



# Teil I

## Einführung



## KAPITEL 1

---

### Organische Solarzellen

---

Der wirtschaftliche Anspruch an eine erneuerbare Energiequelle, also auch an Solarzellen, ist es, die gesamten Herstellungs- und Installationskosten dementsprechend zu senken, so dass ein angepasster Preis für die Elektrizitätskosten von deutlich unter 0,2 Euro/kWh erreicht wird [5]. Dies entspricht in etwa den Kosten für Energie durch Verbrennung von fossilen Materialien [24]. Selbst bei konventionellen Solarzellen aus monokristallinem Silizium wurden aufgrund günstigerer Herstellungsverfahren, verbesserter Technologie und Verringerung der Waferdicke deutliche Preisreduzierungen erzielt. Allerdings weisen sie andere Nachteile auf, welche hauptsächlich durch verschiedene Typen von Dünnschicht solarzellen gelöst werden sollen. Letztere bieten im Vergleich folgende Vorzüge [116]. Sie sind:

- Flexibel
- Individuelle Integrierung
- Dünn und leicht
- Robust, da ohne Glas
- Umweltfreundlich.

Jegliche Ansätze für Dünnschicht solarzellen zielen darauf ab, idealerweise alle oder zumindest mehrere dieser Punkte zu verwirklichen. Darüber hinaus ist es nötig, bestimmte Effizienzen und eine Mindestlebensdauer zu erreichen. Dies trifft ebenfalls auf organische Solarzellen zu. Ihr Vorteil gegenüber den anorganischen Dünnschichtzellen ist das Potential, dass sämtliche funktionelle Schichten im großen Maßstab und hoher Geschwindigkeit in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess gedruckt werden könnten, was sie einer deutlichen Preisreduzierung näher bringt.



## 1.1 Die Alternativen zu monokristallinem Silizium

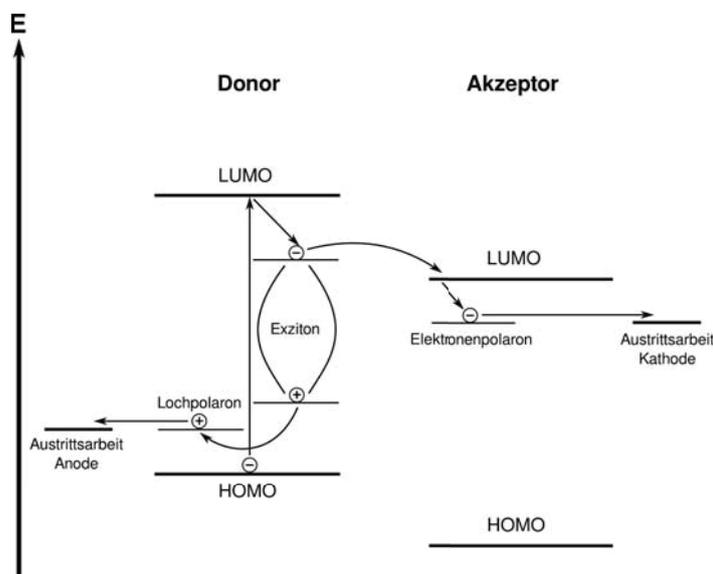
Wie aus der Literatur deutlich wird, existiert in der Tat eine Vielzahl von Ansätzen für den Ersatz von konventionellen Solarzellen, mit wachsenden Effizienzen [54]. Es ist jedoch nicht die Effizienz alleine, welche für einen profitablen Einsatz ausschlaggebend ist. Eine wichtige Rolle spielen die verwendeten Rohstoffe und notwendigen Prozessierungsschritte. Die Absorption in kristallinen Solarzellen findet im oberen Bereich (10  $\mu\text{m}$  Tiefe) statt. Allerdings ist die Herstellung von Wafern mit solch geringer Dicke aufgrund der aufwändigen Fertigungsschritte nicht möglich. In Dünnschichtzellen wird dagegen nur soviel Rohstoff verwendet wie für eine genügende Absorption notwendig ist, also für Schichtdicken von ca. 100 nm bis zu einigen  $\mu\text{m}$ . Die meisten solcher dünnen Schichten, beispielsweise bestehend aus Gallium-Arsenid, Kupfer-Indium-(Gallium)-Schwefel-Selen-Verbindungen oder amorphem Silizium [116], werden durch Vakuumverdampfen hergestellt. Diese Prozessierung ist relativ aufwendig. Außerdem besteht abgesehen von Silizium das Problem, dass einige Verbindungen toxisch sind oder sehr seltene Elemente, wie beispielsweise Indium enthalten. Diese Schwierigkeiten existieren nicht bei Farbstoffsolarzellen, bei welchen ein Farbstoff für die Lichtabsorption verwendet wird und die Ladung auf einen anorganischen Halbleiter transferiert wird. Solche Zellen können im großen Maßstab über Standard-Drucktechniken auf flexible Plastiksubstrate gedruckt werden. Dies gilt, wie bereits erwähnt, ebenfalls für organische Solarzellen. Deren photoaktive Schicht besteht entweder aus kleinen organischen Molekülen, welche jedoch aus der Gasphase abgeschieden werden müssen, oder aus Polymeren. Dabei besteht in den meisten untersuchten Systemen der Elektronendonator aus einem halbleitenden Polymer und der Elektronenakzeptor aus einem Fullerenderivat. Beide können in passenden Lösungsmitteln zusammen gelöst und in der Flüssigphase aufgebracht werden. Die Optimierung besteht darin, über einfache, schnelle und kontinuierliche Druckverfahren Zellen herzustellen, welche bei kostengünstigen Ausgangssubstanzen eine ausreichende Lebensdauer (durch Verkapselung) und Effizienz aufweisen. Azzopardi et al. haben kürzlich berechnet, welche Lebensdauer und Effizienz einer organischen Solarzelle bei heutigen Techniken und Materialien notwendig wären, um die kristalline Siliziumzelle bezüglich der Elektrizitätskosten zu unterbieten [5]. Dies wäre bereits bei einer Effizienz von 10 % und einer Lebensdauer von vier Jahren der Fall.

Organische Solarzellen würden durch weitere Optimierungen für die industrielle Anwendung eine äußerst umweltfreundliche Alternative darstellen. Es handelt sich hier – anders als bei anorganischen oder hybriden Farbstoffsolarzellen – um sehr variable Systeme. Besonders die photoaktive Schicht unterliegt starken Abhängigkeiten von Fertigungsparametern. Der nächste Abschnitt beschreibt, warum die BHJ vor diesem Hintergrund ein sehr aussichtsreiches System im Bereich der OPV darstellt. Dafür werden meist ternäre Systeme – also zwei aktive Substanzen in einem Lösungsmittel – prozessiert. Hier spielen grundlegende Vorgänge der Mischung und Entmischung in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Substanzen eine bedeutende Rolle für die Morphologie und damit für die Funktionalität bzw. Effizienz [99]. Es gilt, diese Vorgänge zu entschlüsseln.

## 1.2 Die Bulk Heterojunction

Eine definierte Trennung und Prozessierung von Donor- und Akzeptorschichten kann durch die Verwendung einer zweischichtigen Zelle erreicht werden. Die Erste dieser Art stammte von Tang [161] und bestand aus Kupferphthalocyanin und einem Perylen-Derivat. Schon hier wurde ausgenutzt, dass das Perylen eine hohe Elektronenaffinität besitzt und daher durch das angeregte Kupferphthalocyanin reduziert werden kann. Dafür muss jedoch das Exziton bis zur Grenzfläche diffundieren, wo eine Dissoziation der Ladungen stattfinden kann. Dieser Mechanismus kann auch unter Verwendung von halbleitenden Polymeren und Fulleren(C60)-Derivaten angewandt werden [147]. Sie besitzen aufgrund ausgedehnter  $\pi$ -Elektronensysteme eine gewisse Leitfähigkeit und Bandstruktur, ähnlich zu anorganischen Halbleitern. Dabei weisen Fulleren-Derivate, so z.B. das häufig untersuchte PCBM, eine höhere Elektronenaffinität und damit niedrigere Energien für das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) auf (siehe Abbildung 1.1). Das Problem der zweischichtigen Zelle besteht jedoch darin, dass die Diffusionslänge von Exzitonen in den absorbierenden Polymeren sehr gering ist - sie beträgt oft nur ca. 10 nm bis zu ihrem Zerfall [50]. Dies limitiert insbesondere den maximalen Photostrom. Mit einem interpenetrierenden Netzwerk kleinerer Donor- und Akzeptordomänen, wie es in einer BHJ zu finden ist, kann daher der Photostrom und damit die Effizienz verbessert werden. Dabei wird im optimalen Fall gewöhnlich von einer Kammstruktur ausgegangen, welche in

Abbildung 0.1 gezeigt ist. Ohne aufwendige Herstellungstechniken ist es jedoch nicht möglich, solch eine Struktur, vor allem durch Nassprozessierung, zu erlangen. Vielmehr liegen Mechanismen vor, welche nur mittels komplexen thermodynamischen und kinetischen Entmischungsvorgängen beschrieben werden können [171]. Darüber hinaus spielen Phasenübergänge in ternären Systemen in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung eine bedeutende Rolle [158]. Eine deterministische Vorhersage über die sich unter spezifischen Bedingungen ausbildende Morphologie ist derzeit kaum möglich. Dies ist Gegenstand intensiver Forschung. Die Korrelation zwischen Prozessierungsparametern und morphologischen Eigenschaften wird in der vorliegenden Arbeit thematisiert. Das Ziel ist es, den Einfluss einer bestimmten Morphologie auf grundlegende Vorgänge in der photoaktiven Schicht zu ermitteln. Diese Vorgänge wiederum bestimmen die Kennzahlen der Solarzelle, welche es zu optimieren gilt.



**Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der physikalischen Vorgänge in einer BHJ.** Exzitonen werden hauptsächlich durch Photonenabsorption in der Elektronendonorsubstanz generiert. Das entstehende Exziton kann nach Diffusion zur Elektronenakzeptorsubstanz in ein Elektron-Loch-Polaronenpaar dissoziieren. Um die Ladungen abzugreifen, müssen diese zur korrekten Elektrode getrieben werden.

### 1.2.1 Physikalische Vorgänge zur Generierung eines Photostroms

Die Vorgänge im Anschluss an die Absorption eines Photons sind zwischen dem Zweischichtsystem und einer BHJ prinzipiell identisch. Diese sind in Abbildung 1.1 zusammengefasst. Durch photonische Absorption wird ein Molekül des Elektronendonors angeregt und damit ein Exziton generiert. Auch der Akzeptor kann so angeregt werden, wobei der Beitrag des Donors zumeist deutlich stärker ist. Die Bindungsenergie eines Exzitons ist mit ungefähr 0,4 eV [111] im Vergleich zu anorganischen Materialien sehr groß. Die Ladung kann nach Diffusion hin zu einer Akzeptor-Grenzfläche, welche durch ein niedrigeres LUMO-Level charakterisiert ist, übertragen werden. Dieser Vorgang generiert ein Polaronenpaar aus Elektronpolaron im Akzeptor und Lochpolaron im Donor und ist mit einer Quantenausbeute von nahezu eins sehr effizient [17]. Allerdings existiert noch eine relativ starke Coulomb-Anziehung aufgrund der geringen dielektrischen Abschirmung im organischen Halbleiter. Eine Dissoziation kann z.B. durch ein eingebautes elektrisches Potential oder durch Grenzflächendipole erfolgen [152]. Nach der Ladungstrennung müssen diese noch durch geeignete Transportpfade und über die Elektroden extrahiert werden. All diese Vorgänge sind abhängig von den intrinsischen Eigenschaften der eingesetzten Substanzen, so z.B. von der Ladungsträgermobilität, dem Absorptionsverhalten, der inhärenten Ausprägung von Kristallen, etc. In einer BHJ hat die Morphologie zusätzlich sehr großen Einfluss auf zahlreiche Vorgänge, beginnend bei der Dissoziation des Exzitons bis hin zur Extraktion der getrennten Ladungen. Darüber hinaus existieren extrinsische Einflüsse, wie die Beschaffenheit und Eigenschaften der Elektroden. Solche externen und internen Parameter beeinflussen wiederum die Morphologie der Schicht. Dieses Zusammenspiel ist schematisch in Abbildung 1.2 zusammengefasst. Gerade von den morphologischen Parametern hängt es ab, wie stark Rekombinationen von Exzitonen, Polaronenpaaren und getrennten Ladungsträgern verhindert werden können. Dabei können gezielte Korrelationen zwischen strukturellen Eigenschaften und gemessenen elektrischen Kennzahlen aufgestellt werden. Auf diese soll im späteren Verlauf der Arbeit an entsprechender Stelle eingegangen werden.

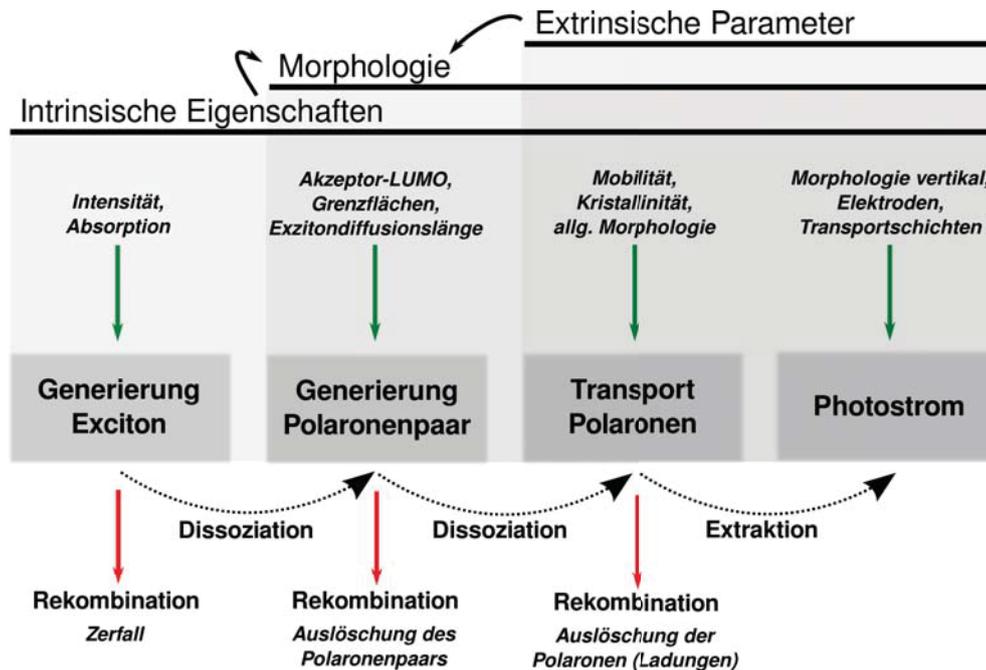


Abbildung 1.2: Übersicht über die notwendigen Schritte, die zur Generierung eines Photostromes in einer BHJ führen. Die Effizienz der Schritte von der Generierung eines Exzitons bis zur Extraktion als Photostrom, und damit die möglichen gegenläufigen Rekombinationsprozesse (rote Pfeile), sind abhängig von zahlreichen Parametern (grüne Pfeile). Diese wiederum sind beeinflusst von den intrinsischen Eigenschaften der Materialien in der aktiven Schicht. Darüber hinaus sind extrinsische Parameter sehr bedeutsam, wie z.B. die Fertigungsparameter. Beide beeinflussen die Morphologie bzw. Struktur des Materialnetzwerkes, was sich positiv oder negativ auf den Ablauf der physikalischen Vorgänge auswirken kann.

### 1.2.2 Kennzahlen von Solarzellen

Für die Bewertung einer Solarzelle dienen vor allem vier Kennzahlen: Leerlaufspannung  $U_{oc}$  (engl. *open circuit voltage*), Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  (engl. *short current density*), Füllfaktor (FF) und Effizienz  $\nu$  oder  $PCE$  (engl. *power conversion efficiency*). Diese können anhand einer Strom-Spannungskennlinie ermittelt werden (siehe Abbildung 1.3). Die Leerlaufspannung bestimmt die intrinsische Spannung des Bauteils. Der Kurzschlussstrom entspricht dem Photostrom unter Beleuchtung, wenn keine eingebaute Spannung bzw. Last vorliegt. Die Solarzelle wird bei einer Spannung betrieben, welche durch den Punkt der maximalen Leistung  $P_{max}$  angezeigt wird. Die theoretische maximale Leistung  $P_{theo}$  ist in Abbildung 1.3 ebenfalls gekennzeichnet. Diese würde

vorliegen, wenn die Stromdichte bis zu  $U_{oc}$  konstant wäre und dann abrupt ansteigen würde. In diesem Fall wäre  $FF = 100\%$ . Da der Anstieg der Kennlinie jedoch  $> 0$  ist, ist der Anteil des von  $U_{oc}$  und  $I_{sc}$  aufgespannten Rechtecks in der Regel  $< 100\%$ . Die Effizienz berechnet sich nach

$$PCE = \frac{S_{sc} U_{oc} FF}{P_{in}}, \quad (1.1)$$

mit

$$FF = \frac{P_{max}}{S_{sc} U_{oc}}, \quad (1.2)$$

wobei  $P_{in}$  die zugeführte Leistung in Form von eingestrahlem Licht darstellt. Die einzelnen Kennzahlen sind abhängig vom Material und vor allem von der Morphologie. Hierauf wird in der Diskussion im Kapitel 5 im Detail eingegangen.

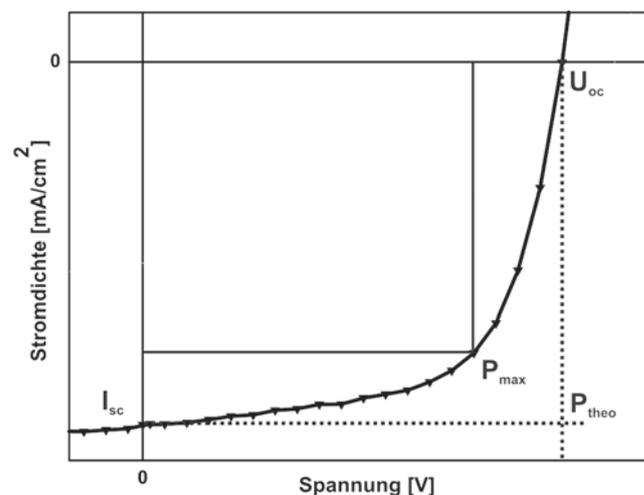


Abbildung 1.3: Anhand der UI-Kennlinie einer OPV-Zelle lassen sich Solarzellkennzahlen bestimmen.

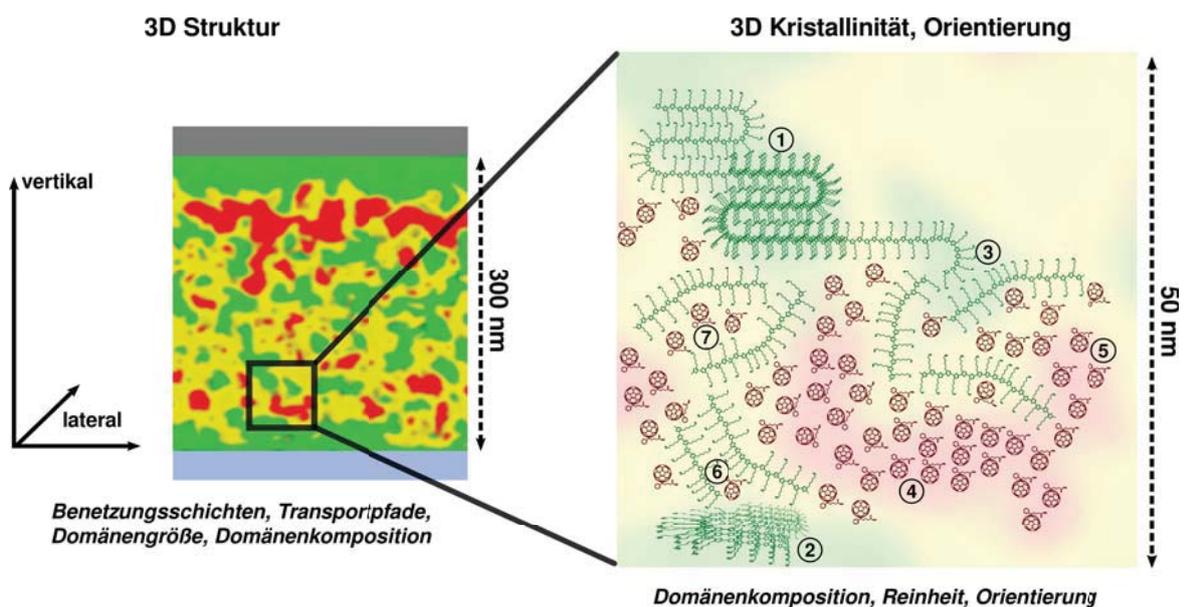
## 1.3 Vom Stoff zum Material

Typische Betrachtungsweisen gehen davon aus, dass eine BHJ aus einem bikontinuierlichen Netzwerk aus Polymer und Fullerenen besteht, also reinphasigen Domänen der zwei Substanzen. Diese Situation mag das Gleichgewicht darstellen, das sich unter bestimmten Voraussetzungen – nämlich dann, wenn eine Entmischung thermodynamisch

begünstigt ist – nach ausreichender Zeit einstellt [13]. Zumeist liegen jedoch Präparationsbedingungen vor, die das Einfrieren einer speziellen Struktur zur Folge haben. Es ist ferner anzunehmen, dass eine optimale Morphologie außerhalb des Gleichgewichts zu finden ist. Hierfür ist es wichtig, das thermodynamische Verhalten der eingesetzten Substanzen zu verstehen und auszunutzen. Nach Aufbringen der Materialien mit typischen Gewichtsverhältnissen auf das Substrat und während des Verdampfens des Lösungsmittels ist davon auszugehen, dass ein Entmischungsvorgang startet. Es muss also für eine Entmischung keine Energiebarriere überwunden werden. Dabei kann es aufgrund unterschiedlicher Oberflächenenergien zu einer vertikalen Entmischung [168], gefolgt von einer lateralen Entmischung kommen. Darüber hinaus ist es von Bedeutung, ob ein Mischungsverhältnis von Donor und Akzeptor gewählt wird, welches in etwa der eutektischen Komposition entspricht. Unter diesen Umständen führt ein Abkühlen der Probe bzw. Verdampfen des Lösungsmittels annähernd zum simultanen Erstarren der beiden Komponenten [171]. Sollte des Weiteren eine Komponente zur Teilkristallisation neigen, z.B. P3HT, kann dies Nukleationen und damit eine weitere Entmischung zur Folge haben [31]. Die aus diesen Entmischungsvorgängen hervorgehenden Strukturen weisen typischerweise Größen zwischen einigen 10 und 100 nm auf [168]. Solche vertikalen und lateralen Strukturen sind in Abbildung 1.4 schematisch dargestellt. Die strukturellen Eigenschaften können aufgrund verschiedener Ordnungen und Mischungsverhältnisse vielfach unterteilt werden. Es lassen sich im Wesentlichen sieben Formen unterscheiden:

1. Kristallit vom Donorpolymer, so dass die lamellare Struktur senkrecht zum Substrat und damit die  $\pi$ -Stapel parallel zum Substrat verlaufen
2. Kristallit vom Donorpolymer mit der lamellaren Struktur parallel und somit den  $\pi$ -Stapeln senkrecht zum Substrat
3. Reine Domäne vom Donorpolymer, amorph
4. Kristalline Domäne vom Akzeptorfulleren
5. Reine Domäne vom Akzeptorfulleren, amorph
6. Fein gemischte Domäne aus Donorpolymer und Akzeptorfulleren mit einem geordneten Partner
7. Fein gemischte Domäne aus Donorpolymer und Akzeptorfulleren, beide amorph

All diese Varianten können zusammen mit der übergeordneten Struktur durch die Entmischung in einer BHJ vorkommen. Aus zwei Substanzen ergeben sich folglich zahlreiche Varianten möglicher Phasen, also unterschiedlichen Materialzuständen. Im Folgenden wird dementsprechend von Substanzen und Materialien die Rede sein (wobei ersteres die ursprünglich verwendeten Stoffe und letzteres die verschiedenen Zustände in der photoaktiven Schicht nach Prozessierung ohne Erreichen des Gleichgewichtes bezeichnet).



**Abbildung 1.4: Morphologische Parameter in einem Mischfilm aus Polymer P3HT und Fulleren-Derivat PCBM.** Die Eigenschaften einer BHJ sind stark durch mikro- und nanoskopische strukturelle Charakteristiken beeinflusst. Dabei spielen laterale und vertikale Entmischungsvorgänge eine zentrale Rolle. Gerade das Auftreten von verschiedenen Materialien, also Strukturen mit variierender Zusammensetzung, Ordnung und Orientierung, beeinflussen die technischen Eigenschaften. Das Polymer kann z.B. in teilkristalliner Form, jedoch unterschiedlicher Orientierung im Film (1 und 2) oder als amorphe Phase (3) vorliegen. Dasselbe gilt für PCBM (4 und 5). Zusätzlich können Mischphasen auftreten, ebenfalls mit z.T. geordneter (6) oder gänzlich amorpher (7) Struktur. Schema gemäß der Veröffentlichung des Autors [125]. Urheberrecht (2013) Royal Society of Chemistry.

## 1.4 Vom Material zur Morphologie

Das Verhalten der eingesetzten Stoffe kann durch zahlreiche Fertigungsparameter beeinflusst werden. So versucht man, einzelne Aspekte bezüglich der Entmischung oder hinsichtlich der Ausbildung von bestimmten Phasen anzusprechen. Man kann aber heutzutage kaum von Kontrolle über die Morphologie sprechen, obwohl genau dies für die Optimierung von organischen Mischsystemen notwendig wäre [18]. Es existiert eine große Anzahl von Arbeiten, welche sich eben auf die Untersuchung einzelner Korrelationen zwischen Präparation und Morphologie – und damit Solarzellkenngrößen – stützen. In Tabelle 1.1 sind einige Ansätze zusammengefasst und exemplarisch mit Resultaten aus der Literatur belegt. Die Tabelle erhebt sowohl in Bezug auf die Literatur als auch auf die Methoden und Heterogenität der Ergebnisse keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die Vielzahl an Studien verdeutlicht, wie fragil diese Systeme sind. Die Resultate zeigen dennoch, dass deutliche Verbesserungen in den Solarzellcharakteristika durch die Beeinflussung der Morphologie möglich sind und dass es umso wichtiger ist, mit geeigneten Analysetechniken Korrelationen zu ermitteln.

**Tabelle 1.1: Übersicht der möglichen Prozessierungsschritte, welche die Morphologie beeinflussen.** Es sind jeweils Referenzen und beobachtete Auswirkung durch unterschiedliche Prozessierung angegeben.

Prozessierung	Referenzen	Allgemeines Ergebnis
Verschiedene Lösungsmittel	Ruderer 2011 [143], Liu 2001 [90]	Gänzlich unterschiedliches Verhalten in lateraler und vertikaler Entmischung und Kristallbildung durch verschiedene Wechselwirkungen mit Polymer oder Fulleren oder mit Seitenkette oder Rückrat von Polymer
Lösungsmittel-additive	Rogers 2012 [140], Flügge 2012 [43]	Verlängerte, positive Interaktion mit Substanzen durch höheren Siedepunkt für verbesserte, schnelle Kristallisation ohne thermische Behandlung
Ausheilung (engl. <i>Annealing</i> ) durch Lösungsmittelverdampfen	Jo 2009 [75], Li 2007 [89]	Günstigere vertikale Entmischung; erhöhte Kristallisation von P3HT
Annealing durch Erwärmen auf Heizplatte oder in Kammer	van Bavel 2009a [9], Lu 2011 [92], Romero 2009 [141], Treat 2011 [163], Verploegen 2010 [170]	Bildung und Anwachsen von reinen Domänen durch Entmischung; u.U. Kristallisation; vertikale Entmischung abhängig von Annealing vor oder nach Aufbringen einer Schutz- bzw. Elektrodenschicht
Annealing durch Erwärmen in Mikrowelle	Flügge 2012 [43], diese Arbeit	Rasche laterale, aber geringere vertikale Entmischung durch schnelle, kurze und gleichmäßige Erwärmung
Variierung des Mischungsverhältnisses	Sanyal 2011 [146]	Bildung von angereicherten Domänen bei Überschuss von PCBM sowie Erstarren und Erleichterung von Kristallisation; Amorphisierung bei deutlichem Überschuss von PCBM
Variierung der Schichtdicke	van Bavel 2009b [8]	Starker Gradient von P3HT-Kristalliten von unterer zu oberer Grenzfläche bei dünnen Schichten (50–100 nm); kein Gradient bei dickeren Schichten (200 nm)
Variierung des Molekulargewichtes	Brinkmann 2009 [22], Reid 2011 [135]	Übergang von einphasigen, langkettigen Kristalliten des Polymers zu Verknäuelung von Ketten mit steigendem Molekulargewicht





## KAPITEL 2

---

# Visualisierung für eine Korrelation zwischen Morphologie und Effizienz

---

Aufgrund der Notwendigkeit, photoaktive Schichten in Abhängigkeit der Präparationsparameter zu charakterisieren, hat sich eine sehr umfangreiche Anzahl von Methoden entwickelt. Sie reichen von spektroskopischen Methoden für die Bestimmung von allgemeinen physikalischen Eigenschaften bis hin zur 2D- und 3D-Visualisierung zur Untersuchung morphologischer Details. Sehr Vielen, wie z.B. Rasterkrafttechniken, ist gemeinsam, dass sie bereits erfolgreich bei anorganischen Materialien eingesetzt wurden. Mit der Untersuchung von organischen Mischsystemen sind neue Anforderungen entstanden. Dieses Kapitel soll inkl. einer Selektion wichtiger Ergebnisse eine Übersicht der bisher verwendeten Methoden von eindimensionalen Messungen bis hin zur Elektronentomographie geben.

## 2.1 Allgemeine Techniken zur Charakterisierung von Solarzellen

Allgemeine spektroskopische Ansätze werden genutzt, um das generelle Verhalten in einer photoaktiven Schicht zu verstehen. Fundamentale Prozesse sollen mit bestimmten Parametern wie den eingesetzten Stoffen oder Präparationsparametern korreliert werden. Für die stoffliche Analyse von Oberflächen und von Bereichen nahe der Oberfläche wird Röntgenabsorptionsspektroskopie routinemäßig verwendet [4, 48, 66, 79]. Eine andere Methode ist die transiente, femtosekunden Absorptionsspektroskopie. Hiermit