Kolloidale Goldnanopartikel – Synthese, Charakterisierung und Wirkung in Polymer/Fulleren-Solarzellen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels einer

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

Dissertation von

Frau Katja Topp

geboren am 22.02.1973
in Ruit auf den Fildern

Gutachterin: Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Jürgen Parisi

Tag der Disputation: 8. Juni 2011

KURZZUSAMMENFASSUNG

In der Literatur wurde von einer Effizienzsteigerung bei Polymer/Fulleren-Solarzellen durch die Integration von Au-Nanopartikeln berichtet, die einerseits einer erhöhten Leitfähigkeit der photoaktiven Schicht und andererseits einer erhöhten Lichtabsorption der photoaktiven Materialen durch die Plasmonenresonanz der Goldnanopartikel zugeschrieben wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Aussagen überprüft, indem im ersten Schritt kolloidale Au-Nanopartikel mit unterschiedlichen, stabilisierenden Liganden hergestellt und charakterisiert wurden. Die Au-Nanopartikel wurden dann in P3HT/PCBM-Solarzellen eingebracht, indem sie einerseits in den bulk-heterojunction-Aufbau der photoaktiven Schicht integriert wurden und andererseits als Zwischenschicht im Deviceaufbau vorlagen. Es konnte weder für Au-Nanopartikel, die mit einer isolierenden, organischen Ligandenhülle umgeben waren, noch für solche, die einen direkten Kontakt zu den photoaktiven Materialen hatten, eine Verbesserung der Solarzelleffizienz beobachtet werden. Die Solarzellleistung erniedrigte sich sogar und zwar in größerem Maße, je größer die Au-Nanopartikelkonzentration war. Es werden auf Grundlage ausführlicher, photophysikalischer und struktureller Untersuchungen möglich Gründe genannt.

ABSTRACT

It has been reported in the literature that the efficiency of polymer/fullerene solar cells has been improved by the incorporation of Au nanoparticles. The improvement was attributed to an enhanced electrical conductivity of the active layer and to an enhanced light absorption due to the plasmon resonance of the Au nanoparticles. In this work colloidal Au nanoparticles coated with different stabilizing ligands were synthesized and characterized. Then the impact of their incorporation into P3HT/PCBM solar cells was studied. On the one hand the Au nanoparticles were incorporated into the bulk heterojunction active layer, otherwise they were deposited as an interlayer in the device set-up. No improvement of the solar cell efficiency could be observed neither for the incorporation of Au nanoparticles with isolating ligand shell nor for those with direct contact to the photoactive molecules. The efficiency even dropped, the more the higher the concentration of the Au nanoparticles was. Possible reasons are pointed out on the basis of detailed photophysical and structural investigations.

DANKSAGUNG

Diese Doktorarbeit wurde in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie 1 von Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery des Instituts für reine und angewandte Chemie der Universität Oldenburg in Kooperation mit der Abteilung für Energie- und Halbleiterforschung (EHF) des Instituts für Physik der Universität Oldenburg durchgeführt. Zum Gelingen haben viele unterschiedliche Personen beigetragen, denen ich allen meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery für die interessante Aufgabenstellung, die Bereitstellung eines Arbeits- und Laborplatzes sowie die Betreuung dieser Doktorarbeit mit steter Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft und großer Offenheit in der Gestaltung dieser Arbeit.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Parisi für die Bereitstellung der Labore der EHF und seine Bereitschaft diese Doktorarbeit zu begutachten.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Holger Borchert für die fundierten, wissenschaftlichen Besprechungen und seine Anregungen in der Gestaltung der Doktorarbeit. Frau Dr. Elizabeth von Hauff und Herrn Dr. Martin Knipper danke ich für die anregenden Diskussionen und ihre Unterstützung bei den Mobilitäts- und den PIA-Messungen.

Für die Unterstützung bei Messungen bzw. deren Durchführung und die technische Betreuung der Messgeräte und Versuchsaufbauten bedanke ich mich bei Heike Oetting und Dr. Erhard Rhiel (TEM), Matthias Macke (UV/Vis), Janet Neerken (EQE und IV), Mareike Ahlers (TGA), sowie Fabian Johnen und Ali Tunc (Mobilitätsmessungen). Bei Dr. Ingo Riedel bedanke ich mich für die Einführung in die Präparation und Charakterisierung der Polymer/Fulleren-Solarzelle.

Der gesamten Arbeitsgruppe Al-Shamery danke ich für das nette Arbeitsklima und die ständige Diskussions- und Austauschbereitschaft. Besonders bedanke ich mich bei Barbara Schroeter-Schuller und Sabine Szefczyk für die Hilfe bei Laborfragen und bei der Literaturbeschaffung, sowie bei Mandus Necke, Dirk Hoogestraat und Peter Clawin bei der Behebung von Computerproblemen.

Letztendlich möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und besonders bei meinem Mann Florian bedanken, die mich stets zum Durchhalten und Abschließen dieser Doktorarbeit ermutigt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG 1

2 THEORIETEIL 5

2.1 Theorie der experimentellen Methoden 5

2.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie 5
2.1.2 UV/Vis-Spektroskopie 10
2.1.3 Thermogravimetrische Analyse 12
2.1.4 Strom-Spannungs-Kennlinien 13
2.1.5 Externe Quantenausbeute 15
2.1.6 Photoinduzierte Absorption 17
2.1.7 Schichtdickenbestimmung 18

2.2 Goldnanopartikel, eine Einführung 19

2.2.1 Historischer Überblick 19
2.2.2 Theorie der Synthese kolloidaler Nanopartikel 21
2.2.3 Optische Eigenschaften 27

2.3 Die Polymer/Fulleren-Solarzelle, eine Einführung 29

2.3.1 Materialien 29
2.3.2 Funktionsweise und Deviceaufbau 32
2.3.3 Optimierungsmöglichkeiten 36

3 EXPERIMENTALTEIL 38

3.1 Experimentelles zu den Messmethoden 38

3.2 Herstellung der Solarzellen 40

3.3 Durchführung der Nanopartikelsynthesen 42

3.4 Chemikalien 42

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 44

4.1 Synthesen und Charakterisierung der Au-Nanopartikel 44

4.1.1 Dodecylamin-stabilisierte Au-Nanopartikel 44
4.1.2 Pyridinbehandlung der Dodecylamin-stabilisierten Au-Nanopartikel ... 52
4.1.3 Poly(3-hexylthiophen)-stabilisierte Au-Nanopartikel 62
4.1.4 Hexanthiol-stabilisierte Au-Nanopartikel 68
4.1.5 p-Mercaptophenol-stabilisierte Au-Nanopartikel 71
4.1.6 Stärke-stabilisierte Au-Nanopartikel 74
4.1.7 Gerbsäure-stabilisierte Au-Nanopartikel 80

4.2 Charakterisierung der Solarzellen 82

4.2.1 Solarzellen mit integrierten Au-DDA-Nanopartikeln 82
4.2.2 Solarzellen mit integrierten Au-P3HT-Nanopartikeln 86
4.2.3 Solarzellen mit integrierten Au-Py-Nanopartikeln 93
4.2.4 Solarzellen mit einer Au-Nanopartikelzwischenschicht 98

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 106

6 LITERATURVERZEICHNIS 111

7 ANHANG 123

Abbildungsverzeichnis
Tabellenverzeichnis
Abkürzungsverzeichnis
Veröffentlichungen
Lebenslauf

1 Einleitung

Goldnanopartikel stellen seit jeher eine große Faszination für die Menschheit dar und werden seit Mitte des 19. Jahrhunderts wissenschaftlich untersucht. Vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten hat das Forschungsinteresse an Goldnanopartikeln enorm zugenommen, nicht zuletzt aufgrund der vielversprechenden, potentiellen Anwendungsmöglichkeiten im elektronischen, optoelektronischen, optischen, medizinischen und katalytischen Bereich [1][2]. Hierzu sind Goldnanopartikel mit definierten Eigenschaften nötig. Da diese im Nanometerbereich von der Größe und Form der Partikel bestimmt werden, beschäftigt sich ein großes Forschungsgebiet mit der Herstellung monodisperser Goldnanopartikel mit einheitlicher Form [3][4]. Es bietet sich vor allem das nasschemische Verfahren zur Herstellung von kolloidalen Goldnanopartikeln an, da durch einstellbare Syntheseparameter eine sehr gute Größen- und Formkontrolle erreicht werden kann, und die so erhaltenen Nanopartikel sich in vielen Fällen wie eine chemische Verbindung verhalten und einfach gehandhabt werden können.

Eine interessante, potentielle Anwendungsmöglichkeit für Goldnanopartikel liegt in der Optimierung von Solarzellen. Sie werden auf ihren Einsatz in Siliziumsolarzellen [5][6], Farbstoff-sensibilisierten, elektrochemischen Solarzellen [7][8][9][10][11][12] und organischen Solarzellen [13][14][15] untersucht, wobei hier besonders die organischen Solarzellen, basierend auf einem Polymer/Fulleren-Gemisch mit bulk-heterojunction-Struktur, hervorgehoben werden sollen [16][17]. Polymer/Fulleren-Solarzellen sind von großem, technologischem Interesse, da sie kostengünstig und mit leichten, flexiblen Substraten produziert werden können. Dies macht diese Art von Solarzellen vor allem interessant für portable Anwendergeräte. Jedoch besteht noch Optimierungsbedarf, um den Wirkungsgrad der Polymer/Fulleren-Solarzellen auf ein Niveau zu bekommen, der sie wirtschaftlich rentabler macht. Bis heute wurden Wirkungsgrade um 5% in den besten Fällen erreicht [18][19][20][21]. Vor allem die Morphologiekontrolle ist ein entscheidender Faktor für die Effizienz der organischen bulk-heterojunction-Solarzelle [22][23][24]. Um eine effiziente Ladungstrennung zu erreichen, müssen das halbleitende Polymer und das Fulleren möglichst gut durchmischt sein, da die Diffusionslänge für das durch die Lichtabsorption im Polymer erzeugte Exziton lediglich einige Nanometer beträgt [25]. Andererseits sind durchgängige Leitungsbahnen erforderlich, die durch eine weniger starke Durchmischung begünstigt

werden, damit ein effektiver Ladungstransport zu den Elektroden stattfinden kann. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit der photoaktiven Schicht werden relativ dünne Schichten mit maximal 100 nm Dicke verwendet, die dann jedoch eine relativ schwache Lichtabsorption bedingen. Die Integration von metallischen Nanopartikeln in die photoaktive Schicht der Solarzelle ist ein Ansatz, diesen Schwachpunkten zu begegnen und die Morphologie der photoaktiven Schicht zu beeinflussen mit den denkbaren Zielen die Leitfähigkeit und die optische Absorption zu erhöhen. Kim et al. untersuchten eine bulk-heterojunction-Solarzelle mit einer aktiven Schicht aus Poly(3-octylthiophen), C_{60} und Dodecylamin-stabilisierten Goldnanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von ~5 nm und berichteten im Vergleich zu einer Solarzelle ohne Goldnanopartikel von einer Effizienzsteigerung um 50-70%, die sie auf eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit der photoaktiven Schicht zurückführten [16]. Einen anderen Ansatz verfolgten Sue et al., die Goldnanopartikel als Zwischenschicht zwischen der transparenten Elektrode und der photoaktiven bulk-heterojunction-Schicht, bestehend aus einem halbleitenden Polymer und C_{60}, aufbrachten und einen erhöhten Photostrom feststellten, den sie durch eine erhöhte Lichtabsorption der aktiven Schicht als Folge der elektrischen Felderhöhung durch die Plasmonenresonanz der Goldnanopartikel erklärten [17].

Auch die Eigenschaften von Goldnanopartikeln selber sowie deren Wechselwirkung mit einem halbleitenden Polymer deuten auf eine vielversprechende Optimierungsmöglichkeit der Polymer/Fulleren-Solarzelle durch die Inkorporation von Goldnanopartikeln hin. So berichteten Tang et al. von einem Photostrom durch eine Monolage von Goldnanopartikeln, der hauptsächlich auf die Plasmonenresonanz und der daraus resultierenden Bildung von „heißen“ Elektronen zurückgeführt werden konnte [26]. Von Nicholson et al. wurde für eine Mischung aus dem halbleitenden Polymer Poly(3-hexylthiophen) und Goldnanopartikeln eine bis zu zehnfache Erhöhung der Photolumineszenz im Vergleich zu reinem Poly(3-hexylthiophen) berichtet, die von den Autoren auf eine erhöhte Lichtabsorption zurückgeführt wurde, aus der eine erhöhte Exzitonenpopulation resultierte [27]. Außerdem zeigte eine Anordnung, die aus abwechselnd in Schichten gestapelten Goldnanopartikeln und einem Polythiophenderivat bestand, eine sehr gute Photoaktivität, die sich Wang et al. mithilfe einer Elektronenakzeptoreigenschaft und einer Elektronenspeicher- und Transportfunktion der Goldnanopartikel erklärten [25]. Auch von Filmen mit Goldnanopartikeln, die durch direkte Anbindung zu Polythiophenen alternierende Netzwerke ausbildeten, wurde von einer exzellenten Leitfähigkeit berichtet [28].

In dieser Arbeit wurde die Wirkung von kolloidalen Goldnanopartikeln, die in unterschiedlicher Weise in eine Polymer/Fulleren-Solarzelle mit bulk-heterojunction-

Struktur integriert waren, untersucht. Hierzu wurde das heute gängigste und viel dokumentierte Polymer/Fulleren-Gemisch aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und dem Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) verwendet, mit dem bislang ein Wirkungsgrad von bis zu etwa 5% erzielt wurden [18][19][20][21].

Nach dem Vorbild von Kim et al. [16] wurden Dodecylamin-stabilisierte Goldnanopartikel in die photoaktive bulk-heterojunction-Schicht der Solarzelle eingebracht. Es wurden dabei Konzentrationen an Goldnanopartikeln von 3 bis ~50 Gew% Au bezüglich P3HT verwendet, während Kim et al. nur sehr geringe Goldnanopartikelkonzentrationen von maximal 3 Gew% Au untersuchten. Da eine stabile Ligandenhülle sich bei CdSe-Nanopartikeln bei ihrem Einsatz in Hybridsolarzellen als störend erwiesen hatte [29][30], wurden hier auch Versuche mit Goldnanopartikeln ohne Ligandenhülle gemacht. Hierzu wurden einerseits direkt mit P3HT stabilisierte Goldnanopartikel hergestellt. Allerdings ließ sich in diesem Fall nur ein maximaler Gewichtsanteil an Gold von 16% bezüglich P3HT verwirklichen. Um höhere Konzentrationen an Goldnanopartikeln zu erreichen, wurde über eine Pyridinbehandlung die Ligandenhülle von Dodecylamin-stabilisierten Goldnanopartikeln entfernt. Dieses Verfahren war bisher nur für Halbleiternanopartikel bekannt und wurde hier unter Anpassung der Reaktionsbedingungen erfolgreich auf Goldnanopartikel übertragen. Die so erhaltenen Goldnanopartikel wurden dann bis zu einem Gewichtsanteil von etwa 23% Au bezüglich P3HT in die photoaktive Schicht der Solarzelle integriert.

Des Weiteren wurden Zwischenschichten von Stärke-, Dodecylamin- und p-Mercaptophenol-stabilisierten Goldnanopartikeln im Deviceaufbau realisiert, die direkt angrenzend an die photoaktive Schicht aus P3HT und PCBM aufgebracht wurden. Anlass für diese Untersuchung waren Hinweise in der Literatur, die besagten, dass es durch die Plasmonenresonanz von Gold- bzw. Silbernanopartikeln zu einer elektrischen Felderhöhung kam, aus der eine erhöhte optische Absorption der photoaktiven Materialien und somit eine Effizienzsteigerung der Solarzellen resultierte. Dieses Phänomen wurde sowohl bei Polymer/Fulleren-Solarzellen [17] als auch bei organischen Solarzellen mit Kupferphthalocyanin beobachtet [31].

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten P3HT/PCBM-Solarzellen in reiner Form oder mit integrierten Goldnanopartikeln wurden anhand von Strom-Spannungs-Kennlinien und externer Quantenausbeute charakterisiert. Außerdem wurden UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung der Ordnung der Polymerphase und photoinduzierte Absorption zur Überprüfung von Elektronentransferprozessen angewendet.

Die in den Solarzellen verwendeten, kolloidalen Goldnanopartikel wurden über nasschemische Verfahren hergestellt. In einigen Fällen wurde die Synthesevorschrift

eins zu eins aus der Literatur übernommen. Andererseits wurden Synthesemethoden erfolgreich auf Goldnanopartikel übertragen, die bisher nur für die Herstellung von anderen Metall- oder Halbleiternanopartikeln bekannt gewesen waren. Des Weiteren wurden aus der Literatur entnommene Synthesevorschriften weiterentwickelt, um gezielt sphärische Goldnanopartikel mit einer gewünschten Größe oder Goldnetzwerkstrukturen herzustellen. Es wurden sowohl in organischen Lösungsmitteln lösliche als auch wasserlösliche Goldnanopartikel synthetisiert, bei denen folgende, stabilisierende Liganden zum Einsatz kamen: Dodecylamin, Pyridin, Poly(3-hexylthiophen), Hexanthiol, p-Mercaptophenol, Stärke und Gerbsäure. Die Goldnanopartikel wurden über Transmissionselektronenmikroskopie, UV/Vis-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse charakterisiert.

2 Theorieteil

2.1 Theorie der experimentellen Methoden

Im Folgenden soll die Theorie der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden näher erläutert werden. Zur Nanopartikelcharakterisierung wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), UV/Vis-Spektroskopie und thermogravimetrischer Analyse (TGA) gearbeitet. Die Solarzellen wurden über Strom-Spannungs-Kennlinien (IV-Kennlinien), externe Quantenausbeute (EQE), UV/Vis-Spektroskopie und photoinduzierte Absorption (PIA) untersucht. Außerdem wurde die Dicke der aktiven Schicht bestimmt.

2.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Elektronenmikroskop, mit dem Strukturen im Nanometerbereich sichtbar gemacht werden können, dient heute als Standardinstrument zur Nanopartikelcharakterisierung. Die Grundlagen und seine Funktionsweise sind in vielen Büchern ausführlich beschrieben [32][33][34][35]. Im Folgenden wird eine kurze Einführung gegeben. Beim Transmissionselektronenmikroskop (TEM) handelt es sich um ein Durchstrahlungsmikroskop, bei dem ein dünnes Objekt (<100 nm) mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt wird, und die Elektronen nach der Wechselwirkung mit dem Objekt zur Bilderzeugung genutzt werden. Das Funktionsprinzip ähnelt damit dem eines Lichtmikroskops, jedoch ist das Auflösungsvermögen aufgrund des anstelle von Licht verwendeten Elektronenstrahls um einige Zehnerpotenzen besser. Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung abhängig und kennzeichnet den kleinsten, mit genügendem Kontrast darstellbaren Abstand zwischen zwei Objektpunkten. Beim Lichtmikroskop errechnet sich das Auflösungsvermögen d_{min} nach Formel 2.1, in die neben der Wellenlänge λ auch die numerische Apertur NA der Objektivlinse einfließt, die sich als Produkt aus dem Brechungsindex n des Mediums zwischen Objektiv und Fokus und dem Sinus des halben Öffnungswinkels des Objektivs ($\sin\alpha$) ergibt.

$$d_{\min} = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \tag{2.1}$$

$d_{\min}$ – Auflösungsvermögen
λ – Wellenlänge des Lichts
NA – numerische Apertur ($NA = n \cdot \sin\alpha$)

Grob abgeschätzt ergibt sich das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops als die Hälfte der Lichtwellenlänge [32] und beträgt somit bestenfalls 200 nm. Die Wellenlänge von Elektronen liegt weit unter der des sichtbaren Lichts. Sie ergibt sich aus der de Broglie-Beziehung, die auch Teilchen Wellencharakter zuschreibt.

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{2.2}$$

h – Plancksches Wirkungsquantum
p – Impuls

Der Impuls p eines Elektrons ergibt sich aus dessen Masse m und dessen Geschwindigkeit v, die über die kinetische Energie (E_{kin}=0.5mv^2) ausgedrückt werden kann.

$$p = mv = \sqrt{2mE_{kin}} \tag{2.3}$$

Es ergibt sich somit für die Wellenlänge eines Elektrons folgende Beziehung.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \tag{2.4}$$

Da das Elektron durch die Beschleunigungsspannung U_A beschleunigt wird, und seine kinetische Energie dann ebenso groß ist wie die durchlaufene Potentialdifferenz, folgt Gleichung 2.5.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU_A}} \tag{2.5}$$

e – Elementarladung des Elektrons

Beim TEM sind Beschleunigungsspannungen von 100 kV üblich. Daraus resultieren Geschwindigkeiten der Elektronen, die etwa die Hälfte der Lichtgeschwindigkeit betragen, und es müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU_A(1+\frac{eU_A}{2mc^2})}} \tag{2.6}$$

c – Lichtgeschwindigkeit

Für eine Beschleunigungsspannung von 100 kV ergibt sich nach Gleichung 2.6 eine Wellenlänge für den Elektronenstrahl von ~0.0037 nm. Dies entspricht einer um den Faktor 10^5 kleineren Wellenlänge als beim Lichtmikroskop. Das Auflösungsvermögen steigt jedoch nicht in gleichem Maße an, da beim Elektronenmikroskop nicht die Wellenlänge der limitierende Faktor ist, sondern Einschränkungen durch Linsenfehler.

Aufbau

Ein TEM setzt sich aus der Elektronenquelle zur Elektronenstrahlerzeugung und unterschiedlichen elektronischen Linsensystemen zur Steuerung des Elektronenstrahls und zur Bilderzeugung zusammen. Alle Bauteile sind vertikal übereinander in einer Hochvakuum-Säule angeordnet. Ein Hochvakuum ist einerseits für die Erzeugung des

Elektronenstrahls nötig und andererseits, um seinen ungehinderten Durchgang durch die Säule zu garantieren und somit einen guten Bildkontrast zu erhalten. Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über den schematischen Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

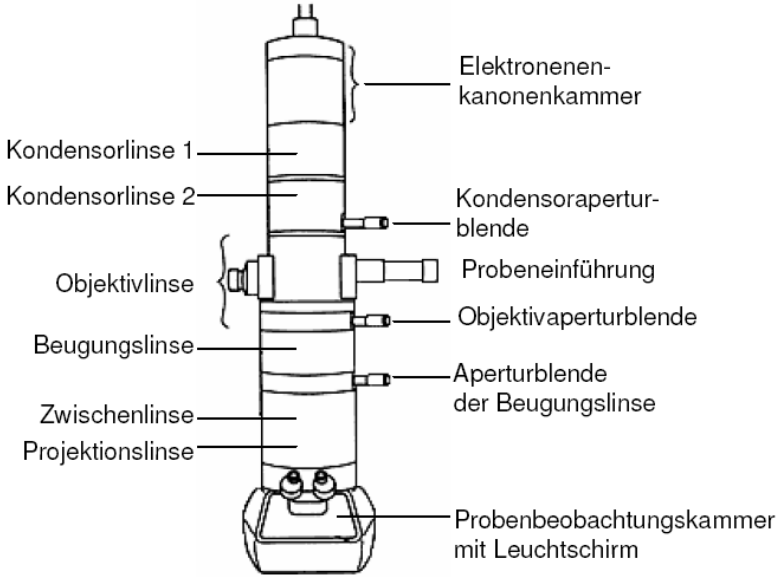


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops, nach [32]

Elektronenquelle

Die Elektronenstrahlerzeugung findet in einer Elektronenkanone statt. Hiervon werden drei unterschiedliche Arten eingesetzt. Elektronenkanonen mit Wolfram-Haarnadelkathode oder mit Lanthanhexaborid-Kristallelektrode gehören zu den Glühkathoden, denen eine thermische Elektronenemission zugrunde liegt. Bei einer Elektronenkanone mit Feldemissionskathode wird die Emission von Elektronen durch ein starkes elektrisches Feld erreicht. Deshalb wird diese Art auch Kaltkathode genannt. Mit Abstand am häufigsten eingesetzt wird die Elektronenkanone mit Wolfram-Haarnadelkathode, die in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist.

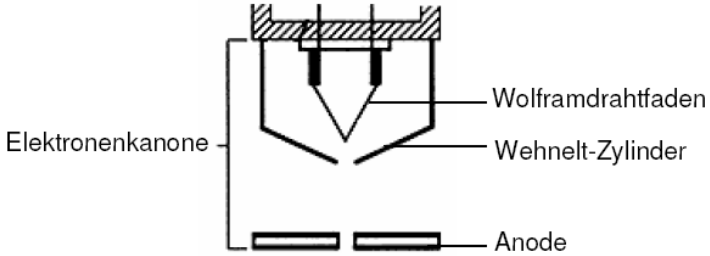


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Elektronenkanone mit Wolfram-Haarnadelkathode, nach [32]

Als Elektronenquelle dient hier eine Wolframdrahtschleife, auch Faden genannt. Ein Stromfluss durch den Faden führt zu dessen Aufheizen, und es kommt zu einer Glühemission von Elektronen von der Spitze des Fadens. Die Wolframkathode liegt auf einem hohen negativen Potential gegenüber der auf Erdpotential liegenden Anode. Die emittierten Elektronen werden über diese Potentialdifferenz, auch Beschleunigungsspannung genannt, zu der Anode hin beschleunigt und erhalten dadurch eine einheitliche kinetische Energie bzw. Wellenlänge. Die Wolframkathode ist von einer Abschirmung umgeben, die Wehnelt-Zylinder genannt wird. Er liegt gegenüber der Kathode auf negativem Potential und wirkt durch die abstoßende Kraft auf die Elektronen als elektrostatische Linse. Die Elektronen werden dadurch genau vor der Anodenöffnung zu einem Strahlkreuzungspunkt konzentriert. Dieser wird Crossover genannt. Alle Elektronen, die die Anodenöffnung passieren, bilden den Elektronenstrahl. Der Vorteil der Elektronenkanone mit Wolfram-Haarnadelkathode liegt in ihrer relativ guten Stabilität. Sie ist kostengünstig und stellt nicht so hohe Ansprüche an das Vakuum wie die anderen Elektronenkanonentypen. Der Nachteil ist eine geringere Strahlhelligkeit, ein breiteres Crossover und eine breitere Streuung der Energie der emittierten Elektronen. Dies führt zu einer geringeren Auflösung im Vergleich zu den anderen Elektronenkanonen.

Elektromagnetische Linsen

Das Kondensorlinsensystem, das direkt nach der Elektronenstrahlerzeugung folgt, besteht aus zwei Linsen. Die erste, extrastarke Linse bündelt den Elektronenstrahl auf ~1µm Dicke. Die zweite Linse ist für die Feinsteuerung des Strahldurchmessers verantwortlich, bevor er auf die Probe projiziert wird. Mit ihr kann die Strahlhelligkeit eingestellt werden. Eine Aperturblende schützt die Probe vor Streuelektronen, die ansonsten zur Erwärmung der Probe beitragen würden. Es folgt die Objektivlinse, die die erste vergrößernde Linse in einem TEM darstellt. Die Probe wird in der Objektebene der Linse eingeführt und kann dort in waagerechter Richtung verschoben werden. Auch die Objektivlinse ist mit einer Aperturblende versehen, um gestreute Elektronen abzufangen. Nach der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe folgt sein Durchgang durch die weiteren Linsen bis zur Bildentstehung. Die Beugungslinse und die Zwischenlinse sind schwache Linsen. Die Projektionslinse ist eine starke Linse, mit der das vergrößerte Endbild auf den Leuchtschirm projiziert wird. Der Leuchtschirm ist mit einem floureszierenden Pulver bedeckt, das beim Auftreffen der Elektronen Licht emittiert, und somit Bereiche mit hoher Elektronendichte hell, solche mit niedriger Elektronendichte dunkel erscheinen. Die Vergrößerung des

Endbildes im TEM ist letztendlich das Produkt der Vergrößerung aller vergrößernden Linsen.

Bilderzeugung im TEM

Es gibt im TEM vier unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen der Strahlelektronen mit der Probe, die zur Bildentstehung führen: die Absorption, die elastische und inelastische Streuung und die Beugung. Die Absorption spielt im Gegensatz zum Lichtmikroskop beim TEM nur eine untergeordnete Rolle, die vor allem an verunreinigten oder dicken Stellen der Probe auftritt. Die elastische Streuung findet bei Wechselwirkung eines Strahlelektrons mit einem Atomkern der Probe statt. Das Elektron erfährt in der Nähe des positiv geladenen Atomkerns eine Coulombsche Kraft und wird dadurch stark aus seiner Bahn gelenkt. Es behält bei diesem Vorgang seine Energie, da der Atomkern eine viel größere Masse als das Elektron besitzt. Nach der Streuung kann es die Aperturblende der Objektivlinse, auch Kontrastblende genannt, meistens nicht mehr passieren, sondern wird von dieser abgefangen. Je größer die Ordnungszahl eines Atoms oder je dicker die Probe ist, desto größer ist die Anzahl der Streuergebnisse. Diese unterschiedliche Streuung an unterschiedlichen Bereichen der Probe erzeugt den so genannten Amplitudenkontrast. Bereiche mit Atomen großer Ordnungszahl oder Bereiche mit großer Probendicke erscheinen auf dem Leuchtschirm dabei dunkel, da in diesen Bereichen nur wenige Elektronen auf den Schirm auftreffen. Bei der inelastischen Streuung findet eine Wechselwirkung zwischen einem Strahlelektron und einem Schalenelektron eines Atoms der Probe statt. Aufgrund der annähernd gleichen Masse wird das Strahlelektron nur geringfügig abgelenkt und verliert beim Streuvorgang Energie, d.h. es ändert seine Wellenlänge. Die gestreuten Elektronen sind gegenüber den nicht gestreuten phasenverschoben, und es entsteht der Phasenkontrast. Dieser ist vor allem für die Kontrastbildung in dünnen Proben und in Proben mit Atomen kleiner Ordnungszahlen ausschlaggebend. Die Beugung von Strahlelektronen findet an kristallinen Probenbereichen mit Vorzugsrichtung statt. Die Strahlelektronen werden dabei nach der Braggschen Gleichung in eine definierte Richtung gestreut. Dadurch kann z.B. eine Kristallstruktur mit den einzelnen Netzebenen sichtbar gemacht werden.

Linsenfehler

Beim TEM sind die Linsenfehler für die Begrenzung des Auflösungsvermögens des Mikroskops verantwortlich. Hier sollen mit dem Öffnungsfehler (sphärische Abberation), dem Beugungsfehler, dem Farbfehler (chromatische Abberation) und dem axialen Astigmatismus die wichtigsten näher erläutert werden. Der Öffnungsfehler kommt dadurch zustande, dass achsenferne Linsenzonen stärker brechen als

achsennahe. Dieser Fehler kann durch eine geringe Öffnung der Aperturblende herabgesetzt werden. Jedoch steigt mit kleiner werdendem Öffnungswinkel der Beugungsfehler. Deshalb gibt es eine ideale Einstellung für den Öffnungswinkel der Apertur, bei der die beste Auflösung erzielt wird. Die chromatische Abberation kommt durch die unterschiedliche Brennweite einer elektromagnetischen Linse für Elektronen unterschiedlicher Energie bzw. Wellenlänge zustande. Einerseits kommen Abweichungen in der Energie der Strahlelektronen gerätebedingt zustande z.B. durch Schwankungen in der Beschleunigungsspannung, andererseits durch die inelastisch, unter Energieverlust gestreuten Elektronen, deren Anzahl mit zunehmender Probendicke zunimmt. Um die chromatische Abberation möglichst gering zu halten, müssen deshalb möglichst dünne Proben benutzt werden. Der axiale Astigmatismus wird durch eine Verformung des Linsenfeldes der elektromagnetischen Linsen hervorgerufen und liegt im nicht vollständig symmetrischen Aufbau der elektromagnetischen Linsen begründet. Durch so genannte Stigmatoren wird deshalb ein Kompensationsfeld erzeugt, das den Fehler ausgleicht und möglichst klein hält.

2.1.2 UV/Vis-Spektroskopie

In der UV/Vis-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Bereich mit Materie untersucht. Der nahe UV-Bereich umfasst dabei die Strahlung mit Wellenlängen von 200 bis 400 nm, der Vis-Bereich von 400 bis 750 nm. Die Energie E eines Lichtquants ergibt sich durch das Plancksche Gesetz.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda \tag{2.7}$$

h – Planksches Wirkungsquantum
ν – Frequenz
c – Lichtgeschwindigkeit
λ – Wellenlänge

Dem Vis-Bereich entsprechen damit Energien von 1.6 bis 3.1 eV und dem UV-Bereich von 3.1 bis 6.2 eV. In diesem Energiebereich der elektromagnetischen Strahlung findet eine Wechselwirkung mit den Valenzelektronen einer chemischen Verbindung statt, bei dem es sich meistens um eine Anregung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, highest occupied molecular orbital) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) handelt. Eine Anregung findet statt, wenn der Resonanzfall eintritt, das heißt die Energie des einfallenden Photons entspricht der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Im nahen UV- und Vis-Bereich kommen hauptsächlich $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge von dem bindenden π- in das antibindende π^*-Orbital in konjugierten Systemen vor. Auch $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge sind in diesem Energiebereich zu finden, bei denen das Elektron aus

einem nichtbindenen n-Orbital (einsames Elektronenpaar) in das antibindende π*-Orbital angehoben wird. Für alle anderen Übergänge ist meist eine höhere Energie erforderlich, so dass diese Übergänge nicht mehr in den nahen UV- und Vis-Bereich fallen. Bei Metallnanopartikeln kommt es aufgrund des endlichen Größeneffekts zur Anregung einer kollektiven Schwingung der Leitungselektronen. Dieses Phänomen wird als Plasmonenresonanz bezeichnet. Die Resonanzwellenlänge ist dabei nicht nur vom Metall, sondern auch von der Größe und der Form der Nanopartikel abhängig und liegt für Goldnanopartikel im Vis-Bereich.

Ein Maß für die Abschwächung eines Lichtstrahl beim Durchtritt durch ein Medium ist die Absorbanz A, die sich aus dem logarithmischen Verhältnis der einfallenden Lichtintensität I_0 und der Lichtintensität I nach Durchgang durch das Medium ergibt. Zur Lichtabschwächung tragen die Absorption, die Streuung, die Beugung und die Reflexion bei. Oft sind die Streuungs- und Beugungsverluste vernachlässigbar klein und die Reflexion kann durch eine Blindprobe korrigiert werden. Beim Lambert-Beerschen-Gesetz wird eine lineare Beziehung zwischen der Absorbanz, der Konzentration der Lösung c und der Schichtdicke d des absorbierenden Mediums (Küvettenbreite) hergestellt.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \tag{2.8}$$

A – Absorbanz
I_0 – einfallende Lichtintensität
I – Lichtintensität nach dem Durchgang durch das Medium
ε – Absorptionskoeffizient
c – Konzentration
d – Dicke des absorbierenden Mediums

Der Proportionalitätsfaktor ist der Absorptionskoeffizient ε, der von der Wellenlänge abhängig und substanzspezifisch ist. Das Lamber-Beersche-Gesetz ist Grundlage für quantitative Aussagen, die aus Lösung vorgenommen werden. Beim Lösungsmittel ist darauf zu achten, dass es im verwendeten Spektralbereich keine Eigenabsorption zeigt. Die Anwendung der UV/Vis-Spektroskopie beschränkt sich jedoch nicht nur auf Lösungen, sondern es können auch Filme, die auf ein lichtdurchlässiges Substrat aufgebracht sind, qualitativ beurteilt werden.

Ein UV/Vis-Spektrum wird erhalten, indem die Absorbanz in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgezeichnet wird. Hierzu wird üblicherweise ein Zweistrahlspektrometer verwendet, wie es in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

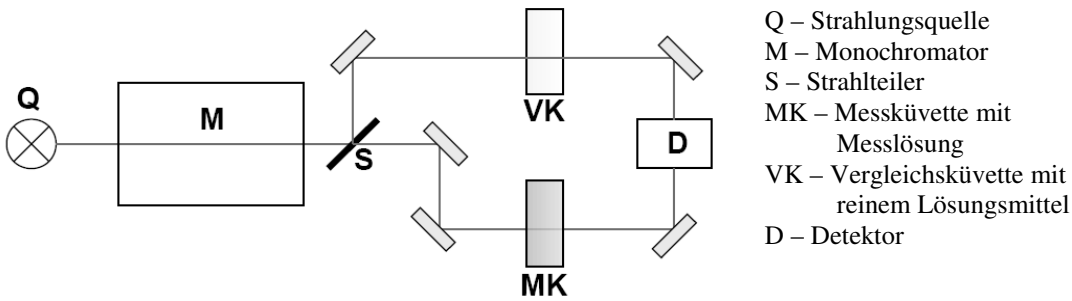


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlspektrometers, nach [36]

Als Strahlungsquelle dient im UV-Bereich eine Wasserstoff- oder Deuteriumlampe, im Vis-Bereich eine Wolfram-Halogen-Lampe. Der polychromatische Lichtstrahl wird im Monochromator, der aus einem Prisma oder einem Gitter besteht, spektral zerlegt. Durch den Ausgangsspalt fällt dann ein Lichtstrahl mit einer bestimmten Wellenlänge, der an einem rotierenden Spiegel, der als Strahlteiler fungiert, aufgeteilt wird. Die eine Hälfte fällt durch die Küvette mit der Messlösung, die andere durch die Vergleichsküvette mit reinem Lösungsmittel. Am Detektor werden beide Signale registriert, wobei die Absorbanz aus den Intensitäten I und I_0 nach Gleichung 2.8 ermittelt wird.

2.1.3 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer festen Probe in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit gemessen. Die Probe durchläuft dazu ein Temperaturprogramm, während dem es zu thermisch induzierten Reaktionen der Probe kommt. Die damit einhergehende Massenänderung wird über eine Mikrowaage registriert. Aus der Messkurve, bei der die Masse gegen die Temperatur bzw. gegen die Zeit aufgetragen ist, kann dann die Massenänderung Δm direkt abgelesen werden.

Der schematische Aufbau einer TGA-Apparatur ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

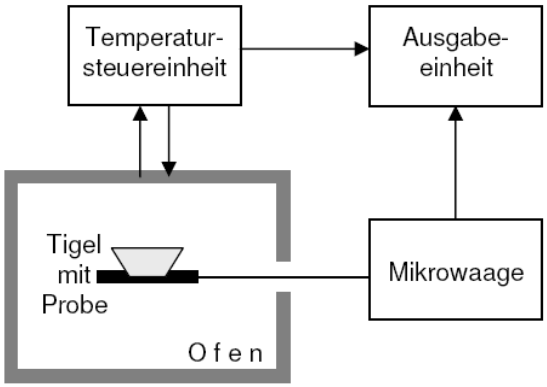


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer Messapparatur zur thermogravimetrischen Analyse, nach [37]

In einem Ofen, der über eine Temperatursteuerungseinheit geregelt wird, befindet sich eine Mikrowaage, auf der ein temperaturstabiler Tiegel, der mit der Probe befüllt ist, positioniert wird. Der Probenraum wird mit Gas durchspült. Dies kann entweder Inertgas oder ein Reaktivgas sein. Als Inertgas wird meistens Stickstoff verwendet. Es dient zum Abtransport der gasförmigen Reaktions- und Zersetzungsprodukte. Eine Reaktivgasatmosphäre wird verwendet, um bestimmte Reaktionen des Probenmaterials auszulösen, so wird z.B. Sauerstoff für Oxidationsreaktionen verwendet. Über die Ofenregelung wird ein bestimmtes Temperaturprogramm eingestellt. Dies kann sich aus konstant gefahrenen Heizrampen und isothermen Abschnitten zusammensetzen. Die Temperatur der Probe wird über ein Thermoelement, das sich im isothermen Bereich der Probe befindet, gemessen. Das Temperatursignal und das Signal der Mikrowaage werden an die Ausgabeeinheit weitergeleitet.

Im Falle der Goldnanopartikelcharakterisierung eignet sich die TGA besonders zur Bestimmung des Gold/Ligand-Massenverhältnisses. Während Gold auch bei hohen Temperaturen nicht flüchtig ist, wird die Hülle aus organischen Liganden in einer Sauerstoffatmosphäre vollständig zu gasförmigen Produkten verbrannt, sodass der Massenverlust mit der Ligandenhülle und der zurückbleibende Rest mit Gold gleichgesetzt werden kann.

2.1.4 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinie (IV-Kennlinie) gibt den Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und Stromdichte einer Solarzelle im Dunkeln und unter Bestrahlung wieder. Die Solarzelle wird hierzu über die ableitenden Elektroden kontaktiert. Dann wird eine variable Spannung angelegt, der Stromfluss im äußeren Stromkreis gemessen und anschließend über die Solarzellfläche auf die Stromdichte umgerechnet.

Die IV-Kurve stellt eine grundlegende Charakterisierungsmethode einer Solarzelle dar, da mit ihr der Wirkungsgrad η und die elektrischen Parameter bestimmt werden, zu denen die Leerlaufspannung V_{OC} (OC = „open circuit“), die Kurzschlussstromdichte J_{SC} (SC = „short circuit“), der Punkt maximaler Leistung P_{MPP} (MPP = „maximal power point“) mit der zugehörigen Spannung V_{MPP} und Stromdichte J_{MPP} sowie der Füllfaktor FF gehören. Eine typische IV-Kennlinie einer Polymer/Fulleren-Solarzelle im Dunkeln und unter Bestrahlung ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

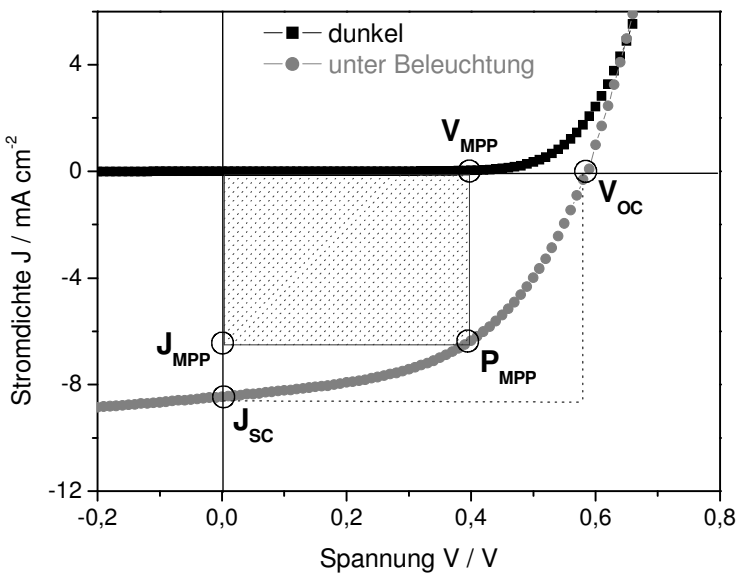


Abbildung 2.5: IV-Kennlinie einer Polymer/Fulleren-Solarzelle im Dunkeln und unter Bestrahlung mit Angabe der elektrischen Parameter

Im Dunkeln stellt die IV-Charakteristik eine Diodenkennlinie dar. Während bei einer Polung in Sperrrichtung kein Strom fließt, steigt der Stromfluss bei Polung in Durchlassrichtung exponentiell an. Unter Bestrahlung liefert die Solarzelle im Spannungsbereich von 0 bis V_{OC} eine Leistung. Dieser Bereich liegt im 4. Quadranten des Koordinatensystems. Am Punkt der maximalen Leistung P_{MPP} ist das Produkt aus Stromdichte und Spannung und somit die in Abbildung 2.5 gekennzeichnete Fläche maximal. Die zum maximalen Leistungspunkt gehörigen Stromdichte- und Spannungswerte werden deshalb auch als J_{MPP} und V_{MPP} bezeichnet.

$$P_{MPP} = V_{MPP} \cdot J_{MPP} \tag{2.9}$$

Der Füllfaktor FF ergibt sich aus dem Verhältnis der maximalen Leistung und dem Produkt aus der Leerlaufspannung V_{OC} und der Kurzschlussstromdichte J_{SC}. Dies entspricht dem Verhältnis der beiden Rechtecke, die mit den Koordinatenachsen gebildet werden und gibt den Grad der Rechtwinkligkeit der IV-Kurve wieder. Für eine ideale Solarzelle liegt der Füllfaktor nahe 1.

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \tag{2.10}$$

Der Wirkungsgrad η der Solarzelle kann bei einer definierten Bestrahlungsintensität aus den elektrischen Parametern bestimmt werden, indem das Verhältnis der maximalen Leistung P_{MPP} der Solarzelle zur eingestrahlten Lichtleistung P_L gebildet wird.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_L} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_L} \tag{2.11}$$

Gewöhnlicherweise wird eine Lichtintensität von 100 mW cm^{-2} verwendet, wobei Weißlicht mit dem Sonnenlichtspektrum AM1.5 zum Einsatz kommt. AM1.5 steht dabei für „air mass“ und bedeutet einen Sonneneinfallswinkel auf der Erde von 48° gegenüber der senkrecht stehenden Sonne (AM1.0).

2.1.5 Externe Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute (EQE) gibt den monochromatischen Wirkungsgrad einer Solarzelle wieder und ergibt sich aus dem Verhältnis der Anzahl extrahierter Elektronen-Loch-Paare, die der Anzahl gemessener Elektronen im äußeren Stromkreis entspricht, und der Anzahl einfallender Photonen einer Wellenlänge λ.

$$EQE(\lambda) = \frac{Anzahl\ extrahierter\ Elektronen - Loch - Paare}{Anzahl\ einfallender\ Photonen\ einer\ Wellenlänge\ \lambda} \tag{2.12}$$

Zur Bestimmung der externen Quantenausbeute wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht bekannter Intensität $P(\lambda)$ bestrahlt und der spektrale Photostrom im Kurzschluss $I(\lambda)$ gemessen. Das Verhältnis des Photostroms zur Lichtintensität ergibt die spektrale Empfindlichkeit der Solarzelle $s(\lambda)$ mit der Einheit [A W^{-1}].

$$s(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P(\lambda)} \tag{2.13}$$

Wird der Kurzschlussstrom auf die Elementarladung e eines Elektrons und die Lichtintensität auf die Energie eines Photons ($E=h\nu=hc/\lambda$) bezogen, ergibt sich für die EQE Gleichung 2.14.

$$EQE(\lambda) = s(\lambda)\frac{hc}{e\lambda} \tag{2.14}$$

h – Plancksches Wirkungsquantum
c – Lichtgeschwindigkeit

Da die Intensität des eingestrahlten Lichts mit der Wellenlänge schwankt, wird mit einer Referenz gearbeitet. Hierzu wird eine geeichte Photodiode mit bekannter spektraler Empfindlichkeit vermessen. Wird die Solarzelle danach am gleichen Ort positioniert wie die Referenz, kann davon ausgegangen werden, dass die Lichtintensität in Abhängigkeit der Wellenlänge bei der Probenmessung die gleiche ist wie bei der Referenzmessung. Es ergibt sich dann nach Gleichung 2.13 für die unbekannte spektrale Empfindlichkeit der Solarzelle:

$$s_{SZ}(\lambda) = s_{Ref}(\lambda)\frac{I_{SZ}(\lambda)}{I_{Ref}(\lambda)} \tag{2.15}$$

SZ – Solarzelle
Ref – Referenzdiode

In einem EQE-Spektrum ist die EQE als dimensionslose Größe gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Im Folgenden ist der Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der EQE schematisch wiedergegeben, der an anderer Stelle sehr detailliert beschrieben ist [38].

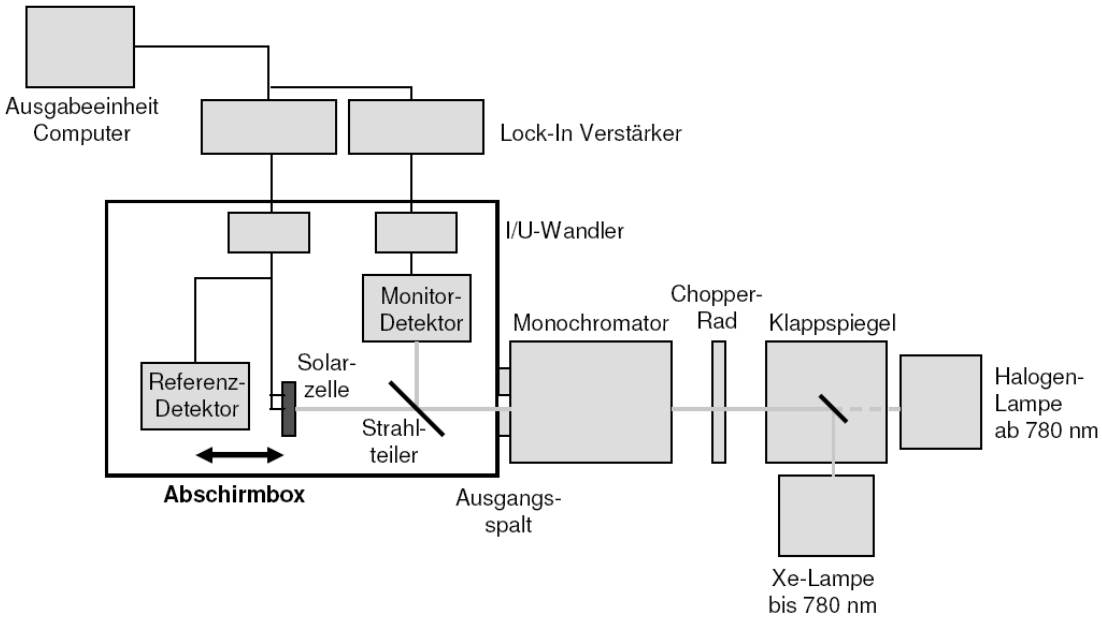


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der externen Quantenausbeute

Als Strahlungsquelle wird für den UV- und den Vis-Bereich eine Xenon-Lampe und für den IR-Bereich eine Halogenlampe verwendet. Zwischen den beiden Lampen wird bei einer Wellenlänge von 780 nm über einen Klappspiegel umgeschaltet. Das Licht wird dann über ein Chopper-Rad einer Modulation unterworfen, damit Lock-In Technik angewendet werden kann. Das modulierte Licht tritt in den Monochromator ein, in dem es spektral zerlegt wird. Ein schmalbandiger Abschnitt des spektral zerlegten Lichts tritt dann als monochromatisches Licht aus dem Austrittsspalt und wird an einem Strahlteiler in zwei Lichtstrahlen gleicher Intensität zerlegt. Der eine Teilstrahl trifft auf den Monitordetektor, durch den zufällige, kurzfristige Schwankungen der Lichtintensität berücksichtigt werden. Der zweite Teilstrahl trifft im Fall der Referenzmessung auf den Referenzdetektor, bei dem es sich um eine geeichte Silizium-Photodiode handelt. Bei der EQE-Messung befindet sich anstelle der Referenzdiode die Solarzelle im Strahlengang, die durch zwei Goldfinger kontaktiert wird. Über einen Strom-Spannungs-Wandler wird der Kurzschlussphotostrom der Monitordiode und der Referenzdiode bzw. der Solarzelle in ein proportionales Spannungssignal umgewandelt. Dieses wird an die Lock-In Verstärker weitergeleitet, die das in gleicher Frequenz wie das modulierte Licht auftretende Spannungssignal verstärken und an die Ausgabeeinheit, den Computer, weiterleiten. Mithilfe der Lock-In Technik kann die

Störung durch unerwünschtes Fremdlicht, das nicht der Modulation unterliegt, vermindert und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Zusätzlich befinden sich die lichtempfindlichen Teile des Aufbaus in einer Abschirmbox, um Fremdlicht soweit als möglich zu vermeiden.

2.1.6 Photoinduzierte Absorption

Mit Hilfe der photoinduzierten Absorption (PIA) können photoinduzierte Ladungsträger nachgewiesen werden. Die Messmethode dient deshalb zur Untersuchung von Materialien bezüglich ihrer Anwendbarkeit im Photovoltaikbereich. Mit einem Laserstrahl (Pump-Strahl) werden bei photovoltaisch aktivem Material Polaronen, d.h. Radikalkationen bzw. –anionen generiert. Bei Polaronen sind photoinduzierte Übergänge zwischen Energieniveaus möglich, die im Grundzustand nicht existieren. Bei zusätzlich eingestrahltem Weißlicht (Probe-Strahl) kann deshalb eine Änderung der Transmission beobachtet werden, die als Nachweis für langlebige, photoinduzierte Polaronen, d.h. Ladungsträger dient. Eine detaillierte Beschreibung zum Messaufbau und zur Durchführung ist an anderer Stelle zu finden [39][40]. Hier soll davon eine kurze Zusammenfassung gegeben werden. In Abbildung 2.7 ist der verwendete Messaufbau schematisch dargestellt.

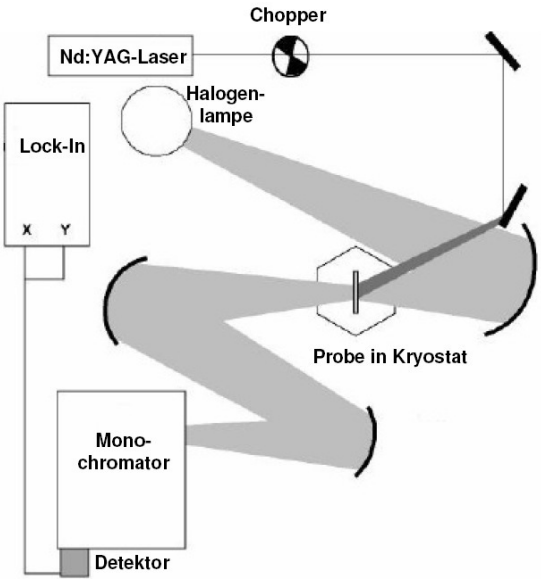


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der photoinduzierten Absorption [39]

Zur Messung der photoinduzierten Absorption wird das zu untersuchende Material über Spin-Coating auf ein Saphirsubstrat aufgebracht und dieses in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten, durch Saphir-Fenster optisch zugänglichen Kryostaten eingebracht. Während der Messung wird der Kryostat unter Vakuum gehalten, um Photooxidation zu vermeiden. Die Probe wird mit frequenzverdoppeltem, gechopptem

Laserlicht eines Neodym:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt. Gleichzeitig wird weißes Licht einer Halogenlampe auf die Probe gerichtet. Nach Wechselwirkung mit der Probe wird das Weißlicht in einem Monochromator spektral zerlegt und die Transmission detektiert. Als Detektor kommt im UV/Vis/NIR-Bereich eine Siliziumdiode, im IR-Bereich ein stickstoffgekühlter Indium-Antimonit-Detektor zum Einsatz. Neben der photoinduzierten Absorption werden auch die Photolumineszenz (PL) und die Transmission (T) der Probe ermittelt, indem im ersten Fall nur mit gechopptem Laserlicht (ohne Weißlicht) und im zweiten Fall nur mit gechopptem Weißlicht (ohne Laser) gemessen wird. Aus den drei Messungen wird die relative Änderung der Transmission $\Delta T/T$ ermittelt, die durch die Bestrahlung mit dem Laserlicht hervorgerufen wird. Hierzu muss beachtet werden, dass die Phase des Lock-In Verstärkers in Phase mit dem PL-Signal gesetzt wird und so ein positives Gesamtsignal im X-Kanal des Lock-In Verstärkers erhalten wird. Kommt es bei der PIA-Messung zur Polaronenbildung, wird aufgrund eines Phasenshifts im X-Kanal ein negatives und im Y-Kanal ein positives Signal erhalten. Die relative Änderung der Transmission ergibt sich dann gemäß Gleichung 2.16.

$$-\frac{\Delta T}{T} = \frac{X_{PL} - X_{PIA}}{R_T} \qquad \text{mit } R_T = \sqrt{X_T^2 + Y_T^2} \qquad (2.16)$$

2.1.7 Schichtdickenbestimmung

Mit einem Profilometer können Stufenhöhen in vertikaler Richtung gemessen werden. Hierzu wird die auf einem Objekttisch liegende Probe unter einer Nadel mit Diamantspitze vorwärts bewegt und über die Auslenkung der Nadel in vertikaler Richtung das Höhenprofil aufgezeichnet. Die Nadel mit Diamantspitze ist mechanisch mit dem Kern eines Differentialtransformators (LVDT) verbunden, der ein zur vertikalen Auslenkung proportionales elektrisches Signal erzeugt. Dieses wird nach der Digitalisierung in einem Analog/Digital-Wandler an den Computer weitergeleitet. Nach einem vollständigen Scan wird das Höhenprofil der vermessenen Oberfläche auf dem Bildschirm angezeigt, und mithilfe der integrierten Software kann die Höhe vertikaler Stufen bestimmt werden. In Abbildung 2.8 ist der schematische Aufbau eines Profilometers wiedergegeben.

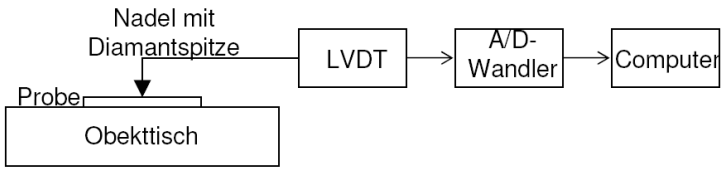


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines Profilometers zur Schichtdickenbestimmung, nach [41]

2.2 Goldnanopartikel, eine Einführung

Goldnanopartikel (Au-Nanopartikel) haben eine Abmessung von ca. 1 bis 100 nm und liegen größenmäßig zwischen Atomen bzw. Molekülen und Festkörpern. Kennzeichnend für Nanopartikel sind ihre größen- und formabhängigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sich meist signifikant vom makroskopischen Feststoff unterscheiden. Dies liegt einerseits an dem großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, das mit kleiner werdendem Partikel immer mehr zunimmt, und andererseits daran, dass die Beweglichkeit der freien Elektronen aufgrund der kleinen Dimensionen eingeschränkt ist (Quantum-Size-Effekt). Eine gängige Herstellungsart der Au-Nanopartikel ist der bottom-up-Ansatz, bei dem durch Reduktion eines Goldsalzes in Gegenwart eines Stabilisators die Partikel in fein dispergierter Form in einem Lösungsmittel erhalten werden. Die Partikel bestehen aus einem Goldkern und einer ihn umgebenden, stabilisierenden Hülle, und man spricht von Kolloiden, kolloidalen Lösungen oder kolloidalen Nanopartikeln. Um die Eigenschaften gezielt einstellen zu können, sind Nanopartikel mit einheitlicher Größe (monodisperse Partikel) und Form von größter Wichtigkeit. Die Größen- und Formkontrolle ist deshalb ein viel dokumentierter Bereich der Kolloidforschung [3][4][42][43][44][45][46], der in Unterkapitel 2.2.2 näher beleuchtet wird. Außerdem besitzen Au-Nanopartikel interessante optische Eigenschaften, auf die in Unterkapitel 2.2.3 eingegangen wird. Sicher seiner außerordentlichen Farbe wegen ist kolloidales Gold schon sehr lange bekannt. Es soll deshalb im Folgenden zunächst ein kurzer historischer Überblick gegeben werden.

2.2.1 Historischer Überblick

Rote, kolloidale Goldlösungen waren anscheinend schon im alten Ägypten und China als lösliches Gold bekannt, wo es als Heilmittel und für ästhetische Zwecke Verwendung fand [1]. Im Mittelalter zog es die Alchemisten in ihren Bann, die in dem ‚aurum potabile' oder trinkbaren Gold einen möglichen Bestandteil des Elixiers des Lebens vermuteten [47]. Um 1600 wurde von dem Arzt Paracelsus die Herstellung von trinkbarem Gold über die Reduktion von Goldchlorid in einem alkoholischen Pflanzenextrakt zu einer roten Lösung beschrieben, das von ihm als Heilmittel für diverse Krankheiten, vor allem bei Herzleiden empfohlen wurde [48]. Neben seiner medizinischen Bedeutung wurde kolloidales Gold aufgrund seiner einzigartigen roten Farbe zur Färbung von Stoffen verwendet und in Form des von Cassius Mitte des 17. Jahrhunderts entwickelten Cassiusschen Goldpurpur zur Färbung von Glas, das z.B. in

Kirchenfenstern Verwendung fand. Es wurde Anfang des 19. Jahrhunderts bereits vermutet, dass es sich bei den kolloidalen Goldlösungen um sehr fein verteilte Teilchen aus elementarem Gold in Flüssigkeit handelte [49], der Beweis dafür kam jedoch erst viel später. 1857 führte Faraday eine intensive Studie über die Synthese von kolloidalem Gold und dessen Wechselwirkung mit Licht durch [50]. Er berichtete von der Bildung von roten Flüssigkeiten durch die Reduktion von Goldlösungen mit Phosphor in Ether oder Kohlenstoffdisulfid und schlussfolgerte einerseits durch genaue Beobachtung der Reaktion, dass die Farbe tatsächlich von Goldpartikeln herrührte und andererseits durch die Beobachtung einer Trübheit der Lösung bei direkter Einstrahlung von Sonnenlicht, dass es sich nicht um Lösungen sondern um lichtstreuende, sehr fein dispergierte Goldpartikel handelte [50]. 1861 wurde von T. Graham der Begriff der Kolloide eingeführt [51]. Zsigmondy konnte dann Anfang des 20. Jahrhunderts für den Cassiusschen Goldpurpur eindeutig nachweisen, dass die Rotfärbung des Glases von sehr fein verteilten, metallischen Goldpartikeln herrührte [52]. Zu den Eigenschaften von kolloidalen Lösungen wurden in dieser Zeit Beiträge geleistet, die auch heute nichts an ihrer Bedeutung verloren haben. Einstein stellte 1906 eine Beziehung auf zwischen der Größe der Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert vorliegen und ihrer Braunschen Molekularbewegung [53]. Mie berechnete 1908 anhand theoretischer Annahmen die Absorptionsspektren von kolloidalen Goldlösungen in Abhängigkeit der Partikelgröße [54]. Im weiteren Verlauf wurde vor allem von Synthesen berichtet, bei denen unterschiedliche Reduktionsmittel zur Reduktion der gelösten Goldsalze zum Goldsol zum Einsatz kamen, wie z.B. die Reduktion mit Zitronensäure [55] oder mit Formaldehyd [56]. Frens glückte 1973 die erste größenselektive Au-Nanopartikelsynthese, indem er bei Citrat-stabilisierten Goldkolloiden das Verhältnis von Natriumcitrat und Gold variierte [57]. Den nächsten Meilenstein setzte Schmid 1981 mit der Synthese des Phosphin-stabilisierten Goldclusters mit der magischen Zahl von 55 Goldatomen [58], der aufgrund seiner bis dahin einzigartig engen Größenverteilung als Studienobjekt für den Quantum-Size-Effekt diente. Einen Durchbruch leitete die Synthese von Brust und Schiffrin 1994 ein, bei der mit n-Alkanthiolen stabilisierte Goldnanopartikel mit enger Größenverteilung in einer einfachen Synthese hergestellt wurden [59]. Diese Au-Nanopartikel verhielten sich wie eine chemische Verbindung, waren luft- und wärmestabil, konnten isoliert und reversible in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, ohne dass es zu Aggregationen kam. Seitdem und bis heute sind kolloidale Au-Nanopartikel in vielerlei Hinsicht ein intensives Forschungsgebiet, was in den zahlreich erschienenen Büchern und Übersichtsartikeln über Au-Nanopartikel und Nanopartikel allgemein zum Ausdruck kommt [1][2][60][61][62][63][64]. Diese beschäftigen sich mit der Synthese, vor allem

in Hinsicht auf die Größen- und Formkontrolle der Au-Nanopartikel, der Untersuchung der Eigenschaften, der Anordnung zu Überstrukturen, sowie der Erforschung von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten.

2.2.2 Theorie der Synthese kolloidaler Nanopartikel

Es wird im Folgenden ein Überblick über die Theorie der Synthese monodisperser, kolloidaler, metallischer Nanopartikel nach dem bottom-up-Prinzip gegeben. Diese Theorie kann sowohl auf Gold- als auch auf andere Metallkolloide angewendet werden.

Eine Synthese kolloidaler, metallischer Nanopartikel umfasst üblicherweise folgende Komponenten: einen Precursor (Metallsalz bzw. -komplex), stabilisierende Spezies (organische Moleküle, Polymere, Tenside oder Ionen, die durch Wechselwirkung mit der Metalloberfläche die Nanopartikel stabilisieren), ein Reduktionsmittel sowie ein Lösungsmittel. Bei Synthesebeginn liegen der Precursor und die stabilisierenden Spezies üblicherweise in einem Lösungsmittel gelöst vor. Bei Zugabe des Reduktionsmittels bildet sich dann aus dem Precursor (Metallion) das Monomer (Metallatom). Die Lösung ist aufgrund der geringen Löslichkeit des Monomers bald übersättigt, und es kommt ab einer bestimmten Grenzkonzentration zur schlagartigen Keimbildung (Nukleation), wobei die Nukleationskeime Zusammenlagerungen der Monomere zu kleinstmöglichen Einheiten darstellen. Diese wachsen dann durch Ablagerung weiterer Monomere zu kolloidalen Nanopartikeln heran bis aufgrund der stabilisierenden Hülle und der sinkenden Monomerkonzentration das Wachstum beendet wird.

Theorie von Nukleation und Wachstum

Die Theorie von Nukleation und Wachstum stellt den Schlüssel zur Erklärung und Planung von Synthesen monodisperser, sphärischer Nanopartikel dar. Sie wurde von LaMer für die Bildung von kolloidalem Schwefel aufgestellt [65] und wird heute gängigerweise auf alle Arten kolloidaler Nanopartikel angewendet. Auch die Synthese monodisperser Goldkolloide wurde vielfach unter diesem Aspekt untersucht [55][57][60]. In Abbildung 2.9 ist das LaMer-Diagramm dargestellt, bei dem die Monomerkonzentration gegen die Zeit aufgetragen ist.

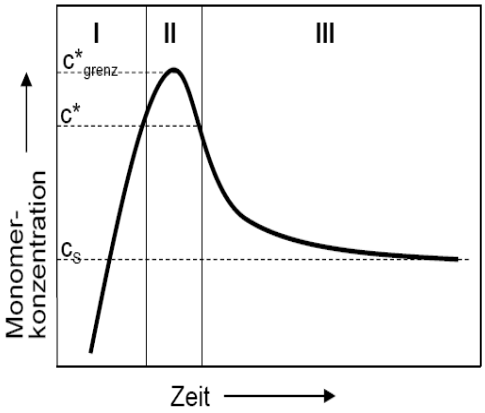


Abbildung 2.9: LaMer-Diagramm, nach [65]

Es sind drei Phasen zu unterscheiden. In Phase I findet ein ständiger Anstieg der Monomerkonzentration statt, ausgelöst durch die Reaktion des Precursors zum Monomer. Da das Monomer eine wesentlich geringere Löslichkeit in dem Lösungsmittel aufweist als der Precursor, ist die Lösung sehr bald an Monomer gesättigt (c_S). Es kommt zur Übersättigung der Lösung, bis die kritische Konzentration für den Nukleationsprozess (c^*) erreicht ist. Überschreitet die Monomerkonzentration c^* kommt es in Phase II zur Bildung der Nukleationskeime. Zunächst herrscht noch eine sehr niedrige Keimbildungsgeschwindigkeit, mit der Folge dass die Monomerkonzentration weiter steigt bis zu einer kritischen Grenze der Übersättigungskonzentration (c^*_{grenz}), bei der es zur schlagartigen Keimbildung kommt. Die Lösung verarmt nun schnell an Monomer, und die Konzentration fällt wieder unter die kritische Übersättigungskonzentration c^*. Dies hat zur Folge, dass in Phase III keine weitere Keimbildung, sondern ausschließlich Wachstum der gebildeten Nukeationskeime zu Nanopartikeln stattfindet. Das Wachstum ist beendet, wenn die Monomerkonzentration unter die Sättigungskonzentration c_S fällt.

Nukleation

Für die Bildung der Nukleationskeime spielt der Übersättigungsgrad S der Monomere in Lösung eine entscheidende Rolle.

$$S = \frac{c}{c_{eq}} \tag{2.17}$$

c – Übersättigungskonzentration
c_{eq} – Gleichgewichtskonzentration
[4]

S fließt in die Gleichung für den kritischen Radius r^* ein. Hat ein Nukleationskeim einen Radius größer als r^*, ist er stabil und wächst, bei einem Radius kleiner als r^* wird er sich dagegen auflösen. Da r^* umgekehrt proportional zu ln S ist, bedingt ein hoher

Übersättigungsgrad einen kleinen kritischen Radius und begünstigt somit die Bildung stabiler Nukleationskeime.

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \tag{2.18}$$

γ – Oberflächenenergie an der Grenzfläche fest-flüssig
V_m – molares Volumen des Kristalls
R – allgemeine Gaskonstante
T – Temperatur
[3]

Die Nukleationsgeschwindigkeit r_N hängt exponentiell vom Übersättigungsgrad der Lösung ab. Dies hat zur Folge, dass die Nukleationsgeschwindigkeit eine große Sensibilität gegenüber dem Übersättigungsgrad aufweist und es durch äußerst geringe Konzentrationsänderungen im kritischen Bereich zum Anstieg der Nukleationsgeschwindigkeit von Null auf unendlich kommen kann.

Wachstum

Die treibende Kraft zum Nanopartikelwachstum besteht in der Verringerung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses. Es wird bei Nanopartikeln mit einem Partikelradius, der größer als der kritische Radius ist, ein diffusionskontrolliertes Wachstumsverhalten angenommen, das auf die Theorie von Reiss zurückgeht [66]. Die limitierende Größe der Wachstumsgeschwindigkeit ist dann die Diffusion der Monomere zur Partikeloberfläche. Die Wachstumsgeschwindigkeit *dr*/*dt* wird für eine diffusionskontrollierte Reaktion durch Gleichung 2.19 wiedergegeben.

$$\frac{dr}{dt} = DV_m\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\delta}\right)(c_b - c_i) \tag{2.19}$$

D – Diffusionskoeffizient
V_m – molares Volumen
r – Partikelradius
δ – Dicke der Diffusionsschicht
$(c_b - c_i)$ – Konzentrationsgradient
[45]

Es spielen größtenteils diffusionsbestimmende Größen eine Rolle, wie die Temperatur (enthalten im Diffusionskoeffizienten), die Dicke der Diffusionsschicht und der Konzentrationsgradient des Monomers zwischen Volumenphase der Lösung und Partikeloberfläche. Auch der Radius des Partikels hat einen Einfluss, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit zum Radius umgekehrt proportional ist. Dies bedeutet, dass die kleinen Partikel schneller wachsen als die großen und somit eine Fokussierung der Größenverteilung stattfindet. Es kann jedoch auch ein negatives Wachstum, d.h. eine Auflösung der Partikel stattfinden. Je kleiner der Radius eines Partikels ist, desto höher ist sein chemisches Potential aufgrund der steigenden Oberflächenenergie. Liegen Partikel mit einem Radius kleiner als der kritische Radius vor, dominiert die Ablösung

der Monomere von der Partikeloberfläche gegenüber deren Abscheidung und die Partikel lösen sich auf.

Beendigung des Wachstums, Stabilisierung

Um die Aggregation der gebildeten, kolloidalen Nanopartikel zu verhindern, die aufgrund der treibenden Kraft des Wachstums, eine Verringerung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhälnisses zu erreichen, unweigerlich eintreten würde, wird mit Nanopartikelstabilisierung gearbeitet. Man unterscheidet eine Stabilisierung der Nanopartikeloberfläche durch elektrostatische Abstoßung und durch sterische Hinderung [4]. Vor allem in wässrigen, kolloidalen Lösungen spielt die elektrostatische Stabilisierung eine herausragende Rolle. Die Nanopartikel werden in diesen so genannten Solen durch die Adsorption von Ionen an der Partikeloberfläche und Ausbildung einer elektrostatischen Doppelschicht stabilisiert, die dann eine elektrostatische Abstoßung zwischen den einzelnen Partikeln zur Folge hat und eine Aggregation verhindert.

Eine Stabilisierung der Nanopartikel durch sterische Hinderung kann mit organischen Molekülen mit einer metallkoordinierenden Gruppe und einem raumfüllenden, organischen Rest (Liganden), mit Polymeren oder mit amphiphilen, organischen Stoffen (Tensiden) erreicht werden. Die stärkste Stabilisierung erreicht man durch Liganden, bei denen über die metallkoordinierende Gruppe, die üblicherweise Donor-Funktion besitzt, eine koordinative Bindung zur elektronenarmen Nanopartikelmetalloberfläche ausgebildet wird. Der raumfüllende, organische Rest verhindert eine für die Aggregation nötige Annäherung zwischen den Nanopartikeln. Er kann je nach gewünschtem Lösungsmittel völlig unpolar sein, z.B. eine Kohlenwasserstoffkette oder kann polare funktionelle Gruppen enthalten, die eine Löslichkeit der Nanopartikel in polaren Lösungsmitteln ermöglichen. Diese ligandenstabilisierten Nanopartikel können meistens isoliert werden und zeigen reversible Löslichkeit. Außerdem ist anzumerken, dass es sich bei der Nanopartikelstabilisierung durch Liganden um eine dynamische Stabilisierung handelt, d.h. in einer kolloidalen Nanopartikellösung unterliegen die stabilisierenden, organischen Spezies einem ständigen Wechsel von Adsorption an und Desorption von der Partikeloberfläche [43]. Dieses dynamische Gleichgewicht macht das Wachstum der Nanopartikel bei Anwesenheit der Liganden oder eine Ligandenaustauschreaktion erst möglich, da durch die Desorption nackte Oberflächenbereiche entstehen, an denen die Ablagerung von Monomeren oder die Adsorption einer anderen Ligandenart stattfinden kann. Die Lage des dynamischen Gleichgewichts ist dabei von der Temperatur und der Adhäsionsenergie der Liganden abhängig. Eine hohe Temperatur und eine kleine

Adhäsionsenergie begünstigen deren Desorption und somit das Wachstum der Partikel bzw. einen Ligandenaustausch. Gleichzeitig werden die Partikel destabilisiert und es kann in diesem Zustand leicht zu Aggregationen kommen. Tiefe Temperaturen und eine große Adhäsionsenergie begünstigen dagegen die Adsorption der Liganden und die Stabilität der Partikel wird verbessert.

Im Falle der Polymerstabilisierung ist die Bindung der Polymere zur Nanopartikeloberfläche in Form einer van-der-Waalschen Bindung eine viel schwächere im Vergleich zu der der Liganden. Deshalb sind polymerstabilisierte Nanopartikel meist nur in kolloidaler Lösung stabil und können nicht isoliert werden.

Unter Tensiden versteht man amphiphile Stoffe, die durch einen ionischen Anteil sowohl die Löslichkeit in Wasser als auch durch einen unpolaren, organischen Anteil die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln garantieren. Werden sie zur Nanopartikelstabilisierung eingesetzt, adsorbiert der ionische Anteil an der Partikeloberfläche, während der raumfüllende Rest für eine sterische Hinderung sorgt. Diese tensidstabilisierten Nanopartikel können als wasserfreie Micellen angesehen werden.

Monodispersität bei kolloidalen Nanopartikeln

Um monodisperse, kolloidale Nanopartikel zu erhalten, ist eine der wichtigsten Voraussetzungen, dass die Nukleations- und die Wachstumsphase getrennt auftreten. Dies ist leicht zu erreichen, indem der Nukleations- und der Wachstumsprozess räumlich getrennt werden, d.h. es werden in einer ersten Stufe die Keime synthetisiert, die in einer zweiten Stufe zu einer Lösung gegeben werden, in der die Monomerkonzentration unterhalb der kritischen Übersättigungskonzentration liegt und deshalb ausschließlich Wachstum stattfindet.

Es ist jedoch auch möglich in einer Ein-Topf-Synthese die Nukleations- und die Wachstumsphasen zeitlich zu trennen. Hierzu muss bei der Synthese eine hohe Sensibilität der Nukleationsgeschwindigkeit gegenüber der Übersättigungskonzentration bestehen, sowie die Bildung von Nukleationskeimen mit einer Größe größer als der kritische Radius r^* möglich sein.

Durch eine hohe Sensibilität der Nukleationsgeschwindigkeit gegenüber der Übersättigungskonzentration kommt es bereits bei geringfügigem Überschreiten der kritischen Übersättigungskonzentration c^* zu einer hohen Keimbildungsgeschwindigkeit, d.h. es kommt zu einer kurzen Phase der schlagartigen Keimbildung. Die Monomerkonzentration sinkt sofort wieder unter c^* und die gebildeten Nuklei wachsen in gleichem Maße zu mondispersen Partikeln heran. Liegt eine geringere Sensibilität vor, wobei die Nukleationsgeschwindigkeit bei einer

Konzentrationserhöhung über c^* nicht in diesem hohen Maße ansteigt, kommt es zur Keimbildung, ohne dass die Monomerkonzentration sofort wieder unter die kritische Übersättigungskonzentration fällt. Es werden dann weiterhin Keime gebildet, während die früher entstandenen Nuklei bereits anfangen zu wachsen. Nukleations- und Wachstumsphase sind überlagert und es kommt zu einer breiten Größenverteilung.

Der kritische Radius r^* bestimmt nicht nur die Stabilität eines Nukleationskeims, sondern auch die Stabilität der gebildeten kolloidalen Nanopartikel in der Lösung. Zur Synthese von monodispersen kolloidalen Nanopartikeln ist es von äußerster Wichtigkeit, dass der Radius der kolloidalen Nanopartikel über dem kritischen Radius liegt. Der kritische Radius ist dabei keine feste Größe, sondern ist von der Monomerkonzentration abhängig, die sich im Laufe einer Synthese kontinuierlich verändert. Abbildung 2.10 zeigt qualitativ die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit vom Partikelradius unter Berücksichtigung unterschiedlicher Monomerkonzentrationen.

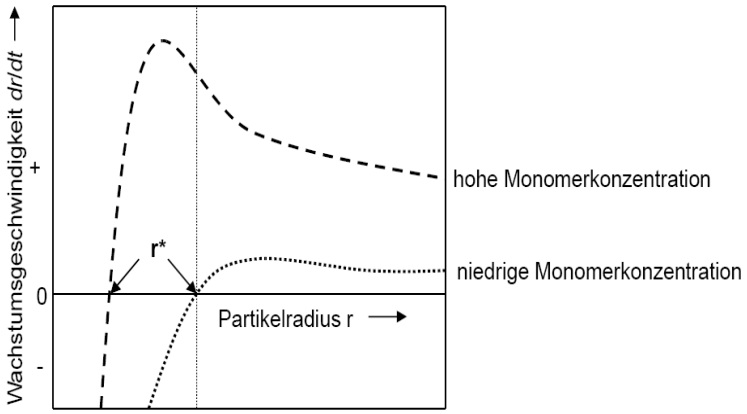


Abbildung 2.10: Die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Radius kolloidaler Nanopartikel, nach [43]

Eine hohe Monomerkonzentration bedingt einen kleinen kritischen Radius. Somit liegen die bereits gebildeten Nanopartikel mit ihrer Größe über dem kritischen Radius. Die kleinen Partikel wachsen schneller als die großen und es findet eine Fokussierung der Größenverteilung statt. Während der Wachstumsphase sinkt die Monomerkonzentration immer weiter ab. Dies hat einen immer größer werdenden kritischen Radius zur Folge. Fallen die kleineren Partikel dann unter den kritischen Radius, werden diese immer kleiner und lösen sich schließlich auf. Es kommt dann zu einer Defokussierung der Größenverteilung, da die großen Partikel auf Kosten der kleinen wachsen (Ostwald-Reifung). Eine Kolloidsynthese sollte deshalb vor Auftreten der Ostwald-Reifung abgebrochen werden bzw. diese durch weitere Zugabe des Precursors bzw. des Monomers während der Synthese unterbunden werden. In der

Wachstumsphase sollte somit zur Erzeugung monodisperser Nanopartikel die Monomerkonzentration in einem Bereich liegen, in dem einerseits ein möglichst kleiner kritischer Radius erreicht werden kann und andererseits nicht die kritische Übersättigungskonzentration zur Nukleation überschritten wird.

Es ist anzumerken, dass der kritische Radius nach Gleichung 2.18 noch von weiteren Faktoren abhängt, wie der Temperatur und der Oberflächenenergie. Ein kleiner kritischer Radius wird dabei durch eine möglichst hohe Temperatur und eine möglichst geringe Oberflächenenergie begünstigt. Da die Oberflächenenergie von der Art des Stabilisators beeinflusst wird, spielt eine geeignete Wahl des Stabilisators eine wichtige Rolle bei der Größenkontrolle der kolloidalen Nanopartikel. Des Weiteren zeigen die Stabilisatoren eine spezifische Wechselwirkung mit dem Precursor bzw. mit den reaktiven Monomeren (Ligand-Monomer-Komplex) und beeinflussen so durch ihre Bindungsstärke, ihre sterischen Effekte und ihre Konzentration das Nukleations- und Wachstumsverhalten der Kolloide. Die Wahl eines geeigneten Stabilisators wird empirisch vorgenommen.

2.2.3 Optische Eigenschaften

Kolloidale Au-Nanopartikellösungen zeigen charakteristische Farben. Die erste Forschung diesbezüglich machte Faraday bereits Mitte des 19. Jahrhunderts [50]. Wie man heute weiß, liegt die Ursache für die Farbigkeit in der Dipol-Oberflächen-Plasmonenresonanz der Nanopartikel, die bei Au-Nanopartikeln im sichtbaren Spektralbereich liegt.

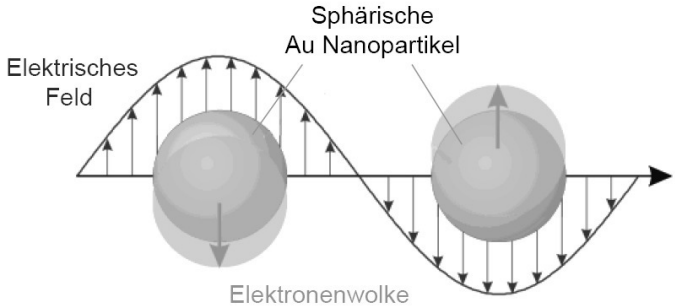


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Dipol-Oberflächen-Plasmonenresonanz eines sphärischen Au-Nanopartikels [67]

Wird ein Nanopartikel mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt, veranlasst das oszillierende, elektromagnetische Feld der Lichtwelle die Leitungselektronen zu einer kohärenten, kollektiven Schwingung. Dabei werden die Leitungselektronen bezüglich der positiven Kernladung verschoben. Es wirkt dann aufgrund der Coulomb-Anziehung eine Rückstellkraft auf die Elektronen, und die freien Elektronen führen eine Schwingung mit bestimmter Frequenz bezüglich des positiven Kerngerüstes aus. Die

Frequenz der Schwingung ist dabei abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Metalls und des umgebenden Mediums sowie von der Größe und der Form der Nanopartikel. Das Licht mit der Frequenz, die in Resonanz mit der Oberflächen-Plasmonenschwingung ist, wird durch deren Anregung absorbiert, und es zeigt sich im Absorptionsspektrum eine Plasmonenbande. Bei sphärischen Au-Nanopartikeln tritt die Plasmonenbande typischerweise ab einem Partikeldurchmesser von etwa 3 nm bei einer Wellenlänge von ~520 nm auf. Diese Au-Nanopartikel zeigen in kolloidaler Lösung dann die typische rote Farbe.

Eine Größenveränderung der sphärischen Au-Nanopartikel bedingt nur einen geringen Unterschied in der Plasmonenabsorbanz, die bei größeren Partikeln zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Dieses Verhalten wurde bereits 1908 von Mie durch theoretische Berechnung für „nackte“ Au-Nanopartikel vorausgesagt [54] und wurde heute vielfach in experimentellen Untersuchungen bestätigt [68][69]. Jedoch muss bei stabilisierten Au-Nanopartikeln, insbesondere wenn es sich um chemisch gebundene Liganden handelt, eine Verschiebung des Maximums der Plasmonenbande aufgrund der veränderten Elektronendichte an der Nanopartikeloberfläche berücksichtigt werden. Viel bedeutsamer als eine Größenveränderung wirkt sich im Absorptionsspektrum bei Au-Nanopartikeln eine Veränderung der Form aus. Dies können z.B. Nanostäbe oder aggregierte Au-Nanopartikel sein. Hier tritt neben der für sphärische Au-Nanopartikel charakteristischen Plasmonenresonanz mit dem Maximum bei ~520 nm eine weitere Plasmonenbande bei größerer Wellenlänge auf, die vermutlich durch die Oszillation der freien Elektronen in Längsrichtung der Nanopartikelstruktur verursacht wird. Je länger die Nanostäbchen bzw. je mehr aggregiert die Au-Nanopartikel vorliegen, desto weiter ist das Maximum dieser Plasmonenresonanz zu höheren Wellenlängen verschoben. Bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts wurde von Faraday die Beobachtung gemacht, dass die Aggregation von Au-Nanopartikeln durch einen Farbumschlag der kolloidalen Lösung von rot nach blau ersichtlich wird [50].

Die kollektive Schwingung der Elektronenwolke im Nanopartikel bewirkt ein elektrisches Feld. Für einen 30 nm großen, sphärischen Silbernanopartikel wurde das elektrische Feld von Kelly et al. berechnet und graphisch dargestellt (Abbildung 2.12). Es zeigt zwei Pole senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle.

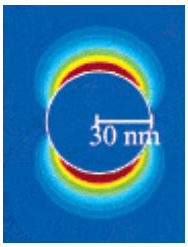


Abbildung 2.12: Elektrisches Nahfeld für einen sphärischen Silbernanopartikel mit 30 nm Radius bei Anregung seiner Plasmonenresonanz mit der Ausbreitungsrichtung des Lichts senkrecht zur Papierebene; Die abnehmende Stärke des elektrischen Feldes ist in der Farbreihenfolge rot-gelb-grün-hellblau-dunkelblau wiedergegeben [67]

Das elektrische Feld wird besonders an starken Rundungen oder Spitzen verstärkt, wie sie z.B. an den Enden einer Stabform oder Reiskornform auftreten. Man spricht von einem optischen Nahfeld, da die Information nah der Oberfläche der Nanostrukturen auftritt. Im optischen Fernfeld, das mehr als die halbe Wellenlänge des Lichts entfernt von der Nanopartikeloberfläche beginnt, ist die Information nicht mehr enthalten. Die Verstärkung des lichtelektrischen Feldes im Nahfeld des Nanopartikels beeinflusst seine direkte Umgebung und ist daher für vielerlei Anwendungen von großem Interesse, z.B. für eine Subwellenlängenoptik, als Sensoren für die Detektion von Biomolekülen oder für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) [70][71][72]. Auch die Integration von metallischen Nanopartikeln in Solarzellen ist unter diesem Aspekt zu nennen.

2.3 Die Polymer/Fulleren-Solarzelle, eine Einführung

Die Polymer/Fulleren-Solarzelle gehört zur Gruppe der organischen Solarzellen und wird in einer Vielzahl von Review-Artikeln und Bücher behandelt [73][74][75][76][77][78]. Es soll im Folgenden ein Überblick über die Materialen und die allgemeine Funktionsweise einer Polymer/Fulleren-Solarzelle gegeben werden.

2.3.1 Materialien

Die photoaktive Schicht einer Polymer/Fulleren-Solarzelle, in der die Lichtabsorption, Ladungsträgergeneration und der Ladungstransport zu den Elektroden stattfindet, besteht aus einem halbleitenden Polymer und einem Fulleren bzw. Fullerenderivat. Ein halbleitendes Polymer besitzt über die gesamte Länge seiner Kohlenstoffgerüstkette konjugierte π-Bindungen. Die Kohlenstoffatome liegen dabei in sp^2-hybridisierter Form vor und bilden drei σ-Bindungen zu den zwei benachbarten Kohlenstoffatomen der Gerüstkette und zu einem dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette oder einem Wasserstoffatom aus. Mit dem übrigen, nicht in die

Hybridisierung mit einbezogenem p-Orbital wird eine zur Bindungsebene senkrecht stehende π-Bindung gebildet. Aufgrund der konjugierten Form der π-Bindungen liegen diese über die gesamte Kohlenstoffgerüstkette des Moleküls delokalisiert vor. Dies führt zu einer relativ geringen Energiedifferenz zwischen dem bindenden π- und dem antibindenden π*-Molekülorbital, und eine Anregung des π-Elektrons wird durch die Absorption von sichtbarem Licht möglich. Es bildet sich ein Exziton, d.h. ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar. Da die halbleitenden Polymere gewöhnlicherweise eine relativ große Bandlücke um 2 eV haben, kann nur ein Teil des Sonnenlichtspektrums absorbiert werden. Wie Abbildung 2.13 zeigt, bleibt ein großer Teil des Solarspektrums im langwelligen sichtbaren und im infraroten Bereich ungenutzt.

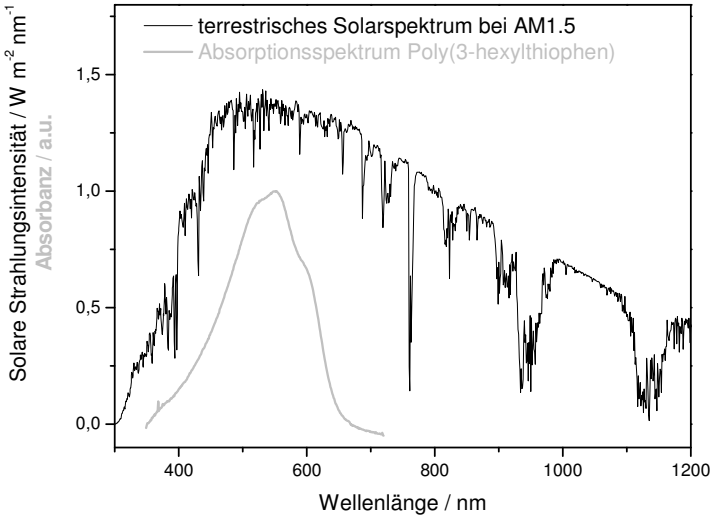


Abbildung 2.13: Strahlungsintensität der terrestrischen Sonne bei AM1.5 und Absorptionsspektrum des halbleitenden Polymers Poly(3-hexythiophen); AM1.5 steht für „air mass“ und bedeutet einen Sonneneinfallswinkel auf der Erde von 48° gegenüber der senkrecht stehenden Sonne [79]

Die Bindungsenergie eines Exzitons in einem halbleitenden Polymer ist sehr hoch. Deshalb ist für eine Ladungstrennung ein weiterer Stoff nötig, auf den das angeregte Elektron unter Energiegewinn übertragen werden kann, sodass sich Polaronen, d.h. Radikalkationen bzw. -anionen, bilden. Hier haben sich Fullerene aufgrund ihrer starken Tendenz ein Elektron aufzunehmen als ideale Partner erwiesen. Fullerene sind neben Graphit und Diamant die dritte Modifikationsform des Kohlenstoffs. Sie bestehen aus kondensierten C_6- und C_5-Ringen, die einen kugelförmigen Hohlkörper bilden. Der kleinste Vertreter dieser Kohlenstoffmodifikation ist das Molekül C_{60}, auch Buckminsterfulleren genannt. Der Elektronentransfer von einem halbleitenden Polymer auf das Buckminsterfulleren wurde erstmals 1992 entdeckt [80] und ist in Abbildung 2.14 für Poly(3-hexylthiophen) und ein Fullerenderivat schematisch

wiedergegeben. Mit HOMO (highest occupied molecular orbital) wird dabei das höchste besetzte und mit LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) das niedrigste unbesetzte Molekülorbital bezeichnet. Im Fall des Polymers entsprechen dem HOMO und dem LUMO das π- und das π*-Orbital. Das LUMO des Fullerens liegt energetisch betrachtet unterhalb des LUMOs des Polymers, und das angeregte Elektron kann unter Energiegewinn auf das Fulleren übertragen werden. Es handelt sich dabei um einen ultraschnellen Ladungstransfer, der schneller abläuft als alle konkurrierenden Prozesse [73][81][82]. Trifft das Exziton innerhalb seiner Diffusionslänge auf ein Fulleren findet der Ladungsübertrag statt. Das halbleitende Polymer wird aufgrund der Abgabe des angeregten Elektrons auch Donor und das Fulleren, da es das angeregte Elektron aufnimmt, Akzeptor genannt.

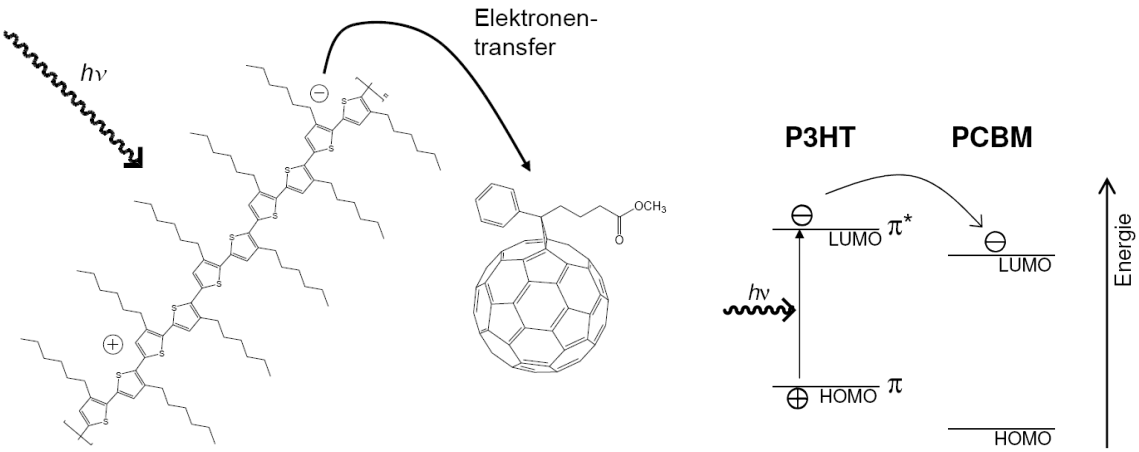


Abbildung 2.14: Elektronentransfer von einem durch Sonnenlicht angeregten, halbleitenden Polymer (hier Poly(3-hexylthiophen) oder P3HT) auf ein Fullerenderivat (hier [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester oder PCBM), nach [74]

Anfangs wurden die nicht oder nur ungenügend löslichen Komponenten zu photoaktiven Filmen aufgedampft. Jedoch wurden schon bald durch das Anbringen von Seitenketten lösliche Derivate hergestellt. Als Beispiel seien hier die Polythiophene zu nennen, die durch den Einbau von n-Alkylseitengruppen ab der Größe einer Butylgruppe löslich werden [83]. Auch bei C_{60} wurde die Löslichkeit durch einen Seitenketteneinbau stark verbessert. Das wohl bekannteste, lösliche Fullerenderivat, [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) wurde erstmals 1995 präsentiert [84]. Die Löslichkeit verbessert die Prozessierbarkeit der Komponenten enorm, indem die photoaktive Schicht aus Lösung aufgebracht werden kann und auch im großen Maßstab, äußerst kostengünstig, großflächige Filme über einfache Druckverfahren hergestellt werden können. Außerdem wurde durch die Löslichkeit beider

Komponenten im gleichen Lösungsmittel die Möglichkeit zum bulk-heterojunction-Konzept gegeben, bei dem eine innige Durchmischung des Donors und Akzeptors in der Volumenphase vorliegt.

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Komponenten, das halbleitende Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und das Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) sollen im Folgenden näher vorgestellt werden. Abbildung 2.15 gibt die Strukturformeln wieder.

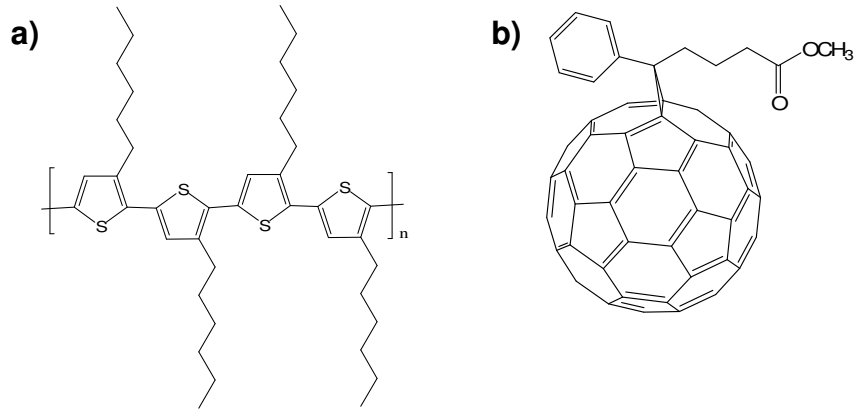


Abbildung 2.15: Strukturformeln von **(a)** regioregularem Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und **(b)** [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)

P3HT ist ein Polythiophen mit einer Hexylseitengruppe. Die Konjugation der Doppelbindungen läuft hier über direkt miteinander verbundene Thiophenringe, deren aromatischer Charakter durch die beiden Doppelbindungen und ein freies Elektronenpaar des Schwefels zustande kommt. Die Hexylseitenketten können durch eine Regiokontrolle bei der Polymerisationsreaktion in geordneter Weise an dem Polymer angebunden werden [85]. Dieses als regioregular bezeichnete P3HT findet in Solarzellen Verwendung. PCBM besteht aus dem Buckminsterfulleren C_{60} und einer über zwei benachbarte Kohlenstoffatome angebundenen Seitengruppe mit einem Phenyl- und einen Methylesterrest. Beide Komponenten sind, im Gegensatz zu ihren nicht substituierten und deshalb völlig unlöslichen Vertretern, durch ihre Seitengruppen in aromatischen Lösungsmitteln oder in Chloroform löslich.

2.3.2 Funktionsweise und Deviceaufbau

Die vier Schritte, die in einer Polymer/Fulleren-Solarzelle für die Konvertierung von Licht in elektrischen Strom nötig sind, sind im Folgenden zusammengefasst: (i) Die Absorption eines Photons durch das Polymer führt zur Bildung eines Exzitons. (ii) Das Exziton gelangt durch Diffusion zu einer Grenzfläche, (iii) an der der Elektronentransfer auf das Fulleren stattfindet. (iv) Es findet Ladungstransport,

Lochtransport in der Polymer- und Elektronentransport in der Fullerenphase zu den ableitenden Elektroden statt.

Bei der Diffusion des Exzitons ist zu beachten, dass es nur eine relativ kleine Diffusionslänge von wenigen Nanometern besitzt. Für einen erfolgreichen Ladungstransfer ist es deshalb erforderlich, dass sich ein Akzeptormolekül innerhalb der Exzitonendiffusionslänge befindet. Ist dies nicht der Fall, findet Relaxation in den Grundzustand statt, ohne dass eine Ladungsträgergeneration stattgefunden hat. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde das Konzept der organischen bulk-heterojunction-Solarzelle entwickelt [86], bei dem eine Mischung des Polymers mit einem Fullerenderivat als Film ein phasenseparierites, bikontinuierliches Netzwerk ausbildet. Dies garantiert einerseits aufgrund der innigen Durchmischung und der großen Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren einen optimalen Ladungstransfer und andererseits, aufgrund durchgängiger Transportpfade, eine gute Abführung der gebildeten Ladungen zu den Elektroden. Eine bulk-heterojunction-Struktur wird erreicht, indem die beiden Komponenten in einem Lösungsmittel gelöst werden und dann z.B. durch Spin-Coating oder Druckverfahren die aktive Schicht erzeugt wird.

Die Nanomorphologie der photoaktiven Schicht ist beim bulk-heterojunction-Konzept von entscheidender Bedeutung. Dies ist verständlich, da einerseits eine möglichst effiziente Ladungsübertragung von der Polymerphase auf die Fullerenphase stattfinden soll, andererseits jedoch für die Ableitung der Ladungsträger durchgängige Transportpfade vorhanden sein müssen. Es gibt deshalb eine am besten geeignete Domänengröße im phasenseparierten Zustand von Donor und Akzeptor, bei der beide Prozesse optimal abgestimmt ablaufen. Die optimale Nanomorphologie wird empirisch bestimmt und durch die Variation des Verhältnisses von Donor und Akzeptor, die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, die Variation der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und eine thermische Nachbehandlung erreicht. Beim Lösungsmittel spielen die Löslichkeit der Komponenten und der Siedepunkt, der neben dem angewendeten Verfahren zur Filmerzeugung Einfluss auf die Verdampfungsgeschwindigkeit hat, eine Rolle. Eine hohe Löslichkeit sowie eine schnelle Verdampfungsgeschwindigkeit bedingen eine feine Phasenseparation mit hohem Durchmischungsgrad der Komponenten. Mit abnehmender Löslichkeit und abnehmender Verdampfungsgeschwindigkeit wird eine immer gröber werdende Phasenseparation begünstigt. Eng mit der Löslichkeit hängt die Gesamtkonzentration der Komponenten in Lösung zusammen. Je höher diese Konzentration, desto gröber ist die Phasenseparation im Film. Beim Verhältnis der Komponenten darf vor allem PCBM eine kritische Größe nicht unterschreiten, da es erst ab dieser Konzentration zur Ausbildung von phasenseparierten, kristallinen PCBM-Domänen kommt. Bei der

thermischen Nachbehandlung kommt es zur Reorganisation der Filmmorphologie mit Verbesserung der Kristallinität der einzelnen Phasen. Vor allem für das System P3HT/PCBM werden beim Tempern oberhalb der Glastemperatur des Polymers, die für P3HT 110°C beträgt [87], große Effizienzsteigerungen der Solarzellen erreicht. Es kommt dabei zur Bildung von sich gegenseitig durchdringenden, kristallinen Phasen beider Komponenten, die neben einem erhöhten Elektronentransport in der PCBM-Phase, vor allem auch eine erhöhte Lochleitfähigkeit der Polymerphase zur Folge hat, die auf einen effizienten, intermolekularen Ladungstransport zwischen den Polymerketten zurückgeführt wird. Die hohe Selbstanordnungsfähigkeit der P3HT-Ketten aufgrund ihrer geordneten, regioregularen Kettenstruktur [88] verursacht außerdem, aufgrund der Wechselwirkung zwischen den kristallisierten Polymerketten, eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums, das dann eine bessere Überlappung mit dem Sonnenlichtspektrum aufweist. Für eine P3HT/PCBM-bulk-heterojunction-Solarzelle werden mit Chlorbenzol oder Dichlorbenzol als Lösungsmittel, einem Gewichtsverhältnis von P3HT und PCBM von 1 zu 1 oder etwas darüber und einer thermischen Nachbehandlung der aktiven Schicht entweder für kurze Zeit bei höherer Temperatur (z.B. 2 bis 3 Minuten bei 155°C [18]) oder für längere Zeit bei einer tieferen Temperatur (z.B. 10 Minuten bei 110°C [20]) die besten Wirkungsgrade für dieses System von ~5% erreicht.

Für den Ladungsträgertransport ist es wichtig, dass sich die photoaktive Schicht zwischen zwei ableitenden Elektroden befindet, für die Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten verwendet werden. Gängigerweise wird als Elektrode mit hoher Austrittsarbeit Indium-Zinn-Oxid (ITO, indium tin oxide) und als Elektrode mit geringer Austrittsarbeit Aluminium verwendet. Es resultiert ein inneres elektrisches Feld, das neben der Diffusion aufgrund des Dichtegradienten die Ursache für den gerichteten Transport der generierten Ladungsträger zu den Elektroden ist. Abbildung 2.16 zeigt schematisch den Bandverlauf für eine bulk-heterojunction-Anordnung im offenen Stromkreis und unter Kurzschlussstrombedingungen. Für die Elektroden sind die Fermi-Energien und für den Donor und Akzeptor das Valenz- und das Leitungsband entsprechend dem HOMO- und LUMO-Molekülorbital angegeben.

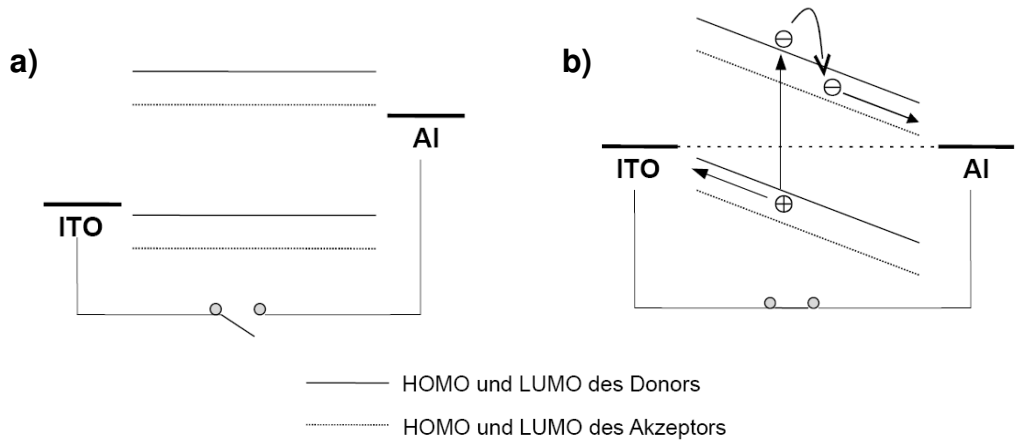


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung einer bulk-heterojunction-Anordnung mit den Energieniveaus des HOMOs und LUMOs des Donors (Polymer) und des Akzeptors (Fulleren) der photoaktiven Schicht **(a)** bei offenem Stromkreis und **(b)** unter Kurzschlussstrom, nach [73] und [74]

Bei offenem Stromkreis liegen ebene Bandbedingungen vor, wenn das innere elektrische Feld, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden, gerade durch die angelegte Spannung kompensiert wird. Diese Spannung entspricht der Leerlaufspannung V_{OC} in der Strom-Spannungs-Kurve. Die Ferminiveaus der beiden Elektroden liegen gemäß dem elektrochemischen Potential der Materialien auf unterschiedlicher Höhe. Wird der Stromkreis geschlossen, gleichen sich die Ferminiveaus der beiden Elektroden an und es kommt zu einer Bandverkippung. Findet nun in der Polymerphase durch die Absorption eines Lichtquants eine Anregung zu einem Exziton und ein anschließender Elektronentransfer auf das LUMO des Akzeptors statt, erfahren die gebildeten freien Ladungsträger eine treibende Kraft aufgrund der Bandverkippung, die das innere elektrische Feld widerspiegelt. Die Elektronen werden zur Elektrode mit der kleineren Austrittsarbeit (Aluminiumkathode) und die Löcher zur Elektrode mit der höheren Austrittsarbeit (ITO-Anode) abgeleitet, und es kommt zu einem Stromfluss, der dem Kurzschlussstrom I_{SC} in der Strom-Spannungs-Kurve entspricht.

Der für eine bulk-heterojunction-Polymer/Fulleren-Solarzelle gängige Deviceaufbau ist in Abbildung 2.17 dargestellt.

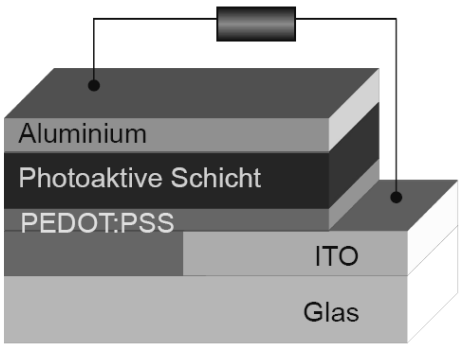


Abbildung 2.17: Üblicher Deviceaufbau einer Polymer/Fulleren-bulk-heterojunction-Solarzelle mit Glas als Trägermaterial, dem transparenten, leitfähigen Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Anode, einer transparenten, lochleitenden Transportschicht aus PEDOT:PSS, der photoaktiven Schicht und Aluminium als Kathode

Glas als lichtdurchlässiges Trägermaterial ist mit dem transparenten, leitenden Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet, das mit seiner relativ hohen Austrittsarbeit von 4.7 eV [73] die Anode des Systems darstellt. Eine dann folgende, transparente, lochleitende Transportschicht mit höherer Austrittsarbeit als ITO senkt die Injektionsbarriere für die positiven Ladungen, die von der Polymerphase auf die Anode übertragen werden [89]. Das hierfür verwendete PEDOT:PSS besteht aus dem konjugierten Polymer Poly[3,4-(ethylendioxy)-thiophen], dessen Dotierung mit Poly(styrensulfonat) dem Film eine erhöhte Leitfähigkeit verleiht. Es folgt die photoaktive Schicht mit dem bulk-heterojunction-Gemisch aus Donor und Akzeptor, auf die abschließend eine Aluminiumschicht aufgedampft ist. Aluminium hat mit 4.3 eV eine geringere Austrittsarbeit als ITO [73] und stellt in dem Device die elektronensammelnde Kathode dar. Die Bestrahlung der Solarzelle erfolgt von unten, d.h. von der Glasseite, da das Licht durch die transparenten Schichten ungehindert bis zur photoaktiven Schicht durchdringen kann.

2.3.3 Optimierungsmöglichkeiten

Die theoretische Effizienz einer Polymer/Fulleren-Solarzelle wurde kürzlich auf über 20% berechnet [90]. Dies stellt eine deutliche Abweichung gegenüber den um 5% liegenden, experimentell erreichten Wirkungsgraden dar. Die Schwachstellen der Polymer/Fulleren-Solarzelle, die als Angriffspunkte zur Optimierung gesehen werden können, sind im Folgenden zusammengestellt. Ein besonders großes Verlustpotential liegt in der nichtstrahlenden Rekombination von Ladungsträgern an der Grenzfläche von Donor- und Akzeptorphase und an der Grenzfläche zu den Kontakten. Eine weitere Schwierigkeit ist die geringe Exzitonendiffusionslänge im Polymer, die zu Exzitonenverlusten führt. Auch die ungenügende Leitfähigkeit der aktiven Schicht führt

zu Verlusten, da nur ein Teil der freien Ladungsträger wirklich die Kontakte erreicht. Außerdem ist es aufgrund der geringen Mobilität der Ladungsträger nicht günstig, wenn die aktive Schicht eine Dicke von ~100 nm überschreitet. Dies hat zur Folge, dass nicht alles Sonnenlicht von der aktiven Schicht absorbiert werden kann und somit optische Verluste auftreten. Auch die Tatsache, dass in Polymer/Fulleren-Solarzellen keine effektive Maßnahme zum Lichteinfang vorliegt, trägt zu optischen Verlusten bei. Außerdem kann aufgrund der relativ großen Bandlücke des Polymers nur der kurzwellige Anteil des Sonnenlichtspektrums absorbiert werden. Der infrarote Bereich bleibt ungenutzt und trägt nicht zur Ladungsträgererzeugung bei.

Alle Optimierungsmöglichkeiten der Polymer/Fulleren-Solarzelle haben an diesen Schwachpunkten anzusetzen, um eine weitere Effizienzsteigerung zu erreichen.

3 Experimentalteil

3.1 Experimentelles zu den Messmethoden

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde mit dem Gerätetyp EM 902 A von Zeiss mit einer ausgestatteten Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Es konnte mit dem Gerät maximal eine 253000-facheVergrößerung erreicht werden.

Es wurden TEM-Gitter der Firma Plano aus Kupfer mit 300 mesh und einem Durchmesser von 3.05 mm verwendet, die mit einem Formvar/Kohle-Film überzogen waren. Zum Aufbringen der Nanopartikel wurde das TEM-Gitter mit dem Formvar/Kohle-Film nach oben mit einer antikapillaren, selbstschließenden Pinzette gehalten, 2 µl einer verdünnten, kolloidalen Goldnanopartikellösung aufgetropft und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft.

Für die statistische Auswertung der TEM-Aufnahmen wurde die Partikelanalyse der Software iTEM benutzt. Zur Bestimmung des mittleren Durchmessers und der Standardabweichung einer Probe wurden von einem bis zwei als repräsentativ erachteten TEM-Bildern durchschnittlich 340 Partikel vermessen. Dies entsprach mindestens 47 Partikeln und reichte bis zu über 1000 Partikel pro Probe.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mithilfe eines Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometers des Typs Carry 100 der Firma Varian in einem Spektralbereich von 300 bis 900 nm aufgenommen. Die kolloidalen Goldnanopartikellösungen wurden dazu in stark verdünnter Form in eine Quarzküvette gefüllt. Als Referenz wurde das reine Lösungsmittel verwendet. Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren der Solarzellen wurden diese in einem speziell angefertigten Halter in den Strahlengang gebracht. Als Referenz diente hier Luft.

Thermogravimetrische Analyse

Für die TGA-Messungen wurde ein Gerät der Firma Mettler-Toledo des Typs TGA/SDTA-851e und die Software STARe 8.1 verwendet. Es wurde unter einem Stickstofffluss von 70 ml/min mit einer Heizrampe von 10°C/min von 25 auf 600°C geheizt. Dann wurde auf einen Sauerstoffstrom (70 ml/min) umgestellt und die Temperatur 30 Minuten isotherm bei 600°C gehalten. Als Probenbehälter wurde ein 40 µl-Aluminium-Tiegel mit gelochtem Deckel der Firma Netzsch verwendet, der zur

Aufnahme einer TGA-Blindkurve zunächst leer vermessen wurde. Der Tiegel wurde dann mit den Goldnanopartikeln befüllt, indem eine konzentrierte, kolloidale Lösung schrittweise in den Tiegel eingefüllt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft wurde, bis eine Einfüllmenge von 6-7 mg erreicht war.

Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit einem Sonnenlichtsimulator der Klasse B von K. H. Steuernagel unter Simulation des AM 1.5 Sonnenlichtspektrums aufgenommen. Der Abstand der Solarzelle zum Sonnenlichtsimulator wurde mithilfe einer Siliziumeichsolarzelle so eingestellt, dass die Lichtintensität auf der Höhe der Solarzelle 100 mW cm^{-2} betrug. Die spektrale Diskrepanz, die durch die Kalibrierung mit einer Siliziumsolarzelle auftrat, während anschließend Polymer/Fulleren-Solarzellen mit einer anderen spektralen Absorption vermessen wurden, wurde nicht berücksichtigt. Die Spannung wurde von -2 V bis +2 V in 10 mV Schritten durchgefahren und der zugehörige Strom gemessen. Die IV-Kennlinien der Solarzellen wurden dabei sowohl im Dunkeln als auch unter der oben angegebenen Bestrahlungsstärke aufgenommen. Die Größe der Solarzellen wurde anschließend mit einer Messlupe ausgemessen und die in den IV-Messungen erhaltenen Stromstärken auf die Stromdichten mit der Einheit [mA cm^{-2}] umgerechnet. Die Kontaktierung der Solarzellen erfolgte mit zwei Goldfingern eines speziell für Polymer/Fulleren-Solarzellen gefertigten Probenhalters. Die Bestrahlung der Solarzelle wurde von unten, d.h. aus der Richtung der transparenten ITO/Glas-Seite, vorgenommen.

Externe Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute wurde in einem Spektralbereich von 300 bis 700 nm mit einer Schrittweite von 10 nm bestimmt. Die Messungen wurden bei einer Chopper-Frequenz von 65 bis 70 Hz, Zeit-Konstanten der Lock-In Verstärker von 300 ms und 1 s und einer Breite des Ausgangsspalts von 16 µm durchgeführt. Als Referenz- und Monitordetektor wurde eine geeichte Siliziumdiode verwendet, die im UV/Vis/IR-Spektralbereich bis zu 1200 nm empfindlich ist.

Photoinduzierte Absorption

Die Messungen der photoinduzierten Absorption wurden bei einer Kryostatentemperatur von 110 K und einer Chopper-Frequenz von ~120 Hz durchgeführt.

Die zu untersuchende Substanz wurde als dünner Film aus verdünnter, toluolischer Lösung über Spin-Coating auf ein Saphirsubstrat aufgebracht. Die Proben wurden entweder ungetempert oder nach einstündigem Tempern bei 100°C vermessen.

Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdickenbestimmung wurde mit einem Profilometer Dektak 6M von Veeco Instruments und der Software Dektak 32 durchgeführt. Der Radius der Nadel mit Diamantspitze betrug 12.5 µm. Es wurde im Profil „Hills and Valleys“ bei einer Auflagekraft der Nadel von 3 mg, einer Scanlänge von 500 µm und einer Scandauer von 25 Sekunden gemessen, entsprechend einer lateralen Auflösung von 0.067 µm.

Zunächst wurden in die Solarzelle, bestehend aus der aktiven Schicht und der PEDOT:PSS-Schicht auf einem ITO/Glas-Träger, mit einer Spritzenkanüle dünne Gräben eingeritzt. Die Schichtdicke (PEDOT:PSS + aktive Schicht) ergab sich dann als Mittel der mittleren Stufenhöhe von mindestens drei Scandurchläufen an unterschiedlichen Stellen der Solarzelle. Zur Ermittlung der Dicke der aktiven Schicht wurde die Schichtdicke von PEDOT:PSS auf ITO/Glas unabhängig von den Solarzellen bestimmt.

3.2 Herstellung der Solarzellen

Die bulk-heterojunction-P3HT/PCBM-Solarzellen mit bzw. ohne Goldnanopartikel wurden in Schichtstruktur hergestellt. Hierzu wurden ITO/Glas-Substrate mit einer Kantenlänge von 15 mm mechanisch mit Wasser und Spülmittel und dann nacheinander durch eine jeweils zehnminütige Ultraschallbehandlung mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser), Aceton und Isopropanol gereinigt. Nach dem Trocknen in einem Stickstoffstrom wurde die Hälfte des Substrates auf der ITO-Seite mit Nagellack bedeckt und die freiliegende ITO-Schicht mit einem Säuregemisch aus 48.1 Vol% Salzsäure (32%ig), 3.8 Vol% Salpetersäure (65%ig) und 48.1 Vol% Wasser entfernt. Nach der Entfernung des Nagellacks mit Aceton wurden die Substrate erneut durch eine jeweils zehnminütige Ultraschallbehandlung in VE-Wasser, Aceton und Isopropanol gereinigt und in einem Stickstoffstrom getrocknet. Dann wurden alle noch anhaftenden, organischen Reste durch eine zehnminütige Sauerstoffplasmabehandlung entfernt und sofort im Anschluss eine Schicht aus PEDOT:PSS über Spin-Coating (60 s bei 1200 rpm, 10 s bei 4000 rpm) aufgebracht, wobei die wässrige PEDOT:PSS-Lösung zur Entfernung von Staubteilchen über einen Cellulose-Spritzenfilter auf das Substrat getropft wurde. Dann wurden die Substrate in eine mit Stickstoff gefüllte Handschuhbox überführt und 10 Minuten bei 180°C getrocknet. Alle weiteren Schritte wurden nun in der Handschuhbox durchgeführt. Es wurde als nächstes die aktive Schicht aufgebracht, indem 70 µl der vorbereiteten Lösung auf das Substrat aufgetropft und Spin-Coating (30 s bei 1000 bzw. 2000 rpm, 10 s bei 4000 rpm) durchgeführt wurde. Nachdem 10 Minuten bei 140°C getempert wurde, wurden pro Substrat mithilfe

einer Maske je drei Aluminiumelektroden mit einer Dicke von 60 bis 100 nm bei einer Aufdampfrate von 0.1 bis 0.2 nm/s aufgedampft. In einigen Fällen wurden die Schritte des Temperns der aktiven Schicht und des Aufdampfens der Aluminiumkontakte in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Es lagen also pro Substrat drei Solarzellen vor, die sich aus dem Überlappungsbereich der ITO-Anode mit der Aluminium-Kathode ergaben und eine Fläche von 0.04 bis 0.09 cm^2 aufwiesen. Zur Kontaktierung wurde oberhalb der Solarzellfläche die ITO-Anode durch Wegkratzen der aktiven und der PEDOT:PSS-Schicht freigelegt. Abbildung 3.1 zeigt ein fertig gestelltes Substrat mit drei P3HT/PCBM-Laborsolarzellen.

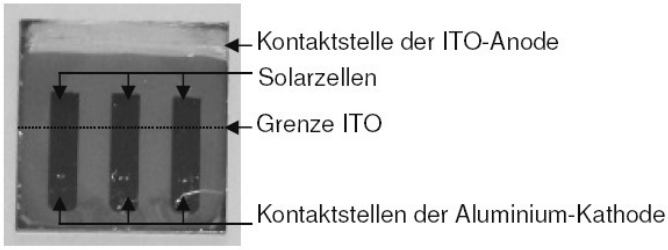


Abbildung 3.1: Substrat mit drei P3HT/PCBM-Laborsolarzellen

Im Fall der P3HT/PCBM-Solarzelle wurde mit einem P3HT/PCBM-Gewichtsverhältnis von 1:1 gearbeitet. Es wurde eine 1%ige Lösung bezüglich P3HT bzw. bezüglich PCBM in wasserfreiem Chlorbenzol hergestellt, entsprechend einer 2%igen Lösung P3HT/PCBM in Chlorbenzol. Die Lösung wurde vor Gebrauch 1 Stunde bei 50°C und mindestens 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Integration von Goldnanopartikeln in die aktive Schicht der Solarzellen wurden die Goldnanopartikel in entsprechender Konzentration zu dem P3HT/PCBM-Gemisch gegeben. Auch hier wurden P3HT und PCBM in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 eingesetzt und eine 2%ige Lösung P3HT/PCBM in Chlorbenzol verwendet. Die genauen Zusammensetzungen der aktiven Schichten der Au/P3HT/PCBM-Solarzellen sind an den entsprechenden Stellen in Kapitel 4.2 angeführt.

Bei den Solarzellen mit einer Zwischenschicht aus Au-Nanopartikeln wurde diese an der entsprechenden Stelle im Deviceaufbau unter Verwendung einer kolloidalen Nanopartikellösung über Spin-Coating aufgebracht. Das genaue Vorgehen bei der Herstellung der unterschiedlichen Au-Nanopartikelzwischenschichten ist in Kapitel 4.2.4 beschrieben.

3.3 Durchführung der Nanopartikelsynthesen

Die Durchführung der Synthesen der Goldnanopartikel sind der besseren Übersichtlichkeit und besseren Diskutierbarkeit wegen in Kapitel 4.1 „Synthesen und Charakterisierung der Au-Nanopartikel“ beschrieben.

3.4 Chemikalien

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über alle im Bereich der Nanopartikelsynthese und im Bereich der Solarzellherstellung verwendeten Chemikalien.

Chemikalie (Abk.)	***Summen-formel***	***Firma***	***Reinheit***	***Gefahrensymbol(e), R- und S-Sätze***
Tetrachlorogold(III)-säure Trihydrat	$HAuCl_4$ *$3H_2O$	Acros	ACS reagent	**C** R: 34-43 S: 26-36/37/39-45
Gold(III)chlorid	$AuCl_3$	Acros	99%	**X_i** R: 36/37/38 S: 26-36
n-Dodecylamin **(DDA)**	$C_{12}H_{27}N$	Aldrich	99+%	**C, N** R: 22-34-50/53 S: 26-36/37/39-45-60-61
Didodecyldimethyl-ammoniumbromid **(DDAB)**	$C_{26}H_{56}BrN$	Aldrich	98%	**X_i** R: 36/37/38 S: 26-36
Tetrabutylammonium-borhydrid **(TBAB)**	$C_{16}H_{40}BN$	Acros	98%	**F, C** R: 15-34 S: 26-36/37/39-43
Tetraoctylammonium-bromid **(TOAB)**	$C_{32}H_{68}BrN$	Aldrich	≥98%	**X_i** R: 36/37/38 S: 26-36
Natriumborhydrid	$NaBH_4$	Aldrich	99%	**F, T** R: 15-24/25-34 S: 22-26-36/37/39-43-45
Hexanthiol **(HSC6)**	$C_6H_{14}S$	Acros	96%	**X_n** R: 10-20/22 S: 23-24/25
p-Mercaptophenol **(PMP)**	C_6H_6OS	Aldrich	97%	**X_i** R: 36/37/38 S: 26-36/37
Stärke, löslich **(St)**	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Scharlau	p.a.	-
D-Glucose, wasserfrei **(Glc)**	$C_6H_{12}O_6$	Roth	p.a.	-
Gerbsäure (**TA**, tannic acid)	$C_{76}H_{52}O_{46}$	Aldrich	ACS reagent	-

Tabelle 3.1: Übersicht über die eingesetzten Chemikalien

Chemikalie (Abk.)	*Summen-formel*	*Firma*	*Reinheit*	*Gefahrensymbol(e), R- und S-Sätze*
Natriumcarbonat Decahydrat	Na_2CO_3 *$10H_2O$	Roth	p.a., ≥99%	**X_i** R: 36 S: 22-26
Natriumhydroxid	NaOH	Roth	p.a., ≥99%	**C** R: 35 S: 26-37/39-45
Poly(3-hexylthiophen) regioregular **(P3HT)**	$(C_{10}H_{14}S)_n$	Rieke Metals	Electronic Grader	**X_i** R: 36/37/38 S: 26
[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester **(PCBM)**	$C_{72}H_{14}O_2$	Solenne	99.5%	-
Poly[3,4-(ethylendioxy)-thiophen] dotiert mit Polystyrolsulfonsäure **(PEDOT:PSS)**	$(C_6H_4O_2S)$: $(C_8H_8O_3S)_n$	Baytron PH	Wässrige Lösung	-
Toluol	C_7H_8	VWR	99.98%	**F, X_n** R: 11-38-48/20-63-65-67 S: 36/37-46-62
Chlorbenzol, wasserfrei **(CB)**	C_6H_5Cl	Aldrich	99.8%	**X_n, N** R: 10-20-51/53 S: 24/25-61
Pyridin **(Py)**	C_5H_5N	Roth	≥99.5%	**F, X_n** R: 11-20/21/22 S: 26-28
Pyridin, wasserfrei **(Py)**	C_5H_5N	Aldrich	99.8%	**F, X_n** R: 11-20/21/22 S: 26-28
Methanol **(MeOH)**	CH_4O	Acros	99.99%	**F, T** R: 11-23/24/25-39/23/24/25 S: 7-16-36/37-45
Hexan	C_6H_{14}	Riedel-de-Haën	≥99%	**F, X_n, N** R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67 S: 9-16-29-33-36/37-61-62

Tabelle 3.1 (Fortsetzung): Übersicht über die eingesetzten Chemikalien

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthesen und Charakterisierung der Au-Nanopartikel

4.1.1 Dodecylamin-stabilisierte Au-Nanopartikel

Synthese

Zur Synthese der Dodecylamin-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-DDA-Nanopartikel) wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Ihnen liegt in beiden Fällen ein Syntheseverfahren von Jana und Peng zugrunde, das einerseits für 2 nm große Platin-Nanopartikel (im Folgenden bezeichnet als Ansatz I) und andererseits für 4 nm große Au-Nanopartikel (im Folgenden bezeichnet als Ansatz II) entwickelt wurde [91]. Das für Platin-Nanopartikel entwickelte Verfahren wurde hier auf Au-Nanopartikel übertragen. Außerdem wurde es zusätzlich zur einfachen, mit einer 8.5-fach vergrößerten Ansatzmenge (Scale-up) durchgeführt.

Es handelte sich in beiden Fällen um eine Ein-Topf-Synthese in einem Einphasensystem mit Toluol als Lösungsmittel, wobei Goldtrichlorid ($AuCl_3$) als Goldprecursor, Dodecylamin (DDA) als stabilisierende Liganden und Tetrabutylammoniumborhydrid (TBAB) als Reduktionsmittel eingesetzt wurde. Außerdem wurde mit Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) als oberflächenaktivem Stoff gearbeitet, um eine bessere Löslichkeit des Goldprecursors in Toluol zu erreichen. Alle Synthesen wurden bei Atmosphärenbedingungen und Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 4.1 gibt einen Überblick über das Reaktionsschema der beiden verwendeten Synthesemethoden, während Tabelle 4.1 die in den Synthesen verwendeten Ansatzmengen wiedergibt.

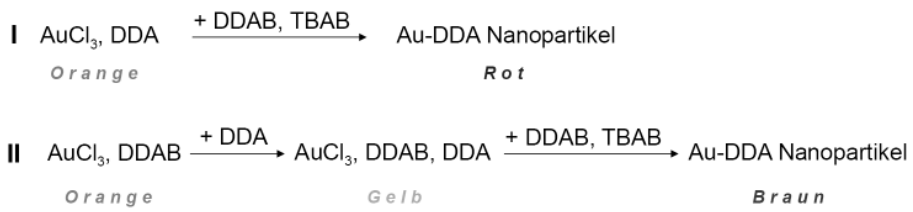


Abbildung 4.1: Reaktionsschema der Au-DDA-Nanopartikelsynthese nach Ansatz I und II, mit Angabe der Farbe der Reaktionslösung

	Ansatz I			Ansatz II	
	Mengenverhältnis	***1-fache Menge*** *[mmol]*	***8.5-fache Menge*** *[mmol]*	***Mengenverhältnis***	***Menge*** *[mmol]*
$AuCl_3$	1	0.025	0.213	1	0.025
DDA	40	1	8.5	20	0.5
DDAB	4	0.1	0.85	10	0.25
TBAB	4	0.1	0.85	4	0.1

Tabelle 4.1: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen bei der Synthese der Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz I und Ansatz II

Bei Verwendung von Ansatz I wurde die Synthese folgendermaßen durchgeführt. Es wurde 1.0 mmol DDA bei einfacher Ansatzmenge (8.5 mmol DDA bei 8.5facher Ansatzmenge) in 2.5 ml (21.5 ml) Toluol vollständig gelöst und unter Rühren zu 0.025 mmol (0.213 mmol) $AuCl_3$ gegeben. Das Gemisch wurde mit Ultraschall behandelt, und es wurde eine heterogene Mischung aus nicht gelöstem $AuCl_3$ und einer intensiv orangefarbenen, überstehenden Lösung erhalten. Dann wurden 0.1 mmol (0.85 mmol) DDAB in 1 ml (8.5 ml) Toluol gelöst und 0.1 mmol (0.85 mmol) TBAB in dieser Lösung vollständig gelöst. Die DDAB/TBAB-Lösung wurde zügig und unter kräftigem Rühren zu der DDA/$AuCl_3$-Lösung gegeben. Es fand sofort ein Farbumschlag nach dunkelrot statt.

Bei Verwendung von Ansatz II wurden 0.025 mmol $AuCl_3$ in 2.5 ml einer DDAB-Lösung in Toluol mit einer Konzentration von 100 mmol/L im Ultraschall gelöst. Zu der tieforangen Lösung wurden dann 0.5 mmol DDA gegeben und ebenfalls im Ultraschallbad gelöst, wobei die Lösung einen Farbumschlag nach gelb zeigte. Es wurden 0.1 mmol TBAB in 1 ml DDAB-Lösung gelöst und zügig und unter heftigem Rühren zu der Reaktionsmischung gegeben. Es fand sofort ein Farbumschlag nach dunkelbraun statt.

In beiden Fällen wurde nach Bildung der Au-DDA-Nanopartikel mindestens eine Stunde weitergerührt und dann die Reaktionslösung folgendermaßen aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur verdampft und der Rückstand mit Methanol versetzt. Nach dem Abzentrifugieren und dem Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Niederschlag erneut mit Methanol gewaschen. Das Lösen des gereinigten Niederschlags in Toluol und Abzentrifugieren der nichtgelösten Reste ergab bei Ansatz I eine rote und bei Ansatz II eine braune kolloidale Lösung.

Ergebnisse

Es wurden die ungereinigten und die gereinigten Au-DDA-Nanopartikel über TEM und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 4.2 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der nach Ansatz I hergestellten Au-DDA-Nanopartikel, während in Abbildung 4.3 die Ergebnisse der nach Ansatz II synthetisierten Au-DDA-Nanopartikel zu sehen sind.

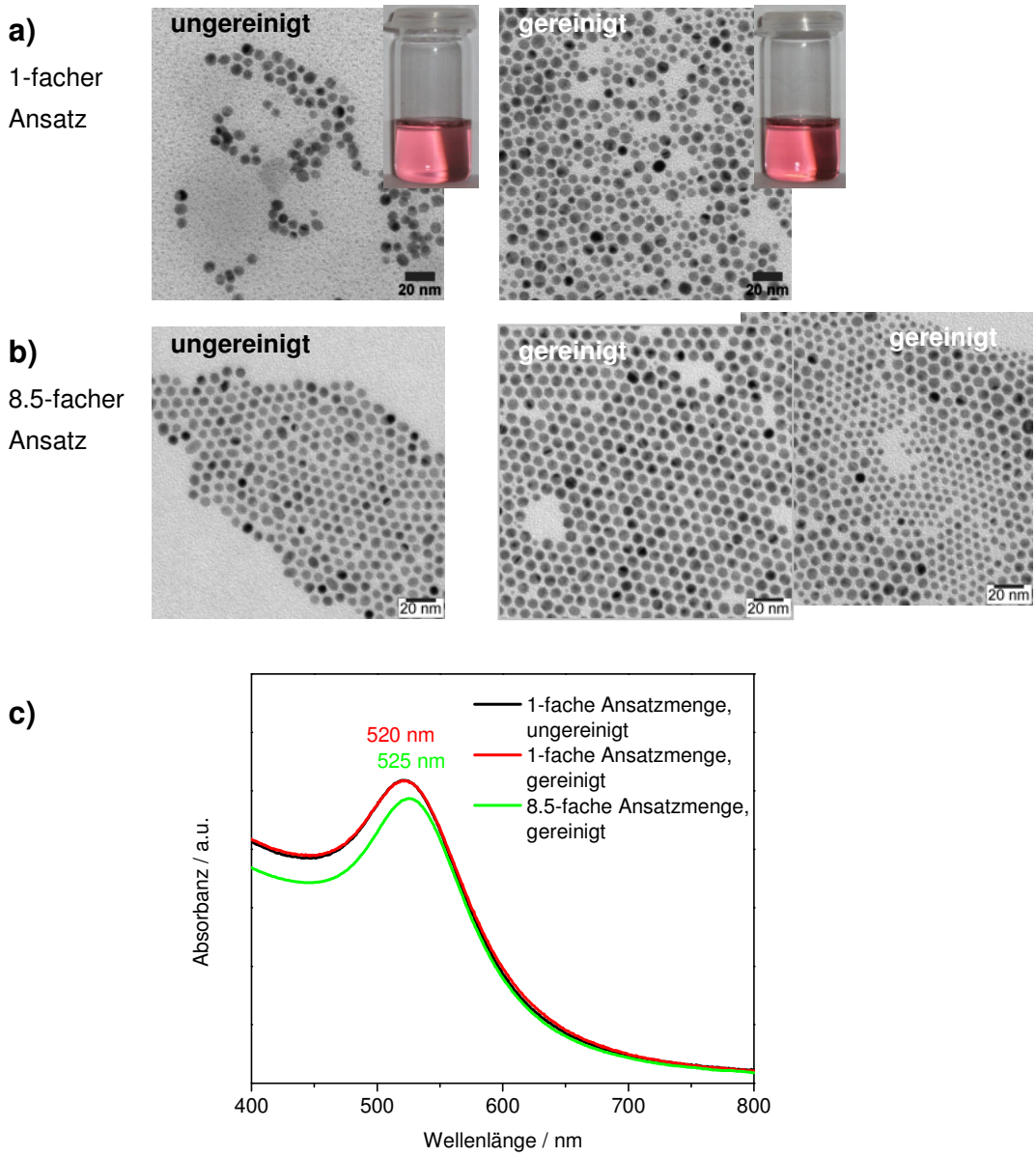


Abbildung 4.2: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz I im ungereinigten und gereinigten Zustand; **(a)** mit 1-facher Ansatzmenge; **(b)** mit 8.5-facher Ansatzmenge; **(c)** UV/Vis-Spektren

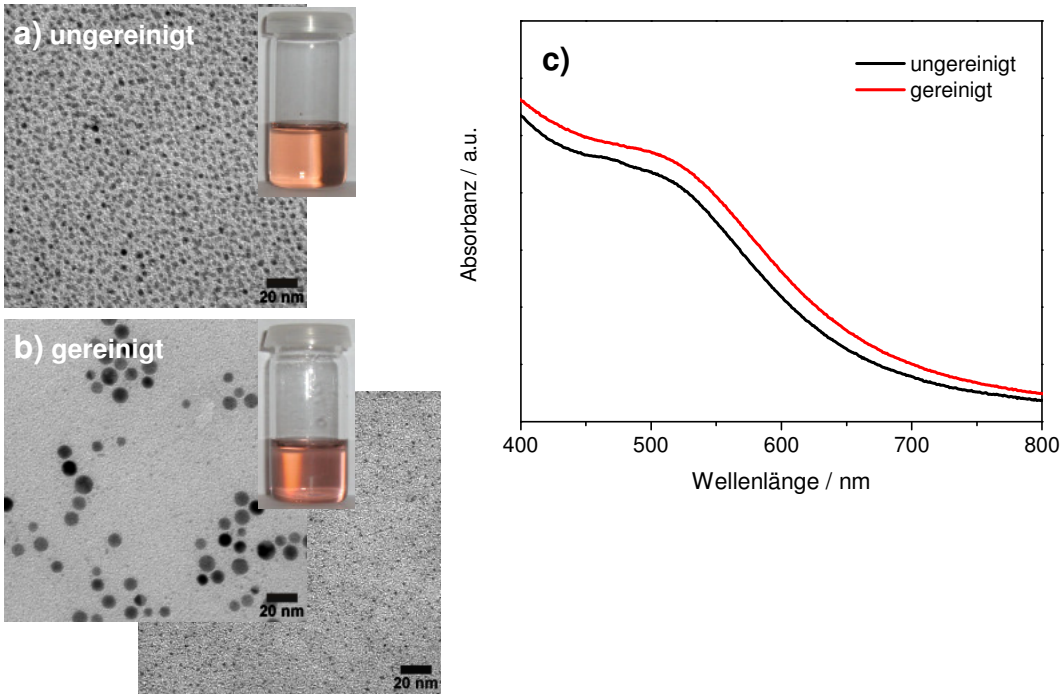


Abbildung 4.3: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz II; **(a)** im ungereinigten Zustand; **(b)** im gereinigten Zustand; **(c)** UV/Vis-Spektren

Bei Durchführung von Ansatz I in 1-facher Menge wurden direkt nach der Synthese Au-DDA-Nanopartikel erhalten, die sehr stark in der Größe differierten. Einerseits waren bei der TEM-Betrachtung eine große Anzahl kleiner Partikel um 2 nm sichtbar, andererseits konnten in geringerem Umfang auch vergrößerte Partikel mit einem Durchmesser um 7 nm beobachtet werden. Das UV/VIS-Spektrum der ungereinigten, kolloidalen Lösung zeigte eine Plasmonenbande mit ausgeprägtem Maximum bei ~520 nm. Die gereinigten Au-DDA-Nanopartikel zeigten ein praktisch identisches Absorptionsverhalten. Im Gegensatz dazu ergab die TEM-Betrachtung der gereinigten Au-DDA-Nanopartikel, dass die Zahl der kleinen Partikel mit einem Durchmesser um 2 nm sich stark vermindert hatte. Die Auswertung von knapp 500 Partikeln ergab einen mittleren Durchmesser von 5.9 nm und eine Standardabweichung von 32%. Die Lösungen zeigten im ungereinigten und gereinigten Zustand eine identische Rotfärbung.

Wurde Ansatz I als Scale-up durchgeführt, wurden im ungereinigten Zustand wesentlich größere Au-DDA-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 6.2 nm und einer Standardabweichung von 16% erhalten. Nach der Reinigung zeigte die TEM-Betrachtung Bereiche mit weitgehend monodispersen Au-DDA-Nanopartikeln. Es wurden jedoch auch Bereiche mit polydisperserer Partikelverteilung beobachtet. Insgesamt ergab sich für die gereinigte Probe ein mittlerer Partikeldurchmesser von 6.2 nm mit einer Standardabweichung von 21%. Die Größenverteilung der Partikel hatte sich also durch die Aufreinigung der Partikel kaum verändert. Lediglich scheint nach

der Aufreinigung die sphärische Form der Partikel besser ausgeprägt zu sein, da im ungereinigten Zustand neben den sphärischen auch einige längliche Partikel beobachtet werden konnten. Das UV/VIS-Spektrum der gereinigten Partikel zeigte eine ausgeprägte Plasmonenresonanz bei einer, verglichen mit dem 1-fachen Ansatz, geringfügig größeren Wellenlänge von ~525 nm. Die verdünnten Lösungen der ungereinigten und gereinigten Au-Nanopartikel zeigten wie beim 1-fachen Ansatz eine identische Rotfärbung.

Bei Durchführung von Ansatz II wurden im ungereinigten Zustand Au-DDA-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 2.8 nm und einer Standardabweichung von 32% erhalten. Nach der Reinigung hatten sich die Partikel teilweise auf bis zu 16 nm vergrößert. Es wurden jedoch immer noch weite Bereiche mit relativ kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von 2 bis 3 nm vorgefunden. Somit resultierte nach der Reinigung eine wesentlich breitere Größenverteilung der Partikel, deren mittlerer Durchmesser durch die Auswertung von 510 Partikeln auf 3.0 nm mit einer Standardabweichung von 77% bestimmt wurde. Das UV/VIS-Spektrum zeigte für die gereinigten und ungereinigten Au-DDA-Nanopartikel eine breitbandige Plasmonenabsorbanz bei ~510 nm. Die UV/Vis-Messungen sprechen also dafür, dass es bei der Reinigung nur zu relativ vereinzelten Vergrößerungen der Au-DDA-Nanopartikel gekommen ist. Dafür spricht auch, dass die kolloidale Lösung auch nach der Reinigung noch braun gefärbt war und sich nicht nach rot verfärbt hatte, was eine deutliche Vergrößerung der Au-Nanopartikel angezeigt hätte.

Die Stabilität der ungereinigten und der gereinigten Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz II wurde untersucht, indem die beiden Proben nach 24 Stunden und nach 7 Tagen erneut über TEM und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert wurden. Abbildung 4.4 gibt die Ergebnisse der ungereinigten und Abbildung 4.5 der gereinigten Au-DDA-Nanopartikel wieder.

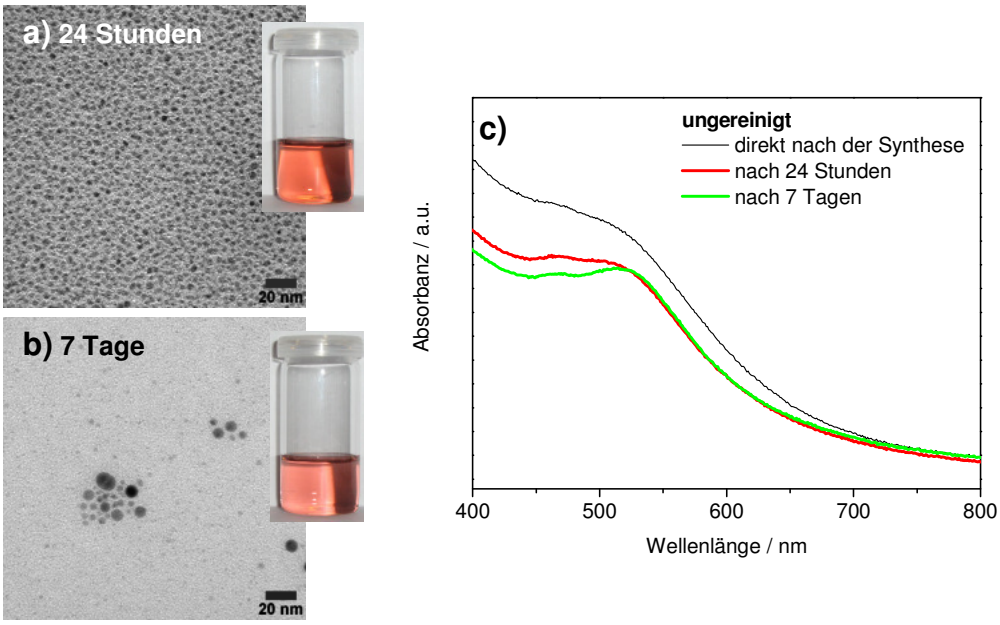


Abbildung 4.4: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz II im ungereinigten Zustand; **(a)** nach 24 Stunden; **(b)** nach 7 Tagen; **(c)** UV/Vis-Spektren

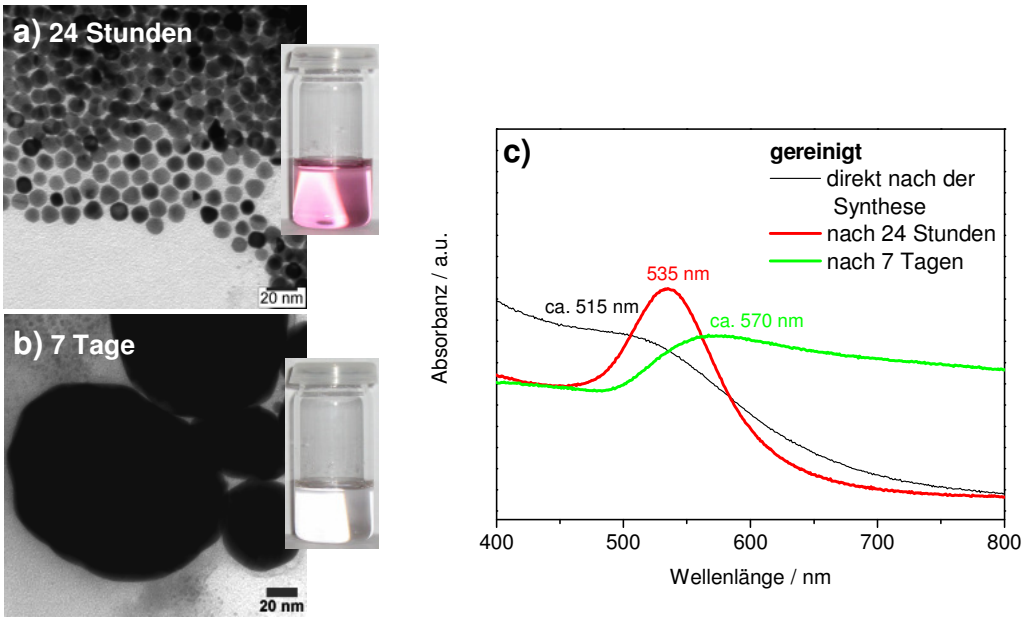


Abbildung 4.5: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz II im gereinigten Zustand; **(a)** nach 24 Stunden; **(b)** nach 7 Tagen; **(c)** UV/Vis-Spektren

Während die ungereinigten Au-DDA-Nanopartikel eine gute Langzeitstabilität aufwiesen und auch nach 7 Tagen nur in geringem Umfang vergrößerte Partikel festgestellt werden konnten, lag bei den gereinigten Partikeln eine starke Aggregationstendenz vor. Dies zeigte sich nach 24 Stunden in vergrößerten Au-DDA-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 11 nm, einer ausgeprägten Plasmonenresonanz bei ~535 nm und einer Rotfärbung der Lösung. Nach 7 Tagen hatte dann eine fast vollständige Aggregation der Nanopartikel stattgefunden. Die nun nahezu farblose Lösung zeigte eine Lichtabsorption bis in den langwelligen Spektralbereich und es waren Partikel mit Durchmessern weit über 100 nm zu beobachten.

Diskussion

Die Ergebnisse der Au-DDA-Nanopartikelsynthesen können mithilfe der in Kapitel 2.2.2 ausgeführten Theorie diskutiert werden. Der hauptsächliche Unterschied der beiden verwendeten Synthesemethoden lag in den unterschiedlichen Reaktionsmischungen vor der Reduktion. Bei Ansatz I wurden DDA und $AuCl_3$ in Toluol vorgelegt, während bei Ansatz II zusätzlich zu DDA und $AuCl_3$ auch DDAB im Reaktionsgemisch vorhanden war, das eine Vermittlerfunktion zwischen dem unpolaren Lösungsmittel Toluol und dem Goldhalogenid erfüllt.

Da das Gold(III)-Ion eine starke Tendenz zur Komplexbildung aufweist, ist bei Ansatz II anzunehmen, dass sich aus dem zunächst als Dimer vorliegenden $AuCl_3$ mit den Bromidionen des DDABs ein quadratisch-planarer Tetrahalogenoaurat-Komplex $[AuX_4]^-$ bildet [92]. Dieser wird mithilfe des amphiphilen Tetraalkylammoniumions in Toluol löslich. Bei Zugabe von DDA deutet ein Farbumschlag von orange nach gelb auf eine weitere Reaktion hin, die im dynamischen Austausch der Halogenkomplexliganden mit dem primären Amin bestehen könnte. Es liegen also alle für die Reduktion vorgelegten Edukte vollständig gelöst in Toluol vor. Bei Zugabe des starken Reduktionsmittels TBAB resultiert daher eine sehr schnelle und hohe Übersättigung der Lösung an gebildetem Monomer. Dies hat eine schlagartige Keimbildung mit einer sehr großen Anzahl an praktisch zeitgleich gebildeten Nukleationskeimen zur Folge. Deshalb ist für das Wachstum nur noch eine relativ geringe Monomerkonzentration vorhanden und es resultieren entsprechend kleine Au-DDA-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser unter 3 nm. Die DDA-Liganden bewirken dabei eine relativ gute Stabilisierung der Partikel, da nur eine sehr langsame Ostwald-Reifung stattfindet, die erst nach mehreren Tagen eine defokussierende Wirkung auf die Größenverteilung hat (vgl. Abbildung 4.4).

Bei Ansatz I, bei dem lediglich $AuCl_3$ und DDA vorgelegt wurden, lag dagegen nur ein Teil des $AuCl_3$ in Toluol gelöst vor. Nach den Ausführungen in der Literatur wird angenommen, dass die $AuCl_3$-Dimere mit der Donorgruppe des primären Amins zu quadratisch-planaren, neutralen Komplexen reagieren [92], wobei der Alkylrest des Amins eine gewisse Löslichkeit des Komplexes in dem unpolaren Lösungsmittel zur Folge hat, die jedoch aufgrund des relativ geringen unpolaren Anteils des Komplexes zu gering ist, um das gesamte $AuCl_3$ in Lösung zu bringen. Bei Zugabe des starken Reduktionsmittels TBAB, das gemeinsam mit DDAB in Toluol gelöst vorlag, können deshalb zunächst nur die gelösten Au(III)-Ionen zu den reaktiven Monomeren reduziert werden und es wird nur eine relativ geringe Zahl an Nukleationskeimen zeitgleich gebildet. Da nun DDAB im Reaktionsgemisch vorhanden ist, kommt es zur vollständigen Löslichkeit des $AuCl_3$, das, sobald es in Lösung gegangen ist, sofort zum Monomer reduziert wird. Es wird deshalb über den gesamten Zeitraum, der für die vollständige Löslichkeit des $AuCl_3$ nötig ist, Monomer nachgeliefert. Einerseits kann dies dazu führen, dass die kritische Monomerkonzentration für die Nukleation nach der erstmaligen Keimbildung nicht mehr überschritten wird und ausschließlich Wachstum der bereits gebildeten Nukleationskeime stattfindet, sodass in diesem Fall relativ große, monodisperse Au-DDA-Nanopartikel resultieren würden. Andererseits ist der Fall denkbar, dass durch die nachgelieferten Monomere die kritische Monomerkonzentration für die Nukleation weiterhin überschritten wird und somit über einen längeren Zeitraum die Bildung von Nukleationskeimen stattfindet. Die Phasen der Nukleation und des Wachstums würden sich dann überschneiden und es würde zu einer breiten Größenverteilung kommen. Zieht man die Ergebnisse des 1-fachen und des 8.5-fachen Ansatzes in Betracht, ist davon auszugehen, dass beide Mechanismen in bestimmtem Grade ablaufen, wobei beim 1-fachen Ansatz, der in einer sehr breiten Größenverteilung der Nanopartikel resultiert, eher das Überschneiden von Wachstum- und Keimbildungsphase überwiegen dürfte, während beim 8.5-fachen Ansatz mit einer relativ monodispersen Größenverteilung eher die einmalige Bildung von Nukleationskeimen mit anschließendem, gleichmäßigem Wachstum angenommen werden kann. Eine Ostwald-Reifung wurde ausgeschlossen, da in der Stabilitätsuntersuchung der Au-DDA-Nanopartikel die ungereinigten Partikel auch 24 Stunden nach der Synthese keine Ostwald-Reifung zeigten. Es wird hier die hohe Sensibilität einer Kolloidsynthese deutlich, die nicht nur von den eingesetzten Edukten und der Temperatur abhängt, sondern von allen Reaktionsbedingungen, die den Durchmischungsprozess beeinflussen. Hierzu gehören unter anderem die Ansatzgröße, die Menge an Lösungsmittel und das verwendete Reaktionsgefäß, die alle einen Einfluss auf die Größenverteilung der gebildeten Nanopartikel haben.

Aus den Ergebnissen geht ein deutlicher Unterschied in der Langzeitstabilität der ungereinigten und gereinigten Au-DDA-Nanopartikeln hervor, der hier näher diskutiert werden soll. Die Ursache für die verringerte Stabilität der gereinigten Partikel liegt in einer verringerten Oberflächenstabilisierung durch die Liganden. Wie bereits in der Theorie erwähnt, handelt es sich immer um eine dynamische Nanopartikelstabilisierung, d.h. es besteht ein Gleichgewicht zwischen der Desorption der Liganden von der Partikeloberflächen und deren erneuter Adsorption. Werden nun durch die Reinigung die in großem Überschuss vorhandenen freien DDA-Moleküle aus der umgebenden Lösung entfernt, wird das Gleichgewicht zwischen Desorption und Adsorption gestört, und es wird zunächst der Desorptionsprozess überwiegen bis sich ein neues Gleichgewicht zwischen dem Bedeckungsgrad der Nanopartikel mit DDA-Liganden und der Konzentration an freiem DDA in der Lösung eingestellt hat. Der geringere Bedeckungsgrad der Nanopartikel nach der Reinigung macht die Partikel dann anfälliger für Aggregationen, da die sterische Abschirmung geringer ist. Hier kommt die in der Literatur beschriebene, nur schwache koordinative Bindung vom Stickstoff der Aminogruppe zur neutralen Goldoberfläche zum Tragen [93], die nach dem HSAB-Prinzip („Hard and Soft Acids and Bases“) [94][95] aus der Wechselwirkung der harten Lewis-Base Stickstoff mit der weichen Lewis-Säure Gold resultiert. Die geringe Bindungsstärke wirkt sich in einer, im Vergleich mit den starken n-Alkanthiolliganden, geringeren Dichte der DDA-Liganden an der Au-Nanopartikeloberfläche aus. Auf makroskopischen Goldoberflächen werden unter Atmosphärenbedingungen keine Monolagen mit Alkylaminen ausgebildet [96], diese können nur aus der Gasphase und unter Schutzgas erzeugt werden [97]. All diese Gesichtspunkte machen deutlich, dass es zu einer relativ leichten Ablösung der DDA-Liganden von der Au-Nanopartikeloberfläche, z.B. bei der Reinigung, kommen kann und die Verminderung der sterischen Hinderung die Aggregationstendenz stark heraufsetzt.

4.1.2 Pyridinbehandlung der Dodecylamin-stabilisierten Au-Nanopartikel

Durchführung

Die Pyridinbehandlung der Dodecylamin-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-DDA-Nanopartikel) ist eine Möglichkeit die nur schwach gebundene DDA-Ligandenhülle durch den Austausch mit Pyridin zu entfernen. Es werden dann Pyridin-stabilisierte Au-Nanopartikel (Au-Py-Nanopartikel) erhalten. Dieses Verfahren zur Entfernung von Aminliganden wird gängigerweise bei Halbleiternanopartikeln angewendet [98]. Es wurde in diesem Fall gezeigt, dass die Pyridinliganden leicht durch Erhitzen entfernt

werden können [30]. Die Pyridinbehandlung stellt somit eine einfache Methode dar, um ungeschützte, “nackte” Halbleiternanopartikel zu erhalten. Hier wurde dieses Verfahren auf Au-DDA-Nanopartikel übertragen und schrittweise optimiert.

Die Synthese der Au-DDA-Nanopartikel wurde nach dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Ansatz II durchgeführt, der trotz der breiteren Größenverteilung gegenüber den Au-DDA-Nanopartikeln nach Ansatz I bevorzugt wurde, da bei Ansatz I ein wesentlich geringerer Anteil der Au-DDA-Nanopartikel nach der Reinigung wieder in Toluol gelöst werden konnte. Zur Aufarbeitung wurden 2.0 ml der ungereinigten Reaktionslösung durch Stehenlassen in einem offenen Gefäß bis zur Trockene abgedampft. Dann wurde der Rückstand durch zweimaliges Aufschlämmen in je 2.2 ml Methanol gereinigt. Sofort im Anschluss wurde die Pyridinbehandlung begonnen, indem der Rückstand in 1.5 ml Pyridin unter Bildung einer roten Lösung gelöst wurde. Die Methode, die von den Halbleiternanopartikeln übernommen wurde (Behandlung I) und die einzelnen Optimierungsstufen (Behandlungen II, III und IV) sind im Folgenden einzeln beschrieben.

Bei Behandlung I wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 65°C und weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei bereits nach 15 Minuten Rühren bei 65°C ein dunkler Niederschlag ausgefallen war. Der Niederschlag war nach dessen Abzentrifugieren weder in Hexan noch in Pyridin löslich. Zur Charakterisierung mittels TEM wurde der Niederschlag in Hexan aufgeschlämmt.

Bei Behandlung II wurde 30 Sekunden bei 65°C gerührt, wobei eine sofortige Verfärbung der Lösung von rot nach violett-blau stattfand. Dann wurde die Reaktionslösung zum Ausfällen der Au-Nanopartikel in 9 ml Hexan gegossen. Nach Abzentrifugieren des Niederschlags wurde dieser mithilfe von Ultraschall in Pyridin zu einer blauen Lösung gelöst.

Bei Behandlung III wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in 9 ml Hexan gegossen, wobei sich die Lösung von dunkelrot nach blau verfärbte und ein Niederschlag ausfiel. Nach Abzentrifugieren des Niederschlags wurde dieser mithilfe von Ultraschall in 200 µl Pyridin zu einer blauen Lösung gelöst.

Bei Behandlung IV wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.5 ml Hexan langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft, wobei ein Farbumschlag von rot nach blau stattfand und ein feiner Niederschlag ausfiel. Nach Abzentrifugieren wurde der Niederschlag mithilfe von Ultraschall in 200 µl Pyridin bzw. 200 µl eines Lösungsmittelgemisches aus Chlorbenzol und Pyridin mit einem Volumenverhältnis von 5:2 gelöst.

Pyridinbehandlung IV wurde noch weiter modifiziert: Bei Pyridinbehandlung IVa wurde die Reaktion unter Eisbadkühlung durchgeführt. Bei Pyridinbehandlung IVb

wurden wasserfreie Lösungsmittel verwendet und es wurde in der Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Pyridinbehandlungen gibt Tabelle 4.2.

Pyridin-behandlung	Rühren der Au-DDA-Nanopartikel in Pyridin	Ausfällen mit Hexan	Reaktionsbedingungen
I	– 3 h bei 65°C – über Nacht bei RT	9 ml	Atmosphärenbedingungen
II	30 s bei 65°C	9 ml	Atmosphärenbedingungen
III	15 min bei RT	9 ml	Atmosphärenbedingungen
IV	15 min bei RT	1.5 ml	Atmosphärenbedingungen
IVa	– 10 min bei RT – 5 min bei Eisbadkühlung	1.5 ml (eisgekühlt)	Atmosphärenbedingungen
IVb	15 min bei RT	1.5 ml	– wasserfreie Lösungsmittel – Handschuhbox unter N_2

Tabelle 4.2: Pyridinbehandlungen der Au-DDA-Nanopartikel
(RT = Raumtemperatur)

Für die TEM-Aufnahmen und die UV/Vis-Spektren wurde eine verdünnte Lösung der pyridinbehandelten Au-Py-Nanopartikel mit Pyridin bzw. bei Behandlung IV zusätzlich mit einer Mischung aus Chlorbenzol und Pyridin (Volumenverhältnis 5:2) als Lösungsmittel hergestellt. Die Au-DDA-Nanopartikel waren in Toluol gelöst.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.6 zeigt die TEM-Aufnahmen der Au-Nanostrukturen nach den sechs unterschiedlichen Pyridinbehandlungen. Außerdem wurden von Pyridinbehandlung III, IV, IVa und IVb die UV/Vis-Spektren aufgenommen. Gezeigt wird ebenfalls ein Foto der Au-Py-Nanopartikellösung nach Pyridinbehandlung IVb.

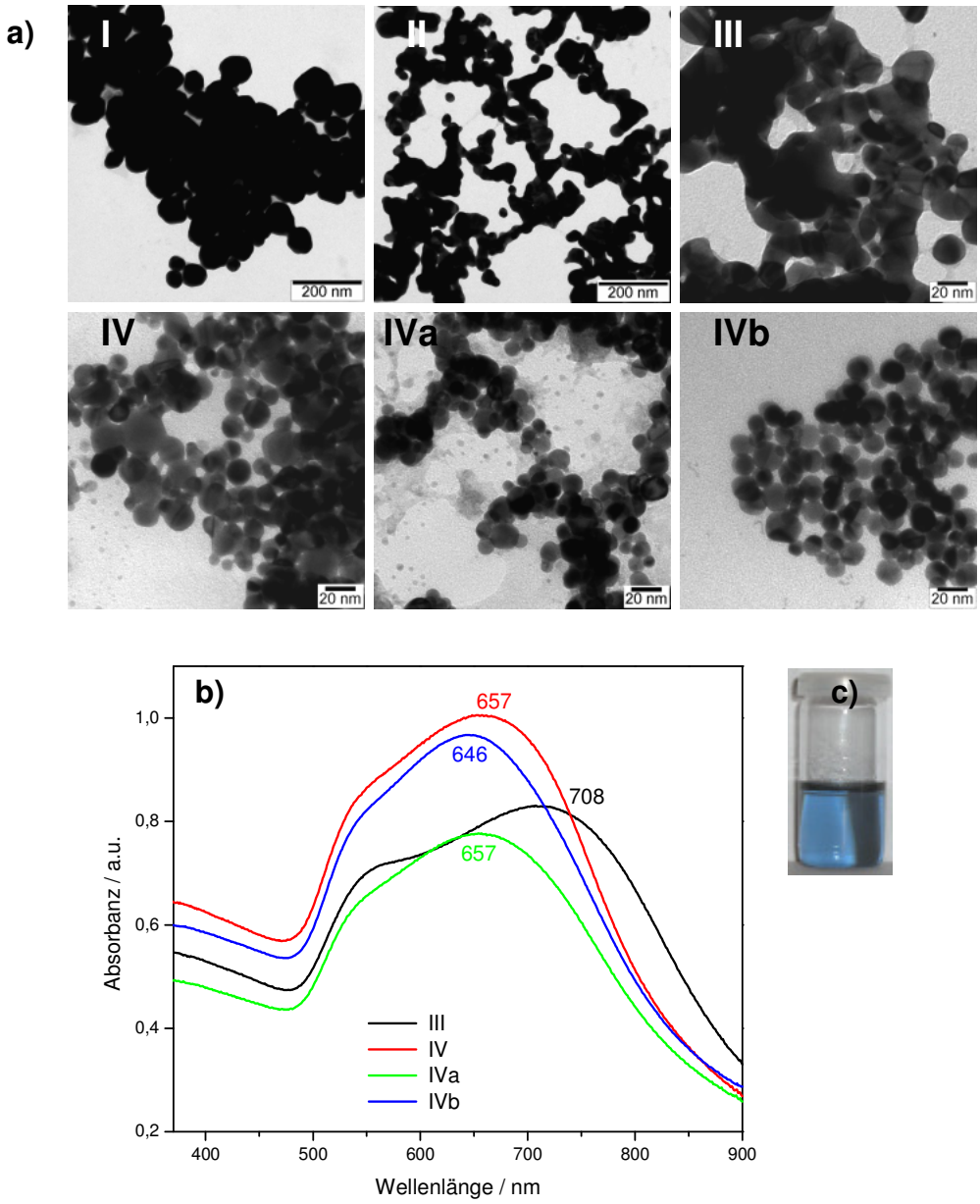


Abbildung 4.6: **(a)** TEM-Aufnahmen der Au-Nanostrukturen nach den Pyridinbehandlungen I, II, III, IV, IVa und IVb; **(b)** UV/Vis-Spektren nach den Pyridinbehandlungen III, IV, IVa und IVb; **(c)** Foto der verdünnten Au-Nanopartikellösung in Pyridin nach Pyridinbehandlung IVb

Die Au-Nanopartikel waren nach der Pyridinbehandlung I stark aggregiert und ließen sich nicht mehr in Pyridin lösen. Auch nach Pyridinbehandlung II bildeten sich große Au-Nanopartikelaggregate. Hieraus wurde gefolgert, dass bei der Anwendung der Pyridinbehandlung auf die Au-DDA-Nanopartikel ein Erhitzen der Lösung vermieden werden muss. Dies wurde in Behandlung III verwirklicht, bei der 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Es zeigte sich zwar immer noch eine Aggregationstendenz der Au-Nanopartikel, jedoch war sie nicht so stark ausgeprägt, wie bei Behandlung I und II. Die Au-Nanostrukturen waren nun nach der

Pyrdinbehandlung durch Ultraschallanwendung in Pyridin löslich und ergaben eine blaue Lösung. Im UV/Vis-Spektrum sind deutlich zwei Plasmonenresonanzen zu sehen. Die erste liegt bei ~530 nm und tritt üblicherweise bei sphärischen Goldnanopartikeln auf [68]. Die intensive und breitbandige Plasmonenresonanz bei ~708 nm zeugt von der Aggregation der Goldnanopartikel. Dies wird auch durch die Blaufärbung der Lösung bekräftigt [61][68][99]. Bei Behandlung IV, bei der eine geringere Menge Hexan zum Ausfällen verwendet wurde, zeigte die Blaufärbung der Lösung, wie auch die TEM-Aufnahme und das UV/Vis-Spektrum immer noch eine Aggregation der Au-Nanopartikel, die jedoch im Vergleich zu Pyridinbehandlung III geringer war. Das Maximum der zweiten Plasmonenresonanz lag nun mit einer Wellenlänge von 657 nm bei einem kleineren Wert. Sowohl das Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf 0°C bei Pyridinbehandlung IVa als auch die Verwendung von wasserfreien Lösungmitteln und Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre bei Pyridinbehandlung IVb konnte die Aggregation der Au-Nanopartikel nicht verhindern und auch nicht weiter herabsetzen.

Schlußfolgernd ist zu sagen, dass sowohl die Temperatur bei der Pyridinbehandlung als auch die Menge und die Art des Zugebens des Hexans bei der Reinigung einen Einfluss auf die Aggregationstendenz der Goldnanopartikel hat. Indem die Pyridinbehandlung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde und die geringst nötige Menge Hexan langsam zu dem Reaktionsgemisch gegeben wurde, konnte die Aggregation der Goldnanopartikel stark vermindert, jedoch nicht vollständig verhindert werden. Deshalb ist für Au-DDA-Nanopartikel Pyridinbehandlung IV die optimale Vorgehensweise. Durch die Variationen IVa und IVb ließen sich keine weiteren Verbesserungen erreichen. Im Vergleich zu den Halbleiternanopartikeln zeigen sich Au-Nanopartikel wesentlich empfindlicher für Aggregationen.

Da die Löslichkeit der pyridinbehandelten Goldnanopartikel in einer Mischung aus Chlorbenzol und Pyridin in Kapitel 4.2 eine wichtige Rolle spielt, wurde sie für die Au-Py-Nanopartikel, die nach Pyridinbehandlung IV hergestellt wurden, untersucht und mit der Löslichkeit in reinem Pyridin verglichen. Die Mischung aus Chlorbenzol und Pyridin wurde mit einem Volumenverhältnis von 5:2 hergestellt. Abbildung 4.7 gibt die Ergebnisse anhand von TEM-Aufnahmen und UV/Vis-Spektren wieder.

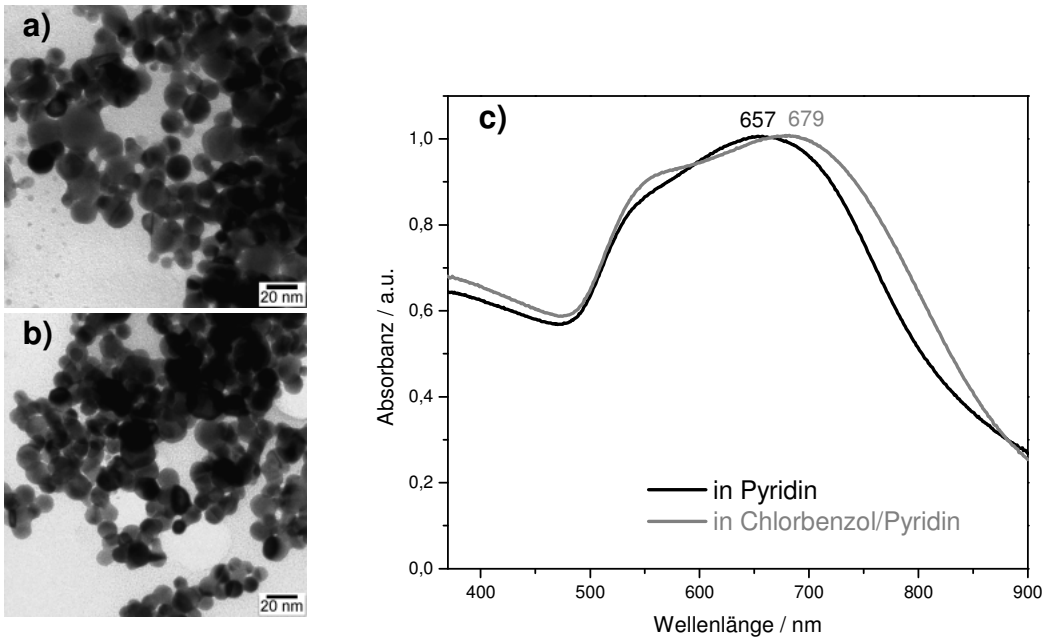


Abbildung 4.7: Au-Py-Nanopartikel nach Behandlung IV: **(a)** vorliegend in Pyridin; **(b)** vorliegend in einem Lösungsmittelgemisch aus Chlorbenzol und Pyrdin mit den Volumenanteilen 5:2; **(c)** UV/Vis-Spektren

Das Ergebnis zeigt ein nur geringfügig abweichendes UV/Vis-Spektrum der Au-Py-Nanopartikel in reinem Pyridin bzw. in der Mischung aus Chlorbenzol und Pyridin. Die Maxima der Plasmonenresonanz liegen bei 657 nm bzw. 679 nm. Dieses Ergebnis wie auch die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Au-Py-Nanopartikel ebenso wie in reinem Pyridin in einer Mischung aus Chlorbenzol und Pyridin (Volumenverhältnis 5:2) gelöst werden können, ohne dabei eine Strukturänderung zu erfahren.

Desweiteren wurde der Reaktionsverlauf untersucht, indem bei Pyridinbehandlung III von den folgenden vier Stadien Fotos, TEM-Aufnahmen und UV/Vis-Spektren der Au-Py-Nanopartikel aufgenommen wurden: gereinigte Au-DDA-Nanopartikel, Au-Py-Nanopartikel vor der Hexanzugabe und Au-Py-Nanopartikel nach dem Ausfällen mit Hexan und derem erneuten Lösen in Pyrdin. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

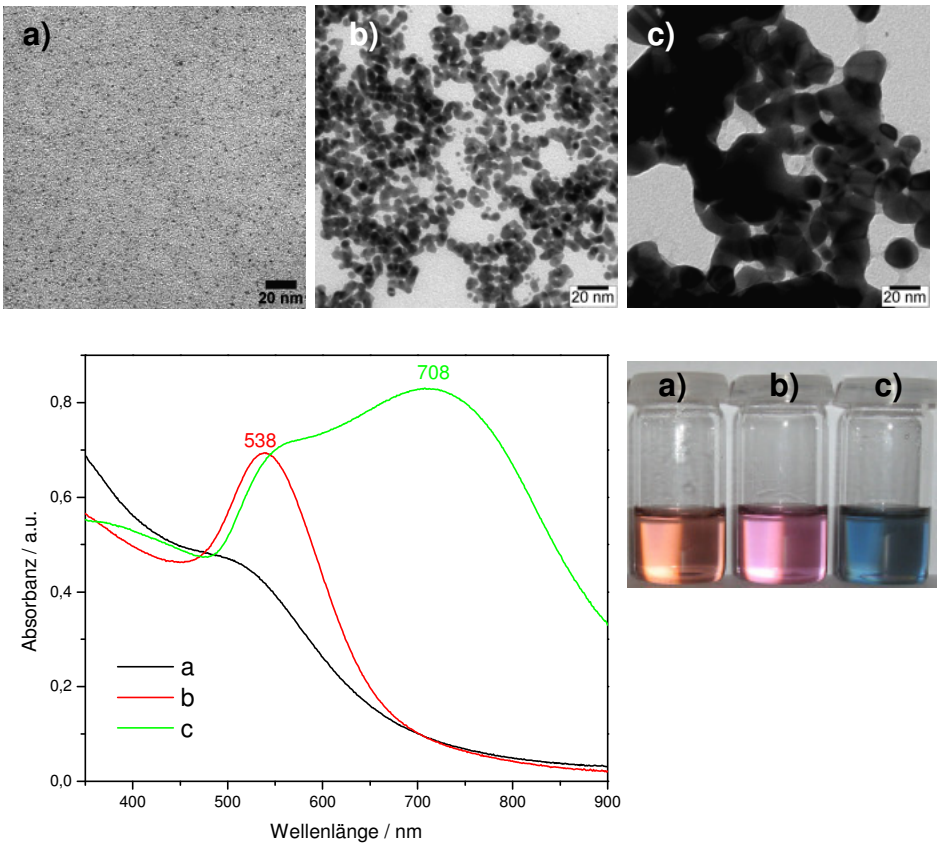


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen, Fotos und UV/Vis-Spektren folgender verdünnter Lösungen: **(a, schwarz)** der gereinigten Au-DDA-Nanopartikel; **(b, rot)** der Au-Py-Nanopartikel vor der Hexanzugabe; **(c, grün)** der Au-Py-Nanopartikel nach derem Ausfällen mit Hexan und erneutem Lösen in Pyridin

Für die Pyridinbehandlung wurden frisch gereinigte Au-DDA-Nanopartikel eingesetzt, die bereits in Unterkapitel 4.1.1 näher beschrieben wurden. Zum größten Teil wiesen sie einen Durchmesser von 2 bis 3 nm auf. Die kolloidale Lösung war braun gefärbt und zeigte eine breite Plasmonenresonanz bei ~510 nm. Die Stabilität der Au-DDA-Nanopartikel war nach der Reinigung aufgrund einer teilweisen Entfernung der DDA-Liganden von der Oberfläche deutlich herabgesetzt. Dieser Umstand macht die gereinigten Au-DDA-Nanopartikel für einen Ligandenaustausch besonders zugänglich. Werden sie in Pyridin gelöst, findet eine Neueinstellung des dynamischen Gleichgewichts statt, indem DDA-Liganden von der Partikeloberfläche in Lösung desorbieren und Pyridin, das durch sein Stickstoffatom ebenfalls die Möglichkeit zur Koordination hat, sich aus der Lösung an die Partikeloberfläche anlagert. Da Pyridin als Lösungsmittel und somit in großem Überschuss eingesetzt wird, ist von einem vollständigen Ligandenaustausch auszugehen. Die Lösung der pyridinbehandelten Au-Nanopartikel zeigte nach dem 15-minütigen Rühren bei Raumtemperatur eine rote Färbung und ein deutliches Absorptionsmaximum bei ~538 nm. Diese Beobachtungen sprechen für ein deutliches Wachstum der Au-Nanopartikel durch die

Pyridinbehandlung, deren mittlerer Durchmesser auf ~6 nm bestimmt wurde. Eine Aggregation hatte zu diesem Zeitpunkt in Lösung nicht stattgefunden. Es ist anhand der TEM-Aufnahme jedoch zu vermuten, dass beim Aufbringen der Au-Nanopartikel auf das TEM-Gitter beim Verdampfen des Lösungsmittels eine ansetzende Aggregation zu Au-Netzwerken stattfand. Beim Ausfällen der Au-Py-Nanopartikel mit Hexan fand sofort ein Farbumschlag von rot nach blau statt, der die Aggregation der Au-Nanopartikel anzeigte. Auch nach erneutem Lösen des Niederschlags in Pyridin wurde eine blaue Lösung erhalten, die eine ausgeprägte, breite Absorptionsbande bei ~708 nm und eine Schulter bei 530-540 nm aufwies. Die TEM-Aufnahme zeigt deutlich vergrößerte und zu Netzwerken aggregierte Au-Nanopartikel. Der mittlere Partikeldurchmesser wurde durch Abmessen der Querrichtung der Netzwerkstruktur auf ~16 nm bestimmt.

Schlussfolgernd ist festzuhalten, dass der Ligandenaustausch DDA gegen Pyridin bei Raumtemperatur ohne Aggregation der Au-Nanopartikel durchgeführt werden konnte. Dass der Ligandenaustausch wirklich stattgefunden hat, ist durch das Ausfällen der Au-Nanopartikel mit Hexan bewiesen, da die Au-DDA-Nanopartikel vorher in Hexan löslich waren. Die Aggregation der Au-Py-Nanopartikel trat erst beim Entzug des Lösungsmittels auf, der entweder durch das Ausfällen mit Hexan oder durch Verdampfen des Lösungsmittels eingeleitet wurde. Um eine Aggregation zu verhindern, hätte die Reinigung der Au-Py-Nanopartikel in Lösung durchgeführt werden müssen. Dies konnte jedoch in dieser Arbeit nicht realisiert werden.

Interessant für die Folgerungen auf den Reaktionsverlauf der Pyridinbehandlung ist die Charakterisierung der Lösungen nach 24 Stunden. Abbildung 4.9 zeigt die dann erneut aufgenommenen Fotos, UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahmen der Lösungen. Zusätzlich zu der verdünnten Au-Py-Nanopartikellösung vor der Hexanzugabe und der verdünnten, gereinigten Au-Py-Nanopartikellösung, wurde auch die 24 h alte, konzentrierte Lösung der gereinigten Au-Py-Nanopartikel untersucht. Aus experimentellen Gründen wurde die konzentrierte Lösung für die Charakterisierung herunterverdünnt.

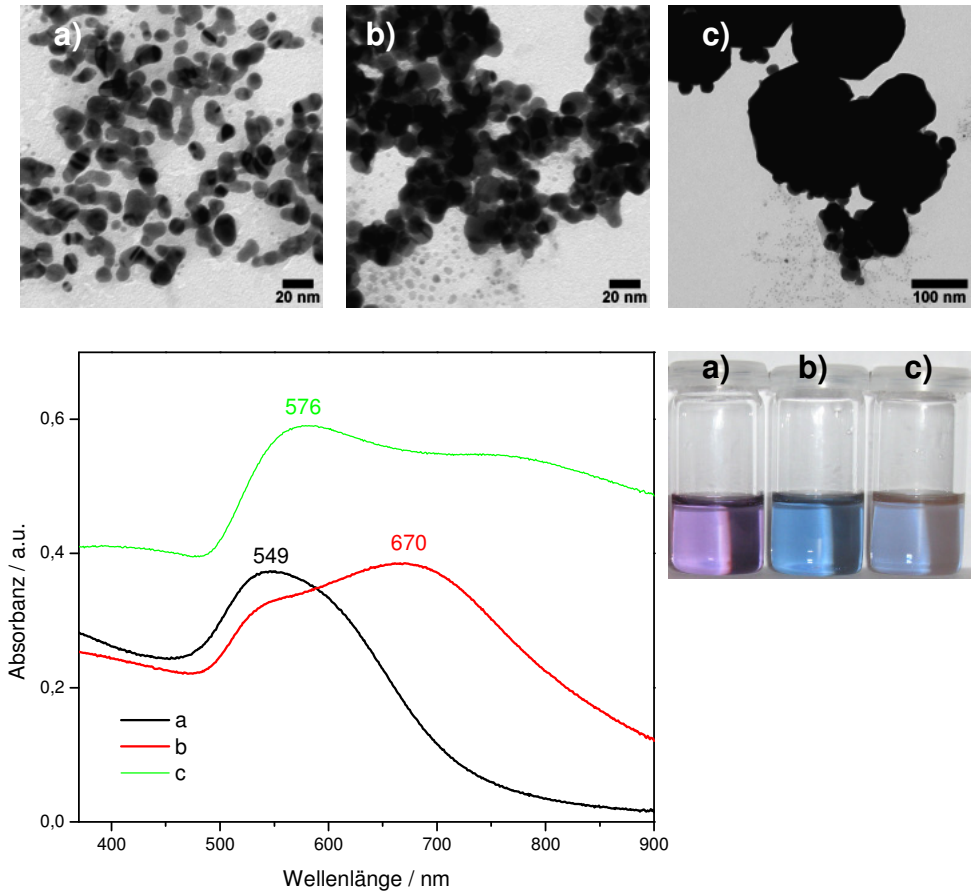


Abbildung 4.9: TEM-Aufnahmen, Fotos und UV/Vis-Spektren folgender Au-Py-Nanopartikel in verdünnter Lösung nach 24 h: **(a, schwarz)** vor der Hexanzugabe; **(b, rot)** nach Ausfällen mit Hexan und erneutem Lösen in Pyridin; **(c, grün)** es wurde die konzentrierte Lösung der gereinigten Au-Py-Nanopartikel nach 24 h verdünnt

Die Au-Py-Nanopartikel vor dem Ausfällen mit Hexan hatten sich nach 24 Stunden auf ~10 nm vergrößert. Sowohl die Farbveränderung der Lösung von rot nach violett als auch die zu größeren Wellenlängen ausgeweitete Lichtabsorption deuteten auf eine beginnende Aggregation hin. Die verdünnte Lösung der gereingten Au-Py-Nanopartikel zeigte dagegen nach 24 Stunden keine Veränderung. Das Maximum der Plasmonenresonanz lag mit 670 nm sogar bei einer geringeren Wellenlänge als bei der frischen Lösung (vgl. Abbildung 4.8 c). Anders ist das Verhalten der gereingten, konzentrierten Au-Py-Nanopartikellösung, die erst nach 24 h verdünnt wurde. Hier konnte eine starke Aggregation der Au-Nanopartikel festgestellt werden. Die TEM-Aufnahme zeigt Partikel mit einem Durchmesser um 200 nm, und im langwelligen Bereich des UV-Vis-Spektrums liegt eine vom Maximum bei 576 nm kaum mehr abfallende Absorption vor. Das Vorliegen der Au-Py-Nanopartikel in einer konzentrierten Lösung über eine Dauer von 24 h hatte also eine deutliche Aggregation

der Au-Py-Nanopartikel zur Folge. Diese Beobachtung bestätigt die bereits vorher gemachte Aussage, dass der Entzug des Lösungsmittels zu Aggregationen der Au-Py-Nanopartikel führt und sagt zusätzlich aus, dass schon das Vorliegen der Au-Py-Nanopartikel in einer konzentrierten Lösung die Aggregationsfähigkeit stark heraufsetzt.

Eine Charakterisierung der Lösungen nach 7 Tagen und 14 Tagen (Abbildung 4.10) wirft einen Blick auf die Langzeitstabilität der Au-Py-Nanopartikel.

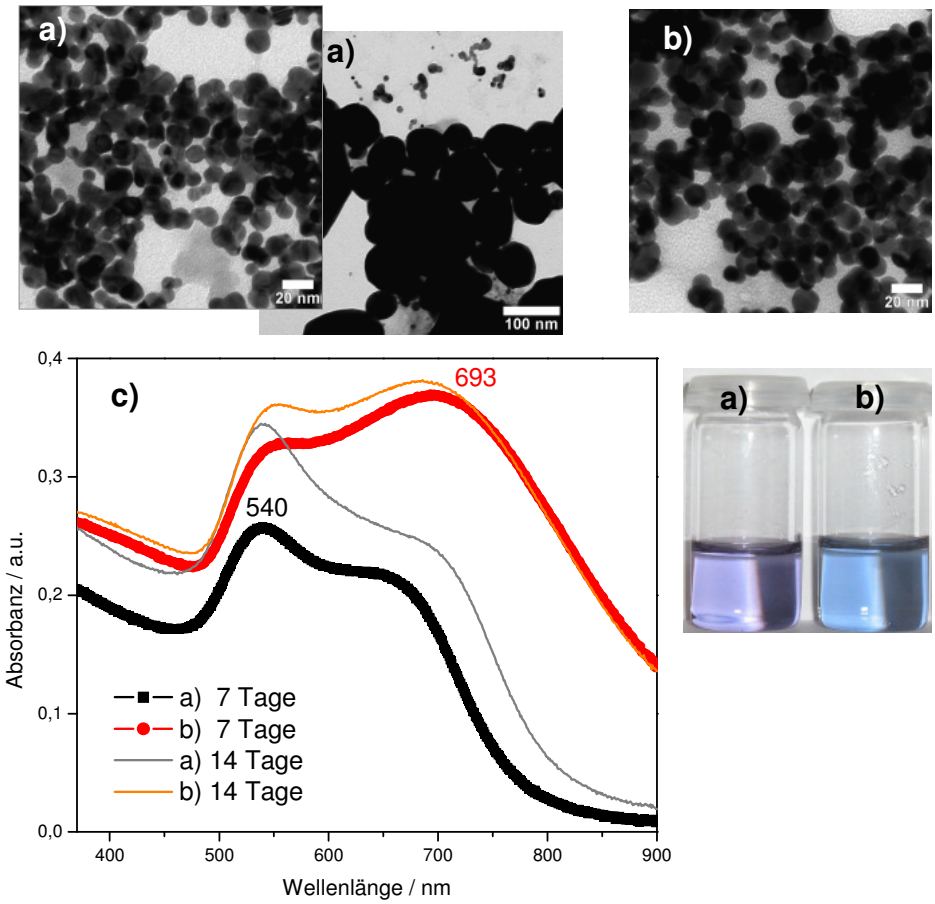


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahmen und Fotos verdünnter Lösungen der Au-Py-Nanopartikel nach 7 Tagen; **(a, schwarz)** vor dem Ausfällen mit Hexan; **(b, rot)** nach deren Reinigung und erneutem Lösen in Pyridin; **(c)** UV/Vis-Spektren der oben genannten Lösungen nach 7 und 14 Tagen

Bei den Au-Py-Nanopartikeln vor der Ausfällung mit Hexan schritt die Aggregation allmählich fort. Nach 7 Tagen wurden einerseits weiterhin die Partikelgrößen beobachtet, die mit denen nach 24 h identisch sind. Zusätzlich wurden auch stark vergrößerte Partikel mit einem Durchmesser von bis zu über 350 nm registriert. Außerdem zeigte das UV/Vis-Spektrum eine weitere, breite Plasmonenabsorbanz zwischen 600 und 700 nm. Nach 14 Tagen war keine merkliche, weitere Veränderung der Partikel sichtbar. Die durch Ausfällen mit Hexan gereinigten Au-Py-Nanopartikel

erwiesen sich in verdünnter Lösung als äußerst stabil. Sie zeigten auch nach 7 und nach 14 Tagen ein kaum verändertes UV/Vis-Spektrum und in den TEM-Aufnahmen keine weitere Aggregation.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch eine Ligandenaustauschreaktion der Au-DDA-Nanopartikel mit Pyridin, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, Au-Py-Nanopartikel erhalten wurden, die nach der Reinigung mit einer möglichst geringen Menge an Hexan als Aggregate vorlagen und in verdünnter Lösung mit Pyridin als Lösungsmittel eine gute Langzeitstabilität von mindestens zwei Wochen aufwiesen. Im Gegensatz dazu wurde in der Literatur von pyridinbehandelten CdSe-Halbleiternanopartikeln berichtet, bei denen keine Aggregation auftrat, obwohl die Pyridinbehandlung in diesem Fall mehrmals bei 60°C durchgeführt wurde, und nach jedem Durchgang die Partikel durch Ausfällen mit Hexan isoliert wurden [98]. Bei PbSe-Halbleiternanopartikeln wurde bei einer bei 60°C durchgeführten Pyridinbehandlung mit anschließendem Ausfällen mit Hexan ebenfalls von Aggregationen der Partikel zu Netzwerkstrukturen berichtet, wobei jedoch die einzelnen Partikel ihre ursprüngliche Größe beibehielten [100]. Es kann somit festgehalten werden, dass Au-Nanopartikel im Vergleich zu Halbleiternanopartikeln wesentlich anfälliger für Aggregationen sind, und die Pyridinbehandlung nur bei wesentlich milderen Reaktionsbedingungen zum Erfolg führt. Jedoch führt das Ausfällen der Au-Py-Nanopartikel mit Hexan immer zu deren Aggregation.

4.1.3 Poly(3-hexylthiophen)-stabilisierte Au-Nanopartikel

Synthese

Die Synthese der Poly(3-hexylthiophen)-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-P3HT-Nanopartikel) wurde nach einem von Zhai und McCullough entwickelten Verfahren [101] vorgenommen, das eng an das Verfahren von Brust zur Darstellung von n-Alkanthiol-stabiliserten Au-Nanopartikeln [59] anknüpft. Der Ansatz wurde gegenüber der Literaturangabe sowohl im Reagenzienverhältnis als auch in der verwendeten, absoluten Ansatzmenge verändert. Die Synthese wurde in einem Ein-Topf-Verfahren mit Zweiphasensystem bei Raumtemperatur und unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. In der wässrigen Phase lag der Goldprecursor $HAuCl_4$*3 H_2O gelöst vor, der durch Zugabe des Phasentransferkatalysators Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) in die organische Phase überführt wurde. Nach der Zugabe des Polymers Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) wurde mit Natriumborhydrid ($NaBH_4$) zu den kolloidalen Au-Nanopartikeln reduziert. Es wurden auf diese Weise Au-P3HT-Nanopartikel mit

unterschiedlichen Verhältnissen von Au zu P3HT hergestellt. Abbildung 4.11 gibt einen Überblick über das Reaktionsschema der Synthese.

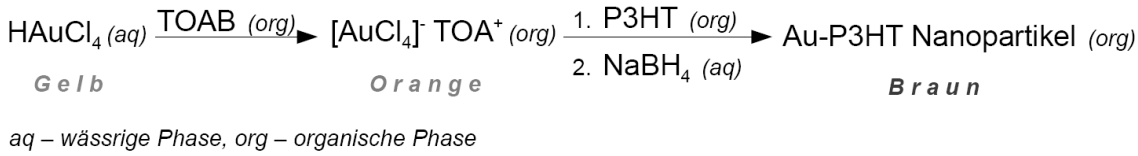


Abbildung 4.11: Reaktionsschema der Au-P3HT-Nanopartikelsynthese, mit Angabe der Farbe der Reaktionslösung

In Tabelle 4.3 sind die bei den Synthesen verwendeten Ansatzmengen wiedergegeben.

	Ansatz I 3 Gew% Au		**Ansatz II** 16 Gew% Au		**Ansatz III** nach [101]	
	Mengen-verhältnis	***Menge*** *[mmol]*	***Mengen-verhältnis***	***Menge*** *[mmol]*	***Mengen-verhältnis***	***Menge*** *[mmol]*
$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	**1**	0.006	**1**	0.025	**1**	0.049
P3HT*	**40**	0.24	**3.4**	0.084	**0.9**	0.044
TOAB	3.3	0.02	3.3	0.082	5	0.25
$NaBH_4$	10	0.06	10	0.25	10	0.49

* Monomereneinheit

Tabelle 4.3: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnis bei der Synthese der P3HT-stabilisierten Au-Nanopartikel

Der Unterschied in den Ansätzen I bis III lag hauptsächlich in dem Mengenverhältnis Au zu P3HT. Die Menge an P3HT wurde dabei auf die Monomereneinheit bezogen. Es wurden Au:P3HT-Mengenverhältnisse von 1:40, 1:3.4 und 1:0.9 eingesetzt, wobei das dritte Mengenverhältnis dem in der Literatur genannten [101] entsprach.

Die Synthese der Au-P3HT-Nanopartikel, bei denen ein Au:P3HT-Verhältnis von 1:40 vorlag, wird im Folgenden genauer beschrieben. Die abweichenden Angaben für die Synthese bei einem Au:P3HT-Verhältnis von 1:3.4 und 1:0.9 sind in der entsprechenden Reihenfolge in Klammer angegeben.

Es wurden 0.02 mmol (0.082 mmol, 0.25 mmol) TOAB in 2 ml (3 ml, 4 ml) Toluol gelöst und 0.20 ml (0.82 ml, 1.62 ml) einer wässrigen $HAuCl_4$-Lösung mit einer Konzentration von 30 mmol/L zugefügt, entsprechend 0.006 mmol (0.025 mmol, 0.049 mmol) Au. Nach erfolgtem Phasentransfer, der anhand der Entfärbung der wässrigen und Orangefärbung der organischen Phase zu erkennen war, wurden 40 mg (14 mg, 7.3 mg) P3HT, entsprechend 0.24 mmol (0.084 mmol, 0.044 mmol) P3HT bezogen auf die Monomereneinheit, in 3.5 mL (3.5 ml, 1.4 ml) Toluol unter Erwärmen gelöst, die

Lösung zu dem Reaktionsgemisch gegeben und mindestens 30 Minuten gerührt. Dann wurden 0.06 mmol (0.25 mmol, 0.49 mmol) Natriumborhydrid in 1 mL (0.8 mL, 1 mL) Wasser gelöst und die Lösung unter heftigem Rühren gleichmäßig zu dem Reaktionsgemisch getropft. Der Farbumschlag nach dunkelbraun und Gasbildung zeigten die Bildung der kolloidalen Au-Nanopartikel an. Nachdem mindestens eine weitere Stunde gerührt worden war, wurde die organische Phase abgetrennt und durch Ausfällen mit Methanol gereinigt. Die gereinigten Au-Nanopartikel wurden unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als ein dunkler, leicht glänzender Feststoff erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden die gereinigten Au-P3HT-Nanopartikel über TEM, UV/Vis-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 wiedergegeben.

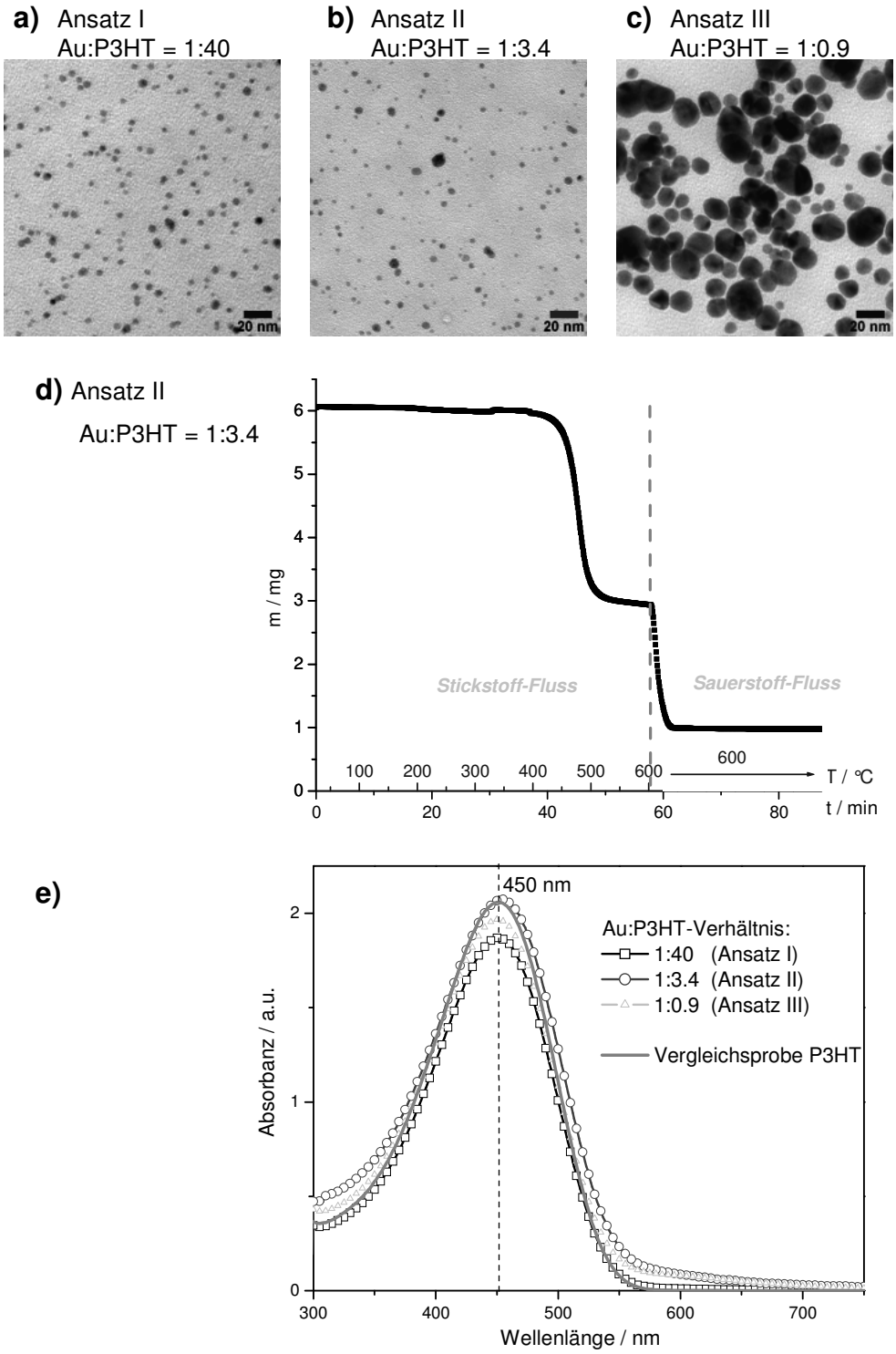


Abbildung 4.12:TEM-Aufnahmen der Au-P3HT-Nanopartikel mit dem folgenden, eingesetzten Reagenzienverhältnis Au:P3HT: **(a)** 1:40, Ansatz I; **(b)** 1:3.4, Ansatz II; **(c)** 1:0.9, Ansatz III; **(d)** TGA der Au-P3HT-Nanopartikel nach Ansatz II mit einem eingesetzten Reagenzienverhältnis Au:P3HT von 1:3.4; **(e)** UV/Vis-Spektren verdünnter Au-P3HT-Nanopartikellösungen nach den Ansätzen I bis III und einer P3HT-Vergleichslösung

Die TEM-Aufnahmen zeigen bei den Partikeln von Ansatz I und II mit einem kleinen Au:P3HT-Verhältnis eine ähnliche Größenverteilung mit einem mittleren Durchmesser von 5.0 nm und einer Standardabweichung von 28% bei Ansatz I und 3.7 nm mit einer Standardabweichung von 35% bei Ansatz II. Bei Ansatz III, der sich durch ein großes Au:P3HT-Verhältnis auszeichnet, wurden wesentlich größere Au-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 14.3 nm und einer Standardabweichung von 38% erhalten. Vereinzelt wurden hier Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 100 nm beobachtet. Dies lässt auf eine starke Aggregationstendenz der Au-Nanopartikel bei Ansatz III schließen. Dafür spricht auch die nur begrenzte reversible Löslichkeit der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten, gereinigten Au-Nanopartikel, die bei Ansatz III am ausgeprägtesten zutage trat. Während sich bei Ansatz I der gesamte Feststoff in Toluol lösen ließ, blieb bei Ansatz II eine geringe Menge und bei Ansatz III eine große Menge an dunklem, nichtlöslichem Niederschlag zurück, bei dem es sich um aggregierte Au-Nanopartikel handelte. Folglich war ein deutlicher Überschuss an P3HT nötig, um die Au-Nanopartikel wirkungsvoll zu stabilisieren. Im Falle der Au-Nanopartikel aus Ansatz II wurde zur Bestimmung des tatsächlich vorliegenden Au-Gehaltes eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 4.12d wiedergegeben ist. Bei Erhitzen unter Stickstoffatmosphäre fand der erste große Gewichtsverlust bei ~480 °C statt. Der zweite große Gewichtsverlust wurde bei 600 °C beim Wechsel auf eine Sauerstoffatmosphäre registriert. Insgesamt trat ein Massenverlust von 84% auf. Dies entspricht dem Anteil an organischer Substanz, bei Ausschließen von Verunreinigungen also dem Anteil an P3HT, in den Au-P3HT-Nanopartikeln. Die thermogravimetrische Analyse ergab also einen Gewichtsanteil von 16% Au bei den nach Ansatz II hergestellten Partikeln, während sich der nach den Ansatzmengen theoretisch berechnete Gewichtsanteil auf 26% Au belief. Bei den Nanopartikeln aus Ansatz I kann von einer Übereinstimmung des theoretisch berechneten Au-Gewichtanteils von 3% mit dem tatsächlichen ausgegangen werden, da der gereinigte Feststoff vollständig in Toluol löslich war. Der theoretische Au-Gewichtsanteil von 57% bei Ansatz III dürfte in Realität viel geringer gewesen sein, da in diesem Fall eine beträchtliche Menge an aggregierten Au-Nanopartikeln nicht mehr in Toluol gelöst werden konnte.

Die Absorptionsspektren der verdünnten Au-P3HT-Nanopartikellösungen sowie einer Vergleichsprobe mit einer reinen P3HT-Lösung sind in Abbildung 4.12e wiedergegeben. Die Absorptionsspektren zeigen ein ausgeprägtes Maximum bei 450 bis 455 nm, das der Absorption von P3HT in der Lösung zuzuschreiben ist. Auch in der Literatur wurde für in Lösung vorliegende Poly(3-alkylthiophene) von einem

Absorptionsmaximum bei 440 bis 456 nm berichtet und dem π-π*-Übergang des konjugierten Polymers zugeschrieben [85][102]. Eine Plasmonenbande der Au-Nanopartikel, die für nicht aggregierte, sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 3 bis 30 nm in einem Wellenlängenbereich von 515 bis 525 nm zu erwarten gewesen wäre [68][103], konnte bei keiner Probe beobachtet werden. Auch die Absorptionsschulter der Au-P3HT-Nanopartikel bei ~600 nm kann nicht mit Sicherheit auf aggregierte Au-Nanopartikel zurückgeführt werden, da in der Literatur auch für eine P3HT-Lösung von einer kleinen Absorptionsschulter bei 607 nm berichtet wurde [85]. Da sich das Absorptionsspektrum der Vergleichslösung mit reinem P3HT nur sehr geringfügig von denen mit den Au-P3HT-Nanopartikeln unterscheidet, ist davon auszugehen, dass die Lichtabsorption des P3HTs diejenige der Au-Nanopartikel überdeckt. Hierfür spricht die wesentlich geringere Anzahl an Au-Nanopartikeln im Vergleich mit der Anzahl der P3HT-Polymerketten. Nach Kehres wurde die Masse für einen 2.3 nm großen Au-Nanopartikel unter Annahme eines fcc-Gitters mit einer Gitterkonstanten von 4.07 Å auf 72 682 u berechnet [104]. Nach Herstellerangaben von Rieke Metals kann bei dem verwendeten P3HT von einer mittleren Polymermasse von 50 000 u ausgegangen werden. Dies ergäbe einen mehr als zehnfachen, zahlenmäßigen Überschuss an P3HT-Polymerketten gegenüber den Au-Nanopartikeln bei der Au-P3HT-Nanopartikelprobe mit dem höchsten realisierten Goldanteil von 16 Gew% Au.

Abschließend ist festzuhalten, dass bei den Au-P3HT-Nanopartikeln ein maximaler Gewichtsanteil von 16% Au realisiert werden konnte. Bei n-Alkanthiol-stabilisierten Au-Nanopartikeln mit einem ähnlichen, mittleren Durchmesser liegt der Gewichtsanteil an Au üblicherweise bei 70 bis 80% [104][105]. Dies lässt auf einen gänzlich unterschiedlichen Bindungscharakter der Thiolliganden und des P3HT zur Au-Nanopartikeloberfläche schließen. Während bei den Thiolliganden eine starke Thiolat-Au-Bindung R-S-Au vorliegt [106][107][108][109][110], ist diese Bindungsart bei P3HT nicht möglich, da der Schwefel Bestandteil des heterocyclischen, aromatischen Rings ist. So ist anzunehmen, dass der Stabilisierungseffekt auf einer Wechselwirkung der Schwefelatome mit der Goldoberfläche beruht, die in Form einer koordinativen Bindung eines freien Elektronenpaars des Schwefels zur elektronenarmen Metalloberfläche stattfinden könnte. Diese Vermutung wurde auch von Zhai et al. aufgestellt [101].

4.1.4 Hexanthiol-stabilisierte Au-Nanopartikel

Synthese

Die Synthese der Hexanthiol-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-SC6-Nanopartikel) wurde nach dem von Brust et al. entwickelten Verfahren für n-Alkanthiol-stabilisierte Au-Nanopartikel durchgeführt [59]. Es handelt sich dabei um ein bei Raumtemperatur und unter Atmosphärenbedingungen durchgeführtes Ein-Topf-Verfahren mit Zweiphasensystem. Um die als Goldprecursor eingesetzte Goldsäure $HAuCl_4*3H_2O$ von der wässrigen in die organische Phase zu transferieren, wurde mit dem Zweiphasentransferkatalysator Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) gearbeitet. Bei Zugabe des Liganden Hexanthiol (HSC6) bildete sich dann ein Au(I)-Hexanthiolat-Vorläuferkomplex [111], bevor mit Natriumborhydrid ($NaBH_4$) zu den Au-SC6-Nanopartikeln reduziert wurde. Das in Abbildung 4.13 gezeigte Reaktionsschema gibt den Ablauf der Reaktion schematisch wieder.

Abbildung 4.13: Schema des Reaktionsverlaufs der Synthese der Hexanthiol-stabilisierten Au-Nanopartikel, mit Angabe der Farbe der Reaktionslösung

Die Synthese wurde mit den in Tabelle 4.4 wiedergegebenen Ansatzmengen durchgeführt.

	Mengenverhältnis	***Menge*** *[mmol]*
$HAuCl_4*3H_2O$	1	0.075
TOAB	2.5	0.188
HSC6	3	0.225
$NaBH_4$	10	0.75

Tabelle 4.4: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnis bei der Synthese der Hexanthiol-stabilisierten Au-Nanopartikel

Es wurden 102.5 mg (0.188 mmol) TOAB in 20 ml Toluol gelöst und 2.5 ml einer wässrigen Goldsäurelösung mit einer Konzentration von 30 mmol/L (0.075 mmol Au) zugefügt. Es wurde so lange gerührt, bis der Phasentransfer in die organische Phase vollständig stattgefunden hatte. Dies wurde durch die Entfärbung der wässrigen und Orangefärbung der organischen Phase angezeigt. Dann wurden 32 µl (0.225 mmol) Hexanthiol zugegeben, worauf sich die organische Phase entfärbte. Es wurde 30 Minuten gerührt, bevor 28.4 mg (0.75 mmol) $NaBH_4$, gelöst in 2.5 ml Wasser,

schnell und unter heftigem Rühren zu dem Reaktionsgemisch gespritzt wurden. Es kam sofort zu einem Farbumschlag nach dunkelbraun, der die Bildung der Au-SC6-Nanopartikel anzeigte. Es wurde noch mindestens eine Stunde gerührt und dann wie folgt mit der Aufarbeitung fortgefahren. Nach der Abtrennung der organischen Phase, wurde das Lösungsmittel bei 40°C unter Vakuum bis auf ~1 ml verdampft. Dann wurden die Au-SC6-Nanopartikel durch Hinzufügen von 2 ml Methanol ausgefällt, isoliert, mit Methanol gewaschen und erneut in Toluol gelöst. Dieser Reinigungsvorgang wurde ein zweites Mal wiederholt. Dann wurde das Lösungsmittel vollständig verdampft und 27 mg der Au-SC6-Nanopartikel als dunkelbrauner, wachsartiger Feststoff erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Die Au-SC6-Nanopartikel wurden über TEM und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

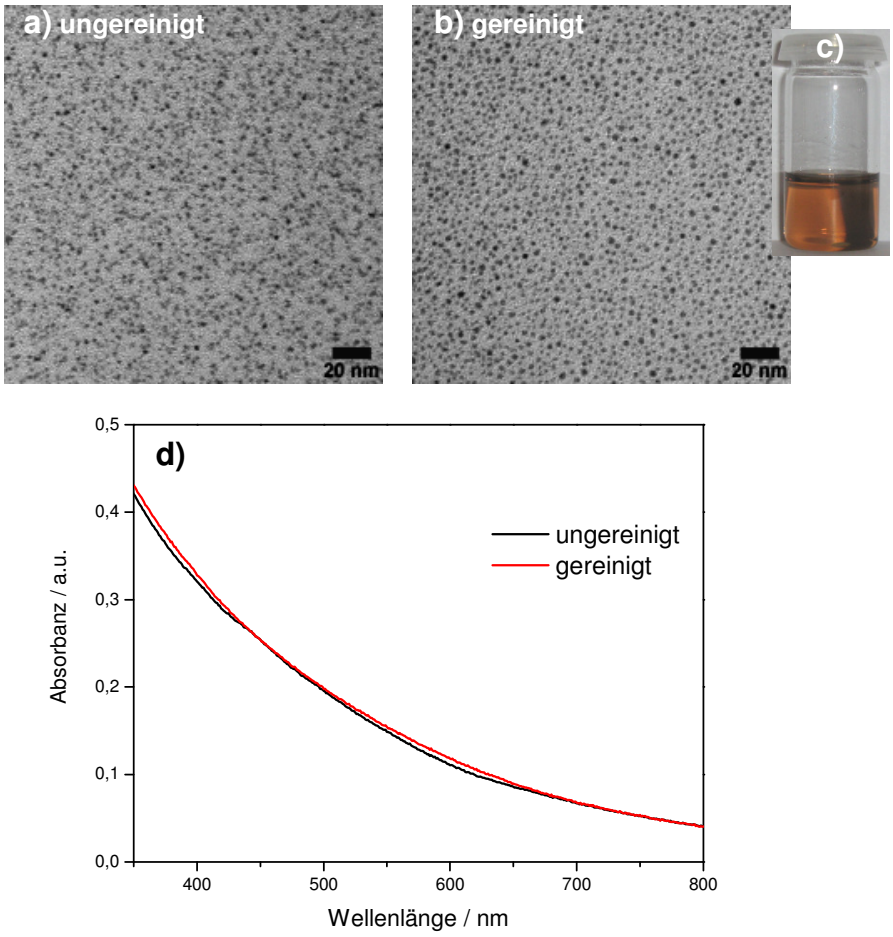


Abbildung 4.14: TEM-Aufnahmen der Au-SC6-Nanopartikel: **(a)** in ungereinigtem Zustand; **(b)** in gereinigtem Zustand; **(c)** Foto einer kolloidalen Lösung der gereinigten Au-SC6-Nanopartikel in Toluol; **(d)** UV/Vis-Spektren der ungereinigten und gereinigten AuSC6-Nanopartikel

Die TEM-Aufnahmen weisen auf einen Durchmesser der Au-SC6-Nanopartikel im ungereinigten und gereinigten Zustand von 2 bis 3 nm hin. Auf die Erstellung einer Größenverteilung wurde bei der ungereinigten Probe aufgrund der mangelhaften Auflösung verzichtet. Für die gereinigten Au-SC6-Nanopartikel wurde ein mittlerer Durchmesser von 2.5 nm mit einer Standardabweichung von 26% bestimmt. Es ist jedoch zu vermuten, dass der mittlere Durchmesser noch unter dem ermittelten Wert liegt, da die Auflösung des Elektronenmikroskops bei Partikelgrößen unter 2 nm an seine Grenzen stößt und somit die sehr kleinen Partikeln nicht in die Auswertung einbezogen werden konnten. Außerdem ist anzumerken, dass bei der gereinigten Probe auch einige Bereiche auf dem TEM-Gitter mit größeren Partikeln um 3 nm beobachtet wurden. Die Absorptionsspektren der verdünnten Au-SC6-Nanopartikellösungen in Toluol zeigen mit zunehmender Wellenlänge eine nahezu exponentiell abfallende Absorption, wobei die gereinigten und ungereinigten Au-SC6-Nanopartikel fast identische Absorptionsspektren besitzen. Eine Plasmonenbande, die für sphärische, nicht aggregierte Au-Nanopartikel um 520 nm zu erwarten gewesen wäre, war nicht vorhanden. Das Fehlen einer Plamonenbande für Au-Nanopartikel mit einem Durchmesser <2 nm wurde auch in der Literatur beschrieben [103][107]. Dabei werden bei diesen sehr kleinen Partikeldurchmessern der Quantum-Size-Effekt und die Zunahme des Zwischenbandabstandes mit einhergehender, stärkerer Hintergrundabsorption im Vis-Bereich als Grund für die Unterdrückung der Plasmonenbande angesehen [112]. Die TEM-Aufnahmen und die Absorptionsspektren liefern also übereinstimmende Aussagen über die Au-SC6-Nanopartikel. Im gereinigten Zustand scheinen die leicht vergrößerten Nanopartikel (~3 nm) nur einen sehr kleinen Bruchteil auszumachen, da das Absorptionsspektrum keine Plasmonenbande erkennen lässt. Au-SC6-Nanopartikel mit einem Durchmesser um 3 nm würden jedoch eine breite und deutlich erkennbare Plamonenbande zeigen [103].

Der geringe Durchmesser der Au-SC6-Nanopartikel um 2 nm ist typisch für nach dem Brust-Verfahren synthetisierte, n-Alkanthiol-stabilisierte Au-Nanopartikel. Bei genauerer Untersuchung dieser Synthese auf die Erzeugung unterschiedlicher Nanopartikelgrößen durch Hostetler et al. wurden zwei Punkte als Voraussetzung für die Bildung von Nanopartikeln der oben genannten Größe herausgearbeitet: einerseits ein relativ großes Thiol:Au-Verhältnis und andererseits die schnelle Zugabe eines im Überschuss vorliegenden, starken Reduktionsmittels [107]. Beide Voraussetzung waren in der vorliegenden Synthese mit einem HSC6:Au Verhältnis von 3:1 und der schnellen Zugabe des starken Reduktionsmittels Natriumborhydrid im zehnfachen Überschuss zu Au gegeben. Das Verhältnis Thiol:Au von 3:1 ist gerade das stöchiometrische

Verhältnis, um Au(III) unter Bildung des Disulfids vollständig in den Au(I)-SR Komplex zu überführen (R steht für den Alkylrest):

$$\overset{+3}{[AuCl_4]^-} + 3\,\overset{-2}{HSR} \longrightarrow \overset{+1}{Au}\text{-}\overset{-2}{SR} + \overset{-1}{R}\overset{-1}{S}SR + 4\,Cl^- + 3\,H^+$$

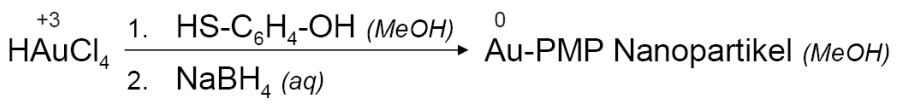
Vermutlich ist dieser Reaktion die Entfärbung der Reaktionslösung bei Zugabe der Thiolliganden zuzuschreiben. Die schnelle Zugabe eines starken Reduktionsmittels bewirkt nach der Theorie die nahezu zeitgleiche Bildung einer großen Anzahl von Monomeren (vgl. Kapitel 2.2.2). Dies führt zu einer starken Übersättigung der Lösung mit explosionsartiger Keimbildung und hat eine sehr große Anzahl an gleichzeitig gebildeten Nuklei zur Folge, denen dann für das Wachstum nur noch eine begrenzte Zahl an Monomeren zur Verfügung steht. Die Partikel bleiben also klein.

Die große Stabilität der Au-SC6-Nanopartikel, die ohne merkliche Veränderungen gereinigt und reversibel gelöst werden können und eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aufweisen, ist der äußerst wirkungsvollen Stabilisierung der Au-Nanopartikel durch die Thiolliganden zuzuschreiben. Die Bindung der Liganden zur Oberfläche wird einerseits auf die van-der-Waalsche Wechselwirkung zwischen den Alkylketten der n-Alkanthiolen zurückgeführt. Andererseits findet eine Chemisorption der Thiolate –SR sowie der Dialkyldisulfide RSSR (R steht für den n-Alkylrest) durch den Schwefel zur Goldoberfläche statt. Die außerordentliche Stabilität der Au-S-Bindung, die sich nicht nur in der spontanen Ausbildung von selbstorganisierten Monolagen von n-Alkanthiolen auf Au-Nanopartikeloberflächen sondern ebenso auf makroskopischen Goldoberflächen zeigt [108], dürfte auch auf die nach dem HSAB-Prinzip (HSAB von „Hard and Soft Acids and Bases“) [94][95] geltende Wirkung zurückzuführen sein, dass zwischen der weichen Lewis-Säure Gold und der ebenfalls weichen Lewis-Base Schwefel eine besonders stabile Bindung entstehen kann.

4.1.5 p-Mercaptophenol-stabilisierte Au-Nanopartikel

Synthese

Die Synthese der p-Mercaptophenol-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-PMP-Nanopartikel) wurde nach einem von Brust entwickelten Verfahren durchgeführt [106], bei dem in einer Ein-Topf-Synthese mit einem Einphasensystem in schwach saurer, methanolischer Lösung unter Atmosphärenbedingungen Goldsäure $HAuCl_4*3H_2O$ als Precursor, p-Mercaptophenol (PMP) als stabilisierende Liganden und Natriumborhydrid ($NaBH_4$) als Reduktionsmittel eingesetzt wurden. Das saure Medium sollte eine Deprotonierung der phenolischen Hydroxylgruppe verhindern. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.15 dargestellt.



MeOH – Lösung in Methanol, aq – wässrige Lösung

Abbildung 4.15: Reaktionsschema der Synthese der p-Mercaptophenol-stabilisierten Au-Nanopartikel

Dem in Tabelle 4.5 wiedergegebenen, hier verwendeten Ansatz entsprachen ~1/8 der Reagenzienmengen des Literaturansatzes [106].

	Mengenverhältnis	***Menge*** *[mmol]*
$HAuCl_4*3H_2O$	1	0.098
p-Mercaptophenol	2.4	0.231
$NaBH_4$	16	1.54

Tabelle 4.5: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnis bei der Synthese der p-Mercaptophenol-stabilisierten Au-Nanopartikel

Es wurden 38.5 mg (0.098 mmol) Goldsäure in 2.48 ml einer p-Mercaptophenol-lösung in Methanol mit einer Konzentration von 94 mmol/L (0.23 mmol p-Mercaptophenol) gelöst. Die zunächst gelbe Lösung zeigte nach wenigen Minuten einen Farbumschlag nach braun. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von weiteren 16.8 ml Methanol auf insgesamt 19.3 ml verdünnt, und es wurden 0.385 ml 96%ige Essigsäure zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren wurden 3.85 ml einer wässrigen Natriumborhydrid-Lösung mit einer Konzentration von 0.4 mol/L (1.54 mmol Natriumborhydrid) langsam und unter heftigem Rühren zu dem Reaktionsgemisch getropft. Der sofort eintretende Farbumschlag nach dunkelbraun und eine starke Gasentwicklung wiesen auf die Bildung der Au-Nanopartikel hin. Nachdem 30 Minuten gerührt worden war, wurden die Nanopartikel folgendermaßen aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde bei 40°C unter Vakuum bis auf einen kleinen Rest entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether und mit Wasser gewaschen, um Verunreinigungen, die von überschüssigen Reagenzien und Reaktionsprodukten herrührten, zu entfernen. Die gereinigten Au-PMP-Nanopartikel wurden in Isopropanol gelöst und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknen unter Vakuum in einer Ausbeute von 31 mg als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Die Au-PMP-Nanopartikel wurden über TEM und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

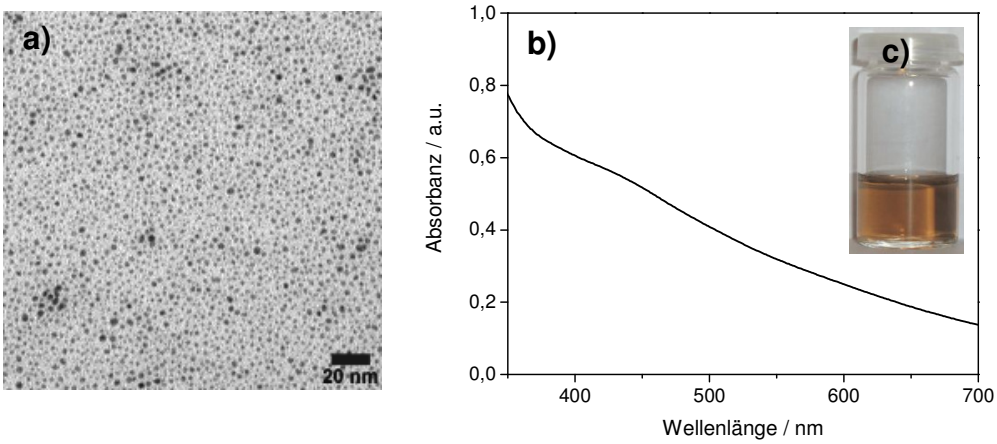


Abbildung 4.16: p-Mercaptophenol-stabilisierte Au-Nanopartikel: **(a)** TEM-Aufnahme, **(b)** UV/Vis-Spektrum und **(c)** Foto einer verdünnten Lösung in Isopropanol

Die TEM-Aufnahme zeigt kleine Au-Nanopartikel, deren mittlerer Durchmesser durch Auswertung von über 1000 Partikeln auf 2.0 nm mit einer Standardabweichung von 33% bestimmt wurde. Da jedoch die Auflösung des verwendeten Elektronenmikroskops in diesem Größenbereich an ihre Grenzen stieß, ist nicht auszuschließen, dass der mittlere Partikeldurchmesser noch unter dem oben genannten Wert liegen könnte. Das Absorptionsspektrum zeigt eine zu größeren Wellenlängen abfallende Absorption. Lediglich zwischen 400 und 450 nm ist eine sehr geringe Schulter zu erkennen. Eine Plasmonenabsorption der Au-Nanopartikel, die bei ~520 nm zu erwarten gewesen wäre, ist nicht vorhanden. Das Absorptionsspektrum wie auch die braune Farbe der kolloidalen Au-PMP-Nanopartikellösung sprechen ebenfalls für Au-Nanopartikel mit einem Durchmesser <2 nm [103][107][112]. Das Ergebnis deckt sich somit mit der aus der TEM-Aufnahme bestimmten Größenverteilung. Im Gegensatz zur Literatur, in der ein mittlerer Durchmesser von 5 nm genannt wird [106], wurden mit 2 nm deutlich kleinere Au-PMP-Nanopartikel erhalten. Der Unterschied könnte auf die abweichenden Ansatzmengen zurückzuführen sein, da Nanopartikelsynthesen auf kleinste Konzentrationsänderungen der Reagenzien und Abweichungen im Vermischungsverhalten empfindlich reagieren [4]. Da jedoch in der Literatur auch von einer braunen kolloidalen Lösung berichtet wurde, ist es auch möglich, dass die Vergrößerung erst bei der Charakterisierung stattgefunden hatte. Es ist bekannt, dass Au-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von ~5 nm in kolloidaler Lösung eine deutliche Rotfärbung und eine ausgeprägte Plasmonenbande im UV/Vis-Spektrum zeigen [1][113][114].

Die Au-PMP-Nanopartikel waren reversibel in Isopropanol löslich und zeigten eine ähnliche Stabilität wie die n-Alkanthiol-stabilisierten Au-Nanopartikel. Analog den n-

Alkanthiolen wird auch bei p-Mercaptophenol von einer Thiolatbindung zur Goldoberfläche ausgegangen [106].

4.1.6 Stärke-stabilisierte Au-Nanopartikel

Synthese

Die Synthese der Stärke-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-St-Nanopartikel) wurde nach einem von Raveendran entwickelten Verfahren durchgeführt [115]. Es handelte sich hierbei um einen Ansatz, bei dem ausschließlich umweltfreundliche Reagenzien zum Einsatz kamen. Neben der Goldsäure $HAuCl_4*3H_2O$ als Goldprecursor wurden wasserlösliche Stärke als stabilisierendes Polymer und wasserfreie D-Glucose, katalysiert mit wenig Natronlauge, als Reduktionsmittel verwendet. Die Reaktion wurde in einer Ein-Topf-Synthese, mit Wasser als Lösungsmittel, bei Raumtemperatur und unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. Zum Vergleich wurden Au-St-Nanopartikel nach einem weiteren Verfahren synthetisiert, das bisher für die Herstellung von Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon)-stabilisierten Au-Nanopartikeln bekannt war [116]. Der Unterschied zu der Synthese von Raveendran bestand in der Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel sowie eines wesentlich größeren Mengenverhältnisses von Stärke (bezogen auf die Monomereneinheit) zu Au.

In Tabelle 4.6 sind die Ansatzmengen der Synthesen der Au-St-Nanopartikel wiedergegeben.

	Ansatz I nach [115]		**Ansatz II** nach [115]		**Ansatz III** nach [115]		**Ansatz IV** nach [116]	
	MV	*Menge [mmol]*	*MV*	*Menge [mmol]*	*MV*	*Menge [mmol]*	*MV*	*Menge [mmol]*
$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	1	0.004	1	0.004	1	0.004	1	0.004
Stärke*	6.25	0.025	6.25	0.025	6.25	0.025	50	0.2
Glucose	1.5	0.006	1.5	0.006	1.5	0.006	-	-
NaOH	**125**	0.5	**10**	0.04	**7.75**	0.031	-	-
$NaBH_4$	-	-	-	-	-	-	5	0.02

*Mengenangabe bezogen auf die Monomereneinheit

Tabelle 4.6: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnisse bei der Synthese der Au-St-Nanopartikel (MV = Mengenverhältnis)

Bei den nach Raveendran [115] durchgeführten Ansätzen I, II und III wurden unterschiedliche Mengen an Natronlauge verwendet, während die Mengen der anderen Reagenzien konstant gehalten wurden.

Die Synthese nach Ansatz I wurde folgendermaßen durchgeführt. Zu 2 ml einer wässrigen 0.2%igen Stärkelösung (0.025 mmol Stärke bezogen auf die

Monomereneinheit) wurden 0.133 ml einer wässrigen $HAuCl_4$-Lösung mit einer Konzentration von 30 mmol/L (0.004 mmol Au) und 60 µl Glucoselösung mit einer Konzentration von 0.1 mol/L (0.006 mmol Glucose) gegeben. Dann wurden 0.5 ml Natronlauge mit einer Konzentration von 1 mol/L (0.5 mmol NaOH) zu der hellgelben Lösung gegeben. Es kam sofort zu einer Entfärbung der Reaktionslösung, der eine langsame Blauviolettfärbung folgte, die sich immer mehr intensivierte, bis nach wenigen Minuten eine intensiv dunkelrote Lösung vorlag. Der pH-Wert der Reaktionslösung war >10. Nach 18 Stunden Rühren war ein blauschwarzer Niederschlag ausgefallen, während die überstehende Lösung nur noch eine schwache Rosafärbung zeigte. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und dann in 6 ml Wasser im Ultraschallbad gelöst, wobei eine blaue Lösung erhalten wurde.

Die Synthesen nach Ansatz II und III wurden bis zum Reduktionsschritt analog zu Ansatz I ausgeführt. Dann wurden bei Ansatz II 40 µl Natronlauge mit einer Konzentration von 1 mol/L entsprechend 0.04 mmol NaOH zugefügt und bei Ansatz III 31 µL Natronlauge entsprechend 0.031 mmol NaOH. In beiden Fällen kam es zu einer Entfärbung und einer langsamen Rotfärbung der Reaktionslösung, bis bei Ansatz II nach ~5 Minuten eine intensiv rotviolette und bei Ansatz III nach ~30 Minuten ein intensiv rote Lösung vorlag. Der pH-Wert betrug bei Ansatz II 10 und bei Ansatz III 8. Die Au-St-Nanopartikel von Ansatz II und III wurden nicht weiter aufgearbeitet.

Bei Ansatz IV wurden zu 0.133 ml $HAuCl_4$-Lösung mit einer Konzentration von 30 mmol/L (0.004 mmol $HAuCl_4$) 1.57 ml Stärkelösung mit einer Konzentration von 0.127 mol/L (0.20 mmol Stärke bezogen auf die Monomereneinheit) gegeben und das Gemisch mit 2.3 ml Wasser auf insgesamt 4 ml verdünnt. Die blassgelbe Lösung wurde 30 Minuten bei 0°C gerührt. Dann wurden 0.2 ml $NaBH_4$-Lösung mit einer Konzentration von 0.1 mol/L (0.02 mmol $NaBH_4$) schnell und unter heftigem Rühren zugespritzt. Es trat sofort eine Dunkelbraunfärbung ein. Es wurde 90 Minuten nachgerührt und die Au-St-Nanopartikel ohne weitere Aufarbeitung charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden die Au-St-Nanopartikel über TEM und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert, sowie die Farbigkeit der Lösungen durch Fotos festgehalten. Abbildung 4.17 und Tabelle 4.7 geben einen Überblick über die Ergebnisse.

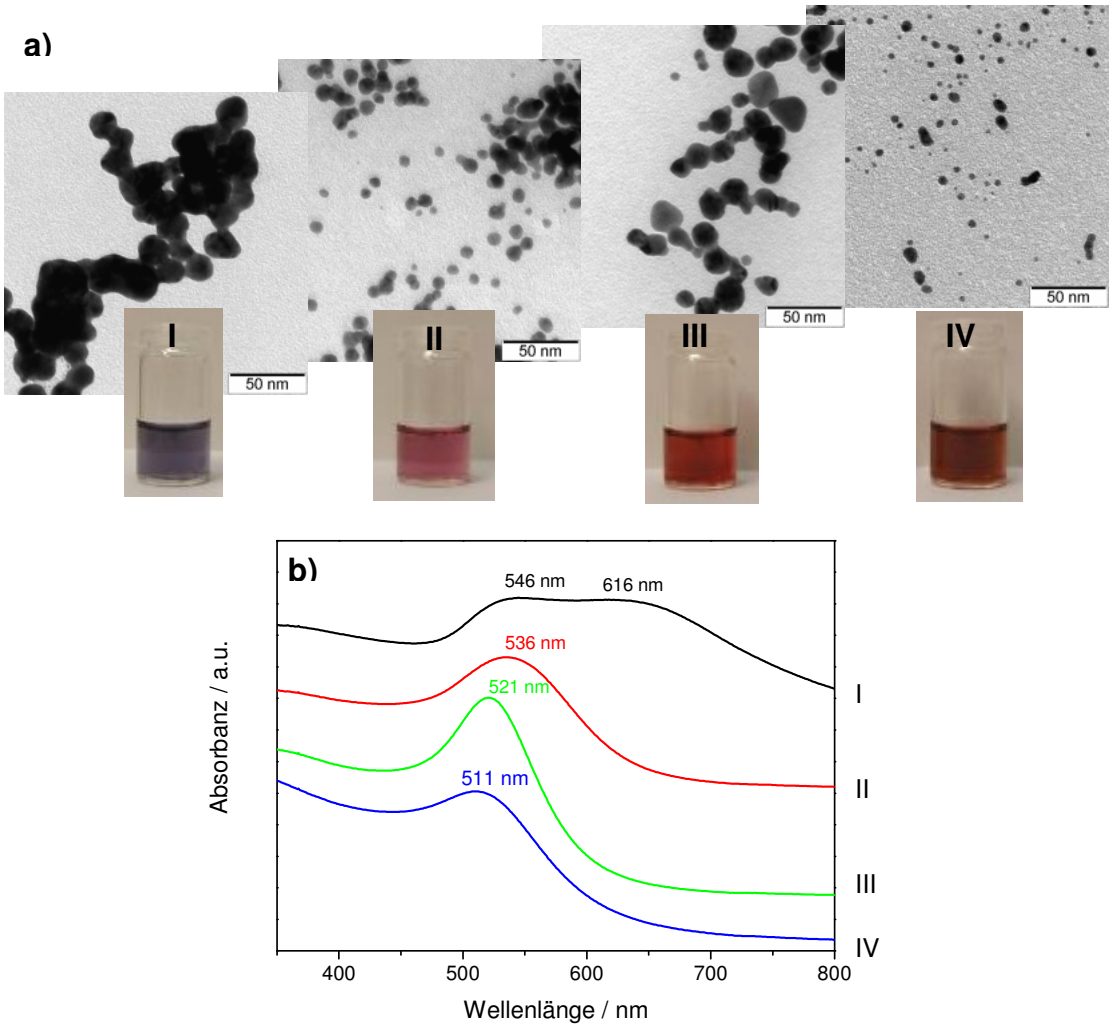


Abbildung 4.17: Stärke-stabilisierte Au-Nanopartikel synthetisiert nach den Verfahren I, II, III und IV: **(a)** TEM-Aufnahmen und Fotos verdünnter Lösungen; **(b)** UV/Vis-Spektren (sie wurden zur besseren Übersicht in y-Richtung verschoben)

Ansatz	**pH**	**Farbe**	**λ (Absorptionsmax.)** *[nm]*	**mittlerer Durchmesser** *[nm]*
I	>10	Blau	546 und 616	~20 (Aggregatbildung)
II	10	Rotviolett	536	~10
III	8	Rot	521	~15
IV	-	Braun	511	4.5

Tabelle 4.7: Übersicht über den pH-Wert, die Farbigkeit und die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der kolloidalen Au-St-Nanopartikellösungen, sowie der mittlere Durchmesser der Partikel ermittelt aus den TEM-Aufnahmen

Die nach Ansatz I hergestellten Au-St-Nanopartikel, bei denen der pH-Wert des Reaktionsmediums >10 betragen hatte, zeigten netzwerkartige Strukturen, die auf eine Aggregation der Au-Nanopartikel schließen ließen. Der Durchmesser der einzelnen, aggregierten Partikel lag bei ~20 nm. Auch das Absorptionsspektrum bestätigte die Aggregation der Au-St-Nanopartikel, da nicht nur eine Plasmonenbande bei ~546 nm, wie es für nichtaggregierte, sphärische Au-Nanopartikel typisch ist, sondern noch eine zweite bei ~616 nm zu sehen war. Das Auftreten einer zweiten Absorptionsbande bei einer Wellenlänge größer als 600 nm sowie die Blaufärbung der kolloidalen Au-Nanopartikellösung ist ein Zeichen für das Auftreten von Au-Nanopartikelaggregaten [61][68][99]. Kennzeichnend für die Aggregatbildung war auch die Bildung eines Niederschlags, der lediglich durch den Einsatz von Ultraschall wieder in Lösung gebracht werden konnte. Aus dieser Lösung setzte sich bei mehrtägigem Stehenlassen eine blaue Schicht am Boden des Glases ab, die aber ohne Probleme durch einfaches Aufschütteln wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Die nach Ansatz II und III hergestellten kolloidalen Au-St-Nanopartikellösungen, bei denen der pH-Wert des Reaktionsmediums 10 bzw. 8 betragen hatte, zeigten im Absorptionsspektrum eine einzige Plasmonenbande mit dem Maximum bei ~536 nm (II) bzw. ~521 nm (III). Die kolloidalen Lösungen zeigten eine rotviolette (II) bzw. eine rote (III) Färbung. Sowohl die Absorptionsspektren als auch die Farbigkeit der Lösungen sprechen dafür, dass bei Ansatz II und III nicht aggregierte Au-St-Nanopartikel erhalten wurden. Aufgrund der Lage des Absorptionsmaximums, Ansatz II zeigte gegenüber Ansatz III eine um ~15 nm rotverschobene Plasmonenbande, ist darüber hinaus davon auszugehen, dass die Partikel von Ansatz II größer waren als die von Ansatz III [68][69]. Die TEM-Aufnahmen der Au-St-Nanopartikel von Ansatz II und III bestätigen die anhand der Absorptionsspektren getroffenen Aussagen jedoch nicht. Sie zeigen neben einzeln vorliegenden auch einen beträchtlichen Anteil an aggregierten Partikeln. Außerdem lieferte die Vermessung der Nanopartikel für Ansatz II mit einem mittleren Durchmesser von ~10 nm einen deutlich kleineren Wert als für die Nanopartikel nach Ansatz III (mittlerer Durchmesser ~15 nm). Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass beim Eintrocknen der kolloidalen Lösung auf dem TEM-Gitter eine Veränderung der Partikel stattgefunden hat, die in einer Vergrößerung durch Aggregation bestanden haben könnte, sodass die TEM-Aufnahmen der Partikel nicht mehr deren Zustand in gelöster Form wiedergeben. Hierfür spricht die nicht vorhandene reversible Löslichkeit der Au-St-Nanopartikel. Wurden die kolloidalen Lösungen bis zur Trockene abgedampft, ließen sich die Au-St-Nanopartikel nicht mehr lösen. Es ist also anzunehmen, dass es beim Entzug des

Lösungsmittels zu einer Veränderung, evtl. dem Verlust, der stabilisierenden Stärkehülle mit einhergehender Aggregation der Nanopartikel kam. Es werden deshalb die UV/Vis-Spektren als zuverlässigere Charakterisierung der in Lösung vorliegenden Au-St-Nanopartikel angesehen. In der Literatur [115] wurde nicht von Aggregationen der Stärke-stabilisierten Goldnanopartikel, die in wässriger Dispersion vorlagen, berichtet. Die bei einem pH-Wert des Reaktionsmediums von 10 synthetisierten, sphärischen Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5.6 nm, zeigten auch bei den TEM-Aufnahmen keine Aggregationstendenzen und waren nach Angabe der Autoren über mehrer Monate in wässriger, kolloidaler Lösung stabil ohne zu aggregieren [115]. Die in der Literatur vorgestellten Au-St-Nanopartikel sind aufgrund des pH-Wertes des Reaktionsmediums am besten vergleichbar mit den hier synthetisierten Au-St-Nanopartikeln nach Ansatz II, die sich jedoch sowohl im mittleren Durchmesser (10 nm gegenüber 5.6 nm in der Literatur) als auch in der Aggregationstendenz auf dem TEM-Gitter von den Au-St-Nanopartikeln der Literatur unterschieden. Das in der Literatur vorgestellte Ergebnis konnte hier somit nicht vollständig reproduziert werden.

Die Au-St-Nanopartikel, die nach Ansatz IV durch Reduktion mit dem starken Reduktionsmittel Natriumborhydrid hergestellt wurden, waren nicht aggregiert und hatten nach der TEM-Aufnahme einen mittleren Durchmesser von 4.5 nm mit einer Standardabweichung von 38%. Das Absorptionsspektrum zeigte für die braune, kolloidale Lösung eine Plasmonenabsorption mit dem Maximum bei ~511 nm. Da diese Reaktion erstmalig mit Stärke als stabilisierende Liganden ausgeführt wurde, kann das Ergebnis nicht direkt mit Literaturangaben verglichen werden. Jedoch ist zu erwähnen, dass bei der Durchführung der Synthese mit Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) als Stabilisator bei einer Reduktionstemperatur von 0 °C von sphärischen Goldnanopartikel mit einem mittleren Durchmesser unter 2 nm berichtet wurde [116]. Die mit Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) stabilisierten Au-Nanopartikel waren somit wesentlich kleiner als die nach der gleichen Reaktion mit Stärke stabilisierten. In der Literatur wurde der geringe Durchmesser vor allem der hohen Nukleationskeimzahl, die durch das starke Reduktionsmittel hervorgerufen wird, zugeschrieben. Zudem wurde vermutet, dass durch die relativ niedrige Temperatur bei der Reduktion die Wachstumsgeschwindigkeit herabgesetzt wurde [116]. Der Grund für den mit 4.5 nm deutlich größeren, mittleren Durchmesser der Au-St-Nanopartikel könnte eine geringere Stabilisierung der Nanopartikeloberfläche durch die Stärkemoleküle im Vergleich zu Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) sein. Diese Annahme scheint plausibel, da bei Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) die N–C=O -Gruppe eine stärkere Koordination zu der Nanopartikelmetalloberfläche vermuten lässt, als die OH-Gruppen bzw. das Sauerstoffatom der Acetalgruppe der Stärke.

Beim Vergleich der Ansätze I bis IV wurden also bei Ansatz IV unter Verwendung des starken Reduktionsmittels Natriumborhydrid, das eine hohe Anzahl an Nukleationskeimen zur Folge hat, die kleinsten Au-St-Nanopartikel (4.5 nm) erhalten. Der geringe mittlere Durchmesser kann jedoch auch durch das große Stärke:Au-Mengenverhältnis von 50:1 beeinflusst worden sein, das eine hohe Stabiliserung der Nanopartikeloberfläche bewirkt und somit das Wachstum erschwert. Bei der Verwendung des wesentlich schwächeren Reduktionsmittels Glucose, und eines kleineren Stärke:Au-Verhältnisses von 6:1 wurden mit einem Durchmesser von 10 bis 20 nm größere Nanopartikel erhalten, die bei einem stark basischen Milieu mit einem pH Wert >10, Aggregate bildeten. Bei den Ansätzen I bis III erwies sich der pH-Wert der Reaktionslösung als ausschlaggebender Faktor für die Art der Nanopartikelbildung. Dies wird verständlich, wenn man den Reduktionsmechanismus genauer betrachtet (Abbildung 4.18). Erstens wird durch ein basisches Milieu die Ringöffnung der halbacetalischen Glucopyranoseform zur offenkettigen Form mit freier Aldehydgruppe erleichtert. Zweitens sind bei der Reduktion der Au(III)-Ionen zu Au(0) unter Oxidation der Aldehydgruppe der Glucose zur Gluconsäure direkt OH^--Ionen beteiligt [117].

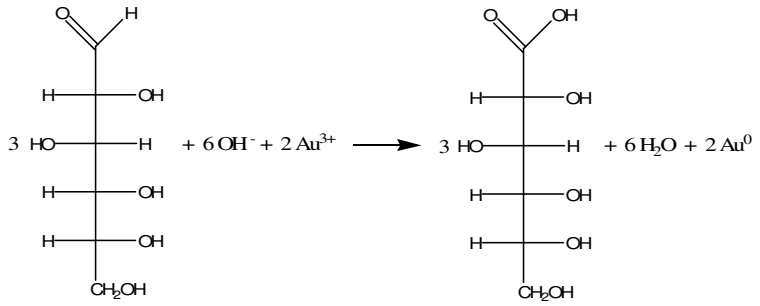


Abbildung 4.18: Reaktionsmechanismus des Reduktionsschrittes zu den Au-Nanopartikeln mit Glucose im basischen Milieu als Reduktionsmittel

Außerdem ist aufgrund von Literaturangaben über die Bindungsart von Glucose an die Oberfläche von Au-Nanopartikeln [117] durch eine Übertragung dieser Aussagen auf die Au-St-Nanopartikel ein vom pH-Wert abhängiges Bindungsverhalten von Stärke zur Au-Nanopartikeloberfläche anzunehmen. So wird in wässrigen, kolloidalen Au-Nanopartikellösungen eine Bedeckung der Au-Oberfläche mit –OH und $–O^-$ beschrieben, wobei das Verhältnis von –OH zu $–O^-$ pH-abhängig ist, und ein hoher pH-Wert das Verhältnis zugunsten der O^--Gruppe verschiebt. Die O^--Gruppen sind in der Lage eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu den OH-Gruppen der Glucose- bzw. der Stärkemoleküle auszubilden, während eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei OH-Gruppen schwächer ist. Nach dieser Annahme über den Bindungsmechanismus würde also für ein basisches Milieu eine stärkere Stabilisierung

zu erwarten sein, als für ein saures. Die Übertragung von Glucose auf Stärke als stabilisierendes Reagenz wurde aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Strukturen, Stärke ist ein Polysaccharid, das aus α(1,4)- bzw. α(1,6)-glykosidisch verknüpften D-Glucose-Monomereinheiten besteht (Abbildung 4.19), als zulässig erachtet. Jedoch müssten für über Vermutungen hinausgehende Aussagen die Au-St-Nanopartikel selbst einer Untersuchung unterzogen werden.

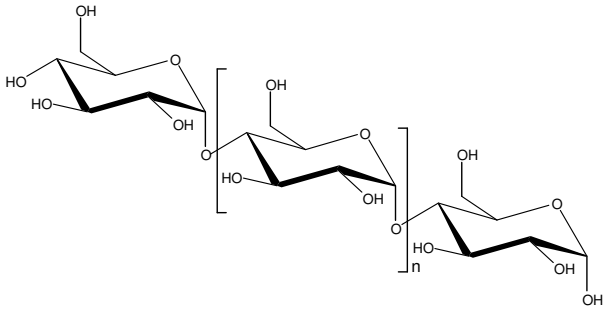


Abbildung 4.19: Strukturformel von Stärke; hier ist die α-(1,4)-glykosidische Verknüpfung, wie sie in der unverzweigten Amylose vorliegt, gezeigt

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass, je größer in der vorliegenden Untersuchung der pH-Wert der Reaktionslösung war, desto größere, in Lösung vorliegende Au-St-Nanopartikel erhalten wurden, worauf das zu immer größeren Wellenlängen verschobene Absorptionsmaximum hinwies. Die TEM-Aufnahmen sind aus den oben genannten Gründen weniger für die Partikel in Lösung repräsentativ. Bei dem höchsten, verwendeten pH-Wert (>10) bildeten sich Au-St-Nanopartikelaggregate. Bei einem pH-Wert der Reaktionslösung von 4-5, wie er durch die in der Literatur genannte Menge an Natronlauge [115] erreicht wurde, wurde keine Verfärbung der Reaktionslösung und keine Bildung von Au-Nanopartikeln erzielt.

4.1.7 Gerbsäure-stabilisierte Au-Nanopartikel

Synthese

Für die Synthese von Gerbsäure-stabilisierten Au-Nanopartikeln (Au-TA-Nanopartikel) gibt es in der Literatur mehrere Vorschriften aus den 1930er bis 40er Jahren [118][119][120]. In dieser Arbeit wurde das Verfahren nach Hatschek [118] ausgeführt, bei dem in einer Ein-Topf-Synthese in neutraler, wässriger Lösung unter Atmosphärenbedingungen Goldsäure $HAuCl_4*3H_2O$ als Precursor und Gerbsäure als Stabilisator und als Reduktionsmittel eingesetzt wurden. Gerbsäure (TA von „tannic acid“) ist ein Naturstoff und besteht aus einem Molekül β-D-Glucopyranose, das an allen fünf Hydroxylgruppen mit einem m-Galloylgallussäurerest verestert ist (Abbildung 4.20).

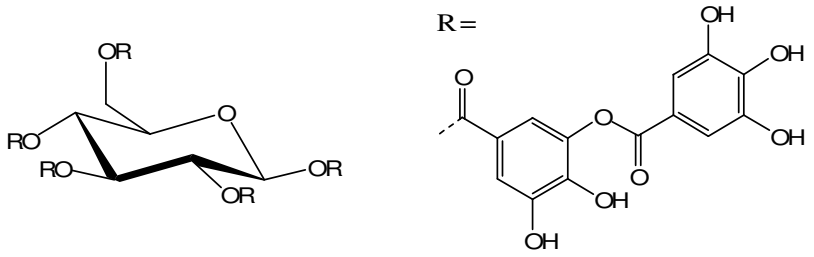


Abbildung 4.20: Strukturformel von Gerbsäure

Goldsäure und Gerbsäure wurden in einem Mengenverhältnis von 17:1 eingesetzt. Es wurden 0.846 ml einer Goldsäurelösung mit einer Konzentration von 30 mmol/L (0.0254 mmol Au) mit 100 ml Wasser verdünnt und die Lösung mittels Natriumcarbonat neutralisiert. Zu dem schwach hellgelben Reaktionsgemisch wurden in 0.5 ml-Schritten insgesamt 2.5 ml einer 0.1%igen Gerbsäurelösung (0.0015 mmol Gerbsäure) gegeben. Die Verfärbung der Lösung über blass purpur nach intensiv rot zeigte die Bildung der Au-TA-Nanopartikel an.

Ergebnisse und Diskussion

Die Au-TA-Nanopartikel wurden ohne weitere Aufarbeitung der Reaktionslösung über TEM und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 4.21 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

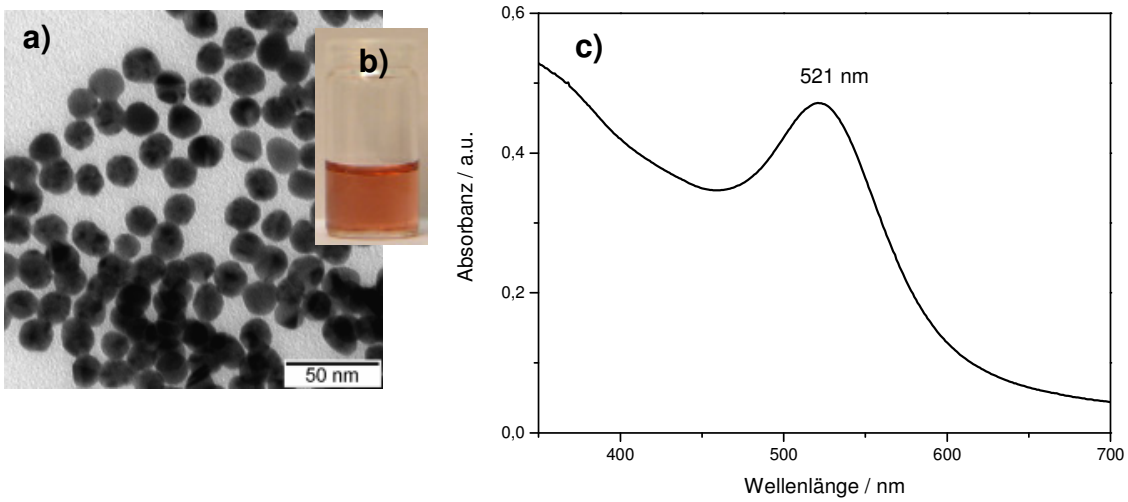


Abbildung 4.21: Gerbsäure-stabilisierten Au-Nanopartikel; **(a)** TEM-Aufnahme; **(b)** Foto einer verdünnten, wässrigen Lösung; **(c)** UV/Vis-Spetrum

Die TEM-Aufnahme zeigte sphärische, relativ monodisperse Au-TA-Nanopartikel, die auf dem TEM-Gitter teilweise aggregiert vorlagen. Durch Auswertung von 65 Partikeln wurde der mittlere Durchmesser auf 18.3 nm mit einer Standardabweichung von 8% bestimmt. Die wässrige Au-TA-Nanopartikellösung zeigte eine rote Färbung und im Absorptionsspektrum eine deutliche Plasmonenbande bei ~521 nm. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben, bei denen von Au-

Nanopartikeln in wässriger Lösung mit einem Durchmesser von ~20 nm von einer rubinroten Farbe der kolloidalen Lösung und im Absorptionsspektrum von einer deutlichen Plasmonenbande bei 522 nm berichtet wurde [68]. Eine Aggregation der Au-TA-Nanopartikel in kolloidaler Lösung kann aufgrund des Absorptionsspektrums (keine weitere Plasmonenbande bei Wellenlängen >600 nm) ausgeschlossen werden. Die Aggregationen, die auf der TEM-Aufnahme sichtbar sind, waren vermutlich erst beim Eintrocknen der kolloidalen Lösung auf dem TEM-Gitter entstanden. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass die Au-TA-Nanopartikel nicht reversibel löslich waren, d.h. die stabilisierende Hülle der Au-TA-Nanopartikel erfuhr bei der Entfernung des Lösungsmittels eine irreversible Veränderung und konnte die Au-Nanopartikel dann nicht mehr vor Aggregationen schützen. Die genaue Bindungsart der Gerbsäure zur Nanopartikeloberfläche ist nicht bekannt. Es wäre jedoch denkbar, dass Gerbsäure, ähnlich wie Glucose, mit den Hydroxyl- und Carbonylgruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu an der Au-Nanopartikeloberfläche befindlichen OH- und O^--Gruppen ausbildet [117].

4.2 Charakterisierung der Solarzellen

4.2.1 Solarzellen mit integrierten Au-DDA-Nanopartikeln

Bei den Solarzellen mit integrierten Au-DDA-Nanonpartikeln, die im Folgenden als Au-DDA/P3HT/PCBM-Solarzellen bezeichnet werden, wurden Au-DDA-Nanopartikel in die photoaktive Schicht einer P3HT/PCBM-bulk-heterojunction-Solarzelle eingebaut. Durch die Integration von Au-DDA-Nanopartikeln in die aktive Schicht einer Poly(3-octylthiophen)/C_{60}-bulk-heterojunction-Solarzelle wurde von Kim et al. von einem um 50-70% verbesserten Wirkungsgrad gegenüber derselben Solarzelle ohne Au-Nanopartikel berichtet [16]. Dieses Ergebnis wurde hier zunächst anhand des weitaus gängigeren Systems P3HT/PCBM überprüft. Es wurden dazu die in Kapitel 4.1.1 vorgestellten, nach Ansatz I synthetisierten und gereinigten Au-DDA-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 6.2 nm und einer Standardabweichung von 21% verwendet, die, verglichen mit den von Kim et al. eingesetzten Au-DDA-Nanopartikeln, geringfügig größer waren. Die Au-DDA-Nanopartikel wurden in einer Konzentration von 3 Gew% Au bezüglich P3HT eingesetzt. Konzentrationen in dieser Größenordnung und noch darunter wurden auch von Kim et al. verwendet. Da es sich bei 3 Gew% Au jedoch um eine sehr geringe Menge an Au-Nanopartikeln handelt, entsprechend einem molaren Verhältnis PCBM:Au-Nanopartikel von ~30000:1, wurde zusätzlich noch eine größere Konzentration von ~50 Gew% Au bezüglich P3HT untersucht. Da die Au-

DDA-Nanopartikel in Chlorbenzol löslich sind, konnten sie einfach zu der P3HT/PCBM-Lösung, die für die Herstellung der aktiven Schicht verwendet wurde, gegeben werden. Man erhielt dann entsprechend dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehen die Au-DDA/P3HT/PCBM-Solarzellen. Zusätzlich wurde unter identischen Bedingungen eine P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle ohne Au-Nanopartikel hergestellt, durch die ein direkter Vergleich zwischen einer Solarzelle mit und ohne Au-DDA-Nanopartikel gezogen werden konnte. Die Charakterisierung der Solarzellen über IV-Kennlinien und EQE-Messungen ist in Abbildung 4.22 wiedergegeben, während Tabelle 4.8 einen Überblick über die Solarzellparameter gibt.

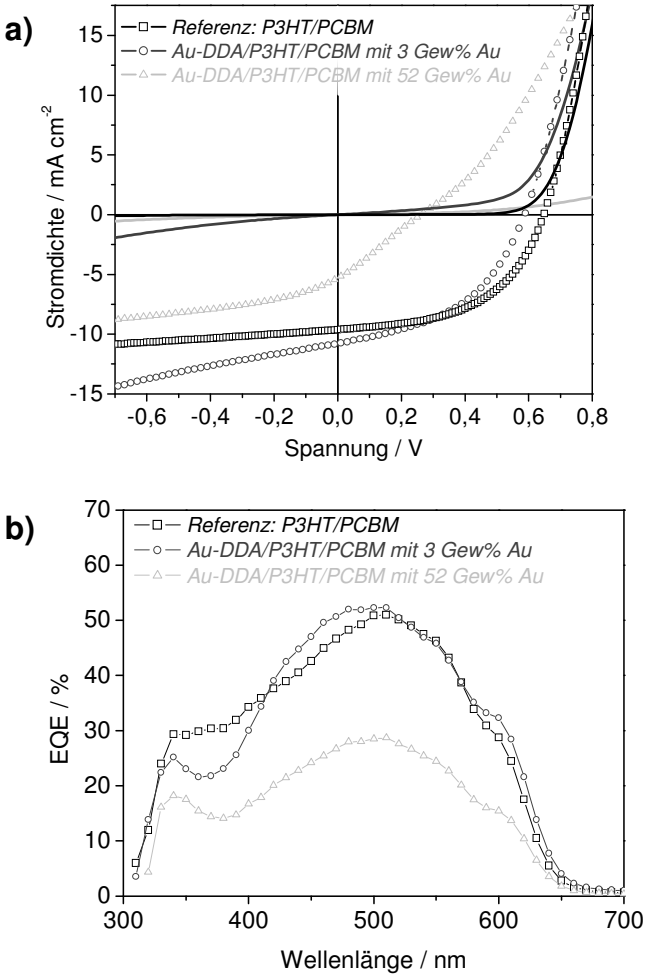


Abbildung 4.22: **(a)** IV-Kennlinien der Au-DDA/P3HT/PCBM-Solarzellen mit 3 Gew% Au und 52 Gew% Au und einer Referenzsolarzelle P3HT/PCBM ohne Au-Nanopartikel im Dunkeln (durchgezogenen Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen

Solarzelle	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA/cm²]	*FF*	η [%]	EQE_{max} [%]	$d_{akt.\,Schicht}$ [nm]	*akt. Fläche* [cm²]	*Tempern vor/nach dem Aufdampfen*
P3HT/PCBM	0.65	9.7	0.52	3.2	51	~70	0.04	vor
Au-DDA/P3HT/PCBM mit 3 Gew% Au	0.59	10.8	0.46	2.9	52	~90	0.04	vor
Au-DDA/P3HT/PCBM mit 52 Gew% Au	0.27	5.3	0.25	0.4	29	~85	0.06	vor

Tabelle 4.8: Solarzellparameter der Au-DDA/P3HT/PCBM-Solarzellen mit 3 Gew% Au und 52 Gew% Au und einer Referenzsolarzelle P3HT/PCBM ohne Au Nanopartikel; V_{OC}, J_{SC}, *FF* und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung, sowie die Dicke der aktiven Schicht ($d_{akt.Schicht}$), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Alle Solarzellen zeigten bei der IV-Messung im Dunkeln eine typische Diodenkennlinie und bei standardmäßiger Beleuchtung mit einer Leistung von 100 mW cm^{-2} des Sonnenlichtspektrums AM1.5 eine deutlich erkennbare Lichtempfindlichkeit.

Die Referenzsolarzelle aus einem reinen 1:1 (Gew:Gew) P3HT/PCBM-Gemisch erreichte eine Leerlaufspannung von 0.65 V und eine Kurzschlussstromdichte von nahezu 10 mA cm^{-2}. Der Füllfaktor lag geringfügig über 0.5 und der Wirkungsgrad errechnete sich auf 3.2%. Der maximale EQE-Wert lag bei 51% bei einer Wellenlänge von ~510 nm. Diese Parameter liegen, verglichen mit Literaturwerten, in einem durchaus guten Rahmenbereich. So wurden in der Literatur [20][121] für optimierte P3HT/PCBM-Solarzellen mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1 ebenfalls Leerlaufspannungen knapp über 0.6 V und Kurzschlussstromdichten bis zu 10 mA cm^{-2} gemessen. Lediglich der Füllfaktor lag mit Werten um 0.65 höher. Dieser wirkte sich dann auch positiv auf den Wirkungsgrad der Solarzellen aus, der in den besten Fällen Werte über 4% erreichte. Auch das Maximum der EQE lag in der Literatur mit über 60% bei größeren Werten.

Die Solarzelle mit 3 Gew% Au zeigte gegenüber der Referenzsolarzelle nur geringe Abweichungen mit geringfügig besserer Kurzschlussstromdichte, geringfügig kleinerer Leerlaufspannung und kleinerem Füllfaktor. Der Wirkungsgrad lag mit 2.9% knapp unterhalb dem der Referenzsolarzelle, bewegte sich jedoch immer noch in einem sehr guten Bereich. Der maximale Wert der EQE-Messung lag mit 52% knapp oberhalb des Wertes der Referenzmessung. Auffallend an den IV-Messkurven im Dunkeln und unter Bestrahlung ist jedoch eine Neigung zu Kurzschlussverhalten, dem ein kleiner Parallelwiderstand der Solarzelle entspricht. Dies ist an dem Abfall der Kurven bei

Spannungserhöhung in Rückwärtsrichtung erkennbar, der bei einer idealen Solarzelle weder im Dunkeln noch unter Bestrahlung auftritt. Idealerweise weisen die Kurven einen waagerechten Verlauf auf. Eine Erklärung für den nur kleinen Unterschied zwischen der Referenzsolarzelle und der Solarzelle mit 3 Gew% Au könnte sein, dass die Au-DDA-Nanopartikel nur in einer verschwindend geringen Menge vorlagen (Mengenverhältnis PCBM:Au-Nanopartikel ~30000:1). Die geringfügigen Unterschiede liegen innerhalb der Schwankungsbreite der Solarzellen und können nicht auf einen Effekt der Au-DDA-Nanopartikel zurückgeführt werden.

Bei der Solarzelle mit 52 Gew% Au wurde ein starker Abfall aller Solarzellparameter beobachtet. Der Wirkungsgrad lag nur noch bei 0.4% und der maximale EQE-Wert bei 29%. Anzumerken ist auch, dass die aktive Schicht der Solarzelle nach dem Tempern nicht mehr wie üblich transparent, sondern deutlich getrübt war. Die Trübung hatte eine konkurrierende Lichtabsorption zur Folge, die die Effizienz der Solarzelle negativ beeinflusste. Andererseits kann der deutliche Leistungsabfall auch eine Ursache der in Form der organischen Ligandenhülle aus Dodecylamin eingebrachten Verunreinigung in die aktive Schicht sein. Von Kim et al. wurde die Leistungssteigerung der Solarzellen mit integrierten Au-DDA-Nanopartikeln auf eine verbesserte Leitfähigkeit zurückgeführt [16]. Es ist jedoch anzunehmen, dass durch das Einbringen von Au-Nanopartikeln, die mit einer isolierenden, organischen Ligandenhülle umgeben sind, keine Verbesserung der Leitfähigkeit erreicht werden kann, da die Ligandenhülle die Leitfähigkeit eher behindert. Diese Vermutung bestätigt die Dunkelkennlinie der Solarzelle mit 52 Gew% Au, die im Bereich der Vorwärtsspannung nur einen stark verminderten Stromfluss erkennen lässt. Die Ergebnisse, die von Kim et al. für eine P3OT/C_{60}-bulk-heterojunction-Solarzelle mit integrierten Au-DDA-Nanopartikeln vorgestellt wurden [16], konnten hier für eine P3HT/PCBM-Solarzelle nicht bestätigt werden. Eventuell spielt das unterschiedliche System eine Rolle. Andererseits sind die Mengen an eingebrachten Au-Nanopartikeln und die Verbesserungen der Solarzellen mit integrierten Au-Nanopartikel bei Kim et al. so gering, dass sie ebensogut in der Schwankungsbreite der Solarzellen, die durch die Deviceherstellung herrührt, begründet liegen könnten. Diese Vermutung wird durch die Tatsache erhärtet, dass beim Einbringen einer größeren Menge an Au-DDA-Nanopartikeln in die aktive Schicht die Leistung der P3HT/PCBM-Solarzelle enorm abnahm.

4.2.2 Solarzellen mit integrierten Au-P3HT-Nanopartikeln

Im nächsten Schritt wurden Au-Nanopartikel in die aktive Schicht der P3HT/PCBM-Solarzelle integriert, die nicht durch eine dicke, organische Ligandenhülle von der bulk-heterojunction-Umgebung getrennt waren. Bei Hybridsolarzellen, bestehend aus einer bulk-heterojunction-Struktur eines halbleitenden Polymers und Halbleiternanopartikeln, wurde bei Anwesenheit einer organischen Ligandenhülle eine starke Einschränkung des Ladungstransfers zwischen Nanopartikeln und Polymer und zwischen benachbarten Nanopartikeln beobachtet [29][30]. Um dieses Hindernis bei den Au-Nanopartikeln zu umgehen, wurden direkt mit P3HT stabilisierte Au-Nanopartikel (Au-P3HT-Nanopartikel) verwendet, die wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben mit 3 Gew% Au und 16 Gew% Au hergestellt wurden und einen mittleren Durchmesser von 5.0 nm mit einer Standardabweichung von 28% und 3.7 nm mit einer Standardabweichung von 35% aufwiesen. Ein höherer Gehalt an Au ließ sich aus synthesetechnischen Gründen nicht verwirklichen. Zur Herstellung der aktiven Schicht der Solarzellen wurden die Au-P3HT-Nanopartikel mit PCBM in Chlorbenzol gelöst, sodass das Gewichtsverhältnis P3HT:PCBM 1:1 betrug. Der Gewichtsanteil an Au in der aktiven Schicht betrug dann 3 Gew% bzw. 16 Gew% Au bezüglich P3HT. Die Solarzellen werden im Folgenden als xGew% Au-P3HT/PCBM-Solarzellen bezeichnet. Zum Vergleich wurde unter identischen Bedingungen eine P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle ohne Goldnanopartikel hergestellt. Außerdem wurde eine weitere Referenzsolarzelle hergestellt, bei der das P3HT vorher in identischer Weise behandelt wurde, wie bei der Synthese der Au-P3HT-Nanopartikel. Anstelle von $HAuCl_4$ wurde jedoch Wasserstoffperoxid eingesetzt, um die stark oxidierende Wirkung der Goldsäure zu simulieren. Diese Referenzsolarzelle, im Folgenden bezeichnet als P3HT/PCBM + chem sollte darüber Aufschluss geben, ob durch den Einfluss der Chemikalien ($HAuCl_4$ als oxidierendes Agens, $NaBH_4$ als reduzierendes Agens und der Kontakt zu Wasser) bei der Reaktion zu den Au-P3HT-Nanopartikeln, eine chemische Veränderung des P3HT eintrat und daraus resultierend eine Veränderung der Solarzelleigenschaften.

In Abbildung 4.23 sind die IV-Kurven, die EQE-Messkurven und die UV/Vis-Spektren der 3Gew% und 16Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzellen, zweier P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen mit unterschiedlicher Dicke der aktiven Schicht und der P3HT/PCBM + chem-Referenzsolarzelle mit chemisch behandeltem P3HT dargestellt. Tabelle 4.9 fasst die Solarzellparameter der oben angeführten Solarzellen zusammen.

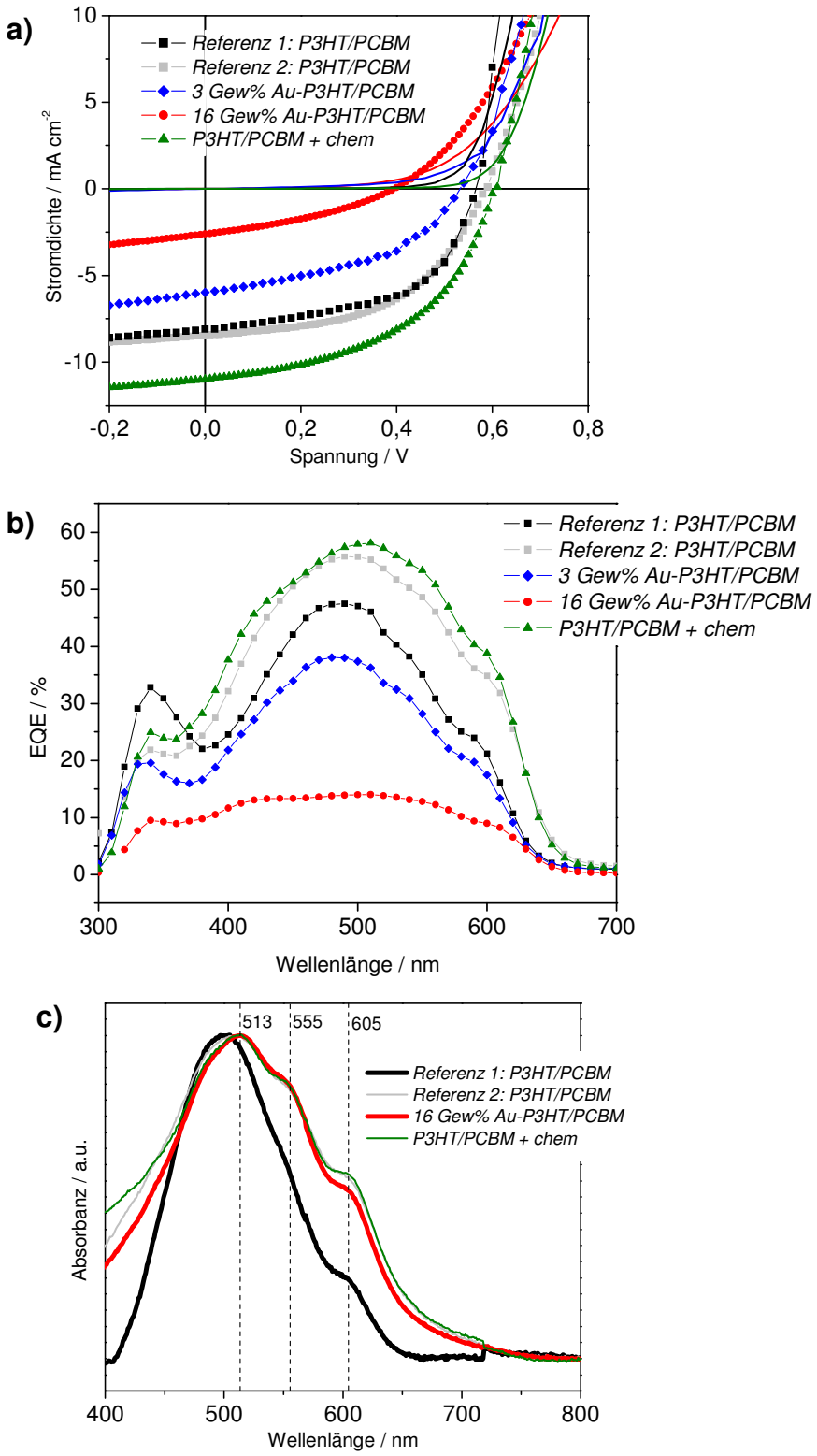


Abbildung 4.23: **(a)** IV-Kennlinien der 3Gew% und 16Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzellen, zweier P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen und der P3HT/PCBM + chem-Solarzelle mit chemisch behandeltem P3HT im Dunkeln (durchgezogenen Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen; **(c)** UV/Vis-Spektren der oben genannten Solarzellen (ohne die 3 Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzelle); die Spektren wurden um den vertikalen Abstand korrigiert (bei 800 nm auf 0 gesetzt) und das Maximum auf 1 normiert

Solarzelle	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA/cm²]	*FF*	η [%]	*EQE* [%]	$d_{akt.Schicht}$ [nm]	*akt. Fläche* [cm²]	*Tempern vor/nach dem Aufdampfen*
Referenz 1: P3HT/PCBM	0.56	8.1	0.56	2.5	47.5	~90	0.07	nach
Referenz 2: P3HT/PCBM	0.59	8.5	0.51	2.5	56	~60	0.07	vor
3Gew%Au-P3HT/PCBM	0.54	6.0	0.45	1.5	38	~80	0.07	nach
16Gew%Au-P3HT/PCBM	0.4	2.6	0.35	0.4	14	~75	0.07	vor
P3HT/PCBM + chem	0.61	11.0	0.49	3.3	58	~60	0.09	nach

Tabelle 4.9: Solarzellparameter der 3Gew% und 16Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzellen, zweier P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen und der P3HT/PCBM + chem-Solarzelle mit chemisch behandeltem P3HT; V_{OC}, J_{SC}, *FF* und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung, sowie die Dicke der aktiven Schicht ($d_{akt.Schicht}$), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Die Referenzsolarzellen zeigten in diesen Versuchsdurchgängen bei der Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung kleinere Werte, während der Füllfaktor in einem ähnlichen Bereich lag wie bei der Referenzsolarzelle aus Abschnitt 4.2.1. Dies wirkte sich auf den Wirkungsgrad aus, der in diesem Fall für beide Referenzsolarzellen lediglich 2.5% betrug. Hier muss jedoch berücksichtigt werden, dass die aktive Fläche der Referenzsolarzelle aus Abschnitt 4.2.1 mit 0.04 cm^2 fast nur die Hälfte der Fläche der hier vermessenen Referenzsolarzellen betrug. Es kann deshalb sein, dass bei der Referenzsolarzelle aus Abschnitt 4.2.1 Randeffekte eine Rolle spielten, durch die höhere Solarzellparameter vorgetäuscht wurden [122].

Für die Au-P3HT/PCBM-Solarzellen wurden bei allen Parametern niedrigere Werte, verglichen mit der reinen P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle, erhalten. Dies wirkte sich bei der 3Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzelle noch in einem mäßigen Leistungsabfall auf 1.5% im Wirkungsgrad und 38% beim Maximum der EQE aus. Die 16Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzelle zeigte dann einen sehr deutlichen Leistungsabfall mit einem Wirkungsgrad von nur noch 0.4% und einem Maximum der EQE von nur noch 14%.

Um als Ursache des Leistungsabfalls eine chemische Veränderung des P3HTs auszuschließen, die aufgrund der Einbeziehung des P3HTs in die nasschemische Reaktion bei der Au-P3HT-Nanopartikelsynthese eventuell auftreten und dann auch einen nachteiligen Einfluss auf die Solarzelleigenschaften haben könnte, wurde eine Referenzsolarzelle P3HT/PCBM + chem untersucht, bei der das P3HT einer simulierten Au-P3HT-Nanopartikelsynthese ausgesetzt worden war. Die IV-Kurve und die EQE-

Messung zeigen Solarzellparameter, die denen der P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle mit unbehandeltem P3HT ähneln, in einigen Fällen sogar darüber liegen. Es kann deshalb die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Ursache für die Leistungsminderung der Au-P3HT/PCBM-Solarzellen in den integrierten Au-Nanopartikeln zu suchen ist. Das P3HT hatte sich dadurch, dass es den chemischen Bedingungen der Nanopartikelsynthese ausgesetzt wurde, nicht in nachteiliger Weise für die Solarzelle verändert. Es wurde sogar mit dem chemisch behandelten P3HT eine Solarzelle mit besserem Wirkungsgrad (η = 3.3%) erhalten verglichen mit den Referenzsolarzellen mit unbehandeltem P3HT. Jedoch kann aus diesem Ergebnis nicht eine Verbesserung der P3HT/PCBM-Solarzelle durch chemisch behandeltes P3HT geschlossen werden, da zu wenige Proben in dieser Richtung untersucht wurden.

Eine Möglichkeit, wieso durch die integrierten Au-Nanopartikel eine Leistungsminderung der Solarzellen auftrat, könnte eine Störung der Ordnung der Polymerphase sein. Die Ursache könnte dabei im bloßen Vorhandensein der Au-Nanopartikel liegen. In der Literatur wurde gezeigt, dass ein Film aus reinem P3HT eine wesentlich höhere Kristallinität aufweist als ein Film, bei dem P3HT in einer Mischung mit PCBM vorliegt [123]. Auch die geringe Monodispersität der verwendeten Au-Nanopartikelproben (Standardabweichungen von 28% und 35%) könnte zu einer weiteren Verringerung der Ordnung in der Polymerphase führen. Eine hohe Kristallinität der Polymerphase ist vorteilhaft, da sie eine erhöhte Lichtabsorption und einen verbesserten Lochtransport der Polymerphase bewirkt [124]. Im Folgenden wurde die Ordnung der Polymerphase in den Solarzellen über UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 4.23c wiedergegeben. Bei der Referenzsolarzelle 2 und den Au-P3HT/PCBM-Solarzellen liegt das Maximum der Absorption bei ~515 nm. Außerdem sind zwei Schultern bei ~555 nm und ~605 nm zu erkennen. Diese Absorptionsbanden sind dem $\pi - \pi^*$-Übergang des P3HTs zuzuschreiben, die sich lediglich durch den vibronischen Übergang unterscheiden [125]. Die Lage der Banden entspricht denen eines reinen P3HT-Films. Jedoch sind die Banden bei einem reinen P3HT-Film schärfer und das Spektrum besser aufgelöst [82][121]. Dies zeigt eine bessere Kristallinität des reinen P3HT-Filmes gegenüber dem Film einer 1:1 (Gew:Gew) P3HT/PCBM-Mischung an. Das Absorptionsspektrum der Au-P3HT/PCBM-Solarzelle unterscheidet sich kaum von dem der P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle. Lediglich die Absorptionsschulter bei ~605 nm ist bei der Solarzelle mit integrierten Au-Nanopartikeln weniger ausgeprägt. Die Kristallinität der P3HT-Phase scheint also durch das zusätzliche Vorhandensein der Au-Nanopartikel nicht beeinträchtigt zu sein. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der Leistungsabfall der

Au-P3HT/PCBM-Solarzelle nicht durch eine Störung der Ordnung der P3HT-Ketten verursacht wurde. Absorptionsanteile, die den Au-Nanopartikeln zuzuschreiben wären, sind in dem Spektrum der 16 Gew% Au enthaltenden Solarzelle nicht auszumachen. Die normalerweise um 520 nm auftretende Plasmonenbande der Au-Nanopartikel wird durch die Absorption des P3HT vollständig überdeckt. Diese Beobachtung befindet sich in Übereinstimmung mit Aussagen der Literatur, die besagen, dass selbst in einem Au-Nanopartikel/P3HT-Film mit 50 Gew% Au keine Plasmonenbande der Au-Nanopartikel im UV/Vis-Spektrum ausgemacht werden konnte [27]. Es darf deshalb der Schluss gezogen werden, dass die Leistungsminderung der Au-P3HT/PCBM-Solarzellen nicht durch eine konkurrierende Lichtabsorption der Au-Nanopartikel ausgelöst wurde.

Auffallend sind die unterschiedlichen Absorptionsspektren der beiden P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen. Während Referenzsolarzelle 2 die oben charakterisierte Kurvenform mit dem Maximum bei ~515 nm und den Schultern bei ~555 nm und ~605 nm aufweist, zeigt Referenzsolarzelle 1 lediglich ein ausgeprägtes Maximum bei ~500 nm und eine weitaus schwächer ausgeprägte Schulter bei ~605 nm. Die Schulter um 550 nm fehlt vollständig. Dieser Umstand weist auf eine geringere Ordnung der P3HT-Phase bei Referenzsolarzelle 1 hin. Dies wirkt sich jedoch überraschenderweise nicht auf die Leistung der Solarzelle aus, die ebenso wie Referenzsolarzelle 2 einen Wirkungsgrad von 2.5% besitzt. Lediglich bei der EQE liegt das Maximum um ~8% niedriger als bei Referenzsolarzelle 2. Offensichtlich kann der Leistungsabfall, der durch eine geringere Kristallinität ausgelöst wird, durch andere Faktoren wieder kompensiert werden. So könnte hier die größere Schichtdicke der aktiven Schicht eine Rolle spielen. Oder die Leistungsminderung könnte teilweise durch eine bessere Kristallisation der PCBM-Phase wieder ausgeglichen werden. So sind im EQE-Spektrum von Referenzsolarzelle 1 hohe EQE-Werte im Bereich der PCBM-Absorption (Maximum bei ~330 nm) zu erkennen. Aus welchem Grund es zu dem Unterschied der beiden Referenzsolarzellen gekommen ist, kann hier nicht gesagt werden. Es wird vermutet, dass die unterschiedlichen Schichtdicken der aktiven Schicht eine Auswirkung auf die Kristallinität und die spektrale Empfindlichkeit der Solarzellen haben, wobei durch eine dickere aktive Schicht (~90 nm) im Gegensatz zu einer dünneren (~60-70 nm) die Kristallinität der P3HT-Phase abnimmt, während aufgrund der höheren EQE im Bereich der PCBM-Absorption eine höhere Kristallinität der PCBM-Phase angenommen werden kann.

Das UV/Vis-Spektrum der P3HT/PCBM + chem-Solarzelle mit behandeltem P3HT zeigt die deutliche Bandenstruktur, die für eine gute Ordnung der P3HT-Ketten spricht. Es wird deshalb hier nochmals bestätigt, dass das P3HT durch das Vorhandensein im

Reaktionsmedium der Au-Nanopartikelsynthese keine nachteilige Wirkung erfahren hat.

Außerdem wurde die eng mit der Kristallinität der P3HT-Phase verbundene Mobilität der Löcher untersucht, indem reine P3HT-Filme und Filme mit Au-P3HT-Nanopartikeln mit 3 Gew% Au in Form von organischen Feldeffekttransistoren vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in [126] ausführlich dargestellt. Es soll hier eine kurze Zusammenfassung gegeben werden. Die IV-Charakterisitik für einen organischen Feldeffekttransistor mit reinem P3HT und mit Au-P3HT-Nanopartikeln (3 Gew% Au) als halbleitende Schicht wurde mit einer Gatespannung zwischen 0 und -60 V vermessen. Die daraus berechnete Mobilität der Löcher betrug in beiden Fällen $\sim 1 \times 10^{-4}$ $cm^2/(V\ s)$ [126]. Es kann somit gefolgert werden, dass die Au-Nanopartikel in der hier eingesetzten Konzentration von 3 Gew% den Lochtransport in der P3HT-Phase nicht störten. Außerdem ist davon auszugehen, dass die Kristallinität der P3HT-Phase durch die Au-Nanopartikel nicht stark beeinflusst wurde. Diese Aussagen bestätigen die Ergebnisse aus den UV/Vis-Spektren, die ebenfalls darauf schließen lassen, dass die Kristallinität der P3HT-Phase durch die Au-Nanopartikel nicht gestört wurde.

Um Aussagen über einen Ladungtransfer zwischen P3HT und den integrierten Au-Nanopartikeln machen zu können, wurde photoinduzierte Absorptionspektroskopie (PIA) durchgeführt. In der Literatur wurde von einem Ladungstransfer von Farbstoffmolekülen auf Goldnanopartikel berichtet, wobei die Farbstoffmoleküle durch eine Thiolatbindung direkt mit der Oberfläche der Goldnanopartikel verbunden waren [127]. Es sollte nun durch die folgenden PIA-Messungen analysiert werden, ob ein Ladungstransfer auch bei dem hier untersuchten System, bei dem nur eine schwache Wechselwirkung zwischen der Goldnanopartikeloberfläche und den P3HT-Polymerketten vorliegt, stattfinden kann. Es wurden hierzu ein reiner P3HT-Film und Au-P3HT-Nanopartikelfilme mit ~15-20 Gew% Au untersucht, die einerseits unbehandelt und andererseits nach einstündigem Tempern bei 100°C vermessen wurden. In Abbildung 4.24 ist das Ergebnis in Form der Auftragung $\Delta T/T$ gegen die Photonenenergie dargestellt.

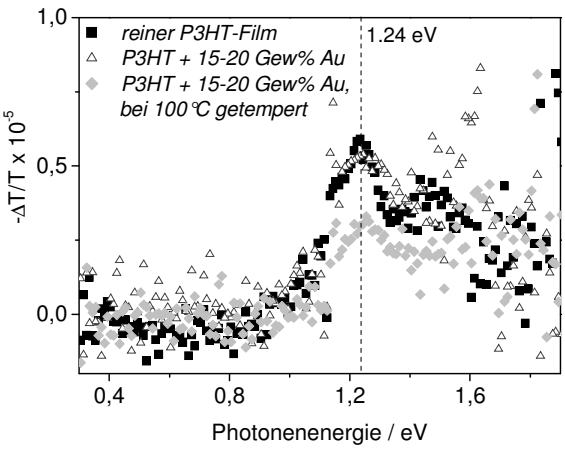


Abbildung 4.24: Photoinduzierte Absorptionsspektren eines reinen P3HT-Films und eines Au-P3HT-Nanopartikelfilms mit 15-20 Gew% Au, der unbehandelt und nach einer Stunde Tempern bei 100°C vermessen wurde

Trotz des starken Rauschens ist in allen drei Fällen (reiner P3HT-Film, P3HT-Film mit 15-20% Au und getemperter P3HT-Film mit 15-20% Au) ein Maximum im PIA-Spektrum bei 1.24 eV auszumachen. Das Signal kann nicht eindeutig zugeordnet werden. In der Literatur wurde zwar für einen reinen P3HT-Film und für einen Film aus einem P3HT/PCBM-Gemisch von einem Signal bei 1.24 eV [39] bzw. 1.26 eV [128], sowie für reines P3HT bei 1.3 eV [129] berichtet, das einem langlebigen, lokalisierten Polaron auf einer P3HT-Polymerkette zugeordnet wurde. Jedoch trat beim Vorhandensein von lokalisierten Polaronen immer noch ein zweites Signal bei 0.3 bis 0.4 eV auf [39][128][129]. Bei der hier vorgenommenen Messung lag dieses Signal jedoch in keinem der drei Fälle vor, sodass nicht eindeutig auf das Vorhandensein von lokalisierten Polaronen geschlossen werden kann. Auch delokalisierte Polaronen, die bei einer lamellenartigen, kristallinen Anordnung der P3HT-Polymerketten entstehen können und die laut Literatur ein Signal bei 1.7 bis 1.8 eV erzeugen [39][128][129], konnten in diesem Fall nicht nachgewiesen werden. Dies könnte einerseits an einer nichtvorhandenen, kristallinen Struktur des P3HTs liegen. Andererseits könnte daraus geschlossen werden, dass eine Polaronenbildung im Falle des reinen P3HT-Filmes bzw. auch bei den P3HT/Au-Gemischen nicht stattgefunden hatte. Außerdem wurde in der Literatur im Falle eines reinen P3HT-Films von einem Signal bei ~1.1 eV berichtet, das auf langlebige Zwischenketten-Exzitonen zurückgeführt wurde, die bei einer kristallin geordneten P3HT-Phase auftreten [39][129]. Dieses Signal ist bei isolierten P3HT-Polymerketten nicht vorhanden [129] und verschwindet ebenfalls bei einer P3HT/PCBM-Mischung, wobei das Verschwinden eventuell dem Ladungstransfer, d.h. dem Quenchen der Exzitonen zugeordnet werden kann [39]. Das Signal für die Zwischenketten-Exzitonen war in der vorliegenden Messung bei dem reinen P3HT-Film nicht vorhanden, sodass davon ausgegangen werden muss, dass der vorliegende P3HT-

Film nicht kristallin geordnet war. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der reine P3HT-Film ungetempert vermessen wurde, eine kristalline Ordnung eines über Spin-Coating erzeugten P3HT-Films jedoch erst durch anschließendes Tempern erreicht wird [130]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass anhand der PIA-Ergebnisse nicht auf eine vermehrte Bildung langlebiger Polaronen durch einen Ladungstransfer zwischen P3HT und Au-Nanopartikeln geschlossen werden kann. Anscheinend ist für einen Elektronentransfer von einem Donor auf Au-Nanopartikel eine starke kovalente Anbindung der Donormoleküle an die Au-Nanopartikeloberfläche nötig [127], die im Falle der Au-P3HT-Nanopartikel, wie bereits in Kapitel 4.1.3 diskutiert, nicht gegeben ist.

Zusammenfassend lässt sich also über die Au-P3HT/PCBM-Solarzellen sagen, dass es durch die Integration der Au-Nanopartikel in die Solarzelle zu einer Leistungsabnahme gegenüber der reinen P3HT/PCBM-Solarzelle gekommen ist, die sich mit zunehmendem Au-Gehalt noch verstärkte. Der Grund für die Leistungsminderung konnte aus den vorliegenden Experimenten nicht eindeutig ermittelt werden. Nach dem Ausschlussverfahren kann jedoch geschlussfolgert werden, dass der Grund weder in einer chemischen Veränderung des P3HTs während der Au-Nanopartikelsynthese zu suchen ist, noch in einer durch die Au-Nanopartikel verursachten, verminderten Kristallinität der P3HT-Phase, noch in einer konkurrierenden Lichtabsorption durch die Au-Nanopartikel. Anhand der PIA-Ergebnisse konnte der Schluss gezogen werden, dass die integrierten Au-Nanopartikel nicht zu einer vermehrten Bildung langlebiger Polaronen im P3HT beitragen. Eventuell spielen bei der Leistungsminderung schnelle Quenching-Vorgänge des angeregten Zustandes durch die Au-Nanopartikel eine Rolle, die durch die in dieser Arbeit verwendete PIA-Apparatur aufgrund der zu kurzen Lebensdauer der Zwischenzustände nicht erfasst werden konnten. Dies ist jedoch eine reine Hypothese und konnte durch die vorliegenden Experimente nicht nachgewiesen werden.

4.2.3 Solarzellen mit integrierten Au-Py-Nanopartikeln

Als nächster Schritt sollte ein höherer Gehalt an Au-Nanopartikeln ohne isolierende, organische Ligandenhülle in die P3HT/PCBM-Solarzelle integriert werden. Da über die Au-P3HT-Synthese lediglich ein Au-Gehalt von maximal 16 Gew% gegenüber P3HT verwirklicht werden konnte, wurden hierfür Au-Py-Nanopartikel verwendet, die nach der Pyridinbehandlung IVb in Kapitel 4.1.2 hergestellt wurden. Sie hatten einen mittleren Durchmesser von 14.9 nm mit einer Standardabweichung von 21%. Die Ligandenhülle aus Pyridin hat den Vorteil, dass sie aufgrund der nur schwachen Bindung zur Metalloberfläche und dem relativ geringen Siedepunkt von Pyridin

(116°C) einfach durch Erhitzen auf 120°C entfernt werden kann. Dies wurde bei pyridinstabilisierten Halbleiternanopartikeln gezeigt [30], die in Hybridsolarzellen zum Einsatz kommen. Es ist davon auszugehen, dass die Ablösung der Pyridinmoleküle bei den Au-Nanopartikeln ebenfalls bei der angegebenen Temperatur kurz über dem Siedetemperatur von Pyridin stattfindet, da die geringere Stabilität der Au-Py-Nanopartikel verglichen mit den pyridinstabilisierten Halbleiternanopartikeln darauf schließen lässt, dass die Anbindung der Pyridinmoleküle an die Goldoberfläche eher schwächerer Natur ist, als bei den Halbleiternanopartikeln. Da die fertigen Solarzellen in dieser Arbeit auf 140°C getempert wurden, ist davon auszugehen, dass ein großer Teil der Ligandenhülle aus Pyridin verdampfte, und ‚nackte' Au-Nanopartikel in der photoaktiven Schicht zurückblieben. Wie bei den Au-P3HT-Nanopartikeln ist also keine isolierende, organische Ligandenhülle vorhanden, die den Kontakt der Au-Nanopartikel zu dem halbleitenden Polymer beeinträchtigen könnte.

Die Herstellung der P3HT/PCBM-Solarzellen mit integrierten Au-Py-Nanopartikeln wurde wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt, wobei für die aktive Schicht P3HT und PCBM in einem Gewichtsverhältnis von 1:1, in Chlorbenzol gelöst, vorlagen und die Au-Py-Nanopartikel, in Pyridin gelöst, zugegeben wurden, so dass ein Lösungsmittelgemisch von Chlorbenzol und Pyridin mit einem Volumenverhältnis von 5:2 resultierte. Es war nötig ein Lösungsmittelgemisch zu verwenden, da die Au-Py-Nanopartikel lediglich in Pyridin löslich sind, nicht jedoch in reinem Chlorbenzol, während der umgekehrte Fall bei P3HT und PCBM vorliegt, die zwar in Chlorbenzol löslich sind, nicht jedoch in reinem Pyridin. Das Volumenverhältnis des Lösungsmittelgemisches wurde dabei so bestimmt, dass bei dem kleinstmöglichen Verhältnis Chlorbenzol:Pyridin eine Ausflockung von P3HT und PCBM in dem Lösungsmittelgemisch gerade nicht mehr stattfand. Das optimale Volumenverhältnis wurde, von einem 1:1-Gemisch ausgehend, auf 5:2 (Chlorbenzol:Pyridin) bestimmt. Der Gehalt an Au in den Solarzellen betrug ~23 Gew% bezüglich P3HT und entspricht einer deutlichen Steigerung des Au-Gehalts verglichen mit dem maximal erreichbaren bei den Au-P3HT/PCBM-Solarzellen mit 16 Gew% Au. Die Solarzellen werden im Folgenden als 23 Gew% Au/P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin)-Solarzellen bezeichnet. Zum direkten Vergleich wurden unter identischen Bedingungen zwei unterschiedliche P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen ohne Au-Nanopartikel hergestellt: eine P3HT/PCBM-Solarzelle, bei der die Lösung zur Erzeugung der photoaktiven Schicht mit Chlorbenzol als Lösungsmittel vorlag, im Folgenden bezeichnet als P3HT/PCBM(Chlorbenzol)-Solarzelle und eine P3HT/PCBM-Solarzelle, bei der ein Lösungsmittelgemisch aus Chlorbenzol und Pyridin mit einem Volumenverhältnis von

5:2 verwendet wurde, im folgenden bezeichnet als P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin)-Solarzelle.

In Abbildung 4.25 sind die IV-Kurven, die EQE-Messkurven und die UV/Vis-Spektren der 23 Gew% Au/P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin)-Solarzelle, der P3HT/PCBM (Chlorbenzol)- und der P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin)-Referenzsolarzellen dargestellt. Tabelle 4.10 fasst die Solarzellparameter der oben angeführten Solarzellen zusammen.

Solarzelle	V_{OC} *[V]*	J_{SC} *[mA/cm²]*	***FF***	η *[%]*	EQE_{max} *[%]*	$d_{akt.\ Schicht}$ *[nm]*	***akt. Fläche*** *[cm²]*	***Tempern*** *vor/nach dem Aufdampfen*
Referenz 1: P3HT/PCBM (Chlorbenzol)	0.59	8.5	0.51	2.5	56	~60	0.07	vor
Referenz 2: P3HT/PCBM (Chlorbenzol/Pyridin)	0.62	8.7	0.45	2.4	56	~65	0.05	vor
23 Gew% Au/P3HT/PCBM (Chlorbenzol/Pyridin)	0.42	7.1	0.31	1.1	44	~45	0.08	vor

Tabelle 4.10: Solarzellparameter der 23 Gew% Au/P3HT/PCBM (Chlorbenzol/Pyridin)-Solarzelle und der Referenzsolarzellen P3HT/PCBM(Chlorbenzol) und P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin); V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung (EQE_{max}), sowie die Dicke der aktiven Schicht ($d_{akt.Schicht}$), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

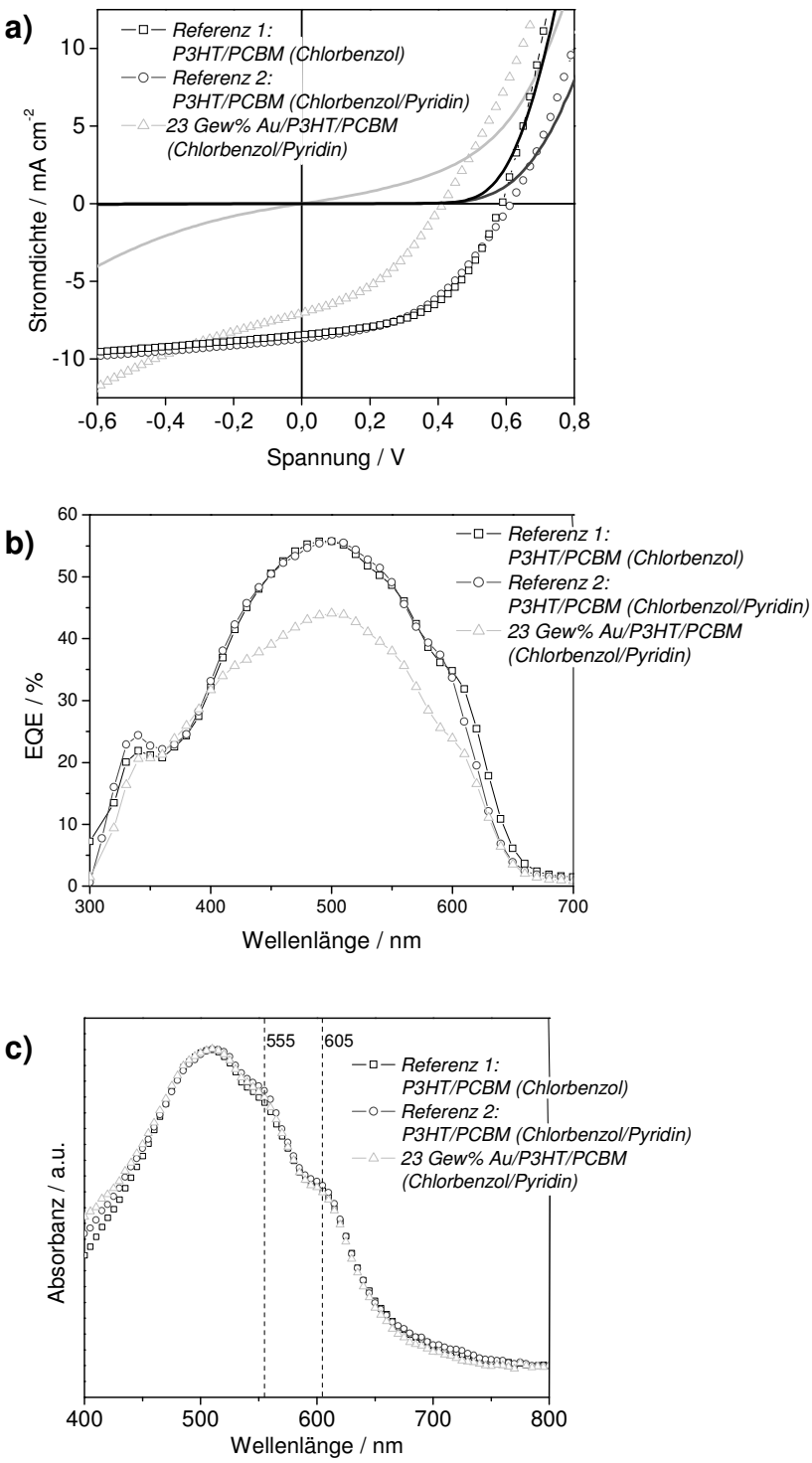


Abbildung 4.25: **(a)** IV-Kennlinien der 23 Gew% Au/P3HT/PCBM (Chlorbenzol/Pyridin)-Solarzelle und der Referenzsolarzellen P3HT/PCBM(Chlorbenzol) und P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin) im Dunkeln (durchgezogene Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen; **(c)** UV/Vis-Spektren der oben genannten Solarzellen; die Spektren wurden um den vertikalen Abstand korrigiert (bei 800 nm auf 0 gesetzt) und das Maximum auf 1 normiert

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Integration pyridinbehandelter Au-Nanopartikel in die aktive Schicht die P3HT/PCBM-Solarzelle nicht verbessert werden konnte. Bei den IV-Kennlinien sind für die beiden Referenzsolarzellen ideale Diodenkennlinien zu erkennen, während bei der Au-Nanopartikel enthaltenden Solarzelle eine Neigung zu Kurzschlussverhalten auszumachen ist, die sich im Abfall der Dunkelkennlinie bei rückwärts gerichteter Spannung ausdrückt. Die Solarzellparameter der Au/P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin)-Solarzelle zeigen durchweg geringere Werte als die Referenzsolarzellen. Ihr Wirkungsgrad liegt bei lediglich 1.1% gegenüber 2.5% bzw. 2.4% der Referenzsolarzellen und das Maximum der EQE bei 44% gegenüber 56% der Referenzsolarzellen.

Die P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen, bei denen neben dem gebräuchlichen Chlorbenzol als Lösungsmittel das Lösungsmittelgemisch aus Chlorbenzol und Pyridin getestet wurde, weisen bei der IV- und der EQE-Messung einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf auf. Auch die Solarzellparameter zeigen nur geringe Unterschiede. Es kann deshalb festgehalten werden, dass die Verwendung des Lösungsmittelgemisches Chlorbenzol:Pyridin mit einem Volumenverhältnis von 5:2 keinen negativen Einfluss auf die Funktion der P3HT/PCBM-Solarzelle hatte, die z.B. in einer geringeren Ordnung der P3HT-Phase hätte bestehen können. Anhand des UV/Vis-Spektrums ist deutlich zu sehen, dass bei beiden Referenzsolarzellen die Ordnung der P3HT-Phase in gleichem Maße ausgebildet ist und somit kein negativer Einfluss des Pyridin enthaltenden Lösungsmittelgemisches auf die Kristallinität der Polymerphase besteht. Dieses Ergebnis ist auch von Interesse für die Herstellung von Hybridsolarzellen, bei denen gängigerweise ein halbleitendes Polymer und Halbleiternanopartikel aus Lösung mit einem Pyridin enthaltenden Lösungsmittelgemisch aufgebracht werden [131][132].

Die Ursache für die geringere Leistung der Solarzelle mit integrierten Au-Nanopartikeln ist nicht eindeutig auszumachen. Eine geringere Ordnung in der Polymerphase des P3HT kann anhand des UV/Vis-Spektrums auf jeden Fall ausgeschlossen werden, ebenso der Einfluss des Lösungsmittelgemisches Chlorbenzol/Pyridin im Gegensatz zum herkömmlich verwendeten reinen Chlorbenzol. Eventuell deutet der geringe Parallelwiderstand der Au/P3HT/PCBM-Solarzelle darauf hin, dass die Au-Nanopartikel teilweise zu Netzwerken aggregiert waren, die dann durchgängige Leitungspfade darstellten. Dies würde auf jeden Fall eine Störung in der Funktion der Solarzelle darstellen. Ebenfalls denkbar sind die schon in den vorigen Kapiteln erwähnten Quenching-Effekte angeregter Zustände durch die Au-Nanopartikel, die zu einer verringerten Anzahl an freien Ladungsträgern führen würden.

4.2.4 Solarzellen mit einer Au-Nanopartikelzwischenschicht

In der Literatur wurde berichtet, dass eine Zwischenschicht aus sphärischen Au-Nanopartikeln, die sich zwischen der ITO- und der PEDOT:PSS-Schicht einer Polymer/Fulleren-Solarzelle befand, eine Feldverstärkung durch die Plasmonenresonanz der Au-Nanopartikel und somit eine erhöhte Lichtabsorption der photoaktiven Schicht bewirkte [17]. Diese Beobachtung sollte hier zunächst anhand des Systems P3HT/PCBM und einer Zwischenschicht aus Stärke-stabilisierten Au-Nanopartikeln (Au-St-Nanopartikeln) nachempfunden werden. Die Schichtfolge der Solarzelle mit Au-St-Nanopartikelzwischenschicht ist in Abbildung 4.26 schematisch wiedergegeben.

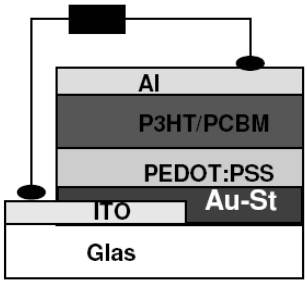


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Schichtfolge bei der P3HT/PCBM-Solarzelle mit einer Zwischenschicht aus Au-St-Nanopartikeln zwischen ITO und PEDOT:PSS

Es wurden Au-St-Nanopartikel, die wie in Kapitel 4.1.6 nach Ansatz I hergestellt wurden, verwendet, wobei der gereinigte Au-St-Nanopartikelniederschlag in 400 µl Wasser im Ultraschallbad gelöst wurde. Diese konzentrierte, kolloidale Lösung wurde zum Aufbringen der Au-St-Nanopartikelschicht verwendet. Die Au-St-Nanopartikel lagen in Form von aggregierten Netzwerken vor, wobei die einzelnen Partikel einen Durchmesser von ~20 nm aufwiesen. Die Au-St-Netzwerkstruktur wurde gewählt, da ihre Lichtabsorption durch die Au-Plasmonenresonanz etwa von 500 bis 700 nm reicht und somit einen weiten Bereich des sichtbaren Spektralbereichs umfasst. Die Solarzellen mit Au-St-Nanopartikelzwischenschicht wurden, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, hergestellt. Jedoch wurden auf den gereinigten ITO-Glasträger zunächst die Au-St-Nanopartikel über Spin-coating aufgebracht. Da die Au-St-Nanopartikel nicht reversibel löslich sind, konnte direkt im Anschluss die PEDOT:PSS-Schicht aufgesponnen werden, ohne die darunter liegende Schicht wieder anzulösen. Zum Vergleich wurde eine P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle ohne Au-Nanopartikel hergestellt. Die Charakterisierung der Solarzellen über IV-Messkurven und EQE ist in Abbildung 4.27 wiedergegeben. Tabelle 4.11 fasst die Solarzellparameter zusammen.

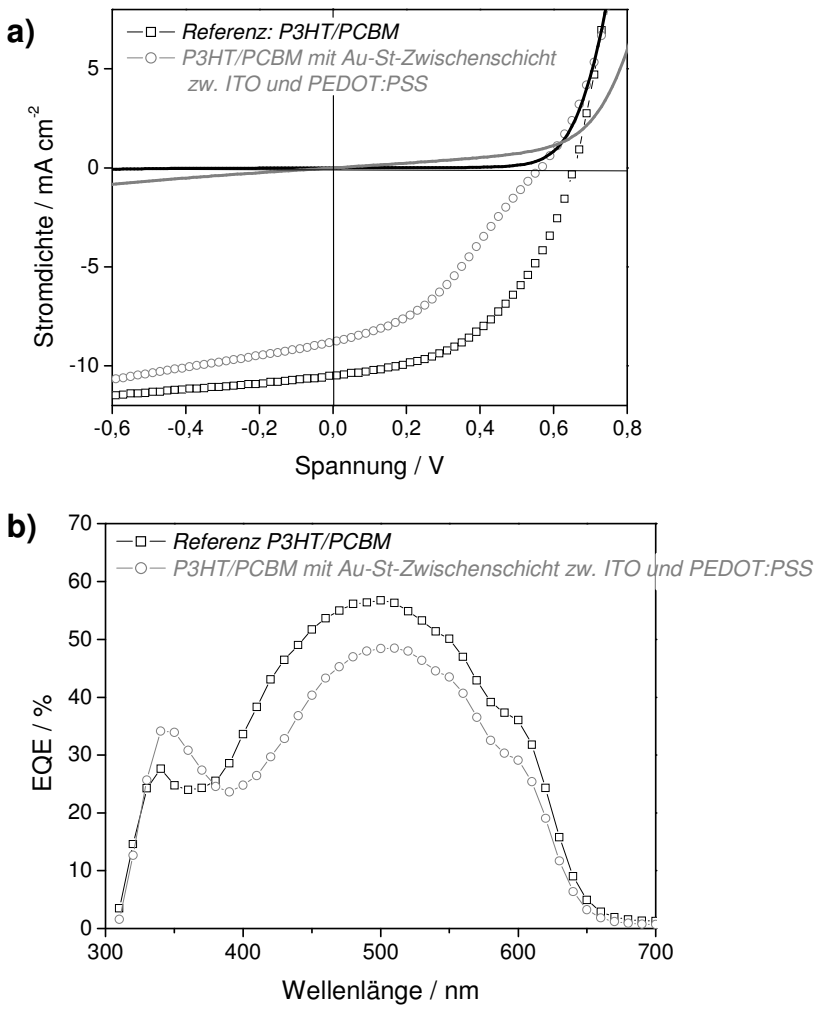


Abbildung 4.27: **(a)** IV-Kennlinien der P3HT/PCBM-Solarzelle mit Au-St-Nanopartikelschicht zwischen ITO und PEDOT:PSS und der Referenzsolarzelle P3HT/PCBM im Dunkeln (durchgezogene Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen

Solarzelle	V_{OC} *[V]*	J_{SC} *[mA/cm²]*	***FF***	η *[%]*	EQE_{max} *[%]*	***akt. Fläche*** *[cm²]*	***Tempern*** *vor/nach dem Aufdampfen*
Referenz P3HT/PCBM	0.66	10.5	0.48	3.3	57	0.04	nach
P3HT/PCBM mit Au-St-Nanopartikelschicht	0.57	8.8	0.37	1.8	48	0.05	nach

Tabelle 4.11: Solarzellparameter der P3HT/PCBM-Solarzelle mit Au-St-Nanopartikelschicht zwischen ITO und PEDOT:PSS und der Referenzsolarzelle P3HT/PCBM; V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung (EQE_{max}), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Die Ergebnisse zeigen, dass die Solarzelle durch die Au-St-Nanopartikelschicht zwischen ITO und PEDOT:PSS nicht verbessert werden konnte. Dies wird an den niedrigeren Werten in allen Solarzellparametern gegenüber der Referenzsolarzelle deutlich. Der Wirkungsgrad der Solarzelle mit Au-St-Nanopartikelzwischenschicht lag bei 1.8% und die EQE bei 48% gegenüber einem Wirkungsgrad von 3.3% und einer EQE von 57% der Referenzsolarzelle. Der Grund könnte eventuell in einer Behinderung des Ladungsübertrags von der Absorberschicht auf die ITO-Anode bestehen. Hier könnten sich einerseits die Stärkemoleküle, die in Form der organischen Hülle der Au-Nanopartikel mit in den Film eingebracht wurden, durch ihre isolierende Wirkung als störend erweisen. Andererseits ist auch denkbar, dass die Au-Nanopartikel selbst den Ladungsübertrag behindern, da sie eine etwas geringere Austrittsarbeit aufweisen als ITO (Austrittsarbeit Au: ~4.5 eV [133], Austrittsarbeit ITO: 4.7 eV [73]), und somit der Lochtransport von der Au-Nanopartikelschicht auf die ITO-Anode erschwert wird. Zu erwähnen ist noch der kleine Knick, der in der IV-Messkurve der Solarzelle mit Au-St-Nanopartikelzwischenschicht unter Beleuchtung zu sehen ist. Solarzellen mit diesem s-förmigen Verlauf der IV-Kennlinie mit einem Wendepunkt nahe der Leerlaufspannung besitzen einen kleinen Füllfaktor. In der Literatur wurde ebenfalls von IV-Messkurven mit Knick bei P3HT/PCBM-Solarzellen berichtet und als Grund ein langsamer Ladungstransport an einem der beiden ableitenden Kontakte angegeben [134]. Diese Möglichkeit scheint auch in dem hier vorliegenden Fall als Grund für den leichten Knick plausibel, da ein erschwerter Ladungsträgerübertrag der positiven Löcher auf die ITO-Anode aufgrund der bereits oben diskutierten Gründe angenommen werden kann.

Es wurden im Weiteren Solarzellen mit einer Au-Nanopartikelzwischenschicht mit variiertem Schichtaufbau untersucht, wobei die Zwischenschicht in diesen Fällen direkt angrenzend an die photoaktive Schicht aufgebracht wurde. In Abbildung 4.28 sind die verwirklichten Schichtfolgen schematisch dargestellt.

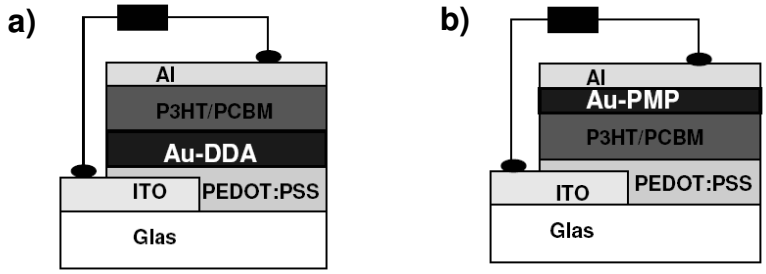


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der Schichtfolge bei der P3HT/PCBM-Solarzelle **(a)** mit einer Zwischenschicht aus Au-DDA-Nanopartikeln zwischen PEDOT:PSS und photoaktiver Schicht und **(b)** mit einer Zwischenschicht aus Au-PMP-Nanopartikeln zwischen der photoaktiven Schicht und der Aluminium-elektrode

Um eine Au-Nanopartikelschicht zwischen PEDOT:PSS und der aktiven Schicht zu verwirklichen, musste sichergestellt werden, dass beim Aufbringen der Au-Nanopartikel nicht die darunter liegende PEDOT:PSS-Schicht angelöst wurde. Außerdem durfte beim Aufbringen der aktiven Schicht nicht die Au-Nanopartikelschicht wieder angelöst werden. Die in wässriger Lösung vorliegenden Au-St-Nanopartikel konnten deshalb nicht verwendet werden, weil sie die PEDOT:PSS-Schicht wieder anlösen würden. Es wurden für die Realisation dieser Schichtfolge Dodecylamin-stabilisierte Au-Nanopartikel (Au-DDA-Nanopartikel) verwendet, die in einem unpolaren, organischen Lösungsmittel gelöst vorlagen. Sie konnten ohne Probleme auf die PEDOT:PSS-Schicht aufgebracht werden. Um ein Anlösen der Au-DDA-Nanopartikel beim Aufbringen der aktiven Schicht, deren Komponenten in einer Lösung mit Chlorbenzol vorlagen, zu verhindern, wurde die fertige Au-Nanopartikelschicht 30 Minuten auf ~140°C erhitzt. Nach dieser Behandlung konnte dann die aktive Schicht, ohne Anlösen der darunter liegenden, aufgebracht werden.

Zur Verwirklichung einer Schicht aus Au-Nanopartikeln zwischen der aktiven Schicht und den Aluminiumkontakten konnten weder die Au-St-Nanopartikel noch die Au-DDA-Nanopartikel verwendet werden. Mit der wässrigen Lösung der Au-St-Nanopartikel wurde die unpolare, aktive Schicht nicht benetzt. Dies hatte beim Spin-Coating zur Folge, dass die Au-St-Nanopartikel (nahezu) vollständig vom Substrat geschleudert wurden und nicht die gewünschte Schicht ausgebildet wurde. Die Au-DDA-Nanopartikel konnten nicht verwendet werden, weil durch deren Lösung die darunter liegende aktive Schicht angelöst worden wäre. Es wurden deshalb mit p-Mercaptophenol stabilisierte Au-Nanopartikel (Au-PMP-Nanopartikel), die in einer isopropanolischen Lösung vorlagen, verwendet. Sie erfüllten beide Bedingungen: die Benetzbarkeit und das Nichtanlösen der aktiven Schicht.

Die Herstellung der Solarzellen wurde wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt. Bei der Solarzelle mit Au-DDA-Nanopartikelzwischenschicht wurden jedoch direkt nach der PEDOT:PSS-Schicht und dem anschließenden Ausheizen die Au-Nanopartikel über Spin-Coating aufgebracht. Es wurde dazu eine Lösung in Toluol mit einer Au-DDA-Nanopartikelkonzentration von 7.5 mg/ml verwendet. Die Nanopartikel waren nach dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Ansatz I, bei 8.5-facher Ansatzgröße hergestellt worden und wiesen einen mittleren Durchmesser von 6.2 nm und eine Standardabweichung von 21% auf. Die fertige Au-DDA-Nanopartikelschicht wurde 30 Minuten auf 140°C erhitzt, um ein Anlösen beim Aufbringen der folgenden Schicht zu verhindern.

Im Fall der Au-PMP-Nanopartikelzwischenschicht wurde eine isopropanolische Lösung mit einer Au-PMP-Nanopartikelkonzentration von 0.9 mg/ml verwendet. Die Au-PMP-Nanopartikel wurden nach dem in Kapitel 4.1.5 beschriebenen Verfahren synthetisiert und hatten einen mittleren Durchmesser von 2.0 nm und eine Standardabweichung von 33%. Die Schicht wurde über Spin-Coating auf die aktive Schicht aufgebracht. Anschließend wurde zum Entfernen von Lösungsmittelresten 30 Minuten auf 70°C geheizt. Dann wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, mit Tempern der aktiven Schicht und Aufdampfen der Aluminiumkontakte fortgefahren.

Für einen direkten Vergleich wurde eine P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle ohne Zwischenschicht aus Au-Nanopartikeln gefertigt, im Folgenden bezeichnet als Referenz 1: P3HT/PCBM. Um den Einfluss des Isopropanols auf die aktive Schicht beim Aufbringen der Au-PMP-Nanopartikel beurteilen zu können, wurde außerdem eine P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle hergestellt, bei der auf die aktive Schicht reines Isopropanol aufgesponnen wurde. Diese Solarzelle wird im Folgenden als Referenz 2: P3HT/PCBM (Isoprop.) bezeichnet.

In Abbildung 4.29 ist die Charakterisierung der Solarzellen über IV-Messkurven und EQE wiedergegeben. Tabelle 4.12 fasst die Solarzellparameter zusammen.

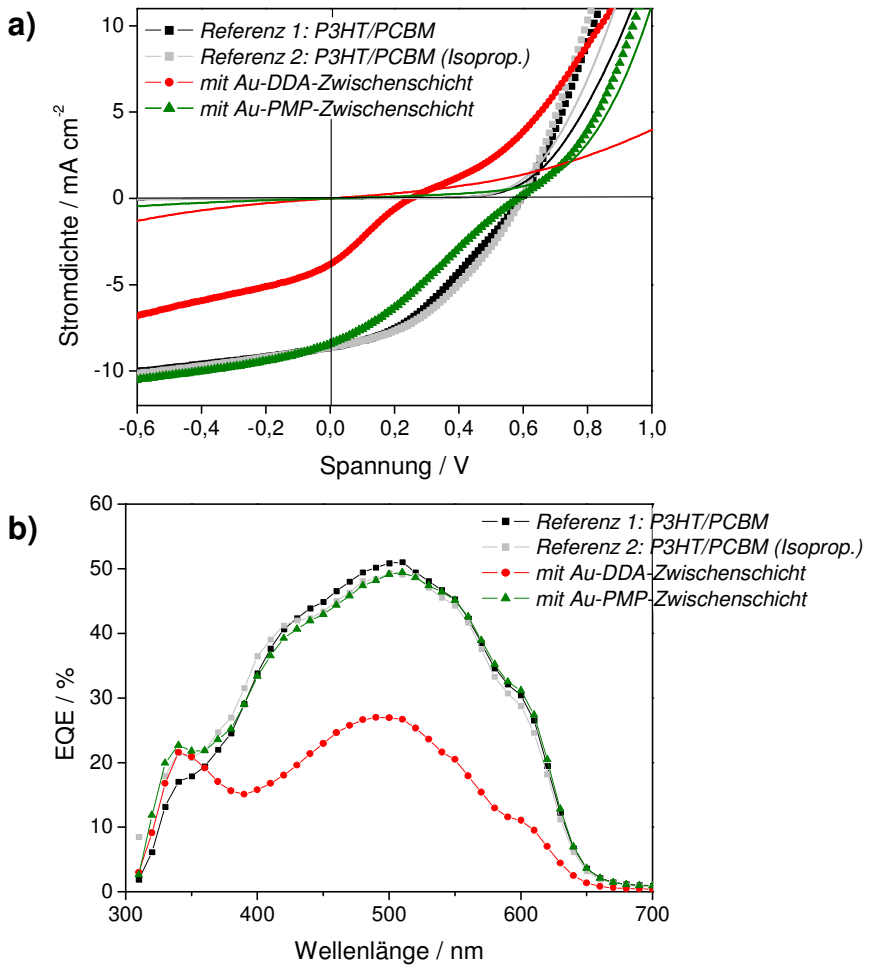


Abbildung 4.29: **(a)** IV-Kennlinien der P3HT/PCBM-Solarzellen mit Au-DDA-Nanopartikelschicht zwischen PEDOT:PSS und aktiver Schicht, mit Au-PMP-Nanopartikelschicht zwischen aktiver Schicht und Aluminium, sowie der unbehandelten und der mit Isopropanol behandelten P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen im Dunkeln (durchgezogene Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen

Solarzelle	V_{OC} *[V]*	J_{SC} *[mA/cm²]*	***FF***	η *[%]*	EQE_{max} *[%]*	***akt. Fläche*** *[cm²]*	***Tempern*** *vor/nach dem Aufdampfen*
Referenz 1: P3HT/PCBM	0.60	8.6	0.36	1.9	51	0.07	vor
Referenz 2: P3HT/PCBM (Isoprop.)	0.60	8.6	0.40	2.0	49	0.04	vor
mit Au-DDA-Nanopartikelschicht	0.26	3.8	0.23	0.2	27	0.05	nach
mit Au-PMP-Nanopartikelschicht	0.59	8.4	0.28	1.4	49	0.08	vor

Tabelle 4.12: Solarzellparameter der oben genannten Solarzellen; V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung (EQE_{max}), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Wie die Ergebnisse zeigen, konnte die P3HT/PCBM-Solarzelle durch den Einbau einer Au-DDA- bzw. einer Au-PMP-Nanopartikelzwischenschicht nicht verbessert werden. Die Referenzsolarzellen zeigten mit einem Wirkungsgrad von 1.9% der unbehandelten P3HT/PCBM-Solarzelle bzw. 2.0% der mit Isopropanol behandelten Solarzelle und einer EQE von 51% bzw. 49% ähnliche Werte. Es kann deshalb geschlossen werden, dass das Isopropanol, obwohl es nicht in wasserfreier Form verwendet wurde, nicht die Funktion der aktiven Schicht der Solarzellen hinderlich beeinflusste. Bei den Solarzellen mit einer Au-Nanopartikelzwischenschicht fällt der s-förmige Verlauf der IV-Kurven unter Beleuchtung auf, der wie oben bereits diskutiert, eventuell auf ein Problem beim Ladungsübertrag von der aktiven Schicht auf die ableitenden Elektroden hinweist [134].

Die Solarzelle mit Au-PMP-Nanopartikelschicht zwischen der aktiven Schicht und der Aluminiumelektrode zeigte bei der Leerlaufspannung und dem Kurzschlussstrom mit 0.59 V und 8.4 mA/cm^2 nur geringfügig kleinere Werte als die Referenzsolarzellen. Jedoch resultiert durch den s-förmigen Knick in der IV-Messkurve ein wesentlich kleinerer Füllfaktor (FF = 0.28) und somit ein Wirkungsgrad von lediglich 1.4%. Es wird für möglich gehalten, dass der s-förmige Kurvenverlauf und der Abfall in der Leistung der Solarzelle durch ein Problem beim Ladungsübertrag von der aktiven Schicht auf die Aluminiumelektroden hervorgerufen wurden. Der Ladungsübertrag könnte einerseits durch die die Au-Nanopartikel umgebenden, organischen Liganden, die eine isolierende Wirkung haben, behindert werden. Andererseits könnte die Au-Nanopartikelschicht eine Verringerung des inneren elektrischen Feldes der Solarzelle verursachen, das sich zwischen der ITO-Anode und der Kathode aufbaut, da Gold mit 4.5 eV [133] eine größere Austrittsarbeit besitzt als Aluminium mit 4.3 eV [73]. In der Literatur wurde von einer Polymer/PCBM-Solarzelle mit ITO-Anode berichtet, bei der unterschiedliche Materialen als Kathode eingesetzt wurden. Mit Gold anstelle von Aluminium als Kathode wurde sowohl eine Verringerung der Leerlaufspannung als auch eine deutliche Verringerung des Kurzschlussstroms festgestellt [135]. Diese Aussagen stützen die hier gemachten Beobachtungen, dass eine Au-Nanopartikelschicht zwischen der aktiven Schicht und der Aluminiumkathode für eine Steigerung der Effizienz der Solarzelle nicht als sinnvoll zu erachten ist.

Bei der Solarzelle mit Au-DDA-Nanopartikelschicht zwischen PEDOT:PSS und der aktiven Schicht war ein starker Abfall bei allen Solarzellparametern zu beobachten. Nimmt man noch den niedrigen Füllfaktor durch den s-förmigen Kurvenverlauf hinzu, resultierte letztendlich ein Wirkungsgrad von nur noch 0.2%. Auffallend bei der Solarzelle war die Trübung des Devices durch die Au-DDA-Nanopartikel. Vermutlich hatten die Dodecylaminliganden zu der Trübung geführt, da es auch bei der Solarzelle

mit einer hohen Konzentration an Au-DDA-Nanopartikeln, die in die aktive Schicht integriert waren, zu einer Trübung kam. Dieses Phänomen wurde bei Solarzellen mit Zwischenschichten aus Au-Nanopartikeln, die mit anderen Liganden stabilisiert waren, nicht beobachtet. Da die getrübte Au-DDA-Nanopartikelzwischenschicht sich, von der Lichteinfallsrichtung aus gesehen, vor der aktiven Schicht befand, ist der starke Leistungsabfall der Solarzelle zu verstehen. Natürlich besteht auch hier die Möglichkeit, dass die Au-DDA-Nanopartikel und vor allem die organischen Liganden mit ihrer isolierenden Wirkung zu einer Behinderung der Ladungsübertragung von der aktiven Schicht auf die ITO-Anode führten. Für diese Vermutung spricht wiederum der s-förmige Kurvenverlauf der IV-Kennlinie.

Es kann somit zusammengefasst werden, dass die P3HT/PCBM-Solarzelle durch die Einfügung einer Au-Nanopartikelzwischenschicht im Deviceaufbau nicht verbessert werden konnte. Einerseits ist zu vermuten, dass es durch die organischen Liganden, mit denen die Au-Nanopartikel stabilisiert waren, zu einer Hinderung beim Ladungsübertrag von der aktiven Schicht auf die ableitenden Elektroden kam. Andererseits scheint auch die gewählte Lage der Au-Nanopartikelschicht im Deviceaufbau nicht immer günstig gewesen zu sein. Dies betrifft vor allem die Lage der Au-Nanopartikelschicht in Angrenzung an die Aluminiumkathode, die zu einer Verringerung des inneren elektrischen Feldes führt. Es kann jedoch durch die obigen Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden, dass bei einer Verwendung von Au-Nanopartikeln ohne störende, organische Ligandenhülle mit geeigneter Lage im Deviceaufbau eine Effizienzsteigerung der Solarzellen hätte bewirkt werden können. Diese Untersuchung konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche kolloidale Au-Nanopartikel synthetisiert und in eine P3HT/PCBM-Solarzelle integriert. Der Einfluss der Au-Nanopartikel auf die Wirkungsweise der Solarzelle wurde systematisch untersucht.

Bei den Synthesen der kolloidalen Au-Nanopartikel wurden einige wie in der Literatur beschrieben durchgeführt. Hierzu gehören eine Synthesemethode der Dodecylamin-stabilisierten Au-Nanopartikel und die Synthesen der Hexanthiol-stabiliserten, der p-Mercaptophenol-stabilisierten und der Gerbsäure-stabilisierten Au-Nanopartikel. Es sollen hier jedoch vor allem noch einmal die Synthesen hervorgehoben werden, bei denen neue Erkenntnisse über die Synthesemethode und über die Eigenschaften der Au-Nanopartikel gewonnen werden konnten.

Zu den Neuheiten gehört die Synthese der Dodecylamin-stabiliserten Au-Nanopartikel (Au-DDA-Nanopartikel), bei der die für Platin-Nanopartikel entwickelte Synthesemethode erstmals auf Au-Nanopartikel angewendet und das Verhalten der Au-Nanopartikel bei einem Scale-up untersucht wurde. Es konnten durch diese Synthesemethode sphärische Au-DDA-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von bis zu 7.2 nm gewonnen werden, die vor allem bei einem Scale-up um den Faktor 8.5 eine sehr gute Monodispersität mit einer Standardabweichung von lediglich 11% aufwiesen. Diese Methode stellt somit eine Möglichkeit dar, um relativ große, monodisperse Au-DDA-Nanopartikel herzustellen, die in einer vergleichbaren Größenordnung und mit vergleichbar geringer Dispersität bisher kaum in der Literatur vorgestellt wurden. Meist wird von Au-DDA-Nanopartikeln mit einem geringeren, mittleren Durchmesser und mit breiterer Größenverteilung berichtet [91][93]. Die hier synthetisierten Au-DDA-Nanopartikel unterschieden sich dabei stark von den in gleicher Weise synthetisierten Platin-Nanopartikeln, die bei einfacher Ansatzgröße einen mittleren Durchmesser von lediglich 2.3 nm mit einer Standardabweichung von 13% aufwiesen [136], während sich bei einem Scale-up um den Faktor 8.5 Platin-Nanodrähte bildeten [136].

Des Weiteren wurde der Unterschied in der Stabilität gereinigter und nicht gereinigter, kolloidaler Au-DDA-Nanopartikellösungen aufgezeigt, wobei die ungereinigten Proben eine gute Langzeitstabilität von mindestens 7 Tagen aufwiesen, während bei den gereinigten Proben, aufgrund einer nach der Reinigung eintretenden,

unzureichenden Stabilisierung durch die Ligandenhülle, bereits nach 24 Stunden deutliche Aggregationen der Au-Nanopartikel zu sehen waren.

Die Pyridinbehandlung der Au-DDA-Nanopartikel zur Entfernung der organischen Ligandenhülle wurde hier erstmals erfolgreich auf Goldnanopartikel angewendet, indem die von Halbleiternanopartikeln bekannten Reaktionsbedingungen [98] so modifiziert wurden, dass die Pyridinbehandlung ohne Aggregation der Au-Nanopartikel durchgeführt werden konnte und in kolloidaler Lösung Pyridin-stabilisierte Au-Nanopartikel (Au-Py-Nanopartikel) mit einem mittleren Durchmesser von ~ 6 nm erhalten wurden. Verglichen mit den Halbleiternanopartikeln waren die Reaktionsbedingungen bei den Au-Nanopartikeln mit Raumtemperatur und einer Rührzeit von lediglich 15 Minuten wesentlich milder. Lediglich bei der Reinigung der Au-Py-Nanopartikel durch Ausfällen mit Hexan konnte eine leichte Aggregation der Partikel nicht verhindert werden, sodass im gereinigten Zustand Au-Py-Netzwerke mit einem mittleren Durchmesser der aggregierten Partikel von ~ 16 nm erhalten wurden. Die Aggregation konnte jedoch gering gehalten werden, indem für das Ausfällen der Partikel die geringstmögliche Menge an Hexan eingesetzt wurde. Um eine Aggregation der Au-Nanopartikel zu vermeiden, müsste eine Aufreinigungsmethode gefunden werden, bei der die Partikel in Lösung gereinigt werden können. Die Pyridinbehandlung stellt eine einfache Möglichkeit zur Erzeugung von ‚nackten' Au-Nanopartikeln dar, da die Pyridinliganden einfach durch Erhitzen auf mindestens 120°C entfernt werden können [30].

Die Synthese der P3HT-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-P3HT-Nanopartikel) war zwar aus der Literatur bekannt [101], jedoch zeigten die Partikel bei dem angegebenen Mengenverhältnis der Reagenzien eine starke Aggregationstendenz. Es wurde deshalb hier das Mengenverhältnis Au zu P3HT auf 1 zu 3.4 optimiert, wobei bei diesem Mengenverhältnis keine Aggregation der Partikel auftrat und die Partikel einen mittleren Durchmesser von 3.7 nm aufwiesen. Außerdem wurde der maximal erreichbare Goldgehalt in den Au-P3HT-Nanopartikeln auf 16 Gew% Au bestimmt. Größere Au-Gehalte konnten durch die benutzte Synthesemethode nicht erzielt werden, während kleinere kein Problem darstellten, was anhand der Au-P3HT-Nanopartikel mit 3 Gew% Au gezeigt wurde.

Auch die Synthese der Stärke-stabilisierten Au-Nanopartikel (Au-St-Nanopartikel) war aus der Literatur bekannt [115]. Es konnten jedoch hier die Synthesebedingungen so eingestellt werden, dass gezielt Au-St-Netzwerke, bei denen die aggregierten Partikel einen Durchmesser von ~ 20 nm aufwiesen, hergestellt werden konnten. Außerdem wurde der Einfluss des pH-Werts auf die Nanopartikelsynthese untersucht. Bei einem

pH-Wert >10 wurden die soeben beschriebenen Au-St-Netzwerke erhalten, während sich bei kleineren pH-Werten (10 bzw. 8) sphärische Partikel bildeten, die jedoch mit 10 bzw. 15 nm einen deutlich größeren, mittleren Durchmesser aufwiesen als in der Literatur berichtet [115]. Neu ist auch die erfolgreiche Herstellung von Au-St-Nanopartikeln nach einer Synthesemethode, die bisher nur mit Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) als stabilisierendem Polymer durchgeführt wurde [116]. Hierbei wurden sphärische Au-St-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4.5 nm erhalten.

Die Untersuchung von P3HT/PCBM-Solarzellen mit integrierten Au-Nanopartikeln stützte sich zunächst auf die Aussagen von Kim et al., dass in die bulk-heterojunction-Schicht integrierte Au-DDA-Nanopartikel zu einer verbesserten Leistung der Poly(3-octylthiophen)/C_{60}-Solarzelle geführt hätten [16]. Als Grund für die Leistungssteigerung wurde eine verbesserte Leitfähigkeit der aktiven Schicht angegeben [16]. Diese Aussagen konnten für das hier untersuchte System P3HT/PCBM nicht bestätigt werden. Bei einer geringen Au-DDA-Nanopartikelkonzentration von 3 Gew% bezogen auf P3HT, wie sie in etwa auch von Kim et al. verwendet wurde, wurde ein geringer Abfall im Wirkungsgrad der Solarzelle von 3.2% auf 2.9% registriert. Eine Solarzelle, bei der eine weit größere Au-DDA-Nanopartikelkonzentration von über 50% in die aktive Schicht integriert worden war, zeigte sehr geringe Solarzellparameter und einen Wirkungsgrad von lediglich 0.4%. Eine erhöhte Leitfähigkeit der aktiven Schicht konnte bei den hier durchgeführten Untersuchungen nicht festgestellt werden. Da die Au-DDA-Nanopartikel von einer dicken, isolierenden Schicht aus organischen Liganden umgeben sind, sollten sie sich eher hinderlich auf die Leitfähigkeit auswirken.

Im nächsten Schritt wurden direkt mit P3HT stabilisierte Au-Nanopartikel, die von keiner zusätzlichen, organischen Ligandenhülle umgeben waren, in die photoaktive Schicht der P3HT/PCBM-Solarzelle integriert. Auch in diesem Fall war die Integration der Au-Nanopartikel mit einem Leistungsabfall der P3HT/PCBM-Solarzelle verbunden, der mit zunehmender Au-Konzentration in der aktiven Schicht größer wurde. Die genauen Auswirkungen der Au-Nanopartikel in der photoaktiven Schicht konnten hier nicht bestimmt werden. Jedoch kann sicher ausgesagt werden, dass die Au-Nanopartikel nicht die Kristallinität der Polymerphase verminderten und dass keine konkurrierende Lichtabsorption durch die Au-Nanopartikel auftrat. Auch die Mobilität der Löcher der Polymerphase blieb bei der geringen Au-Nanopartikelkonzentration von 3 Gew% unverändert erhalten. Außerdem wurde eine chemische Veränderung des P3HTs durch dessen Einbeziehung in die Au-Nanopartikelsynthese ausgeschlossen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Au-Nanopartikel nicht zu einer vermehrten Bildung von langlebigen Polaronen beitragen.

Da durch den Einbau von P3HT-stabilisierten Au-Nanopartikeln lediglich ein Gehalt an Au von 16 Gew% bezüglich P3HT verwirklicht werden konnte, wurden pyridinbehandelte Au-Nanopartikel verwendet, um eine P3HT/PCBM-Solarzelle mit höherer Au-Konzentration in der aktiven Schicht untersuchen zu können, bei der keine störenden Liganden vorhanden waren. Auch in diesem Fall verursachten die integrierten Au-Nanopartikel, die in einer Konzentration von ~23 Gew% Au bezüglich P3HT vorlagen, eine Leistungsminderung der Solarzelle. Außerdem war ein verminderter Parallelwiderstand zu beobachten, der vermutlich auf die Aggregation der Au-Nanopartikel unter Ausbildung kontinuierlicher Leitungsbahnen durch die aktive Schicht, zurückzuführen war. Die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Chlorbenzol und Pyridin zum Aufbringen der aktiven Schicht wurde als Ursache für die Leistungsminderung ausgeschlossen, da eine reine P3HT/PCBM-Solarzelle ohne Au-Nanopartikel, deren aktive Schicht aus einer Lösung mit diesem Lösungsmittelgemisch aufgebracht wurde, sich nicht von einer normalen P3HT/PCBM-Referenzsolarzelle unterschied. Diese Erkenntnis ist auch interessant für Hybridsolarzellen, bei denen häufig Lösungsmittelgemische aus Chlorbenzol und Pyridin zum Aufbringen der aktiven Schicht, die in diesem Fall aus einer Mischung eines halbleitenden Polymers und Halbleiternanopartikeln besteht, eingesetzt werden [131][132].

Als Grund für die Leistungsminderung bei den P3HT/PCBM-Solarzellen mit integrierten Au-Nanopartikeln wird angenommen, dass durch die Nanopartikel Quenchingeffekte angeregter Zustände auftraten, die letztendlich zu einer geringeren Anzahl an freien Ladungsträgern führten. Dass an der Phasengrenze zu den ableitenden Elektroden Quenchingeffekte auftreten können, ist ein bekanntes Problem und wurde z.B. für das Quenching von C_{60}-Exzitonen an einer Au-Oberfläche gezeigt [137].

Auch durch den Einbau einer Au-Nanopartikelzwischenschicht in den Deviceaufbau konnte keine Verbesserung der Solarzellleistung erreicht werden. Es scheint hier vor allem der Ladungsübertrag von der aktiven Schicht auf die ableitenden Elektroden durch die Zwischenschicht störend beeinflusst worden zu sein. Es ist nicht auszuschließen, dass die Behinderung in der Ladungsübertragung durch die organischen Liganden ausgelöst wurde. Jedoch ist bei der Au-Nanopartikelschicht, die zwischen der aktiven Schicht und der Aluminiumelektrode aufgebracht wurde, auch denkbar, dass aufgrund der höheren Austrittsarbeit von Au im Vergleich zu Aluminium eine Hinderung bezüglich des Ladungsübertrags auftrat. Die Aussage von Sue et al., dass eine Zwischenschicht aus Au-Nanopartikeln im Deviceaufbau einer Polymer/Fulleren-Solarzelle zu einer erhöhten Lichtabsorption der photoaktiven Schicht führte, die aus einer elektrischen Felderhöhung durch die Plasmonenresonanz der Au-Nanopartikel

resultiert [17], konnte anhand der hier durchgeführten Experimente nicht nachvollzogen werden.

Eine Optimierung der P3HT/PCBM-bulk-heterojunction-Solarzelle durch die Integration kolloidaler Au-Nanopartikel konnte anhand der Ergebnisse dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Für die Verbesserung von Polymer/Fulleren-Solarzellen sollten somit andere Optimierungsmöglichkeiten in Erwägung gezogen werden. Einige vielversprechende Alternativen sollen im Folgenden kurz aufgezeigt werden. Da die Morphologie der aktiven Schicht eine zentrale Rolle für die Exzitonendissoziation und den Ladungstransport spielt, ist eine äußerst wichtige Optimierungsmöglichkeit die Morphologiekontrolle. Neben der Wahl des Lösungsmittels, des Donor/Akzeptor-Mischungsverhältnisses, der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und einer thermischen Nachbehandlung sind hier als neue Ansätze der Zusatz von Additiven [77][138] und die Bildung der aktiven Schicht in kontrollierten Strukturen z.B. in einer Kern/Schale-Nanodrahtanordnung [139] zu nennen. Ein weiterer wichtiger Optimierungsansatz ist die Herstellung und Verwendung neuer Materialien. Als Donor-Komponente sind Polymere mit geringer Bandlücke interessant, die aufgrund ihres Absorptionsspektrums, das bis in den nahen Infrarotbereich reicht, eine bessere Nutzung des Sonnenlichtspektrums versprechen [140]. Neue Fullerenderivate als Akzeptoren mit verbesserten, elektronischen Eigenschaften lassen auf eine Steigerung der Leerlaufspannung und der Lichtabsorption hoffen [141][142]. Auch durch Änderungen im Deviceaufbau können Leitungssteigerungen der Solarzelle erreicht werden, z.B. durch eine zusätzliche TiO_x-Schicht zwischen der aktiven Schicht und der Aluminiumelektrode [75][77]. Alle oben genannten Verbesserungsansätze zeigen realistische Aussichten auf eine Optimierung der Polymer/Fulleren-bulk-heterojunction-Solarzelle. Eine Weiterforschung sollte sich deshalb auf eine der oben aufgezeigten Gebiete richten, da sich die in dieser Arbeit untersuchte Integration von kolloidalen Goldnanopartikeln als nicht erfolgreich bei der Optimierung von P3HT/PCBM-bulk-heterojunction-Solarzellen herausgestellt hat.

6 Literaturverzeichnis

[1] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology,* Chem. Rev. **2004**, *104*, 293-346

[2] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications*, ChemPhysChem **2000**, *1*, 18-52

[3] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle*, Angew. Chem. **2007**, *119*, 4714-4745

[4] B. L. Cushing, V. L: Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*, Chem. Rev. **2004**, *104*, 3893-3946

[5] K. R. Catchpole, A. Polman, *Design principles for particle plasmon enhanced solar cells*, Appl. Phys. Lett. **2008**, *93*, 191113

[6] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar, E. T. Yu, *Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **2006**, *89*, 093103

[7] S. Barazzouk, S. Hotchandani, *Enhanced charge separation in chlorophyll a solar cell by gold nanoparticles*, J. Appl. Phys. **2004**, *96*, 12, 7744-7746

[8] S. Barazzouk, P. V. Kamat, S. Hotchandani, *Photoinduced Electron Transfer between Chlorophyll a and Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B **2005**, *109*, 716-723

[9] N. Chandrasekharan, P. V. Kamat, *Improving the Photoelectrochemical Performance of Nanostructured TiO_2 Films by Adsorption of Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B **2000**, *104*, 10851-10857

[10] T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, S. Fukuzumi, *Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc. **2005**, *127*, 1216-1228

[11] P. V. Kamat, *Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion*, J. Phys. Chem. C **2007**, *111*, 2834-2860

[12] V. Dhas, S. Muduli, W. Lee, S. Han, S. Ogale, *Enhanced conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on ZnO bifunctional nanoflowers loaded with gold nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **2008**, *93*, 243108

[13] O. Stenzel, A. Stendal, K. Voigtsberger, C. von Borczyskowski, *Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **1995**, *37*, 337-348

[14] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, D. Meissner, *Metal cluster enhanced organic solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2000**, *61*, 97-105

[15] A. Yakimov, S. R. Forrest, *High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters*, Appl. Phys. Lett. **2002**, *80*, 9, 1667-1669

[16] K. Kim, D. L. Carroll, *Roles of Au and Ag nanoparticles in efficiency enhancement of poly(3-octylthiophene)/C_{60} bulk heterojunction photovoltaic devices*, Appl. Phys. Lett. **2005**, *87*, 203113

[17] C.-W. Sue, H.-T. Hsieh, G.-D. J. Su, *Enhanced optical absorption of organic materials via surface plasmon resonance in gold nanoparticles*, Proc. of SPIE **2007**, *6656*, 66561L

[18] M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll, *Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Photovoltaic Cells*, Organic Letters **2005**, *7*, 26, 5749-5752

[19] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C_{61} blends*, Appl. Phys. Lett. **2005**, *87*, 083506

[20] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, Nature **2005**, *4*, 864-868

[21] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology*, Adv. Funct. Mater. **2005**, *15*, 1617-1622

[22] A. J. Moulé, K. Meerholz, *Controlling Morphology in Polymer-Fullerene Mixtures*, Adv. Mater. **2008**, *20*, 240-245

[23] X. Yang, J. Loos, *Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control*, Macromolecules **2007**, *40*, 5, 1353-1362

[24] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, V. Dyakonov, *Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites*, Nanotech. **2004**, *15*, 1317-1323

[25] S. Wang, C. Li, F. Chen, G. Shi, *Layer-by-layer deposited multilayer films of water soluble polythiophene derivative and gold nanoparticles exhibiting photoresponsive properties*, Nanotech. **2007**, *18*, 185707

[26] J. Tang, H. Rong, X. Li, B. Zou, J. Li, *The Photoelectric Response of Gold-Nanoparticle Monolayers*, ChemPhysChem **2007**, *8*, 1611-1614

[27] P. G. Nicholson, V. Ruiz, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Enhanced visible photoluminescence in ultrathin poly(3-hexylthiophene) films by incorporation of Au nanoparticles*, Chem. Commun. **2005**, 1052-1054

[28] M. Tanaka, R. Fujita, H. Nishide, *Alternate network film of thiol group-terminated polythiophene and gold nanoparticles*, Polymer **2007**, *48*, 5884-5888

[29] N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity*, Phys. Rev. B. **1996**, *54*, 24, 17628-17637

[30] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, W. C. Libby, G. L. Whiting, A. P. Alivisatos, *Controlling the Morphology of Nanocrystal-Polymer Composites for Solar Cells*, Adv. Funct. Mater **2003**, *13*, 1, 73-79

[31] B. P. Rand, P. Pneumans, S. R. Forrest, *Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters*, J. Appl. Phys. **2004**, *96*, 12, 7519-7526

[32] S. L. Flegler, J. W. Heckman Jr., K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie, Grundlagen – Methoden – Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, Oxford, **1995**

[33] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, Basics I*, Springer Verlag, New York, **1996**

[34] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy,* Springer-Verlag, Berlin, **1984**

[35] R. H. Lange, J. Blödorn *Das Elektronenmikroskop TEM + REM*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**

[36] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2002**

[37] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, **1989**

[38] L. Bornemann, *Grenzflächencharakterisierung von polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se_2 mit Hilfe der Quantenausbeute*, Diplomarbeit **1997**, Universität Oldenburg

[39] M. Pientka, *Optische- und Magnetresonanzspektroskopie angeregter Zustände in konjugierten Polymeren und Fullerenen*, Dissertation **2005**, Universität Oldenburg

[40] M. Pientka, V. Dyakonov, D. Meissner, A. Rogach, D. Talapin, H. Weller, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Photoinduced charge transfer in composites of conjugated polymers and semiconductor nanocrystals*, Nanotechnology **2004**, *15*, 163-170

[41] Veeco Instruments Inc., *Dektak 6M Manual*, **2002, 2004, 2006**

[42] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals*, Small **2008**, *4*, 310-325

[43] Y. Yin, A. P Alivisatos, *Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface*, Nature **2005**, *437*, 664-670

[44] C.B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies*, Annu. Rev. Mater. Sci. **2000**, *30*, 545-610

[45] T. Sugimoto, *Preparation of Monodispersed Colloidal Particles*, Adv. Colloid Interface Sci. **1987**, *28*, 65-108

[46] E. Matijević, *Monodispersed Colloids: Art and Science*, Langmuir **1986**, *2*, 12-20

[47] G. B. Kauffman, *The Role of Gold in Alchemy. Part II*, Gold Bull. **1985**, *18*, 2, 69-78

[48] H. B. Weiser, *Inorganic Colloidal Chemistry*, John Wiley and Sons, **1933**, New York

[49] W. Ostwald, *Zur Geschichte des kolloiden Goldes*, Kolloid-Z. **1909**, *4*, 5-14

[50] M. Faraday, *Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light*, Philos. Trans. R. Soc. **1857**, *147*, 145-181

[51] T. Graham, *Liquid Diffusion Applied to Analysis*, Philos. Trans. R. Soc. **1861**, *151*, 183-224

[52] H. Siedentopf, R. Zsigmondy, *Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser*, Ann. Phys. **1902**, *315*, 1, 1-39

[53] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Phys. **1905**, *17*, 549-560

[54] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. **1908**, *330*, 3, 377-445

[55] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold*, Disc. Faraday Soc. **1951**, *11*, 55-75

[56] R. Zsigmondy, P.A. Thiessen, *Das kolloidale Gold*, Leipzig **1925**, Akadem. Verlagsges.

[57] G. Frens, *Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions,* Nature. Physical Science **1973**, *241*, 20-22

[58] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Welden, *$Au_{55}[P(C_6H_5)_3]_{12}Cl_6$ – ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe*, Chem. Ber. **1981**, *114*, 3634-3642

[59] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 801-802

[60] J. Turkevich, *Colloidal Gold. Part I, Historical and Preparative Aspects, Morphology and Structure*, Gold Bull. **1985**, *18*, 3, 86-91

[61] J. Turkevich, *Colloidal Gold. Part II, Colour, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties*, Gold Bull. **1985**, *18*, 4, 125-131

[62] M. A. Hayat, *Colloidal Gold, Principles, Methods and Applications*, Academic Press, **1989**

[63] G. Schmid, *Large Clusters and Colloids. Metals in the Embryonic State*, Chem. Rev. **1992**, *92*, 1709-1727

[64] G. Schmid, L. F. Chi, *Metal Clusters and Colloids*, Adv. Mater. **1998**, *10*, 7, 515-526

[65] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*, J. Am. Chem. Soc. **1950**, *72*, 11, 4847-4854

[66] H. Reiss, *The Growth of Uniform Colloidal Dispersions*, J. Chem. Phys. **1951**, *19*, 482-487

[67] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, J. Phys. Chem. B **2003**, *107*, 668-677

[68] J. Turkevich, G. Garton, P. C. Stevenson, *The Color of Colloidal Gold*, J. Coll. Sci. **1954**, *9*, Supplement 1, 26-35

[69] S. Link, M. A. El-Sayed, *Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B **1999**, *103*, 4212-4217

[70] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes*, Chem. Soc. Rev. **2006**, *35*, 209-217

[71] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics*, Nature **2003**, *424*, 824-830

[72] F. Aussenegg, H. Ditlbacher, *Plasmonen als Lichttransporter*, Phys. Unserer Zeit **2006**, *5*, 37, 220-226

[73] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Plastic Solar Cells*, Adv. Funct. Mater **2001**, *11*, 1, 15-26

[74] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*, J. Mater. Res. **2004**, *19*, 7, 1924-1945

[75] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Polymer-Fullerene Composite Solar Cells*, Angew. Chem., Int. Ed. **2008**, *47*, 58-77

[76] B. Kippelen, J.-L. Brédas, *Organic photovoltaics*, Energy Environ. Sci. **2009**, *2*, 251-261

[77] L.-M. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells*, Adv. Mater. **2009**, *21*, 1434-1449

[78] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, *Organic photovoltaics: concepts and realization*, Springer Verlag, Berlin **2003**

[79] American Society for Testing and Materials, ASTM G173-03 Terrestrial Reference Spectra at Air Mass 1.5, derived from SMARTS2 version 2.9.2

[80] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Photoinduced Electron Tranfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*, Science **1992**, *258*, 1474-1476

[81] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, S. Sariciftci, *Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time*, Chem. Phys. Lett. **2001**, *340*, 232-236

[82] S. Cook, R. Katoh, A. Furube, *Ultrafast Studies of Charge Generation in PCBM:P3HT Blend Films following Excitation of the Fullerene PCBM*, J. Phys. Chem. **2009**, *113*, 2547-2552

[83] K.-Y. Jen, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *Highly Conducting, Soluble, and Environmentally-stable Poly(3-alkylthiophenes)*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 1346-1347

[84] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives*, J. Org. Chem. **1995**, *60*, 532-538

[85] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties*, J. Am. Chem. Soc. **1995**, *117*, 233-244

[86] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*, Science **1995**, *270*, 1789-1791

[87] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, J. R. Durrant, *Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene*, Appl. Phys. Lett. **2005**, *86*, 063502

[88] B. Grévin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, J. P. Travers, *Multi-scale scanning tunneling microscopy imaging of self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene) films*, J. Chem. Phys. **2003**, *118*, 15, 7097-7102

[89] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly (3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer*, Appl. Phys. Lett. **1999**, *75*, 12, 1679-1681

[90] T. Kirchartz, K. Taretto, U. Rau, *Efficiency Limits of Organic Heterojunction Solar Cells*, J. Phys. Chem. C **2009**, *113*, 17958-17966

[91] N. R. Jana, X. Peng, *Single-Phase and Gram-Scale Routes toward Nearly Monodisperse Au and Other Noble Metal Nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 14280-14281

[92] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**

[93] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines*, Langmuir **1996**, *12*, 4723-4730

[94] R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I*, J. Chem. Education **1968**, *45*, 9, 581-587

[95] R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part II*, J. Chem. Education **1968**, *45*, 10, 643-648

[96] C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides, *Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent*, J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 7155-7164

[97] C. Xu, L. Sun, L. J. Kepley, R. M. Crooks, *Molecular Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 6. In-Situ FTIR External Reflectance Spectroscopy of Monolayer Adsorption and Reaction Chemistry*, Anal. Chem. **1993**, *65*, 2102-2107

[98] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites*, J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 8706-8715

[99] T. J. Norman, C. D. Grant, D. Magana, J. Z. Zhang, *Near Infrared Absorption of Gold Nanoparticle Aggregates*, J. Phys. Chem. B. **2002**, *106*, 7005-7012

[100] T. Hanrath, D. Velman, J. J. Choi, C. G. Christova, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *PbSe Nanocrystal Network Formation during Pyridine Ligand Displacement*, Appl. Mater. Interfaces **2009**, *1*, 2, 244-250

[101] L. Zhai, R. D. McCullough, *Regioregular polythiophene/gold nanoparticle hybrid materials*, J. Mater. Chem. **2004**, *14*, 141-143

[102] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-alkylthiophenes)*, J. Org. Chem. **1993**, *58*, 904-912

[103] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, L. Whetten, *Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules*, J. Phys. Chem. B **1997**, *101*, 3706-3712

[104] J. Kehres, *Ligandenstabilisierte, geträgerte Nanopartikel als neuartige heterogene Katalysatoren*, Diplomarbeit **2007**, Universität Oldenburg

[105] T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Miyake, *Heat-Induces Size Evolution of Gold Nanoparticles in the Solid State*, Adv. Mater **2001**, *13*, 1699-1701

[106] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles*, Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, *16*, 1655-1656

[107] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size*, Langmuir **1998**, *14*, 17-30

[108] C. S. Weisbecker, M. V. Merritt, G. M. Whitesides, *Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids*, Langmuir **1996**, *12*, 3763-3772

[109] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold*, J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 321-335

[110] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*, Chem. Rev. **2005**, *105*, 1103-1169

[111] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *Critical sizes in the growth of Au clusters*, Chem. Phys. Lett. **1997**, *266*, 91-98

[112] D. G. Duff, A. Baiker, *A New Hydrosol of Gold Clusters. 1. Formation and Particle Size Variation*, Langmuir **1993**, *9*, 2301-2309

[113] K. Topp, *Kolloidchemisch präparierte Modellkatalysatoren mit Goldnanopartikeln*, Diplomarbeit **2006**, Universität Oldenburg

[114] T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *Size Evolution of Alkanethiol-Protected Gold-Nanoparticles by Heat Treatment in the Solid State*, J. Phys. Chem. B. **2003**, *107*, 2719-2724

[115] P. Raveendran, J. Fu, L. Wallen, *A simple and „green“ method for the synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles*, Green Chem. **2006**, *8*, 34-38

[116] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Colloidal Gold Nanoparticles as Catalysts for Carbon-Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water*, Langmuir **2004**, *20*, 11293-11296

[117] J. Liu, G. Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima, *Facile „Green“ Synthesis, Characterization, and Catalytic Function of β-D-Glucose-Stabilized Au Nanoparticles*, Chem. Eur. J. **2006**, *12*, 2131-2138

[118] E. Hatschek, *Laboratory Manual of Elementary Colloid Chemistry*, London, Churchill **1920**

[119] H.B. Friedman, J. J. Davis Jr., *Attempts to prepare green gold sols*, J. Phys. Chem. **1938**, *42*, 8, 1149-1150

[120] H. N. Holmes, *Laboratory Manual of Colloid Chemistry*, John Wiley and Sons, **1922**

[121] D. Chirvase, *Electrical Characterization of Organic Devices, Case study: polythiophene-fullerene based solar cells*, Dissertation **2004**, Universität Oldenburg

[122] D. Gupta, M. Bag, K. S. Narayan, *Area dependent efficiency of organic solar cells*, Appl. Phys. Lett. **2008**, *93*, 163301

[123] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, *P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electrooptical characteristics*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2006**, *90*, 2150-2158

[124] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells*, Nat. Mater. **2006**, *5*, 197-203

[125] L. Li, G. Lu, X. Yang, *Improving performance of polymer photovoltaic devices using an annealing-free approach via construction of ordered aggregates in solution*, J. Mater. Chem. **2008**, *18*, 1984-1990

[126] K. Topp, H. Borchert, F. Johnen, A. V. Tunc, M. Knipper, E. von Hauff, J. Parisi, K. Al-Shamery, *Impact of the Incorporation of Au Nanoparticles into Polymer/Fullerene Solar Cells*, J. Phys. Chem. A **2010**, *114*, 3981-3989

[127] P. V. Kamat, *Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B **2002**, *106*, 7729-7744

[128] M. D. Heinemann, K. von Maydell, F. Zutz, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, I. Riedel, J. Parisi, *Photo-induced Charge Transfer and Relaxation of Persistent Charge Carriers in Polymer/Nanocrystal Composites for Applications in Hybrid Solar Cells*, Adv. Funct. Mater **2009**, *19*, 3788-3795

[129] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, *Two-Dimensional Electronic Excitations in Self-Assembled Conjugated Polymer Nanocrystals*, Science **2000**, *287*, 839-842

[130] S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzel, T. Thurn-Albrecht, *Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene)*, Colloid Polym. Sci. **2004**, *282*, 932-938

[131] B. Sun, N. C. Greenham, *Improved efficiency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2006**, *8*, 3557-3560

[132] L. Han, D. Qin, X. Jiang, Y. Liu, L. Wang, J. Chen, Y. Cao, *Synthesis of high quality zinc-blende CdSe nanocrystals and their application in hybrid solar cells*, Nanotech. **2006**, *17*, 4736-4742

[133] V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispens, *Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells*, J. Appl. Phys. **2003**, *94*, 10, 6849-6854

[134] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, A. Gombert, *Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy*, Solar Energy Materials & Solar Cells **2007**, *91*, 390-393

[135] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells*, Adv. Funct. Mater. **2001**, *11*, 5, 374-380

[136] D. Fenske, *Synthese, Charakterisierung und Anwendung kolloidaler Nanopartikel in der heterogenen Katalyse*, Dissertation **2009**, Universität Oldenburg

[137] K. Kuhnke, R. Becker, M. Epple, K. Kern, *C_{60} Exciton Quenching near Metal Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **1997**, *79*, 17, 3246-3249

[138] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells*, J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 3619-3623

[139] H.-S. Wang, L.-H. Lin, S.-Y. Chen, Y.-L. Wang, K.-H. Wei, *Ordered polythiophene/fullerene composite core-shell nanorod arrays for solar cell applications*, Nanotech. **2009**, *20*, 075201

[140] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, *Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells*, J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 56-57

[141] M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells*, Adv. Mater. **2008**, *20*, 2116-2119

[142] F. B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, J. C. Hummelen, *Increasing the Open Circuit Voltage of Bulk-Heterojunction Solar Cells by Raising the LUMO Level of the Acceptor*, Org. Lett. **2007**, *9*, 4, 551-554

7 Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops, nach [32]

Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Elektronenkanone mit Wolfram-Haarnadelkathode, nach [32]

Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlspektrometers, nach [36]

Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer Messapparatur zur thermogravimetrischen Analyse, nach [37]

Abbildung 2.5: IV-Kennlinie einer Polymer/Fulleren-Solarzelle im Dunkeln und unter Bestrahlung mit Angabe der elektrischen Parameter

Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau einer Messapparatur zur Bestimmung der externen Quantenausbeute

Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der photoinduzierten Absorption [39]

Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines Profilometers zur Schichtdickenbestimmung, nach [41]

Abbildung 2.9: LaMer-Diagramm, nach [65]

Abbildung 2.10: Die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Radius kolloidaler Nanopartikel, nach [43]

Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Oberflächen-Plasmonenresonanz eines sphärischen Au-Nanopartikels [67]

Abbildung 2.12: Elektrisches Nahfeld für einen sphärischen Silbernanopartikel mit 30 nm Radius bei Anregung seiner Plasmonenresonanz mit der Ausbreitungsrichtung des Lichts senkrecht zur Papierebene; Die abnehmende Stärke des elektrischen Feldes ist in der Farbreihenfolge rot-gelb-grün-hellblau-dunkelblau wiedergegeben [67]

Abbildung 2.13: Strahlungsintensität der terrestrischen Sonne AM1.5 und Absorptionsspektrum des halbleitenden Polymers Poly(3-hexythiophen); AM1.5 steht für „air mass“ und bedeutet einen Sonneneinfallswinkel auf der Erde von 48° gegenüber der senkrecht stehenden Sonne (AM1.0)

Abbildung 2.14: Elektronentransfer von einem durch Sonnenlicht angeregten, halbleitenden Polymer (hier Poly(3-hexylthiophen) oder P3HT) auf ein Fullerenderivat (hier [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester oder PCBM)

Abbildung 2.15: Strukturformeln von **(a)** regioregularem Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und **(b)** [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)

Abbildung 2.16: Schematische Darstellung einer bulk-heterojunction-Anordnung mit den Energieniveaus des HOMOs und LUMOs des Donors (Polymer) und des Akzeptors (Fulleren) der photoaktiven Schicht **(a)** bei offenem Stromkreis und **(b)** unter Kurzschlussstrom

Abbildung 2.17: Üblicher Deviceaufbau einer Polymer/Fulleren-bulk-heterojunction-Solarzelle mit Glas als Trägermaterial, dem transparenten, leitfähigen Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Anode, einer transparenten, lochleitenden Transportschicht aus PEDOT:PSS, der photoaktiven Schicht und Aluminium als Kathode

Abbildung 3.1: Substrat mit drei P3HT/PCBM-Laborsolarzellen

Abbildung 4.1: Reaktionsschema der Au-DDA-Nanopartikelsynthese nach Ansatz I und II, mit Angabe der Farbe der Reaktionslösung

Abbildung 4.2: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz I im ungereinigten und gereinigten Zustand; **(a)** mit 1-facher Ansatzmenge; **(b)** mit 8.5-facher Ansatzmenge; **(c)** UV/Vis-Spektren

Abbildung 4.3: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz II; **(a)** im ungereinigten Zustand; **(b)** im gereinigten Zustand; **(c)** UV/Vis-Spektren

Abbildung 4.4: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz II im ungereinigten Zustand; **(a)** nach 24 Stunden; **(b)** nach 7 Tagen; **(c)** UV/Vis-Spektren

Abbildung 4.5: Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz II im gereinigten Zustand; **(a)** nach 24 Stunden; **(b)** nach 7 Tagen; **(c)** UV/Vis-Spektren

Abbildung 4.6: **(a)** TEM-Aufnahmen der Au-Nanostrukturen nach den Pyridinbehandlungen I, II, III, IV, IVa und IVb; **(b)** UV/Vis-Spektren nach den Pyridinbehandlungen III, IV, IVa und IVb; **(c)** Foto der verdünnten Lösung in Pyridin nach Pyridinbehandlung IVb

Abbildung 4.7: Au-Py-Nanopartikel nach Behandlung IV; **(a)** vorliegend in Pyridin; **(b)** vorliegend in einem Lösungsmittelgemisch aus Chlorbenzol und Pyrdin mit den Volumenanteilen 5:2; **(c)** UV/Vis-Spektren

Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen, Fotos und UV/Vis-Spektren folgender verdünnter Lösungen: **(a, schwarz)** der gereinigten Au-DDA-Nanopartikel; **(b, rot)** der Au-Py-Nanopartikel vor der Hexanzugabe; **(c, grün)** der Au-Py-Nanopartikel nach derem Ausfällen mit Hexan und erneutem Lösen in Pyridin

Abbildung 4.9: TEM-Aufnahmen, Fotos und UV/Vis-Spektren folgender Au-Py-Nanopartikel in verdünnter Lösung nach 24 h: **(a, schwarz)** vor der Hexanzugabe; **(b, rot)** nach Ausfällen mit Hexan und erneutem Lösen in Pyridin; **(c, grün)** es wurde die konzentrierte Lösung der gereinigten Au-Py-Nanopartikel nach 24 h verdünnt

Abbildung 4.10: TEM-Aufnahmen und Fotos verdünnter Lösungen der Au-Py-Nanopartikel nach 7 Tagen; **(a, schwarz)** vor dem Ausfällen mit Hexan; **(b, rot)** nach deren Reinigung und erneutem Lösen in Pyridin; **(c)** UV/Vis-Spektren der oben genannten Lösungen nach 7 und 14 Tagen

Abbildung 4.11: Reaktionsschema der Au-P3HT-Nanopartikelsynthese, mit Angabe der Farbe der Reaktionslösung

Abbildung 4.12:TEM-Aufnahmen der Au-P3HT-Nanopartikel mit dem folgenden, eingesetzten Reagenzienverhältnis Au:P3HT: **(a)** 1:40, Ansatz I; **(b)** 1:3.4, Ansatz II; **(c)** 1:0.9, Ansatz III; **(d)** TGA der Au-P3HT-Nanopartikel nach Ansatz II mit einem eingesetzten Reagenzienverhältnis Au:P3HT von 1:3.4; **(e)** UV/Vis-Spektren verdünnter Au-P3HT-Nanopartikellösungen nach den Ansätzen I bis III und einer P3HT-Vergleichslösung

Abbildung 4.13: Schema des Reaktionsverlaufs der Synthese der Hexanthiol-stabilisierten Au-Nanopartikel, mit Angabe der Farbe der Reaktionslösung

Abbildung 4.14: TEM-Aufnahmen der Au-SC6-Nanopartikel: **(a)** in ungereinigtem Zustand; **(b)** in gereinigtem Zustand; **(c)** Foto einer kolloidalen Lösung der gereinigten Au-SC6-Nanopartikel in Toluol; **(d)** UV/Vis-Spektren

Abbildung 4.15: Reaktionsschema der Synthese der p-Mercaptophenol-stabilisierten Au-Nanopartikel

Abbildung 4.16: p-Mercaptophenol-stabilisierte Au-Nanopartikel: **(a)** TEM-Aufnahme, **(b)** UV/Vis-Spektrum und **(c)** Foto einer verdünnten Lösung in Isopropanol

Abbildung 4.17: Stärke-stabilisierte Au-Nanopartikel synthetisiert nach den Verfahren I, II, III und IV: **(a)** TEM-Aufnahmen und Fotos verdünnter Lösungen; **(b)** UV/Vis-Spektren (sie wurden zur besseren Übersicht in y-Richtung verschoben)

Abbildung 4.18: Reaktionsmechanismus des Reduktionsschrittes zu den Au-Nanopartikeln mit Glucose im basischen Milieu als Reduktionsmittel

Abbildung 4.19: Strukturformel von Stärke; hier ist die α-(1,4)-glykosidische Verknüpfung, wie sie in der unverzweigten Amylose vorliegt, gezeigt

Abbildung 4.20: Strukturformel von Gerbsäure

Abbildung 4.21: Gerbsäure-stabilisierten Au-Nanopartikel; **(a)** TEM-Aufnahme; **(b)** Foto einer verdünnten, wässrigen Lösung; **(c)** UV/Vis-Spetrum

Abbildung 4.22: **(a)** IV-Kennlinien der Au-DDA/P3HT/PCBM-Solarzellen mit 3 Gew% Au und 52 Gew% Au und einer Referenzsolarzelle P3HT/PCBM ohne Au-Nanopartikel im Dunkeln (durchgezogenen Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen

Abbildung 4.23: **(a)** IV-Kennlinien der 3Gew% und 16Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzellen, zweier P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen und der P3HT/PCBM + chem -Solarzelle mit chemisch behandeltem P3HT im Dunkeln (durchgezogenen Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen; **(c)** UV/Vis-Spektren der oben genannten Solarzellen (ohne die 3 Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzelle); die Spektren wurden um den vertikalen Abstand korrigiert (bei 800 nm auf 0 gesetzt) und das Maximum auf 1 normiert

Abbildung 4.24: Photoinduzierte Absorptionsspektren eines reinen P3HT-Films und eines Au-P3HT-Nanopartikelfilms mit 15-20 Gew% Au, der unbehandelt und nach einer Stunde Tempern bei 100°C vermessen wurde

Abbildung 4.25: **(a)** IV-Kennlinien der 23 Gew% Au/P3HT/PCBM (Chlorbenzol/Pyridin)-Solarzelle und der Referenzsolarzellen P3HT/PCBM(Chlorbenzol) und P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin) im Dunkeln (durchgezogene Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen; **(c)** UV/Vis-Spektren der oben genannten Solarzellen; die Spektren wurden um den vertikalen Abstand korrigiert (bei 800 nm auf 0 gesetzt) und das Maximum auf 1 normiert

Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Schichtfolge bei der P3HT/PCBM-Solarzelle mit einer Zwischenschicht aus Au-St-Nanopartikeln zwischen ITO und PEDOT:PSS

Abbildung 4.27: **(a)** IV-Kennlinien der P3HT/PCBM-Solarzelle mit Au-St-Nanopartikelschicht zwischen ITO und PEDOT:PSS und der Referenzsolarzelle P3HT/PCBM im Dunkeln (durchgezogene Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen

Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der Schichtfolge bei der P3HT/PCBM-Solarzelle **(a)** mit einer Zwischenschicht aus Au-DDA-Nanopartikeln zwischen PEDOT:PSS und photoaktiver Schicht und **(b)** mit einer Zwischenschicht aus Au-PMP-Nanopartikeln zwischen der photoaktiven Schicht und der Aluminium-elektrode

Abbildung 4.29: **(a)** IV-Kennlinien der P3HT/PCBM-Solarzellen mit Au-DDA-Nanopartikelschicht zwischen PEDOT:PSS und aktiver Schicht, mit Au-PMP-Nanopartikelschicht zwischen aktiver Schicht und Aluminium, sowie der unbehandelten und der mit Isopropanol behandelten P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen im Dunkeln (durchgezogene Linien) und unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5 (Symbole); **(b)** EQE-Messungen der oben genannten Solarzellen

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen bei der Synthese der Au-DDA-Nanopartikel nach Ansatz I und Ansatz II

Tabelle 4.2: Pyridinbehandlungen der Au-DDA-Nanopartikel

Tabelle 4.3: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnis bei der Synthese der P3HT-stabilisierten Au-Nanopartikel

Tabelle 4.4: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnis bei der Synthese der Hexanthiol-stabilisierten Au-Nanopartikel

Tabelle 4.5: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnis bei der Synthese der p-Mercaptophenol-stabilisierten Au-Nanopartikel

Tabelle 4.6: Übersicht über die eingesetzten Reagenzienmengen und deren Verhältnisse bei der Synthese der Au-St-Nanopartikel

Tabelle 4.7: Übersicht über den pH-Wert, die Farbigkeit und die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der kolloidalen Au-St-Nanopartikellösungen, sowie der mittlere Durchmesser der Partikel, ermittelt aus den TEM-Aufnahmen

Tabelle 4.8: Solarzellparameter der Au-DDA/P3HT/PCBM-Solarzellen mit 3 Gew% Au und 52 Gew% Au und einer Referenzsolarzelle P3HT/PCBM ohne Au Nanopartikel; V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung, sowie die Dicke der aktiven Schicht ($d_{akt.Schicht}$), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Tabelle 4.9: Solarzellparameter der 3Gew% und 16Gew% Au-P3HT/PCBM-Solarzellen, zweier P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen und der P3HT/PCBM + chem-Solarzelle mit chemisch behandeltem P3HT; V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung, sowie die Dicke der aktiven Schicht ($d_{akt.Schicht}$), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Tabelle 4.10: Solarzellparameter der 23 Gew% Au/P3HT/PCBM(Chlorbenzol/ Pyridin)-Solarzelle und der Referenzsolarzellen P3HT/PCBM(Chlorbenzol) und P3HT/PCBM(Chlorbenzol/Pyridin); V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung (EQE_{max}), sowie die Dicke der aktiven Schicht ($d_{akt.Schicht}$), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Tabelle 4.11: Solarzellparameter der P3HT/PCBM-Solarzelle mit Au-St-Nanopartikelschicht zwischen ITO und PEDOT:PSS und der Referenzsolarzelle P3HT/PCBM; V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung (EQE_{max}), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Tabelle 4.12: Solarzellparameter der P3HT/PCBM-Solarzellen mit Au-DDA-Nanopartikelschicht zwischen PEDOT:PSS und aktiver Schicht, mit Au-PMP-Nanopartikelschicht zwischen aktiver Schicht und Aluminium, sowie der unbehandelten und der mit Isopropanol behandelten P3HT/PCBM-Referenzsolarzellen; V_{OC}, J_{SC}, FF und η berechnet aus den IV-Kennlinien unter Bestrahlung von 100 mW cm^{-2} AM1.5, der maximale Wert der EQE-Messung (EQE_{max}), die aktive Solarzellfläche (akt. Fläche) und der Hinweis, ob das Tempern der aktiven Schicht vor oder nach dem Aufdampfen der Aluminiumkontakte durchgeführt wurde

Abkürzungsverzeichnis

Abk.	Abkürzung
Al	Aluminium
AM	air mass
Au	Gold
a.u.	arbitrary units
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CdSe	Cadmiumselenid
DDA	Dodecylamin
DDAB	Didodecyldimethylammoniumbromid
d.h.	das heißt
EQE	externe Quantenausbeute
et al.	und andere
FF	Füllfaktor
Gew%	Gewichtsprozent
Glc	Glucose
h	Stunden
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital
HSAB	hard and soft acids and bases
HSC6	Hexanthiol
IR	Infrarot
I_{SC}	Kurzschlussstrom
ITO	Indium-Zinn-Oxid
IV	Strom-Spannung
LUMO	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital
min	Minuten
NIR	nahes Infrarot
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PEDOT:PSS	Poly[3,4-(ethylendioxy)-thiophen], dotiert mit Poly(styrensulfonat)

P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PIA	photoinduzierte Absorption / Absorptionspektroskopie
PL	Photolumineszenz
PMP	p-Mercaptophenol
P_{MPP}	Punkt maximaler Leistung
Py	Pyridin
rpm	Umdrehungen pro Minute (rounds per minute)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunden
s.o.	siehe oben
St	Stärke
T	Transmission
TA	Gerbsäure
TBAB	Tetrabutylammoniumborhydrid
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop/ie
TGA	thermogravimetrische Analyse
UV/Vis	Ultraviolett/Visible (sichtbar)
VE	vollentsalzt
V_{OC}	Leerlaufspannung
z.B.	zum Beispiel

Veröffentlichungen

Artikel

K. Topp, H. Borchert, F. Johnen, A. V. Tunc, M. Knipper, E. von Hauff, J. Parisi, K. Al-Shamery, *Impact of the Incorporation of Au Nanoparticles into Polymer/Fullerene Solar Cells*, J. Phys. Chem. A **2010**, *114*, 11, 3981-3989

Vorträge

K. Topp, *Kolloidchemisch präparierte Modellkatalysatoren mit Goldnanopartikeln*, Finale des Shell-She-Study-Award 12/2006 in Hamburg

K. Topp, *Kolloidchemisch präparierte Modellkatalysatoren mit Goldnanopartikeln*, Tag der Chemie 01/2007 an der Universität Oldenburg

K. Topp, *Gold Nanopstructures: Synthesis by Green Chemistry and Use in Solar Cells*, International Meeting on New Materials in Interface Science 09/2007 in Sønderborg (Dänemark)

Poster

K. Topp, P. Nickut, K. Al-Shamery, B. Jürgens, M. Bäumer, *Monodisperse, geträgerte Goldnanopartikel als Modellkatalysatoren*, Bunsentagung 05/2006 in Erlangen

K. Topp, J. Kehres, B. Jürgens, K. Al-Shamery, M. Bäumer, *Supported Gold Colloids in Catalysis: Synthesis, Deposition Methods, Catalytic Activity*, Bunsentagung 05/2007 in Graz

Lebenslauf

Katja Topp geb. Schoch

geboren am 22. Februar 1973 in Ruit auf den Fildern

Staatsangehörigkeit: deutsch

Bildungsgang

04/2006 – 08/2009	Promotion und wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Oldenburg im Fachbereich Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Katharina Al-Shamery
04/2001 – 02/2006	Chemiestudium an der Universität Oldenburg Diplomarbeit im Fachbereich Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Katharina Al-Shamery mit dem Titel: „Kolloidchemisch präparierte Modellkatalysatoren mit Goldnanopartikeln“ Abschluss: Diplom-Chemikerin (Gesamtnote: mit Auszeichnung)
10/1996 – 07/2000	Studium der Tanzerziehung an der Hochschule für Musik und Theater Hannover Abschluss: Diplom-Lehrerin für Laientanz (Gesamtnote: sehr gut)
10/1992 – 03/1993	Humanmedizinstudium an der Universität des Saarlandes
1992	Abitur am Robert-Bosch-Gymnasium in Wendlingen

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmitteln benutzt habe.

Diese Arbeit hat weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.