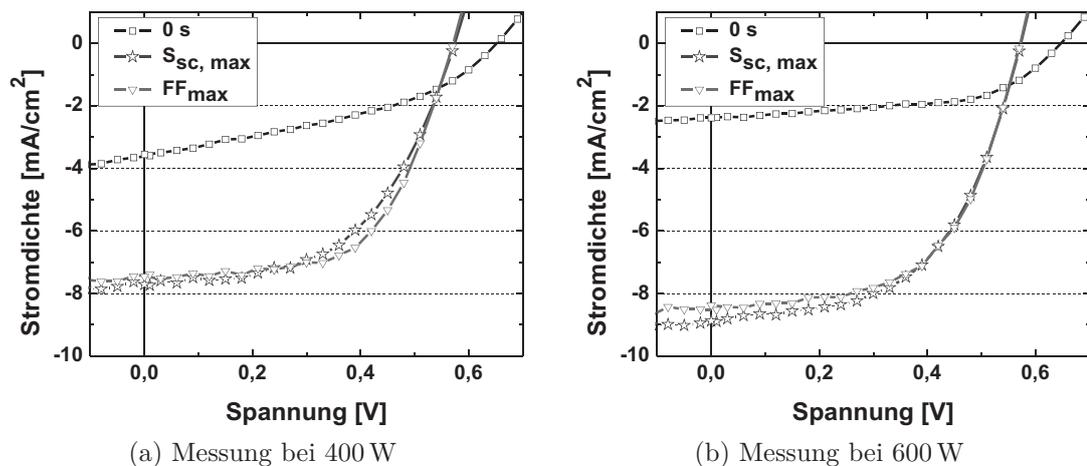


Abbildung 6.8.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien

In den Abbildungen 6.8a bis 6.9b sind die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der unbehandelten Proben, der Proben mit maximaler Kurzschlussstromdichte und der Proben mit maximalem Füllfaktoren abgebildet. Alle Stromdichte-Spannungs-Kennlinien zeigen innerhalb weniger Sekunden einen starken Anstieg der Kurzschlussstromdichte (wie in Abbildung 6.5a gezeigt).

Bei den Proben für niedrige Ausgangsleistungen (400 und 600 W) ändern sich

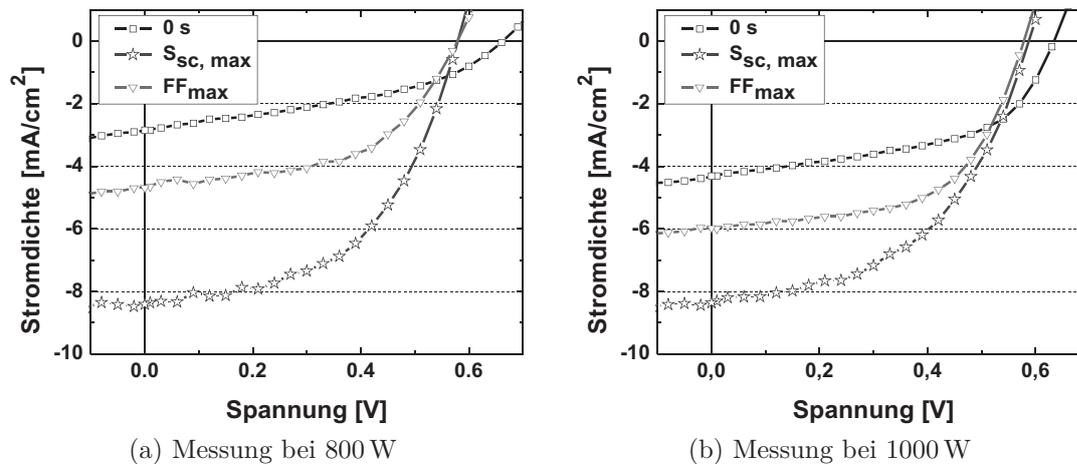


Abbildung 6.9.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien

die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien zwischen den maximalen Kurzschlussstromdichten und den maximalen Füllfaktoren trotz längerem Annealing nur sehr wenig. Bei hohen Ausgangsleistungen (800 und 1000 W) wird bei den maximalen Füllfaktoren die *kritische Temperatur* deutlich überschritten. Dadurch brechen die Kurzschlussstromdichten ein.

Diskussion: Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen

Wie schon beim thermischen Annealing auf der Heizplatte kann die Effizienzsteigerung der Solarzellen während des Annealings durch Prozesse in der Morphologie beschrieben werden. Im Folgenden werden die *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen auf die Ergebnisse der elektrischen Bauteiluntersuchungen angewandt.

Über eine Änderung der Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) durch unterschiedliche Domänengrößen und Grenzflächendichten kann anhand dieser Untersuchungen keine Aussage gemacht werden. Hier wären optische Untersuchungen erforderlich.

Bedingung 2 beschreibt den Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Effizienz der Solarzelle. Wie bereits bei den Untersuchungen des thermischen Annealings auf der Heizplatte (Abschnitt 5.1) kommt es während des Annalings zu einem schnellen Abfall der Leerlaufspannung. Im Grundlagenkapitel wurde dies mit einer Steigerung der kristallinen Ordnung von P3HT verbunden. Im kristallinen P3HT steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit in der Solarzelle. Dies wurde im vorherigen Kapitel (Kapitel 5) durch unipolare Bauelemente bestätigt.

Wie im Grundlagenkapitel beschrieben, verbessert eine erhöhte Ladungsträgermobilität einerseits den Ladungstransport durch die P3HT:PCBM-Schicht und andererseits die Wahrscheinlichkeit der Polaronendissoziation. Ein besserer Ladungstransport und eine bessere Polaronendissoziation erhöhen beide die Kurzschlussstromdichte. Wie die obigen Messungen gezeigt haben, entspricht der zeitliche Anstieg der Kurzschlussstromdichte dem zeitlichen Abfall der Leerlaufspannung.

Da die maximalen Kurzschlussstromdichten für alle Mikrowellenausgangsleistungen bei ähnlichen Temperaturen erreicht werden, deutet dies auf einen Umklappprozess in der Morphologie hin. Die Kristallisation oder Neuausrichtung von P3HT könnten diesen Umklappprozess erklären.

Die zeitliche Verzögerung zwischen Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor ist ein Indiz dafür, dass für den verbesserten Ladungstransport in den Solarzellen nicht ausschließlich eine verbesserte Ladungsträgerbeweglichkeit verantwortlich ist. Somit deuten Messungen auf ein sich bildendes Netzwerk aus Ladungstransportpfaden durch wachsende P3HT- und PCBM-Domänen hin (*Bedingung 3*). Die Messungen der unipolaren Bauteile vom vorigen Kapitel (Kapitel 5) sprechen hierbei für ein Netzwerk aus P3HT.

Über einen Abfall der Kurzschlussstromdichte und einen anschließenden Anstieg des Füllfaktors kann keine sichere Aussage gemacht werden. Möglicherweise könnten wachsende Domänen die Grenzflächendichte herabsetzen und somit die Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) verringern.

Wie in Abbildung 6.6 gezeigt, handelt es sich bei der Effizienz der Solarzellen um einen Kompromiss zwischen maximaler Kurzschlussstromdichte und maximalem Füllfaktor. Somit sind Mikrowellenausgangsleistungen mit Temperaturrampen zu bevorzugen, bei denen beide Maxima zur selben Zeit auftreten oder die Kurzschlussstromdichte und der Füllfaktor lange Zeit auf hohem Niveau bleiben. Mittlere Mikrowellenausgangsleistungen bei etwa 600 W zeigen die besten Ergebnisse.

Der abschließende Einfluss der vertikalen Konzentrationsverteilung (*Bedingung 4*) kann mittels der elektrischen Bauteilmessungen an konventionellen Solarzellen nicht beantwortet werden. Durch den schnellen Prozess des Mikrowellenannealings wird von einer vertikalen Konzentrationsverteilung ausgegangen, die der vertikalen Konzentrationsverteilung einer unbehandelten Probe (siehe Abbildung 5) entspricht.

6.2.3. Strukturuntersuchungen mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bisher konnten die *vier Bedingungen* für die Morphologie einer effizienten Solarzelle nur indirekt durch Bauteilmessungen bestimmt werden. In diesem Abschnitt soll die Morphologie direkt mittels der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden. Die Vergleiche einer in der Mikrowelle annealten Probe mit einer unbehandelten und einer auf einer Heizplatte thermisch annealten Probe ergaben,

dass die Erkenntnisse des thermischen Annealings aus dem vorigen Ergebniskapitel 5 auf das Mikrowellenannealing angewandt werden können. Durch dreidimensionale Tomografiebilder ist es möglich, auch über den vertikalen Verlauf (*Bedingung 4*) einer in der Mikrowelle annealten Solarzelle eine Aussage zu treffen.

Untersucht wurden Proben für eine Annealingzeit von 10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W³.

Die Abbildungen 6.10a bis 6.10c zeigen die Dreiklassenbilder einer unbehandelten P3HT:PCBM-Schicht (6.10a), einer für 10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W annealten Schicht (6.10b) und einer für 40 s bei 120 °C thermisch annealten Probe⁴. Die grünen Bereiche werden Regionen mit hoher P3HT-Konzentration, die roten Bereiche werden Regionen mit hoher PCBM-Konzentration und die gelben Bereiche einer Mischung aus P3HT- und PCBM-Molekülen zugeordnet. Unterlegt wurden die Dreiklassenbilder mit den zugehörigen ESI-Bildern bei 20 eV. In diesen ESI-Bildern wird P3HT hell und PCBM dunkel dargestellt.

Nach 10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W zeigen sich P3HT-reiche Domänen in der Größenordnung zwischen 10 und 20 nm. Bei den P3HT-reichen-Domänen handelt es sich um schmale Inseln, die von größeren Bereichen der gelben Mischphase unterbrochen werden. Die PCBM-reichen Domänen sind mit 20 bis 40 nm etwas größer als die P3HT-reichen Domänen.

Im Vergleich mit einer unbehandelten Probe (Abbildung 6.10a) und einer für 40 s bei einer Temperatur von 120 °C annealten Probe (Abbildung 6.10c) zeigt die Mikrowellenprobe eine Struktur, die zwischen den beiden Vergleichsproben liegt. Wie die unbehandelte Probe weist auch die Mikrowellenprobe sehr kleine P3HT-reiche Domänen ohne ausgeprägte Quervernetzung auf. Jedoch zeigen sich die Domänen etwas strukturierter. Die für 40 s thermisch annealte Probe zeigt größere P3HT-reiche Domänen mit ausgeprägter Quervernetzung.

Durch die Verkippung der P3HT:PCBM-Schicht während der TEM-Untersuchung ist es möglich, ein dreidimensionales Tomografiebild der Probe zu berechnen. In Abbildung 6.11 ist das Tomografiebild einer für 10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W annealten Probe zu sehen. Die Schichtdicke der Probe beträgt 78 nm. Berechnet wurde das Tomografiebild aus einer 60-fachen Verkippung bei einem Elektronenverlust von 19 eV. Die Regionen mit hoher P3HT-Konzentration wurden mit Iso-Oberflächen dargestellt. Dabei kann die Grenze der P3HT-Konzentration der Iso-Oberflächen nicht genau definiert werden. Abbildung 6.11 zeigt den Blick von oben auf die Morphologie und ist somit vergleichbar mit dem Transmissionsbild von Abbildung 6.10a. Auffällig sind Bereiche, in denen kein P3HT nachgewiesen werden konnte. So scheint es Regionen zu geben, in denen

³Im Anhang sind in Tabelle B.5 die Solarkennwerte der untersuchten Proben aufgeführt. Die beiden Proben unterscheiden sich mit 50 und 78 nm leicht durch die Schichtdicken.

⁴Die unbehandelte und die thermisch annealte Probe wurden in Kapitel 5 behandelt. Die Probe nach 40 s bei 120 °C erreichte eine maximale Kurzschlussstromdichte.

6. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

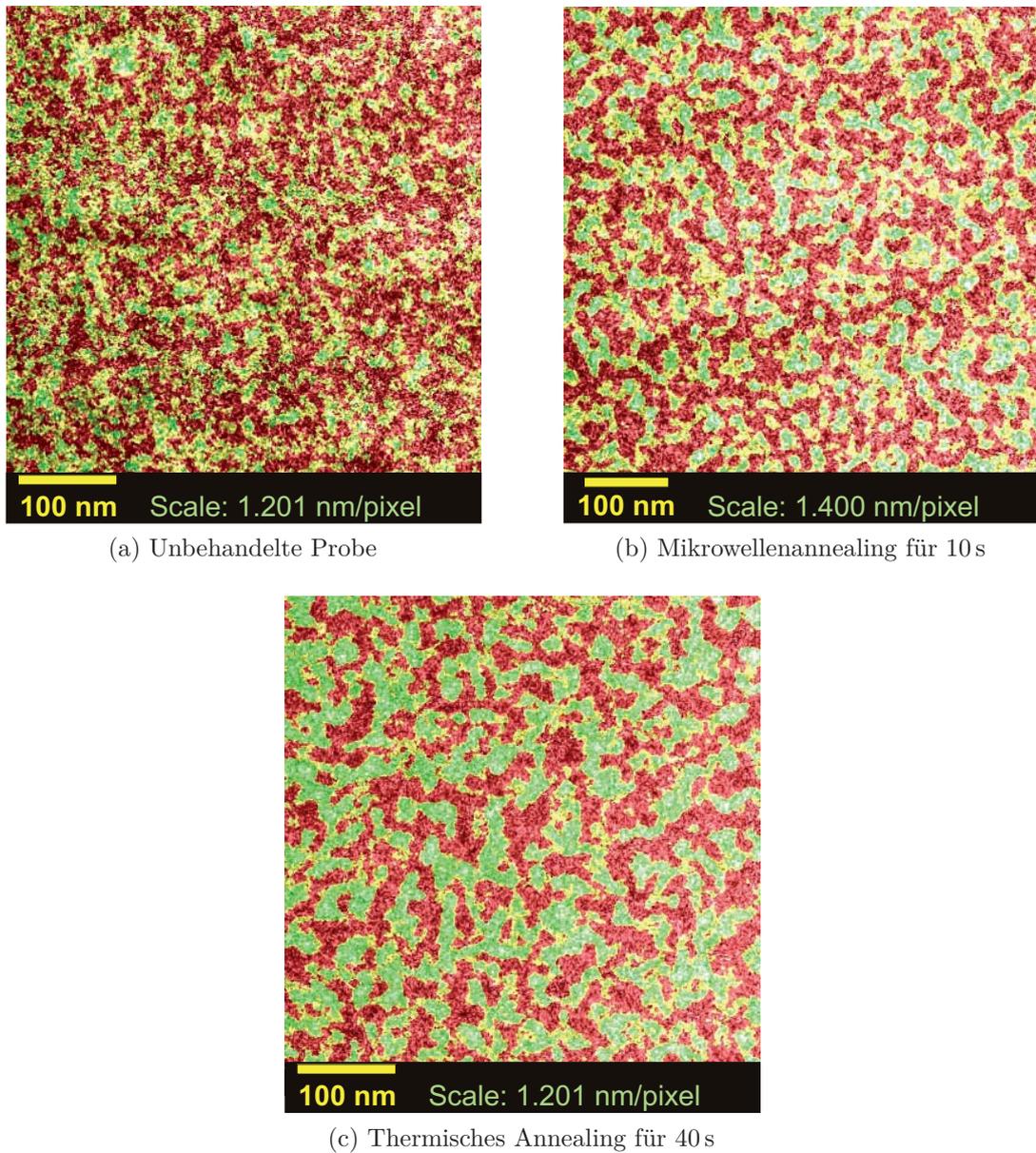


Abbildung 6.10.: P3HT:PCBM-Morphologie mit einer Schichtdicke von 50 nm nach einer Annealingzeit von 10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W: TEM-Dreiklassenbilder; grün: P3HT, rot: PCBM, gelb: Mischphase aus P3HT und PCBM

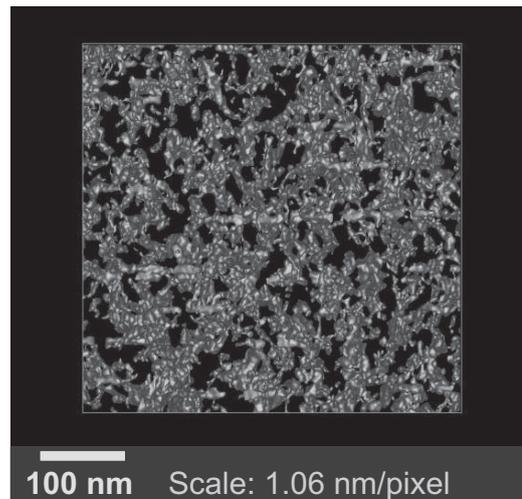


Abbildung 6.11.: Tomografiebilder der Iso-Oberfläche von P3HT in einer P3HT:PCBM-Probe (10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W, Schichtdicke 78 nm). Die Blickrichtung ist von oben.

P3HT keine Quervernetzung in der Schicht zeigt und PCBM in hoher Konzentration durch die ganze Schicht verläuft.

In den Abbildungen 6.12a bis 6.12f sind ausgewählte Bereiche des vertikalen Verlaufs der geglätteten Tomografiebilder für 19 eV dargestellt. Aus den Verkippungen wurden sechzig Schichtbilder mit einer Schichtdicke von 1,4737 nm berechnet. Die hellen Regionen stellen P3HT-reiche Domänen dar.

Mithilfe der berechneten Tomografiebilder lässt sich der vertikale Konzentrationsverlauf von P3HT qualitativ nachvollziehen. Abbildung 6.12a zeigt das Tomografiebild 9 nm unterhalb der Oberfläche⁵. Die hellen Bereiche mit hoher P3HT-Konzentration bilden ein dichtes und feines Netzwerk. Die Dicke der P3HT-reichen Domänen beträgt ca. 10 nm. Bei 27 nm unterhalb der Oberfläche lichtet sich das P3HT-reiche Netzwerk (siehe Abbildung 6.12b). Es ist nicht mehr so fein und die Quervernetzung nimmt ab. Die P3HT-reichen Domänen werden mit 10 bis 15 nm breiter. Etwa in der Schichtmitte, bei 34 nm unterhalb der Oberfläche, zeigen sich die P3HT-reichen Regionen nur noch als Inseln (siehe Abbildung 6.12c). Die dunklen Bereiche überwiegen in der Darstellung. Die Dicken der P3HT-reichen Domänen liegen bei 10 bis 17 nm. Zwischen 34 und 43 nm unterhalb der Oberfläche (siehe Abbildung 6.12d) hat sich die Morphologie kaum verändert. Nach 49 nm (siehe Abbildung 6.12e) wird die Verteilung der P3HT-reichen Domänen langsam wieder

⁵Da die P3HT:PCBM-Schichten bei der Präparation der Proben von PEDOT:PSS abgelöst werden, kann nicht mit endgültiger Gewissheit zwischen der Luft- und der Substratgrenzschicht unterschieden werden.

6. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

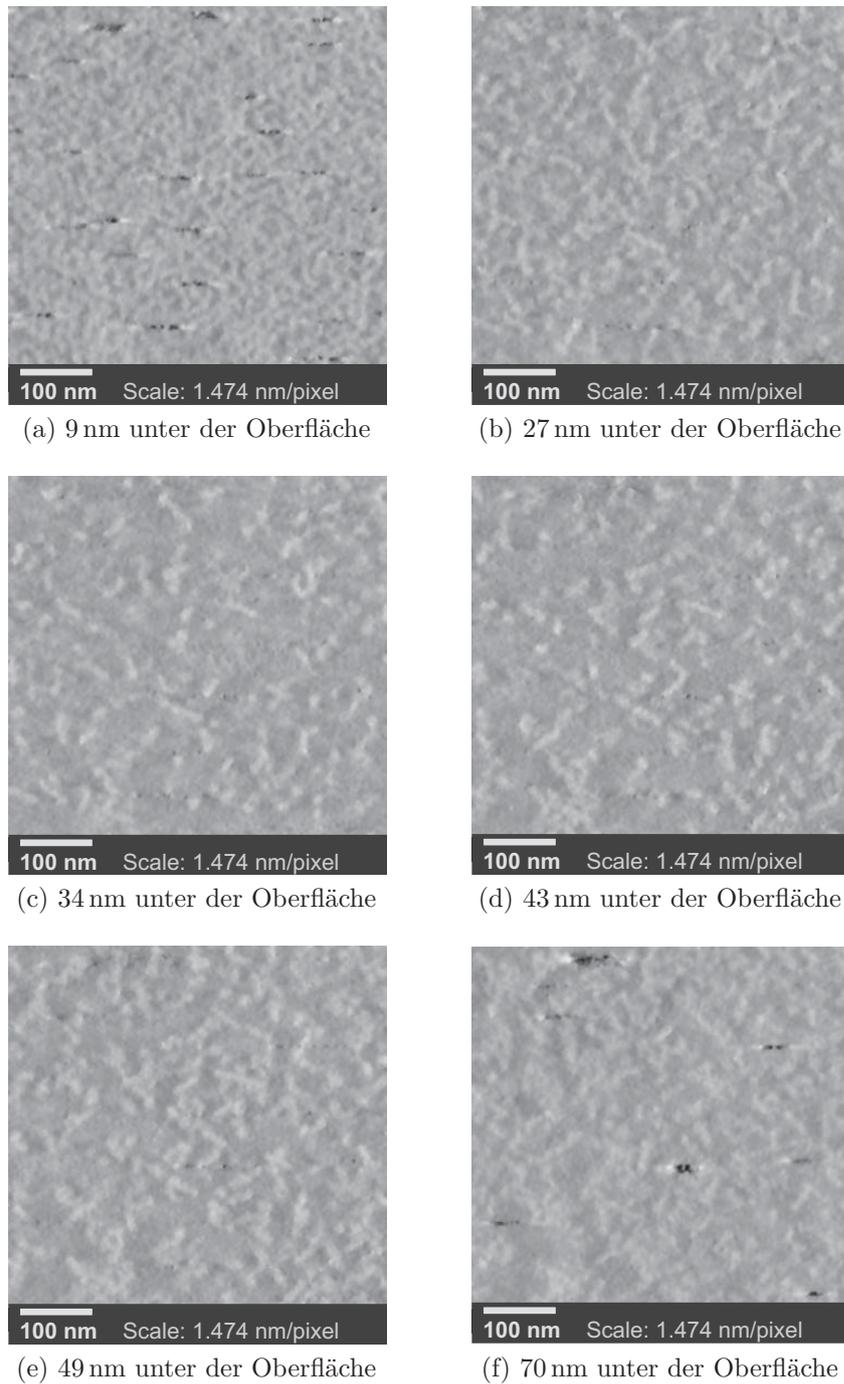


Abbildung 6.12.: Tomografiebilder einer P3HT:PCBM-Probe (10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W.)

dichter. Kurz oberhalb der unteren Grenzschicht nach 70 nm (siehe Abbildung 6.12f) bilden sich wieder größere Bereiche mit P3HT-reichen Domänen aus. Dabei steigt der Grad der Quervernetzung an. Die Vernetzung erscheint weniger fein als nach 9 nm unterhalb der Oberfläche.

Diskussion: Strukturuntersuchungen mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Diskussion der TEM-Untersuchung soll sich wie schon bei der Diskussion der Bauteilergebnisse an den *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen orientieren.

Die Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) hängt von den Domänengrößen und der Grenzflächendichte zwischen P3HT und PCBM in der Schicht ab. Besonders an der Luft- und Substratgrenzfläche zeigen die Tomografiebilder ein sehr feines Netzwerk (siehe Abbildung 6.12a). Die Größenordnung der gemessenen P3HT-reichen Domänen beträgt 10 bis 17 nm. Damit liegen diese im Bereich der Exzitonendiffusionslänge. Im Vergleich zur unbehandelten und der für 40 s bei 120 °C thermisch annealten Probe liegen die Domänengrößen und die Grenzflächendichte näher bei der unbehandelten Probe. Durch Photolumineszenzmessungen (siehe Abbildung 5.3) konnte für unbehandelte Proben eine maximale Exzitonendissoziation nachgewiesen werden. Die TEM-Ergebnisse lassen auf eine ähnlich gute Exzitonendissoziation der Mikrowellenprobe schließen.

Über die Ladungsträgerbeweglichkeit (*Bedingungen 2*) lässt sich anhand der TEM-Messungen nur wenig aussagen. Es konnten keine P3HT-Kristalle nachgewiesen werden. Dies liegt an der zu geringen Auflösung der durchgeführten TEM-Untersuchungen. Drummy et al.[74] beschreiben P3HT-Fasern, die sich durch die Aufschichtung von 1,6 nm dicken Ebenen aus kristallinem P3HT bilden. Die Größenordnung dieser teilkristallinen P3HT-Fasern geben Drummy et al. in einem Bereich zwischen 10 und 20 nm an. Dies passt zu den in den TEM-Messungen detektierten P3HT-Fasern. Der Abfall der Leerlaufspannung (siehe Unterabschnitt 6.2.2) deutet auf eine schnelle Teilkristallisierung von P3HT hin. Somit ist anzunehmen, dass zumindest ein Teil der P3HT-reichen Domänen in kristalliner Form vorliegt.

Anhand der dreidimensionalen Tomografieuntersuchungen können in diesem Unterabschnitt Aussagen über das Netzwerk und über Transportpfade (*Bedingung 3*) in der P3HT:PCBM-Schicht getroffen werden. Sowohl die zweidimensionalen als auch die dreidimensionalen TEM-Bilder deuten auf die Schicht durchziehende P3HT-reiche Transportpfade hin. Die Wahrscheinlichkeit der Elektronenstreuung während der TEM-Untersuchung ist an diesen großen in der Schicht verteilten P3HT-reichen Domänen höher als an dem sich nur an den Grenzflächen befindlichen dichteren P3HT-Netzwerk. Dadurch erscheint die Morphologie im Tomografiebild

6. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

als P3HT-Inseln. Es ist daher von einem guten Ladungstransport im P3HT durch die Schicht auszugehen.

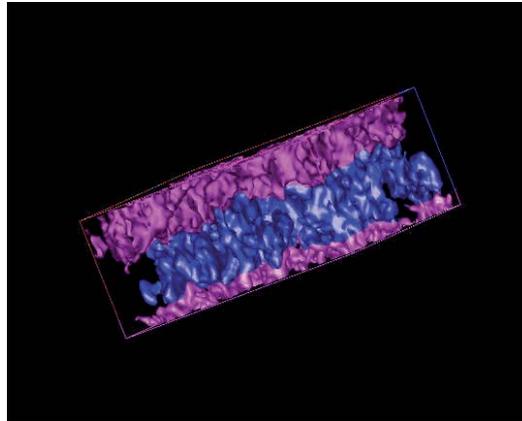


Abbildung 6.13.: Im Tomografiebild wurden Bereiche der Iso-Oberfläche von P3HT für unterschiedliche P3HT-Konzentrationen farblich getrennt. An der Oberfläche (magenta) ist die Konzentrationsverteilung hoch, in der Schichtmitte (blau) niedrig und an der Substratgrenze (magenta) wieder hoch.

Abschließend soll der vertikale Konzentrationsverlauf (*Bedingung 4*) von P3HT und PCBM diskutiert werden. Über den Konzentrationsverlauf konnte anhand der elektrischen Bauteilmessungen keine Aussage gemacht werden. Durch die dreidimensionalen Tomografieuntersuchungen von Abbildung 6.12a bis 6.12f kann der Konzentrationsverlauf der in der Mikrowelle annealten Probe qualitativ bestimmt werden.

Einer hohen P3HT-Konzentration durch ein dichtes P3HT-reiches Netzwerk folgt in der Schichtmitte eine Region mit geringerer P3HT-Konzentration. In der Schichtmitte verlaufen P3HT-reiche Domänen ohne Quervernetzung. Abschließend steigt die P3HT-Konzentration durch eine Vernetzung von P3HT-reichen Domänen an der Substratgrenzschicht wieder an. Abbildung 6.13 illustriert die Bereiche von hoher (magenta) und niedriger (blau) P3HT-Konzentration über die Schicht. Dieser Verlauf ist vergleichbar mit den Konzentrationsverläufen, die in Abschnitt 5.2 mittels SIMS-Messungen und vertikalen TEM-Schnitten gemessen wurden.

Der Konzentrationsverlauf zeigt eine Symmetrie zur Schichtmitte. Somit ergibt sich kein Vorteil für einen konventionellen oder invertierten Schichtaufbau. Aus den Tomografiebildern kann für die Mikrowellenprobe nicht auf eine hohe PCBM-Konzentration unterhalb der Luftgrenzschicht geschlossen werden. Der Prozess dauert für eine PCBM-Diffusion durch die Schicht nicht lange genug.

Die Ergebnisse deuten somit auf eine vertikale Konzentrationsverteilung hin,

die vergleichbar ist mit dem Konzentrationsverlauf in einer unbehandelten Schicht (vergleiche SIMS-Messung in Abbildung 5.14a).

6.2.4. Zusammenfassung: GHz-Annealing von P3HT:PCBM-Solarzellen

Ziel war es, ein Annealingverfahren zu finden, welches zu einer Steigerung der Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) und zu einer Ausbildung von Transportpfaden (*Bedingung 3*) führt, aber die Defizite des thermischen Standardannealings, d.h. die Abnahme der Exzitonendiffusion (*Bedingung 1*) und die Diffusion von PCBM zur Oberfläche, verhindert.

Diese Bedingungen können durch das Mikrowellenannealing erfüllt werden. Durch die direkte Erwärmung der ITO-Anode mittels GHz-Strahlung bei unterschiedlicher Leistung ist es möglich, sehr steile Temperaturrampen zu fahren. Dadurch können die P3HT:PCBM-Schichten innerhalb von wenigen Sekunden auf Temperaturen von 120 °C bis 170 °C erhitzt und anschließend wieder schnell abgekühlt werden. Somit ermöglicht die Mikrowelle kurze definierte Temperaturpulse in der P3HT:PCBM-Schicht.

Elektrische Bauteilmessungen konnten über den Abfall der Leerlaufspannung und den Anstieg der Kurzschlussstromdichte einen schnellen Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit (*Bedingung 2*) zeigen. Für verschiedene Mikrowellenausgangsleistungen werden die maximalen Kurzschlussstromdichten immer bei ähnlichen Temperaturen erreicht. Dies deutet auf einen Umklappprozess in der Morphologie hin. Vermutlich handelt es sich hierbei um kristallisierendes oder sich neu ausrichtendes P3HT.

Das Vorhandensein von Ladungstransportpfaden (*Bedingung 3*) durch die Schicht konnten TEM-Untersuchungen nachweisen. Die zeitliche Verzögerung beim Anstieg des Füllfaktors deutet auf ein leicht verzögertes Wachstum von P3HT-reichen und PCBM-reichen Domänen hin.

Somit wird die Effizienzsteigerung beim Mikrowellenannealing, wie schon beim thermischen Annealing, auf eine Steigerung des Ladungstransports durch verbesserte Ladungsträgermobilitäten und Ladungstransportschichten sowie auf eine verbesserte Polaronendissoziation aufgrund einer verbesserten Ladungsträgermobilität zurückgeführt.

Die Defizite des thermischen Annealings konnte das Mikrowellenannealing ebenfalls mindern. Im Vergleich zu einer unbehandelten und einer bei 40 s bei 120 °C thermisch annealten Probe zeigten die TEM-Untersuchungen P3HT-reiche Domänen, die in der Größe und Verteilung näher bei der unbehandelten Probe liegen. Somit kann auf eine im Vergleich zum thermischen Annealing nur geringe Abnahme der Exzitonendissoziation geschlossen (*Bedingung 1*) werden.

Abschließend zeigten dreidimensionale Tomografiebilder eine vertikale Konzentra-

6. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz

tionsverteilung (*Bedingung 4*) von P3HT-reichen Domänen, die der unbehandelten Probe entspricht. Hohe PCBM-Konzentrationen an der Luftgrenzschicht konnten nicht nachgewiesen werden. Vermutlich benötigt der Prozess der PCBM-Diffusion mehr Zeit.

Das Mikrowellenannealing ist demnach eine Methode, welche sehr gut die Struktur von effizienten Solarzellen einstellen lässt. Durch schnelle definierte Temperaturpulse können die Defizite des thermischen Annealings umgangen werden.

Neben den positiven Eigenschaften für die P3HT:PCBM-Struktur ermöglicht das Mikrowellenannealing außerdem eine schnelle, kostengünstige Herstellung von organischen Solarzellen. Durch die Beschränkung des Annealings auf wenige Sekunden kann bei einer Rolle-zu-Rolle-Produktionsanlage auf lange und kostenintensive Trocknungswege verzichtet werden. Durch die kurzen Temperaturpulse direkt unterhalb der P3HT:PCBM-Schicht schont dieses Erwärmungsverfahren gleichzeitig die umliegenden Bauteile und das Substrat beim Fertigungsprozess.

Abschließend muss darauf hingewiesen werden, dass es durch anschließende thermische Prozessschritte oder durch starkes Aufheizen der Solarzelle während des Betriebs zu einer Diffusion von PCBM innerhalb der P3HT:PCBM-Schicht kommen kann, welche im schlimmsten Fall zum Ausfall des Bauteils führt. Somit wäre für die Produktion von organischen Solarzellen ein Annealingverfahren wünschenswert, welches eine P3HT:PCBM-Morphologie erzeugt, die sowohl einer kurze Annealingzeit bedarf, als auch eine hohe thermische Stabilität aufweist. Ein solches Verfahren wird im nächsten Ergebniskapitel behandelt.

7. Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv

7.1. Nitrobenzol (NtB)

Die Annahmen in diesem Abschnitt beruhen zum Teil auf den Ergebnissen der Bachelorarbeit von Daniel Zaremba [80].

In den bisherigen Ergebniskapiteln wurden Methoden zur Leistungssteigerung von P3HT:PCBM-Solarzellen vorgestellt. Dabei wurden *vier Bedingungen* an die Morphologie von effizienten Solarzellen definiert. Aufgrund des schnellen Mikrowellenannealings konnten Solarzellen gebaut werden, die eine günstige Exzitonendiffusion (*Bedingung 1*), eine gute Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) und Ladungstransportpfade (*Bedingung 3*) aufwiesen. Dies ging mit einer gesteigerten Effizienz einher.

Dennoch sind auch diese Solarzellen nicht optimal. Die vertikale Konzentrationsverteilung (*Bedingung 4*) bevorzugt weder den konventionellen noch den invertierten Schichtaufbau. Durch einen Konzentrationsgradienten könnte die Kurzschlussstromdichte weiter optimiert werden. Ein zweiter Nachteil ist die zu erwartende mangelnde thermische Stabilität der Solarzellen nach dem Mikrowellenannealing¹. Dies könnte während der Produktion oder der Anwendung der Solarzellen zu einem Bauteilversagen führen.

Somit benötigt die Produktion eine Annealingmethode, die thermisch stabile P3HT:PCBM-Solarzellen erzeugt² und durch kurze Dauer keine hohen Kosten verursacht. Da eine hohe Effizienz die Voraussetzung für die Massenproduktion von organischen Solarzellen ist, muss die einzelne Solarzelle eine Morphologie aufweisen, die den *vier Bedingungen* genügt.

In diesem Kapitel geht es darum, wie der Produktionsprozess weiter verkürzt werden kann. Dazu wurden Solarzellen mit Nitrobenzol als Lösemitteladditiv hergestellt. Die Zugabe von Nitrobenzol (NtB) zum Hauptlösemittel Chlorbenzol (CB) ermöglicht die Bildung einer effizienten Bulk Heterojunction ohne nachfolgenden thermischen Annealingschritt.

¹Eine mangelnde thermische Stabilität ist auch für das thermische Annealing zu erwarten.

²Die Definition von thermisch stabilen Solarzellen in dieser Arbeit: Die P3HT:PCBM-Schicht muss Temperaturen von über 100 °C für ca. 300 s aushalten, ohne ihre Struktur zu ändern.

Die sich unter Zugabe von Nitrobenzol bildende Morphologie wurde im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht. Durch die Herstellung von konventionellen und invertierten Solarzellen sowie durch Einsatz von SIMS- und TEM-Untersuchungen konnte ein besseres Verständnis des Einflusses von Nitrobenzol erzielt werden. Ausheizversuche ergaben einen Hinweis auf die thermische Stabilität der Solarzellen.

Historie

Die Verwendung des polaren Lösemitteladditivs Nitrobenzol zur Morphologiekontrolle von P3HT:PCBM wurde 2008 von Moulé et al. [118] gezeigt. Dabei konnten effiziente Solarzellen ohne nachfolgenden Annealingschritt hergestellt werden. Eine gesteigerte Effizienz wurde durch die Zugabe von kleinen Nitrobenzolkonzentrationen zum Hauptlösemittel Chlorbenzol erlangt. Moulé führte diesen Effekt auf einen gesteigerten Anteil von aggregiertem P3HT in der aktiven Schicht zurück. Nanokristallines P3HT wurde sowohl in der Lösung als auch in der Schicht nachgewiesen. Belegt wurde dies mit UV/VIS- und AFM-Messungen.

Untersuchungen zum Einfluss von Nitrobenzol auf die Stabilität der Morphologie wurden 2011 von Chang et al. durchgeführt [113]. Chang et al. erklären die Verschlechterung der Solarzelleneffizienzen während des thermischen Annealings durch das Wachstum von PCBM-Domänen. Diese werden durch verbleibende Lösemittelreste, z. B. Chlorbenzollrückstände, in der Schicht verursacht. Durch die Zugabe von Nitrobenzol kann das Wachstum von PCBM-Agglomeraten in der Schicht verringert werden. Somit konnte auch nach längerem Ausheizen eine erhöhte Schichtstabilität gezeigt werden.

7.1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften von Nitrobenzol

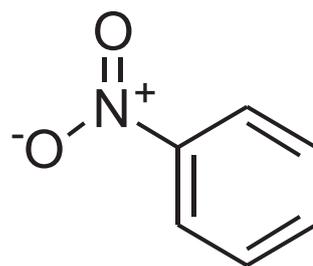


Abbildung 7.1.: Strukturformel eines Nitrobenzolkoleküls

Um den Einfluss der Lösemittel auf die Löslichkeit von P3HT und PCBM und auf die Schichtbildung beurteilen zu können, werden im Folgenden wichtige

physikalische und chemische Eigenschaften von Nitrobenzol (Abbildung 7.1) mit Chlorbenzol verglichen [119–121] (siehe Tabelle 7.1).

	Nitrobenzol	Chlorbenzol
Schmelzpunkt	5,1 °C	-45,2 °C
Siedepunkt	211 °C	132 °C
Dichte	1,20 $\frac{g}{cm^3}$ (bei 20 °C)	1,106 $\frac{g}{cm^3}$
Dampfdruck	0,3 mbar (bei 20 °C)	11,7 mbar (bei 20 °C)
Dipolmoment	13,37·10 ³⁰ · p in Cm	5,27·10 ³⁰ · p in Cm
Löslichkeit P3HT	schlecht [113]	gut
Löslichkeit PCBM	schlecht [113]	gut

Tabelle 7.1.: Physikalische und chemische Eigenschaften von Nitrobenzol und Chlorbenzol

Nitrobenzol ist im Vergleich zu Chlorbenzol ein schlechtes Lösemittel für P3HT und PCBM³ [113]. Bei Nitrobenzol wird die Schichtbildung während der Rotationsbeschichtung nicht durch eine selektive Löslichkeit für P3HT oder PCBM beeinflusst, wie dies bei den alternativen Lösemitteladditiven 1,8-Diodoktan [122] und bei 1,8-Oktadithiol [123–125] der Fall ist. Die wichtigen Unterschiede zwischen Chlorbenzol und Nitrobenzol bestehen im Siedepunkt, im Dampfdruck und im Dipolmoment. Durch den höheren Siedepunkt und Dampfdruck von Nitrobenzol verbleibt Nitrobenzol beim Beschichten länger in der Schicht als Chlorbenzol. Für die bessere Löslichkeit von P3HT und PCBM in Chlorbenzol ist dessen Polarität verantwortlich. P3HT und PCBM bestehen zum größten Teil aus unpolaren C-H Bindungen. Da Nitrobenzol eine stärkere Polarität aufweist als Chlorbenzol, lösen sich das unpolare P3HT und das unpolare PCBM besser im unpolaren Chlorbenzol. Durch das größere Dipolmoment von Nitrobenzol kommt es zu einer Wechselwirkung mit P3HT und PCBM. Diese Kräfte müssen bei der Einstellung der Schichtdicken berücksichtigt werden. In Abbildung 7.2 ist für eine Schichtdicke von ca. 220 nm die Umdrehungszahl beim Rotationsbeschichten über der Nitrobenzolkonzentration aufgetragen. Zu sehen ist ein Anstieg der Rotationsgeschwindigkeit mit zunehmender Nitrobenzolkonzentration.

Um weitere Informationen über das Verhalten von Nitrobenzol und P3HT sowie von Chlorbenzol und P3HT zu erlangen, wurden deren Wechselwirkungen molekulardynamisch simuliert⁴. Dabei zeigt sich ein Einfluss von Nitrobenzol auf die

³Die Bewertung der Löslichkeit von Nitrobenzol und Chlorbenzol für P3HT und PCBM beruht auf eigenen qualitativen Vergleichsmessungen.

⁴Spartan '08 Vers. 1.2.0 (Wavefunction Inc.), Kraftfeld MMFF., durchgeführt von Daniel Zaremba

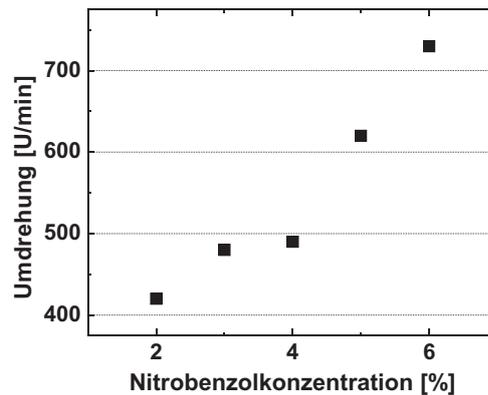


Abbildung 7.2.: Die Umdrehungsgeschwindigkeit bei der Rotationsbeschichtung in Abhängigkeit von der Nitrobenzolkonzentration für eine annähernd konstante P3HT:PCBM-Schichtdicke von etwa 220 nm.

Struktur von P3HT. Der P3HT-Polymerstrang wird von den umgebenen Nitrobenzolkolekülen verdrillt, wodurch sich seine potentielle Energie erhöht. Vergleichende Simulationen mit P3HT und Chlorbenzol ergaben keinen Einfluss auf die Gestalt von P3HT. Die Simulationen beruhten auf theoretischen Werten für P3HT-, Nitrobenzol- und Chlorbenzolkoleküle. Sie sind nicht direkt auf die in den Experimenten verwendeten, realen Chemikalien übertragbar und können nur als Hinweis für die Experimente verstanden werden. Einflüsse auf die zu erwartende Morphologie von P3HT:PCBM-Schichten können aus den Simulationen nicht abgeleitet werden. Dennoch werden die tendenziellen Unterschiede zwischen Nitrobenzol und Chlorbenzol anschaulich demonstriert. So zeigt Chlorbenzol keinen, Nitrobenzol dagegen aber einen starken Einfluss auf die P3HT-Kette. Nach dem Beschichten können somit die Unterschiede in der P3HT-Morphologie zwischen Lösungen mit und ohne Nitrobenzol auf den Einfluss von Nitrobenzol zurückgeführt werden.

7.1.2. Solarzellen mit Nitrobenzol

Wie schon in den vorangegangenen Ergebniskapiteln gezeigt, können zeitabhängige Temperaturuntersuchungen an Solarzellen wichtige Aussagen über die Effizienzentwicklung und somit über die *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen treffen. Variationen in der Kurzschlussstromdichte und im Füllfaktor können auf Änderungen im Ladungstransport (*Bedingungen 2* und *3*) sowie auf Änderungen in der Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) zurückgeführt werden. Die Kenntnis der Leerlaufspannung liefert bei P3HT:PCBM-Solarzellen einen Hinweis auf die Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*).

Vergleicht man die Strom-Spannungs-Kennlinie für Solarzellen mit und ohne

Nitrobenzol als Lösemitteladditiv⁵, so unterscheiden sich die Kennlinien nach der Beschichtung ohne nachfolgenden thermisch induzierten Annealingschritt (siehe Abbildung 7.3). Aufgetragen ist die Stromdichte über der Spannung. Zu sehen ist eine signifikante Erhöhung der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors sowie eine Verkleinerung der Leerlaufspannung. Die Ursache für die Änderung der Kennwerte liegt in der Morphologie des P3HT:PCBM-Netzwerks.

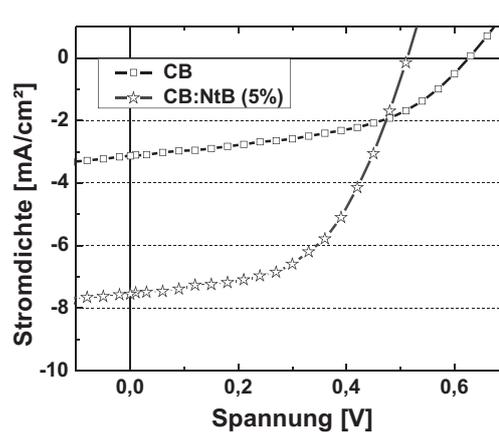


Abbildung 7.3.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für 0% NtB und 5% ohne Annealing. Die Zugabe von Nitrobenzol erhöht die Kurzschlussstromdichte und den Füllfaktor, gleichzeitig verringert sie die Leerlaufspannung.

Im Folgenden wurden elektrische Bauteiluntersuchungen an Solarzellen mit unterschiedlicher Nitrobenzolkonzentration⁶ durchgeführt. Zur Untersuchung der thermischen Stabilität und der *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen wurden Temperaturreihen bei 120 °C realisiert. Die Schichtdicken betragen ca. 220 nm. Um einen Hinweis auf einen vertikalen Konzentrationsgradienten (*Bedingung 4*) zu erlangen, wurden konventionelle und invertierte Solarzellen miteinander verglichen.

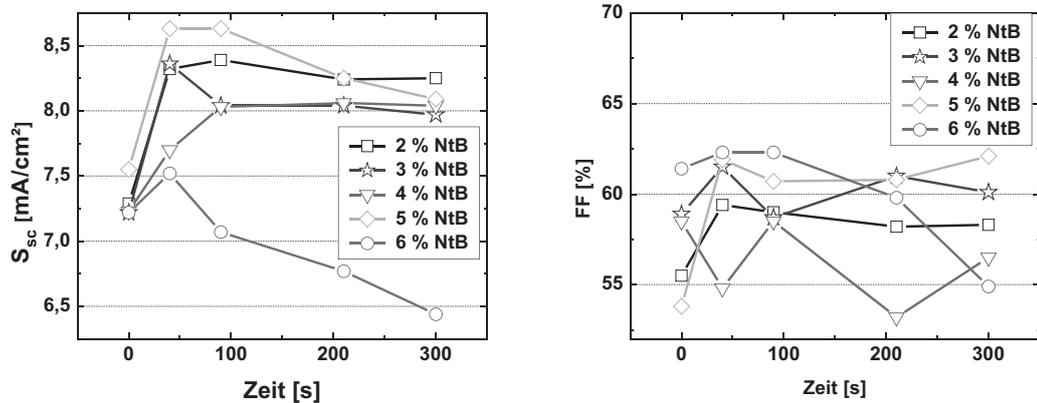
Konventionelle Solarzellen

Wichtige Informationen für die Morphologie ergeben sich aus der Kurzschlussstromdichte und dem Füllfaktor der Solarzellen. In den Abbildungen 7.4a und 7.4b sind diese über der Annealingzeit für verschiedene Nitrobenzolkonzentrationen (von 2% bis 6%) aufgetragen. Von Interesse ist die relative Änderung über die Zeit.

⁵Im Folgenden: Mit Nitrobenzol als Lösemitteladditiv (CB:NtB (x%)) und ohne Additiv (CB:NtB (0%))

⁶Eine tabellarische Auflistung der Solarzellenkennwerte für konventionelle Solarzellen findet sich in Anhang C.1 bis C.8.

7. Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv



(a) Konzentrationsabhängiger zeitlicher Verlauf der Kurzschlussstromdichte (b) Konzentrationsabhängiger zeitlicher Verlauf des Füllfaktors

Abbildung 7.4.: Der konzentrationsabhängige zeitliche Verlauf für konventionelle Solarzellen bei einer Annealingtemperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$

Signifikant ist der Anstieg der Kurzschlussstromdichte nach 40 s. Danach verläuft die Kurzschlussstromdichte für Nitrobenzolkonzentrationen kleiner 5 % konstant. Für Konzentrationen ab 5 % fällt die Kurzschlussstromdichte nach 40 s ab. Bei 6 % ergibt sich nur eine kleine Steigerung des Kurzschlussstroms. Die Kurve fällt jedoch bei längerer Annealing-Dauer schnell wieder ab. Somit kann die optimale Nitrobenzolkonzentration auf den Bereich zwischen 2 % und 5 % beschränkt werden⁷.

Der Verlauf des Füllfaktors (siehe 7.4b) zeigt ebenfalls einen Anstieg nach 40 s bei 120 s. Ebenso wie bei der Kurzschlussstromdichte ändert sich der Füllfaktor beim weiteren Ausheizen nur noch sehr wenig. Erst ab einer Konzentration von 6 % fällt der Füllfaktor beim Annealing ab.

Ebenfalls abhängig von der Morphologie der Solarzellen ist die Leerlaufspannung. In Abbildung 7.5 ist die Leerlaufspannung für CB:NtB (0 %)-Solarzellen und für Solarzellen mit 3 % und 5 % Nitrobenzol über die Zeit dargestellt. Die Messungen ergaben für die Zellen mit Nitrobenzol als Lösemitteladditiv nur eine unwesentliche Änderung der Leerlaufspannung. Somit wird die endgültige Leerlaufspannung schon während der Beschichtung erreicht und verhält sich im Anschluss temperaturstabil. Im Unterschied dazu müssen CB:NtB (0 %)-Zellen ausgeheizt werden, um die endgültige Leerlaufspannung zu erreichen. Im Vergleich zu den CB:NtB (0 %)-Zellen zeigen die CB:NtB (x %)-Solarzellen etwas geringere Leerlaufspannungen.

⁷Der Anteil von Nitrobenzol bezieht sich auf das Lösemittelvolumen. Dabei wurden 1,25 ml Lösemittel auf einen Gehalt von 20 mg P3HT und 20 mg PCBM angewandt.

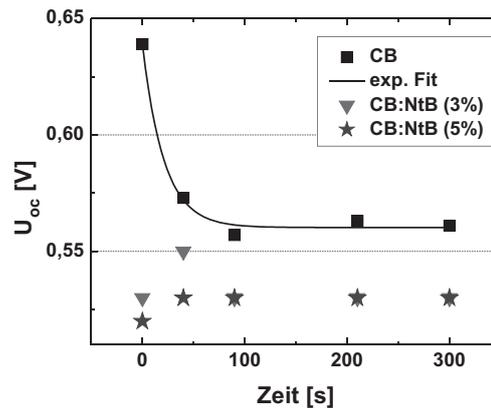


Abbildung 7.5.: Verlauf der Leerlaufspannung über die Zeit bei einer Temperatur von 120 °C. Für (CB:NtB (0 %))-Zellen (Quadrate) fällt die Leerlaufspannung exponentiell ab. Für (CB:NtB (x %))-Solarzellen (Dreiecke: 3 %, Sterne: 5 %) ändert sich die Leerlaufspannung nicht.

Diskussion: Konventionelle Zellen

Die Beschreibung der elektrischen Bauteilmessungen anhand der *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen hat sich in den vorangegangenen Kapiteln als zweckmäßig erwiesen. Für die Diskussion der Stromdichte-Spannungskennlinien von konventionellen Solarzellen werden die ersten *drei Bedingungen* zur Beschreibung der Morphologie herangezogen.

Die CB:NtB (x %)-Zellen zeigen direkt nach der Beschichtung hohe Kurzschlussstromdichten und Füllfaktoren. Diese können durch thermisches Annealing (40 s) noch leicht gesteigert werden.

Über die Größe der P3HT- und PCBM-Domänen, die Grenzflächendichte und die daraus folgende Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) kann anhand der elektrischen Bauteiluntersuchungen nur schwer eine Aussage getroffen werden. Die Tatsache einer hohen Kurzschlussstromdichte der CB:NtB (x %)-Zellen bereits nach der Beschichtung, die auch bei weiterem thermischem Annealing fortbesteht, deutet auf Domänen in der Größenordnung der Exzitonendifusionslänge hin.

Die Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) von P3HT kann qualitativ über die Leerlaufspannung beschrieben werden. Im Gegensatz zu den CB:NtB (0 %)-Zellen zeigen die CB:NtB (x %)-Zellen bereits nach der Beschichtung niedrige Leerlaufspannungen. Dabei liegen die Leerlaufspannungen der CB:NtB (x %)-Zellen unter dem Wert von thermisch annealtem CB:NtB (0 %)-Zellen. So kann direkt nach der Beschichtung auf eine hohe kristalline Ordnung im P3HT und einer daraus folgenden hohen Ladungsträgerbeweglichkeit geschlossen werden. Da die verwendeten Kontakt- und Transportschichten für alle Solarzellen gleich geblieben sind, kann

die Änderung des Kurzschlussstroms nur durch den Zusatz von NtB verursacht worden sein. Die höhere kristalline Ordnung bewirkt einen guten Ladungstransport und eine gute Polaronendissoziation. Ein Beweis dafür ist auch die hohe Kurzschlussstromdichte nach der Beschichtung.

Ein weiterer Abfall der Leerlaufspannung kann bei thermischem Annealing nicht beobachtet werden. Somit ändert sich die kristalline Ordnung von P3HT (*Bedingung 2*) durch weitere thermische Einwirkung nicht. Die verbesserte Kurzschlussstromdichte nach 40 s ist vermutlich eher auf die Bildung eines P3HT- und PCBM-Netzwerks sowie von direkten Transportpfaden (*Bedingung 3*) zurückzuführen.

Die guten Füllfaktoren direkt nach der Beschichtung lassen darauf schließen, dass sich ein solches P3HT- und PCBM-Netzwerk mit direkten Transportpfaden gebildet hat. Da sich der Füllfaktor ebenso wie die Kurzschlussstromdichte nach 40 s auf der Heizplatte steigert, kann von einer weiteren Intensivierung der Vernetzung oder von besseren Transportpfaden von P3HT oder PCBM ausgegangen werden.

Somit lassen die elektrischen Bauteilmessungen auf ein gutes Transportverhalten in den CB:NtB (x %)-Zellen direkt nach der Beschichtung schließen. Aufgrund verbesserter Transportpfade durch thermisches Annealing kann die Effizienz im weiteren Verlauf noch verbessert werden.

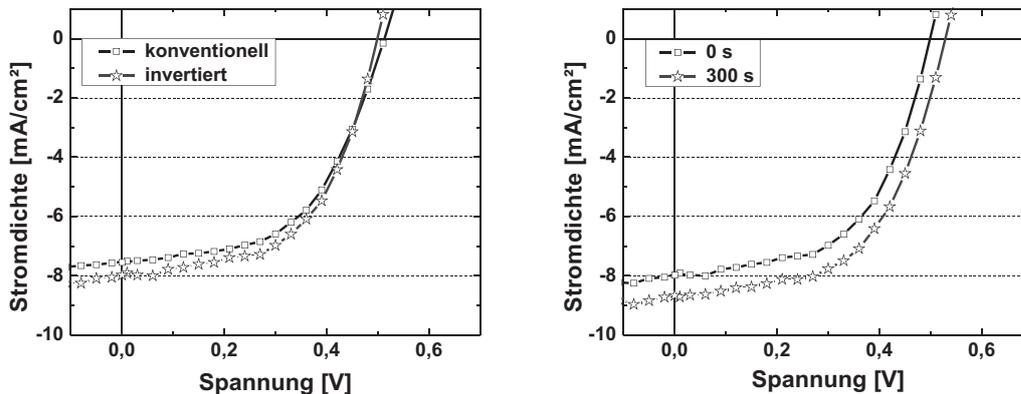
Ein für die Produktion wichtiger Faktor für die CB:NtB (x %)-Zellen ist die thermische Stabilität. Solarzellen mit einem Nitrobenzolanteil von 2 bis 4 % zeigen nach einem kurzen Anstieg der Kurzschlussstromdichten und Füllfaktoren bis 300 s bei 120 °C keine weiteren Änderungen der Solarkonstanten. Somit haben auch kurze prozessbedingte Temperaturen über 100 °C keinen negativen Einfluss auf die Effizienz der CB:NtB (x %)-Zellen.

Bei Chang et al. [113] konnte selbst nach 120 min bei 150 °C kein großer Abfall in der Kurzschlussstromdichte nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine hohe Bauteilstabilität während des Betriebs hin.

Invertierte Solarzellen

Es muss unterschieden werden zwischen der Morphologie, die aus den Domänen von P3HT und PCBM und deren wechselwirkenden Grenzflächen gebildet ist (*Bedingung 1* und *3*), und einem vertikal über die Schicht verlaufenden P3HT- und PCBM-Konzentrationsgradienten (*Bedingung 4*). Um herauszufinden, ob Nitrobenzol einen Gradienten ausbildet, wurden vergleichende Messungen mit invertierten Solarzellen durchgeführt⁸.

⁸Der Vergleich zwischen invertierten und konventionellen Solarzellen ist hierbei nur qualitativ, da aus prozesstechnischen Gründen für invertierte Solarzellen nicht die gleichen Ladungstransportschichten verwendet werden konnten.



(a) Vergleich, konventioneller und invertierter Solarzellen (ohne Annealing) (b) Vergleich einer unbehandelten und einer thermisch annealten invertierter Solarzelle

Abbildung 7.6.: Vergleich konventioneller und invertierter Solarzellen für CB:NtB (5 %)-Schichten

In Abbildung 7.6a werden konventionelle mit invertierten Solarzellen⁹ verglichen. Dabei handelt es sich um unbehandelte CB:NtB (5 %)-Schichten. Für konventionelle und invertierte Solarzellen ergeben sich direkt nach der Beschichtung hohe Kurzschlussstromdichten und hohe Füllfaktoren. Bei den invertierten Zellen ist die Kurzschlussstromdichte höher. Diese höhere Kurzschlussstromdichte ist signifikant und tritt unabhängig von der Nitrobenzolkonzentration für invertierte Solarzellen auf (siehe Anhang C.6).

In Abbildung 7.6b werden invertierte unbehandelte und für 300 s bei 120 °C annealte Solarzellen für CB:NtB (5 %)-Schichten verglichen. Wie bei den konventionellen Solarzellen (Abb. 7.4a) erfolgt auch bei den invertierten Solarzellen ein Anstieg der Kurzschlussstromdichte während des Annealings. Die Werte der Kurzschlussstromdichten (siehe Anhang C.6 für verschiedene Nitrobenzolkonzentrationen und verschiedene Annealingzeiten bei 120 °C) zeigen auch im invertierten Fall ein schnelles Ansteigen nach 40 s. Ebenso wie im konventionellen Fall verhalten sich die Kurzschlussstromdichten für Nitrobenzolkonzentrationen kleiner 5 % bis 300 s bei 120 °C temperaturstabil.

⁹Die Solarkennwerte der invertierten Solarzellen können im Anhang (C.5 bis C.8) nachgelesen werden.

Diskussion: Invertierte Zellen

Ein vertikaler Konzentrationsgradient (*Bedingung 4*) muss sich in einer höheren Kurzschlussstromdichte beim konventionellen oder invertierten Schichtaufbau bemerkbar machen.

Die höhere Kurzschlussstromdichte bei invertierten Solarzellen könnte ein Hinweis auf eine graduelle Konzentrationsverteilung von P3HT und PCBM sein. Somit muss sich P3HT während der Rotationsbeschichtung beim Verdampfen der Lösemittel an der Oberfläche abgelagert haben. Dies würde zu einem besseren Lochtransport führen (siehe dazu auch Abschnitt 5.2).

Die Leistung der Solarzellen könnten zudem auch die verwendeten Ladungstransportschichten und das geänderte optische Verhalten bei der Lichteinkopplung beeinflussen. Um bessere Aussagen über einen möglichen graduellen Konzentrationsverlauf (*Bedingung 4*) erzielen zu können, sind weitere analytische Untersuchungen notwendig.

7.1.3. Unipolare Bauelemente

Die Messungen der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der CB:NtB (x%)-Solarzellen ergab hohe Effizienzen direkt nach der Beschichtung. Die hohe Leistung der Solarzelle wurde durch den guten Ladungstransport (*Bedingungen 2* und *3*) erklärt. Durch weiteres thermisches Annealing kommt es nach 40 s zu einer weiteren Verbesserung der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Optimierung des P3HT- und PCBM-Netzwerks und direkter Transportpfade zu den Kontakten (*Bedingung 3*).

Bisher kann die Verbesserung des Ladungstransports durch weiteres Annealing weder P3HT noch PCBM zugeordnet werden. Eine Möglichkeit, den Ladungstransport getrennt voneinander zu untersuchen, sind Widerstandsmessungen mit unipolaren Bauelementen.

Im Folgenden sollen bei unipolaren Bauelementen der Einfluss von Nitrobenzol auf den Ladungstransport in P3HT:PCBM-Schichten und Rückschlüsse auf die Morphologie gezeigt werden.

Unipolare Bauelemente (Löcher)

Durch den Austausch der Elektronentransportschicht LiF durch eine Lochtransportschicht aus MoO₃ (30 nm) kann der Elektronenstrom im Bauteil energetisch blockiert werden.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Änderung des Schichtwiderstandes von CB:NtB (5%)-Schichten in Abhängigkeit von der Spannung für unterschiedliche Annealingzeiten bei einer Temperatur von 120 °C gemessen (siehe Abbildung 7.7a). Die Schichtdicke beträgt ca. 80 nm. Die Ergebnisse zeigen

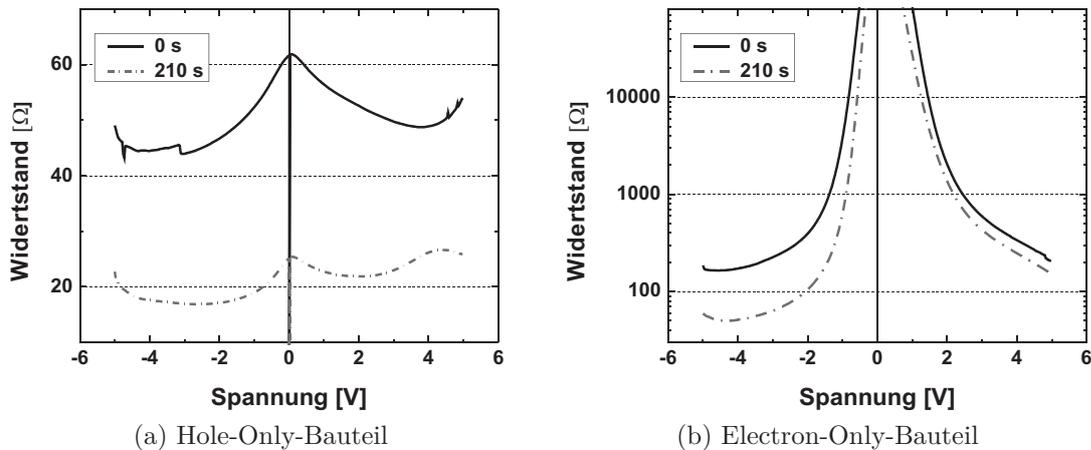


Abbildung 7.7.: Spannungsabhängiger Widerstand unipolarer Bauelemente für unbehandelte und thermisch annealte CB:NtB (5 %)-Schichten.

für CB:NtB (5 %)-Schichten einen Abfall des spannungsabhängigen Widerstands während des Annealings.

Unipolare Bauelemente (Elektronen)

Zum Blockieren der Löcher wurden für die Elektronentransportschichten eine 10 nm dicke TiO_2 -Schicht und eine 50 nm dicke C_{60} -Schicht verwendet. Die Verwendung unterschiedlicher Elektronentransportschichten hat eine leichte Asymmetrie in den spannungsabhängigen Elektronenwiderständen im Bauteil zur Folge (siehe Abbildung 7.7b).

Der spannungsabhängige Elektronenwiderstand zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der spannungsabhängige Lochwiderstand. Während des thermischen Annealings fällt der Widerstand ab.

Diskussion: Unipolare Bauelemente

Die Ergebnisse zeigen sowohl für P3HT als auch für PCBM eine Verbesserung des Ladungstransports während des Annealings. So weist PCBM durch die Anwesenheit von Nitrobenzol in P3HT:PCBM-Schichten ein anderes Verhalten auf als in CB:NtB (0 %)-Schichten (vgl. Kapitel 5.1). Dieses neue Verhalten kann mit der thermischen Stabilität der CB:NtB (x %)-Solarzellen in Verbindung gebracht werden. In Kapitel 5.1 wurde Abfall der Leistung bei langem thermischen Annealing mit der Diffusion von PCBM zur Oberfläche und Bildung von Clustern erklärt. Dies entspricht den Ergebnissen von Chang et al. [113]. In CB:NtB (x %)-Schichten zeigt PCBM beim

thermischen Annealing einen Anstieg des Ladungstransports. Gleichzeitig sind die CB:NtB (x %)-Solarzellen sehr temperaturstabil. Hierbei besteht ein Zusammenhang: Vermutlich wird PCBM an der Diffusion in der Schicht gehindert. Statt an die Oberfläche zu diffundieren und Cluster zu bilden, lagert sich PCBM günstiger aneinander und der Ladungstransport (*Bedingung 3*) wird dadurch verbessert.

Im P3HT bewirkt das thermische Annealing ebenfalls einen besseren Ladungstransport. Ob es sich hierbei um eine verbesserte Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) durch kristallisierendes P3HT oder um günstigere Transportpfade (*Bedingung 3*) handelt, kann aus den Messungen nicht geschlossen werden. Die stabile Leerlaufspannung der Solarzellen während des thermischen Annealings ist ein Indiz für bessere Transportpfade (*Bedingung 3*).

7.1.4. Kristallbildungsuntersuchungen

Die elektrischen Bauteiluntersuchungen (siehe Unterabschnitt 7.1.2) zeigten bereits für unbehandelte CB:NtB (x %)-Solarzellen Leerlaufspannungen auf niedrigem und bei weiterem Annealing auf konstantem Niveau. In den Grundlagen (siehe Unterabschnitt 3.4) wurde ein Abfall der Leerlaufspannung für P3HT:PCBM-Solarzellen mit der gesteigerten kristallinen Ordnung von P3HT erklärt. Dies hat eine höhere Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) zur Folge.

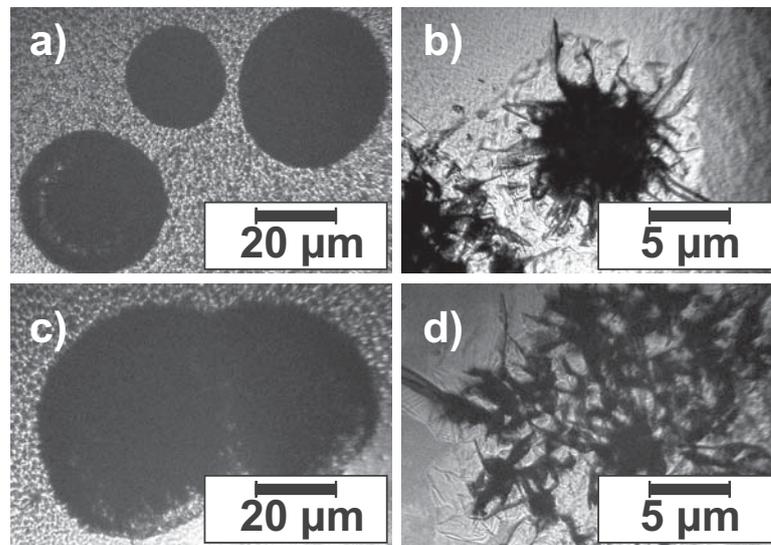


Abbildung 7.8.: Mikroskopieaufnahmen von P3HT-Kristallen mit unterschiedlicher NtB-Konzentration: a) CB:NtB (4 %) bei einer 50-fachen Vergrößerung; b) CB:NtB (3 %) bei einer 200-fachen Vergrößerung; c) CB:NtB (5 %) bei einer 50-fachen Vergrößerung; d) ein Ausschnitt aus c) mit einer 200-fachen Vergrößerung [80].

Da die Leerlaufspannung in (x %)-Solarzellen bereits auf einem niedrigen Niveau ist, muss P3HT direkt nach der Beschichtung in hoher kristalliner Ordnung vorliegen. Moulé et al. [118] führen die Bildung eines P3HT:PCBM-Netzwerks ohne weitere Nachbehandlung auf die fast vollständige Aggregation von P3HT und die Bildung von P3HT-Agglomeraten bereits in der Lösung zurück. Um diese Ergebnisse ebenfalls nachvollziehen zu können, wurden Kristallisationsbildungsuntersuchungen durchgeführt. Laut Schwoerer und Wolf [18] gibt es bezüglich der Züchtung von organischen Halbleiterkristallen die Möglichkeit der Züchtung aus der Gasphase, die Methode der Gradientensublimation, die Züchtung aus der Schmelze, die Züchtung aus der Lösung sowie die Methode der Elektrokristallisation. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallzucht aus der Lösung angewandt. Durch langsame Verdampfung des Lösemittels konnten Halbleiterkristalle im makroskopischen Maßstab hergestellt werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass keine hohen Temperaturen notwendig sind [18] und die verwendeten Lösungen denen bei der Herstellung der Solarzellen entsprechen. Die Bildung von Solarzellenstrukturen durch Lösemittelannealing funktioniert ebenfalls nach diesem Prinzip [44]. Untersucht wird der Einfluss von Nitrobenzol auf die Bildung und das Wachstum von Kristalliten in einer P3HT:PCBM-Lösung.

Lösemittel	P3HT:PCBM	Kristallbildung	Durchmesser [μm]
CB:NtB (0 %), 1,25 ml	1:1	nein	0
CB:NtB (2 %), 1,25 ml	1:1	ja	30
CB:NtB (3 %), 1,25 ml	1:1	ja	33
CB:NtB (4 %), 1,25 ml	1:1	ja	46
CB:NtB (5 %), 1,25 ml	1:1	ja	70
CB:NtB (6 %), 1,25 ml	1:1	ja	121
CB:NtB (5 %), 1,25 ml	1:0	nein	0
CB:NtB (5 %), 1,25 ml	0:1	nein	0
CB:NtB (5 %), 1,25 ml	10:1	ja	5
CB:NtB (5 %), 1,25 ml	1:10	nein	0

Tabelle 7.2.: P3HT-Sphärolithe: Durchgeführte Kristallisationsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Nitrobenzolkonzentration und vom Anteil von P3HT und PCBM [80].

Einen Überblick über die durchgeführten Kristallisationsuntersuchungen liefert Tabelle 7.2. Es konnten nur Kristalle aus Lösungen nachgewiesen werden, die Nitrobenzol als Lösemitteladditiv enthielten. Mit Ansteigen des Nitrobenzolanteils in der Lösung wuchsen die Durchmesser der Kristalle. Für reines P3HT und

reines PCBM konnte mit und ohne Nitrobenzol keine Kristallbildung nachgewiesen werden. Erst durch Beigabe eines geringen PCBM-Zusatzes zum P3HT konnten Kristalle gefunden werden. In Abbildung 7.8 sind ausgewählte Mikroskopiebilder von Kristallen mit einer Nitrobenzolkonzentration von 3 % bis 5 % dargestellt. Die Form der dargestellten Kristalle tritt unabhängig von der Nitrobenzolkonzentration auf und unterscheidet sich nur in der Größe der Kristalle. Die Kristalle zeigen alle eine typische runde Form. Sie bestehen im Inneren aus einem Kernbereich und aus radial wachsenden, nadelartigen Kristalliten.

Diskussion: Kristallbildungsuntersuchungen

Die beobachteten Kristallformen haben typische Merkmale von Sphärolithen (vgl. Abb. 7.9). Sphärolithe bestehen aus einer komplexen Anordnung verschiedener Teilgebiete. Aus einem Kristallisationskeim wachsen radial teilkristalline Bereiche heraus. Diese bestehen aus kristallinen Lamellen, die in amorphe Bereiche eingebettet sind [126, 127]. Sphärolithe treten neben metallischen und keramischen Stoffen hauptsächlich bei Polymeren auf. Sie wirken sich stark auf deren Glasübergang und auf deren plastische Verformbarkeit aus [126, 127]. Darüber hinaus konnten unter dem Polarisationsmikroskop doppelbrechende Eigenschaften nachgewiesen werden. Eine durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (RSA)¹⁰ konnte keine Ergebnisse liefern. Dieses Verhalten ist für Sphärolithe zu erwarten, da Sphärolithe neben kristallinen Lamellen auch amorphe Bereiche aufweisen.

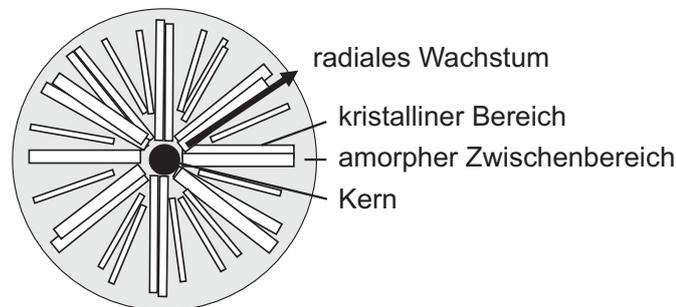


Abbildung 7.9.: Sphärolith: Ein teilkristalliner Polymerkristall. Er besteht aus einem Kern, der radial in kristallinen Bereichen/Lamellen zwischen amorphen Bereichen wächst. [126, 127].

Die beobachteten Sphärolithe bestehen somit aus teilkristallinem P3HT. Dies entspricht den Beobachtungen von Moulé et al.[118]. Zur Bildung von Sphärolithen

¹⁰Durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jones, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, TU Braunschweig

sind Kristallisationskeime [127] notwendig. Dies konnten die Untersuchungen bestätigen. Nur in Lösungen, die PCBM als Keimbildner enthielten, kam es zum Wachstum der Sphärolithe. Somit ist PCBM in der P3HT:PCBM-Morphologie für die Kristallbildung von P3HT notwendig. Die Größe der P3HT-Kristalle im Netzwerk wird bestimmt vom Nitrobenzolanteil und der Verdampfungszeit des Lösemittelgemischs bei der Rotationsbeschichtung. Es lässt sich schlussfolgern, dass sich für Nitrobenzolanteile größer 4% große P3HT-Domänen bilden. Diese wachsen bei längerem Ausheizen über die Exzitonendiffusionslänge (*Bedingung 1*) hinaus. Dadurch sinkt die Kurzschlussstromdichte bei längerem Ausheizen (siehe Anhang C.1 bis C.8).

Anhand der Ergebnisse der Kristallbildungsuntersuchungen kann bereits während des Lösemittelverdampfens bei der Rotationsbeschichtung auf die Bildung von kristallinen P3HT geschlossen werden. Damit kann die niedrige Leerlaufspannung auf teilkristallines P3HT zurückgeführt werden. Dies hat eine hohe Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) zur Folge und erklärt die hohen Kurzschlussstromdichten der unbehandelten Solarzellen.

7.1.5. AFM- und UV/Vis-Untersuchungen

Sollte sich bereits beim Lösemittelverdampfen während der Rotationsbeschichtung teilkristallines P3HT bilden, muss dies in den P3HT:PCBM-Schichten nachweisbar sein. So müssten CB:NtB (x%)-P3HT:PCBM-Schichten mit teilkristallisiertem P3HT (eventuell agglomeriertem P3HT) im Vergleich zu CB:NtB (0%)-Schichten mit homogen verteiltem amorphen P3HT rauere Oberflächen bilden. Eine Messmethode zur Analyse der Schichttraugkeit ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM).

Mit der UV/Vis-Spektroskopie konnten Moulé et al.[118] an einem ausgeprägten Sattelpunkt bei 600 nm agglomeriertes P3HT in P3HT:PCBM-Schichten nachweisen. Im Folgenden soll dies auch untersucht werden. Darüber hinaus sollen die AFM- und UV/Vis-Messungen weitere Informationen über Veränderungen in der Morphologie während des thermischen Annealings liefern. Die elektrischen Messungen deuteten auf eine Steigerung des Ladungstransports durch verbesserte Transportpfade (*Bedingung 3*) hin.

In Abbildung 7.10a ist exemplarisch ein AFM-Bild einer unbehandelten P3HT:PCBM-Schicht für eine Nitrobenzolkonzentration von 4% dargestellt. Die RMS-Rauigkeit beträgt 50 nm.

Für die gemessenen Rauigkeiten der CB:NtB (x%)-Schichten konnte keine Abhängigkeit vom thermischen Annealing nachgewiesen werden. Die quadratischen Mittelwerte (RMS) der Rauigkeiten liegen in der Größenordnung 30 bis 60 nm¹¹. Dies sind sehr große Werte im Vergleich zu denen der CB:NtB (0%)-Schichten

¹¹Die genauen RMS-Werte befinden sich im Anhang C.9.

7. Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv

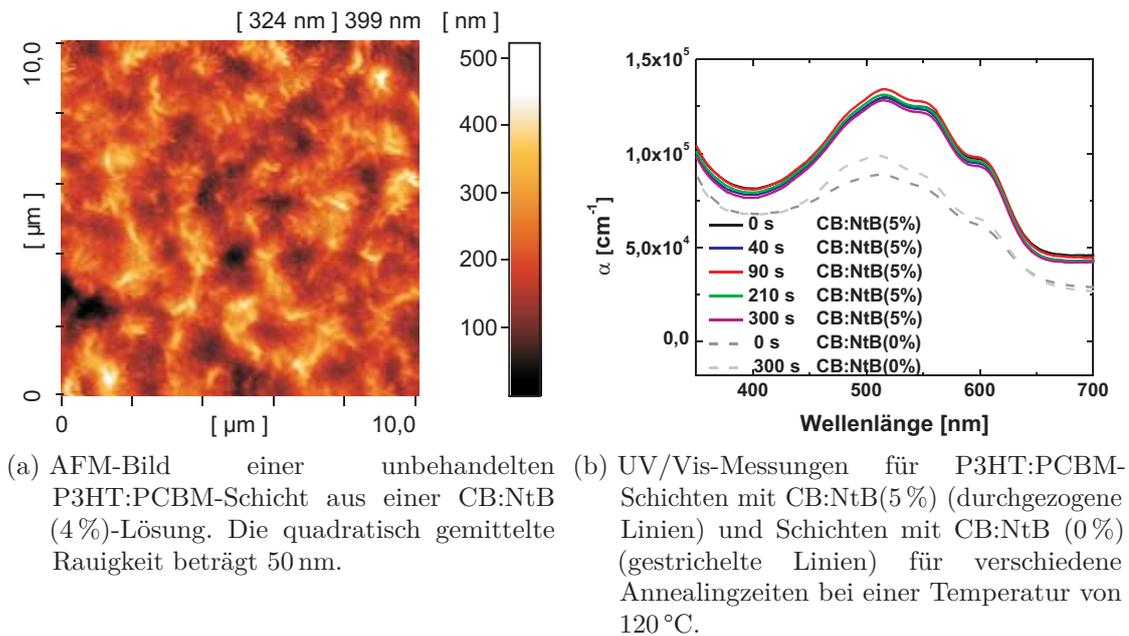


Abbildung 7.10.: Rasterkraftmikroskopie- und UV/Vis-Untersuchungen für Schichten mit Nitrobenzol als Lösemitteladditiv.

(kleiner 10 nm). Demnach variiert die Rauigkeit bei einer mittleren Schichtdicke von 220 nm um mehr als 10 %.

Die höhere Rauigkeit in den CB:NtB(x %)-Schichten muss auch bei UV/Vis-Messungen berücksichtigt werden. Bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten (auch linearer Schwächungskoeffizient) α wird die Schichtdicke über das *Lambert-Beerschen-Gesetz* herausgerechnet. Da die Rauigkeit der Schichten sehr hoch ist, muss mit einer gemittelten Schichtdicke gerechnet werden, wodurch sich ein Fehler bei der Berechnung von α ergibt.

In Abbildung 7.10b ist der Absorptionskoeffizient über der Wellenlänge aufgetragen. Dargestellt ist das Spektrum des Absorptionskoeffizienten für CB:NtB(5 %)-Schichten für verschiedene Annealingzeiten bei einer Temperatur von 120 °C. Zum Vergleich sind die spektralen Absorptionskoeffizienten (gestrichelte Linien) für CB:NtB(0 %)-Schichten ohne Annealing und nach 300 s bei 120 °C aufgetragen. Deutlich erkennbar sind bei den CB:NtB(5 %)-Schichten die Absorptionsmaxima bei ca. 516 nm, 550 nm und 600 nm. Bei den Chlorbenzolproben finden sich die Maxima mit einer leichten Blauverschiebung. Dies sind für P3HT bekannte Absorptionen, die mit exzitonischen Übergängen bei ca. 2,05 eV und vibronischen Seitenbändern bei ca. 2,2 eV und 2,35 eV in Verbindung gebracht werden können

[128, 129]. Die Ausprägung des Sattelpunktes bei 600 nm wird durch die Bildung von P3HT-Agglomeraten verstärkt [118].

Bei Spektren von CB:NtB(0%)-Schichten wächst der Sattelpunkt bei 600 nm. Dies deutet auf wachsende P3HT-Agglomerate während des Annealings hin. Bei den Spektren der CB:NtB(x%)-Schichten ist der Bereich um 600 nm bereits bei unbehandelten Schichten sehr ausgeprägt. Dies deutet auf eine hohe Agglomeration und Teilkristallisation von P3HT in diesen Schichten hin. Die geringe Änderung des Absorptionskoeffizienten während des Annealings weist auf eine ebenfalls nur geringe Änderung der Morphologie hin.

Die höhere Absorption der CB:NtB(x%)-Schichten hängt vermutlich mit der rauen Oberfläche dieser Schichten zusammen. Durch eine stärkere Streuung können die CB:NtB(x%)-Schichten im Vergleich zu den CB:NtB(0%)-Schichten weniger Licht passieren lassen.

In der Arbeit von Moulé et al.[118] konnte eine Steigerung des Absorptionskoeffizienten bei 600 nm für zunehmende Nitrobenzolkonzentrationen in der Lösung bis 6,25 % gemessen werden. Diese Steigerung wurde mit einer angewachsen Agglomeration von P3HT in Verbindung gebracht.

Diskussion: AFM- und UV/Vis-Untersuchungen

Die Ergebnisse der AFM- und UV/Vis-Untersuchungen bestätigen den großen Einfluss von Nitrobenzol auf das P3HT:PCBM-Netzwerk. Die AFM-Messungen zeigten eine deutlich gestiegene Rauigkeit der P3HT:PCBM-Schichten im Vergleich zu P3HT:PCBM-Zellen ohne Nitrobenzolanteil. Auch in den UV/Vis-Messungen an P3HT:PCBM-Schichten war der Einfluss von Nitrobenzol nachweisbar. Der ausgeprägte Sattelpunkt bei Wellenlängen um 600 nm deutet auf verstärkte P3HT-Agglomerationen hin. Diese könnten die hohe Rauigkeit der Schichten verursacht haben. So lassen die Messungen eine Morphologie vermuten, in der sich teilkristallines P3HT direkt nach dem Beschichten zu großen Clustern angehäuft hat. Diese Agglomerate sind von PCBM umgeben. Das Netzwerk aus P3HT und PCBM bildet sich beim Verdampfen der Lösemittel während der Rotationsbeschichtung aus und verändert sich während des thermischen Annealings kaum. Dies belegen die temperaturkonstanten Rauigkeiten und die geringe Variation des Absorptionskoeffizienten beim Annealing.

7.1.6. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Eine Antwort auf die Frage nach dem vertikalen Konzentrationsverlauf (*Bedingung 4*) in CB:NtB (x%)-Schichten konnte der Vergleich von invertierten und konventionellen Solarzellen nicht liefern. Als Ursache für die höhere Kurzschlussstromdichte bei invertierten Solarzellen wurde ein vertikaler Konzentra-

7. Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv

tionsgradient (*Bedingung 4*) von P3HT und PCBM vermutet (siehe Unterabschnitt 7.1.2). Um dies belegen zu können, wird im folgenden Abschnitt der P3HT- und PCBM-Konzentrationsverlauf der CB:NtB (x%)-Schichten mithilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) untersucht.

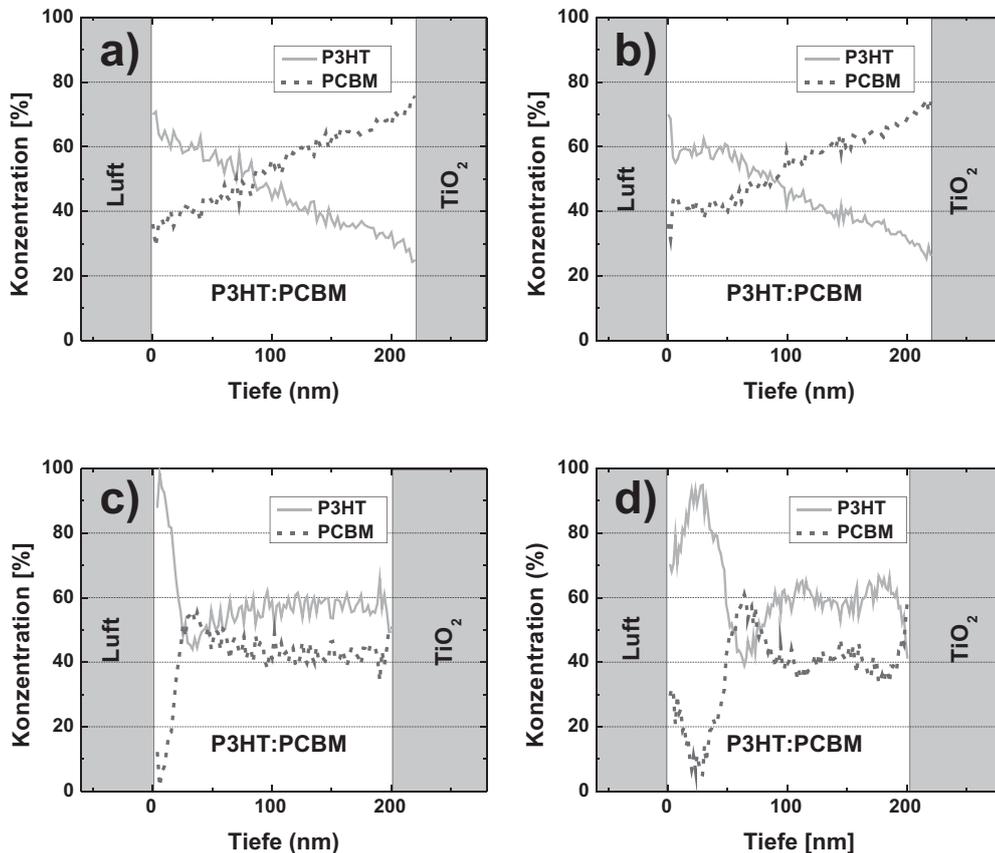


Abbildung 7.11.: a) Unbehandelt, CB:NtB (5 %); b) 300 s bei 120 °C, CB:NtB (5 %); c) Unbehandelt, CB:NtB (0 %); d) 300 s bei 120 °C, CB:NtB (0 %)[80].

In Abbildung 7.11 sind die Ergebnisse der SIMS-Messungen dargestellt. Aufgrund der hohen Kurzschlussstromdichten und ihrer großen Dynamik (siehe Anhang C.2) wurde sich für Schichten mit einem Nitrobenzolanteil von 5 % entschieden. Gemessen wurde anhand von zwei P3HT:PCBM-Schichten mit einem Nitrobenzolanteil und zwei P3HT:PCBM-Schichten ohne Additiv. Jeweils eine Schicht wurde ohne weitere Nachbehandlung vermessen, die jeweils andere Schicht wurde für 300 s bei 120 °C auf die Heizplatte gelegt. Beschichtet wurden die P3HT:PCBM-Schichten auf 10 nm TiO_2 ¹².

¹²Dies entspricht einem invertierten Zellaufbau.

Die in Abbildung 7.11 über der Tiefe aufgetragene prozentuale P3HT-Konzentration wurde aus der gemessenen Schwefelkonzentration berechnet. Die PCBM-Konzentration wurde aus dieser durch Auffüllung auf 100 % bestimmt. Der genaue prozentuale Anteil hängt stark von der Schwefelkalibrierung der SIMS-Messung und von der Erfassung von allen in der Schicht enthaltenen Elementen ab. Kleine Abweichungen können den prozentualen Anteil von P3HT verschieben. Die CB:NtB(0 %)-Schichten (Abb. 7.11 c und d) zeigen hierbei eine leicht überhöhte P3HT-Konzentration.

Die Ergebnisse der SIMS-Messungen belegen einen deutlichen Unterschied zwischen P3HT:PCBM-Schichten mit und ohne Nitrobenzolanteil. Die CB:NtB (5 %)-Schicht bildet nach der Rotationsbeschichtung einen P3HT-Konzentrationsgradienten, der von ca. 70 % auf der Luftseite auf ca. 25 % auf der TiO₂-Seite abnimmt. Dabei verläuft die Abnahme der Konzentration annähernd linear. Der Tiefenverlauf der P3HT:PCBM-Schicht mit CB:NtB (5 %) nach 300 s bei 120 °C ähnelt dem der unbehandelten Schicht (siehe Abbildung 7.11b). Auch hier gibt es eine graduelle Abnahme der P3HT-Konzentration von ca. 70 % auf der Luftseite auf ca. 25 % auf der TiO₂-Seite.

Einen deutlichen Unterschied zu den P3HT:PCBM-Schichten mit Nitrobenzolanteil zeigen die P3HT-Konzentrationsverläufe in den CB:NtB(0 %)-Schichten (siehe Abbildung 7.11 c und d). Wie bereits in Abschnitt (5.2.1) behandelt, bildet sich hier an der Oberfläche eine Schicht mit hoher P3HT-Konzentration aus. Dem Maximum folgt ein steiler Abfall in der P3HT-Konzentration. Bei der unbehandelten Schicht kommt es anschließend zu einem leichtem Anstieg zur TiO₂-Grenzschicht hin. Auffällig bei den nitrobenzolfreien Schichten ist die deutliche Änderung der P3HT-Konzentration nach 300 s bei 120 °C auf der Heizplatte. Dabei reichert sich beim Ausheizen P3HT in der Schichtmitte an.

Schließlich wurde bei der Auswertung der gemessenen Elementkonzentrationen über die Schichtdicke (hier nicht gezeigt) eine Stickstoffkonzentration auf Rauschniveau gemessen. Diese Messung deutet auf eine Abwesenheit von Nitrobenzol in der gemessenen Schicht hin.

Diskussion: Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Die SIMS-Messungen belegen einen vertikalen Konzentrationsgradienten (*Bedingung 4*) in CB:NtB(5 %)-Schichten. Somit wird der Ladungstransport neben der Ladungsträgermobilität (*Bedingung 2*) und den vermuteten Transportpfaden in der Schicht (*Bedingung 3*) auch durch den vertikalen Konzentrationsverlauf (*Bedingung 4*) bestimmt. Damit sollte es eine Bevorzugung von invertierten Solarzellen geben¹³.

¹³In Abschnitt 7.1.2 konnte nur eine sehr leicht erhöhte Kurzschlussstromdichte für invertierte Solarzellen gemessen werden.

Der Vergleich von SIMS-Messungen mit und ohne Annealing zeigte fast keinen Unterschied im Konzentrationsverlauf. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Bauteiluntersuchungen aus Abschnitt 7.1.2 und den AFM- und UV/Vis-Messungen aus Unterabschnitt 7.1.5. Alle Ergebnisse deuten auf eine temperaturunabhängige Morphologie hin.

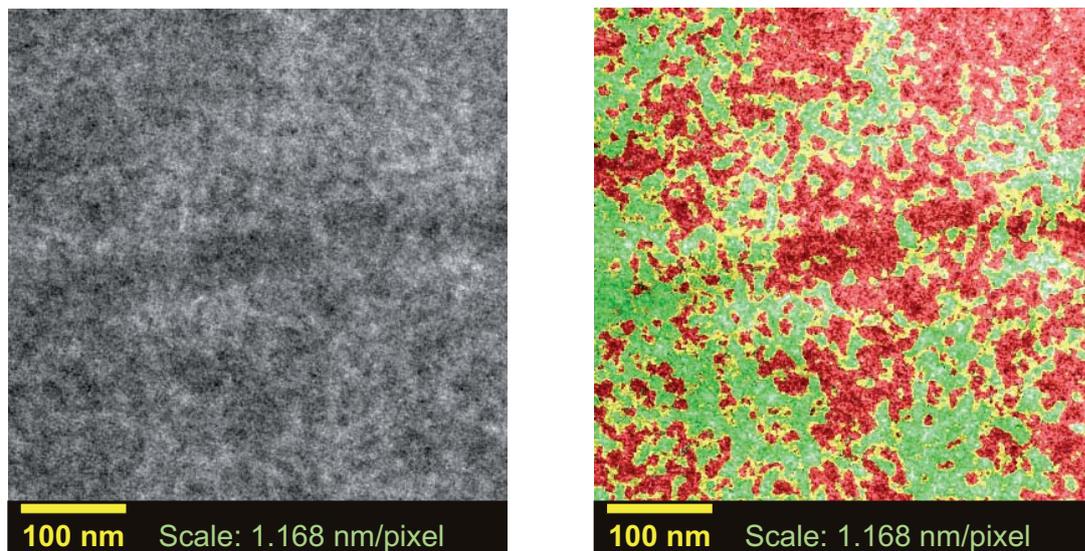
Der Unterschied in den SIMS-Messungen zwischen den CB:NtB(0%)-Schichten und den CB:NtB(5%)-Schichten ist auffällig. Während P3HT in den Schichten mit Nitrobenzol als Lösemitteladditiv einen fast linearen Konzentrationsabfall zeigt, bilden CB:NtB(0%)-Schichten eine hohe P3HT-Konzentration an der Oberfläche und weisen einen in der Schichtmitte konstanten Verlauf auf. Wie in Abschnitt 5.2 diskutiert, wird die Anreicherung von P3HT an der Luftgrenzschicht mit unterschiedlichen Oberflächenenergien von P3HT und PCBM begründet. Der lineare Abfall der P3HT-Konzentration in den CB:NtB(5%)-Schichten deutet auf eine unzureichende Entmischung von P3HT und PCBM während der Rotationsbeschichtung hin. Wie die Kristallisationsuntersuchungen in Unterabschnitt 7.1.4 sowie die UV/Vis-Messungen (7.1.5) und die Ergebnisse von Moulé [118] andeuten, bildet P3HT beim Verdampfen des Lösemittelgemisches agglomerierte Teilkristalle. Der graduelle Konzentrationsverlauf von P3HT in den CB:NtB(5%)-Schichten legt eine Kristallisation und Verklumpung von P3HT während des Lösemittelverdampfen bei der Beschichtung nahe. Diese Verklumpung von P3HT-Kristallen wächst bis zur Luftgrenzschicht an. Im Gegensatz dazu fällt es P3HT und PCBM in den CB:NtB(0%)-Schichten leichter, durch ihre unterschiedlichen Oberflächenenergien getrennte Phasen zu bilden (siehe 5.2.1). Dies erklärt die unterschiedlichen Verläufe in der SIMS-Messung.

7.1.7. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Optimierung der Effizienz der Solarzelle müssen P3HT und PCBM in der Morphologie eine effiziente Exzitonendissoziation an den Phasengrenzflächen (*Bedingung 1*), eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit (*Bedingung 2*) und eine gute Vernetzung (*Bedingung 3*) von P3HT und PCBM aufweisen. Die bisherigen Untersuchungen lassen auf hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten in einem aus teilkristallinem P3HT gebildeten Netzwerk schließen. Um weitere Informationen über die Domänenverteilung und -größen von P3HT sowie über das aus beiden Stoffen gebildete Netzwerk bzw. die Transportpfade in der Schicht zu erhalten, wurden Untersuchungen mit einem analytischen Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt.

In Abbildung 7.12a und 7.12b sind der ESI-Bildstapel bei 19 eV und das mit dem ESI-Bildstapel berechnete Dreiphasenbild für eine CB:NtB(5%)-Schicht ohne Annealing dargestellt. Unterlegt wurde das Dreiphasenbild mit dem ESI-Bild bei 19 eV. Zum Vergleich finden sich in Abbildung 7.13a und 7.13b die entsprechenden

TEM-Bilder nach thermischem Annealing von 300 s bei 120 °C. Wie in Abschnitt 5.1 werden P3HT-reiche Domänen in grün, PCBM-reiche Domänen in rot und eine amorphe Mischphase aus P3HT und PCBM in gelb dargestellt. Im ESI-Bild bei 19 eV erscheint P3HT hell und PCBM dunkel. Die Schichtdicke der TEM-Proben beträgt 78 nm¹⁴.



(a) ESI-Bildstapel bei 19 eV: CB:NtB (5%), unbehandelt

(b) Dreiklassenbild: CB:NtB (5%), unbehandelt

Abbildung 7.12.: CB:NtB (5%), unbehandelt; grün: P3HT, rot: PCBM, gelb: Mischphase aus P3HT und PCBM

Die Dreiklassenbilder zeigen für die unbehandelte und annealte Schicht eine sehr ähnliche Morphologie. Die unbehandelte Probe weist 7 bis 10 nm große P3HT-reiche Domänen mit einer groben und aufgerauten Oberfläche auf. Umgeben sind die P3HT-reichen Domänen von einer dünnen, gelben Mischschicht. Wie am linken unteren Bildrand zu sehen ist, verbinden sich die kleinen P3HT-reichen Domänen miteinander zu langen, schmalen Pfaden und großen P3HT-Clustern (20 nm bis 70 nm). Die Vernetzung von P3HT-reichen Clustern und Domänen ist nicht optimal, da es einzelne P3HT-Inseln ohne Verbindung zum Netzwerk gibt. In vielen anderen Regionen werden die P3HT-reichen Domänen von der gelben Mischphase getrennt. In die Regionen, in denen sich weder P3HT noch die Mischphase befinden, ist das PCBM eingebettet. In der gemessenen Schicht gibt es, ähnlich wie bei P3HT, große Regionen mit hohem PCBM-Anteil. Diese befinden sich am mittleren und oberen Bildrand und sind über 100 nm groß. Somit sind die P3HT-reichen und

¹⁴In Anhang C.10 finden sich die Solarkonstanten von Vergleichssolarzellen.

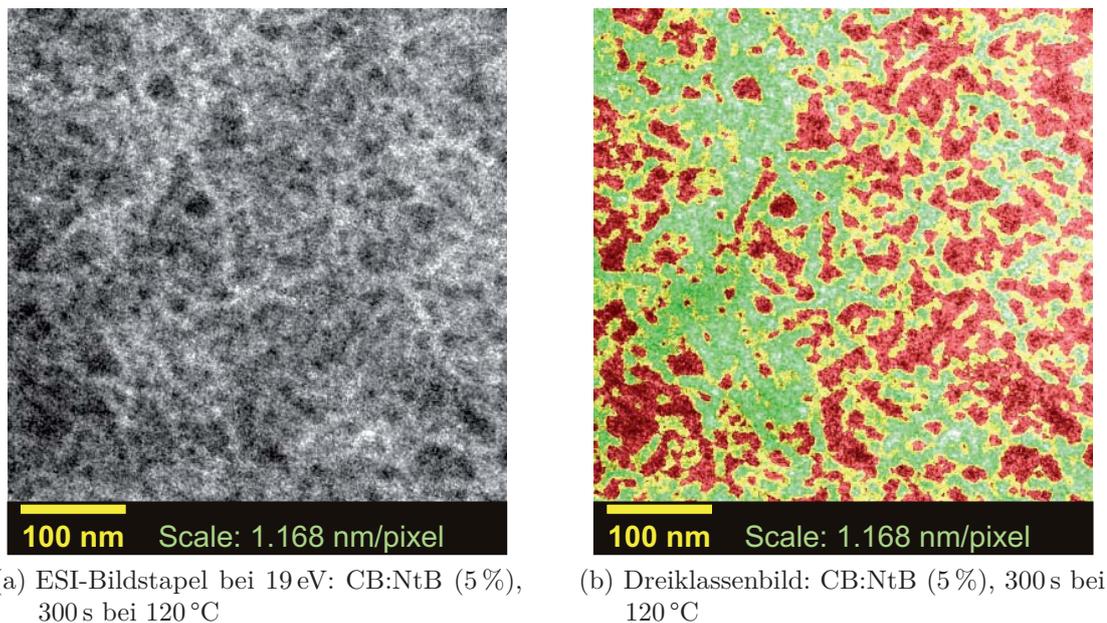


Abbildung 7.13.: CB:NtB (5%), mit Annealing; grün: P3HT, rot: PCBM, gelb: Mischphase aus P3HT und PCBM

die PCBM-reichen Cluster sehr inhomogen über die Schicht verteilt. Die genaue Verteilung hängt hierbei von der Stelle der Messung und der Probe ab. In Anhang (C.1b) ist das Dreiklassenbild für eine andere CB:NtB(5%)-Schicht ohne Annealing dargestellt. Das Bild ist vergleichbar mit Abbildung 7.12b. Auch hier haben P3HT und PCBM größere Cluster ausgebildet.

Die thermisch annealte CB:NtB (5%)-Schicht ist als Dreiklassenbild in Abbildung 7.13b dargestellt. Die Morphologie sieht ähnlich aus wie die der unbehandelten Probe in Abbildung 7.12b. Auch hier gibt es kleine, schmale P3HT-reiche Domänen in der Größenordnung von 7 bis 10 nm, die sich zu großen Clustern verbinden, und Regionen mit großem P3HT- und PCBM-Anteil. Die Unterschiede zwischen der unbehandelten und der annealten Probe bestehen in der Form und Oberfläche der P3HT-reichen Domänen. Die grobe und raue Oberfläche von P3HT erscheint in dem Dreiklassenbild der annealten Probe glatter als in dem der unbehandelten Probe. Als weiteren Unterschied ist die verbesserte Vernetzung zwischen den P3HT-reichen Domänen zu nennen. Es gibt dementsprechend weniger P3HT-reiche Inseln als in der unbehandelten Probe.

Da es sich bei den oben gezeigten TEM-Bildern um zweidimensionale Bilder der Transmission handelt, muss man bei der Interpretation vorsichtig sein. Domänen, die sich im Bild nebeneinander befinden, können in der dreidimensionalen Schicht räumlich getrennt voneinander liegen. Für das P3HT:PCBM-Netzwerk liegt die

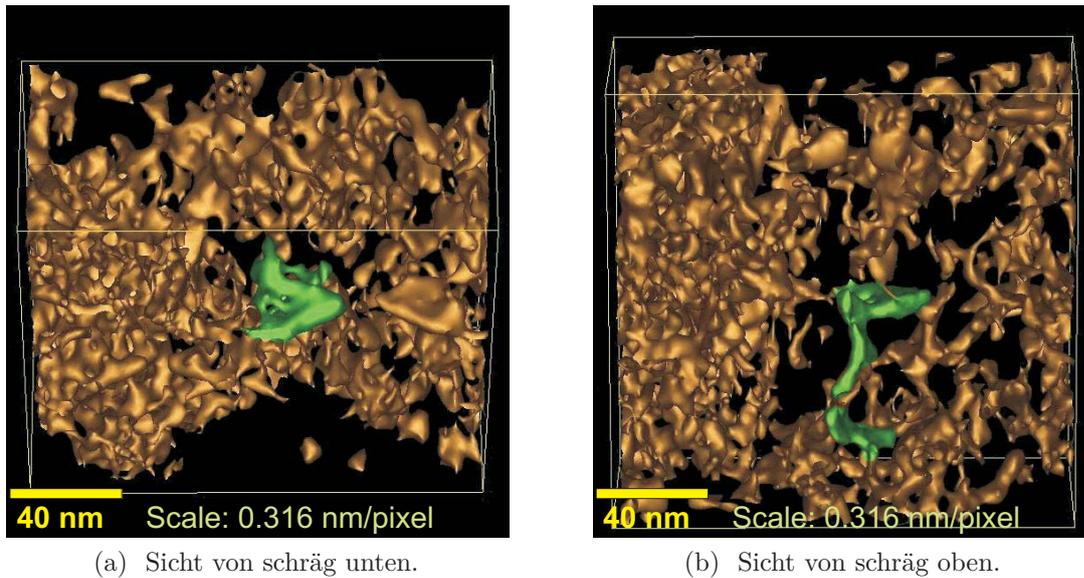


Abbildung 7.14.: 3D-Bild P3HT-Netzwerk: CB:NtB (5%), 300 s bei 120 °C; die hervorgehobene P3HT-Domäne verläuft durch die ganze Schicht.

Konsequenz in der schwierigen Beurteilung von Konzentrationsgradienten und realen Vernetzungen in der Schicht. Diese sind jedoch für die Effizienz der Solarzelle von großer Bedeutung.

Durch Verkipfung der Probe bei den TEM-Untersuchungen ist es möglich, aus den ESI-Reihen bei 19 eV und einer Beschleunigungsspannung von 60 kV dreidimensionale P3HT-Strukturen zu berechnen. Für Hellfeldbilder ist diese Technik als Elektronentomografie bekannt [66, 67, 130]. Da es sich bei dem folgenden 3D-Bild (Abbildung 7.14) um einen Zoom in die oben untersuchte Schicht handelt, musste der Vergrößerungsfaktor angepasst werden. Aus der Kenntnis der Schichtdicke von 78 nm ist ein Vergrößerungsfaktor von 0,316 nm / Pixel abgeschätzt worden. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Dargestellt sind die Iso-Oberflächen der P3HT-reichen Domänen. Zu sehen ist ein feines über die Schicht verlaufendes Netzwerk aus P3HT. Da es schwierig ist, einzelne P3HT-Pfade zu unterscheiden, wurde in Abbildung 7.14a und 7.14b ein markanter P3HT-Pfad grün markiert. Durch die Darstellung von unten und oben kann der Verlauf dieser P3HT-Domäne durch die Schicht demonstriert werden. Die Domäne besteht aus einer schmalen und einer breiten Seite. In Abbildung 7.15 ist das dreidimensionale P3HT-Netzwerk für verschiedene Kippwinkel dargestellt.

Wie bereits in den Abbildungen 7.12a bis 7.13b gesehen, bilden die P3HT-reichen Cluster Bereiche mit großer und Bereiche mit geringer Konzentration von P3HT-reichen Domänen. Durch die Darstellung in 3D ist eine bessere Auflösung der

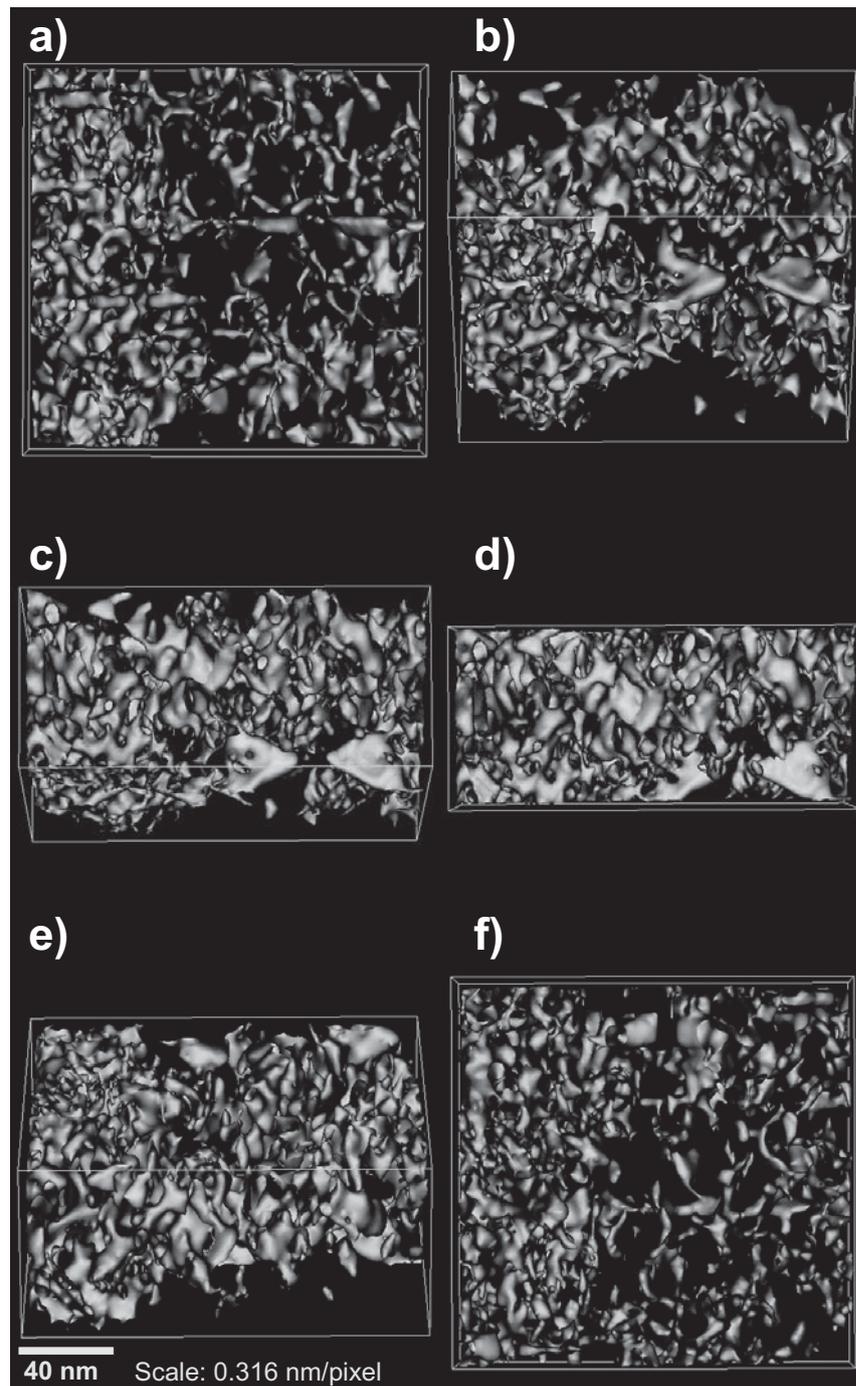


Abbildung 7.15.: Drehung eines 3D-P3HT-Netzwerks. Aus ESI-Bildstapel bei 19 eV. CB:NtB (5 %), 300 s bei 120 °C; a) von unten, b) schräg unten, c) schräg unten, d) von der Seite, Luftseite ist oben, e) schräg oben, f) von oben

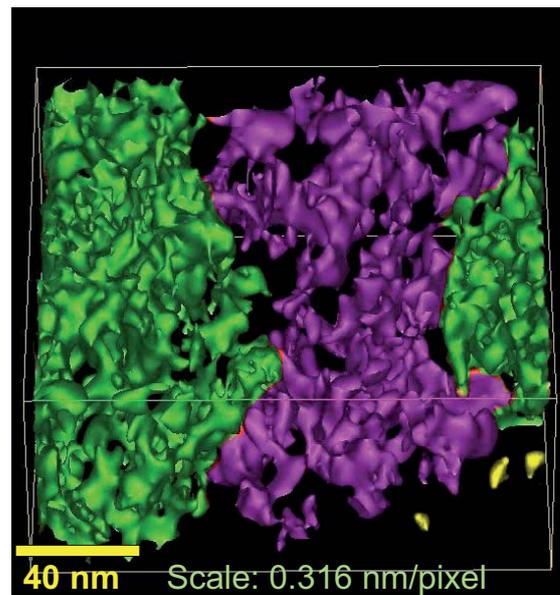


Abbildung 7.16.: P3HT-Netzwerk: CB:NtB (5%), 300 s bei 120 °C; grüne Bereiche: dichtes P3HT-Netzwerk, lila Bereiche: feines und dünnes P3HT-Netzwerk, gelbe Bereiche: P3HT-Inseln

großen P3HT-Cluster möglich. In Abbildung 7.16 sind Bereiche mit hoher P3HT-Konzentration in grün und die Bereiche mit niedriger in P3HT-Konzentration lila dargestellt. Die grünen Bereiche zeigen ein sehr feines P3HT-Netzwerk. Es besteht aus den bereits gezeigten schmalen P3HT-Domänen. Im lila gefärbten Bereich finden sich größere Lücken im P3HT und längere, über die ganze Schichtdicke verlaufende, einzelne Domänen. Zusätzlich finden sich auch einzelne P3HT-Inseln ohne Verbindung zum Netzwerk oder zu den Grenzschichten (gelb eingefärbt).

Diskussion: Analytische Transmissionselektronenmikroskopie

Durch die Untersuchung an zwei- und dreidimensionalen TEM-Bildern können im ersten Teil dieser Diskussion Aussagen über bisher offene Fragen zu P3HT- und PCBM-Domänengrößen und Grenzflächendichten und somit über die Exzitonendiffusion (*Bedingung 1*) sowie über das Netzwerk von P3HT und PCBM mit direkten Transportpfaden (*Bedingung 3*) durch die Schicht gemacht werden. Zusätzlich ermöglichen die TEM-Untersuchungen im zweiten Teil der Diskussion auch Aussagen über kristallines P3HT (*Bedingung 2*) und über den vertikalen Konzentrationsverlauf (*Bedingung 4*) von P3HT und PCBM in der Schicht.

Die TEM-Untersuchungen an CB:NtB (5%)-Schichten (siehe Abbildung 7.12a bis 7.13b) zeigen eine Bildung des P3HT:PCBM-Netzwerks bereits während der Rota-

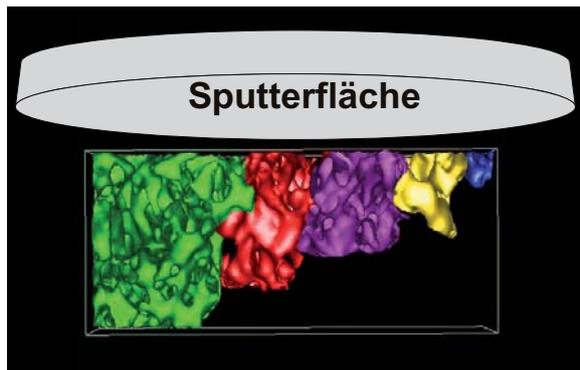
tionsbeschichtung. Dies passt zu den Ergebnissen der vorangegangenen Messungen. Die P3HT-Domänen liegen im Größenbereich von 10 nm. Damit sind sie im Bereich typischer Exzitonendiffusionslängen von Polymeren, die in der Größenordnung von 4 bis 15 nm [30–33] liegen. Diese Morphologie macht eine Diffusion der Exzitonen und eine Dissoziation (*Bedingung 1*) an den P3HT:PCBM-Grenzflächen sehr wahrscheinlich. Da sich die P3HT-reichen Domänengrößen durch das thermische Annealing nicht ändern, kann der gemessene Anstieg der Kurzschlussstromdichte nach kurzem Annealing (siehe Abschnitt 7.1.2) nur in sehr geringem Maße durch das Wachstum der P3HT-reichen Domänen zustande kommen.

Ebenso wichtig für die Kurzschlussstromdichte ist der Ladungstransport in der Morphologie. Ein ungehinderter Ladungstransport zu den Elektroden verbessert die Kurzschlussstromdichte (*Bedingung 3*). P3HT bildet bereits während der Beschichtung ein Netzwerk mit direkten Transportpfaden zu den Elektroden aus. Während des thermischen Annealings ändert sich die Struktur wenig. Auffällig ist die Glättung der Oberfläche und die besseren Verknüpfungen der P3HT-reichen Domänen. Ein Zusammenhang mit einem verbesserten Ladungstransport (*Bedingung 3*) wird vermutet.

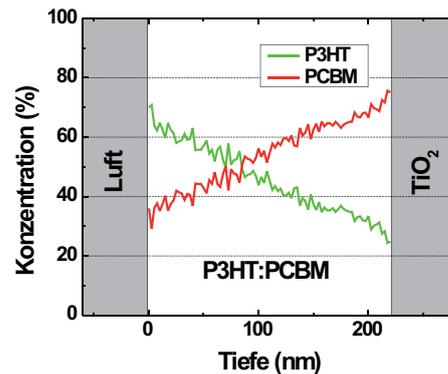
Die Konzentrationsverteilung von P3HT-reichen Domänen in der Schicht ist sowohl für die Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) als auch für den Ladungstransport über Transportpfade (*Bedingung 3*) wichtig. In Abbildung 7.16 wurden die P3HT-reichen Domänen in drei unterschiedliche Konzentrationszonen unterteilt. Die grün eingefärbten Regionen bestehen aus einem sehr dichten Netzwerk aus kleinen P3HT-reichen Domänen. Diese Regionen sind bei der Ladungsträgertrennung (*Bedingung 1*) und beim Ladungsträgertransport (*Bedingung 3*) sehr effizient. Demgegenüber gibt es in der Morphologie auch Regionen, die zu Verlusten führen. Im mittleren Bild, lila eingefärbt, befinden sich große Bereiche ohne P3HT. Diese Regionen sind nicht effizient, da hier der zur Verfügung stehende Raum nicht wie im grünen Bereich durch ein Absorbernetzwerk ausgefüllt ist. Ein dritter Bereich, der nicht zum Kurzschlussstrom beitragen kann, besteht aus den gelb eingefärbten P3HT-Inseln am rechten unteren Bildrand. In diesen Inseln können sich Exzitonen durch Lichtabsorption bilden und an den Grenzflächen dissoziieren. Jedoch ist durch den fehlenden Kontakt zu den Elektroden ein Abtransport der Löcher nicht möglich (*Bedingung 3*). Dadurch gehen die Ladungsträger durch Rekombination dem Kurzschlussstrom verloren.

Die dreidimensionalen Strukturen in Abbildung 7.14a und 7.14b zeigen die Iso-Oberflächen von P3HT-reichen Domänen nach dem thermischen Annealing. Die grün eingefärbten P3HT-reichen Domänen haben die Form von *Lamellen*. Sie deuten auf zueinander ausgerichtete, über mehrere Lagen kristallisierte P3HT-Moleküle hin (*Bedingung 2*). P3HT kristallisiert in einer (100) Ebene mit verschiedenen

Ausrichtungen [74, 131, 132]. Drummy et al. [74] zeigten durch die Aufschichtung von kristallinem P3HT die Ausbildung von Fasern. Diese Fasern liegen in der Größenordnung von 15 nm. Vermutlich handelt es sich bei den in den TEM-Untersuchungen gesehenen P3HT-Lamellen um solche teilkristallinen P3HT-Fasern. Durch eine weitere Steigerung der Auflösung des TEMs müssten die Kristallebenen durch Interferenzmuster sichtbar gemacht werden können.



(a) Modell der SIMS-Messung



(b) SIMS-Profil für eine unbehandelte CB:NtB (5%)-Probe

Abbildung 7.17.: Das SIMS-Profil ergibt sich aus einer Mittelung der in der Sputterfläche enthaltenen P3HT-Konzentration. Farblich unterschieden werden P3HT-Cluster, die in der Schicht unabhängig voneinander entstehen.

Abschließend wird auf den vertikalen Konzentrationsverlauf (*Bedingung 4*) eingegangen. In Abschnitt 7.1.6 wurde der vertikale P3HT-Konzentrationsverlauf mithilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) untersucht. Die Ergebnisse zeigten einen P3HT-Konzentrationsgradienten, der von der Luftgrenzschicht in Richtung TiO₂-Grenzschicht abnimmt. Die dreidimensionalen Tomografieausnahmen machen es möglich, die Ergebnisse der TEM-Messungen qualitativ mit den SIMS-Messungen zu vergleichen. In Abbildung 7.15 d ist das dreidimensionale P3HT-Netzwerk mit Blick von der Seite dargestellt. Qualitativ lässt sich ebenfalls eine P3HT-Anhäufung an der Luftgrenzschicht feststellen. Wie bei den SIMS-Messungen nimmt die P3HT-Konzentration ab. Im Gegensatz zu den SIMS-Messungen zeigt das 3D-Netzwerk einen ortsabhängigen Unterschied in der P3HT-Verteilung. In den Regionen mit geringerer P3HT-Konzentration (rechter Bildteil) gibt es eine deutliche Anreicherung mit P3HT an der Oberfläche. Im Gegensatz dazu zeigen die Regionen mit hohem P3HT-Anteil (linker Bildteil) keinen sichtbaren Unterschied in der vertikalen P3HT-Konzentration. Da die Sputterfläche der SIMS-Messungen die Massenelemente über einen großen Flächenbereich mittelt, können lokale Konzentrationsunterschiede nicht aufgelöst werden. So ergibt sich aus der Mittelung unterschiedlich großer

P3HT-Cluster der Konzentrationsverlauf der SIMS-Messung. Veranschaulicht wird dies in Abbildung 7.17a. Die lokalen Konzentrationsunterschiede erklären den geringen Unterschied in der Kurzschlussstromdichte zwischen den konventionellen und invertierten Solarzellen¹⁵ (siehe Abschnitt 7.1.2).

7.1.8. Zusammenfassung: Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv

Dieses Kapitel hatte zum Ziel, eine Methode zu untersuchen, mit der effiziente P3HT:PCBM-Solarzellen mit folgenden Eigenschaften hergestellt werden können:

1. Die mit dieser Methode hergestellten Solarzellen erfüllt alle *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen.
2. Die Solarzellen lassen sich schnell und kostengünstig herstellen.
3. Die Solarzellen sind während der Produktion temperaturstabil.

Durch den Zusatz von Nitrobenzol als Lösemitteladditiv zum Hauptlösemittel Chlorbenzol können diese drei Eigenschaften erfüllt werden.

1. Die mit dieser Methode hergestellten Solarzellen erfüllt alle vier Bedingungen für die Morphologie von effizienten Solarzellen.

Die TEM-Untersuchungen konnten P3HT-reiche und PCBM-reiche Domänen in der Größenordnung der Exzitonendiffusionslänge (*Bedingung 1*) zeigen. Diese Domänen verändern sich während des thermischen Annealings nicht.

Für die hohen Effizienzen direkt nach der Rotationsbeschichtung sind hohe Ladungsträgermobilitäten in teilkristallinem P3HT (*Bedingung 2*) verantwortlich. Diese bewirken einen besseren Ladungstransport und eine höhere Polaronendissoziationswahrscheinlichkeit. Auf teilkristallines P3HT konnte durch Messungen der Leerlaufspannung, von unipolaren Bauelementen, AFM und UV/Vis geschlossen werden. In Kristallbildungsuntersuchungen konnte außerdem ein Wachstum von teilkristallinen Sphärolithen, die aus P3HT unter Anwesenheit von PCBM entstehen, gezeigt werden. Die Größe der Sphärolithe ist abhängig von der Nitrobenzolkonzentration. Dabei wirkt Nitrobenzol auf P3HT entweder durch den im Vergleich zu Chlorbenzol höheren Siedepunkt oder das hohe Dipolmoment. Auf ein Fortschreiten der Kristallisierung während des thermischen Annealings gibt es keine eindeutigen Hinweise.

Während der Rotationsbeschichtung kommt es zu einer Verclustering von teilkristallinem P3HT. Dabei bildet sich ein Netzwerk mit direkten Transportpfaden

¹⁵Ein vertikaler Konzentrationsgradient hätte einen größeren Unterschied in der Kurzschlussstromdichte erwarten lassen.

durch die Schicht aus (*Bedingung 3*). Darauf deuten einerseits die unipolaren Bauelemente und AFM-Messungen und andererseits die TEM-Untersuchungen hin. Die Messungen der unipolaren Bauelemente zeigten sowohl für P3HT als auch für PCBM eine Verbesserung des Ladungstransports durch thermisches Annealing. Kristallisationen von PCBM konnten in der gesamten Arbeit nicht nachgewiesen werden. Somit muss der verbesserte Ladungstransport von PCBM andere Ursachen haben. Die Effizienzsteigerung nach kurzem thermischen Annealing wird dementsprechend auf eine Verbesserung des Ladungstransports (*Bedingung 2* und *3*) zurückgeführt.

Abschließend konnte durch SIMS- und dreidimensionale TEM-Untersuchungen ein vertikaler Konzentrationsgradient (*Bedingung 4*) für P3HT und PCBM nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis wird durch Bauteiluntersuchungen gestützt. Dies erklärt bei invertierten Solarzellen die leicht höheren Kurzschlussstromdichten.

2. Die Solarzellen lassen sich schnell und kostengünstig herstellen.

Solarzellen, die mit Nitrobenzol als Lösemitteladditiv hergestellt werden, bilden bereits während der Beschichtung ein Netzwerk aus teilkristallinem P3HT. Unbehandelte Solarzellen zeigen gute Effizienzen. Die Leistung kann durch kurzes Annealing weiter gesteigert werden. Somit könnte bei der Produktion von organischen Solarzellen auf lange und teure Trocknungswege verzichtet werden. Dadurch könnte der Herstellungsprozess deutlich vereinfacht und die Kosten könnten gesenkt werden.

3. Die Solarzellen sind während der Produktion temperaturstabil.

Thermische Annealingversuche zeigten eine leichte Effizienzsteigerung nach wenigen Sekunden. Im Anschluss änderte sich die Effizienzen auf der Heizplatte nicht weiter. Alle durchgeführten Messungen (elektrische Bauteilmessungen, AFM, UV/Vis, SIMS und TEM) zeigten übereinstimmend temperaturkonstante Morphologien. Die Messungen der unipolaren Bauelemente deuten darauf hin, dass PCBM an der Diffusion zur Oberfläche gehindert wird. Dadurch kommt es nicht wie bei nitrobenzolfreien Solarzellenschichten zur Bildung von hohen PCBM-Konzentrationen an der Oberfläche (vgl. Chang et al. [113]).

Somit können temperaturstabile Solarzellen gebaut werden, die kurze prozessbedingte Temperaturen über 100 °C ohne Änderungen in der Effizienz überstehen.



8. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Um die organische Photovoltaik zu einer konkurrenzfähigen Technologie auf dem Gebiet der erneuerbaren Energien zu entwickeln, finden weltweit intensive Forschungsaktivitäten statt. Die Forschungsleistung dieser Arbeit ist ein Teil dieser internationalen Anstrengungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Morphologie der Bulk Heterojunction von P3HT:PCBM-Solarzellen untersucht. In P3HT:PCBM-Solarzellen kann die Effizienz durch einen Nachbehandlungsprozess (*Annealing*) stark gesteigert werden. Diese Leistungssteigerung hat ihre Ursache in einer Umverteilung und Netzwerkbildung der P3HT- und PCBM-Moleküle in der photoaktiven Solarzellschicht.

Zur Charakterisierung und Bewertung der Morphologie wurden *vier Bedingungen* definiert, die die Morphologie in effizienten P3HT:PCBM-Solarzellen erfüllen muss:

1. Nach der Absorption der Photonen wird die Donordomänengröße durch die Exzitonendiffusionslänge auf 4 bis 15 nm [30–33] beschränkt. Somit müssen die P3HT-Domänen für eine effiziente Exzitonendissoziation sehr klein sein.
2. Eine hohe Ladungsträgermobilität im P3HT und PCBM ermöglicht einen besseren Stromtransport durch die Solarzelle. Gemeinsam mit einer durch die Ladungsträgermobilität gesteigerten Polaronenpaardissoziation erhöht diese die Kurzschlussstromdichte.
3. Durch die Bildung von P3HT- und PCBM-Transportpfaden durch die Schicht wird der Ladungstransport verbessert.
4. Eine günstige Konzentrationsverteilung der Donor- und Akzeptormoleküle verbessert den Ladungstransport durch die Schicht und verbessert das Diodenverhalten der Solarzelle.

Der Fokus dieser Arbeit lag in der Erforschung von Annealingprozessen unter dem Blickpunkt von drei Anforderungen. Erstens musste die Morphologie der Solarzellen den *vier Bedingungen* für effiziente Solarzellen genügen. Zweitens musste der Annealingprozess für eine kostengünstige Solarzellenproduktion sehr schnell sein und drittens eine Morphologie erzeugen, die stabil gegen thermische Einflüsse in der Produktion und im Betrieb ist.

Umgesetzt wurden diese Aufgabenstellungen durch den Vergleich von elektrischen Bauteilmessungen und morphologischen Untersuchungen. Erstmals wurde das neue Verfahren der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewandt. Im Modus der elektronenspektroskopischen Abbildung konnten aus den Energieverlustspektren der P3HT- und PCBM-Moleküle ein Materialkontrast zwischen diesen Molekülen dargestellt werden. Dieser wiederum ließ eine Differenzierung von P3HT-reichen und PCBM-reichen Phasen sowie einer Mischphase, bestehend aus P3HT und PCBM in der Bulk Heterojunction, in einer Nanometerauflösung zu. Durch die Anwendung eines Tomografieverfahrens konnten aus den Daten dreidimensionale Bilder von P3HT-Netzwerken berechnet werden.

Untersucht wurden in dieser Arbeit drei Annealingmethoden. Im ersten Ergebniskapitel wurden die Effekte des thermischen Annealings untersucht. Zu Beginn wurde sich mit dem zeitlichen Annealingverhalten und dessen Auswirkungen auf die ersten *drei Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen beschäftigt. Trotz einer Abnahme der Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) zeigte das thermische Annealing einen schnellen Anstieg der Kurzschlussstromdichte. Als Hauptursache wurde die Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch teilkristallisierendes P3HT sowie durch eine beginnende Netzwerkbildung identifiziert. Die verbesserte Ladungsträgermobilität sorgt neben einem besseren Ladungstransport auch für eine verbesserte Polaronenpaardissoziation. Anhand von Untersuchungen unterschiedlicher Schichtdicken konnte ebenfalls die große Bedeutung des Ladungstransports für die Effizienz der Solarzelle gezeigt werden. Unerwartet war die zwischenzeitliche Clusterung von P3HT-reichen Domänen. Dies führte zur Bildung eines leichten zwischenzeitlichen Abfalls in der Kurzschlussstromdichte.

Im zweiten Abschnitt des ersten Ergebniskapitels wurde der Einfluss des thermischen Annealings auf die *vierte Bedingung* für die Morphologie von effizienten Solarzellen untersucht. Die Analyse der vertikalen Konzentrationsverteilung von P3HT und PCBM während des Beschichtungsprozesses ergab die Ausbildung von Zonen mit hoher P3HT-Konzentration an der Luft- und der Substratgrenzschicht sowie einer höheren PCBM-Konzentration in der Schichtmitte. Die hohe P3HT-Konzentration an der Oberfläche wurde mit Unterschieden in der Oberflächenenergie zwischen P3HT und PCBM gedeutet. Während des thermischen Annealings wurde im vertikalen Konzentrationsprofil eine Umverteilung von P3HT und PCBM beobachtet. Ein Anstieg der P3HT-Konzentration und eine Ausbildung von P3HT-reichen Domänen ermöglichen einen besseren Ladungstransport durch die Solarzelle. Dies steht im Einklang mit der Steigerung der Kurzschlussstromdichte während des Annealings. Sowohl für unbehandelte als auch für annealte Proben konnte kein Konzentrationsgradient gezeigt werden. Als weitere Beobachtung ergaben die Messungen die Bildung hoher PCBM-Konzentrationen unterhalb der

Luftgrenzschicht. Die Diffusion von PCBM zur Oberfläche wurde als Ursache für den Abfall der Leistung nach langem thermischen Annealing gedeutet.

Im zweiten Ergebniskapitel wurde versucht, durch eine sehr kurze Annealingdauer P3HT:PCBM-Schichten herzustellen, die sowohl gute Ladungsträgertransporteigenschaften (*Bedingung 2* und *3*) aufweisen als auch einen Abfall der Exzitonendissoziation (*Bedingung 1*) und die Diffusion von PCBM zur Oberfläche, verhindern. Diese Bedingungen konnten durch das s.g. *Mikrowellenannealing* erfüllt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Bestrahlung mit 2.45 GHz die Absorption und damit die Erwärmung in der Solarzelle nur vom Oberflächenwiderstand der Solarzellenteilschichten abhängt. Die besten Absorptionen wiesen die transparenten Solarzellenanoden auf. Für P3HT und PCBM konnten die Untersuchungen bei Bestrahlungen keine Absorptionen und Erwärmungen nachweisen. Dies ermöglichte eine leistungsabhängige Erwärmung von organischen Solarzellen mit schnellen Temperaturpulsen.

Abhängig von der Mikrowellenausgangsleistung erreichten die mittels GHz-Strahlung annealten Solarzellen innerhalb weniger Sekunden maximale Kurzschlussstromdichten, Füllfaktoren und Effizienzen. Wie schon beim thermischen Annealing auf der Heizplatte wurde eine Steigerung des Ladungstransports durch verbesserte Ladungsträgermobilitäten und Ladungstransportschichten als Ursache für die Effizienzsteigerung identifiziert. Da die maximalen Kurzschlussstromdichten immer bei ähnlichen Temperaturen erreicht wurden, konnte auf einen Umklappprozess in der P3HT:PCBM-Struktur geschlossen werden.

Durch TEM-Untersuchungen konnten Morphologien gezeigt werden, die sich sehr wenig von unbehandelten Proben unterscheiden. Somit ermöglicht das Mikrowellenannealing bessere Exzitonendissoziationen und eine geringere PCBM-Diffusion als thermisch annealte Proben.

Da sich die Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellen nach dem Mikrowellenannealing durch anschließende thermische Einwirkungen verändern kann, wurde weiter nach einer Annealingmethode gesucht, die sowohl die *vier Bedingungen* für die Morphologie effizienter Solarzellen erfüllt als auch schnell durchzuführen und temperaturstabil ist.

Im abschließenden Ergebniskapitel konnte durch die Beifügung von Nitrobenzol als Lösemitteladditiv zu Chlorbenzol die Bildung einer effizienten und temperaturstabilen Struktur ohne Nachbehandlungsprozess gezeigt werden. Die Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von denen des thermischen Annealings. Kristallbildungsuntersuchungen belegten die Bildung von teilkristallinen Sphärolithen, bestehend aus P3HT, die unter Anwesenheit von PCBM in Abhängigkeit von der Nitrobenzolkonzentration wachsen. Bauteil- und Morphologieuntersuchungen ließen auf die Agglomeration von teilkristallisierendem P3HT während des Lösemittelver-

dampfungsprozesses bei der Beschichtung schließen. Dies ermöglicht bereits in unbehandelten Solarzellen hohe Effizienzen durch hohe Ladungsträgermobilitäten (*Bedingung 2*) und direkte Transportpfade (*Bedingung 3*) durch die Schicht. Durch kurzes thermisches Annealing lassen sich die Effizienzen weiter erhöhen.

Untersuchungen der vertikalen Konzentrationsverteilung zeigten die Bildung von Konzentrationsgradienten über die Schicht. Dies steht ebenfalls im Einklang mit den Bauteiluntersuchungen. Sowohl Bauteil- als auch Morphologieuntersuchungen ergaben eine temperaturstabile Morphologie in der Solarzelle. Kristallisationsprozesse im P3HT sind wahrscheinlich zum Zeitpunkt der Nachbehandlung weitestgehend abgeschlossen. Vermutlich bildet sich eine Clusterung aus teilkristallinem P3HT während der Beschichtung aus, die auch bei weiterem thermischen Annealing stabil gegen Diffusion ist.

Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Annealings auf die Morphologie und somit auf die Effizienz von P3HT:PCBM-Solarzellen gezeigt werden. Von großer Bedeutung für die Leistung der Solarzellen war die Optimierung der *vier Bedingungen* für die Morphologie von effizienten Solarzellen. Als sehr wichtig für hohe Kurzschlussstromdichten stellten sich die Transporteigenschaften der Solarzellen heraus.

Zur Optimierung der Solarzellenmorphologie und für einen günstigen Produktionsprozess vorteilhaft erwiesen sich schnelle Annealingmethoden wie das *Mikrowellenannealing* oder die Verwendung von Nitrobenzol als Lösemitteladditiv als sehr gut.

Ausblick

Im Folgenden soll ein Ausblick auf die Ergebnisse diskutiert werden. In Rahmen dieser Arbeit konnten viele Fragestellungen zur Strukturentwicklung in P3HT:PCBM-Solarzellen geklärt werden. Dennoch könnten weitere Untersuchungen dieser Strukturen lohnenswert sein.

Die analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine neue Analytikmethode, deren erste Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden. Die Möglichkeit mithilfe von ESI-Bildstapeln organische Materialien im Nanometerbereich getrennt voneinander darstellen zu können, macht sie interessant für jegliche Forschung an organischen Halbleitern.

Tomografiebilder¹, die aus einem kompletten ESI-Schichtstapel berechnet werden, könnten eine direkte 3D-Darstellung der P3HT-, der PCBM- und der Mischphase aus P3HT und PCBM ermöglichen. Damit könnte die Ursache und die Bedeutung der Mischphase genauer untersucht werden.

¹Die Möglichkeit von dreidimensionalen Tomografiebildern hat sich erst zum Ende dieser Arbeit ergeben.

Weitere Fragenstellungen zu P3HT:PCBM-Solarzellen, die mithilfe von dreidimensionalen TEM-Bildern untersucht werden könnten, sind: Worum handelt es sich bei der Clusterung von P3HT während des Minimums der Kurzschlussstromdichte? Wie unterscheidet sich das dreidimensionale Netzwerk zwischen dem ersten und dem zweiten Maximum der Kurzschlussstromdichte? Wie verhält sich PCBM während des Annealings? Wie bildet sich die PCBM-reiche Konzentrationsschicht unterhalb der Luftgrenzschicht?

Neben den neuen Möglichkeiten, die die analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für die organische Halbleiterforschung bereithält, ermöglichen die Ergebnisse dieser Arbeit eine rein praktische Anwendung für die industrielle Herstellung von organischen Solarzellen. Durch die Kenntnis der vertikalen Konzentrationsverteilung von P3HT und PCBM kann entschieden werden, ob konventionelle oder invertierte Solarzellen gebaut werden müssen. Auch das Wissen über das zeitliche Annealingverhalten ist wichtig für den Einsatz von thermischen Prozessen während der Produktion, denn die Herstellung von Solarzellen durch schnelle Annealingprozesse könnte die Kosten der Produktion deutlich senken.

Durch die Beigabe von Nitrobenzol als Lösemittel ergaben sich Solarzellen, die ohne Annealing eine hohe Leistung zeigten und sehr temperaturstabil waren. Für die Produktion ist beides sehr wünschenswert. Leider ist Nitrobenzol giftig und kann nur unter hohem Sicherheitsaufwand verwendet werden. Das Ziel wäre es, ein Lösemittel mit den Eigenschaften von Nitrobenzol zu finden, welches nicht giftig ist.

Ein großes Potential, nicht nur in der Industrie, hat außerdem der Einsatz der Mikrowelle. Die Möglichkeit, Schichten in Bauteilen, wie z. B. ITO, gezielt sehr schnell zu erwärmen und wieder abzukühlen zu lassen, erlaubt interessante Temperaturexperimente, die über den Bau von organischen Solarzellen weit hinausgehen können.

Um bis 2050 in Deutschland (siehe Einleitung 4.1) einen wichtigen Betrag zur Energieversorgung in Deutschland leisten zu können, müssen die Herstellungskosten gesenkt und die Effizienzen der organischen Solarzellen gesteigert werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten Wege zur Senkung der Produktionskosten. Das Problem der niedrigen Effizienzen kann mit einfachen P3HT:PCBM-Solarzellen nicht gelöst werden. In der Literatur gibt es unterschiedliche Ansätze zur Effizienzsteigerung. Eine Möglichkeit ist der Bau von Tandemsolarzellen. Diese ermöglichen eine bessere Absorption des Sonnenspektrums [7]. Ein alternativer Ansatzpunkt ist eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte durch die Verwendung von neuen Donormaterialien[7]. Hohe Effizienzen konnten in den



8. Zusammenfassung und Ausblick

letzten Jahren z. B. durch die Verwendung von poly[N-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT)[133] oder Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7)[26] in Verbindung mit PC₇₀BM erzielt werden. Diese Materialsysteme ermöglichen ebenfalls eine bessere Absorption des Sonnenspektrums.

Ganz gleich ob Tandemsolarzellen oder neue Materialsysteme entwickelt werden, eine optimale morphologische Struktur der Materialien wird immer eine Voraussetzung für die Herstellung von effizienten Solarzellen sein.

A. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

A.1. P3HT:PCBM-Morphologie unter Einfluss in zeitlicher Abhängigkeit bei thermischem Annealing

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
0	0,92	3,50	0,62	42
5	1,43	4,12	0,62	56
10	1,66	4,57	0,59	61
20	1,70	4,97	0,58	59
30	1,79	4,97	0,58	62
40	1,78	4,97	0,58	62
60	1,74	4,89	0,58	61
90	1,59	4,46	0,57	63
120	1,57	4,47	0,58	61
210	1,84	5,44	0,57	59
300	1,72	4,87	0,57	62
450	1,77	5,01	0,56	63
600	1,64	4,97	0,56	58
1200	1,64	4,98	0,56	58
1800	1,45	4,77	0,56	55

Tabelle A.1.: Annealingreihe bei 120 °C: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen bei einer Schichtdicke von 52 nm

A. Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermischem Annealing

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
0	1,40	3,78	0,67	55
5	1,72	4,54	0,64	59
10	1,80	5,10	0,61	58
20	1,95	5,47	0,60	59
30	1,93	5,55	0,59	59
40	2,00	5,71	0,61	58
50	1,97	6,01	0,60	55
60	1,84	5,36	0,58	59
90	1,83	5,35	0,59	58
120	2,03	6,06	0,59	57
210	1,99	5,92	0,57	59
300	2,03	5,89	0,59	59
450	1,96	5,60	0,59	59
600	1,57	5,11	0,57	54
1200	1,10	4,82	0,58	39
1800	0,25	1,66	0,58	26

Tabelle A.2.: Annealingreihe bei 120 °C: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen bei einer Schichtdicke von 60 nm

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
0	0,83	2,84	0,58	47
10	2,03	7,36	0,58	48
20	2,12	7,73	0,58	48
40	2,33	8,14	0,57	50
50	2,17	7,54	0,57	50
90	2,08	7,28	0,56	51
120	2,09	7,48	0,54	51
210	2,26	7,88	0,56	51
300	2,18	7,78	0,56	50
390	1,97	7,13	0,55	50
510	1,84	6,87	0,56	48
600	1,73	6,39	0,55	50
900	0,91	3,91	0,55	42

Tabelle A.3.: Annealingreihe bei 120 °C: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen bei einer Schichtdicke von 180 nm

A.2. P3HT:PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt

	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
ohne Annealing	0,78	2,59	0,65	50
5 min bei 120 °C	2,53	8,55	0,56	53

Tabelle A.4.: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen

	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
ohne Annealing	0,75	4,18	0,57	32
5 min bei 120 °C	2,42	9,38	0,53	49

Tabelle A.5.: Solarkonstanten für invertierte Solarzellen

B. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2.45 GHz

Die Messungen wurden von Inna Geisler durchgeführt.

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
0	1,43	4,31	0,63	52
3	2,23	7,97	0,59	45
4	2,17	7,94	0,59	47
6	2,42	8,36	0,59	49
7	1,99	5,98	0,58	58
10	0,55	2,39	0,60	38

Tabelle B.1.: Annealingreihe bei 1000 W: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen bei einer Schichtdicke von ca. 200 nm unter Beleuchtung.

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
0	0,75	2,85	0,66	40
3	1,67	6,39	0,62	42
5	1,90	7,67	0,60	41
7	2,51	8,36	0,58	52
10	1,43	4,69	0,58	53
15	1,30	4,32	0,58	52
30	0,24	1,77	0,63	21

Tabelle B.2.: Annealingreihe bei 800 W: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen bei einer Schichtdicke von ca. 200 nm unter Beleuchtung.

B. Schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2.45 GHz

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
0	0,86	2,37	0,65	56
3	1,00	3,26	0,63	49
5	1,62	6,43	0,61	41
7	2,36	8,67	0,58	47
10	2,76	8,89	0,57	54
15	2,77	8,45	0,57	57
30	2,08	6,77	0,67	54

Tabelle B.3.: Annealingreihe bei 600 W: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen bei einer Schichtdicke von ca. 200 nm unter Beleuchtung.

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
0	0,92	3,59	0,65	39
10	1,76	7,17	0,59	42
25	2,33	7,71	0,57	53
45	2,55	7,47	0,57	60
60	2,55	7,59	0,57	59
90	1,99	6,76	0,57	51

Tabelle B.4.: Annealingreihe bei 400 W: Solarkonstanten für konventionelle Solarzellen bei einer Schichtdicke von ca. 180 nm unter Beleuchtung.

Zeit [s]	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]	Schichtdicke [nm]
10	1,44	4,12	0,57	61	50
10	2,10	6,58	0,60	54	78

Tabelle B.5.: Solarkonstanten der Vergleichsolarzellen der TEM-Proben. 10 s bei einer Mikrowellenausgangsleistung von 600 W.

C. Lösemitteladditiv Nitrobenzol

Zelle CB:NtB(x %)	Effizienz [%]				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
2	2,18	2,67	2,68	2,58	2,62
3	2,26	2,80	2,52	2,60	2,56
4	2,24	2,21	2,50	2,22	2,40
5	2,08	2,81	2,78	2,65	2,65
6	2,28	2,47	2,31	2,12	1,85

Tabelle C.1.: Effizienzen: Konventionelle Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm[80].

Zelle CB:NtB(x %)	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
2	7,29	8,32	8,39	8,24	8,25
3	7,22	8,36	8,04	8,04	7,97
4	7,23	7,70	8,03	8,06	8,04
5	7,55	8,63	8,63	8,25	8,09
6	7,22	7,52	7,07	6,77	6,44

Tabelle C.2.: Kurzschlussstromdichte: Konventionelle Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm[80].

C. Lösemitteladditiv Nitrobenzol

Zelle CB:NtB(x %)	FF [%]				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
2	55,5	59,4	59,0	58,2	58,3
3	58,9	61,5	58,7	61,0	60,1
4	58,5	54,8	58,5	53,2	56,5
5	53,8	61,9	60,7	60,8	62,1
6	61,4	62,3	62,3	59,8	54,9

Tabelle C.3.: Füllfaktor: Konventionelle Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm[80].

Zelle CB:NtB(x %)	U_{oc} [V]				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
2	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
3	0,53	0,55	0,53	0,53	0,53
4	0,53	0,53	0,53	0,52	0,53
5	0,52	0,53	0,53	0,53	0,53
6	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52

Tabelle C.4.: Leerlaufspannung: Konventionelle Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm[80].

Zelle CB:NtB(x %)	Effizienz [%]				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
3	2,49	-	2,41	1,82	3,02
4	1,96	2,60	2,57	2,36	2,67
5	2,19	2,54	2,63	2,63	2,55

Tabelle C.5.: Effizienzen: Invertierte Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm. Die 3 %-Probe nach 40 s war defekt [80].

Zelle CB:NtB(x %)	$S_{sc} [\frac{mA}{cm^2}]$				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
3	8,48	-	8,83	9,28	9,41
4	7,81	9,38	9,37	8,77	8,96
5	8,00	9,21	9,51	8,65	8,72

Tabelle C.6.: Kurzschlussstromdichte: Invertierte Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm. Die 3 %-Probe nach 40 s war defekt [80].

Zelle CB:NtB(x %)	FF [%]				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
3	58,2	-	53,2	42,5	60,1
4	50,1	54,3	53,3	54,8	57,0
5	55,0	53,3	53,6	58,5	55,3

Tabelle C.7.: Füllfaktor: Invertierte Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm. Die 3 %-Probe nach 40 s war defekt [80].

Zelle CB:NtB(x %)	$U_{oc} [V]$				
	0 s	40 s	90 s	210 s	300 s
3	0,50	-	0,52	0,46	0,53
4	0,50	0,51	0,51	0,51	0,52
5	0,50	0,52	0,52	0,52	0,53

Tabelle C.8.: Leerlaufspannung: Invertierte Nitrobenzolproben für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 218 nm. Die 3 % nach 40 s war defekt [80].

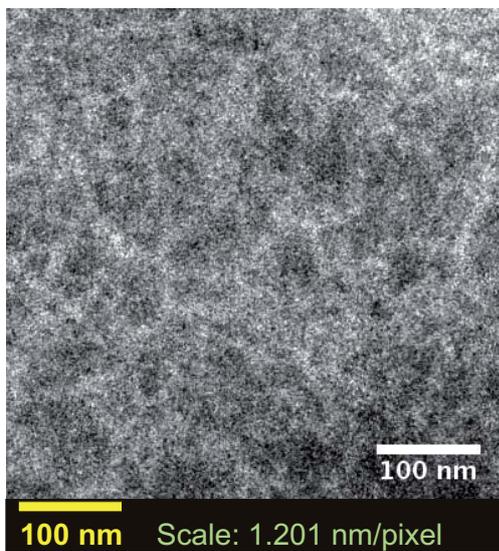
C. Lösemitteladditiv Nitrobenzol

Zeit [s]	CB:NtB(2 %)	CB:NtB(3 %)	CB:NtB(4 %)	CB:NtB(5 %)	CB:NtB(6 %)
	RMS-Rauigkeit[nm]				
0	30	40	50	45	53
40	40	40	40	40	60
90	40	30	60	50	60
210	32	50	60	50	60
300	50	50	60	45	60

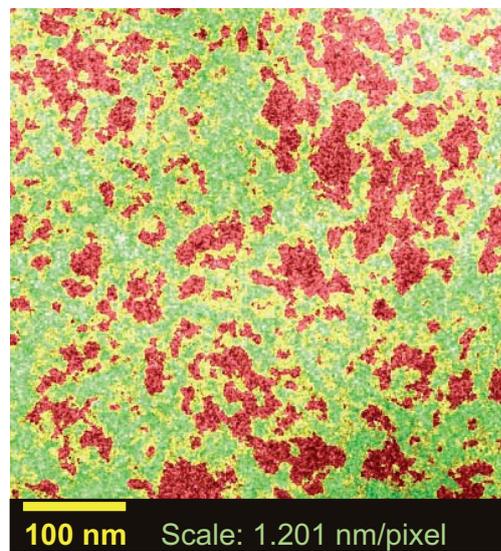
Tabelle C.9.: RMS-Rauigkeit: Die Oberflächenrauigkeit ändert sich kaum beim Ausheizen [80].

	Effizienz [%]	S_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{oc} [V]	FF [%]
ohne Annealing	1,65	6,0	0,54	50
5 min bei 120 °C	1,66	5,8	0,54	54

Tabelle C.10.: TEM-Messung: Kennwerte der Vergleichsolarzellen. NtB:CB(5 %). Die Schichtdicke beträgt 77 nm.



(a) ESI-Bildstapel bei 20 eV: CB:NtB (5%), ohne Annealing



(b) Dreiklassenbild: CB:NtB (5%), ohne Annealing

Abbildung C.1.: TEM-Bilder: CB:NtB (5%), ohne Annealing; grün: P3HT, rot: PCBM, gelb: Mischphase aus P3HT und PCBM; Vergleichsbild einer anderen Probe.



D. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

1. H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bülow, T. Riedl und W. Kowalsky: *Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode*. Appl. Phys. Lett. **94**, 243302 (2009).
2. H. Schmidt, T. Winkler, M. Tilgner, H. Flügge, S. Schmale, T. Bülow, J. Meyer, T. Riedl, H.-H. Johannes und W. Kowalsky: *Semi-transparent inverted organic solar cells*. Proc. SPIE **7416**, 741611 (2009).
3. H. Flügge, H. Schmidt, T. Riedl, S. Schmale, T. Rabe, J. Fahlbusch, M. Danilov, H. Spieker, J. Schöbel und W. Kowalsky: *Microwave Annealing of Polymer Solar Cells with Various Transparent Anode Materials*. Appl. Phys. Lett. **97**, 123306 (2010).
4. H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl und W. Kowalsky: *Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers*. Appl. Phys. Lett. **96**, 243305 (2010).
5. T. Winkler, H. Schmidt, H. Flügge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, T. Weimann, P. Hinze, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl und W. Kowalsky: *Efficient large area semitransparent organic solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes*. Org. Electron. **12**, 1612 (2011).
6. H. Schmidt, T. Winkler, I. Baumann, S. Schmale, H. Flügge, H.-H. Johannes, S. Hamwi, T. Rabe, T. Riedl und W. Kowalsky: *Indium-free bottom electrodes for inverted organic solar cells with simplified cell architectures*. Appl. Phys. Lett. **99**, 033304 (2011).
7. M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky und R. Schroeder: *Visualizing a homogeneous blend in bulk heterojunction polymer solar cells by analytical electron microscopy*. Nano Lett. **11**, 3099-3107 (2011).

D. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene wissenschaftliche Veröffentlichungen

8. H. Flügge, M. Pfannmöller, G. Benner, H. Schmidt, T. Rabe, R. Schroeder und W. Kowalsky: *Heterogeneous nanoscale morphology in cross-sections of bulk heterojunction polymer solar cells visualized by analytical electron microscopy*. Energy Procedia (**unpublished results**)
9. H. Schmidt, T. Winkler, T. Riedl, I. Baumann, H. Flügge, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi und W. Kowalsky: *Highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes for large area organic solar cells*. Energy Procedia (**unpublished results**)
10. M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, W. Kowalsky und R. R. Schröder: *Visualizing photovoltaic nanostructures with high-resolution analytical electron microscopy reveals phases in bulk heterojunctions*. Synthetic Metals **161**, 2526-2533, (2011).
11. T. Winkler, H. Schmidt, H. Flügge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl und W. Kowalsky: *Realization of ultrathin silver layers in highly conductive and transparent ZTO/Ag/ZTO multilayer electrodes deposited at room temperature for organic devices*. Thin Solid Films, **14**, 4669-4673, (2012).
12. A. Lange, H. Flügge, B. Fischer, H. Schmidt, Ch. Boeffel, M. Wegener, Th. Riedl und W. Kowalsky: *Optoelectronic devices based on ultra-violet light sensitive PVK:PCBM layers*. Synthetic Metals, **5-6**, 522-526, (2012).

Tagungsbeiträge

1. H. Schmidt, T. Winkler, M. Tilgner, H. Flügge, S. Schmale, T. Bülow, J. Meyer, T. Riedl, H.-H. Johannes und W. Kowalsky: *Semi-transparent inverted organic solar cells*. SPIE Optics + Photonics, 2.-6. August, San Diego, USA (2009).
2. H. Flügge, H. Schmidt, T. Riedl und W. Kowalsky: *Microwave annealing of polymer solar cells with various transparent anode materials*. SPIE Photonics Europe, 11.-15. April, Brüssel, Belgien (2010).
3. T. Riedl, H. Schmidt, T. Winkler, H. Flügge und W. Kowalsky: *Thin Film Encapsulation of Inverted and Semitransparent Organic Solar Cells Using Atomic Layer Deposition*. MRS spring meeting, 5.-10. April, San Francisco, USA (2010).

-
4. H. Schmidt, S. Schmale, R. De Silva, T. Winkler, H. Flügge, T. Riedl und W. Kowalsky: *Transient Photovoltaic Characteristics of Inverted Polymer Solar Cells Employing Titaniumoxide Interlayers*. MRS spring meeting, 5.-10. April, San Francisco, USA (2010).
 5. H. Schmidt, S. Schmale, K. Zilberberg, R. De Silva, H. Flügge, T. Riedl, T. Rabe und W. Kowalsky: *Transient photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cells employing titaniumoxide interlayers*. Workshop of the DFG Priority Program 1355 „Organic Photovoltaics“, 22. Oktober, Dresden (2010).
 6. H. Flügge, H. Schmidt, T. Riedl, S. Schmale, T. Rabe, J. Fahlbusch, M. Danilov, H. Spieker, J. Schöbel und W. Kowalsky: *Microwave annealing of polymer solar cells with various transparent anode materials*. Workshop of the DFG Priority Program 1355 „Organic Photovoltaics“, 22. Oktober, Dresden (2010).
 7. H. Schmidt, T. Winkler, F. Nikolayzik, I. Baumann, T. Riedl, H. Flügge, S. Schmale, T. Rabe, S. Hamwi und W. Kowalsky: *Novel multilayer electrodes for semitransparent solar cells*. Winter School of Organic Electronics, 9.-12. Dezember, Heidelberg (2010).
 8. H. Schmidt, T. Winkler, T. Riedl, I. Baumann, H. Flügge, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi und W. Kowalsky: *Highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes for large area organic solar cells*. E-MRS spring meeting, 9.-13. Mai, Nizza, Frankreich (2011)
 9. H. Flügge, M. Pfannmöller, G. Benner, I. Wacker, H. Schmidt, T. Rabe, R. Schröder und W. Kowalsky: *Comparing the heterogeneous nanoscale morphology of bulk heterojunction polymer solar cells with a novel method technique of analytical electron microscopy*. E-MRS spring meeting, 9.-13. Mai, Nizza, Frankreich (2011)
 10. T. Winkler, H. Schmidt, T. Riedl, I. Baumann, H. Flügge, S. Schmale, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi und W. Kowalsky: *Realization of Ultrathin Silver Layers in Highly Conductive and Transparent ZTO/Ag/ZTO Multilayer Top Electrodes for Large Area Organic Solar Cells*. International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2011), 27. Juni - 01. Juli, Singapur (2011).
 11. M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, W. Kowalsky und R. R. Schröder: *Visualizing photovoltaic nanostructures with high-resolution analytical electron microscopy reveals phases in bulk heterojunctions*. E-MRS spring meeting, 9.-13. Mai, Nizza, Frankreich (2011)



D. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene wissenschaftliche Veröffentlichungen

12. M. Pfannmöller, H. Flügge, K. Schultheiss, G. Benner, I. Wacker, W. Kowalsky und R. R. Schröder: *Novel insights into the 3D functional morphology of photovoltaic blends by low energy-loss electron spectroscopic imaging*. MRS fall meeting, 28. November -2. Dezember, Boston, USA (2011)

E. Im Rahmen dieser Arbeit betreute Arbeiten

1. Ch. Lepper: *Evaluation von Prozessparametern zur Herstellung von Polymer-solarzellen auf flexiblen PET-Substraten*. Bachelorarbeit (2010).
2. D. Gellrich: *Optimierung von Polymersolarzellen mit dem Additiv 1,8-Diodoktan*. Bachelorarbeit (2010).
3. S. Schottky: *Optimierung von Polymersolarzellen mit dem Additiv 1,8-Oktandithiol*. Bachelorarbeit (2010).
4. D. Zaremba: *Optimierung der Morphologie von Polymersolarzellen mit dem Lösemitteladditiv Nitrobenzol*. Bachelorarbeit (2011).
5. I. Geisler: *Optimierung des Herstellungsprozesses von Polymersolarzellen durch Einsatz eines 2,45 GHz-Hochfrequenzgenerators*. Studienarbeit (Abgabe geplant 2012).





Literaturverzeichnis

- [1] R. Beste, Ph. Bethge, K. Brinkbäumer, D. Kurbjuweit, C. Meyer, R. Pfister, O. Stampf, Th. Thielke, and W. Wagner. Fukushima ist überall. *DER SPIEGEL*, (11):122 – 131, 2011.
- [2] A. Merkel. Bulletin Nr. 59-1: vom 09.06.2011: Der Weg zur Energie der Zukunft. Website, 2011. Online auf http://www.bundesregierung.de/nn_1272/Content/DE/Bulletin/2011/06/59-1-bk-regerkl-bt.html; Besuch am 31.10.2011.
- [3] Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Bundesministerium für Umwelt. Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung. Website, Juli 2011. Online auf http://www.erneuerbare-energien.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/broschuere_ee_zahlen_bf.pdf; Besuch am 31.10.2011.
- [4] B. O'Regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353:737 – 740, 1991.
- [5] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, and B. A. Gregg. Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Rev.*, 110(11):6689–6735, 2010.
- [6] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet. Polymer-Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(1):58–77, 2008.
- [7] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.*, 73(9):096401, 2010.
- [8] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, and J. C. Hummelen. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11(5):374–380, 2001.
- [9] H. Schmidt, H. Fluegge, T. Winkler, T. Bulow, T. Riedl, and W. Kowalsky. Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode. *Appl. Phys. Lett.*, 94(24):243302, 2009.
- [10] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48(2):183–185, 1986.

- [11] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [12] S. E. Shaheen, Ch. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, Th. Fromherz, and J. C. Hummelen. 2.5 % efficient organic plastic solar cells. 78(6):841–843, 2001.
- [13] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, and Y. Cao. Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.*, 23(40):4636–4643, 2011.
- [14] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Bekanntmachung des Bundesministerium für Bildung und Forschung zur Förderung von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zum Themenfeld: Organische Elektronik, insbesondere Organische Leuchtdioden und Organische Photovoltaik vom 03. August 2011. Website, August 2011. Online auf <http://www.bmbf.de/foerderungen/16960.php>; Besuch am 02.11.2011.
- [15] M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, Ch. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky, and R. R. Schröder. Visualizing a Homogeneous Blend in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Analytical Electron Microscopy. *Nano Lett.*, 11(8):3099–3107, 2011.
- [16] M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, W. Kowalsky, and R. R. Schröder. Visualizing photovoltaic nanostructures with high-resolution analytical electron microscopy reveals material phases in bulk heterojunctions. *Synth. Met.*, 161(23-24):2526–2533, 2011.
- [17] J.-L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1691–1699, 2009.
- [18] M. Schwoerer and H. Ch. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen*. Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [19] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, and T. J. Marks. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105(8):2783–2787, 2008.

-
- [20] C. J. Brabec and N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11:15–26, 2001.
- [21] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal, and W. Shockley. Theory and Experiment for a Germanium $p - n$ Junction. *Phys. Rev.*, 81:637–638, Feb 1951.
- [22] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. 32(3):510–519, 1961.
- [23] J. G. Labram, E. B. Domingo, N. Stingelin, D. D. C. Bradley, and Th. D. Anthopoulos. In-Situ Monitoring of the Solid-State Microstructure Evolution of Polymer:Fullerene Blend Films Using Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.*, 21(2):356–363, 2011.
- [24] V.D. Mihailetschi, H.X. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom. Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene):Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 16(5):699–708, 2006.
- [25] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, and Y. Yang. Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films. *Chem. Phys. Lett.*, 411(1-3):138 – 143, 2005.
- [26] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the Bright Future - Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4 %. *Adv. Mater.*, 22:1–4, 2010.
- [27] V. I. Arkhipov and H. Bässler. Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers. *phys. stat. sol. (a)*, 201(6):1152–1187, 2004.
- [28] G. D. Scholes and G. Rumbles. Excitons in nanoscale systems. *Nat. Mater.*, 5:683–696, 2006.
- [29] X.-Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler. Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1779–1787, 2009. PMID: 19378979.
- [30] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Adv. Mater.*, 20(18):3516–3520, 2008.
- [31] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson, and O. Inganäs. Photoluminescence quenching at a

- polythiophene/C₆₀* heterojunction. *Phys. Rev. B*, 61(19):12957–12963, May 2000.
- [32] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, and J. M. Warman. Contactless Determination of the Photoconductivity Action Spectrum, Exciton Diffusion Length, and Charge Separation Efficiency in Polythiophene-Sensitized TiO₂ Bilayers. *J. Phys. Chem. B*, 107(31):7696–7705, 2003.
- [33] L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, G. Cerullo, G. Lanzani, B.-H. Huisman, and D. de Leeuw. Oxygen-induced quenching of photoexcited states in polythiophene films. *Organic Electronics*, 5(1-3):83 – 89, 2004.
- [34] R. Koeppe and N. S. Sariciftci. Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 5:1122–1131, 2006.
- [35] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, and P. W. M. Blom. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. 88(9):093511, 2006.
- [36] I.-W. Hwang, D. Moses, and A. J. Heeger. Photoinduced Carrier Generation in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Materials. *J. Phys. Chem. C*, 112(11):4350–4354, 2008.
- [37] C. Deibel, Th. Strobel, and V. Dyakonov. Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. *Adv. Mater.*, 22(37):4097–4111, 2010.
- [38] Carsten Deibel, Alexander Wagenpfahl, and Vladimir Dyakonov. Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells. *phys. stat. sol. (RRL)*, 2(4):175–177, 2008.
- [39] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *phys. stat. sol. (b)*, 175(1):15–56, 1993.
- [40] A. Miller and E. Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.*, 120:745–755, Nov 1960.
- [41] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.*, 107(4):1324–1338, 2007. PMID: 17428026.
- [42] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376:498–500, 1995.
- [43] Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.*, 16:45–61, 2006.

- [44] L.-M. Chen, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang. Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.*, 21(14-15):1434–1449, 2009.
- [45] Gang L., Vishal S., Yan Y., Jinsong H., and Yang Y. Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blends-route towards high efficiency polymer solar cells. *J. Mater. Chem.*, 17:3126–3140, 2007.
- [46] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, and L. Wang. Solvent-vapor treatment induced performance enhancement of poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 90(4):043504, 2007.
- [47] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang. Solvent Annealing Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.*, 17:1636–1644, 2007.
- [48] G. Dennler, M. C. Scharber, and Ch. J. Brabec. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.*, 21:1323–1338, 2009.
- [49] F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 13:85–88, 2003.
- [50] I. Riedel and V. Dyakonov. Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices. *phys. stat. sol. (a)*, 201(6):1332–1341, 2004.
- [51] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Lett.*, 5(4):579–583, 2005.
- [52] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, and J. R. Durrant. Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene. *Appl. Phys. Lett.*, 86(6):063502, 2005.
- [53] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Y. Yang. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *J. Appl. Phys.*, 98(4):043704, 2005.
- [54] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.*, 4:864–868, 2005.

- [55] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁ blends. *Appl. Phys. Lett.*, 87(8):083506, 2005.
- [56] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.*, 15(10):1617–1622, 2005.
- [57] Y. Kim, S. Cook, S. A. Tuladhar, S. M. and Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nat. Mater.*, 5:197–203, 2006.
- [58] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Appl. Phys. Lett.*, 89(14):143517, 2006.
- [59] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, Th. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat. Mater.*, 7:158–164, 2008.
- [60] H. Hlaing, X. Lu, T. Hofmann, K. G. Yager, Ch. T. Black, and B. M. Ocko. Nanoimprint-Induced Molecular Orientation in Semiconducting Polymer Nanostructures. *ACS Nano*, 5(9):7532–7538, 2011.
- [61] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.*, 18(6):789–794, 2006.
- [62] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, and O. Inganäs. Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/ fullerene derivative. 84(9):1609–1611, 2004.
- [63] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. Van Severen, L. Lutsen, Th. J. Cleij, D. Vanderzande, and J. V. Manca. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 18(14):2064–2070, 2008.
- [64] K. Vandewal, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, V. Vrindts, A. Gadisa, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. V. Manca. Varying polymer crystallinity in nanofiber

- poly(3-alkylthiophene): PCBM solar cells: Influence on charge-transfer state energy and open-circuit voltage. 95(12):123303, 2009.
- [65] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, and J. V. Manca. On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. *Nat. Mater.*, 8:904 – 909, 2009.
- [66] S. S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, and J. Loos. Three-Dimensional Nanoscale Organization of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Nano Lett.*, 9(2):507–513, 2009.
- [67] S. S. van Bavel, M. Bärenklau, G. de With, H. Hoppe, and J. Loos. P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Blend Composition and 3D Morphology on Device Performance. *Adv. Funct. Mater.*, 20:1458, 2010.
- [68] J. Jo, S.-I. Na, S.-S. Kim, T.-W. Lee, Y. Chung, S.-J. Kang, D. Vak, and D.-Y. Kim. Three-Dimensional Bulk Heterojunction Morphology for Achieving High Internal Quantum Efficiency in Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 19(15):2398–2406, 2009.
- [69] W. Ma, C. Yang, and A. J. Heeger. Spatial Fourier-Transform Analysis of the Morphology of Bulk Heterojunction Materials Used in Plastic Solar Cells. *Adv. Mater.*, 19:1387, 2007.
- [70] X. Yang, G. Lu, L. Li, and E. Zhou. Nanoscale Phase-Aggregation-Induced Performance Improvement of Polymer Solar Cells. *Small*, 3:611, 2007.
- [71] R F Egerton. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Rep. Prog. Phys.*, 72(1):016502, 2009.
- [72] R.F. Egerton and M. Malac. EELS in the TEM. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 143(2-3):43 – 50, 2005. Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope - Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope.
- [73] G. Orlandi and F. Negri. Electronic states and transitions in C60 and C70 fullerenes. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1:289–308, 2002.
- [74] L. F. Drummy, R. J. Davis, D. L. Moore, M. Durstock, R. A. Vaia, and J. W. P. Hsu. Molecular-Scale and Nanoscale Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunctions: Energy-Filtered TEM and Low-Dose HREM. *Chem. Mater.*, 23(3):907–912, 2011.



- [75] A. A. Herzing, L. J. Richter, and I. M. Anderson. 3D Nanoscale Characterization of Thin-Film Organic Photovoltaic Device Structures via Spectroscopic Contrast in the TEM 1. *J. Phys. Chem. C*, 114(41):17501–17508, 2010.
- [76] J. M. Szarko, J. Guo, Y. Liang, B. Lee, B. S. Rolczynski, J. Strzalka, T. Xu, S. Loser, T. J. Marks, L. Yu, and L. X. Chen. When Function Follows Form: Effects of Donor Copolymer Side Chains on Film Morphology and BHJ Solar Cell Performance. *Adv. Mater.*, 22(48):5468–5472, 2010.
- [77] H. C. Starck Clevios GmbH. Abnahmeprüfzeugnis 3.1 nach EN10204: CLEVIOS P VP.AI 4083, 2010.
- [78] American Dye Souce Inc. Datenblatt PCBM. Website, 2011. Online auf http://www.adsdyes.com/products/pdf/fullerene/ADS61BFA_DATA.pdf; Besuch am 29.09.2011.
- [79] Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH. *Analytical Report Summary: P3HT Batch: 7054P*, 2007.
- [80] D. Zaremba. Optimierung der Morphologie von Polymersolarzellen mit dem Lösemitteladditiv Nitrobenzol. Bachelorarbeit, 2011.
- [81] H. Krieger. *Strahlungsquellen für Technik und Medizin*. Teubner, 2005.
- [82] H. H. Meinke, F. W. Gundlach, and K. Lange. *Taschenbuch Der Hochfrequenztechnik: Band 2: Komponenten, Band 2*. Springer, 1992.
- [83] J. Meyer, P. Gorrn, S. Hamwi, H.-H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky. Indium-free transparent organic light emitting diodes with Al doped ZnO electrodes grown by atomic layer and pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 93(7):073308, 2008.
- [84] Geschäftsbereich Kamerasysteme. *VARIOSCAN high resolution Modell 3021, 3021-ST und 3022 - Betriebsanleitung*. JENOPTIK Laser, Optik, Systeme GmbH, 07739 Jena, 2002.
- [85] J. Kopitz and W. Polifke. *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Pearson Studium, 2009.
- [86] C. Sommer, C. Straehle, U. Köthe, and F. A. Hamprecht. *ilastik: Interactive Learning and Segmentation Toolkit*, 2011.
- [87] Sam T. Roweis and Lawrence K. Saul. Nonlinear Dimensionality Reduction by Locally Linear Embedding. *Science*, 290(5500):2323–2326, 2000.

- [88] L. Breiman. Random Forests. *Machine Learning*, 45:5–32, 2001.
- [89] H. Kim, W.-W. So, and S.-J. Moon. Effect of Thermal Annealing on the Performance of P3HT/PCBM Polymer Photovoltaic Cells. *J. Korean Phys.Soc.*, 48(3):441–445, 2006.
- [90] J. Piris, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. H.M. van Loosdrecht, W. Knulst, M. T. Trinh, J. M. Schins, and Laurens D.A. Siebbeles. Photogeneration and Ultrafast Dynamics of Excitons and Charges in P3HT/PCBM Blends. *J. Phys. Chem. C*, 113(32):14500–14506, 2009.
- [91] A. J. Ferguson, J. L. Blackburn, J. M. Holt, N. Kopidakis, R. C. Tenent, T. M. Barnes, M. J. Heben, and G. Rumbles. Photoinduced Energy and Charge Transfer in P3HT:SWNT Composites. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(15):2406–2411, 2010.
- [92] N. D. Treat, C. G. Shuttle, M. F. Toney, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyc. In situ measurement of power conversion efficiency and molecular ordering during thermal annealing in P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.*, 21:15224–15231, 2011.
- [93] D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, and Th. P. Russell. P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology. *Nano Lett.*, 11(2):561–567, 2011.
- [94] H. Hoppe, S. Shokhovets, and G. Gobsch. Inverse relation between photocurrent and absorption layer thickness in polymer solar cells. *phys. stat. sol. (RRL)*, 1:R40–R41, 2007.
- [95] M. Brinkmann and P. Rannou. Molecular Weight Dependence of Chain Packing and Semicrystalline Structure in Oriented Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Revealed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Macromolecules*, 42(4):1125–1130, 2009.
- [96] B. A. Collins, E. Gann, L. Guignard, X. He, Ch. R. McNeill, and H. Ade. Molecular Miscibility of Polymer-Fullerene Blends. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(21):3160–3166, 2010.
- [97] N.D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyc. Plastic Solar Cells: Interdiffusion of PCBM and P3HT Reveals Miscibility in a Photovoltaically Active Blend. *Adv. Energy Mater.*, 1:82–89, 2011.

- [98] H. Flügge, M. Pfannmöller, G. Benner, I. Wacker, H. Schmidt, T. Rabe, R. R. Schröder, and W. Kowalsky. Heterogeneous nanoscale morphology in cross-sections of bulk heterojunction polymer solar cells visualized by analytical electron microscopy. *Energy Procedia*, 00:00, 2011.
- [99] J. Y. Oh, W. S. Jang, T. I. Lee, J.-M. Myoung, and H. K. Baik. Driving vertical phase separation in a bulk-heterojunction by inserting a poly(3-hexylthiophene) layer for highly efficient organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 98(2):023303, 2011.
- [100] D. H. Wang, H. K. Lee, D.-G. Choi, J. H. Park, and O O. Park. Solution-processable polymer solar cells from a poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl C[₆₁]-butyric acidmethyl ester concentration graded bilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 95(4):043505, 2009.
- [101] Z. Xu, L.-M. Chen, M.-H. Chen, G. Li, and Y. Yang. Energy level alignment of poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C[₆₁] butyric acid methyl ester bulk heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 95(1):013301, 2009.
- [102] Z. Xu, L.-M. Chen, G. Yang, C.-H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C.-S. Hsu, and Y. Yang. Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 19(8):1227–1234, 2009.
- [103] A. Orimo, K. Masuda, S. Honda, H. Benten, S. Ito, H. Ohkita, and H. Tsuji. Surface segregation at the aluminum interface of poly(3-hexylthiophene)/fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 96(4):043305, 2010.
- [104] A. J. Parnell, A. D. F. Dunbar, A. J. Pearson, P. A. Staniec, A. J. C. Dennison, H. Hamamatsu, M. W. A. Skoda, D. G. Lidzey, and R. A. L. Jones. Depletion of PCBM at the Cathode Interface in P3HT/PCBM Thin Films as Quantified via Neutron Reflectivity Measurements. *Adv. Mater.*, 22(22):2444–2447, 2010.
- [105] C. M Björström, A. Bernasik, J. Rysz, A. Budkowski, S. Nilsson, M. Svensson, M. R Andersson, K. O Magnusson, and E. Moons. Multilayer formation in spin-coated thin films of low-bandgap polyfluorene:PCBM blends. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:529–534, 2005.
- [106] D. S. Germack, C. K. Chan, B. H. Hamadani, L. J. Richter, D. A. Fischer, D. J. Gundlach, and D. M. DeLongchamp. Substrate dependent interface composition and charge transport in films for organic photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.*, 94(23):233303, 2009.

- [107] Chen-Yan Li, Ten-Chin Wen, and Tzung-Fang Guo. Sulfonated poly(diphenylamine) as a novel hole-collecting layer in polymer photovoltaic cells. *J. Mater. Chem.*, 18:4478–4482, 2008.
- [108] X. Wang, Th. Ederth, and O. Inganäs. In Situ Wilhelmy Balance Surface Energy Determination of Poly(3 hexylthiophene) and Poly(3,4 ethylenedioxythiophene) during Electrochemical Doping Dedoping. *Langmuir*, 22(22):9287–9294, 2006. PMID: 17042544.
- [109] D. Chen, F. Liu, Ch. Wang, A. Nakahara, and Th. P. Russell. Bulk Heterojunction Photovoltaic Active Layers via Bilayer Interdiffusion. *Nano Lett.*, 11(5):2071–2078, 2011.
- [110] J. W. Kiel, B. J. Kirby, Ch. F. Majkrzak, B. B. Maranville, and M. E. Mackay. Nanoparticle concentration profile in polymer-based solar cells. *Soft Matter*, 6:641–646, 2010.
- [111] B. Xue, B. Vaughan, C.-H. Poh, K. B. Burke, L. Thomsen, A. Stapleton, X. Zhou, G. W. Bryant, W. Belcher, and P. C. Dastoor. Vertical Stratification and Interfacial Structure in P3HT:PCBM Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 114(37):15797–15805, 2010.
- [112] A. S. Anselmo, L. Lindgren, J. Rysz, A. Bernasik, A. Budkowski, M. R. Andersson, K. Svensson, J. van Stam, and E. Moons. Tuning the Vertical Phase Separation in Polyfluorene:Fullerene Blend Films by Polymer Functionalization. *Chem. Mater.*, 23(9):2295–2302, 2011.
- [113] L. Chang, H. W. A. Lademann, J.-B. Bonekamp, K. Meerholz, and A. J. Moulé. Effect of Trace Solvent on the Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 21(10):1779–1787, 2011.
- [114] C.-J. Ko, Y.-K. Lin, and F.-C. Chen. Microwave Annealing of Polymer Photovoltaic Devices. *Adv. Mater.*, 19(21):3520–3523, 2007.
- [115] O. Yoshikawa, T. Sonobe, T. Sagawa, and S. Yoshikawa. Single mode microwave irradiation to improve the efficiency of polymer solar cell based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivative. *Appl. Phys. Lett.*, 94(8):083301, 2009.
- [116] F. Qiao, A. Liu, Z. Hu, Y. Liu, S. Yu, and Z. Zhou. Improved photovoltaic properties of solar cells based on poly [9, 9-dioctyl-fluorene-co-bithiophene] and a soluble fullerene by microwave annealing. *J. Mater. Sci.*, 44:3462–3465, 2009. 10.1007/s10853-009-3461-4.



- [117] H. Flügge, H. Schmidt, T. Riedl, S. Schmale, T. Rabe, J. Fahlbusch, M. Danilov, H. Spieker, J. Schöbel, and W. Kowalsky. Microwave annealing of polymer solar cells with various transparent anode materials. *Appl. Phys. Lett.*, 97(12):123306, 2010.
- [118] A. J. Moulé and K. Meerholz. Controlling Morphology in Polymer-Fullerene Mixtures. *Adv. Mater.*, 20(2):240–245, 2008.
- [119] GESTIS-Stoffdatenbank (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)). Physikalische und chemische Daten zu Nitrobenzol. Website, 2011. Online auf <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>; Besuch am 03.08.2011.
- [120] GESTIS-Stoffdatenbank (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)). Physikalische und chemische Daten zu Chlorbenzol. Website, 2011. Online auf <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>; Besuch am 03.08.2011.
- [121] M. D. Lechner J.d.' Ans and E. Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Physikalisch-chemische Daten, Volume 1 of Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer, 1992. Online auf http://books.google.com/books?id=SMNujUcc1Z0C&source=gbs_ViewAPI; Besuch am 22.11.2011.
- [122] J. K. Lee, W. L. Ma, Ch. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11):3619–3623, 2008.
- [123] T. Salim, L. H. Wong, B. Brauer, R. Kukreja, Y. L. Foo, Z. Bao, and Y. M. Lam. Solvent additives and their effects on blend morphologies of bulk heterojunctions. *J. Mater. Chem.*, 21:242–250, 2011.
- [124] J. K. Lee, N. E. Coates, S. Cho, N. S. Cho, D. Moses, G. C. Bazan, K. Lee, and A. J. Heeger. Efficacy of TiO_x optical spacer in bulk-heterojunction solar cells processed with 1,8-octanedithiol. *Appl. Phys. Lett.*, 92(24):243308, 2008.
- [125] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang. Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 18(12):1783–1789, 2008.
- [126] S. Wietzke. *Terahertz-Zeitbereichspektroskopie: zerstörungsfreies Messverfahren zur Polymeranalytik und Kunststoffbauteilprüfung*. PhD thesis, Technische Universität Braunschweig, 2011.

- [127] G. Eggeler E. Hornbogen and H. E. Werner. *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [128] E. Lioudakis, A. Othonos, I. Alexandrou, and Y. Hayashi. Optical properties of conjugated poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenylC₆₁-butyric acid methyl ester composites. *J. Appl. Phys.*, 102(8):083104, 2007.
- [129] E. Lioudakis, A. Othonos, I. Alexandrou, and Y. Hayashi. Ultrafast carrier dynamics on conjugated poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenylC₆₁-butyric acid methyl ester composites. *Appl. Phys. Lett.*, 91(11):111117, 2007.
- [130] J. C. Hindson, Z. Saghi, J.-C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, and N. C. Greenham. Morphological Study of Nanoparticle-Polymer Solar Cells Using High-Angle Annular Dark-Field Electron Tomography. *Nano Lett.*, 11(2):904–909, 2011.
- [131] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401:685 – 688, 1999.
- [132] E. Verploegen, R. Mondal, Ch. J. Bettinger, S. Sok, M. F. Toney, and Z. Bao. Effects of Thermal Annealing Upon the Morphology of Polymer-Fullerene Blends. *Adv. Funct. Mater.*, 20(20):3519–3529, 2010.
- [133] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %. *Nat Photon*, 3:297–302, 2009.





