
Optische und elektrische Spektroskopie an alternativen Absorbermaterialien für organische Solarzellen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von
Martin Knipper
geboren am 14.02.1975
in Friesoythe



Erstgutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi

Tag der Disputation: 25.10.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der organischen Solarzelle	3
2.1	Konjugierte Polymere	3
2.2	Fullerene	4
2.3	Photoinduzierter Ladungstransfer	5
2.4	Photoinduzierte Absorption (PIA)	7
2.5	Grundlagen der Impedanzspektroskopie	9
3	Experimentelle Grundlagen	11
3.1	Deviceherstellung	11
3.2	Solarzellenparameter und ihre Darstellung	12
3.3	Temperatureinfluss beim Ausheizen der PEDOT:PSS-Zwischenschicht	13
4	Photoinduzierte Absorptionsmessungen	17
4.1	Mit photoinduzierten Absorptionsmessungen zu detektierende Zustände	17
4.2	PIA-Messungen an poly-BBTBT	18
4.3	PIA-Messungen an poly-BBTBT bei 20 Kelvin	21
5	Alternative Materialien für organische Solarzellen	23
5.1	Annealing von Solarzellen am Beispiel von P3HT	23
5.2	OC ₁ C ₁₀ -PPV	25
5.2.1	Photolumineszenzmessungen an OC ₁ C ₁₀ -PPV-Derivaten	26
5.2.2	OC ₁ C ₁₀ -PPV:PCBM-Solarzellen	27
5.3	„Low band gap“-Polymer PTV	28
5.4	n-Typ Akzeptoren	32
5.4.1	Fullerenderivat EKOS-I	32
5.4.2	Fullerenderivat EKOS-II	33
5.4.3	n-Typ Polymer K90	34
5.5	PDDTT	36
5.6	TPCAR2Q, Squarainsalz	38
6	Impedanzspektroskopie	39
6.1	Ersatzschaltbilder und ihre Antwort in der Impedanzspektroskopie	39
6.2	Impedanzspektroskopie an organischen Solarzellen	40
7	Zusammenfassung und Ausblick	45
8	Summary	47
	Literaturverzeichnis	49
	Danksagung	53

Lebenslauf

55

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturformel Transpolyacetylen	3
2.2	Dichteverteilung der hybridisierten Elektronen des Kohlenstoffs beim Ethylen	4
2.3	Strukturformel PCBM	5
2.4	Photoinduzierter Elektronentransfer vom konjugierten Polymer auf das Fulleren	5
2.5	Energiebandschema vom photoinduzierten Ladungstransfer	6
2.6	LESR-Spektrum von einem PPV/PCBM-Gemisch	7
3.1	Devicestruktur	11
3.2	<i>JV</i> -Kennlinie	12
3.3	Leitfähigkeit einer PEDOT:PSS-Schicht	13
3.4	Morphologie einer PEDOT:PSS-Schicht	14
3.5	Solarzellenparameter in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur der PEDOT:PSS-Zwischenschicht	15
4.1	Bandlückenzustände für ein positives Polaron	17
4.2	Energiezustände im Singulett- und Triplettssystem	18
4.3	Photolumineszenzsignal des reinen poly-BBTBT bei 90 K	18
4.4	PIA-Signal des reinen poly-BBTBT bei 90 K	19
4.5	PIA-Signal des Polymer-Fulleren-Gemisches bei 90 K	20
4.6	Laserleistungsabhängigkeit des PIA-Signals	20
4.7	PIA-Signal des reinen Polymers bei 20 K	21
4.8	PIA-Signal des Polymer-Fulleren-Gemisches bei 20K	22
4.9	Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals im Polymer-Fulleren-Gemisch	22
5.1	Strukturformel P3HT	23
5.2	Entwicklung des Parallelwiderstandes und der Effizienz von P3HT:PCBM-Solarzellen beim Annealing	24
5.3	Strukturformel OC ₁ C ₁₀ -PPV	25
5.4	Photolumineszenzspektrum für verschiedene OC ₁ C ₁₀ -PPV Derivate	26
5.5	OFET-Mobilitätswerte für verschiedene OC ₁ C ₁₀ -PPV Derivate	26
5.6	Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte von verschiedenen OC ₁ C ₁₀ -PPV:PCBM-Solarzellen	27
5.7	Füllfaktor und AM1.5-Effizienz von verschiedenen OC ₁ C ₁₀ -PPV:PCBM-Solarzellen	28
5.8	Strukturformel PTV	28
5.9	Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte von PTV:PCBM-Solarzellen	29
5.10	Füllfaktor und Effizienz von PTV:PCBM-Solarzellen	29
5.11	<i>JV</i> -Kurve einer PTV:PCBM Solarzelle	30
5.12	Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte von PTV:PCBM-Solarzellen	31
5.13	Füllfaktor und Effizienz von PTV:PCBM-Solarzellen	31
5.14	<i>JV</i> -Kurve der PTV:PCBM-Solarzelle	32
5.15	Strukturformel von EKOS-I	33
5.16	Quantenausbeutespektrum und <i>JV</i> -Kennlinie einer EKOS-I:P3HT-Solarzelle	33

5.17	Strukturformel EKOS-II	34
5.18	PIA-Spektrum des reinen P3HTs und von einem P3HT:EKOSII-Gemisch	34
5.19	Quantenausbeutespektrum und <i>JV</i> -Kennlinie von EKOSII:P3HT-Solarzellen	35
5.20	Strukturformel K90	35
5.21	Quantenausbeutespektrum und <i>JV</i> -Kennlinie von Solarzellen mit K90	36
5.22	Strukturformel PDDTT	36
5.23	Quantenausbeutespektrum und <i>JV</i> -Kennlinie einer PDDTT:PCBM Solarzelle	37
5.24	LESR und PIA-Spektrum von PDDTT:PCBM	37
5.25	Strukturformel Squarinsalz	38
5.26	Quantenausbeutespektrum und <i>JV</i> -Kennlinie von Squarinsalz:PCBM-Solarzellen	38
6.1	Ein RC-Glied mit dem zugehörigen Cole-Cole-Plot	39
6.2	Zwei RC-Glieder mit dem zugehörigen Cole-Cole-Plot	40
6.3	Ersatzschaltbild für eine organische Solarzelle	41
6.4	Cole-Cole-Plot der Impedanzdaten für P3HT:PCBM-Devices	42
6.5	Cole-Cole-Plot der Impedanzdaten für P3HT-Devices	43

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung organischer Solarzellen ist in den letzten Jahren sehr rasch vorangeschritten. Laborwirkungsgrade von 3 % bis 5 % sind an verschiedenen Materialsystemen nachgewiesen worden [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Es werden zwar nicht die Effizienzen von inorganischen Solarzellen erreicht, aber durch die Dünnschichttechnik ergeben sich in der Material- und Deviceherstellung Kostenvorteile. Konjugierte Polymere lassen sich kostengünstig sowohl großflächig als auch auf flexiblen Substraten aufbringen [8, 9]. Gemischt mit geeigneten Akzeptoren kann eine effiziente Ladungsträgergeneration erreicht werden [10]. In vielen Bereichen werden organische Halbleiter schon eingesetzt, so z. B. in Leuchtdioden [11, 12], in Transistoren [13, 14, 15, 16] und auch in optisch gepumpten organischen Festkörperlasern [17, 18, 19, 20, 21]. Dadurch ist die Erforschung und Untersuchung alternativer Materialien weiterhin für industrielle Anwendungen interessant. Im Besonderen wird nach Materialien gesucht, um organische Solarzellen [22, 23, 24] zu verbessern.

Organische Solarzellen bestehen im Wesentlichen aus einer Mischung von p-leitenden und n-leitenden Polymeren bzw. Molekülen in der aktiven Schicht. Hier wird einfallendes Licht absorbiert und es entstehen Ladungsträger, die über geeignete Kontakte abgeführt werden können. Dafür stehen eine Vielzahl verschiedener halbleitender Materialklassen zur Verfügung, die durch entsprechende Syntheseverfahren für die Prozessierung verwendbar gemacht werden können. Diese p- und n-leitenden Materialien werden nicht als Zweischicht solarzelle, sondern als bulk-heterojunction Solarzelle eingesetzt [25, 26]. Dieses Konzept hat sich bewährt und wird vielfach eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl verschiedene Polymerklassen, als auch Moleküle auf ihre Eignung in organischen Solarzellen getestet. Dies geschieht durch reine Materialcharakterisierungen oder auch durch elektrischer Charakterisierung und Spektroskopie an den gefertigten Solarzellen. Dadurch, dass man jeweils sowohl einen p-Halbleiter als auch einen n-Halbleiter benötigt, ergibt sich eine große Kombinationsmöglichkeit. In dieser Arbeit wird die photoinduzierte Absorptionsmessung als optische Nachweismethode genommen, um festzustellen, ob zwischen zwei Materialien ein photoinduzierter Ladungstransfer stattfindet. Weiter werden Stromspannungskennlinien und Quantenausbeutemessungen zur elektrischen Charakterisierung der Solarzellen verwendet. Die Impedanz-Spektroskopie wird durchgeführt, um die Solarzellen mit Hilfe eines elektrischen Ersatzschaltbildes beschrei-

ben zu können. Mit Hilfe des Ersatzschaltbildes können dann gezielte Alterungstests gemacht werden.

Kapitel 2

Grundlagen der organischen Solarzelle

2.1 Konjugierte Polymere

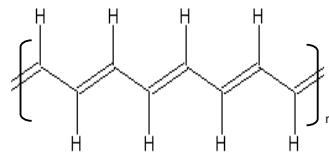


Abbildung 2.1: Das Transpolyacetylen ist ein Beispiel für ein konjugiertes Polymer mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen.

Ein weit verbreitetes Modellsystem für das Verständnis der halbleitenden Eigenschaften von Polymeren ist das Polymer Polyacetylen (Abb. 2.1)[27]. Die molekulare Struktur ist sehr einfach: Das Polymer besteht aus einer einfachen Aneinanderreihung der Monomereinheit $-\text{CH}-$. Das Entstehen der $\pi - \pi^*$ -Bandstruktur lässt sich dabei folgendermaßen erklären: Jedes Kohlenstoffatom besitzt vier Außenelektronen: eines wird zur Bindung des Wasserstoffatoms verwendet, zwei weitere werden zur Bindung zu den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen benötigt. Die kovalenten Bindungen (σ -Orbitale) haben eine hohe Bindungsenergie. Zusammen bilden diese drei Außenelektronen eine sogenannte sp^2 -Hybridisierung. Dies ist eine Kombination von einem s- und zwei p-Orbitalen. Damit ist die Molekülstruktur in der Ebene relativ fest vorgegeben.

Das übrig bleibende vierte Elektron, welches sich senkrecht zur Ebene im p_z -Orbital aufhält, kann nach der Hund-Mulliken-Bloch-Methode mit einem Elektron eines benachbarten Kohlenstoffatoms, das sich ebenfalls im p_z -Orbital befindetet, Linearkombinationen bilden. Dies sorgt für eine weitere Bindung zwischen jeweils zwei Kohlenstoffatomen. Dieses Prinzip der Hybridisierung kann man sehr einfach

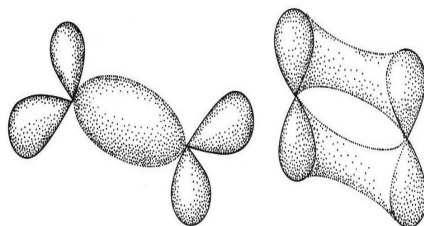


Abbildung 2.2: Dichteverteilung der hybridisierten Elektronen des Kohlenstoffs beim Ethylen (C_2H_4). Links: An den Knotenpunkten befinden sich die beiden Kohlenstoffatome. Rechts: Durch die senkrecht zur Bindungsebene orientierten p_z -Funktionen der beiden Kohlenstoffatome kommt eine weitere Kohlenstoffbrücke zustande [28].

bei Ethylen (C_2H_4) erkennen (Abb. 2.2)[28]. Die im rechten Teil der Abbildung zu sehende weitere Kohlenstoffbrücke, die sich zwischen zwei p_z -Orbitalen ausbildet, könnte man sich im Falle eines Polymers entlang der gesamten Kette erstreckt denken. Dieses sich bildende Band wird π -Band genannt, welches aber nur halb gefüllt wäre. Mit der Randbedingung, dass die Elektronen nur einen Freiheitsgrad in der Bewegung parallel zur Kette haben, läge somit ein eindimensionales Metall vor. Anhand von Experimenten wurde aber festgestellt, dass neutrales Polyacetylen halbleitende Eigenschaften besitzt (Bandlücke 1,5 eV). Die Ursache hierfür ist ein Metall-Halbleiter-Übergang, die sogenannte Peierls-Instabilität, wonach eindimensionale Metalle instabil sind. Es kommt zu einer spontanen Symmetriebrechung, und zwar dergestalt, dass die Ausdehnung der Elementarzelle durch die Paarung der Elektronenspins verdoppelt wird und so die ungebundenen Elektronen kovalente Bindungen bilden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Dimerisierung, d. h. Einfachbindungen (Bindungslänge 1,43 Å) und Doppelbindungen (1,38 Å) wechseln sich entlang der Polymerkette ab. Dadurch entsteht eine Energielücke, die sogenannte Peierls-Lücke, womit Polyacetylen ein Halbleiter ist. Statt eines halb gefüllten Bandes liegen nun zwei Bänder vor: Das vollständig gefüllte π -Band (Valenzband) mit dem HOMO (highest occupied molecular orbital) als Oberkante und das unbesetzte π^* -Band (Leitungsband) mit LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) als Unterkante.

2.2 Fullerene

Fullerene sind eine spezielle Gruppe von ausschließlich aus Kohlenstoff bestehenden Molekülen, die die dritte Element-Modifikation des Kohlenstoffs (neben Diamant und Graphit) darstellen [29]. Das in dieser Arbeit verwendete C_{60} besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken und wird auch Buckminster-Fulleren oder Fussballmolekül genannt, da ein Fussball die gleiche Struktur hat. Allerdings werden hier nur verschiedene Derivate des Buckminster-Fullerens untersucht, die mit speziellen Seitenketten die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln deutlich erhöhen. Das in Abb. 2.3 gezeigte [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) ist bis zu vier

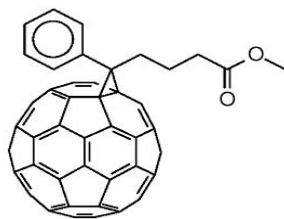


Abbildung 2.3: Strukturformel PCBM.

Gewichtsprozenten in organischen Lösungsmitteln löslich. Es dient als Standardmaterial für alle Untersuchungen und wird oft als Referenz für andere Fullenderivate genutzt [30, 25].

2.3 Photoinduzierter Ladungstransfer

Der photoinduzierte Ladungstransfer zwischen leitenden Polymeren und C_{60} , der im Jahre 1992 entdeckt wurde [22], hatte einen großen Einfluss auf die Entwicklung organischer Solarzellen. Das grundlegende Prinzip ist in Abb. 2.4 dargestellt. Vereinfacht gesagt werden durch einfallendes Licht auf der Polymerkette Elektronen angeregt, die durch einen ultraschnellen Ladungstransfer (45 fs) [31] auf das C_{60} übergehen. Das Entscheidende dabei ist, dass dieser Ladungstransfer ungefähr 1000 mal schneller abläuft als alle konkurrierenden Prozesse; beispielsweise liegt die Lebensdauer des angeregten Singulettzustandes im Polymer Polyphenylenevinylene (PPV) im sub-ns Bereich (ca. 300 ps). Dies bedeutet, dass die Quanteneffizienz für die Ladungstrennung fast den Wert eins erreicht. Ein weiterer entscheidender Punkt ist, dass der getrennte Zustand metastabil ist. Im Energiebandschema lässt sich dieser Ladungstransfer einfach veranschaulichen (siehe Abb. 2.5). Insgesamt sind fünf

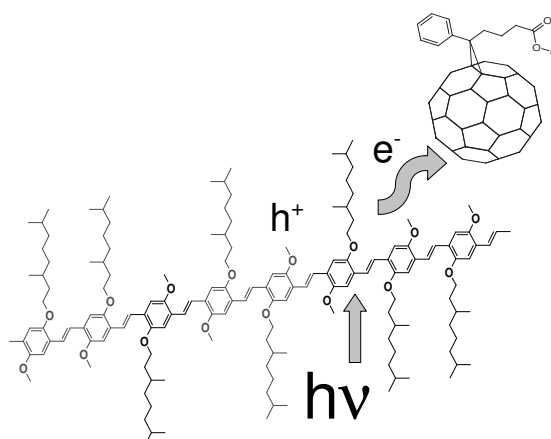


Abbildung 2.4: Photoinduzierter Elektronentransfer vom konjugierten Polymer auf das Fulleren. Einfallendes Licht regt auf der PPV-Kette ein Elektron an. Dies geht auf das Fulleren über und hinterlässt ein Loch auf dem Polymer.

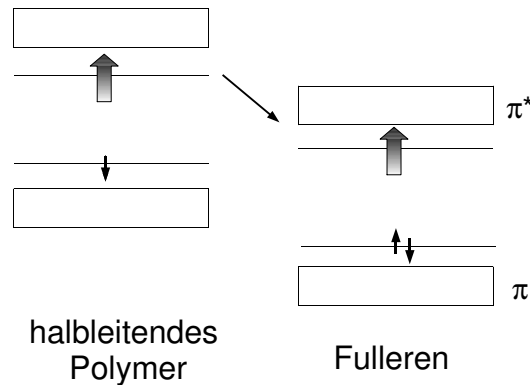
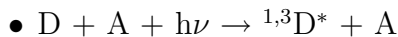
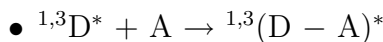


Abbildung 2.5: Zustände im Energieband eines Polymers und des Fulleren. Schematische Darstellung des photoinduzierten Elektronentransfers zwischen einem angeregten Polymer und dem Fulleren. Analog ist auch ein photoinduzierter Lochtransfer möglich.

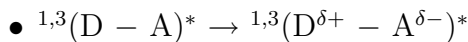
Schritte entscheidend:



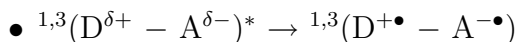
Der Donator (D) – in unserem Falle das Polymer – wird mit Licht angeregt, und es bildet sich ein angeregter Singulett- bzw. Triplettzustand.



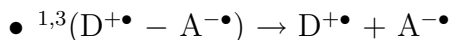
Der angeregte Donator (D^*) und der Akzeptor (A) bilden einen sogenannten Exiplex, d. h. die Anregung ist über den Donator und Akzeptor delokalisiert.



Dieser Schritt wird als beginnender Ladungstransfer verstanden. Da dieser stark von dem umgebenden Medium abhängig ist (Polarisierbarkeit), wird ein Transfergrad δ betrachtet ($0 < \delta < 1$).



In diesem Fall gilt $\delta = 1$, d. h. der Transfer ist vollständig, und das Elektron ist auf den Akzeptor transferiert worden. Die Punkte deuten darauf hin, dass sich ein Radikalpaar gebildet hat. Voraussetzung dafür ist, dass $I_{D^*} - A_A - U_C < 0$ gilt, wobei I_{D^*} das Ionisationspotential des angeregten Donatorzustandes, A_A die Elektronenaffinität des Akzeptors und U_C die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Radikalpaar ist.



In diesem Schritt kommt es nur noch zu einer Stabilisierung der getrennten Ladungen, was durch die Delokalisierung der Ladungsträger (Polaronen) geschieht.

Es gibt verschiedene experimentelle Nachweise der Ladungstrennung und des Ladungstransfers. Sehr wichtig in diesem Zusammenhang ist die Methode der lichtinduzierten Elektronenspinresonanz (LESR). Dabei wird Licht der Energie $h\nu > E_{\pi-\pi^*}$

auf die Polymer-Fulleren-Mischung eingestrahlt, wodurch die oben angesprochenen Radikale erzeugt werden, welche in Form von Polaronen auf dem PPV- und C_{60} -Molekül existieren. Polaronen haben den Spin $\frac{1}{2}$ und können deshalb mit der ESR-Technik detektiert werden. Es wird die Absorption der Mikrowellenleistung gemessen, wenn folgende Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$h\nu = g\mu_B B, \quad (2.1)$$

wobei $h\nu$ die Mikrowellenenergie, g der g -Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton und B das Magnetfeld ist. Ein typisches Signal ist in Abb. 2.6 gezeigt. Aus messtechnischen Gründen erhält man die Ableitungsfunktion der Absorptionskurve. Dies bedeutet, dass die Maxima der Absorption in den Wendepunkten der Funktion liegen. Das Signal mit dem g -Faktor 2,0039 wird dem C_{60}^- , das Signal mit dem g -Wert 2,0065 wird dem Polymerkation zugeordnet. Dabei sind die aus dem B -Feld berechneten Werte für den g -Faktor höher als real, da die Feldstärke nicht exakt bestimmt wurde. Der theoretische Wert für den g -Faktor für C_{60}^- ist kleiner als zwei [32, 33]. Der g -Faktor für das freie Elektron beträgt 2,0023, d. h. es handelt sich bei den gefundenen Ladungsträgern weitgehend um Elektronen, die sich wie Elektronen ohne Bahndrehimpuls verhalten.

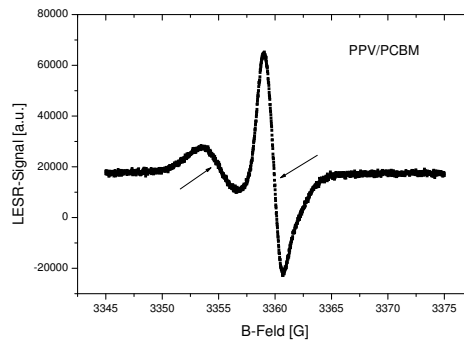


Abbildung 2.6: Typisches LESR-Spektrum eines PPV/PCBM-Gemisches. Das linke Signal ist charakteristisch für ein positives Polaron auf der PPV-Kette, das rechte deutet auf das Elektron auf dem PCBM hin.

2.4 Photoinduzierte Absorption (PIA)

Im Folgenden wird auf das physikalische Prinzip der angeregten Absorption eingegangen. Grundlegend für dieses Prinzip ist die optische Anregung des Moleküls beispielsweise durch einen Argon-Ionen-Laser. Zusätzlich wird die Probe mit einer breitbandigen Halogenlampe beleuchtet. Mit Hilfe der Lock-In-Technik wird eine Änderung der Probenabsorption T detektiert. Die Amplitude des Laserlichts wird mit Hilfe eines Choppers mit einer festen Frequenz ω , die auch an den Lock-In-Verstärker gegeben wird, moduliert. Die Änderung der Probenabsorption ΔT ist dann ebenfalls mit dieser Referenzfrequenz moduliert. Durch gleichzeitiges, spektral

aufgelöstes Messen von ΔT und T kann die Abhängigkeit $\Delta T/T$ von der Wellenlänge λ gemessen werden.

Ein einfacher Ansatz für die quantitative Abschätzung der photoinduzierten Absorption ist:

$$I(d) = I(0)e^{-\alpha d}(1 - R). \quad (2.2)$$

Dabei ist $I(0)$ die Intensität des Lichtes der Halogenlampe, α der Absorptionskoeffizient, d die Dicke der Probe und R ihre Reflektivität ($1-R=T$). Für den Absorptionskoeffizienten gilt

$$\alpha = n\sigma, \quad (2.3)$$

wobei n die Dichte der angeregten Zustände und σ der Wirkungsquerschnitt der Absorption ist. Durch das Laserlicht werden Veränderungen in α und in R [34] bewirkt. Für den Unterschied der Transmission ΔI (mit Laserlicht an und Laserlicht aus) ergibt sich [35]

$$\Delta I(d) = I(d)(1 - R)(e^{-\Delta\alpha d} - 1) - \Delta R I(0)e^{-(\alpha+\Delta\alpha)d}. \quad (2.4)$$

Nach Normierung durch $I(d)$ ergibt sich

$$\frac{\Delta I(d)}{I(d)} = T(e^{-\Delta\alpha d} - 1) - \frac{\Delta R}{1 - R} e^{-\frac{(\alpha+\Delta\alpha)d}{-\alpha d}} \quad (2.5)$$

Mit der Randbedingung $\Delta\alpha d \ll 1$ erhält man folgende Gleichung [35]:

$$\frac{\Delta T}{T} = -\alpha d - \frac{\Delta R}{1 - R}. \quad (2.6)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.6) kann in der Regel vernachlässigt werden, da $\Delta R/R < 10^{-6}$ und $\Delta T/T$ für konjugierte Polymere ungefähr $10^{-3} - 10^{-5}$ beträgt. Aufgrund der Tatsache, dass das Laserlicht mit einer Frequenz ω moduliert ist, ist ΔT zeitlich nicht konstant. Die Größe des Signals wie auch die Phase hängen von der Frequenz ω ab. Für die Bestimmung von $\Delta T(\omega)$ wird angenommen, dass die Rekombinationsdynamik monomolekular mit einer Lebensdauer τ ist:

$$\frac{N(t)}{\tau}, \quad (2.7)$$

wobei $N(t)$ die Dichte der angeregten Zustände zur Zeit t ist und die monomolekulare Zerfallsrate beschreibt. Als Ratengleichung erhält man dann mit $G(t)$ als Generationsrate

$$\frac{dN(t)}{dt} = G(t) - \frac{N(t)}{\tau}. \quad (2.8)$$

Die Generationsrate $G(t)$ lässt sich auch wie folgt ausdrücken:

$$G(t) = \frac{\gamma P(t)}{\hbar\omega}, \quad (2.9)$$

dabei ist $P(t)$ die Laserleistung, $\hbar\omega$ die Photonenenergie und γ die Quanteneffizienz für die Erzeugung von angeregten Zuständen. Durch Fouriertransformation erhält man

$$G(t) = G(\omega)e^{-i\omega t}. \quad (2.10)$$

Nimmt man für die Größe N den gleichen Verlauf an, kann man die Ratengleichung folgendermaßen umschreiben:

$$N(\omega) = \frac{G(\omega)\tau}{1 + (\omega\tau)^2} - iG(\omega)\frac{\omega\tau^2}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.11)$$

Mit Gleichung (2.3) zum Absorptionswirkungsquerschnitt erhält man [35]

$$\frac{\Delta T}{T} = \left[\frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} - \frac{i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] G(\omega)\tau\sigma d. \quad (2.12)$$

Der Realteil dieser Gleichung wird als “in-phase-signal“ (oder Absorption) bezeichnet, der zweite Term ist das “out-of-phase-signal“ (bzw. Dispersion).

Damit sind die entscheidenden Größen zur Photoinduzierten Absorption eingeführt. Diese optische Messmethode wird neben anderen verwendet, um die Materialien in einem schnellen Test auf ihre Verwendbarkeit in der organischen Photovoltaik zu untersuchen.

2.5 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Impedanzspektroskopie ist eine häufig verwendete Methode zur Untersuchung von Transportvorgängen in organischen und anorganischen Festkörpern [36, 37]. Impedanzmessungen werden zur Charakterisierung von elektronischen Bauteilen wie Ohmschen Widerständen, Kondensatoren oder Spulen verwendet. Man kann sie aber auch für die Untersuchung von Devices wie z. B. Leuchtdioden oder Solarzellen verwenden. Dabei wird in der Regel im Frequenzbereich von einigen mHz bis hin zu einigen MHz die Strom-Antwort auf ein angelegtes Potential untersucht. Aus den erhaltenen Spektren können Rückschlüsse auf Beweglichkeit und Transporteigenschaften einerseits, und auch Rückschlüsse auf Devicestrukturen und Deviceaufbau andererseits gezogen werden.

Eine Möglichkeit, Eigenschaften eines Systems herauszufinden, ist es, dieses zu stören und die Antwort des Systems auf die Störung zu messen. In der Impedanzspektroskopie wird das System durch eine Wechselspannung niedriger Amplitude angeregt. Diese Wechselspannung wird an die zu untersuchende Probe, die sich zwischen zwei Kontakten (Elektroden) befindet, angelegt. Durch die Wechselspannung wird ein Wechselstrom gleicher Frequenz in der Probe erzeugt. Formal kann man nun diesen Strom in zwei Komponenten zerlegen: Eine Komponente oszilliert in Phase mit der angelegten Spannung, die andere ist um $\pi/2$ phasenverschoben.

Damit kann dann der komplexe Widerstand, die Impedanz, bestimmt werden. Die Impedanz wird in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω über einen grossen Frequenzbereich gemessen. Man erhält somit die komplexe Impedanz in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz, also $Z(\omega)$. Damit können viele elektrische Eigenschaften bestimmt werden. So können verschiedene Prozesse in einem Device unterschiedliche Zeitkonstanten haben und sind dann an den entsprechenden Stellen im Frequenzspektrum sichtbar. Diese Prozesse können sowohl Transportprozesse in der aktiven Schicht, als auch Elektronentransferprozesse an einer Grenzschicht sein.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

3.1 Deviceherstellung

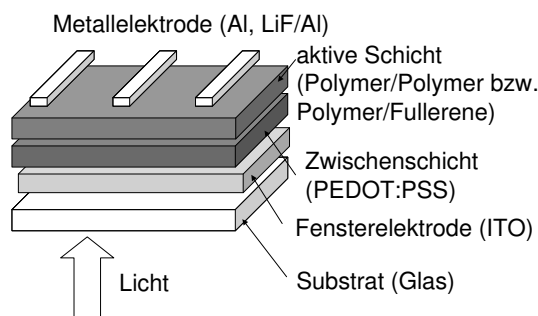


Abbildung 3.1: Devicestruktur einer typischen Solarzelle.

Die Struktur einer organischen Solarzelle oder Leuchtdiode ist schematisch in Abb. 3.1 gezeigt. Die Solarzellen mit einem Gemisch aus zwei Polymeren oder aus einem Polymer/Fullerengemisch in der aktiven Schicht wurden unter Einstrahlung von Licht mit einer Intensität von 100 mW/cm^2 untersucht. Weitere Untersuchungen an den organischen Solarzellen wurden mit spektral aufgelöstem Licht oder aber auch im Dunkeln durchgeführt.

Die Herstellung der organischen Solarzellen wurde eigenhändig durchgeführt. Zuerst wird das auf Glas aufgebrachte Indium-Zinnoxid (ITO) strukturiert. Dazu wird Photolack (oder alternativ Nagellack) auf ca. die Hälfte eines $1,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$ großen Substrats aufgebracht, um das ITO zu schützen. Dies wird dann wenige Minuten in auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitztes Königswasser (Gemisch aus Salzsäure (HCl) und Salpetersäure (HNO_3)) gelegt, um das ungeschützte ITO durch Ätzen zu entfernen. Anschließend wird das Substrat mit Aceton und Isopropanol gereinigt.

Nach der Reinigung mit Lösungsmitteln wird das Substrat in einem Sauerstoffplasma abschließend gesäubert und das ITO durch den Sauerstoff aktiviert. Im direkten Anschluss wird nun eine Lage PEDOT:PSS¹ mit Hilfe eines Spincoaters

¹poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene-sulfonate)

aufgebracht. Das PEDOT:PSS liegt in einer wässrigen Dispersion vor und wird gefiltert auf das ITO-Substrat geträufelt. Anschließend wird diese Pufferschicht ausgeheizt, so dass das restliche Wasser verdampft. Eine Untersuchung der Ausheiztemperatur und -dauer wird in Kap. 3.3 beschrieben. Das PEDOT:PSS dient sowohl als Elektronenblockschicht, als auch um die rauhe ITO-Oberfläche zu glätten und damit Kurzschlüssen vorzubeugen.

Nach dem Abkühlen der Proben wird im nächsten Schritt die Polymer-Fulleren-Lösung ebenfalls aufgesponnen. Dazu wurden vorher die entsprechenden Mengen der Materialien abgewogen und zusammen mit einem geeigneten Lösungsmittel auf einer Heizplatte gerührt. Die aktive Schicht besteht entweder aus einem reinen Polymer oder aus einer Mischung verschiedener organischer Materialien in der sogenannten bulk-heterojunction-Struktur, d. h., dass die beiden Materialien zusammen in eine Lösung gebracht werden und sie sich dann auch vermischt in der aktiven Schicht befinden. Dadurch wird eine große Grenzfläche und damit auch eine große Wechselwirkung zwischen den Materialien erreicht. Die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und Materialkonzentrationen bestimmt dabei die Morphologie der aktiven Schicht und ist ein wichtiger Parameter bei der Untersuchung der Devices.

Abschließend werden die Metallkontakte durch thermisches Verdampfen der entsprechenden Metalle in einer Aufdampfanlage unter Verwendung einer Aufdampfmaske aufgebracht. Die verwendeten Kontakte sind in den jeweiligen Kapiteln dieser Arbeit genannt. Je nach Anwendung wurden hier verschiedene Materialien getestet. Die verwendete Maske lieferte jeweils drei Solarzellen pro Substrat in einer Größe von 5-10 mm².

Jetzt können die elektrischen Charakterisierungen (Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (JV) sowohl mit als auch ohne Beleuchtung, externe Quantenausbeute (EQE) oder Impedanzmessungen) durchgeführt werden.

3.2 Solarzellenparameter und ihre Darstellung

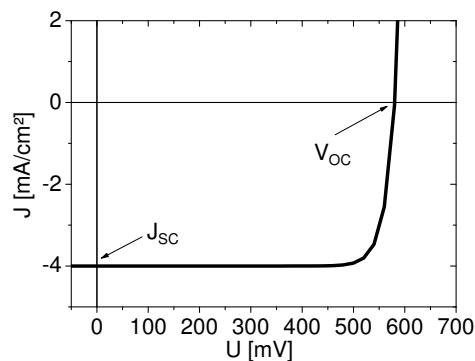


Abbildung 3.2: JV -Kennlinie.

Die Abb. 3.2 zeigt eine typische Kennlinie der Stromdichte über der angelegten Spannung. Typischerweise werden Solarzellen mit Hilfe dieser Kennlinien charakterisiert. Dabei sind folgende vier Größen von Bedeutung: Zum einen der Kurz-

schlussstrom (J_{SC}), der fließt, wenn keine Spannung angelegt ist. Zum zweiten die Leerlaufspannung (V_{OC}), die angelegt werden muss, damit kein Strom fließt. Des Weiteren spielt der Füllfaktor (FF) eine wichtige Rolle, der sich folgendermaßen berechnen lässt: $FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} * J_{SC}}$, wobei P_{max} die maximale Leistung, also den Maximalwert vom Produkt aus zusammengehörigen Strom- und Spannungspaaren angibt. Als vierte Größe wird die Effizienz angegeben, die sich als Quotient aus der maximalen Leistung und der eingestrahlte Lichtleistung berechnet.

In dieser Arbeit werden diese Werte zum Teil im sogenannten Boxplot dargestellt. In diesen Boxplots bestimmt die mittlere Linie den Median der Messwerte. Die untere Linie gibt den Bereich an, in dem sich 25 % der Werte befinden, die obere Linie begrenzt den Bereich, in dem 75 % der jeweiligen Messwerte liegen. Z. T. sind in diesen Boxplots auch noch die 5 %- und 95 %-Bereiche mit kleinen Strichen markiert, sowie die Minimal- und Maximalwerte mit einem Punkt.

Die externe Quantenausbeute (EQE) gibt an, wie viel Prozent der eingestrahlten Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge in Elektronen umgewandelt und abgeführt werden.

3.3 Temperatureinfluss beim Ausheizen der PEDOT:PSS-Zwischenschicht

In diesem Abschnitt wird gezeigt, welche Auswirkungen das Ausheizen der PEDOT:PSS-Schicht auf die Leitfähigkeit und Rauigkeit dieser Schicht hat. Außerdem wird untersucht, wie sich durch unterschiedliches Ausheizen die Solarzellenparameter ändern.

Zunächst wurden PEDOT:PSS-Schichten auf Glassubstrate bei verschiedenen Temperaturen einmal für die Dauer von 2 und einmal von 15 Minuten ausgeheizt. Anschließend wurde die Leitfähigkeit dieser Schichten gemessen. Aus technischen Gründen wird allerdings nicht die Querleitfähigkeit durch die Schicht gemessen, sondern mit Hilfe der 2-Punkt-Methode die Leitfähigkeit entlang der PEDOT:PSS-Schicht. Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, spielt dabei die Annealing-Temperatur die

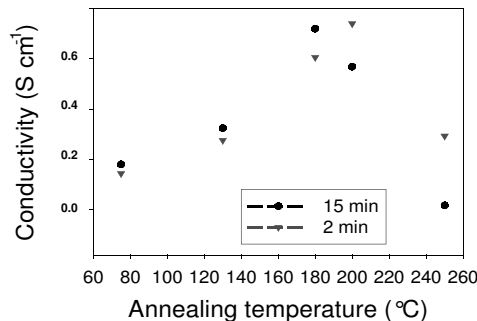


Abbildung 3.3: Leitfähigkeit bei Raumtemperatur einer PEDOT:PSS-Schicht, die bei verschiedenen Temperaturen für 2 bzw. 15 Minuten getempert wurde.

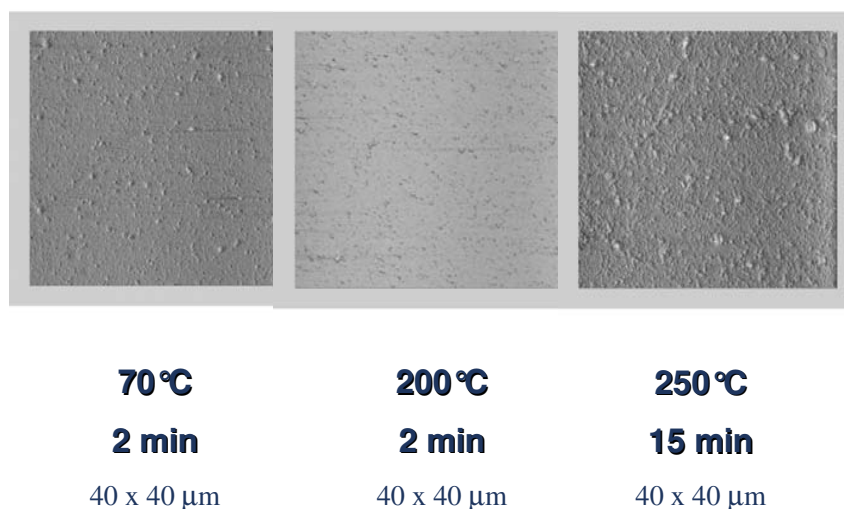


Abbildung 3.4: Morphologie einer PEDOT:PSS-Schicht, nachdem bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde (AFM-Bilder aufgenommen am Institute for Materials Research (IMO), Diepenbeek, Belgien).

entscheidende Rolle. Die Ausheizdauer ändert die Leitfähigkeit kaum, nur bei der höchsten gezeigten Temperatur hat eine lange Dauer negative Auswirkungen auf die Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Ausheiztemperatur, erreicht im Bereich von 180 °C bis 200 °C ein Maximum und fällt danach sehr schnell ab. Wie die AFM-Bilder (Rasterkraftmikroskop-Bilder) in Abb. 3.4 zeigen, ist in dem Bereich des Maximums der Leitfähigkeit auch die Rauigkeit des Films am geringsten. Da wir aber eigentlich an der Querleitfähigkeit durch die PEDOT:PSS-Schicht interessiert sind, wurden mit diesen verschieden ausgeheizten PEDOT:PSS-Schichten Solarzellen hergestellt und ihre Funktionsweise verglichen. Dabei bestätigte sich eine Temperatur von 180 °C (15 Minuten) als optimale Temperatur zur PEDOT:PSS Nachbehandlung. Der Effekt auf die einzelnen Solarzellenparameter ist zwar nicht so groß wie der Einfluss auf die Leitfähigkeit (Faktor 3), aber wie in Abb. 3.5 zu sehen ist, haben Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom dieser Solarzellen bei 180 °C ein Maximum (Solarzellenstruktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV:PCBM/LiF/Al). Nur der Füllfaktor nimmt mit steigender Temperatur weiter zu. Der maximale Wirkungsgrad bildet sich somit bei einer Ausheiztemperatur von 180 °C aus.

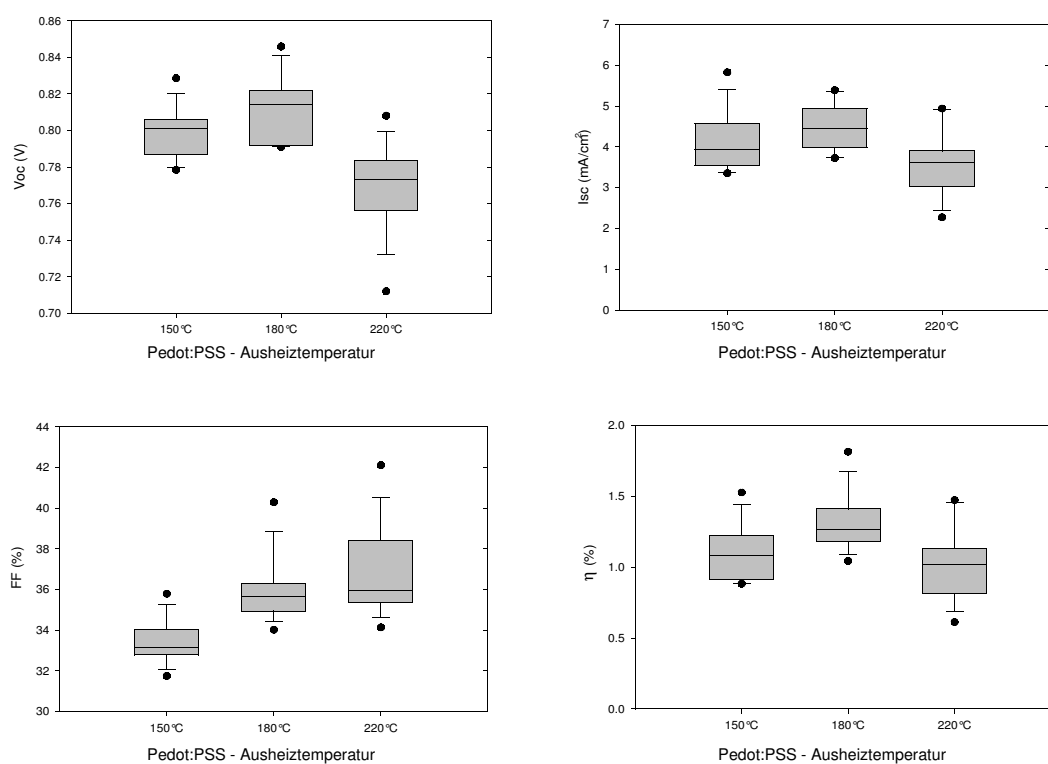


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Solarzellenparameter (Leerlaufspannung (V_{OC}), Kurzschlussstrom (J_{SC}), Füllfaktor (FF) und Wirkungsgrad (η)) von der Ausheiztemperatur der PEDOT:PSS-Zwischenschicht. Solarzellenstruktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV:PCBM/LiF/Al. Gemessen wurde jeweils bei Raumtemperatur.

Kapitel 4

Photoinduzierte Absorptionsmessungen

4.1 Mit photoinduzierten Absorptionsmessungen zu detektierende Zustände

Mit der photoinduzierten Absorptionsmessung (siehe Kap. 2.4) lassen sich verschiedene elektronische Zustände optisch detektieren. Im Folgenden werden die verschiedenen detektierbaren Zustände näher beschrieben. Zum einen lassen sich mit dieser Messmethode Polaronen nachweisen, zum anderen Triplettzustände.

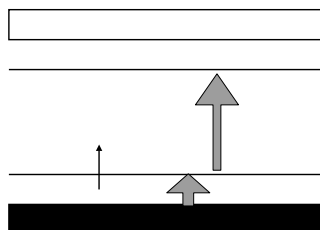


Abbildung 4.1: Bandlückenzustände für ein positives Polaron. Mögliche Übergänge (dicke Pfeile) zwischen den Bandlückenzuständen sind eingezeichnet.

Die energetische Lage von polaronischen Zuständen ist in Abb. 4.1 zu sehen. Dabei handelt es sich um Zustände in der Bandlücke. Optische Übergänge vom HOMO in diese Zustände sind ebenso möglich wie Übergänge zwischen Zuständen innerhalb der Bandlücke. Sie lassen sich mit Hilfe einer PIA-Messung nachweisen und sind ein sehr starkes Indiz für einen erfolgreichen photoinduzierten Ladungstransfer. Falls man diese Übergänge innerhalb der Bandlücke sowohl in der Größenordnung von einem eV als auch den Übergang im infraroten Spektrum (ca. 0,4 eV) detektiert, geht man von Polaronen aus.

Des Weiteren können mit dieser Messmethode Triplettzustände detektiert werden (siehe Abb. 4.2). In diesem Fall werden mit dem gepulsten Laser Elektronen aus dem Singulettgrundzustand in einen angeregten Zustand gehoben. Diese können dann entweder strahlend zerfallen (Photolumineszenz) oder aber durch

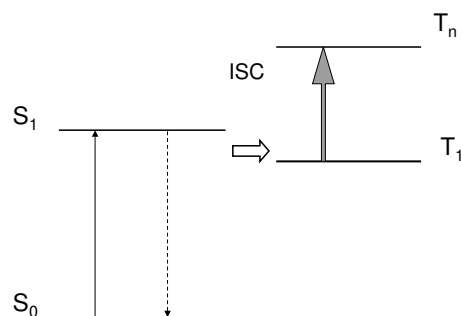


Abbildung 4.2: Energiezustände im Singulett- und Triplettssystem. Das Singulettssystem kann durch ein einfallendes Photon angeregt werden, und die Energie kann entweder durch einen strahlenden Zerfall wieder freigesetzt werden oder durch Intersystemcrossing (ISC) ins Triplettssystem übergehen. Durch die Absorption von spektral aufgelöstem Licht können photoinduzierte Übergänge in höhere Triplettneiveaus stattfinden.

ein sogenanntes Intersystemcrossing (ISC) in einen Triplettzustand übergehen. Der Übergang vom Triplettzustand zurück in den Singulettgrundzustand ist verboten, da sich dafür die Multiplizität ändern muss. Aus diesem Grund ist der Triplettzustand langlebig. Man weist diesen Zustand dadurch nach, dass einfallendes Licht darin absorbiert werden kann (Übergang von T_1 nach T_n). Dabei wird die Änderung der Transmission von dem spektral aufgelöstem Licht gemessen. Je nach Polymer liegen diese Triplettübergänge in einem Energiebereich von ungefähr 1,2 eV bis 1,4 eV.

4.2 PIA-Messungen an poly-BBTBT

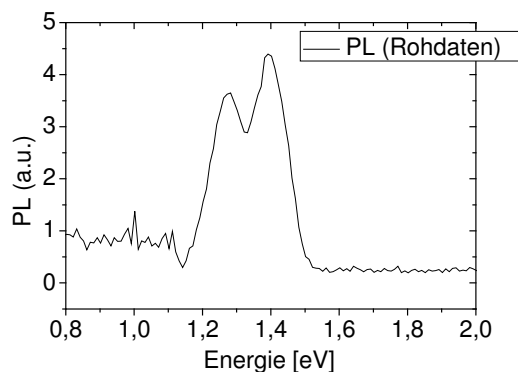


Abbildung 4.3: Photolumineszenzsignal des reinen poly-BBTBT bei 90 K.

In diesem Kapitel werden beispielhaft verschiedene PIA-Messungen an einem poly-BBTBT dargestellt. Dieses Material hat ein Bandlücke von 1,35 eV und zeigt in ersten Versuchen einen Wirkungsgrad in Solarzellen bis 4 %. Es besteht alternierend aus thiophenebasierten Einheiten (BBT), die elektronenreich sind und aus elektronenarmen 2,1,3-Benzothiadiazole-Einheiten (BT). In Abb. 4.3 ist die Photolumineszenz (PL) dieses Materials gezeigt. Man sieht, dass die PL sehr schmalbandig und nur in einem Bereich von 1,2 eV bis 1,5 eV zu detektieren ist. Dies entspricht einem Wellenlängenbereich von ungefähr 825 nm bis 1030 nm. Diese schmalbandige Photolumineszenz ist bei organischen Leuchtdioden (OLED) gewünscht. Möglicherweise ist dieses Material also auch für OLEDs interessant. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter untersucht. Da es aber ebenfalls vielversprechende Ergebnisse bei organischen Solarzellen gibt, wurde vor allem der Ladungstransfer zwischen Polymer und Fulleren untersucht.

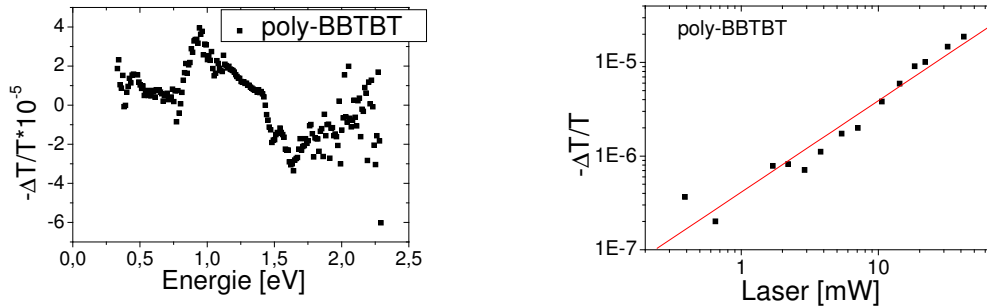


Abbildung 4.4: PIA-Signal des reinen poly-BBTBT bei 90 K (links). Laserleistungsabhängigkeit des PIA-Signals bei 0,95 eV (rechts).

Zunächst wurde eine PIA-Messung am reinen Material bei 90 K durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.4 zu sehen. Links ist dabei das PIA-Spektrum über den gemessenen Energiebereich aufgetragen. Man sieht, dass es sich um ein relativ schwaches Signal mit einem Peak bei 0,95 eV handelt. Im infraroten Bereich gibt es zwar einige Streuungen, aber es ist kein Signal auszumachen. Rechts ist die Abhängigkeit des PIA-Signals von der Leistung des anregenden Lasers zu sehen. Diese Messung wurde am Peak des PIA-Signals, also bei 0,95 eV durchgeführt. Die Gerade ist ein Fit dieser Daten und hat eine Steigung von 0,97. Das heißt, dass die Stärke des PIA-Signals quasi linear mit der Anregungsintensität zunimmt.

Die Abb. 4.5 zeigt die photoinduzierte Absorptionsmessung in einem Materialgemisch mit dem Fullerenderivat PCBM ebenfalls bei 90 K. Es ist wiederum ein PIA-Signal bei 0,95 eV auszumachen. Dieses ist mit $1 \cdot 10^{-4}$ ca. 2,5 mal so groß wie im reinen Material. Es lässt sich aber aus diesen Messungen nicht entscheiden, ob es sich um Tripletzustände oder Polaronen handelt. Für einen Tripletzustand spricht, dass sich das Signal energetisch an derselben Stelle wie das Signal im reinen Material befindet. Aufschluss könnte das Signalverhalten im infraroten Bereich geben, aber dies ist in diesem Fall sehr unklar. Das Signal steigt zwar an, aber mit einem recht hohen Rauschniveau.

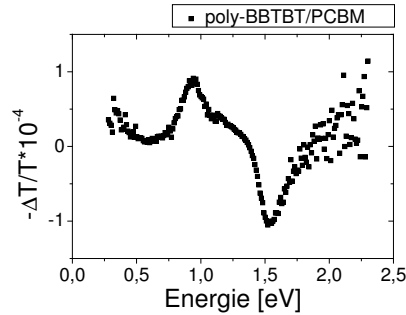


Abbildung 4.5: PIA-Signal des Polymer-Fulleren-Gemisches bei 90 K.

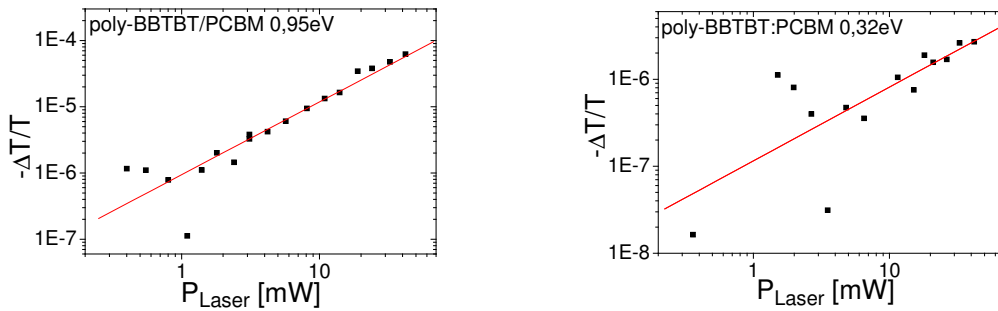


Abbildung 4.6: Laserleistungsabhängigkeit des PIA-Signals bei 0,95 eV (links) und bei 0,32 eV (rechts).

Auch die Untersuchung der Laserleistungsabhängigkeit des Peaks bei 0,95 eV und des Anstiegs im IR (Abb. 4.6) bringt keine endgültige Klarheit. Links sind die Messpunkte bei einer Energie von 0,95 eV zu sehen. Diese lassen sich mit einer Geraden der Steigung 0,92 anfitten, die damit geringer als im reinen Polymer ist. Aber die Steigung korreliert nicht mit dem Anstieg im infraroten Bereich (rechts), wie man es für polaronische Zustände erwarten würde. Allerdings ist das Signal hier sehr klein und verrauscht, so dass der Fit mit der Steigung 0,76 sehr fehlerbehaftet ist.

Also lässt sich abschließend nur sagen, dass diese Messung bei einer Temperatur von 90 K keine festen Schlüsse darauf zulässt, ob ein Ladungstransfer stattfindet oder nicht. Daher werden im nächsten Kapitel die Ergebnisse der Messungen bei 20 K gezeigt. Bei tieferen Temperaturen ist der Rauschlevel kleiner und das PIA-Signal wird deutlich größer.

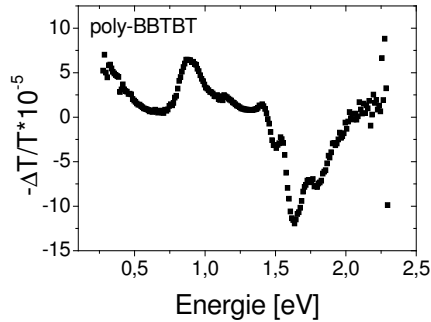


Abbildung 4.7: PIA-Signal des reinen Polymers bei 20 K.

4.3 PIA-Messungen an poly-BBTBT bei 20 Kelvin

In diesem Kapitel werden die PIA-Ergebnisse des poly-BBTBT bei 20 K vorgestellt. In Abb. 4.7 ist das PIA-Signal des reinen Polymers zu sehen. Durch die Temperatur von 20 K, bei der die Messung durchgeführt wurde, ist das Signal deutlich weniger verrauscht. Drei verschiedene Bereiche werden deutlich sichtbar: Zum einen ist das Bleaching-Signal bei 1,62 eV stärker ausgeprägt. Außerdem sieht man ein Signalmaximum bei 0,88 eV und drittens einen Anstieg der Kurve im Infrarot-Bereich (IR). Wiederum ist unklar, was diese Signale bedeuten: normalerweise würde man bei PIA-Messungen in einem reinen Material Tripletzustände erwarten. Diese sollten in einem Energiebereich um 1 eV liegen. Dies ist hier mit 0,88 eV der Fall. Allerdings sieht man einen genauso starken Anstieg des Signals im IR. Dieser Anstieg und auch das Erreichen von ähnlichen Werten wie der Hauptpeak (in diesem Fall $7 \cdot 10^{-5}$) ist ein Indiz für Polaronen. In einem reinen Material sollten sich aber keine Polaronen bilden, da keine Ladungstrennung erfolgt. Dies geschieht allerdings nur, falls zwei Moleküle verschiedenen Typs (n-Typ und p-Typ) verbunden und polymerisiert werden (double-cable), oder aber das Material stark verunreinigt ist und daher viele Defekte aufweist.

Ebenfalls ist denkbar, dass ein Tripletzustand vorliegt und der Anstieg im IR messtechnisch begründet ist: Normalerweise verwenden wir für PIA-Messungen Saphir-Substrate, die in einem großen Wellenlängenbereich transparent sind. In diesem Fall mussten wir auf Glasobjektträger zurückgreifen, die im IR weniger transparent sind. So ist zwar in der Transmissionsmessung noch ein deutliches Signal zu sehen. Dieses ist aber möglicherweise zu gering, und durch die Messtechnik bedingt erhalten wir den Anstieg nur scheinbar, da wir die Änderung der Transmission über die (möglicherweise zu geringe) Transmission teilen und dann auftragen. Da wir aber ein stabiles Signal sehen und keinesfalls Rauschen, ist diese Möglichkeit aus meiner Sicht unwahrscheinlich.

Die Abb. 4.8 zeigt die Ergebnisse der PIA-Messung des Polymer-Fulleren-Gemisches bei 20 K. Hier sind die drei verschiedenen Bereiche des Signals deutlicher zu sehen und der Verlauf ähnelt sehr dem entsprechenden bei dem reinen Polymer. Die Signale sind allerdings stärker. Wenn davon ausgegangen wird, dass auch im

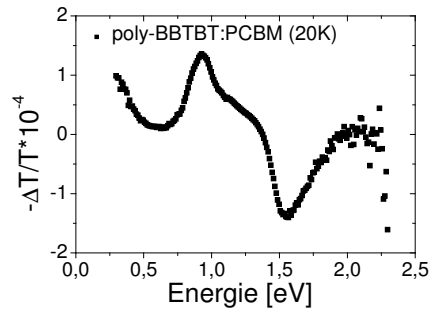


Abbildung 4.8: PIA-Signal des Polymer-Fulleren-Gemisches bei 20 K.

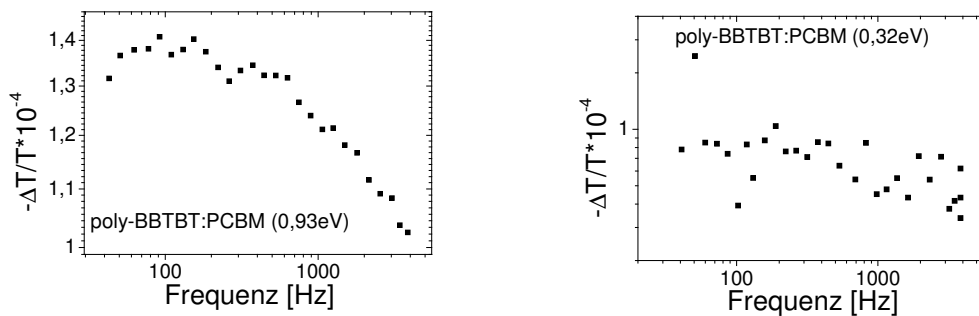


Abbildung 4.9: Frequenzabhängigkeit des PIA-Signals im Polymer-Fulleren-Gemisch bei 0,93 eV (links) und bei 0,32 eV (rechts).

reinen Polymer Polaronen gemessen wurden, kann man sagen, dass die Beigabe von Fulleren mehr polaronische Zustände entstehen lässt und somit ein photoinduzierter Ladungstransfer stattgefunden hat.

Dagegen spricht allerdings die frequenzabhängige Messung des PIA-Signals in Abb. 4.9. Links ist die Abhängigkeit des PIA-Peaks bei 0,93 eV von der Frequenz aufgetragen. Man sieht einen fast konstanten Bereich von 40 Hz bis ungefähr 600 Hz und ein Abknicken des Signals zu höheren Frequenzen. Dies ist ein zu erwartender Verlauf. Allerdings sollte sich das Signal im IR entsprechend so verhalten. Dort ist aber in dem für uns messtechnisch zugänglichen Bereich von 40 Hz bis 3000 Hz ein konstantes Signal zu sehen. Dies lässt Zweifel aufkommen, dass wir wirklich ein polaronisches Signal haben. Möglicherweise handelt es sich um andere langlebige Zustände oder wir sehen einen Messartefakt (bedingt durch den Glasobjektträger als Substrat).

Kapitel 5

Alternative Materialien für organische Solarzellen

In diesem Kapitel wird zunächst gezeigt, wie sich das sogenannte Annealing auf die einzelnen Solarzellenparameter auswirkt und bei welchen Temperaturen dies beginnt. Dieser Effekt zeigt sich im Besonderen in Solarzellen bestehend aus einer Mischung von poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) und PCBM, die auch für diese Untersuchungen verwendet wurden.

Im Folgenden sind dann alternative Materialien mit ihren Vor- und Nachteilen in der Anwendung beschrieben. Dabei wird auf verschiedene Konzepte (Low-band-gap, Polymer-Polymer-Solarzelle) eingegangen.

5.1 Annealing von Solarzellen am Beispiel von P3HT

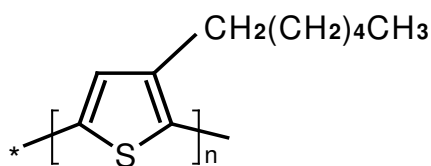


Abbildung 5.1: Strukturformel P3HT.

Zu den effizientesten organischen Solarzellen, die bisher in der Literatur beschrieben wurden, gehören die P3HT:PCBM-Solarzellen [2, 38]. Die Strukturformel von P3HT ist in Abb. 5.1 zu sehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem Alternativen zu diesen Materialien gesucht, aber dennoch einige Versuche auch an diesem Standardmaterial gemacht. Hier wird beschrieben, wie sich eine zusätzliche Wärmebehandlung (heat-treatment)

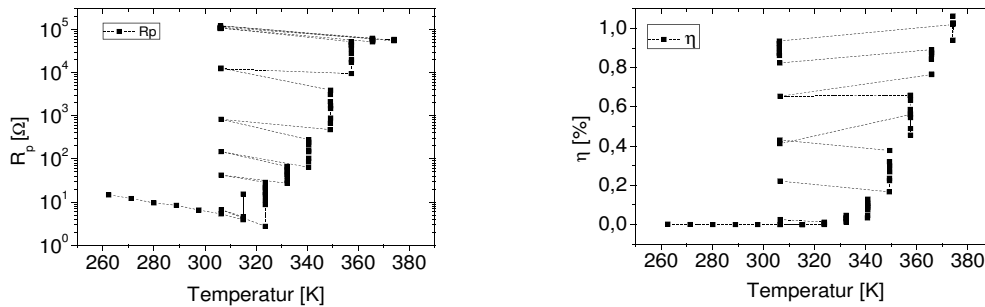


Abbildung 5.2: Die Entwicklung des Parallelwiderstandes (links) und der Effizienz (rechts) von P3HT:PCBM-Solarzellen beim Annealing. Die Punkte zeigen die Messwerte, die gestrichelte Linie die Reihenfolge der Messungen an. Zwischen den einzelnen Messpunkten liegen 20 Minuten.

nach der Fertigstellung der Solarzelle auf ihren Wirkungsgrad auswirkt. Die Messungen ergaben, dass dieser sich dadurch deutlich steigern lässt [23, 39, 2, 40]. Bezüglich der optimalen Annealingtemperatur und -zeit gibt es verschiedene Angaben.

In der Abb. 5.2 ist links die Entwicklung des Parallelwiderstandes und rechts die Entwicklung der Effizienz (η) einer Solarzelle bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Der Parallelwiderstand der Solarzelle wurde aus der Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie bei Null Volt angelegter Spannung bestimmt. Das Kriterium „Parallelwiderstand“ wurde hier ausgewählt, da es bei der späteren Betrachtung der Impedanz ebenfalls eine Rolle spielt. Die Graphen sind folgendermaßen zu lesen: Begonnen wurde die Messung bei einer Temperatur von 260 K. Diese wurde dann in ca. 10 K Schritten erhöht. Bevor die nächste Messung gestartet wurde, wurde 20 Minuten gewartet (Annealing-Zeit zwischen den Messungen). Bei den Temperaturen bis 310 K wurde jeweils eine Messung gemacht, bei höheren Temperaturen waren es jeweils acht Messungen. Auch zwischen diesen einzelnen Messungen lag ein Zeitabschnitt von 20 Minuten.

Bei diesen höheren Temperaturen wurde jeweils nach acht Messungen wieder eine Messung bei 308 K (leicht erhöhte Raumtemperatur) durchgeführt, um eine Referenz für die tatsächlichen Verbesserungen zu haben, da die Solarzellenparameter temperaturabhängig sind. Dieser Schritt ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet, die die Reihenfolge der einzelnen Messungen angibt.

Es ist zu sehen, dass der Annealing-Effekt schon bei 325 K einsetzt und ab 340 K zu deutlichen Effizienzsteigerungen führt. Eine längere Zeit bei konstanter Temperatur bringt kontinuierlich Verbesserungen. Erst bei einer Temperatur von 360 K sättigt der Parallelwiderstand der Solarzelle. Die Effizienz stabilisiert sich bei 370 K und liegt in diesem Fall bei ca. 1%. Dabei ist zu beachten, dass die Solarzellen für diese Untersuchung zu Beginn der Messungen mehr oder weniger kurzgeschlossen waren und einen Wirkungsgrad von nahezu 0 % hatten. Dadurch zeigt sich aber auch der Annealing-Effekt besonders deutlich.

Die Kurzschlüsse in der Solarzelle können von durchgehenden Polymerpfaden zwi-

schen den Elektroden kommen. Beim Annealing kommt es zu einer Kristallisierung und Orientierung vom P3HT. Dieses verhindert das die Zellen kurzgeschlossen sind.

5.2 OC₁C₁₀-PPV

Elektrolumineszenz an konjugierten Polymeren wurde 1990 an PPV entdeckt [41]. Um die Verarbeitung des unlöslichen PPVs zu vereinfachen, wurden verschiedene PPV-Derivate synthetisiert. Eines dieser Derivate wird hier in organischen Leuchtdioden und mit PCBM in Solarzellen beschrieben. Für diese Solarzellen wurden Wirkungsgrade von 2,5 % berichtet [42].

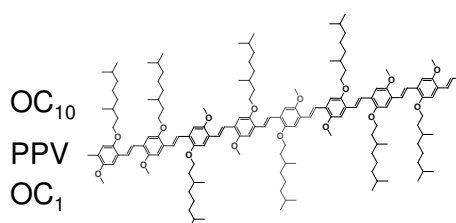


Abbildung 5.3: Strukturformel OC₁C₁₀-PPV. Die kurzen und langen Seitenketten sind normalerweise statistisch gleichverteilt.

In diesem Abschnitt werden Auswirkungen von Defekten im Ausgangsmaterial und die Auswirkung von Regioregularität auf die Materialeigenschaften gezeigt. Als Defekte werden z. B. Verunreinigungen in der Polymerkette bezeichnet. Ebenso sind fehlende oder fehlerhafte (Doppel-)Bindungen zu den Defekten zu zählen. Durch die Synthese bedingt, gibt es auf jeder Kette wenigstens eine fehlende Doppelbindung zwischen den Monomeren, die die Polymerisation begonnen haben. Regioregularität bedeutet, dass ein bestimmter Prozentsatz von gleichen Seitenketten an dem PPV-Polymer in die gleiche Richtung zeigt. Die Abweichungen in dieser statistischen Verteilung zählen nicht zu den Defekten. Mit steigender Anzahl von Ketten, die in dieselbe Richtung zeigen, steigt die Ordnung in dem Polymer, so dass man eine kleinere Bandlücke erhält. Verschiedene OC₁C₁₀-PPVs (Abb. 5.3) wurden sowohl als reines Material als auch in Kombination mit PCBM untersucht. Dabei standen folgende OC₁C₁₀-PPVs (in der Literatur auch MDMO-PPV genannt) zur Verfügung:

1. N-Gil: synthetisiert nach der Gilch-Route [43, 44]
2. S-Sul: synthetisiert nach der Sulfinyl-Route [45, 46, 47] (weniger als 1 % Defekte)
3. N-Sul: synthetisiert nach der Sulfinyl-Route (ungefähr 5 % Defekte)
4. B-Sul: synthetisiert nach der Sulfinyl-Route (ungefähr 10 % Defekte)
5. R-Sul: synthetisiert nach der Sulfinyl-Route mit einer Regioregularität von 80/20.

5.2.1 Photolumineszenzmessungen an OC₁C₁₀-PPV-Derivaten

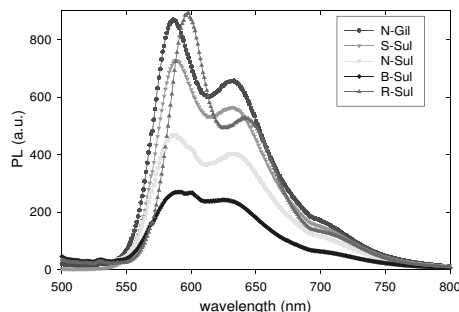


Abbildung 5.4: Photolumineszenzspektrum für verschiedene OC₁C₁₀-PPV Derivate.

Zunächst wurde in einem möglichst einfachen Experiment grundsätzlich geklärt, ob und wie sich die verschiedenen OC₁C₁₀-PPV-Derivate unterscheiden. Als einfaches optisches Experiment wurde dazu eine Photolumineszenz-Messung gewählt. Die Photolumineszenzwerte an Proben mit gleicher Schichtdicke sind in Abb. 5.4 über der Wellenlänge aufgetragen. Dabei ist zu sehen, dass das regioregulare PPV rotverschoben ist und die maximale Emission bei einer Wellenlänge von 600 nm liegt. Damit ist die Bandlücke ein wenig kleiner, und dieses Material sollte aus dem Sonnenspektrum mehr Licht absorbieren können. Die Untersuchungen zu den Solarzellen folgen im Kapitel 5.2.2.

Weiterhin ist in Abb. 5.4 zu sehen, dass alle anderen Sulfinyl-Materialien und das Gilch-Polymer bei 590 nm maximal emittieren. Die PL-Intensität nimmt mit zunehmender Anzahl von Defekten auf der Polymerkette ab. Das lässt den Schluss zu, dass an den Defekten auf den Polymerketten angeregte Zustände nichtstrahlend zerfallen.

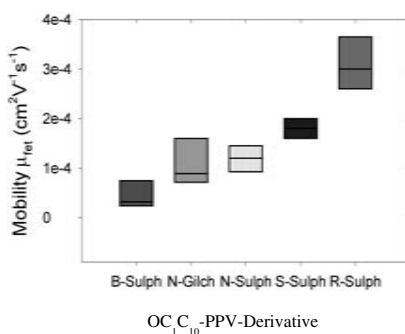


Abbildung 5.5: OFET-Mobilitätswerte für verschiedene OC₁C₁₀-PPV Derivate. Gemessen und zur Verfügung gestellt von IMEC, Leuven, Belgien.

In Abb. 5.5 sind die Ergebnisse von Mobilitätsmessungen der einzelnen Mate-

rialien zu sehen. Diese Messungen wurden vom Interuniversity Micro Electronics Centre (IMEC, Leuven, Belgien) durchgeführt und die Ergebnisse zur Verfügung gestellt. Die Mobilitäten wurden in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) bestimmt. Anhand dieser Messung zeigt sich, dass eine geringere Anzahl an Defekten im Polymer zu einer erhöhten Mobilität der Ladungsträger führt. Dies kann mit den Defekten als Störstellen im Material begründet werden. Damit bieten die low-defect-Materialien bisher nur Vorteile für die Verwendung in Solarzellen. Das regio-reguläre PPV hat eine deutlich erhöhte Mobilität von $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Polymerketten nicht zu sehr ineinander verschlungen sind, sondern sich regelmäßig nebeneinander anordnen. Daher sollte dieses Material für Solarzellen besonders gut geeignet sein.

5.2.2 OC₁C₁₀-PPV:PCBM-Solarzellen

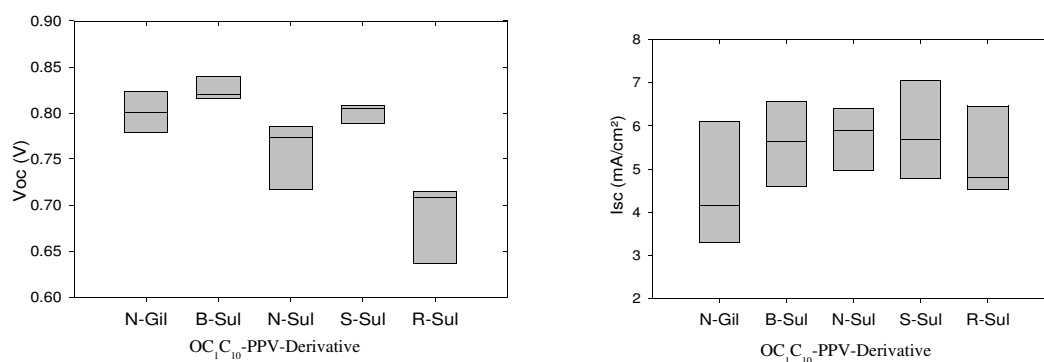


Abbildung 5.6: Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte von verschiedenen OC₁C₁₀-PPV:PCBM-Solarzellen. Struktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PPV:PCBM (1:4)/LiF/Al. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und unter einer Beleuchtung von 100 mW/cm^2 .

Nach diesen Voruntersuchungen an den reinen OC₁C₁₀-PPV-Derivaten wurden mit diesem Material und PCBM zusammen Solarzellen hergestellt. Dazu wurde folgende Struktur verwendet: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PPV:PCBM (1:4)/LiF/Al. Mit dem Mischungsverhältnis von PPV:PCBM 1:4 sind die besten Ergebnisse für diese Materialkombination erzielt worden [42, 48, 49]. Als Lösungsmittel wurde Chlorbenzol verwendet. In Abb. 5.6 sind links die Leerlaufspannungen für die verschiedenen Materialien gezeigt. Sie liegen für alle Materialien bei 800 mV, nur im Fall des regio-regulären PPVs ist sie ca. 100 mV geringer. Dieses kann in einer verschlechterten Morphologie in der aktiven Schicht begründet sein, da das Material an der Löslichkeitsgrenze liegt. Bei einer Regioregularität von 90/10 kann man kaum noch Material in Lösung bringen, das Verhältnis von 100/0 ist unlöslich. Rechts in Abb. 5.6 ist die Kurzschlussstromdichte zu sehen. Auch hier liefern die Materialien mit verschiedenen Defektleveln dieselben Werte. Das nach einem anderen Syntheseverfahren (Gilch) hergestellte PPV liefert einen deutlich kleineren Strom. Ebenfalls erhält man mit dem regio-regulären Material weniger Strom. Dabei wurde aufgrund

der erhöhten Absorptionsmöglichkeit durch die kleinere Bandlücke und wegen der höheren Mobilität ein deutlich höherer Strom erwartet. Auch dies kann mit der mangelnden Morphologie durch schlechte Löslichkeit begründet werden. Der Füllfaktor (Abb. 5.7 links) liegt in allen Devices bei 30 bis 35 %. Damit kommt man zu einer Effizienz der Solarzellen von ungefähr 1.0 % für das Gilch-PPV und das Regio-regulare und zu 1,5 % für die Sulfinylmaterialien mit verschiedenen Defektleveln. Erstaunlicherweise spielt es für die Effizienz keine Rolle, ob auf den PPV-Ketten Defekte in der Größenordnung von 1 % oder aber 10 % sind.

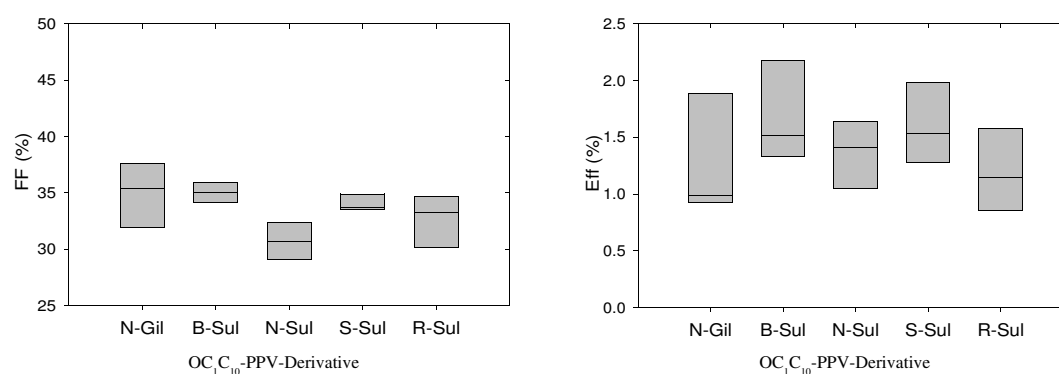


Abbildung 5.7: Füllfaktor und AM1.5-Effizienz von verschiedenen OC₁C₁₀-PPV:PCBM-Solarzellen. Struktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PPV:PCBM (1:4)/LiF/Al. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und unter einer Beleuchtung von 100 mW/cm².

5.3 „Low band gap“-Polymer PTV

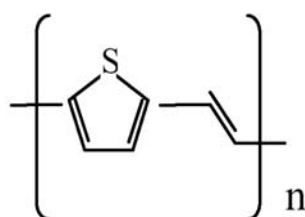


Abbildung 5.8: Strukturformel PTV.

In diesem Kapitel wird auf das „low band gap“-Polymer Polythienylenevinylene (PTV) eingegangen [50, 51] (Abb. 5.8). Dieses Polymer hat eine kleinere Bandlücke als andere verwendete Polymere. In diesem Fall beträgt die Bandlücke 1,6 eV und kann somit theoretisch deutlich mehr Sonnenlicht absorbieren als andere gängige Materialien, da für das Sonnenlicht eine Bandlücke von 1,4 eV optimal ist. Bei der Herstellung von bulk-heterojunction Solarzellen tritt das Problem auf, dass PTV in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Daher wurde in dieser Arbeit mit einem

löslichen Precursor-Polymer gearbeitet. Eine Synthese über eine Precursor-Route hat den Vorteil, dass man ein lösliches Precursor-Polymer erhält, welches weiterverarbeitet werden kann. Die Restgruppe (in diesem Fall: Dithiocarbamat) wird nach der Verarbeitung (d. h. nach dem Aufspinnen der Polymer/Fulleren-Lösung) thermisch abgesondert, und man erhält das konjugierte Polymer PTV. Zum großen Teil werden die Dithiocarbamate aus dem Film herausgeschleudert, hinterlassen dabei aber deutlich sichtbare Löcher, die die Homogenität des Filmes stören. Um diesen Effekt möglichst gering zu halten, beginnt man mit der Konvertierung bei 40 °C und erhöht die Temperatur um 2 °C pro Minute bis auf 150 °C. Diese Temperatur wird dann für 10 Minuten konstant gehalten. Danach wird der Prozess der Solarzellenherstellung mit dem Aufbringen der Metallkontakte weitergeführt.

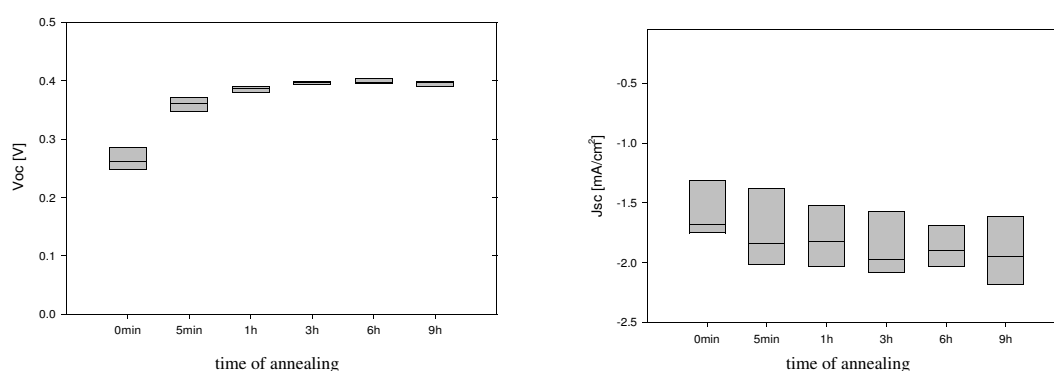


Abbildung 5.9: Leerlaufspannung (V_{OC}) und Kurzschlussstromdichte (J_{SC}) von PTV:PCBM-Solarzellen in Abhängigkeit verschieden langer Annealingzeiten bei 70 °C nach Herstellung der Solarzelle. Struktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PTV:PCBM (1:4)/LiF/Al. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und unter einer Beleuchtung von 100 mW/cm².

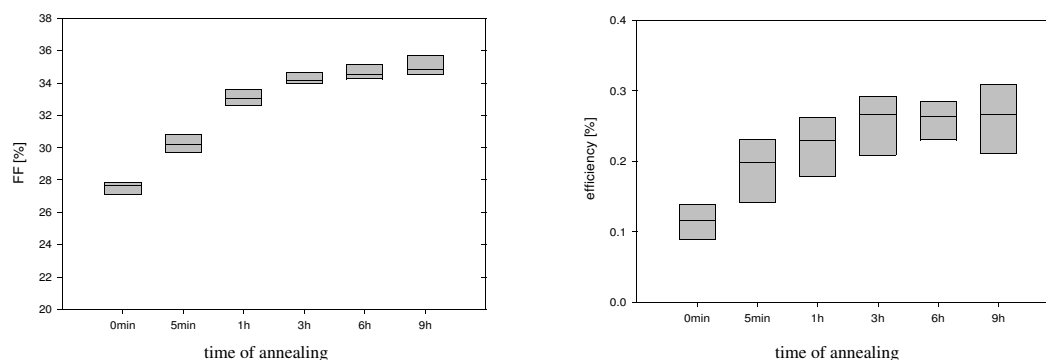


Abbildung 5.10: Füllfaktor (FF) und Effizienz von PTV:PCBM-Solarzellen in Abhängigkeit verschieden langer Annealingzeiten bei 70 °C nach Herstellung der Solarzelle. Struktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PTV:PCBM (1:4)/LiF/Al. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und unter einer Beleuchtung von 100 mW/cm².

Unter Verwendung des Precursor-Polymers wurden Solarzellen mit folgender Struktur hergestellt: ITO/PEDOT:PSS/PTV:PCBM/LiF/Al. Unter Beleuchtung mit einem Solarsimulator wurden nun Strom-Spannungskennlinien aufgenommen und daraus die Solarzellenparameter Leerlaufspannung (V_{OC}), Kurzschlussstrom (J_{SC}), Füllfaktor (FF) und Effizienz bestimmt. Diese sind in den Abb. 5.9 und 5.10 zu sehen mit einer Annealingzeit von null Minuten. Danach wurden die Solarzellen bei 70 °C einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Die Abszisse im Graphen zeigt jeweils die Gesamtzeit der thermischen Nachbehandlung an. Die JV -Messungen zwischendurch (also nach 5 Minuten Annealing, nach weiteren 55 Minuten, usw.) wurden jeweils bei Raumtemperatur vorgenommen. Wie in Abb. 5.9 zu sehen ist, steigt die Leerlaufspannung vor allem in der ersten Stunde deutlich von 0,27 V auf ungefähr 0,4 V an und bleibt dann quasi konstant für die weiteren 8 Stunden Annealing. Der Kurzschlussstrom ändert sich leicht von 1,7 mA/cm² auf 2 mA/cm². Dies beruht auf einer Verringerung des Leckstroms, dadurch dass durchgehende Pfade von Kontakt zu Kontakt zerstört werden. Ebenfalls deutlich erhöht sich der Füllfaktor (Abb. 5.10). Er steigt von 28 % direkt nach der Herstellung auf 34 % nach 3 Stunden Annealing-Zeit. Danach bleibt er ebenfalls konstant. Das zusammen führt dazu, dass die Effizienz der Solarzelle deutlich zunimmt, und zwar von 0,11 % auf 0,27 %.

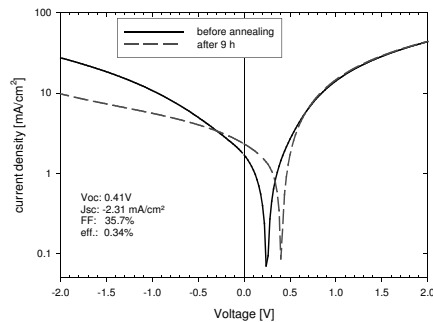


Abbildung 5.11: JV -Kurve einer PTV:PCBM-Solarzelle vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) dem Annealing von neun Stunden. Struktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PTV:PCBM (1:4)/LiF/Al. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und unter einer Beleuchtung von 100 mW/cm².

Die Abb. 5.11 zeigt eine JV -Kurve vor und nach dem Annealing. Man erkennt vor allem die Zunahme der Leerlaufspannung und eine Verbesserung der gleichrichtenden Wirkung und damit des Füllfaktors. Eine Abnahme des Leckstroms ist ebenfalls zu sehen. Diese Devices wurden jeweils mit einer Gewichtskonzentration PTV:PCBM 1:4 hergestellt, da dies das optimale Mischungsverhältnis für PPV:PCBM-Solarzellen ist, welches als Referenzsystem verwendet wurde. Eine Optimierung des Mischungsverhältnisses wird im Folgenden gezeigt. Da dieses Syntheseverfahren neu ist, stand nur wenig Material für Optimierungsversuche zur Verfügung, und auf weitere Versuche, wie z. B. die Variation des Lösungsmittels

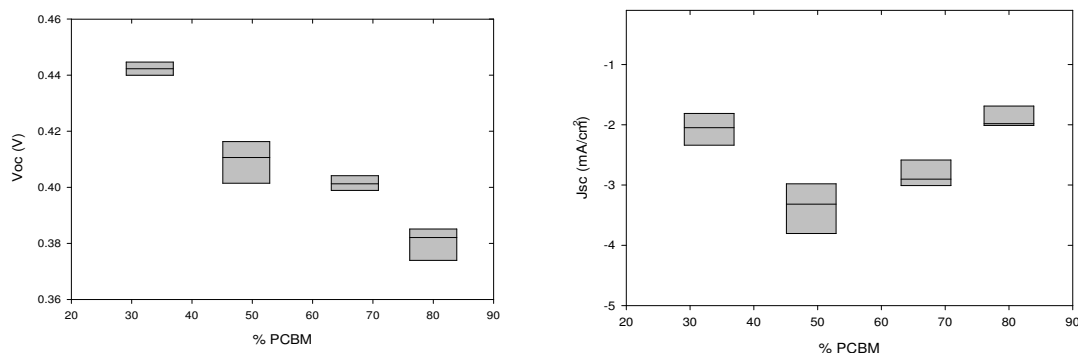


Abbildung 5.12: Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte von PTV:PCBM-Solarzellen in Abhängigkeit von der Konzentration des PCB am Gesamtmaterial (nach Gewicht).

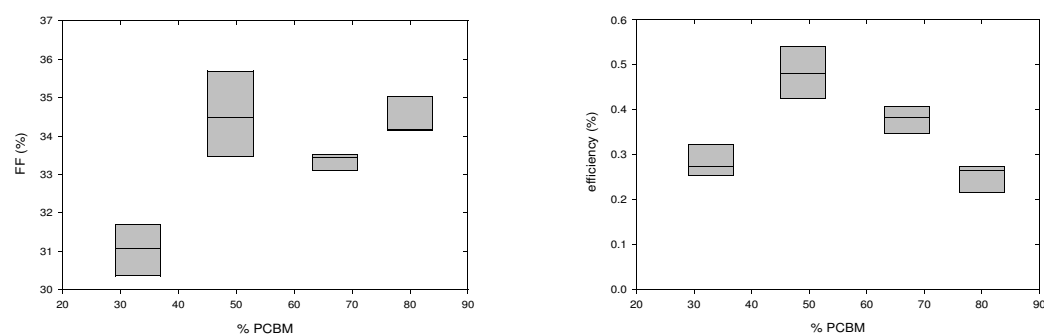


Abbildung 5.13: Füllfaktor und Effizienz von PTV:PCBM-Solarzellen in Abhängigkeit von der Konzentration des PCB am Gesamtmaterial (nach Gewicht).

und der Schichtdicke, wurde mangels verfügbaren Materials verzichtet.

Die Variation der PCB-Konzentration erfolgte von 33 % PCB bis hin zu 80 % PCB (nach Gewicht). Dabei stellte sich heraus, dass ein Mischungsverhältnis von ungefähr 1:1 (in Gewicht) optimal ist. Die Solarzellenparameter in Abhängigkeit von der PCB-Konzentration sind in Abb. 5.12 und 5.13 zu sehen. Gezeigt sind die Werte nach einer Annealing-Zeit von insgesamt neun Stunden in fünf verschiedenen langen Schritten. Es zeigt sich, dass die Leerlaufspannung mit zunehmender PCB-Konzentration abnimmt. Erhält man bei 33 % noch 0,44 V, so fällt dieser Wert bei 80 % PCB auf 0,38 V. Der Kurzschlussstrom hingegen hat ein Maximum bei einer PCB Konzentration von 50 % und beträgt dort 3,4 mA/cm². Der Füllfaktor liegt recht konstant bei 34 % und fällt nur bei kleineren PCB-Konzentrationen auf 31 % ab. Damit ergibt sich für die Effizienz ein Maximum bei einer gleichen Menge vom PTV-Precursor und PCB. Mit diesem Mischungsverhältnis von 1:1 erreicht man Wirkungsgrade bis zu 0,63 % in einer bulk-heterojunction Solarzelle. Die *JV*-Kurve

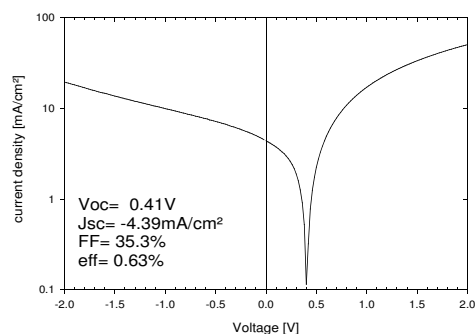


Abbildung 5.14: *JV*-Kurve der PTV:PCBM-Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad nach neun Stunden Annealing und einem Mischungsverhältnis von 1:1 (nach Gewicht). Struktur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PTV:PCBM/LiF/Al. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und unter einer Beleuchtung von 100 mW/cm^2 .

dieser effizientesten Zelle ist in Abb. 5.14 dargestellt.

Damit wurde gezeigt, dass PTV mit dem neuen Syntheseverfahren Potential zeigt, als Absorber und p-Halbleiter in einer organischen Solarzelle zu funktionieren. Die Konjugation des Halbleiters im Film statt in der Syntheseroute des Polymers macht aber Probleme in der Homogenität. Ebenfalls ist dadurch der Aufwand zur Herstellung deutlich erhöht. Es kann also nur das Ziel sein, durch Anbringen von Seitenketten ein lösliches PTV zu erhalten und dann die Vorteile der kleineren Bandlücke auszunutzen. Eine generelle Eignung mit einer für den Anfang ordentlichen Effizienz wurde nachgewiesen.

5.4 n-Typ Akzeptoren

Eine weitere Möglichkeit, neben dem Austausch des p-Typ Akzeptors, die organischen Solarzellen effizienter zu machen, ist es, ein passendes n-Typ Molekül oder Polymer zu finden, welches ähnliche bzw. bessere Eigenschaften aufweist als das PCBM. Bisher konnte aber für das standardmäßig verwendete PCBM kein gleichwertiger oder besserer Ersatz gefunden werden. Es gibt zwar Fullerenderivate, die mit denselben HOMO- und LUMO-Werten eine höhere Leerlaufspannung erreichen (z. B. DPM-12 [52]), aber dafür dann deutlich geringere Kurzschlussstromdichten liefern. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von zwei Fullerenderivaten und einem n-Typ Polymer beschrieben.

5.4.1 Fullerenderivat EKOS-I

Das Fullerenderivat EKOS-I (Abb. 5.15) ist ein Versuch, mit symmetrischen Seitenketten ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Fulleren zu erhalten. Das Molekulargewicht beträgt $878,75 \text{ g/mol}$ und löslich sind bis zu $0,5 \text{ wt.}\%$. Dies ist für die Herstellung von dünnen Filmen mit Hilfe des Spincoating-Verfahrens ausreichend.

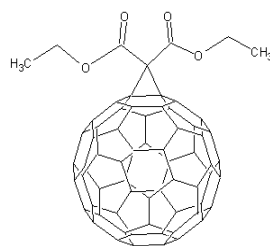


Abbildung 5.15: Strukturformel von EKOS-I (1,2-[Di-ethoxycarbonyl]-methano-1,2-dihydrofulleren-60).

Wie im linken Graph der Abb. 5.16 zu sehen ist, erreicht man in Solarzellen mit P3HT bis zu 27 % externe Quantenausbeute. Allerdings zeigt sich, dass dieser Wert nur bei einer Wellenlänge von 345 nm (Absorption vom Fulleren) erreicht wird und zu längeren Wellenlängen schnell abfällt. In diesem Bereich absorbiert das P3HT Photonen, die aber keinen bzw. nur einen kleinen Beitrag zum Photostrom liefern. Im rechten Bild der Abb. 5.16 ist die logarithmische Darstellung der JV -Kurve zu sehen. Ein Diodenverhalten der Solarzelle wird beobachtet. Allerdings sind die Leerlaufspannung mit 0,52 V und der Kurzschlussstrom mit 1,91 mA/cm² deutlich geringer als erwartet. Nur der Füllfaktor ist mit 44 % in einem akzeptablen Bereich. Dies ist auch im Inset an der linearen Darstellung des vierten Quadranten der JV -Kurve zu sehen.

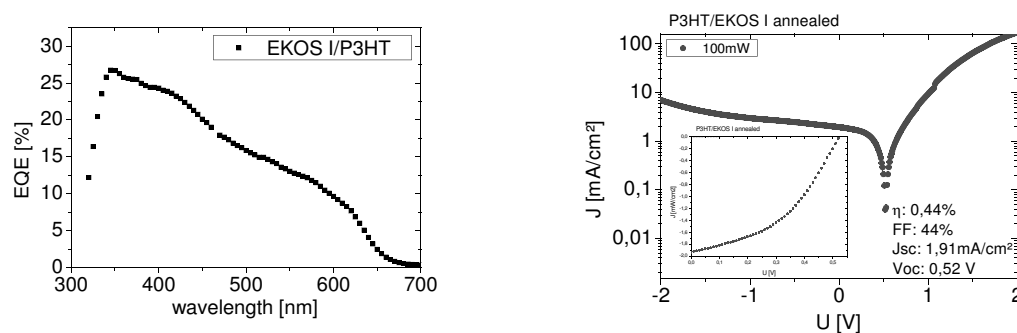


Abbildung 5.16: Quantenausbeutespektrum (links) und logarithmische Darstellung einer JV -Kennlinie (rechts) einer EKOS-I:P3HT-Solarzelle. Der Inset zeigt die lineare Darstellung der JV -Kennlinie im vierten Quadranten. Struktur der Solarzelle: Glas/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:EKOS-I (1:1)/Al.

5.4.2 Fullerenderivat EKOS-II

Ein weiterer Versuch, das PCBM in organischen Solarzellen durch ein anderes Fullerenderivat zu ersetzen, ist das EKOS-II Molekül (Abb. 5.17). Im Vergleich zu EKOS-I hat es mit 1 wt.% eine deutlich verbesserte Löslichkeit. Dadurch, dass die symmetrischen Seitenketten länger sind, ist dieses Molekül auch in etwas unpolaren

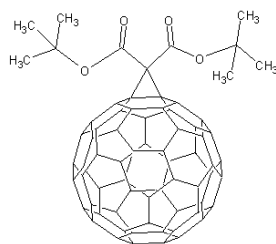


Abbildung 5.17: Strukturformel EKOS-II (1,2-[Di-tert.-butoxycarbonyl]-methano-1,2-dihydrofulleren-60).

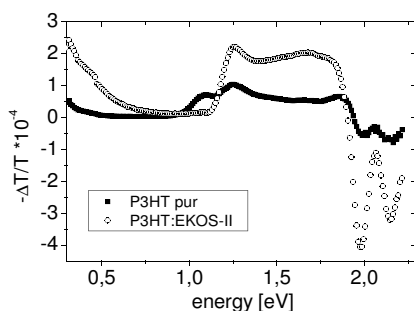


Abbildung 5.18: PIA-Spektrum des reinen P3HTs (schwarze Quadrate) und von einem P3HT:EKOSII-Gemisch (weiße Kreise).

Lösungsmitteln löslich. Dies können z. B. höhere Alkohole wie Benzylalkohol oder Butan sein. Das Molekulargewicht beträgt 935,15 g/mol. Wie in der PIA-Messung in Abb. 5.18 zu sehen ist, gibt es zwei Signale in dem P3HT:PCBM-Gemisch. Ein Signal sehen wir bei 1,25 eV und ein weiteres (polaronisches) im infraroten Bereich. Dort ist allerdings nur die Flanke zu sehen. Das heißt, es findet ein photoinduzierter Ladungstransfer zwischen dem Polymer und dem Fullerenderivat statt. In der Solarzelle ist aber nicht nur der Ladungstransfer wichtig, sondern es kommt auch darauf an, dass die erzeugten Ladungsträger zu den Kontakten abgeführt werden können. Dafür ist die Morphologie der aktiven Schicht von besonderer Bedeutung. Die Abb. 5.19 zeigt die externe Quantenausbeute von P3HT-EKOS-II-Solarzellen, die mit drei verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden. Bei der Verwendung von Chloroform sieht man eine maximale Quanteneffizienz von weniger als 7 % bei 350 nm. Das P3HT trägt kaum zum Strom bei. Der Wechsel des Lösungsmittels auf Toluol oder Xylol bringt eine sehr deutliche Steigerung, so dass in der Quantenausbeute Werte von über 20 % über einen großen Wellenlängenbereich erreicht werden. Trotz dieser beachtlichen Steigerung ist die Gesamteffizienz von 0,55 % noch gering.

5.4.3 n-Typ Polymer K90

Die Morphologie der aktiven Schicht, die, wie gerade gezeigt, eine wesentliche Rolle bei dem Verhalten organischer Solarzellen spielt, ist nur sehr schwer zu verbes-

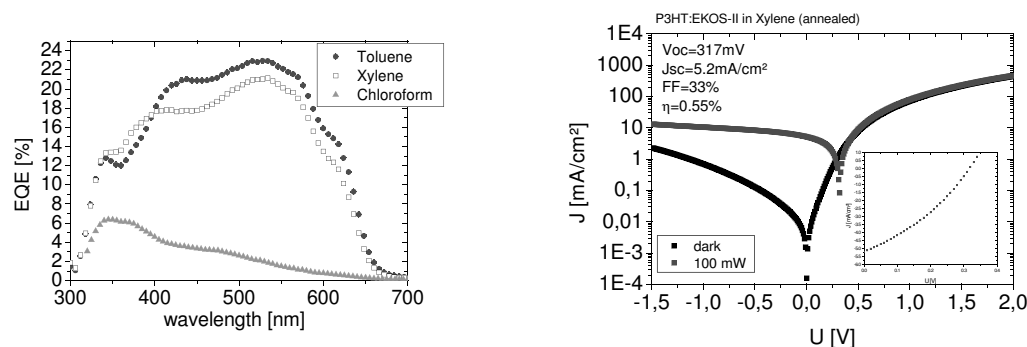


Abbildung 5.19: Links: Quantenausbeutespektrum von EKOS-II:P3HT-Solarzellen, die mit verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden. Rechts: Logarithmische Darstellung einer JV -Kennlinie einer EKOS-II:P3HT-Solarzelle bei einer Beleuchtung von 100 mW/cm^2 (schwarze Quadrate) und im Dunkeln (weiße Dreiecke). Der Inset zeigt die lineare Darstellung des vierten Quadranten bei Beleuchtung. Struktur der Solarzelle: Glas/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:EKOS-II (1:1)/Al.

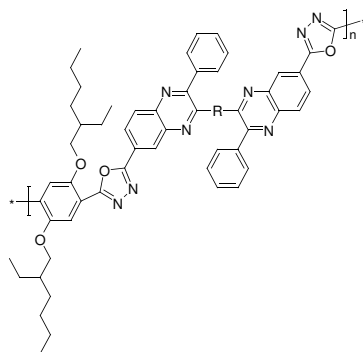


Abbildung 5.20: Strukturformel K90.

sern, da in den Polymer-Fulleren-Solarzellen Polymere und Moleküle in ein Heterogemisch gebracht werden. Daher wurde versucht, das Fullerenmolekül durch ein zweites Polymer zu ersetzen. Es entsteht eine bulk-hetero-Solarzelle, die aus einem p-Typ Polymer und aus einem n-Typ Polymer (K90) besteht. Letzteres ist in Abb. 5.20 dargestellt. Der linke Graph der Abb. 5.21 zeigt ein Quantenausbeutespektrum von P3HT:K90 und ein weiteres von poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) mit K90. Man sieht, dass das P3HT ab 700 nm einen Beitrag zum Photostrom liefert, das PPV-Derivat aber erst ab 650 nm , da es eine größere Bandlücke hat. In beiden Fällen ist aber die externe Quantenausbeute mit einem Maximum von 6% sehr gering. Dies spiegelt sich auch in dem geringen Kurzschlussstrom wider, der $0,32\text{ mA/cm}^2$ beträgt. Der Füllfaktor ist mit einem Wert unter 25% deutlich zu niedrig und deutet auf Probleme in der gesamten Geometrie und Morphologie der Solarzelle hin. Allein die Leerlaufspannung erreicht mit 840 mV einen guten Wert, aber insgesamt führt diese Materialkombi-

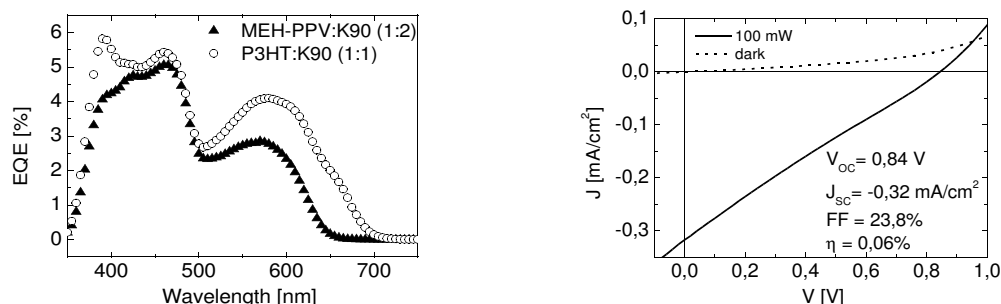


Abbildung 5.21: Links: Quantenausbeutespektrum von PPV:K90- und P3HT:K90-Solarzellen. Rechts: JV -Kennlinie einer P3HT:K90 Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 0,06 % unter Beleuchtung (durchgezogene Linie, 100 mW/cm^2) und im Dunkeln (gestrichelte Linie).

nation zu einem Wirkungsgrad von nur 0,06 %. Trotz der hohen Leerlaufspannung eignet sich dieses komplett aus Polymeren bestehende Device daher nicht als Solarzelle. Abgesehen von diesen geringen Wirkungsgraden der Solarzellen in den ersten Versuchen ist es aber weiterhin wünschenswert, andere n-Typ Polymere zu synthetisieren und als Akzeptor zu verwenden.

Damit läßt sich feststellen, dass es bisher keinen gleichwertigen Ersatz für das PCBM gibt. Sowohl andere Fullerenderivate als auch n-Polymere eignen sich schlechter als Elektronenakzeptor als das PCBM.

5.5 PDDTT

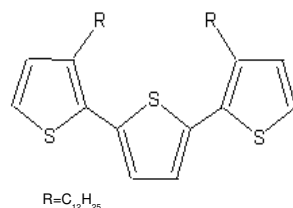


Abbildung 5.22: Strukturformel PDDTT.

Ebenso wie verbesserte Akzeptoren werden auch alternative p-Polymere vor allem in Gemischen mit PCBM auf ihre Verwendbarkeit in organischen Solarzellen hin getestet. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse mit Didodecylterthiophene (PDDTT) (Abb. 5.22) vorgestellt. Wie in Abb. 5.23 zu sehen ist, erreicht die externe Quantenausbeute einen maximalen Wert von 21 % bei 375 nm. Sowohl zu kürzeren als auch zu längeren Wellenlängen fällt die EQE schnell ab, so dass es keine breite Absorption gibt, sondern nur ein relativ schmales Spektrum zum Photostrom beiträgt. Dies macht sich auch in einer kleinen Kurzschlussstromdichte von

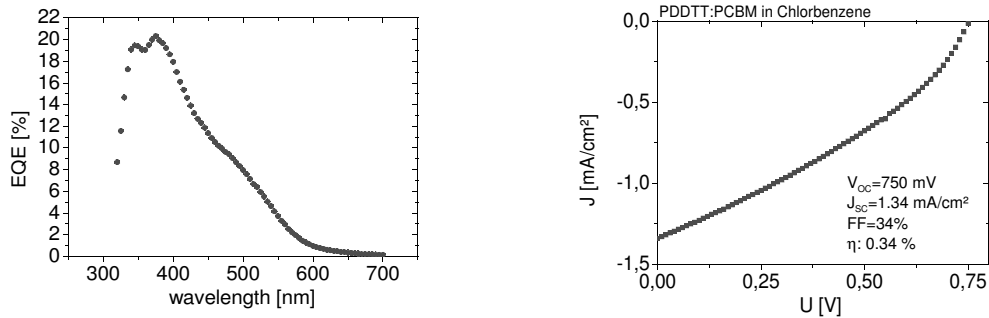


Abbildung 5.23: Links: Quantenausbeutespektrum einer PDDTT:PCBM Solarzelle. Rechts: JV -Kennlinie einer PDDTT:PCBM Solarzelle (lineare Darstellung, vierter Quadrant)

1,34 mA/cm² bemerkbar. Die Leerlaufspannung ist mit 750 mV allerdings durchaus beachtlich. Insgesamt ergibt sich aber mit einem Füllfaktor von 34 % eine Effizienz von nur 0,34 %. Vermutlich sind hier weitere Verbesserungen möglich, aber Werte, die von P3HT:PCBM-Solarzellen erreicht werden, scheinen mit diesem Material außer Reichweite. Optische Experimente zeigen (Abb. 5.24), dass es hier einen photoinduzierten Ladungstransfer gibt. Die Abb. 5.24 links zeigt ein LESR-Spektrum mit zwei Signalen, die zum einen einem positiven Polaron auf dem PDDTT und zum anderen einem negativen polaronischen Zustand auf dem PCBM zugeordnet werden können. Noch deutlicher zeigt sich der photoinduzierte Ladungstransfer in einer PIA-Messung (rechts in Abb. 5.24). Im reinen Material sieht man nur ein Triplett-Signal bei 1,24 eV. Das PDDTT:PCBM-Gemisch zeigt allerdings zwei PIA-Signale. Bei 1,33 eV und 0,44 eV sind die polaronischen Signale zu sehen.

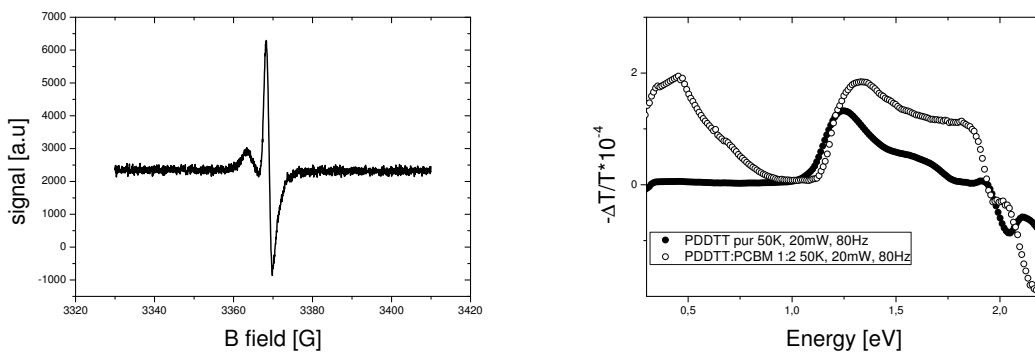


Abbildung 5.24: Links: LESR-Spektrum von PDDTT:PCBM. Rechts: PIA-Spektrum von PDDTT pur (schwarze Kreise) und PDDTT:PCBM (weiße Kreise). Aufgenommen von M. Pientka

5.6 TPCAR2Q, Squarainsalz

Erste vielversprechende Untersuchungen an Squarainsalz (Abb. 5.25) werden in diesem Kapitel gezeigt. Dieses Material lag in Molekülform vor. Zunächst wurde untersucht, ob es eher Donor- oder Akzeptor-Eigenschaften besitzt. In einer Mischung mit P3HT wurde festgestellt, dass es sich nicht als Akzeptor eignet. Die Quantenausbeute lieferte einen Maximalwert von 0,3 % und der Kurzschlussstrom lag unter $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Als Donor gemischt mit PCBM ergeben sich allerdings vielversprechende Werte. Wie Abb. 5.26 zeigt, erreicht die externe Quantenausbeute einen Wert von 9 %. Dabei sind deutlich zu unterscheidende Beiträge vom Salz und vom Fulleren auszumachen. Die Solarzelleneffizienz beträgt zwar nur rund 0,1 %, aber in einem nächsten Schritt soll das Salz polymerisiert und erneut als Donor für organische Solarzellen untersucht werden. Eine Polymerisation des Materials sollte eine bessere Morphologie in der aktiven Schicht bewirken und damit auch den Wirkungsgrad erhöhen.

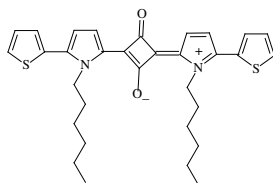


Abbildung 5.25: Strukturformel Squarainsalz (1-(5-thienyl-N-hexyl-2pyrrol-2-yl)-3-(N-hexyl-2-thienyl-pyrrolium-2-yliden)cyclobuten-2-on-4-olat).

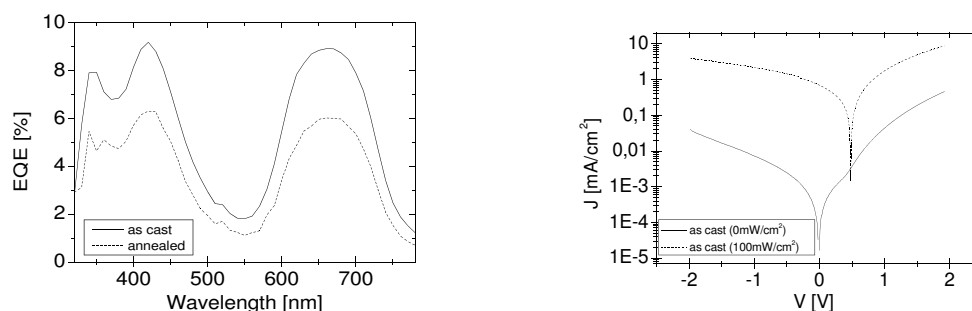


Abbildung 5.26: Links: Quantenausbeutespektrum von Squarainsalz:PCBM-Solarzellen vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) dem Annealing. Rechts: Logarithmische Auftragung der dazugehörigen JV -Kurve vor dem Annealing unter Beleuchtung (gestrichelte Linie) und im Dunkeln (durchgezogene Linie).

Kapitel 6

Impedanzspektroskopie

6.1 Ersatzschaltbilder und ihre Antwort in der Impedanzspektroskopie

Für die Auswertung der Daten in der Impedanzspektroskopie wird ein passendes Ersatzschaltbild benötigt. Dies sollte möglichst einfach gehalten sein, aber dennoch die wichtigen Eigenschaften vom Device beschreiben. Eine Solarzelle sollte sich aus Kombinationen von Widerständen, Kondensatoren und Spulen beschreiben lassen. Eine elektrische Schicht kann normalerweise als Parallelschaltung von einem Widerstand (R) und einem Kondensator (C) (s. Abb. 6.1, links) beschrieben werden. Der komplexe Widerstand lässt sich dann als

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega\tau} \quad (6.1)$$

mit $\tau = RC$ beschreiben. Dies verhält sich bei kleinen Frequenzen wie ein Widerstand ($Z \Rightarrow R$) und bei hohen Frequenzen wie ein Kondensator ($Z \Rightarrow \frac{-i}{\omega C}$).

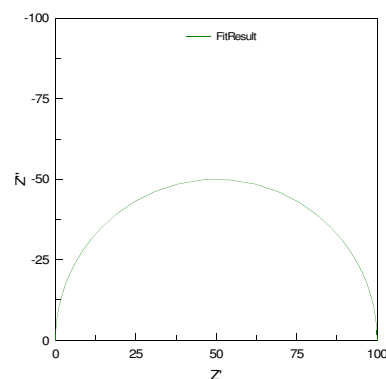
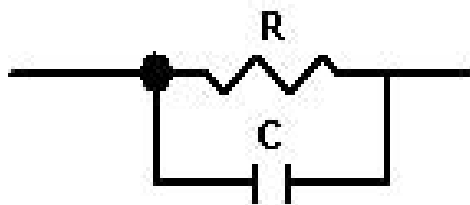


Abbildung 6.1: Links sieht man ein RC-Glied, rechts den dazugehörigen Cole-Cole-Plot.

Teilt man nun den komplexen Widerstand in den Realteil und den Imaginärteil auf, kann man diese gegeneinander auftragen und erhält den sogenannten Cole-Cole-Plot oder auch Nyquist-Plot. Im Falle eines einfachen RC-Gliedes ist dies ein ein-

facher Halbkreis durch den Ursprung des Koordinatensystems (s. Abb. 6.1, rechts). Der Durchmesser von diesem Kreis gibt dabei den Widerstand R an.

Dieses Ersatzschaltbild kann beliebig erweitert werden. In Abb. 6.2 ist ein erweitertes Ersatzschaltbild (links) und der dazugehörige (simulierte) Cole-Cole-Plot (rechts) zu sehen. Ein zweites RC-Glied wird bei entsprechenden Werten für die Widerstände und Kapazitäten durch einen weiteren Halbkreis sichtbar. Es kann aber auch zu Überlagerungen kommen, so dass der zweite Halbkreis nicht deutlich zu erkennen ist, sondern zu einer Verzerrung im ersten Halbkreis führt. Der Serienwiderstand (R_0) verschiebt die Halbkreise auf der x-Achse. Die Induktivität (L_1) sieht man vor allem bei hohen Frequenzen durch den Wechsel vom ersten in den vierten Quadranten im Cole-Cole-Plot.

Diese und ähnliche Ersatzschaltbilder werden oft in der Literatur verwendet. Man beschreibt damit auch organische Devices, wobei z. T. noch ein drittes RC-Glied in Serie dazugeschaltet wird, um zwischen schwach und hochleitfähigen Bereichen in der aktiven Schicht zu unterscheiden [53].

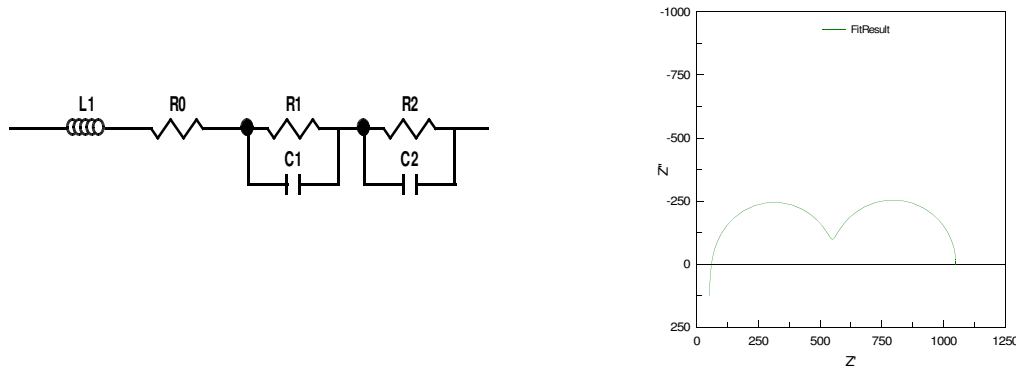


Abbildung 6.2: Links sieht man ein erweitertes Ersatzschaltbild mit einer Spule (L_1), einem Serienwiderstand (R_0) und zwei RC-Gliedern, rechts den dazugehörigen Cole-Cole-Plot.

6.2 Impedanzspektroskopie an organischen Solarzellen

Für die Darstellung eines Ersatzschaltbildes für organischen Solarzellen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurden Devices mit folgender Struktur verwendet: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. Diese Zellen haben einen guten Wirkungsgrad, können reproduzierbar hergestellt werden, und die Ausgangsmaterialien sind kommerziell erhältlich. Aus diesen Gründen handelt es sich hier um ein geeignetes Materialsystem. Mit den Ersatzschaltbildern, die in der Literatur zu finden [54, 55, 56, 57, 58] und auch in Abb. 6.2 gezeigt sind, können die experimentell gefundenen Daten leider nicht angepaßt werden, da z. B. die Änderung der Dicke von einer Schicht im Device beim Fit zu Änderungen an beiden Kapazitäten führt. Daher wurden die Ersatzschaltbilder weiter modifiziert.

Das Ersatzschaltbild, mit dem ich meine Messungen am besten beschreiben kann, ist in Abb. 6.3 gezeigt. Es besteht aus einer Spule (L_1), die die Induktivität der

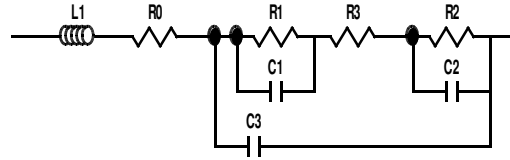


Abbildung 6.3: Dieses Ersatzschaltbild mit einer Spule $L1$, einem Serienwiderstand $R0$ und drei RC-Gliedern beschreibt die Kapazitäten der organischen Solarzelle am besten.

Probe bzw. vor allem der Zuleitungen beschreibt. Der Serienwiderstand ($R0$) ist in erster Linie durch den Widerstand der ITO-Schicht bedingt. Die folgenden RC-Glieder beschreiben die aktive Schicht und die PEDOT:PSS-Zwischenschicht. Dabei ist eine Kapazität ($C3$) parallel zu den anderen angeordnet.

Voruntersuchungen haben ergeben, dass das reine P3HT eine Dielektrizitätskonstante ϵ_r von 3 und das P3HT:PCBM-Gemisch ein ϵ_r von 3,3 hat. Hierbei wurde das Material zwischen den Elektroden ITO und Gold bei verschiedenen Schichtdicken untersucht. Bei den folgenden Untersuchungen wurde nun zunächst die PEDOT:PSS-Schichtdicke von 75 nm bis 220 nm variiert und dann bei weiteren Untersuchungen die Schichtdicke vom P3HT (45 nm bis 360 nm) bzw. vom P3HT:PCBM-Gemisch. Die aus diesen Messungen gewonnenen Daten wurden anschließend mit verschiedenen Ersatzschaltbildern gefittet. Dabei konnten die Ersatzschaltbilder, bestehend aus ein, zwei bzw. drei RC-Gliedern in Serie, die experimentellen Daten nicht fitten. Die Dielektrizitätskonstante wurde mit den errechneten Kapazitäten bestimmt. Dazu wird ein Plattenkondensator angenommen und mit folgender Formel ϵ_r berechnet:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (6.2)$$

mit A als Fläche und d als Dicke der Probe sowie ϵ_0 als Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Bei verschiedenen Schichtdicken ergaben sich verschiedene Werte, und so mussten die Ersatzschaltbilder weiter angepasst werden.

Schließlich liefert das Ersatzschaltbild aus Abb. 6.3 die erwarteten Werte für die Kapazitäten der aktiven Schicht. Die Messdaten und der Fit für P3HT:PCBM-Devices sind in Abb. 6.4 gezeigt. Die Devices sind folgendermaßen aufgebaut: Glas/ITO/PEDOT:PSS/aktive Schicht/Metall. Dabei ist im linken Graphen Aluminium und im rechten Gold als Metallkontakt verwendet worden. Die aktive Schicht kann mit einem ϵ_r von 3,3 der Kapazität $C3$ aus Abb. 6.3 zugeordnet werden. Die PEDOT:PSS-Schicht entspricht im Ersatzschaltbild dem Kondensator $C2$. Die verbleibende Kapazität wird keiner Schicht, sondern einer Verarmungszone am Übergang zwischen Halbleiter und Metallkontakt zugeordnet. Dies wird besonders da-

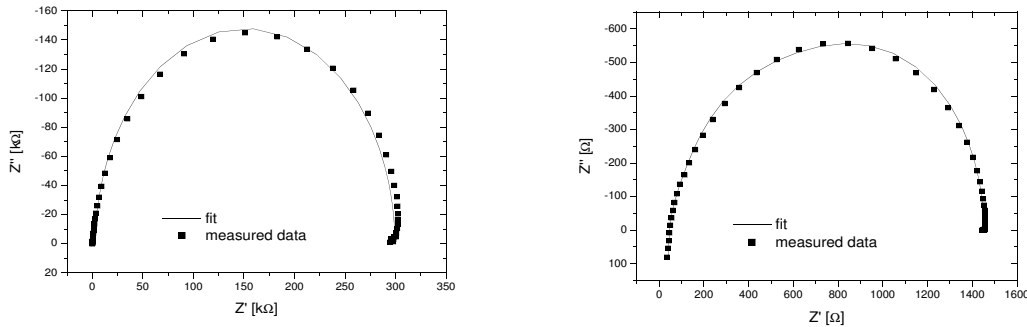


Abbildung 6.4: Cole-Cole-Plot der Impedanzdaten für P3HT:PCBM-Devices mit Aluminium-Kontakten (links) und Gold-Kontakten (rechts).

Die Ergebnisse vom Fit sind (links): $L1 = 0,8 \mu\text{H}$; $R0 = 31 \Omega$; $R1 = 286 \text{ k}\Omega$; $R2 = 11,9 \text{ k}\Omega$; $R3 = 1,6 \text{ k}\Omega$; $C1 = 2,1 \text{ nF}$; $C2 = 2,0 \text{ nF}$; $C3 = 1,8 \text{ nF}$ bzw. (rechts): $L1 = 3,5 \mu\text{H}$; $R0 = 40 \Omega$; $R1 = 553 \Omega$; $R2 = 553 \Omega$; $R3 = 373 \Omega$; $C1 = 1,8 \text{ nF}$; $C2 = 9,7 \text{ nF}$; $C3 = 1,3 \text{ nF}$.

durch deutlich, dass der Widerstand $R1$ um drei Größenordnungen kleiner wird, sobald der Aluminiumkontakt durch einen Goldkontakt ersetzt wird. Die Verarmungszone ist beim Goldkontakt ca. 5 nm dick, und beim Aluminiumkontakt beträgt sie etwa 20 nm. Die Schichtdicke der aktiven Schicht verringert sich um diese Werte, und damit wird dann die Dielektrizitätskonstante berechnet.

Das gleiche Ersatzschaltbild lässt sich auch für Devices mit reinem P3HT anstatt der P3HT:PCBM-Mischung verwenden. Ein Cole-Cole-Plot von Ergebnissen mit P3HT ist in Abb. 6.5 zu sehen. Das P3HT hat, wie sich auch in Voruntersuchungen gezeigt hat, eine relative Permittivität von 3. Die Zuordnung der einzelnen Schichten zu den Komponenten im Ersatzschaltbild ist entsprechend. Exemplarisch sind in Tab. 6.1 die Kapazitäten aus dem Fit für Devices mit verschiedener Schichtdicke gezeigt. Daraus wurde mit Gleichung (6.2) ϵ_r berechnet.

Bei der Anpassung und Auswahl eines geeigneten Ersatzschaltbildes wurde vor allem Wert darauf gelegt, dass bei der Variation der Dicke einer Schicht die zugehörige Kapazität sich in den gefitteten Daten entsprechend ändert. Die Widerstände und deren Änderungen wurden dabei weitgehend nicht berücksichtigt und könnten in weiteren Untersuchungen deutlicher beschrieben werden. Dazu muss dann ein anderes Ersatzschaltbild gefunden werden. Möglicherweise ist auch die Impedanzspektroskopie nicht geeignet, um ungeordnete Materialsysteme zu beschreiben. So zeigen theoretische Überlegungen, dass in zwei- oder dreidimensionalen Medien die komplexe Admittanz nicht selbstmittelnd ist [59].

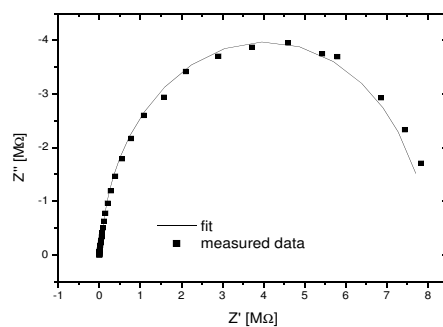


Abbildung 6.5: Cole-Cole-Plot der Impedanzdaten für P3HT-Devices mit Aluminium-Kontakten.

Die Ergebnisse vom Fit sind : $L1 = 0,9 \mu\text{H}$; $R0 = 43 \Omega$; $R1 = 323 \text{ k}\Omega$; $R2 = 7,9 \text{ M}\Omega$; $R3 = 2,8 \text{ k}\Omega$; $C1 = 1,1 \text{ nF}$; $C2 = 2,4 \text{ nF}$; $C3 = 2,7 \text{ nF}$.

C3 [nF]	A [mm ²]	d [nm]	ϵ_r (berechnet)
0,59	8,2	360	2,9
0,63	8,6	340	2,8
0,59	4,9	230	3,1
1,25	63,8	150	3,1
2,69	5,9	60	3,1
3,84	6,4	45	3

Tabelle 6.1: Gezeigt ist die Kapazität $C3$ aus dem Fit für eine bestimmte Fläche A und einer variierenden P3HT-Dicke d . Damit wurde die Dielektrizitätskonstante ϵ_r berechnet.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Verschiedene Probleme der organischen Photovoltaik werden in dieser Arbeit behandelt. Gezeigt werden optische Messungen an Polymeren und Polymer-Fulleren-Gemischen, um die grundsätzliche Eignung dieser Materialien und Materialkombinationen für Solarzellen zu klären. Weiter wurde eine optimale Nachbehandlung (15 Minuten bei 180°C ausheizen) der PEDOT:PSS-Zwischenschicht in der organischen Solarzelle gefunden. Ein Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen von verschiedenen alternativen Materialien und Konzepten. So wurden sowohl „low-band-gap“-Polymere untersucht, die nicht den erhöhten Kurzschlussstrom lieferten, der erwartet wurde, als auch double-cable-Polymere und reine Polymerzellen ohne Fulleren, die zwar Potential zeigen, aber noch nicht die Wirkungsgrade der heutigen Standardzellen erreichen. Darüber hinaus wurden verschiedene Fullerenderivate untersucht. Aber auch diese können das häufig verwendete PCBM nicht gleichwertig ersetzen.

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit kein Material gefunden werden konnte, welches höhere Effizienzen in organischen Solarzellen zur Folge hat, ist es trotzdem sinnvoll, weiterhin systematisch die verschiedenen Ansätze zu verfolgen. Vor allem die Synthese von löslichen „low-band-gap“-Polymeren erscheint dabei erfolgversprechend.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Impedanzspektroskopie. Hier wurde ein Ersatzschaltbild gefunden, mit dem die experimentellen Daten angefügt werden können. Dabei ist zu beachten, dass die Kapazität, die die aktive Schicht beschreibt, parallel zu dem System geschaltet wird. Aber auch hier ergeben sich Ansätze für Verbesserungen. So können temperaturabhängige Messungen das Ersatzschaltbild eventuell auch bei anderen Temperaturen verifizieren oder auch unter genauerer Berücksichtigung der einzelnen Widerstände modifizieren. Mit einem passenden Ersatzschaltbild kann man dann auch die einzelnen Schichten und Zwischenschichten in einer Solarzelle besser untersuchen. Mit gezielten Alterungstests könnte festgestellt werden, welche Schicht am schnellsten degradiert. Dort können dann Verbesserungen z. B. in der Herstellung oder Verkapselung vom Device gezielt Abhilfe schaffen.

Die Weiterentwicklung organischer Solarzellen beinhaltet ein vielfältiges Spektrum an Möglichkeiten. Dies reicht von der Synthese weiterer Materialien (sowohl kleine Moleküle als auch Polymere), bis hin zu neuen Konzepten mit mehrschich-

tigen organischen Solarzellen. Dabei ist insbesondere von Vorteil, dass die entsprechenden Absorbermaterialien chemisch kontrolliert auf die Absorption bestimmter Wellenlängenbereiche abgestimmt werden können. Die wenig energieintensive und kostengünstige Herstellung der Solarzellen steht dabei im Vordergrund.

Kapitel 8

Summary

Several issues dealing with organic photovoltaics are discussed in this thesis. Optical measurements of polymers and polymer-fullerene blends are shown to investigate, in principle, if these materials and material combinations are suitable for organic solar cells. Further, an optimal post-treatment (15 minutes at 180°C) of the PEDOT:PSS interfacial layer in the organic solar cell are found. A main part of this thesis is concerned with studies of different alternative materials and concepts. „Low-band-gap“-polymers without the expected short circuit current as well as double-cable-polymers and full polymer solar cells are investigated. These materials showed potential but they do not reach the efficiency of today's standard organic solar cells. Further, different fullerene derivatives are analyzed. They also are not candidates to replace the commonly used PCBM.

Within this thesis no polymer leading to higher efficiencies in organic solar cells was found, but still it is recommendable to follow the different approaches systematically. Especially the synthesis of soluble „low-band-gap“-polymers appears notably promising.

Another main part of the thesis is the impedance spectroscopy. An equivalent circuit is found to fit the experimental data. Thereby it is notable that the capacity describing the active layer is connected in parallel to the system. Here it is also possible to make improvements. Temperature dependent measurements can verify the equivalent circuit at other temperatures or help to modify it with more precisely consideration of the separate resistances. With an appropriate equivalent circuit the individual layers and interface layers in a solar cell can be better tested. Directed aging tests can be used to find the layer that starts the process of degrading. This is the key point to improve the solar cell e.g. in the production or encapsulation of the device.

The further development of organic solar cells contains a manifold of possibilities. This starts with the synthesis other materials (small molecules as well as polymers) and extends to new concepts with multilayer organic solar cells. In this process it is particularly of advantage that the corresponding materials can be chemically controlled to absorb certain wavelengths. The less energy intensive and economic production of the solar cell is advantageous.

Literaturverzeichnis

- [1] C. J. Brabec, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 83, 273 (2004).
- [2] M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, and G. Gobsch, *Appl. Phys. Lett.* 86, 201120 (2005).
- [3] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, in *Organic Light-Emitting Materials and Devices VIII.*, edited by Z. H. Kafafi and P. A. Lane, pp. 82–89, Vol. 5520 (2004).
- [4] H. Hoppe and N. S. Sericiftci, *J. Mater. Res.* 19, 1924 (2004).
- [5] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 98, 124903 (2005).
- [6] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* 15, 1617 (2005).
- [7] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nature Mater.* 4, 864 (2005).
- [8] S. R. Forrest, *Nature* 428, 911 (2004).
- [9] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, New York (1997).
- [10] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3885 (2002).
- [11] K. Ziemelis, *Nature* 399, 408 (1999).
- [12] A. Holmes, *Nature* 421, 800 (2003).
- [13] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature* 401, 685 (1999).
- [14] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* 69, 4108 (1996).
- [15] B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, R. W. Filas, Z. Bao, A. Laduca, R. Sarpeshkar, H. E. Katz, and W. Li, *Nature* 403, 521 (2000).
- [16] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schütz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, and F. Stellacci, *Nature* 431, 963 (2004).
- [17] N. Tessler, D. J. Denton, and R. H. Friend, *Nature* 382, 695 (1996).

- [18] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Nature* 389, 362 (1997).
- [19] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, and A. J. Heeger, *Science* 273, 1833 (1996).
- [20] I. D. W. Samuel, *Nature* 429, 709 (2004).
- [21] A. Dodabalapur, E. F. Chandross, M. Bergren, and R. E. Slusher, *Science* 277, 1787 (1997).
- [22] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science* 258, 1474 (1992).
- [23] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 13, 85 (2003).
- [24] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11, 15 (2001).
- [25] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* 270, 1789 (1995).
- [26] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, and N. S. Sariciftci, *Organic Photovaltaics - Concepts and Realization*, Springer, Berlin (2003).
- [27] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer, and W. Su, *Rev. Mod. Phys.* 60, 781 (1988).
- [28] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin (1994).
- [29] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [30] J. V. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* 60, 532 (1995).
- [31] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. D. Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* 340, 232 (2001).
- [32] J. D. Ceuster, E. Goovaerts, A. Bouwen, and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B* 68, 125202 (2003).
- [33] J. D. Ceuster, E. Goovaerts, A. Bouwen, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen, *Synth. Met.* 124, 99 (2001).
- [34] E. K. Miller, K. Lee, K. Hasharoni, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.* 108, 1390 (1998).
- [35] P. A. Lane, S. V. Frolov, and Z. V. Vardeny, *Spectroscopy of Photoexcitations in Conjugated Polymers*, edited by G. Adziioannou and P. F. van Hutten, Wiley-VCH, Weinheim (2000).

- [36] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York (1987).
- [37] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, Amsterdam, Vol 1 und 2 (1978).
- [38] I. Riedel and V. Dyakonov, *physica status solidi (a)* 201, 1332 (2004).
- [39] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, and V. Dyakonov, *Nanotechnology* 15, 1317 (2004).
- [40] K. Inoue, R. W. Ulbricht, P. C. Madakasira, W. M. Sampson, S. Lee, J. M. Gutierrez, J. P. Ferraris, and A. A. Zakhidov, Optimization of postproduction heat treatment for plastic solar cells, in *Organic Light-Emitting Materials and Devices VIII.*, edited by Z. H. Kafafi and P. A. Lane, pp. 256–262, Vol. 5520 (2004).
- [41] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Macks, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990).
- [42] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* 78, 841 (2001).
- [43] H. G. Gilch and W. L. Wheelwright, *J. Pol. Sci. A*, 1337 (1966).
- [44] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, and H. Schoo, *Adv. Mater.* 10, 1340 (1998).
- [45] L. Lutsen, P. Adriaensens, H. Becker, A. J. van Breemen, D. Vanderzande, and J. Gelan, *Macromolecules*, 32, 6517 (1999).
- [46] A. J. J. M. van Breemen, D. J. M. Vanderzande, P. J. Adriaensens, and J. M. J. V. Gelan, *J. Org. Chem.* 64, 3106 (1999).
- [47] L. Lutsen, A. J. van Breemen, W. Kreuder, D. D. Vanderzande, and J. Gelan, *Helv. Chem. Acta* 83, 3113 (2000).
- [48] T. Munters, T. Martens, L. Gorris, V. Vrindt, J. Manca, L. Lutsen, W. D. Ceunick, D. Vanderzande, L. D. Schepper, J. Gelan, N. S. Sariciftci, and C. J. Brabec, *Thin Solid Films* 403, 297 (2002).
- [49] T. Martens, J. D’Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D’Olieslaeger, D. Vanderzande, L. D. Schepper, and R. Andriessen, *Synth. Met.* 138, 243 (2003).
- [50] A. Henckens, M. Knipper, I. Polec, J. Manca, L. Lutsen, and D. Vanderzande, *Thin Solid Films* 451-452C, 572-579 (2004).
- [51] A. Henckens, L. Lutsen, D. Vanderzande, M. Knipper, J. Manca, T. Aernouts, and J. Poortmans, *Proc. SPIE Vol. 5464*, p. 52 (2004).
- [52] I. Riedel, E. von Hauff, J. Parisi, N. Martín, F. Giacalone, and V. Dyakonov, *Adv. Funct. Mater.* 15, 1979 (2005).

- [53] J. Scherbel, P. H. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting, and M. Schwoerer, *J. Appl. Phys.* 83, 5045 (1998).
- [54] T. van Woudenbergh, J. Wildeman, P. W. M. Blom, J. J. A. M. Bastiaansen, and B. M. W. Langeveld-Voss, *Adv. Funct. Mater.* 14, 677 (2004).
- [55] H. C. F. Martens, W. F. Pasveer, H. B. Brom, J. N. Huiberts, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* 63, 125328 (2001).
- [56] M. Meier, S. Karg, and W. Riess, *J. Appl. Phys.* 82, 1961 (1997).
- [57] M. Esteghamatian and G. Xu, *Synth. Met.* 75, 149 (1995).
- [58] S. H. Kim, J. W. Jang, K. W. Lee, C. E. Lee, and S. Kim, *Solid State Commun.* 128, 143 (2003).
- [59] M. Kawasaki, T. Odagaki, and K. W. Kehr, *Phys. Rev. B* 67, 134203 (2003).

Danksagung

Die in dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen sind in Zusammenarbeit mit vielen Kollegen entstanden. Dafür und für die angenehme Atmosphäre möchte ich mich bei allen bedanken. In Oldenburg sind dies die Mitglieder und ehemaligen Mitglieder der EHF: Vladimir Dyakonov und Jürgen Parisi, Holger Koch, Hans Holtorf, Wilhelm Jürgens, Marion Luttmann, Matthias Macke, Tanja Schwanitz, Andrea Geisler und Elzbieta Chojnowski, Michael Pientka, Liz von Hauff, Ingo Riedel, Verena Mertens, Zivayi Chiguvare, Dana Chirvase, Martin Schreiner, Eva Schlenker, Britta Bohnenbuck, Johannes Sieger, Stefan Trotzky und Nicolas Spethmann, Achim Kittel, Marco Munzel, Jens Reemts, Janet Neerken und Leonid Govor.

Ebenso möchte ich mich bei allen Projektpartner im EUROMAP und EKOS-Projekt für die bereitgestellten Materialien sowie die vielen Diskussionen und Tipps bedanken. Namentlich erwähnen möchte ich von diesen: Christoph Brabec, Christoph Waldauf, Pavel Schilinsky und Kevin Coakley (alle Konarka Technologies), Dirk Vanderzande, Laurence Lutsen, Jean Manca, Anja Henckens, Tom Munters, Tom Martens und Ludwig Goris (alle Limburgs University Centrum (LUC), Diepenbeek, Belgien), Tom Aernouts (IMEC, Leuven, Belgien), Hartmut Krüger und Silvia Janietz (beide Fraunhofer IAP Potsdam).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Knipper
Geburtsdatum: 14.02.1975
Geburtsort: Friesoythe

Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1981 - 1985 Grundschule Gehlenberg
1985 - 1987 Orientierungsstufe Friesoythe
1987 - 1994 Albertus-Magnus-Gymnasium Friesoythe
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,9)

Studium

01.10.1994 Aufnahme des Studiums an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg;
Fachrichtung: Diplom-Physik

03.09.1996 Diplomvorprüfung (Note: gut)

08.1997 - 05.1998 Studium an der University of Colorado at Denver, USA

27.02.2002 Diplomprüfung im Studiengang Physik
Wahlpflichtfach: Informatik
Thema der Studienarbeit: **Numerische Steuerung eines experimentellen Aufbaus zur Untersuchung spontaner Strukturbildung in nematischen Flüssigkristallen** (Note: sehr gut)
Thema der Diplomarbeit: **Photoinduzierte Absorptionsexperimente in Polymer-Fulleren-Heterogemischen** (Note: sehr gut)
Abschluss: Diplom-Physiker (Note: gut)

06.2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg

07.2002 - 09.2002 Praktikum; Siemens, Erlangen, Abteilung Materials & Manufacturing, AG Dr. C. J. Brabec

10.2002 - 08.2003 Limburgs University Centrum, Diepenbeek, Belgium, Institute for Materials Researchs (IMO), Organic and Polymer Chemistry, Prof. Dr. D. Vanderzande

seit 10.2003 Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Fakultät V, Institut für Physik, Arbeitsgruppe Energie- und Halbleiterforschung, Prof. Dr. J. Parisi

Erklärung

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

Oldenburg, den 22. Juni 2006

(Martin Knipper)