



Vorwort

Jüngst zeigte der Physiker und Meteorologe Axel Kleidon mit beeindruckend klaren Zahlen auf, welche Kapazitäten auf der Erde für die Erzeugung von erneuerbarer Energie zur Verfügung stehen [80]. Demnach entspricht der derzeitige primäre industrielle Energieverbrauch 17 TW. Ein Großteil der terrestrischen Photosyntheseleistung von 76 TW wird bereits für die Befriedigung der metabolischen Aktivitäten des Menschen genutzt. Dazu wird allein der Wert für den industriellen Verbrauch von 17 TW in Zukunft deutlich wachsen. Es bleibt demnach die Frage, wie diese Energie nachhaltig bereit gestellt werden kann, ohne Agrarflächen für die Produktion von biotischer Energie einzuschränken.

Die Sonne ist mit einer einfallenden Energie von $175 \cdot 10^3$ TW die grundlegende Quelle für erneuerbare Energien. Deren Energie treibt u.a. auch die atmosphärischen Zirkulationen an. Würde nur ein Bruchteil von 10 % dieser Windkräfte beispielsweise für industrielle Aktivitäten genutzt werden, entspräche dies 5 TW. Doch allein das würde laut Kleidon das Gleichgewicht der Zirkulationen durcheinander bringen. Es bleiben jedoch etwa $60 \cdot 10^3$ TW an nutzbarer Solarenergie. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass in dieser Energieform das weitaus größte Potential für die zukünftige Energieversorgung des Menschen liegt.

Die Solarkraft wird entweder über solarthermische Anlagen, wie in der Desertec-Initiative [165], oder direkt über Photovoltaiktechniken genutzt. Letztere haben bisher hauptsächlich über kristalline Siliziumsolarzellen Anwendung gefunden. Aufgrund des hohen energetischen Aufwandes für die Herstellung solcher Zellen ist man auf der Suche nach neuen Materialien, die entweder eine höhere Effizienz zeigen oder bei geringerer Effizienz wesentlich günstiger in der Herstellung sind. Es sollen hier die Organische Photovoltaik (OPV) und im Speziellen die sogenannte *Bulk Heterojunction* (BHJ) erwähnt werden, welche im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen. Kernelement

einer solchen organischen Solarzelle ist die photoaktive Schicht, die BHJ, bestehend aus organischen Halbleitermaterialien. Sie ist im Höchstfall nur wenige 100 nm dick und zeigt zusammen mit weiteren dünnen Schichten, wie z.B. Extraktorschichten und Elektrodenmaterialien, spezifische Transparenzen. Die der Stromerzeugung zugrunde liegenden Prozesse und die elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Substanzen führen zu einer weit geringeren Effizienz als bei kristallinem Silizium. Die derzeit maximale Effizienz einer organischen Solarzelle liegt bei 10,7% [25] im Vergleich zu $\approx 25\%$ [113] einer kristallinen Siliziumsolarzelle. Allerdings zeichnet sich die OPV durch wesentlich geringere Herstellungskosten aus. Des Weiteren wird durch den Einsatz von sehr dünnen Polymerfilmen erreicht, dass die Filme im Druckverfahren auf transparente, biegsame Substrate aufgebracht werden können. Dies eröffnet noch unerschlossene Bereiche für deren großflächige Anwendung – etwa über die Beschichtung von Glasfenstern.

Die Realisierung solcher Anwendungen hängt jedoch stark vom Zusammenspiel zahlreicher Parameter ab. So wird es nötig sein, geeignete Materialien zu finden, die förderliche elektronische Eigenschaften besitzen, gleichzeitig eine schnelle Prozessierung erlauben und reproduzierbar ausreichende Effizienzen ermöglichen. Für den letzten Punkt spielt zumeist die Morphologie der photoaktiven Schicht eine entscheidende Rolle. Wichtig sind hierbei u.a. Domänengrößen, Domänenzusammensetzung, Kristallinität und die Existenz von Ladungstransportpfaden. Es ist also notwendig, die Morphologie nach einer spezifischen Prozessierung zu evaluieren. Dazu kann man auf eine Vielzahl von Techniken zur Analyse dieser morphologischen Parameter zurückgreifen. Oft treten jedoch Limitierungen auf, welche zumeist darin bestehen, dass entweder kein Materialkontrast möglich ist, die Auflösung nicht genügt oder nur eine Oberflächensensitivität erreicht wird. Die Aufgabe, die sich aus der engen Verzahnung von Morphologie und Leistung der OPV-Zellen ergibt, hat daher neuartige Herausforderungen an die Analysetechniken geschaffen. Folgende Punkte müssen realisiert werden:

- Dreidimensionale Visualisierung von Strukturen organischer Materialien
- Auflösung von einem bis einige Nanometer
- Unterscheidung von verschiedenen Materialien, Phasen (rein oder gemischt) und Zuständen (amorph oder kristallin).

Im Jahr 1959 beklagte Richard Feynman, dass das Elektronenmikroskop lediglich um einen Faktor von 100 in der Auflösung zu schlecht sei [42]. Könnte man diesen Faktor ausgleichen, so genüge es, sich Substanzen im „TEM anzuschauen“ (Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM)), um deren Struktur zu „sehen“. In der Chemie würde dies eine einfache Strukturaufklärung ermöglichen. Mit Hilfe moderner Aberrationskorrektur ist man in den letzten Jahren tatsächlich in den von Feynman gewünschten Auflösungsbereich vorgedrungen [166]. Doch gilt dies für anorganische, geordnete Materialien, welche unter Einstrahlung hochenergetischer Elektronen auch nach entsprechender Dosis keine Veränderung aufweisen. Für Substanzen auf Kohlenwasserstoffbasis gelten andere Bedingungen. Im Elektronenstrahl tritt eine Vielzahl von Strahlenschäden auf [6]. Die Strukturbiologie behilft sich mit vielen tausend Einzelbildern von ebenso vielen Einzelpartikeln unter der Verwendung einer geringen Elektronendosis für jedes Bild [41]. Über eine Mittelung können Auflösungen von unter 1 nm für Proteinmoleküle erreicht werden. Wird die Energie der abbildenden Elektronen auf unter 80 keV verringert, werden sogenannte *knock-on* Schäden, d.h. das Herausschlagen von Atomen durch Kollisionen, verhindert [76]. So konnte z.B. eine atomare Auflösung von Graphen bei 20 keV Primärenergie gezeigt werden [167]. Bei diesen Lösungen handelt es sich um einzelne Moleküle oder tausende Kopien davon. Die Visualisierung von organischen, photoaktiven Schichten im TEM erfolgt unter den oben erwähnten Nachteilen. Auch sind die beschriebenen Ansätze zur Umgehung dieser Probleme nicht anwendbar. Neben *knock-on*-Schädigung treten zahlreiche andere Arten von Strahlenschäden auf, z.B. Ionisationen und Erwärmung, welche entsprechende Veränderungen im Material nach sich ziehen [76]. Für die Korrelation von eingesetzten Materialien, Prozessierungsparametern, Morphologie und Leistungsmerkmalen müssen Strukturen einzelner Schichten von BHJs mit einer Dicke in der Größenordnung von 100 nm dargestellt werden. Feynmans Idee, mit der atomaren Abbildung jegliche morphologischen Eigenschaften zu ermitteln, würde natürlich auch hier gelten. In solch einer Schicht ist dies aber nicht möglich, da für die entsprechende Auflösung in drei Dimensionen das Material bei der dafür notwendigen Dosis geschädigt werden würde. Für zahlreiche morphologische Eigenschaften genügt indessen eine Auflösung, welche um mindestens das Zehnfache geringer ist. Dazu gehört die Abbildung von Kristalliten, deren Gitterabständen und Domänen unterschiedlicher Materialzusammensetzungen. Nichtsdestotrotz ist diese Aufgabe aus zwei Gründen nicht einfach. Erstens wird die Visualisierung durch Strahlenschäden erschwert, d.h. geordnete Strukturen werden durch Energieein-

trag der Elektronen und daraus folgenden Ionisationen und Bindungsbrüchen schon nach geringer Dosis geschädigt. Zweitens ist die Zuordnung verschiedener Materialdomänen diffizil, da sehr ähnliche Stoffe getrennt werden müssen, die im TEM einen sehr geringen Kontrast aufweisen [36].

Die vorliegende Arbeit soll zeigen, dass an identischen Probenstellen sowohl die Kristallinität als auch die Material-Domänenstruktur einer photoaktiven Schicht über die Identifizierung der Materialkomposition visualisiert werden können. Dies ist möglich mittels analytischer Transmissions-Elektronenmikroskopie (aTEM), unter Zuhilfenahme hochauflösender Hellfeld-Mikroskopie. Mit aTEM lassen sich elektronische Zustände abbilden. Da sich sowohl Bandlücken als auch Plasmonenanregungen zwischen den eingesetzten Polymer- und Fulleren-substanzen unterscheiden, kann somit ein Materialkontrast mit einer Auflösung von ca. 1 nm erzeugt werden. Die Visualisierung der Morphologie und die sich daraus ergebenden Korrelationen haben insbesondere in den letzten fünf Jahren im Fokus gestanden. Zumeist stellt die Literatur das zugrunde liegende Modell einer BHJ als eine Kammstruktur dar (siehe Abbildung 0.1A). Nach dieser Struktur wechseln sich filamentartig reine und genügend schmale Domänen der Akzeptor- und Donormaterialien ab. Damit können nach Photonenabsorption im Elektronendonator Exzitonen an nahe liegende Grenzschichten vor Vernichtung des Exzitons für eine Ladungsträgertrennung gelangen. Über die filamentartigen Verbindungen zu den Elektroden erfolgt ein effizienter Ladungstransport. Das Ziel vieler wissenschaftlicher Projekte ist folglich die Visualisierung dieser reinen Domänen gewesen. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass die anfänglich gelösten Substanzen nach Aufbringen auf einem Substrat und nach üblichen Prozessierungsschritten eine Struktur mit vollständiger molekularer Trennung ausbilden. Es sollte vielmehr nach unterschiedlichen Materialkompositionen und -zuständen der Domänen gesucht werden. Mit Hilfe von aTEM ist es möglich, ortsaufgelöst Spektren und damit elektronische Strukturen darzustellen. In der vorliegenden Arbeit werden diese Spektren nach ihrer Signatur klassifiziert. Es wird ein neuartiger Ansatz unter Einsatz eines nicht-linearen Algorithmus zur multivariaten Statistik präsentiert. Hierbei wird gezeigt, dass sich in der Regel drei Hauptklassen von Domänen in photoaktiven Mischschichten aus einem Standard-Materialsystem finden lassen: Domänen, die donorreich bzw. akzeptorreich sind und Domänen, die einer homogenen Mischung der Substanzen entsprechen. Das Modell der zweiphasigen Kammstruktur muss also, wie in Abbildung 0.1B dargestellt, Misch-

phasen mit einschließen. Es wird in ersten Ansätzen aufgezeigt, dass mit analytischer Elektronentomographie ebenfalls eine entsprechende dreidimensionale Charakterisierung möglich ist. Dies eröffnet die Möglichkeit, zahlreiche morphologische Eigenschaften der organischen Mischsysteme aufzuklären, um Korrelationen zu Prozessierungsschritten und zu den Solarzellkennzahlen herstellen zu können. Zudem ergibt sich ein erweitertes Verständnis der physikalischen und elektronischen Vorgänge in einer organischen Solarzelle. Damit soll ein angemessener Beitrag dazu geleistet werden, die Fertigungsparameter für einen erfolgreichen Einsatz der OPV zu ermitteln.

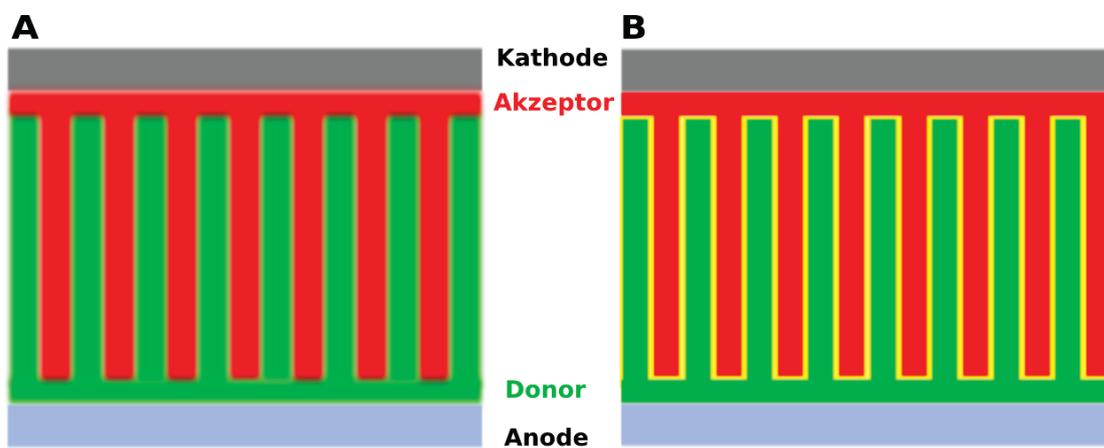


Abbildung 0.1: Kamm-Modelle der optimalen Phasenseparation in organischen Mischsystemen für die OPV. A: Konventionelles Modell, bei welchem Donor- und Akzeptormaterial mit schmalen aber konnektiven Domänen getrennt sind. B: Angepasstes Modell nach neueren Resultaten aus der Literatur und dieser Arbeit, wonach das Vorhandensein einer Mischphase für die Funktionsweise der Solarzelle von vorteilhafter Bedeutung ist.