

Technische Universität Ilmenau
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Physik
Fachgebiet Experimentalphysik I

Polymere Solarzellen - Morphologie-Eigenschafts-Korrelation

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(*Doctor rerum naturalium - Dr. rer. nat.*)

eingereicht von
Dipl.-Ing. Tobias Erb
aus Schwallungen / Thüringen
geboren am 31.08.1978

Betreuender

Hochschullehrer: *Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch*

Promotionskommission: *Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch* (Gutachter)

PD Dr. rer. nat. habil. Paul Denner (Gutachter)

Dr. rer. nat. habil. Christoph Brabec (Gutachter)

Prof. Dr. rer. nat. Klaus Heinemann

PD Dr.-Ing. habil. Susanne Scheinert

Dr. rer. nat. Harald Hoppe

eingereicht am:

17.06.2008

Rigorosum am:

04.09.2008

verteidigt am:

22.09.2008

Abstract

Deutsch

Zielstellung dieser Dissertation ist es, Fragen der Morphologieausbildung und der gezielten Morphologiesteuerung der aktiven Schichten von polymeren „Bulk-Heterojunction“-Solarzellen zu klären. Die hieraus neu gewonnenen Erkenntnisse werden unter Einbeziehung von aus der Literatur bekannten morphologischen Sachverhalten verwendet, um die bisherigen Vorstellungen vom strukturellen Aufbau der aktiven Solarzellenschicht weiter zu entwickeln und in einem Morphologie-Modell darzustellen.

Die eigenen experimentellen Untersuchungen zur Schichtmorphologie wurden mit den Methoden Röntgendiffraktometrie, spektroskopische Ellipsometrie, Photolumineszenzspektroskopie sowie teilweise der Lichtmikroskopie und der differentiellen Kalorimetrie anhand von drei ausgewählten Materialsystemen P3HT/PCBM-C₆₀, P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ durchgeführt und zusammen mit in der Literatur untersuchten anderen Materialsystemen diskutiert.

Das Morphologie-Modell wird in Beziehung zu den elektrischen Eigenschaften Füllfaktor, Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad von polymeren Solarzellen diskutiert. Die hieraus resultierende Morphologie-Eigenschafts-Korrelation erläutert die bestehenden Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften der aktiven Solarzellenschicht, wie Lichtabsorption, Ladungsträgergeneration und -transport, mit dem morphologischen Aufbau der Solarzellenschicht und leistet somit einen Beitrag zur Erklärung und Analyse der elektrischen Eigenschaften der polymeren Solarzelle als Bauelement. Die elektrischen Eigenschaften werden anhand von Messungen der Strom-Spannungs-Charakteristik sowie der externen Quanteneffizienz bestimmt.

Abschließend werden zunächst die drei untersuchten Materialsysteme verglichen und Aussagen bezüglich ihrer Eignung für polymere Solarzellen getroffen. Des Weiteren wird die Morphologie-Eigenschafts-Korrelation auch genutzt, um eine Strategie zu entwickeln, mit der eine Einschätzung der Eignung von neuarti-

gen 2-Komponenten-Systemen auf der Basis von polymeren Donator- und Fulleren-Akzeptormaterialien für polymere Solarzellen erfolgen kann. Eine Bewertung des möglichen Optimierungspotentials der neuen Materialien wird hierdurch möglich, um letztendlich polymere Solarzellen mit einem gesteigerten Wirkungsgrad herstellen zu können.

English

The aim of the presented dissertation is to clarify open questions concerning the development and control of the morphology in the active layer of polymer bulk heterojunction solar cells. The new findings hereby derived shall modify the existing models of the active layer morphology as found in today's literature. The experimental investigations were performed by X-ray diffraction, spectroscopic ellipsometry, and photoluminescence spectroscopy. In addition to those methods, light microscopy and differential scanning calorimetry were applied to investigate three chosen material systems: P3HT/PCBM-C₆₀, P3HT/MDHE-C₆₀, and P3HT/(MDHE)₂-C₆₀. On the basis of experimental results a morphological model is developed, which is discussed in the context of existing literature.

The solar cells were electrically characterised by current-voltage and external quantum efficiency measurements. The structural model is set into relation with photovoltaic parameters of the polymer solar cell, such as short circuit photocurrent, open circuit voltage, fill factor, and power conversion efficiency. This contributes to the explanation and analysis of the electrical properties of the organic solar cell as a device.

In summary, this work yields morphology-property-relations that are able to explain the interaction between physical properties, such as light absorption, charge carrier generation, and transport, with the morphology present within the active layer.

Finally, the three investigated systems are compared and evaluated with respect to their applicability in polymer solar cells. Further on, the morphology-property-relations are used to develop a strategy to estimate the suitability of new two-component polymer-fullerene donor-acceptor systems for polymer solar cells. Based on these findings it becomes possible to evaluate the optimization potential for new materials. In conclusion, this helps to develop polymer solar cells with increased power conversion efficiency.

Inhaltsverzeichnis

Abstract (deutsch/englisch)	I
1 Einleitung	1
2 Morphologie, Eigenschaften, Korrelation	7
2.1 Definition von „Morphologie“ und „Eigenschaft“	7
2.2 Vorarbeiten zur Thematik	11
2.3 Lichtabsorption, Ladungsträgergeneration und -transport	14
2.3.1 Absorption	14
2.3.2 Exzitonen-Transport im Polymermakromolekül (Nahbereichs- morphologie)	16
2.3.3 Exzitonspaltung an der Grenzfläche Polymer/Fulleren (Grenz- flächenmorphologie)	19
2.3.4 Ladungstransport über das Polymer-/Fullerennetzwerk (Schichtmorphologie)	20
2.4 Korrelation zwischen Morphologie und Eigenschaften	22
3 Experimentelle Untersuchungsmethoden	24
3.1 Röntgendiffraktometrie	24
3.1.1 Theoretische Grundlagen	24
3.1.1.1 Netzebenenabstandsbestimmung mittels Bragg	24
3.1.1.2 Kristallitgrößenbestimmung mittels Scherrer	26
3.1.1.3 Atomvorfaktor, Temperaturfaktor, Strukturfaktor	28
3.1.2 Pulver- und Dünnschichtuntersuchungen	31
3.1.2.1 Experimenteller Aufbau	32

3.1.2.2	Pulvermessungen (Bragg-Brentano)	34
3.1.2.3	Dünnschichtmessungen (streifender Einfall)	35
3.2	Spektroskopische Ellipsometrie	38
3.2.1	Theoretische Grundlagen	38
3.2.2	Experimenteller Aufbau und Bestimmung der DF	42
3.2.3	Optische Anisotropie	44
3.3	Photolumineszenz	46
4	Untersuchte Materialien	48
4.1	Konjugierte Polymere	48
4.1.1	Entstehung des Valenz- und Leitungsbandes	48
4.1.2	Zustände in der Bandlücke	53
4.1.3	Elektrische Leitfähigkeit und Mobilität	55
4.1.4	Optische Anregungszustände	56
4.2	Chemische Struktur, physikalische Eigenschaften und Löslichkeit von Fullerenen	58
4.3	Probenpräparation und -übersicht	60
4.4	Schichtdicken der Dünnschichtproben	64
5	XRD-, SE- und PL-Untersuchungen an P3HT/Fulleren-Derivat- Schichten	65
5.1	P3HT/PCBM-C ₆₀	65
5.1.1	P3HT (rein)	65
5.1.2	PCBM-C ₆₀ (rein)	71
5.1.3	Einfluss der Tempertemperatur	74
5.1.4	Einfluss des Lösungsmittels	76
5.1.5	Einfluss des Mischungsverhältnisses	79
5.1.6	Einfluss der Morphologie auf die Photolumineszenz	84
5.2	P3HT/MDHE-C ₆₀	86
5.2.1	MDHE-C ₆₀ und (MDHE) ₂ -C ₆₀ (rein)	86
5.2.2	Einfluss der Temperzeit	88
5.3	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀	93

6 Morphologie-Modell von P3HT/Fulleren-Derivat-Schichten	97
6.1 Gemeinsamkeit P3HT als verschlauftes Netzwerk	97
6.2 Unterschiedliches morphologisches Verhalten der Fullerene	105
6.3 Gemeinsames Morphologie-Modell	110
7 Morphologie-Eigenschafts-Korrelation	114
7.1 Materialklasse I: verschlauftes, teil-kristallines Polymer / Fulleren-Derivat-Perkolations-Cluster-Netzwerk	115
7.2 Materialklasse II: verschlauftes, teil-kristallines Polymer / Fulleren-Derivat-Kristallit-Cluster-Struktur	124
7.3 Verallgemeinerungen und Strategie-Modell	126
8 Zusammenfassung und Ausblick	129
A Morphologie beeinflussende Parameter (Einführung)	135
B Chemische Strukturen der untersuchten Materialien	138
C Referenzsubstrat Quarz	140
Abkürzungsverzeichnis	141
Literaturverzeichnis	142
Danksagung	154

Kapitel 1

Einleitung

Eine der dringendsten Herausforderungen für die Menschheit im 21. Jahrhundert ist der Übergang von einer vorwiegend fossilen (Braunkohle, Steinkohle, Erdgas, Erdöl) und auf Kernspaltung basierenden zu einer regenerativen (Wasserkraft, Windkraft, Solarthermie, Photovoltaik) Energieversorgung. Dieser Übergang ist aus Gründen der Verknappung fossiler Ressourcen, bei gleichzeitiger starker Zunahme der Weltbevölkerung und damit des Energiebedarfs [15] und mehr noch aus der Klimaproblematik [16] heraus unumgänglich. Auch die Kernkraft, der es zwar unter den jetzigen Erzabbaubedingungen in den nächsten 100 Jahren nicht an Kernbrennstoff mangelt, ist aus Sicht der Betriebssicherheit und der Endlagerung der verbrauchten, hoch radioaktiven Spaltprodukte keine Zukunftsalternative. Die Kernfusion ist bezüglich der Sicherheitsfragen wesentlich unbedenklicher, jedoch noch Jahrzehnte vom tatsächlichen Einsatz entfernt.

Die Photovoltaik ist auf Grund der in unseren Breiten im Sommer bei klarem Himmel durch die Atmosphäre dringenden Strahlungsleistung von ca. 1 kW/m^2 eine attraktive Form regenerativer Energieversorgung [17], auch wenn diese Leistung bislang nur unzureichend ausgeschöpft werden kann. Aktuelle Technologien bauen vielfach auf kristallinem Silizium auf [18–21]. Weltweit werden aber auch viele andere anorganische Materialsysteme in der Photovoltaik eingesetzt und erforscht (s. Tab. 1.1) [22].

Polymere Solarzellen könnten auf Grund des sehr geringen Materialverbrauchs und der zugleich vergleichsweise preiswerten Materialien sowie effizienter Abscheideverfahren bei Raumtemperatur (Druck- oder Aufspritztechniken [23]) sehr preisgünstig sein. Die mechanische Flexibilität polymerer Halbleiterfilme [24] ermöglicht den Einsatz photovoltaischer Schichten auf flexiblen Trägerfolien und bietet somit ein breites Anwendungsspektrum (s. Abb. 1.1 a). Auf Grund ihrer noch zu

Tabelle 1.1: Maximale Wirkungsgrade (η) von anorganischen Solarzellen (Laborbedingungen, AM1.5 1000 W/m², 25°C). [22].

Materialien	η (%)	Materialien	η (%)
Si (kristallin)	24,7	CdTe	16,5
GaAs (kristallin)	25,1	CIGS (CuInGaSe)	18,8
InP (kristallin)	21,9	GaInP/GaAs/Ge	32,0

niedrigen Wirkungsgrade (s. Tab. 1.2) und nicht völlig geklärter Fragen zur Langzeitstabilität [25, 26] sind sie jedoch für eine breite Anwendung noch nicht geeignet.

Abbildung 1.1 zeigt eine flexible polymere Solarzelle sowie ein theoretisches Szenario, wonach 7% der Wüste „Sahara“ bzw. 0,1% der gesamten Erdoberfläche mit Solarzellen ($\eta=5\%$, 1000 W/m², halbtägliche Nutzungsdauer) bedeckt ausreichen, den Energiebedarf der Menschheit aus dem Jahr 2007 zu decken. Absolut gesehen ist dies derzeit eine technisch nicht zu realisierende Fläche von etwa 630.000 km². Die Denkweise in Forschung, Entwicklung und Produktion muss dennoch lauten, dass, wenn man nur 10% dieser Fläche umsetzt, hierdurch 10% des Weltenergiebedarfes durch regenerative Sonnenenergie umweltfreundlich und damit kohlendioxidneutral erzeugt werden könnten.

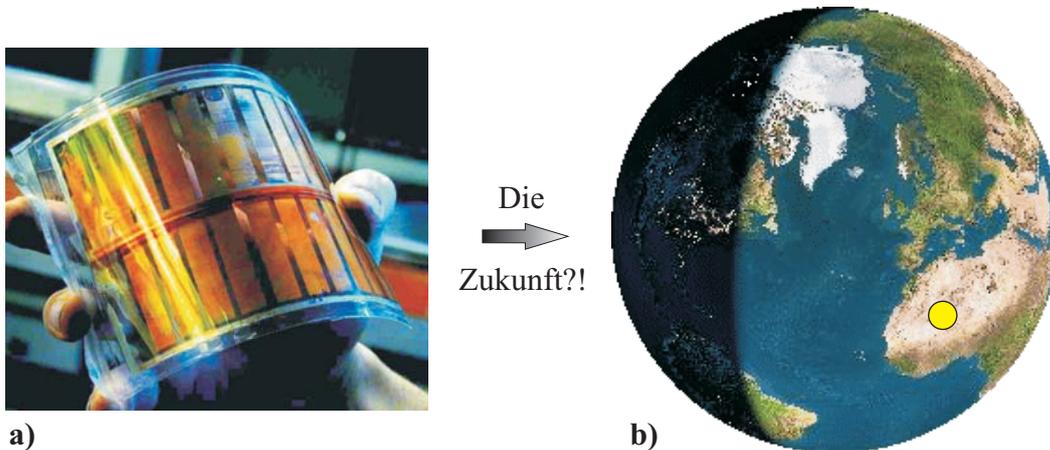


Abbildung 1.1: a) Flexible polymere Solarzelle [27]. b) Eine Solarzellenfläche von 7% der „Sahara“ (maßstabgetreuer, gelber Kreis) deckt den Energiebedarf der Menschheit im Jahr 2007 ($\eta=5\%$, 1000 W/m², 12h/Tag) [15].

Seit der Präsentation einer polymeren Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 1% durch *Tang* im Jahr 1986 [28] blieb die Energieumwandlungseffizienz lange Zeit nahe

diesem Wert. Jedoch stimulierten *Tangs* Ergebnisse weltweite Forschungsanstrengungen auf dem Gebiet organischer Halbleiter. Während im Bereich konjugierter Polymere in den siebziger Jahren vorerst deren metallische Eigenschaften im Vordergrund standen [29], wurden bis Anfang der neunziger Jahre zunehmend die auf deren Halbleitereigenschaften basierenden, optoelektronischen Anwendungen entwickelt [30–33]. Ein wesentlicher Motor der Entwicklung von polymerbasierten Solarzellen war die Entdeckung des photoinduzierten Ladungstransfers von PPV auf das Fulleren C₆₀ durch *Sedar Sariciftci* et al. in der Heeger-Gruppe [34–38].

Auf diesen Vorarbeiten aufbauend, stimmen die enormen Fortschritte in den Wirkungsgraden der letzten Jahre hoffnungsvoll. So konnte eine Steigerung des Wirkungsgrades auf 5% und darüber erreicht werden (s. Tab. 1.2). Nach einer Einschätzung der „Konarka Austria AG“ sind mit Solarzellen auf der Basis von Polymer/Fulleren-Materialien Wirkungsgrade von 7-10 % möglich [39]. Unter dem Aspekt der industriellen Massenproduktion mit effizienten Abscheideverfahren wären polymere Solarzellen damit erstmals wirtschaftlich und markttauglich (0,30 Euro/Wp¹ im Vergleich mit Silizium-Solarzellen 3 Euro/Wp [40]).

Tabelle 1.2: Wirkungsgrade (η) von polymeren Solarzellen (Laborbedingungen, AM1.5 800 W/m²) *1000 W/m² **Tandem, 200 W/m².

Jahr	Materialsystem	η (%)	Referenz
1986	Perylen/CuPc	1,0	[28]
2001	MDMO-PPV/PCBM-C ₆₀	2,5	[41]
2003	P3HT/PCBM-C ₆₀	3,5	[42, 43]
2005	Polymer/PCBM-C ₆₀	4,8	[44]
	P3HT/PCBM-C ₆₀	5,0	[37, 38]
2006	Polymer*	5,2	[22]
2007	Polymer/PCBM-C ₆₀ **	6,7	[45]

Darüber hinaus wurden auch seit Mitte der neunziger Jahre Gemische von Polymeren und anorganischen Nanokristalliten mit bis heute stetig zunehmendem Erfolg entwickelt [46–55]. In der Energieumwandlungseffizienz blieben diese Konzepte mit bis zu 3% jedoch deutlich hinter den auf Polymer-Fulleren- oder Oligomer-Oligomer-Systemen basierten Heteroübergangskonzepten zurück.

Die Erfolge des polymeren Photovoltaikkonzeptes tragen immer stärker dazu bei,

¹ Kosten je m² Solarzellenfläche ÷ (Wirkungsgrad × Leistung je m²) = Euro/Wp

dass sich die Forschung auf diesem Gebiet weiter intensiviert [56]. An der TU Ilmenau bilden nicht nur Arbeiten zur Effizienzsteigerung [57] einen Schwerpunkt, sondern auch Untersuchungen zur Morphologie der aktiven Schichten von polymeren Solarzellen. So konnte mittels Röntgenstreuung unter streifendem Einfall gezeigt werden, dass die Effizienzsteigerung von polythiophenbasierten Solarzellen insbesondere auch auf eine Erhöhung der Kristallinität in der Polymerphase zurückzuführen ist und die strukturellen Daten in sehr guter Art und Weise mit den optischen Eigenschaften korrelieren [1–5, 7–11].

Zielstellung dieser Dissertation ist es, Fragen der Morphologieausbildung und der gezielten Morphologiesteuerung der aktiven Schichten von polymeren „Bulk-Heterojunction“-Solarzellen zu klären. Die hieraus neu gewonnenen Erkenntnisse werden unter Einbeziehung von aus der Literatur bekannten morphologischen Sachverhalten verwendet, um die bisherigen Vorstellungen vom strukturellen Aufbau der aktiven Solarzellenschicht weiter zu entwickeln und in einem Morphologie-Modell darzustellen. Die eigenen experimentellen Untersuchungen zur Schichtmorphologie wurden mit den Methoden Röntgendiffraktometrie, spektroskopische Ellipsometrie, Photolumineszenzspektroskopie sowie teilweise der Lichtmikroskopie und der differentiellen Kalorimetrie anhand von drei ausgewählten Materialsystemen P3HT/PCBM-C₆₀, P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ durchgeführt und zusammen mit in der Literatur untersuchten anderen Materialsystemen diskutiert. Das Morphologie-Modell wird in Beziehung zu den elektrischen Eigenschaften Füllfaktor, Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad von polymeren Solarzellen diskutiert. Die hieraus resultierende Morphologie-Eigenschafts-Korrelation erläutert die bestehenden Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften der aktiven Solarzellenschicht, wie Lichtabsorption, Ladungsträgergeneration und -transport, mit dem morphologischen Aufbau der Solarzellenschicht und leistet somit einen Beitrag zur Erklärung und Analyse der elektrischen Eigenschaften der polymeren Solarzelle als Bauelement. Die elektrischen Eigenschaften werden anhand von Messungen der Strom-Spannungs-Charakteristik sowie der externen Quanteneffizienz bestimmt. Abschließend werden zunächst die drei untersuchten Materialsysteme verglichen und Aussagen bezüglich ihrer Eignung für polymere Solarzellen getroffen. Des Weiteren wird die Morphologie-Eigenschafts-Korrelation auch genutzt, um eine Strategie zu entwickeln, mit der eine Einschätzung der Eignung von neuartigen 2-Komponenten-Systemen auf der Basis von polymeren Donator- und Fulleren-Akzeptormaterialien für polymere Solarzellen erfolgen kann. Eine Bewertung des möglichen Optimierungs-

potentials der neuen Materialien wird hierdurch möglich, um letztendlich polymere Solarzellen mit einem gesteigerten Wirkungsgrad herstellen zu können.

Im Kapitel 2 werden zunächst die morphologischen Zusammenhänge mit den elektrischen Eigenschaften der polymeren Solarzelle näher erläutert und so die Zielstellung dieser Arbeit konkretisiert. Im 3. Kapitel werden die experimentellen Messmethoden vorgestellt. Die untersuchten Materialien werden im Kapitel 4 chemisch und physikalisch beschrieben sowie eine Probenübersicht gegeben. Die experimentellen Ergebnisse sind im Kapitel 5 dargestellt und das daraus resultierende Morphologie-Modell für P3HT/Fulleren-Derivat-Mischschichten im Kapitel 6. Im 7. Kapitel wird die Korrelation zwischen dem Morphologie-Modell und den elektrischen Eigenschaften der polymeren Solarzelle erläutert. Die Zusammenfassung der wesentlichsten Ergebnisse sowie ein Ausblick ist im Kapitel 8 zu finden. Im Anhang wird eine einführende Übersicht zu den die Morphologie beeinflussenden Parametern, die chemische Struktur aller untersuchten Materialien sowie Referenzmessungen der verwendeten Probensubstrate gezeigt.

Kapitel 2

Morphologie, Eigenschaften, Korrelation

In diesem Kapitel soll zunächst die Zielstellung dieser Arbeit detailliert erläutert werden. Ausgangspunkt ist dabei die Definition der Begriffe Morphologie, Eigenschaft und Korrelation anhand des Bauelementes „polymere Solarzelle“.

2.1 Definition von „Morphologie“ und „Eigenschaft“

Der Aufbau von polymeren Solarzellen ist so vielschichtig, wie die zum Einsatz kommenden Materialien. An dieser Stelle soll die Funktionsweise jedoch nur an einer „normalen“ Zellarchitektur, wie sie für eine „Bulk-Heterojunction“-Solarzelle geeignet ist, erläutert werden (s. Abb. 2.1). Es muss jedoch erwähnt werden, dass aus technologischen Gründen auch bereits an alternativen Strukturen, wie dem sogenannten „inversen“ Aufbau, Untersuchungen stattgefunden haben [58]. In der in Abb. 2.1 gezeigten Schichtabfolge fällt das Sonnenlicht von unten ein und durchquert zunächst das transparente, und unter Verwendung von Polyethylenterephthalat- (PET) Folie auch flexible, Substrat. Danach durchstrahlt es die transparente Indium-Zinn-Oxid- (ITO) Elektrode, an der die positiven Ladungsträger (Löcher) abgenommen werden. Die transparente Zwischenschicht aus Poly-3,4 Ethylendioxythiophen:Polystyrensulfonat (PEDOT:PSS) wird benötigt, um Rauigkeiten in der ITO-Schicht auszugleichen und dadurch den Kontakt zwischen aktiver Schicht und positiver Elektrode zu verbessern [59]. Außerdem ist PEDOT:PSS für Elektronen undurchlässig, welches Elektron-Loch-Rekombination im ITO verhindert. Des Weiteren ist die

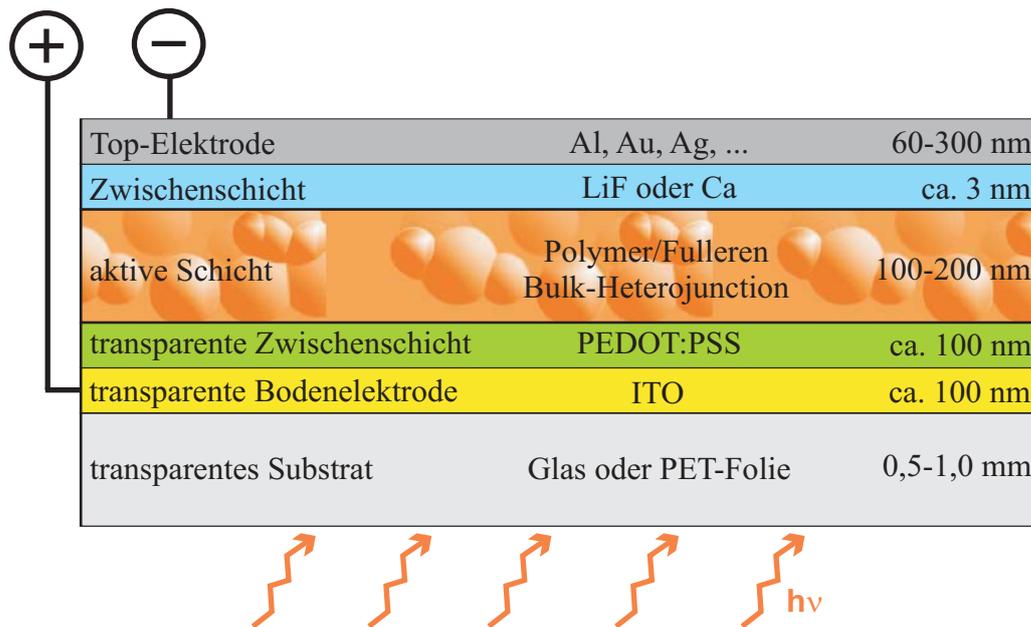


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer polymeren Solarzelle mit einer „Bulk-Heterojunction“ aktiven Schicht.

Austrittsarbeit von PEDOT:PSS im Vergleich zu ITO günstiger, so dass sich die Leerlaufspannung der Solarzelle erhöht. Das Licht fällt nun auf die aktive „Bulk-Heterojunction“-Mischschicht aus konjugiertem Polymer und Fulleren-Derivat. Hier wird das Licht vom Polymer absorbiert und dadurch auf der Polymerkette Exzitonen erzeugt. Diese Exzitonen werden durch ultraschnellen Elektronentransfer getrennt. Auf der Polymerkette bleiben positive Polaronen (Löcher) und auf dem Fulleren Elektronen als separierte Ladungsträger zurück. Auf Grund des inneren elektrischen Feldes wandern die positiven Löcher über das Polymernetzwerk zum ITO, während die Elektronen über das Fulleren-Perkolations-Netzwerk zur negativen Metallelektrode wandern. Hierdurch kann ein äußerer elektrischer Strom abgenommen werden. Bevor die Elektronen die Top-Elektrode erreichen, müssen sie eine sehr dünne Lithiumfluorid (LiF) Zwischenschicht durchqueren. Die LiF-Schicht steigert den Füllfaktor und die Leerlaufspannung der polymeren Solarzelle [60–62]. Schematisch ist der Vorgang des Ladungsträgertransportes in Abb. 2.2 im Bänderdiagramm dargestellt.

Die strukturelle Anordnung und Ausrichtung der Polymer- und Fullerenmoleküle in der aktiven Schicht bestimmen u.a. maßgeblich den Transport der Elektronen und Löcher und damit den Wirkungsgrad der Solarzelle (s. Abb. 2.3). Diese strukturellen Eigenschaften werden unter dem Begriff der **Morphologie der Solarzelle**, gemeint

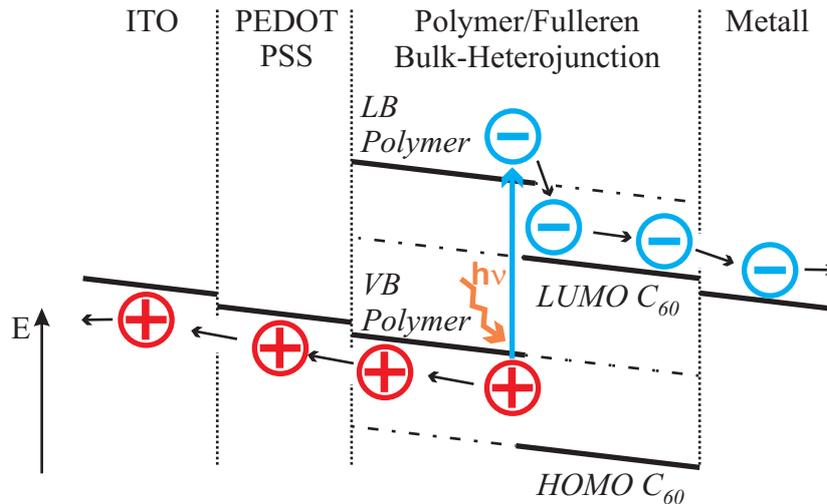


Abbildung 2.2: Funktionsweise einer polymeren Solarzelle im Energieniveauschema. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur einzelne Bandniveaus und keine kompletten Bänder gezeichnet.

ist also die Morphologie der aktiven Schicht, zusammengefasst.

Der entscheidende makroskopische Parameter, der jede Solarzelle charakterisiert, ist der Wirkungsgrad η . Dieser ist nach Gleichung (2.1) eine Funktion der Stromdichte j_{AP} und der Spannung U_{AP} am Arbeitspunkt (AP) der Solarzelle (s. Abb. 2.4).

$$\eta = \frac{j_{AP} U_{AP}}{I_{AM1,5}} \quad (2.1)$$

$I_{AM1,5}$ ist die Intensität des einfallenden Lichtes und eine der Standardmessbedingungen für Solarzellen [63]:

Arbeitstemperatur der Solarzelle:	25 °C
Spektrum des Lichtes:	AM 1,5 global
Intensität des Lichtes ($I_{AM1,5}$):	1000 W/m ²

Um j_{AP} und U_{AP} bestimmen zu können, wird an einem Strom-Spannungs-Messplatz (I-U-Messplatz) die $j(U)$ -Kennlinie, mit $j = I/\text{solar aktive Fläche}$, der Solarzelle gemessen. Dies geschieht sowohl ohne Beleuchtung (Dunkelkennlinie) als auch mit Beleuchtung unter den Standardmessbedingungen (Hellkennlinie) (s. Abb. 2.4). Aus der Hellkennlinie lässt sich eine weitere, die Solarzelle charakterisierende, Größe bestimmen, der Füllfaktor FF (s. Gl. (2.2)).

$$FF = \frac{j_{AP} U_{AP}}{j_{\text{Kurz}} U_{\text{Leer}}} \quad (2.2)$$

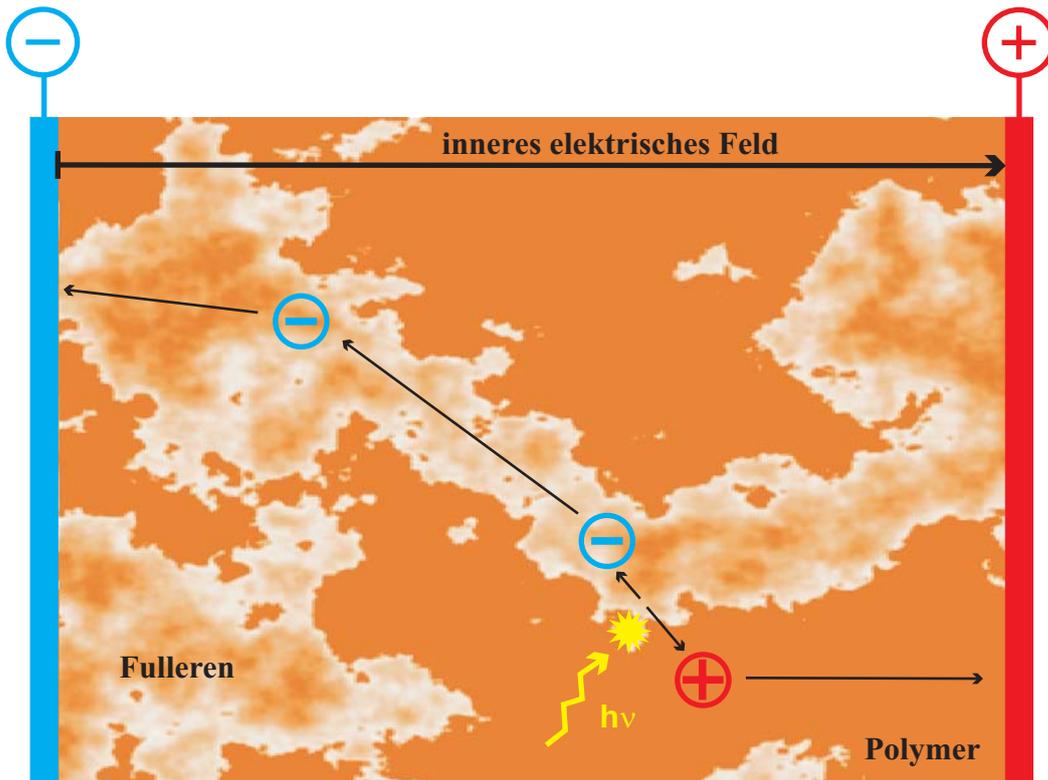


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der „Bulk-Heterojunction“-Schicht einer polymeren Solarzelle (s. auch Abb. 2.1). Durch das innere elektrische Feld werden die positiven Ladungsträger über das Polymernetzwerk und die negativen Ladungsträger über das Fulleren-Perkolations-Netzwerk zu den Elektroden transportiert.

Darin sind j_{Kurz} der Kurzschlussstrom und U_{Leer} die Leerlaufspannung. Der Füllfaktor (Wertebereich $0 \leq FF \leq 1$) beschreibt den Verlauf der Hellkennlinie und erreicht dann den optimalen Wert von eins, wenn die Werte für Stromdichte und Spannung am AP mit denen von Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung übereinstimmen. Aus den Gleichungen (2.1) und (2.2) ergibt sich eine andere, gebräuchlichere Berechnungsformel für den Wirkungsgrad (s. Gl. (2.3)).

$$\eta = \frac{j_{\text{Kurz}} U_{\text{Leer}} FF}{I_{\text{AM1,5}}} \quad (2.3)$$

Die darin enthaltenen Variablen j_{Kurz} , U_{Leer} und FF werden zusammen mit dem daraus berechneten Wirkungsgrad η als **Eigenschaften der Solarzelle** angegeben und ermöglichen so den Vergleich verschiedener Solarzellen.

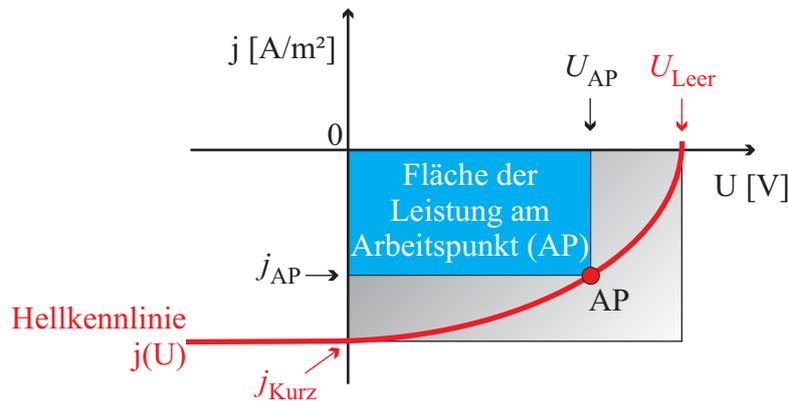


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Hellkennlinie $j(U)$ einer Solarzelle. Der Füllfaktor FF ist das Verhältnis von blauer Fläche zu grauer Fläche und beschreibt damit den Verlauf der Kennlinie.

2.2 Vorarbeiten zur Thematik

J. C. Hummelen, der Entwickler des Fulleren-Derivates und Elektronenakzeptors PCBM-C₆₀, leitete seinen Vortrag im Rahmen des 48. Internationalen Wissenschaftlichen Kolloquiums in Ilmenau mit dem Zitat „Morphology, Morphology, Morphology“ [64] ein. *J. C. Hummelen* brachte damit die Bedeutung der Korrelation zwischen der morphologischen Struktur der aktiven Schicht, den daraus resultierenden physikalischen nano- und mikroskopischen Eigenschaften und letztendlich den makroskopischen Solarzellen-Eigenschaften auf den Punkt.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Bestimmung dieses funktionalen Zusammenhangs gegeben werden. Hierfür wurden auch bereits Teile dieser Dissertation veröffentlicht [1–12]. Natürlich existieren auch von anderen Forschungsgruppen umfangreiche Studien zu diesem Thema.

Unter Morphologie ist hierbei nicht nur einfach die „Position“ der beiden Komponenten Polymer und Fulleren in der aktiven Schicht zu verstehen (s. Abb. 2.3), sondern vielmehr ein komplexes strukturelles Verhalten. Neben einer Kristallisation der Komponenten auf Nanometerskala treten auch verschieden stark ausgeprägte Phasenseparationen und -agglomerationen auf Nano- und Mikrometerskala auf. In der Literatur finden sich zu diesem Thema umfangreiche Studien.

So wurde mittels AFM, REM und TEM ein unterschiedliches Verhalten von Polymer/Fulleren-Mischschichten unter dem Einfluss verschiedener Präparationsbedingungen sowie Nachbehandlungsverfahren bestimmt.

AFM-Aufnahmen zeigen, dass längere Temperzeiten in Mischschichten des kon-

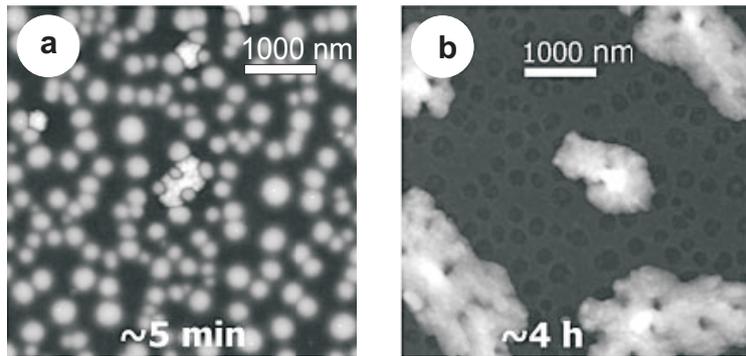


Abbildung 2.5: AFM-Aufnahmen von MDMO-PPV/PCBM-C₆₀ Filmen (80 Gewichtsprozent PCBM-C₆₀, schleuderbeschichtet, Lösungsmittel Toluol), die bei 145 °C a) 5 Minuten und b) 4 Stunden getempert wurden. Bei längerer Temperiervorgabe bilden sich größere PCBM-C₆₀-Cluster [65].

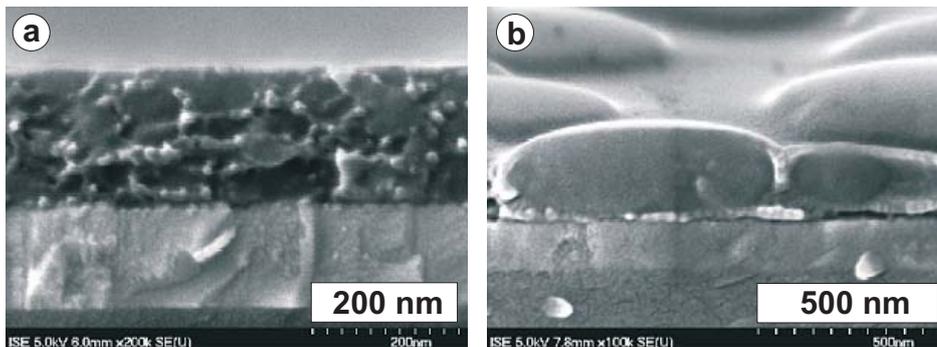


Abbildung 2.6: REM-Aufnahmen von MDMO-PPV/PCBM-C₆₀ Filmen (80 Gewichtsprozent PCBM-C₆₀), die aus den Lösungsmitteln a) Chlorbenzol und b) Toluol schleuderbeschichtet wurden. Die dunklen Bereiche werden dem PCBM-C₆₀ zugeordnet. Mit Chlorbenzol bilden sich PCBM-C₆₀-Cluster in der Größe von ca. 50 nm, mit Toluol hingegen von ca. 500 nm [65, 66].

jugierten Polymers MDMO-PPV mit PCBM-C₆₀ zu größeren PCBM-C₆₀-Clustern führen. Unter Berücksichtigung des Maßstabes stellt man eine starke Zunahme der Mikrophasenseparation und -agglomeration fest (s. Abb. 2.5) [65].

Mit REM-Aufnahmen konnte ein ähnlicher Zusammenhang gezeigt werden, der jedoch diesmal durch die Wahl verschiedener Lösungsmittel Chlorbenzol und Toluol begründet ist. Die Agglomeration des PCBM-C₆₀ liegt dabei jedoch zunächst im Nanometerbereich (Chlorbenzol) und geht in den Mikrometerbereich (Toluol) über (s. Abb. 2.6) [65, 66].

TEM-Aufnahmen belegen, dass mit zunehmender PCBM-C₆₀-Konzentration

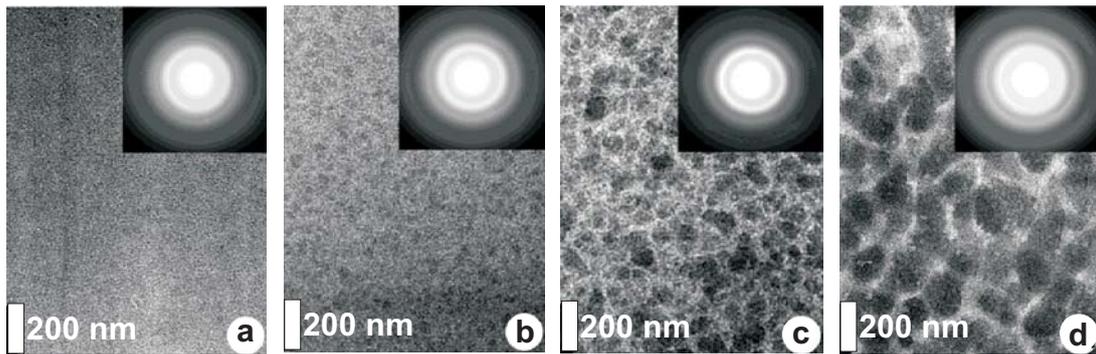


Abbildung 2.7: TEM-Aufnahmen von MDMO-PPV/PCBM-C₆₀ Filmen (schleuderbeschichtet) mit PCBM-C₆₀-Konzentrationen von a) 60, b) 75, c) 80 und d) 90 Gewichtsprozent. Das Inset zeigt den zugehörigen SAED-Abschnitt. Mit steigender PCBM-C₆₀-Konzentration separieren das Polymer und das Fullerene zu immer größeren Clustern aus. Bei 90 Gewichtsprozent erreichen die PCBM-C₆₀-Cluster eine Größe von ca. 160 nm [67].

MDMO-PPV und PCBM-C₆₀ immer stärker separieren. Die PCBM-C₆₀-Cluster erreichen bei einem Anteil von 90Ma% eine Größe von 160 nm (s. Abb. 2.7) [67].

Weitere Arbeiten zeigen mit AFM-Messungen, dass PCBM-C₆₀ auch in Mischschichten mit dem konjugierten Polymer P3HT an der Oberfläche in Abhängigkeit mit der PCBM-C₆₀-Konzentration separiert und agglomeriert [68]. Natürlich eignen sich auch Methoden wie die Raman-Spektroskopie zur Untersuchung der Polymere. So konnte für P3HT/PCBM-C₆₀-Mischschichten nachgewiesen werden, dass durch Temperung die P3HT-Moleküle entlang der Hauptkette des Polymers gestreckt werden [69]. Auch für andere Materialsysteme, die sich für polymere Solarzellen eignen, wurden mit TEM und AFM Phasenseparationen und -agglomerationen festgestellt. Als Beispiel seien die Untersuchungen an Block-Copolymeren genannt [70]. Studien hinsichtlich der polymeren Eigenschaften von konjugierten Polymeren runden die morphologischen Untersuchungen ab. So zeigen DSC-Messungen für P3HT, sowohl regioregular als auch regiorandom, eine Glas temperatur von ca. -3°C und eine Schmelztemperatur von 225°C [71].

Während die Methoden wie REM und AFM gut geeignet sind, die Mikrophasenagglomeration zu untersuchen, kann dadurch keine Aussage getroffen werden, welche Struktur auf der Nanometerskala vorliegt. Mit TEM-Aufnahmen ist dies möglich, erweist sich aber in der Praxis sowohl wegen der schwierigen und langwierigen Probenpräparation als auch auf Grund der statischen Aufladung der Schicht während

des Messvorgangs als recht ungeeignet. Die Raman-Messungen geben einen ersten Eindruck darüber, was auf der Nanometerskala passiert, wenn Polymer/Fulleren-Mischschichten einem aktiven Strukturierungsprozess, wie dem Tempern, unterzogen werden. Dennoch lassen sich auch damit keine klaren Aussagen zur Nanostruktur gewinnen. Aus diesem Grund ist die Hauptuntersuchungsmethode dieser Arbeit die Röntgendiffraktometrie (XRD), die als eine indirekte Methode dennoch sehr gut geeignet ist, Anordnungen und Abstände der Moleküle auf der Nanometerskala zu bestimmen [1].

2.3 Lichtabsorption, Ladungsträgergeneration und -transport

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten XRD-Messungen wurde eine größere makroskopische Fläche untersucht. Dies stellt einen weiteren Vorteil gegenüber den lokal auflösenden AFM- oder REM-Methoden dar, da so eine flächengemittelte Information über die Schicht entsteht.

Natürlich liegen auch bereits XRD-Messungen zu reinen Poly-Alkylthiophenen, wie P3HT, vor [72,73]. Jedoch werden in dieser Arbeit umfangreiche XRD-Studien an P3HT/Fulleren-Derivat-Mischschichten durchgeführt, welche zusammen mit anderen Messmethoden zu einem Morphologie-Modell führen. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht [1–12]. Welche Bedeutung die Morphologie für die Absorption des Lichtes, die Ladungsträgergeneration sowie den für den Ladungsträgertransport hat, soll in den folgenden Unterkapiteln gezeigt werden.

2.3.1 Absorption

Die Absorption des Lichtes und damit die Generation von Exzitonen geschieht durch das in der „Bulk-Heterojunction“-Schicht eingebettete konjugierte Polymer. In Abb. 2.8 sind die spektrale Bestrahlungsstärke der Sonne unter AM 1,5 Bedingung sowie exemplarisch die Absorptionskoeffizienten von P3HT und MDMO-PPV dargestellt. Man erkennt, dass das Maximum des Sonnenspektrums nicht mit dem Maximum der Polymerabsorption übereinstimmt bzw. die Absorptionskante des Polymers nicht einmal im Bereich des Sonnenmaximums (kleiner 2 eV) liegt. Dies bedeutet, dass das konjugierte Polymer das Sonnenspektrum nur zu einem geringen Anteil ausnutzt. Gleichzeitig ist dies auch eine Herausforderung für die chemische Synthese, angepasste Polymere zu entwickeln.

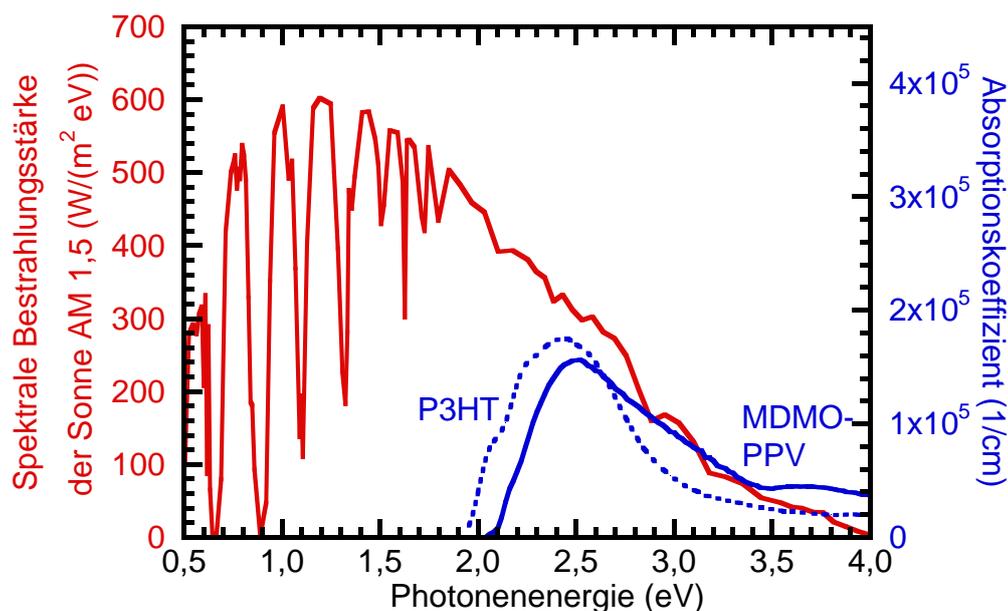


Abbildung 2.8: Vergleich des Sonnenspektrums (AM 1,5) mit den Absorptionskoeffizienten der konjugierten Polymere P3HT und MDMO-PPV. Das Maximum des Sonnenspektrums (1,0-1,5 eV) liegt nicht im Bereich der Polymerabsorption.

Die Messmethode der spektralen Ellipsometrie (s. Kap. 3.2.3) erlaubt eine anisotrope Untersuchung der Absorptionseigenschaften der „Bulk-Heterojunction“-Schicht. Die optische Achse (\vec{c} -Achse) des uniaxialen effektiven Mediums Polymer/Fulleren-Schicht steht senkrecht auf dem Substrat. Die anisotropen Absorptionseigenschaften der Schicht werden durch einen ordentlichen (α_o) und einen außerordentlichen (α_a) Absorptionskoeffizienten angegeben. Der ordentliche Absorptionskoeffizient beschreibt die Absorption einer elektromagnetischen Welle, die in der Ebene parallel zum Substrat (senkrecht zur \vec{c} -Achse) schwingt. Entsprechend beschreibt der außerordentliche Absorptionskoeffizient die Absorption einer elektromagnetischen Welle, die senkrecht zur Substratebene (parallel zur \vec{c} -Achse) schwingt (s. Abb. 2.9). Unter der praktischen Annahme, dass eine Strom erzeugende Solarzelle stets unter senkrecht zur Oberfläche einfallender Strahlung, ob von einem Solarsimulator oder der Sonne selbst, betrieben wird, ist für die eigentliche Absorption des Lichtes nur der ordentliche Anteil des Absorptionskoeffizienten entscheidend, da bei senkrechtem Lichteinfall die transversale elektromagnetische Welle stets parallel zur Oberfläche polarisiert ist. Es ist auch bekannt, dass die Komponente des elektrischen

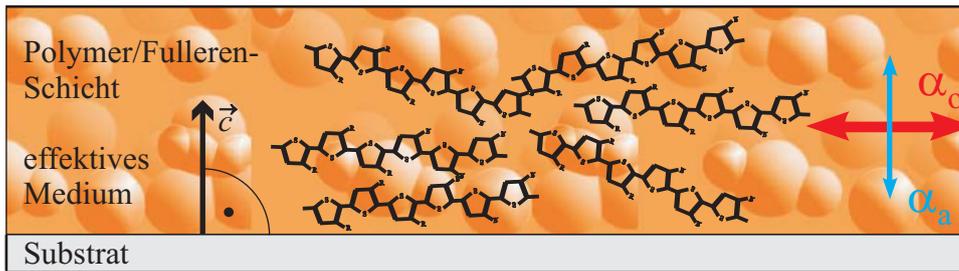


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Absorptionseigenschaften des effektiven Mediums einer Polymer/Fulleren-Mischschicht. Die anisotropen Absorptionseigenschaften werden durch einen ordentlichen (α_o) und außerordentlichen (α_a) Absorptionskoeffizienten beschrieben. Sind die Hauptketten des Polymers bevorzugt parallel zum Substrat ausgerichtet, ist der ordentliche Anteil des Absorptionskoeffizienten größer als der außerordentliche Anteil (jeweils im Spektralbereich der Sonne).

Feldes, die parallel zur Hauptkette eines Polymers wie P3HT schwingt, sehr stark absorbiert wird [74,75]. Ursache ist die Anregung von Elektronen des $\pi - \pi^*$ -Übergangs. Das senkrecht zur Hauptkette schwingende elektrische Feld wird hingegen im Spektralbereich der Sonne sehr schwach absorbiert. Für die Morphologie bedeutet dies, dass die Hauptketten des P3HT parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein müssen, um eine maximale Absorption des Lichtes und damit eine maximale Erzeugung von Ladungsträgern (Exzitonen) zu gewährleisten.

2.3.2 Exzitonen-Transport im Polymermakromolekül (Nahbereichsmorphologie)

Durch die Absorption des Lichtes werden im konjugierten Polymer Exzitonen generiert. Diese müssen vor der Rekombination zu einer Polymer/Fulleren-Grenzfläche gelangen, um hier die Ladungen zu trennen. Damit dies geschehen kann, muss es den Exzitonen möglich sein, auf der Polymerkette beziehungsweise im Polymermakromolekül zu wandern, insbesondere auch durch Hopping-Transport.

Von entscheidender Bedeutung für die Bewegung der Exzitonen ist natürlich die Morphologie, im Speziellen die Nahbereichsmorphologie innerhalb eines Polymermakromoleküls. In Abb. 2.10 a) ist die Problematik der Exzitonenbewegung schematisch dargestellt. So kann ein Exziton ohne Behinderung entlang der knickfreien Hauptkette eines Polymers diffundieren. Schwieriger wird es, wenn das Exziton zur nächsten

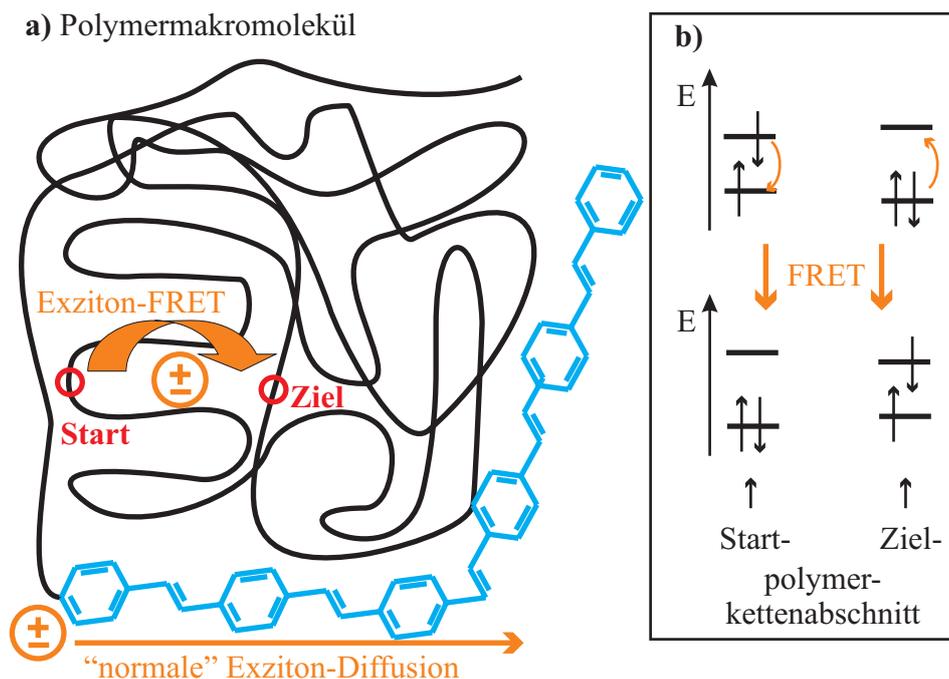


Abbildung 2.10: a) In einem Polymermakromolekül können Exzitonen durch Diffusion entlang der knickfreien Hauptkette des Polymers oder durch einen Hopping-Prozess, den „Förster resonance energy transfer“ (FRET), von einer Hauptkette zu einer anderen Hauptkette transportiert werden. b) Schematische Darstellung des FRET im Energieschema. Der angeregte Startpolymerkettenabschnitt relaxiert und regt damit den Zielpolymerkettenabschnitt an.

Hauptkette hüpfen muss (Hopping-Prozess). In einem solchen Fall bleiben dem Exziton zwei Möglichkeiten seine Ladung zu transferieren. Zum einen der sogenannte Dexter-Transfer [76] und zum zweiten der Förster-Transfer [77].

Beim Dexter-Transfer werden die Ladungsträger als Teilchen übertragen. Dies macht einen direkten Kontakt zwischen dem Startpolymerkettenabschnitt und dem Zielpolymerkettenabschnitt erforderlich. Damit kann der Prozess nur über kurze Distanzen (ca. 1 nm) erfolgen. Des Weiteren bleibt der Elektronenspin beim Transfer erhalten, d.h. es sind nur Singulett-Singulett- bzw. Triplett-Triplett-Übergänge erlaubt. Bedingt durch die kurze Reichweite des Dexter-Transfers kommt diese Form des Energietransportes in den hier vorliegenden Polymermakromolekülen nicht vor, da der Förster-Transfer wegen der größeren Reichweite schon viel früher einsetzt.

Beim „Förster resonance energy transfer (Förster-Transfer)“, kurz FRET, wird nicht die Ladung als Teilchen, sondern die Energie vom Startpolymerkettenabschnitt zum Zielpolymerkettenabschnitt übertragen, indem der angeregte Startpolymerket-

tenabschnitt relaxiert und die frei werdende Energie genutzt wird, den Zielpolymerkettenabschnitt anzuregen (s. Abb. 2.10 b)). Dabei wird keine Strahlung emittiert oder absorbiert. Damit dies möglich ist, muss eine Dipol-Dipol-Kopplung zwischen beiden Polymerkettenabschnitten vorliegen, das heißt, neben dem Abstand der beiden Dipole ist auch die gegenseitige Orientierung von Bedeutung. Für einen effizienten Transfer, muss das Emissionsspektrum des Startpolymerkettenabschnitts mit dem Absorptionsspektrum des Zielpolymerkettenabschnitts überlappen. Dieser Energieübertrag ist ein schneller Prozess ($< 10^{-9}$ s) und kann über eine relativ lange Distanz erfolgen (ca. 10 nm). Eine Energieübertragung findet hauptsächlich von einem Singulettzustand in einen anderen Singulettzustand statt. Es ist aber auch möglich, dass ein FRET vom Triplettzustand in einen Singulettzustand erfolgt [78]. Die FRET-Übergangsrate k_{DA} kann mit Gleichung (2.4) bestimmt werden [79].

$$k_{\text{DA}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{R_{\text{DA}}} \right)^6 \quad (2.4)$$

Darin ist τ_{D} die Lebensdauer des Exzitons auf dem Startpolymerkettenabschnitt, R_0 der Förster-Radius¹ und R_{DA} der Abstand zwischen Start- und Zielpolymerkettenabschnitt.

Mit der Kenntnis dieser Zusammenhänge wird sofort klar, wie wichtig die Morphologie des Polymermakromoleküls ist. So ermöglichen gestreckte Polymerhauptketten eine sehr gute Exzitonendiffusion bzw. kann sich das Exziton sehr gut über die gestreckte, ungestörte Hauptkette delokalisieren und so an den Rändern in den Bereich der Grenzfläche zu einem Fulleren gelangen. Für den FRET ist die entscheidende Größe der Abstand der am Transfer beteiligten Polymerkettenabschnitte (R_{DA}), da dieser in Gleichung (2.4) reziprok in sechster Potenz eingeht. Die Exzitonendiffusion und der Exziton-FRET hängen dadurch stark von der Struktur ab, das heißt, wie dicht oder locker bzw. ungeordnet oder gar kristallin ein solches Polymermakromolekül aufgebaut ist. Durch nanostrukturierte Polymere, in denen sich in der amorphen Polymermatrix kristalline Bereiche ausbilden, entstehen längere gestreckte Kettenabschnitte, welche die Exzitonendiffusion erleichtern. Verknickte Hauptketten erzeugen Energiebarrieren, welche die Exzitonendiffusion, das heißt die Exzitonendelokalisierung, erschweren (vergleiche Abb. 2.12). Auf der anderen Seite wirken sich kristalline Bereiche auch stark auf den Abstand der Polymerketten untereinander aus. Je nach Typ des Polymers können so größere Abstände als in der rein amorphen Matrix oder auch geringere Abstände entstehen, welches natürlich den FRET beeinflusst.

¹ charakteristischer Radius, der hier detailliert beschrieben ist [79]

2.3.3 Exzitonspaltung an der Grenzfläche Polymer/Fulleren (Grenzflächenmorphologie)

Nachdem die Exzitonen an den Rand eines Polymermakromoleküls gelangt sind, findet dort die Exzitonspaltung mit Hilfe des ultraschnellen Elektronentransfers am Fullerenmolekül statt. Hauptgrund für den Einsatz von Fulleren-Derivaten als Elektronenakzeptor in der „Bulk-Heterojunction“-Schicht ist die Eigenschaft des Fullerenens, einen ultraschnellen Elektronentransfer initiieren zu können, um das Exziton trotz der sehr großen Exzitonenbindungsenergie (s. Kap. 4.1.4) spalten zu können [34, 80]. Das Bemerkenswerte ist, dass der ultraschnelle Ladungstransfer innerhalb von 45 Femtosekunden abläuft [81–83] und damit eintausend mal schneller ist als irgendein Konkurrenzprozess, der die Ladungsträgerausbeute senken würde (z.B. Lumineszenzlebensdauer 300 ps).

Wie die konjugierten Polymere auch, bildet PCBM- C_{60} als organisches Molekül LUMO- und HOMO-Energieniveaus aus. Insbesondere sind für den Ladungstransfer vom Polymer zum Fulleren die aus der Fulleren-Kugel herausragenden LUMO-Orbitale von entscheidender Bedeutung [84]. Damit der Ladungstransfer vonstatten

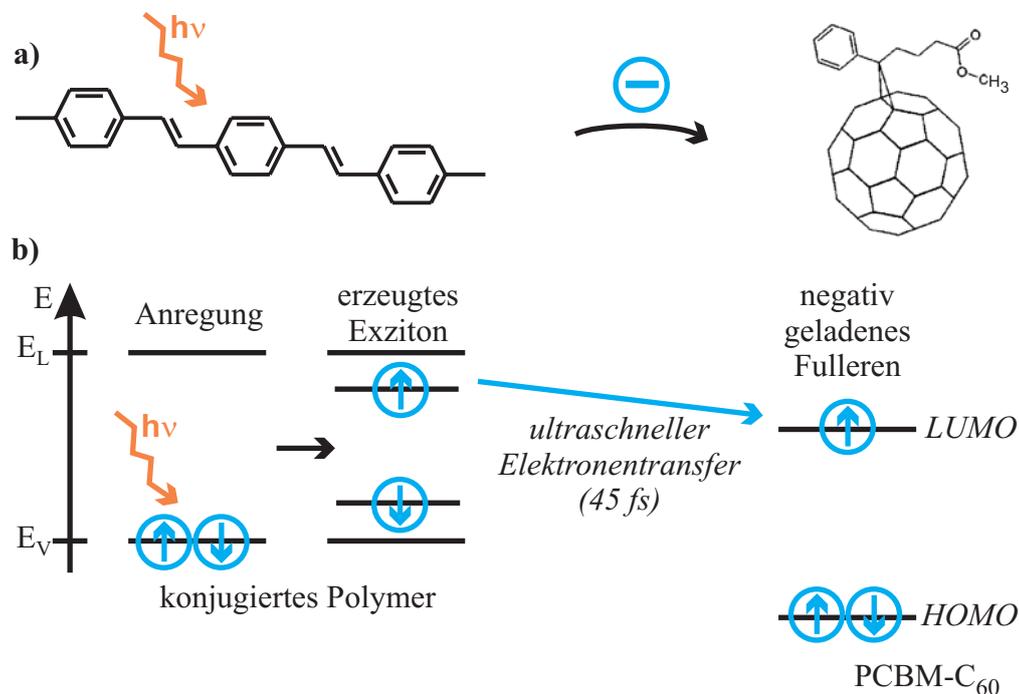


Abbildung 2.11: a) Schematische Darstellung des photoinduzierten, ultraschnellen Elektronentransfers vom konjugierten Polymer zum PCBM- C_{60} . b) Der Vorgang im Energieniveaudiagramm.

gehen kann, müssen sich diese Fulleren-LUMO-Orbitale mit den Orbitalen des konjugierten Polymers überlappen. Gleichzeitig müssen natürlich die energetischen Lagen im Bänderschema von Polymer und Fulleren zueinander passen (s. Abb. 2.11).

Damit die Orbitale möglichst effizient überlappen, müssen viele Grenzflächen zwischen Fulleren und Polymer existieren. Die Wahl des richtigen Mischungsverhältnisses und damit die Ausbildung der optimalen Grenzflächenmorphologie der Polymer- und der angrenzenden Fullerenmatrix variiert mit dem Typ des verwendeten Polymers und des Fulleren-Derivates.

Von Bedeutung ist auch, dass ein C_{60} -Fulleren als hervorragender Elektronenakzeptor bis zu sechs zusätzliche Elektronen aufnehmen kann [85].

2.3.4 Ladungstransport über das Polymer-/Fullerenetzwerk (Schichtmorphologie)

Durch die Exzitonenspaltung wurden zwei getrennte Ladungsträger erzeugt. Die positiven Ladungsträger (Löcher) müssen über das Polymernetzwerk und die negativen Ladungsträger (Elektronen) über das Fulleren-Perkolations-Netzwerk zur entsprechenden Elektrode gelangen (s. Abb. 2.1). Antreibende Kraft ist das sich ausbildende innere elektrische Feld der Solarzelle. Wie in Abb. 2.3 schematisch dargestellt, ist es eine logische Grundbedingung, dass der Transport auf nicht unterbrochenen Wegen erfolgt und es im optimalen Fall keine Sackgassen für die Ladungsträger gibt. Anders ausgedrückt, es muss eine angepasste Schichtmorphologie geben, da sonst die Ladungsträger in den Sackgassen verharren würden und früher oder später rekombinieren. Hierdurch wären diese Ladungen für die Solarzelle verloren.

Im Polymer besteht die Herausforderung darin, nicht nur die Ladung, sondern auch die Gitterdeformation zu bewegen, da auf einer Polymerkette nicht Löcher als Ladungsträger, sondern positive Polaronen transportiert werden müssen (s. Kap. 4.1.2). Natürlich müssen auch energetische Barrieren berücksichtigt werden, wodurch erneut die Morphologie des Polymernetzwerkes Einfluss nimmt. Das heißt, dass zusätzlich berücksichtigt werden muss, wie verschiedene Polymermakromoleküle untereinander verschlauft sind, um ein Polaron von einem Makromolekül zum nächsten weiter transportieren zu können (s. Abb. 2.12).

Knicke in den Ketten des Makromoleküls formen in der energetischen Bandstruktur Potentialtöpfe, die als Ladungsträgerfallen („traps“) wirken. „Endstücke“ erzeugen Potentialbarrieren, die wie Mauern auf die Ladungsträger wirken (s. Abb. 2.12).

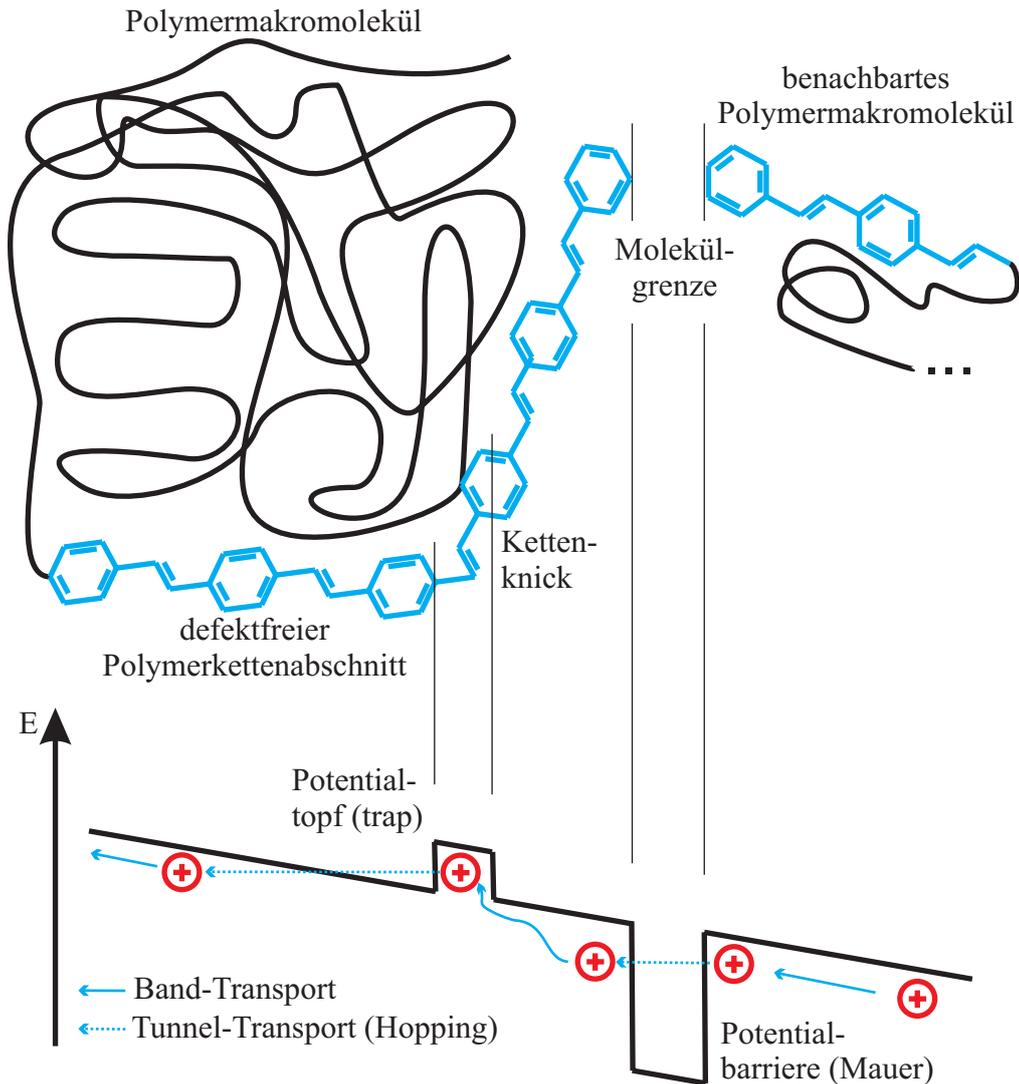


Abbildung 2.12: Transport eines positiven Ladungsträgers entlang der durch das innere elektrische Feld einer Solarzelle verkippten Bandkante. Hindernisse wie Potentialtöpfe und -barrieren müssen durch Tunneln (Hopping) überwunden werden. Die Makromoleküle ($\emptyset \approx 15 \text{ nm}$ [86]), schwarze Linie und blaue Strukturformel, bestehen immer aus dem gleichen Polymer. Zur besseren Veranschaulichung wurden die relevanten Kettenabschnitte als PPV-Strukturformel (blau) dargestellt.

Damit der Ladungstransfer dennoch stattfinden kann, müssen die Ladungsträger diese Hindernisse überwinden. Durch das in der Solarzelle intern vorhandene elektrische Feld gelingt es den Ladungsträgern, durch die Potentialtöpfe und -barrieren zu tunneln. Trotzdem begrenzen diese mikroskopischen Hindernisse die makroskopische Leitfähigkeit stark, da der Ladungstransport in konjugierten Polymeren dadurch im-

mer auch auf Tunnelprozesse bzw. den sogenannten „Hopping-Transport“ angewiesen ist [87, 88].

Damit wird auch klar, dass man sowohl für Polaronen als auch für Exzitonen eine höhere Leitfähigkeit erreichen kann, wenn der Anteil der geraden, nicht von Knicken oder Enden unterbrochenen Kettenabschnitte erhöht wird.

Die Elektronen müssen über das sogenannte Fulleren-Perkolations-Netzwerk zur Elektrode gelangen. Der Wortursprung „percolation (engl.) - Durchsickerung“ drückt dabei das Prinzip aus. Da selbst die mit Seitenketten modifizierten Fulleren-Derivate nicht den vollständigen Charakter von Polymeren haben, ist es die Herausforderung, dennoch ein nicht unterbrochenes Fulleren-Perkolations-Netzwerk aufzubauen, durch das die Elektronen, ähnlich wie Regenwasser durch kleine Kanäle im Erdboden, durchsickern können. Auch hier spielt die gesamte Schichtmorphologie die entscheidende Rolle für den verlustfreien Elektronentransport.

Damit die polymere Solarzelle letztendlich effizient arbeiten kann, müssen sowohl die Morphologieansprüche der Polaronen als auch der Elektronen gleichzeitig in einer gemeinsamen Polymer-Fulleren-Struktur erfüllt sein. Auch müssen die jeweiligen Ladungsträgernetzwerke optimal an die entsprechende Elektrode ankoppeln, um ihre Ladungen verlustfrei zu übertragen.

2.4 Korrelation zwischen Morphologie und Eigenschaften

Die in den vorangegangenen Kapitel genannten morphologischen Eigenschaften und natürlich auch eine entsprechend hohe Absorption müssen für eine polymere Solarzelle mit maximalen Wirkungsgrad gleichzeitig optimal eingestellt sein. Hierbei kann man den Eindruck gewinnen, dass dies eine schwierige Aufgabe ist. Betrachtet man jedoch die zahlreichen und vor allem technisch einfachen Möglichkeiten der Morphologiebeeinflussung (s. Anhang A), zeigt sich ein Weg auf, um in der Technologie der polymeren Solarzelle weitere Fortschritte zu erzielen. Aus diesem Grund ist es das Anliegen dieser Arbeit, Zusammenhänge zwischen Morphologie und Eigenschaften der Solarzelle aufzuzeigen.

Neben der bereits genannten Methode der XRD werden als weitere Messverfahren zur Charakterisierung der P3HT/Fulleren-Derivat-Mischschichten die spektro-

skopische Ellipsometrie (SE), die Photolumineszenzmessungen (PL) und teilweise die Lichtmikroskopie und Differentielle Kalorimetrie (DSC) eingesetzt. Obwohl dies zum Teil optische Untersuchungsmethoden sind, lassen sich aus den Ergebnissen ebenfalls Rückschlüsse auf die Morphologie der Schicht ziehen. Die Resultate ergänzen das zuvor mit der XRD bestimmte Morphologie-Modell.

Mittels Untersuchungsmethoden wie der Externen Quanteneffizienz (EQE) und der bereits angesprochenen IU-Kennlinien-Messung werden die Solarzellen-Eigenschaften bestimmt (s. Kap. 2.1). Hiermit werden insbesondere am Beispiel von ausgewählten Solarzellen der Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Wirkungsgrad mit dem zuvor genannten Morphologie-Modell diskutiert.

Um diese Eigenschaften der Solarzelle mit der Morphologie der aktiven Schicht in Verbindung bringen zu können, muss man die einflussnehmenden Faktoren betrachten. So wird die Leerlaufspannung durch das HOMO-Energieniveau des Polymers und durch das LUMO-Energieniveau des Fullerenes beeinflusst [57,89–91]. Dies bedeutet, dass die Morphologie der aktiven Schicht eine eher untergeordnete Rolle spielt. Der Kurzschlussstrom wird hingegen von den Absorptionseigenschaften der aktiven Schicht bestimmt, da durch die Lichtabsorption Ladungsträger generiert werden [92]. Hierbei ist entscheidend, in welchem spektralen Bereich das Polymer absorbiert. Des Weiteren ist für die Absorption des Lichtes auch die Ausrichtung der Hauptkette des Polymers in der aktiven Schicht bedeutsam und damit natürlich die Morphologie der aktiven Schicht (s. Kap. 2.3.1). In der dritten Eigenschaft, dem Füllfaktor, spiegelt sich das Rekombinationsverhalten der Ladungsträger sowie der serielle und parallele Widerstand der aktiven Schicht wider [61, 93]. Die Rekombination von Elektronen und Löchern hängt von deren Lebensdauer und Mobilität ab. Die Mobilität der Ladungsträger steigt, wenn die Löcher und Elektronen beim Transport durch die aktive Schicht wenig behindert werden (s. Kap. 2.3.4). Für Elektronen bedeutet dies, dass ein gut ausgebildetes Fulleren-Perkolations-Netzwerk vorhanden sein muss (s. Abb. 2.3) und für Löcher ein gut verschlauftes Polymernetzwerk (s. Abb. 2.12). Der Einfluss der Morphologie auf den Füllfaktor wird damit deutlich. Da der Wirkungsgrad der Solarzelle eine Funktion der beiden Parameter Kurzschlussstrom und Füllfaktor ist, ist damit natürlich der Wirkungsgrad stark von der Morphologie abhängig.

Neben Erklärungen zu den physikalischen Wechselwirkungen und Ursachen der Morphologie-Eigenschafts-Korrelation können so letztendlich verallgemeinerte Aussagen zu anderen Materialsystemen für polymere Solarzellen, ob bereits aus der Literatur bekannt oder zukünftig neu entwickelt, gemacht werden.

Kapitel 3

Experimentelle Untersuchungsmethoden

3.1 Röntgendiffraktometrie

3.1.1 Theoretische Grundlagen

3.1.1.1 Netzebenenabstandsbestimmung mittels Bragg

Die englischen Physiker *William Henry Bragg* und *William Lawrence Bragg* sowie der deutsche Physiker *Max von Laue* sind von der Voraussetzung ausgegangen, dass Kristalle aus gleichwertigen parallelen Ebenen aufgebaut sind. Alle Ebenen sind mehr oder weniger dicht mit Atomen (auch Ionen oder Moleküle) besetzt und haben untereinander den konstanten Netzebenenabstand d . Trifft ein Röntgenstrahl auf eine Netzebene im Kristall, wird die Röntgenstrahlung daran gebeugt [94,95]. Dieser Vorgang wird auch vielfach als Reflexion der Röntgenstrahlung bezeichnet, da es viele Gemeinsamkeiten zur Reflexion des sichtbaren Lichtes an Oberflächen gibt. Der Hauptunterschied ist jedoch, dass der Röntgenstrahl sehr tief in das Material eindringt und dabei viele Millionen Netzebenen durchstrahlt, bis er letztendlich vollständig vom Material absorbiert wird. An jeder dieser einzelnen Netzebenen wird ein Teil des einfallenden Röntgenstrahles gebeugt/reflektiert. Entsprechend dem Huygensschen Prinzip überlagern sich die gebeugten Wellenfronten und erzeugen unter gewissen geometrischen Bedingungen in ganz bestimmten Richtungen konstruktive Interferenz.

In Abbildung 3.1 sind diese geometrischen Bedingungen am Beispiel von drei Netzebenen mit dem Netzebenenabstand d des regelmäßig angeordneten Atomgitters (Kreise) dargestellt. Parallele Röntgenstrahlen gleicher Phase (O_1 und O_2) treffen

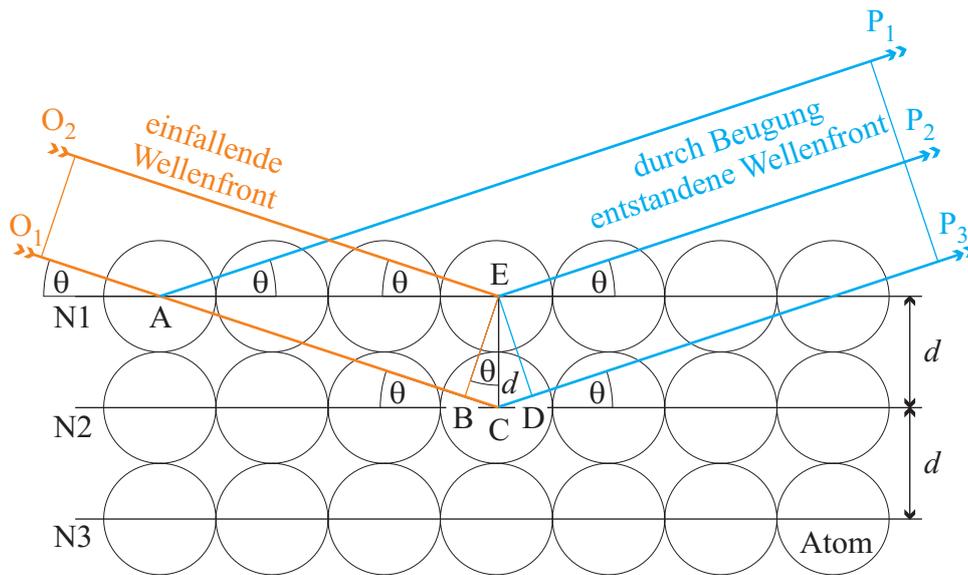


Abbildung 3.1: Konstruktive Interferenz durch Beugung der einfallenden Röntgenstrahlen an verschiedenen Netzebenen (N1, N2, ...) mit dem Netzebenenabstand d des Kristalls. Die an verschiedenen Netzebenen gebeugten Wellen verstärken sich dann, wenn der Weglängenunterschied $\Delta = \overline{BC} + \overline{CD}$ einem ganzzahligen Vielfachen der Röntgenwellenlänge λ entspricht.

unter dem Winkel θ auf den Kristall. An den Punkten A und E der ersten Netzebene (N1) werden sie reflektiert. Da die Strecken $\overline{O_1AP_1}$ und $\overline{O_2EP_2}$ gleich lang sind, treffen sie an den Punkten P_1 und P_2 mit gleicher Phase ein und verstärken sich. Diese einfache Reflexionsbedingung ist aus der Optik mit sichtbarem Licht bekannt. Da Röntgenstrahlung tief in das Material eindringt, müssen weitere geometrische Bedingungen für die tiefer liegenden Netzebenen (N2, N3, ...) berücksichtigt werden. Ein Teil des Strahls von O_1 wird an Netzebene zwei im Punkt C reflektiert und verläuft weiter in Richtung P_3 . Da die Strecke \overline{BE} parallel zur Strecke $\overline{O_1O_2}$ verläuft und die Strecke \overline{DE} parallel zur Strecke $\overline{P_3P_2}$ (Wellenfronten), ist die gesamt zurück zu legende Weglänge $\overline{O_1CP_3}$ um den Weglängenunterschied $\Delta = \overline{BC} + \overline{CD}$ länger als die Weglänge der Strecke $\overline{O_2EP_2}$. Auf Grund der Geometrie gelten die Beziehungen $\overline{BC} = \overline{CD}$ und $\overline{BC} = d \cdot \sin \theta$. Der Weglängenunterschied zwischen dem an der ersten und zweiten Netzebene reflektierten Strahl ergibt sich somit zu $\Delta = 2 \cdot \overline{BC} = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$. Damit die beiden reflektierten Wellen konstruktiv interferieren, muss der Weglängenunterschied Δ ein ganzzahliges Vielfaches n der Röntgenwellenlänge λ der Röntgenstrahlung betragen. Dies führt zur Formulierung der Bragg'schen Reflexionsbedingung oder auch Bragg-Gleichung genannt (s.

Gl. (3.1)).

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

Für jede ganze Zahl n tritt Verstärkung der reflektierten Strahlung ein, wenn Gleichung (3.1) erfüllt ist. Bei konstanter Röntgenwellenlänge λ ist der Winkel θ , der die Geometrie der Beugung bedingt, nur von den Netzebenenabständen d abhängig. Der Aufbau des Gitters bestimmt die Beugungswinkel.

Bei der Beschreibung von Röntgendiagrammen wird meist auf die Angabe einer höheren Ordnung der Röntgenwellenlänge verzichtet. Stattdessen wird die Ordnung n im Index der Netzebene angegeben. Deshalb wird ein Röntgenreflex n -ter Ordnung an einer Netzebene (hkl), wobei h, k und l die Millerschen Indizes sind, behandelt als wäre es ein Reflex 1. Ordnung an einer im Kristall nicht wirklich vorhandenen Netzebene ($nh nk nl$). Die Bragg-Gleichung wird deshalb auch häufig in einer anderen Form geschrieben (s. Gl. (3.2)).

$$\lambda = 2 \cdot d_{\text{hkl}} \cdot \sin \theta \quad (3.2)$$

3.1.1.2 Kristallitgrößenbestimmung mittels Scherrer

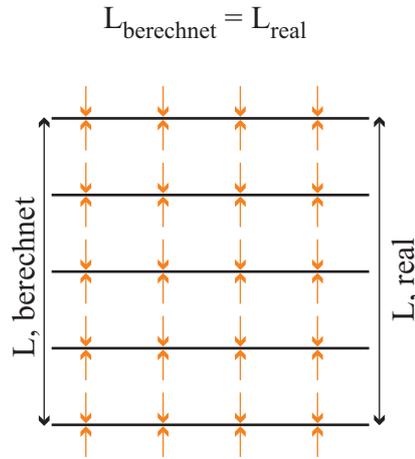
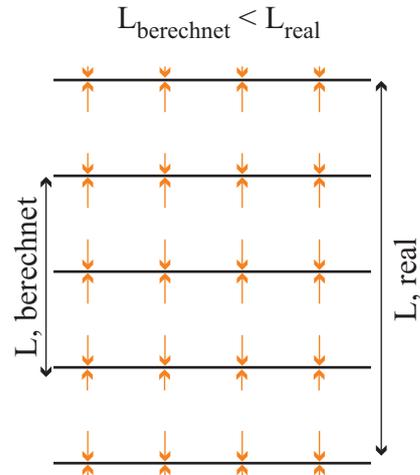
Der Schweizer Physiker *Paul Scherrer* war der erste, der den Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Linienbreite von Röntgeninterferenzen untersucht hat [95,96]. Nach seiner Arbeit kann die mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene L nach Gleichung (3.3) bestimmt werden.

$$L \approx \frac{K \cdot \lambda}{H_{\text{B}} \cdot \cos \theta} \quad (3.3)$$

Darin ist K eine Konstante, welche die Form des kristallinen Teilchens berücksichtigt und Werte von 0,89 bis 1,39 annehmen kann. λ ist die verwendete Röntgenwellenlänge, θ der Beugungswinkel und H_{B} die Linienbreite der Beugungsinterferenz in der Höhe der halben Maximalintensität (Halbwertsbreite) in Radiant-Einheiten.

Die Halbwertsbreite einer Röntgeninterferenz setzt sich aus spektralen und geometrischen Verbreiterungseinflüssen sowie aus der Einflussnahme von zu geringer Teilchengröße und Gitterstörungen zusammen. Würde man einen unendlich ausgedehnten, vollkommen periodischen Kristall röntgenographisch vermessen, wäre als Beugungsinterferenz ein Peak mit einer sehr geringen Halbwertsbreite zu sehen. In der Realität hat man es aber stets mit endlichen, in unserem Fall sogar nur mit Nanokristalliten zu tun, was automatisch im Rahmen eines normalen Spannungsverbreiterungseffekts zu verbreiterten Beugungsinterferenzen führt. Um diese Einflüsse

a) vollständig geordnet

b) ungeordnet
(Netzebenen "rausgedrückt")

↓...Kräfte auf Netzebenen

Abbildung 3.2: a) In geordneten Kristallen sind die berechnete und tatsächliche Teilchengröße gleich. b) Eine gestörte Kristallstruktur führt zu zusätzlichen Spannungsverbreiterungseffekten, wodurch die berechnete Teilchengröße kleiner als die reale Teilchengröße ist. Spektrale und geometrische Verbreiterungseffekte wurden hier nicht berücksichtigt.

zu eliminieren wird im Regelfall zunächst eine Referenzsubstanz vermessen. Erfahrungen mit den in dieser Arbeit untersuchten Stoffen zeigen, dass man für einen Wert von $K = 0,9$ akzeptable Werte für die Teilchengröße erhält. Beachten muss man jedoch auch hier, dass Störungen im Kristallgitter durch einen zusätzlichen Spannungsverbreiterungseffekt Einfluss auf die nach Gleichung (3.3) berechnete Teilchengröße haben. Unter der Annahme, dass beispielsweise am Rand des Teilchens geringere molekulare Kräfte auf die beugenden Netzebenen wirken, werden die äußeren Netzebenen weiter nach außen gedrückt. Hierdurch steigt die gemessene Halbwertsbreite, und die berechnete Teilchengröße verkleinert sich, wohingegen die tatsächliche Teilchengröße sogar etwas zunimmt (s. Abb. 3.2). Es kann auch nicht davon ausgegangen werden, dass die berechnete Teilchengröße gleich der Kristallgröße ist. Die Teilchen können sowohl isoliert als auch zu Agglomeraten zusammengelagert vorkommen. Da bei den in dieser Arbeit betrachteten polymeren, also vielmehr ungeordneten Stoffen Begriffe wie Kristall, Gitter usw. nicht den üblichen, in der Kristallographie verwendeten Bedeutungen entsprechen (s. auch Kap. 3.1.1.3), wird in dieser Arbeit auch nicht von Teilchengröße oder Kristallgröße gesprochen. Die stattdessen verwendeten Begriffe Kristallit (Nanokristallit) bzw. Kristallitgröße sollen dies deutlich machen.

Die Kristallitgröße steht damit für die mittlere Länge eines geordneten Bereichs (Kristallit) in senkrechter Richtung zu den beugenden Netzebenen.

3.1.1.3 Atomvorfaktor, Temperaturfaktor, Strukturfaktor

Die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen ist von der Art und der Anordnung der beugenden Atome bzw. auch Ionen oder Moleküle abhängig [95].

Der **Atomformfaktor** auch als atomarer Streufaktor bezeichnet, berücksichtigt, dass das Streuvermögen eines Atoms von der Anzahl der Elektronen des Atoms abhängig ist und Atome keine mathematischen Punkte sind sondern eine räumliche Ausdehnung aufweisen. Da der Durchmesser eines Atoms in der Größenordnung der Röntgenwellenlänge liegt, treten Phasendifferenzen zwischen verschiedenen, an dem selben Atom gestreuten, Strahlen auf. Dies führt zu einer Schwächung der Gesamtintensität der Streustrahlung.

Die Schwächung der Streustrahlung ist winkelabhängig und wird durch den Atomformfaktor f_0 ausgedrückt. Der Wert für f_0 wird für einen Beugungswinkel von $\theta = 0^\circ$ gleich der Ordnungszahl des Atoms gesetzt und nimmt mit steigendem Beugungswinkel ab. Die genauen f_0 lassen sich berechnen bzw. sind für alle Atome in Abhängigkeit von $\sin \theta / \lambda$ tabelliert.

Der **Temperaturfaktor** beschreibt das Streuvermögen von Atomen, die in Folge ihrer Temperatur von $T > 0$ K um ihre Ruhelagen schwingen. Nur beim theoretischen Wert $T = 0$ K erreicht das Atom ein Energieminimum, so dass es in seiner Ausgangslage verharrt. Je höher die Temperatur ist, desto größer ist die Amplitude, mit der das Atom um die Ruhelage schwingt. Dadurch erhöhen sich die Phasendifferenzen, der verschiedenen, an einem Atom gestreuten Röntgenwellen. Dies führt zu einer weiteren Schwächung der Gesamtintensität der Streustrahlung.

Eine Korrektur des Atomformfaktors kann unter Berücksichtigung von Näherungsverfahren mit dem temperaturabhängigen Faktor B erfolgen (s. Gl. (3.4)) [97].

$$f = f_0 \cdot e^{-B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (3.4)$$

Der Temperaturfaktor B stellt damit ein zusätzliches Dämpfungsglied für den Atomformfaktor f_0 dar, wodurch dieser mit steigendem Beugungswinkel θ schneller abklingt und die gestreuten Intensitäten geringer werden. Der Temperaturfaktor steht mit der mittleren Auslenkung \bar{u} des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene

durch die Beziehung $B = 8\pi^2\bar{u}^2$ in Verbindung.

Der **Strukturfaktor** beschreibt die Beziehung zwischen der Anordnung der Atome in einem Kristall und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung. Jede Kristallstruktur ist aus einem oder mehreren, ineinander gestellten Bravais-Gittern (Raumgittern) aufgebaut, so dass sich ein regelmäßig, strukturierter Aufbau ergibt. Durch verschiedene Atome ergeben sich verschiedene Raumgitter. Legt man beliebige, parallele Netzebenen durch die Gitterpunkte der verschiedenen Raumgitter, sind die Netzebenenabstände d_{hkl} für alle Raumgitter gleich. Da der Beugungswinkel der Röntgenstrahlung nach Gleichung (3.2) nur eine Funktion des Netzebenenabstandes ist, werden die Röntgenstrahlen für jedes Raumgitter unter dem selben Winkel gebeugt. Jedoch sind die an den verschiedenen Raumgittern gebeugten Röntgenwellen untereinander nicht in Phase. Dadurch entsteht die resultierende gebeugte Welle durch die Superposition von Teilwellen der gleichen Wellenlänge, die sich aber in ihren Amplituden (verschiedenes Streuvermögen der verschiedenen Atome) als auch in ihren Phasenverschiebungen (verschiedene Raumgitter der Atome) unterscheiden. Die Amplituden der Teilwellen der Atome werden durch die Atomformfaktoren f_0 bzw. f_1, f_2, \dots, f_N und die Phasenverschiebungen durch $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N$ beschrieben. Durch Summieren über alle N-Teilwellen der N-Atome in der Elementarzelle des Kristalls erhält man den Strukturfaktor \hat{F}_{hkl} (s. Gl. (3.5)).

$$\hat{F}_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \Phi_j \quad (3.5)$$

Mathematisch erreicht man eine Überlagerung von Wellen durch Summieren der Exponentialfunktion (s. Gl. 3.6)).

$$\hat{F}_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{i \cdot \Phi_j} \quad (3.6)$$

Die Phasenverschiebung eines jeden Atoms ist eine Funktion seiner Koordinate in der Einheitszelle, in Bezug auf ein Ausgangsatom, das man in den Koordinatenursprung legt. Die Phasenverschiebung Φ eines beliebigen Atoms mit den Koordinaten (x, y, z) innerhalb der Einheitszelle ist $\Phi = 2\pi hx + 2\pi ky + 2\pi lz$, mit den Millerschen Indizes der Netzebene (hkl) [95]. Verwendet man diesen Ausdruck mit (3.6) erhält man für die Strukturamplitude eine Gleichung, die eine Funktion der Millerschen Indizes (hkl) und der Koordinaten eines jeden Atoms der Einheitszelle (x_j, y_j, z_j) ist (s. Gl. 3.7)).

$$\hat{F}_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.7)$$

Der Ausdruck für den Strukturfaktor unter Berücksichtigung des Temperaturfaktors (s. Gl. 3.4) (Annahme: B für alle Atome gleich) ändert sich damit zu Gleichung (3.8).

$$\hat{F}_{\text{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot e^{2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.8)$$

Durch Einbeziehen der Eulerschen Beziehung $e^{i\Phi} = \cos \Phi + i \cdot \sin \Phi$ erhält man für den Strukturfaktor einen Ausdruck bestehend aus Real- und Imaginärteil (s. Gl. (3.9)).

$$\hat{F}_{\text{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot \cos A + i \cdot \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot \sin A \quad (3.9)$$

Darin ist $A = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$.

Aus Röntgendiffraktometrieexperimenten erhält man nicht den Strukturfaktor \hat{F}_{hkl} , sondern nur Intensitätswerte. Da die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen dem Quadrat des Strukturfaktors proportional ist ($I_{\text{hkl}} \propto |F_{\text{hkl}}|^2$), muss man sich mit dem Betrag des Strukturfaktors $|F_{\text{hkl}}|$, den man auch als Strukturamplitude bezeichnet, begnügen (s. Gl. 3.10)).

$$|F_{\text{hkl}}| = \sqrt{\left(\sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot \cos A \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot \sin A \right)^2} \quad (3.10)$$

Auf diese Weise hat man über die gemessene Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung Zugang zum Strukturfaktor, der den genauen kristallinen Aufbau der zu untersuchenden Einheitszelle und damit des Stoffes beinhaltet.

An dieser Stelle muss noch erwähnt werden, dass weitere Korrekturfaktoren Berücksichtigung finden müssen, um genaue Ergebnisse zu erhalten [95]. Hierauf soll an dieser Stelle aber nicht detaillierter eingegangen werden.

Hauptannahme für die obigen Erläuterungen und Gleichungen ist, dass es sich bei dem zu untersuchenden Stoff um ein kristallines Material mit einer hochgeordneten Atomstruktur handelt. Die Röntgendiffraktometrie wird in dieser Arbeit jedoch auf polymere Stoffe angewendet, die ein grundlegend anderes, von Natur aus amorphes Materialsystem darstellen. Dass die Röntgendiffraktometrie, wie später in dieser Arbeit gezeigt, dennoch Ergebnisse liefert, ist damit zu begründen, dass die Eigenschaft der Röntgenstrahlung, an Elektronen gebeugt zu werden, auch in polymeren Stoffen erhalten bleibt. Denn der Strukturfaktor kann auch als Fourier-Transformation der Elektronendichteverteilung ρ des Materials dargestellt werden (s. Gl. (3.11)).

$$\hat{F}_{\text{hkl}} = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) \cdot e^{2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)} dx dy dz \quad (3.11)$$

Darin sind a , b und c die Gitterkonstanten, x , y und z die Koordinaten innerhalb der Einheitszelle. Betrachtet man ein Polymer mit einer Hauptkette und Seitenketten liegt der Schluss nahe, dass auf der Hauptkette eine hohe Elektronendichte und entlang der Seitenketten eine geringe Elektronendichte vorliegt. Sollte das Polymer so aufgebaut sein, dass sich Hauptketten und Seitenketten regelmäßig anordnen, könnte dies als eine Art kristalline Ordnung verstanden werden und dadurch die Bedingung für konstruktive Röntgeninterferenz entstehen. Die Resultate, insbesondere die gemessenen Intensitätswerte, lassen sich aber dennoch nicht auf eine Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ und damit Atomkoordinaten zurückrechnen.

Aus diesem Grund ist es auch von vorne herein nicht erforderlich, eine Lösung für das sogenannte „Phasenprobleme der Röntgenbeugung“ zu finden. Der Strukturfaktor ist eine komplexe Größe und besteht aus Real- (Betrag) und Imaginärteil (Phase): $\hat{F}_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i \cdot \Phi_{hkl})$. Aus der Intensität der gebeugten Welle kann nur der Betrag des Strukturfaktors, die Strukturamplitude $|F_{hkl}|$, berechnet werden. Da keine geeigneten Linsen existieren, um eine Abbildung der gebeugten Röntgenstrahlung zu erzeugen, geht die Phaseninformation Φ_{hkl} verloren, und damit die Kenntnis des vollständigen Strukturfaktors. Das Fehlen der Linsen ist darauf zurückzuführen, dass der Brechungsindex von Standardmaterialien für Röntgenstrahlen sehr nahe dem Wert 1, und damit nahe dem Brechungsindex der Luft bzw. des Vakuums, liegt. Die Herstellung von geeigneten Linsen ist Thema aktueller Forschungsarbeiten [98]. Andere Methoden, das „Phasenproblem“ zu lösen, finden sich unter [95].

3.1.2 Pulver- und Dünnschichtuntersuchungen

Für die strukturellen Untersuchungen wurde die Methode der Röntgendiffraktometrie im Weitwinkelbereich (wide angle x-ray diffraction - WAXD) eingesetzt. Neben der prinzipiellen Eignung für die Aufgabenstellung, hat die WAXD auch den Vorteil, die Probe während der Messung nicht zu zerstören. Da die untersuchten Proben nicht kontaktiert sind, können darauf aufgebrachte Ladungen nicht abfließen. Dies hat zur Folge, dass Methoden, die Elektronenbeugung verwenden, wie zum Beispiel die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder die Low Energy Electron Diffraction (LEED), ungeeignet sind. Außerdem ist es für TEM-Untersuchungen nötig, die Schichten keilförmig zu schneiden, um sie sehr dünn zu gestalten. Dies ist bezüglich der Probenpräparation sehr aufwendig und zerstört letztendlich auch die untersuchten Proben.

3.1.2.1 Experimenteller Aufbau

Das für die WAXD verwendete Diffraktometer „Philips X’Pert-Pro“ ist mit einem vertikalen θ - θ Goniometer ausgestattet. Es wurden zwei verschiedene Proben typen untersucht. Dünnschichtproben werden auf einem Proben tisch aufgelegt, welcher in der Höhe (vertikale Richtung) verstellt werden kann. Dies ist für die aufwendige Kalibrierung dieser Proben wichtig. Pulverproben werden in einen anderen Proben tisch eingespannt, der um die vertikale Achse rotieren kann. Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung wird über das Goniometer durch Veränderung der Position der Röntgenröhre bzw. des Röntgendetektors erreicht, indem deren Stellung vertikal zum Proben tisch durchgeführt werden kann. Den genauen Aufbau des Diffraktometers mit weiteren Komponenten zur Fokussierung der Röntgenstrahlen zeigt Abbildung 3.3. Die Röntgenröhre erzeugt auf Basis des Metalls Kupfer Röntgenstrahlung

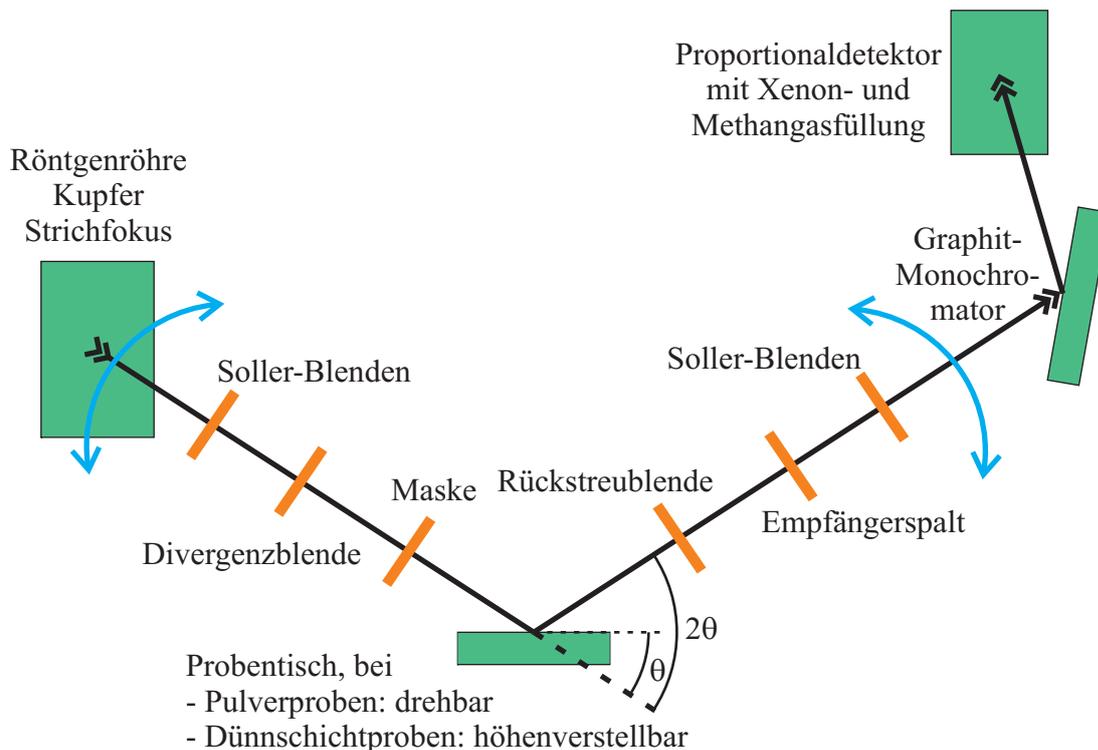


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des „Philips X’Pert-Pro“ Diffraktometers, hier in Bragg-Brentano-Geometrie.

lung (charakteristisches und kontinuierliches Kupferspektrum), die durch den Strichfokus zu einem schmalen Strahlenbündel geformt wird. Die Soller-Blenden bestehen aus einer Reihe von dünnen, parallelen Metallplättchen und beeinflussen die seitliche Divergenz des Röntgenstrahles und damit auch dessen Intensität. Soller-Blenden

befinden sich sowohl vor als auch nach der Probe im Strahlengang. Die Divergenzblende und die Maske fokussieren den Strahl so, dass er nur die gewünschte Probenoberfläche trifft. Erhöht man diese Fläche, steigt zwar die Intensität der gebeugten Strahlung, das Auflösungsvermögen sinkt jedoch. So ist es erforderlich, einen geeigneten Mittelweg zwischen ausreichender Beugungsintensität und Auflösungsvermögen zu finden, da das Auflösungsvermögen Einfluss auf die Halbwertsbreite und damit auf die Kristallitgröße (s. Kap. 3.1.1.2) nimmt. Die Rückstreublende wird während einer Messung mit den gleichen Parametern wie die Divergenzblende konfiguriert, so dass sie die gleiche Probenoberfläche detektiert, die auch durch die Einstellung an der Divergenzblende bestrahlt wird. Der Empfängerspalt ist, wie der Name schon sagt, eine spaltförmige Öffnung, durch die nur der gewünschte Teil der gebeugten Strahlung hindurchgelassen wird. Der Graphit-Monochromator wird verwendet, um die $\text{CuK}\alpha_1$ -Linie vom $\text{CuK}\alpha$ -Duplet zu separieren. Der Proportionaldetektor ist mit Xenon als Detektionsgas und mit Methan als Löschgas gefüllt. Er registriert die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung, indem er bei der Wellenlänge der $\text{CuK}\alpha_1$ -Linie die Anzahl der Röntgenquanten zählt. Zur Datenauswertung wurde das Programm „FIT Version 2.0“ verwendet [99].

Bei den hier vorliegenden Röntgendiffraktometriemessungen wird stets davon ausgegangen, dass kohärente Streuung der Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome vorliegt. Dies bedeutet, dass der Betrag des einfallenden Röntgenwellenzahlvektors \vec{k}_e gleich dem Betrag des reflektierten (gebeugten) Röntgenwellenzahlvektors \vec{k}_r ist ($|\vec{k}_e| = |\vec{k}_r|$) und dass die Röntgenstrahlen nach dem Reflexionsgesetz (Einfallswinkel=Ausfallswinkel) an den beugenden Netzebenen reflektiert werden. Damit steht der Streuvektor $\Delta\vec{k} = \vec{k}_r - \vec{k}_e$ stets senkrecht auf den beugenden Netzebenen. Die kohärente Streuung wird auch als elastische Röntgenbeugung bezeichnet.

Schreibt man die Bragg-Gleichung (s. Kap. 3.1.1.1) in der allgemeineren vektoriellen Schreibweise erhält man Gleichung (3.12) [100].

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (3.12)$$

Das heißt, dass stets nur solche kristallinen Bereiche detektiert werden, bei denen der reziproke Gittervektor des Kristalls \vec{G} in Betrag und Richtung gleich dem Streuvektor $\Delta\vec{k}$ ist. Abbildung 3.4 verdeutlicht den Zusammenhang.

Mit der WAXD wurden zwei verschiedenen Arten von Proben, Pulver und dünne

Schichten, untersucht. Hierfür kamen zwei verschiedene geometrische Messanordnungen des Diffraktometers zur Anwendung.

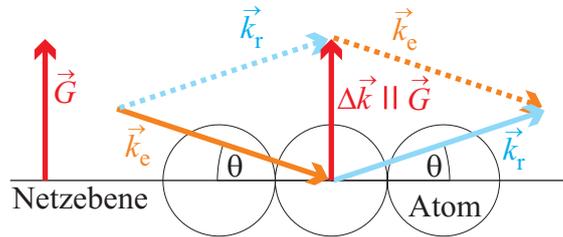


Abbildung 3.4: Bei allen Röntgenexperimenten liegt elastische Beugung vor, da der Betrag des einfallenden Röntgenwellenzahlvektors \vec{k}_e gleich dem Betrag des reflektierten (gebeugten) Röntgenwellenzahlvektors \vec{k}_r ist ($|\vec{k}_e| = |\vec{k}_r|$). Der Streuvektor $\Delta\vec{k} = \vec{k}_r - \vec{k}_e$ steht stets senkrecht auf den beugenden Netzebenen und ist damit parallel zum reziproken Gittervektor \vec{G} der Netzebenen.

3.1.2.2 Pulvermessungen (Bragg-Brentano)

Die wohl meist benutzte Methode bei Röntgenbeugungsexperimenten ist die Bragg-Brentano-Geometrie, bei der die Messanordnung so gewählt wird, dass der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung zur Probenoberfläche gleich dem Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung zur Probenoberfläche ist. In den Abbildungen 3.3 und 3.4 ist die Bragg-Brentano-Geometrie schematisch dargestellt. Durch die im Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen Zusammenhänge werden in dieser Geometrie nur solche Netzebenen detektiert, welche parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet sind.

Die Bragg-Brentano-Geometrie eignet sich insbesondere, um dicke Proben zu vermessen. In dieser Arbeit wurden deshalb zu Tabletten gepresste Pulverproben untersucht. Folgende Parameter wurden für die Bragg-Brentano-Geometrie am Diffraktometer gewählt:

Röntgenröhre:	Kupfer-Anode, $U_B = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$
Wellenlänge:	$\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 0,15405600 \text{ nm}$ (8048 eV)
Goniometer:	normale Auflösung ($0,001^\circ$)
Soller-Blenden:	0,04 rad
Divergenzblende:	automatische Öffnungswinkelanpassung, so dass Länge der bestrahlten Probenoberfläche: 8 mm
Maske:	Breite der bestrahlten Probenoberfläche: 10 mm
Probentisch:	15 Umdrehungen pro Minute

Rückstreublende	Öffnungswinkelanpassung: siehe Divergenzblende
Empfängerspalt:	Öffnungsweite: 0,10 mm
2 θ -Schrittweite:	0,05° mit 180 s Integrationszeit (Messzeit für 1°: 1 Stunde)
Tablettenabmessung:	Durchmesser: 15 mm Dicke: 2 mm

3.1.2.3 Dünnschichtmessungen (streifender Einfall)

Da Röntgenstrahlung generell die Eigenschaft zeigt, Medien sehr stark zu durchdringen, ist die Bragg-Brentano-Geometrie, speziell bei großen Einfallswinkeln, nicht geeignet, um dünne Filme zu untersuchen. Führt man ein Gedankenexperiment mit einem Röntgeneinfallswinkel von 90° durch, werden die Probleme mit Schichtdicken von ca. 100 nm sofort ersichtlich. Zum einen gibt es in diesem Fall nur 100 nm Material, an welchem die gewünschte Röntgenbeugung stattfinden könnte. Zum anderen würde die Strahlung auch in das unter der zu untersuchenden Schicht liegende Substrat eindringen und so unerwünschte Beugungsreflexe erzeugen. Einen Ausweg zur Anwendung der Röntgenbeugung auf die in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtproben stellt die asymmetrische Bragg-Beugung unter streifendem Einfall dar. Diese Messanordnung wird auch als „grazing incidence diffraction (GID)“ bezeichnet und ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Am Diffraktometer wurden die Kalibrier- und Messparameter der GID-Geometrie wie folgt gewählt:

Röntgenröhre:	Kupfer-Anode, $U_B = 40$ kV, $I = 40$ mA
Wellenlänge:	$\lambda_{CuK\alpha_1} = 0,15405600$ nm (8048 eV)
Goniometer:	normale Auflösung (0,001°)
Einfallswinkel:	$\omega = 0,3^\circ$ (konstant) [101]
Soller-Blenden:	0,04 rad
Divergenzblende:	0,5° (konstant), so dass Länge der bestrahlten Probenoberfläche: 15 mm
Maske:	Breite der bestrahlten Probenoberfläche: 10 mm
Probentisch:	nicht rotierend
Rückstreublende	Öffnungswinkelanpassung: siehe Divergenzblende
Empfängerspalt:	Öffnungsweite: 0,15 mm
2 θ -Schrittweite:	0,05° mit 180 s Integrationszeit (Messzeit für 1°: 1 Stunde)

Kalibrierung:

Divergenzblende: $1/32^\circ$ (konstant)

Rückstreublende: 4° (konstant)

Empfängerspalt: Öffnungsweite: 0,10 mm

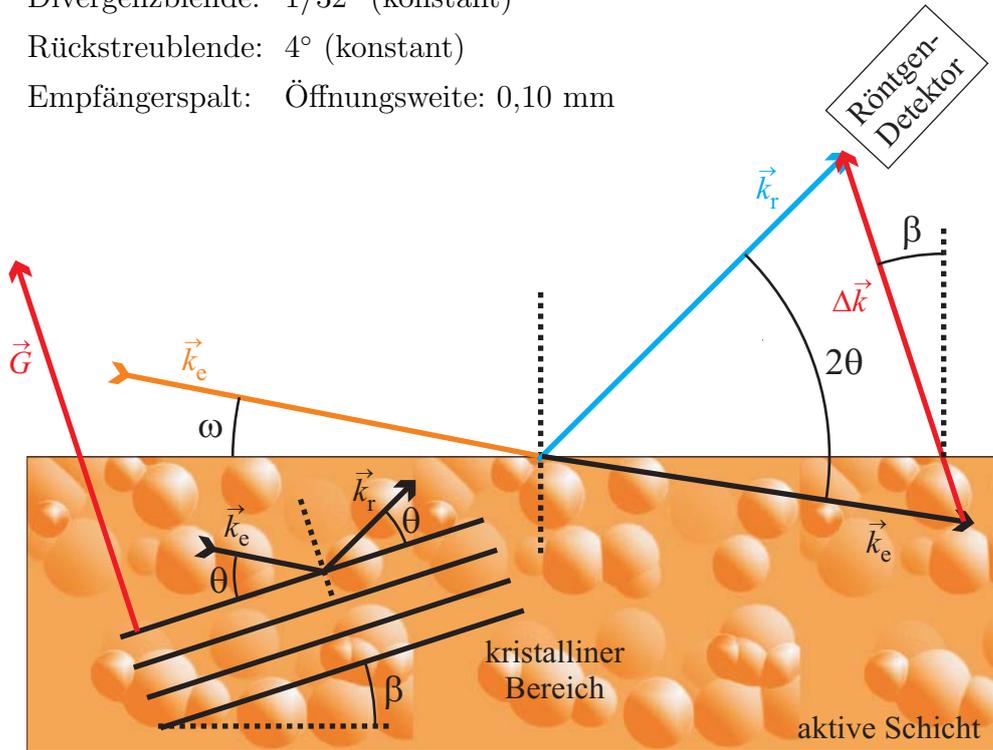


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der „grazing incidence diffraction (GID)“ Geometrie. Unter der Voraussetzung der elastischen Röntgenbeugung (vgl. Abb. 3.4 und Gl. (3.12)) können nur solche kristallinen Bereiche gemessen werden, bei denen der Streuvektor $\Delta \vec{k}$ in Betrag und Richtung gleich dem reziproken Gittervektor des kristallinen Bereichs \vec{G} ist. Die beugenden Netzebenen sind um den Winkel β zur Probenoberfläche geneigt.

Hauptvorteil der GID-Geometrie ist die enorme Verlängerung des effektiv durchstrahlten Mediums. Durch den gewählten Einfallswinkel von $\omega = 0,3^\circ$ vergrößert sich, unter der Annahme einer zu untersuchenden Schichtdicke von 100 nm, die Weglänge des Röntgenstrahls bis zum Material, welches direkt auf dem Substrat liegt, auf 19.098 nm. Durch diese Steigerung ist es möglich, auch bei geringen Dicken der zu untersuchenden Schichten genügend Material mit eventuell vorhandenen, beugenden Netzebenen zu vermessen.

Gleichzeitig ergibt sich durch die Nutzung dieser asymmetrischen Untersuchungsmethode ein weiterer Aspekt bezüglich der Deutung der Messdaten. Während in der Bragg-Brentano-Geometrie stets Netzebenen Beugungsreflexe erzeugen, die parallel zur Probenoberfläche liegen, sind die Netzebenen in der GID-Geometrie um den Winkel β zur Probenoberfläche geneigt. Beachtung muss dies unter anderem auch

bei der Bestimmung der Kristallitgröße mittels der Scherrer-Gleichung (3.3) finden. Die Größe des Kristallits wird immer senkrecht zu den beugenden Netzebenen, das heißt in Richtung des reziproken Gittervektors \vec{G} des kristallinen Bereichs, ermittelt.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Röntgenmessdaten, egal welcher Messgeometrie, werden in Röntgendiffraktogrammen dargestellt. Darin wird die gemessene Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung über dem Detektionswinkel 2θ (s. Abb. 3.5) abgetragen. Mittels der Bragg-Gleichung (3.2) kann aus der 2θ -Position eines Beugungsreflexes der Netzebenenabstand d_{hkl} berechnet werden. Über die einfache geometrische Beziehung $\beta = 2\theta/2 - 0,3^\circ$ kann der Neigungswinkel β bestimmt werden. Abbildung 3.6 fasst die Ergebnisse zusammen.

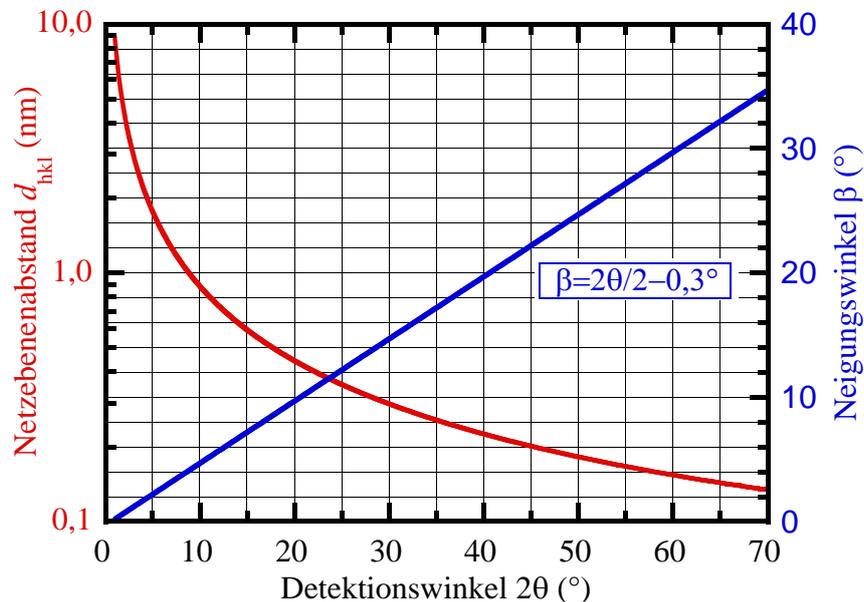


Abbildung 3.6: Über dem Detektionswinkel 2θ ist der Netzebenenabstand d_{hkl} abgetragen (rote Kurve). Dieser ist von der Messgeometrie unabhängig. Der Neigungswinkel β der beugenden Netzebenen ist von der Messgeometrie abhängig und hier für einen Einfallswinkel von $\omega = 0,3^\circ$ gezeigt (blaue Kurve).

3.2 Spektroskopische Ellipsometrie

3.2.1 Theoretische Grundlagen

Zur Bestimmung der optischen Konstanten und Dicke der aktiven Schicht einer polymeren Solarzelle wurde die weit verbreitete Methode der spektroskopischen Ellipsometrie (SE) eingesetzt. Insbesondere werden mit der SE die komplexe dielektrische Funktion (DF) (s. Gl. (3.13)) bzw. der komplexe Brechungsindex (s. Gl. (3.14)) bestimmt.

$$\hat{\varepsilon}(\hbar\omega) = \varepsilon_1(\hbar\omega) + i\varepsilon_2(\hbar\omega) \quad (3.13)$$

$$\hat{n}(\hbar\omega) = n'(\hbar\omega) + i\kappa(\hbar\omega) \quad (3.14)$$

Darin sind ε_1 und n' (Realteile) und ε_2 und κ (Imaginärteile) als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ enthalten. Die DF und der Brechungsindex stehen für nicht magnetische Materialien über die Gleichung (3.15) in Beziehung.

$$\hat{\varepsilon} = \sqrt{\hat{n}} \quad (3.15)$$

Bei der SE wird elliptisch, bei manchen Ellipsometertypen auch linear polarisiertes Licht auf die Probe eingestrahlt und das von der Probe reflektierte Licht bezüglich seiner Polarisations-eigenschaften analysiert.

Zum theoretischen Verständnis geht man zu Beginn von ebenen elektromagnetischen Wellen aus, die eine Lösung der Maxwell-Gleichungen sind (s. Gl. (3.16)).

$$\hat{\vec{E}}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (3.16)$$

$\hat{\vec{E}}$ ist der komplexe Vektor, \vec{E}_0 der Amplitudenvektor, \vec{k} der Wellenvektor und ω die Kreisfrequenz des elektrischen Feldes. \vec{r} ist der Vektor der Ortskoordinate und t die Zeit.

Fällt die ebene elektrische Welle auf eine Grenzfläche, kann sie in Komponenten zerlegt werden, die senkrecht (s) und parallel (p) zur Einfallsebene schwingen (s. Gl. (3.17)). Dabei wird die Einfallsebene durch den einfallenden Strahl (\vec{k}) und das Lot der Grenzfläche aufgespannt (s. Abb. 3.7).

$$\hat{\vec{E}} = \begin{pmatrix} \hat{E}_p \\ \hat{E}_s \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

An der Grenzfläche zwischen zwei Medien (Bezeichnung 0 und 1), die sich durch unterschiedliche Brechungsindizes auszeichnen, wird ein Teil der einfallenden Welle an der Grenzfläche reflektiert und verbleibt im Medium 0, ein anderer Teil gebrochen

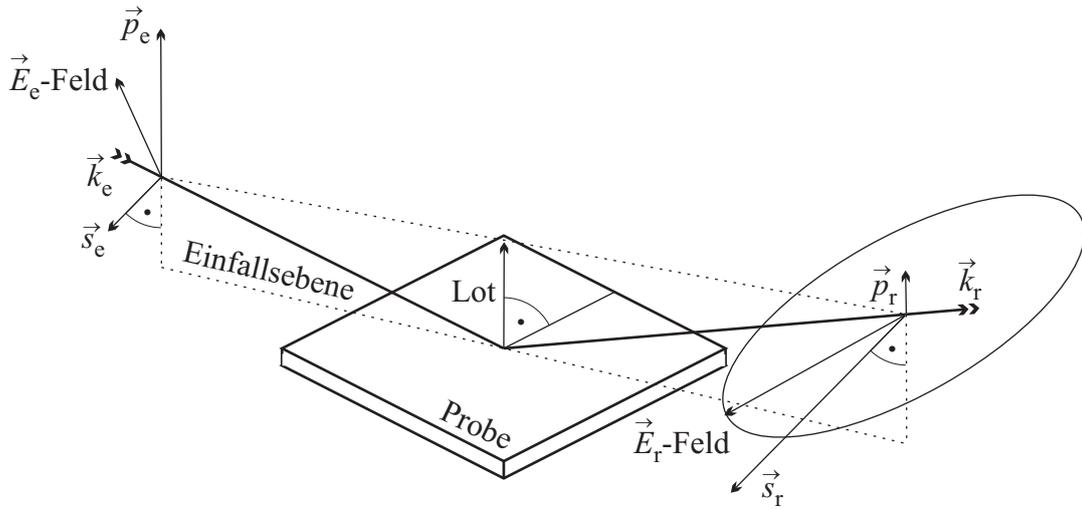


Abbildung 3.7: Bezüglich der Einfallsebene sind die parallele (\vec{p}) und senkrechte (\vec{s}) Komponente des einfallenden (Index e) und reflektierten (Index r) elektrischen Feldes (\vec{E}) dargestellt. Die Richtung der Welle wird durch den Wellenvektor \vec{k} angegeben. Da bei ellipsometrischen Messungen nur die reflektierten Strahlanteile gemessen werden, wurden die transmittierten Anteile nicht dargestellt.

und dringt dabei in das Medium 1 ein. Die parallelen und senkrechten Feldkomponenten verhalten sich bei diesem Vorgang verschieden. Die Prozesse werden durch die Gleichung (3.18) beschrieben.

$$\begin{pmatrix} \hat{E}_p \\ \hat{E}_s \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} \hat{r}_p & 0 \\ 0 & \hat{r}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{E}_p \\ \hat{E}_s \end{pmatrix}_e \quad (3.18)$$

$$\begin{pmatrix} \hat{E}_p \\ \hat{E}_s \end{pmatrix}_t = \begin{pmatrix} \hat{t}_p & 0 \\ 0 & \hat{t}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{E}_p \\ \hat{E}_s \end{pmatrix}_e$$

Die Indizes e, r und t bezeichnen die einfallende, reflektierte und transmittierte Feldkomponente. Die (2x2)-Matrizen enthalten die komplexen Fresnel-Koeffizienten für die Reflexion (\hat{r}) und Transmission (\hat{t}). Aus den Gleichungen ergeben sich die Fresnel-Koeffizienten (s. Gl. (3.19)), die das Verhältnis der reflektierten bzw. transmittierten zur einfallenden Feldkomponente ausdrücken.

$$\hat{r}_p = \frac{\hat{E}_{p,r}}{\hat{E}_{p,e}}, \quad \hat{r}_s = \frac{\hat{E}_{s,r}}{\hat{E}_{s,e}}, \quad \hat{t}_p = \frac{\hat{E}_{p,t}}{\hat{E}_{p,e}}, \quad \hat{t}_s = \frac{\hat{E}_{s,t}}{\hat{E}_{s,e}} \quad (3.19)$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen der Feldkomponenten an der Grenzfläche [102], las-

sen sich die Fresnel-Koeffizienten herleiten (s. Gl. (3.20)).

$$\begin{aligned}\hat{r}_p &= \frac{\hat{n}_1 \cos \varphi_0 - \hat{n}_0 \cos \hat{\varphi}_1}{\hat{n}_1 \cos \varphi_0 + \hat{n}_0 \cos \hat{\varphi}_1} & \hat{t}_p &= \frac{2\hat{n}_0 \cos \varphi_0}{\hat{n}_1 \cos \varphi_0 + \hat{n}_0 \cos \hat{\varphi}_1} \\ \hat{r}_s &= \frac{\hat{n}_0 \cos \varphi_0 - \hat{n}_1 \cos \hat{\varphi}_1}{\hat{n}_0 \cos \varphi_0 + \hat{n}_1 \cos \hat{\varphi}_1} & \hat{t}_s &= \frac{2\hat{n}_0 \cos \varphi_0}{\hat{n}_0 \cos \varphi_0 + \hat{n}_1 \cos \hat{\varphi}_1}\end{aligned}\quad (3.20)$$

φ_0 ist der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung des elektrischen Feldes und dem Einfallslot auf der Grenzfläche.

Die bisherigen Gleichungen gelten für ein System aus zwei halbusendlichen Medien mit jeweils einer Reflexion bzw. Transmission an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien. Geht man zu einem Schichtaufbau, bestehend aus mehreren parallel übereinander angeordneten Filmen, über, komplizieren sich die Verhältnisse. Zur einfacheren Betrachtung soll dies am Beispiel eines einzelnen Films (Medium 1) der Dicke d auf einem halbusendlichen Substrat (Medium 2) veranschaulicht werden, wobei der Film und das Substrat vom umgebenden Medium 0 eingeschlossen werden (s. Abb. 3.8). Fällt auf einen solchen Schichtaufbau ein Lichtstrahl ein, führt dies zu Mehrfachreflektionen an den Grenzflächen. Die Feldstärke jedes reflektierten bzw. transmittierten Strahls ergibt sich aus der entsprechenden (Mehrfach-)Multiplikation der in Gleichung (3.18) dargestellten (2x2)-Matrizen für jeden einzelnen Grenzflächenkontakt. Da die reflektierten Strahlen unterschiedliche optische Wege zurücklegen, unterscheiden sie sich in ihren Phasen. Die Wegdifferenz, die ein austretender reflektierter Strahl Ref_ν ($\nu > 1$) in Bezug auf den ersten reflektierten Strahl Ref_1 besitzt, ergibt sich aus der Anzahl der Durchläufe des Strahls durch den Film der Dicke d . Daher ist es günstig, eine Phasendicke β für den Film einzuführen. Diese ist bei einem festen gegebenen Einfallswinkel φ_0 und einer festen Kreisfrequenz ω der elektromagnetischen Welle durch Gleichung (3.21) bestimmt.

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{\hat{n}_1 d \cdot \frac{\omega}{c_0} \cdot \cos \hat{\varphi}_1}{|\vec{k}_0| d \cdot \hat{n}_1 \sqrt{1 - \sin^2 \hat{\varphi}_1}} & \text{mit } |\vec{k}_0| &= \frac{\omega}{c_0} \\ & & \text{mit } \hat{n}_0 \sin \varphi_0 &= \hat{n}_1 \sin \hat{\varphi}_1 \\ & & \text{mit } |\vec{k}_0| &= \frac{2\pi}{\lambda} \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot \sqrt{\hat{n}_1^2 - \hat{n}_0^2 \sin^2 \varphi_0}\end{aligned}\quad (3.21)$$

Die gesamte, von diesem Schichtsystem reflektierte Feldstärke erhält man durch das Aufsummieren aller Feldstärken eines jeden austretenden Strahls ν unter Berücksichtigung der richtigen Phase β (s. Gl. (3.22)).

$$\hat{E}_{r,\text{gesamt}} = \left(\hat{r}_{01} + \hat{t}_{01} \hat{t}_{10} e^{-i2\beta} \sum_{\nu=2}^{\infty} (\hat{r}_{10})^{\nu-2} (\hat{r}_{12})^{\nu-2} e^{-i2\nu\beta} \right) \cdot \hat{E}_e \quad (3.22)$$

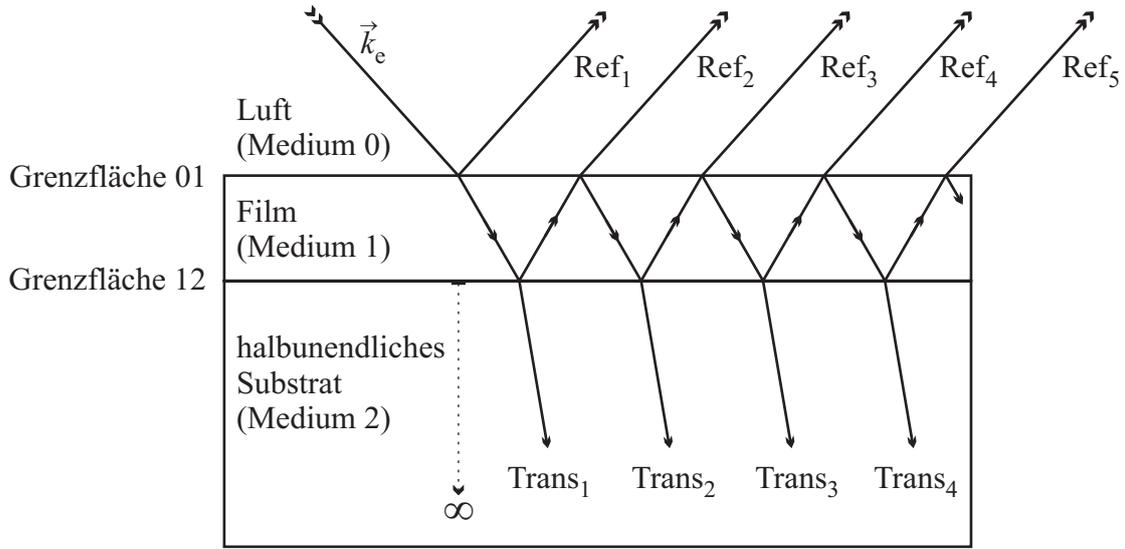


Abbildung 3.8: Der einfallende Lichtstrahl \vec{k}_e wird an den Grenzflächen Luft/Film (01) und Film/Substrat (12) mehrfach reflektiert (Ref_ν) und transmittiert (Trans_ν).

Die Indizes des Fresnel-Koeffizienten bezeichnen den entsprechenden Grenzflächenübergang, zum Beispiel von Medium 0 nach 1. Berücksichtigt man Nebenbedingungen, ergibt sich für die gesamt reflektierte Feldstärke ein vereinfachter Ausdruck (s. Gl. (3.23)).

$$\hat{E}_{r,\text{gesamt}} = \left(\frac{\hat{r}_{01} + \hat{r}_{12}e^{i2\beta}}{1 + \hat{r}_{01}\hat{r}_{12}e^{i2\beta}} \right) \cdot \hat{E}_e \quad (3.23)$$

Aus den Gleichungen (3.19) und (3.23) ergeben sich die Pseudo-Reflektions-Fresnel-Koeffizienten für das gesamte System (s. Gl. (3.24)).

$$\langle \hat{r}_p \rangle = \frac{\hat{E}_{p,r}^{\text{gesamt}}}{\hat{E}_{p,e}} = \frac{\hat{r}_{p,01} + \hat{r}_{p,12}e^{i2\beta}}{1 + \hat{r}_{p,01}\hat{r}_{p,12}e^{i2\beta}} \quad (3.24)$$

$$\langle \hat{r}_s \rangle = \frac{\hat{E}_{s,r}^{\text{gesamt}}}{\hat{E}_{s,e}} = \frac{\hat{r}_{s,01} + \hat{r}_{s,12}e^{i2\beta}}{1 + \hat{r}_{s,01}\hat{r}_{s,12}e^{i2\beta}}$$

Das Verhältnis der Pseudo-Fresnel-Koeffizienten ($\hat{\rho}$) und damit auch die optischen Eigenschaften der Schicht stehen mit den Parametern Ψ und Δ , die vom Ellipsometer bestimmt werden, in Beziehung (s. Gl. (3.25)).

$$\hat{\rho} = \frac{\langle \hat{r}_p \rangle}{\langle \hat{r}_s \rangle} = \frac{|\langle \hat{r}_p \rangle|}{|\langle \hat{r}_s \rangle|} \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.25)$$

Darin ist $\delta_{p/s}$ der Phasenunterschied zwischen der reflektierten und einfallenden elektrischen Feldkomponente, die beide jeweils parallel/senkrecht zur Einfallsebene stehen. Δ ist wiederum die Differenz zwischen diesen parallelen und senkrechten Phasenunterschieden.

3.2.2 Experimenteller Aufbau und Bestimmung der DF

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden mit einem Ellipsometer vom Typ „VASE M-44“ („variable angle spectroscopy ellipsometer M-44“) des Herstellers „J. A. Woollam Co., Inc.“ gemessen. Der Aufbau ist in Abb. 3.9 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Höchstdrucklampe mit nachfolgendem Monochromator, dessen spektrale Auflösung 3 nm (0,01 eV bei $\hbar\omega = 2,0$ eV) beträgt. Der auswertbare spektrale Bereich liegt zwischen 0,7 und 5 eV. Ein Polarisator erzeugt elliptisch polarisiertes Licht, mit welchem die Probe bestrahlt wird. Mit dem rotierenden Analysator ($\omega_A = 10$ -60 Hz) mit Detektor wird der Polarisationszustand des von der Probe reflektierten Lichtes ermittelt. Das Gerät arbeitet am empfindlichsten, wenn das am Detektor ankommende Licht nahezu zirkular polarisiert ist, denn für lineare Polarisation ist die Empfindlichkeit gering. Diese Eigenschaft macht man sich zunutze, indem nach dem Polarisator ein computergesteuerter variabler Verzögerer (Autoretarder) zwischengeschaltet wird. Hiermit wird der Polarisationszustand des einfallenden Lichtstrahls so verändert („verzögert“), dass am Detektor möglichst zirkular polarisiertes Licht ankommt und so mit maximaler Genauigkeit gemessen werden kann.

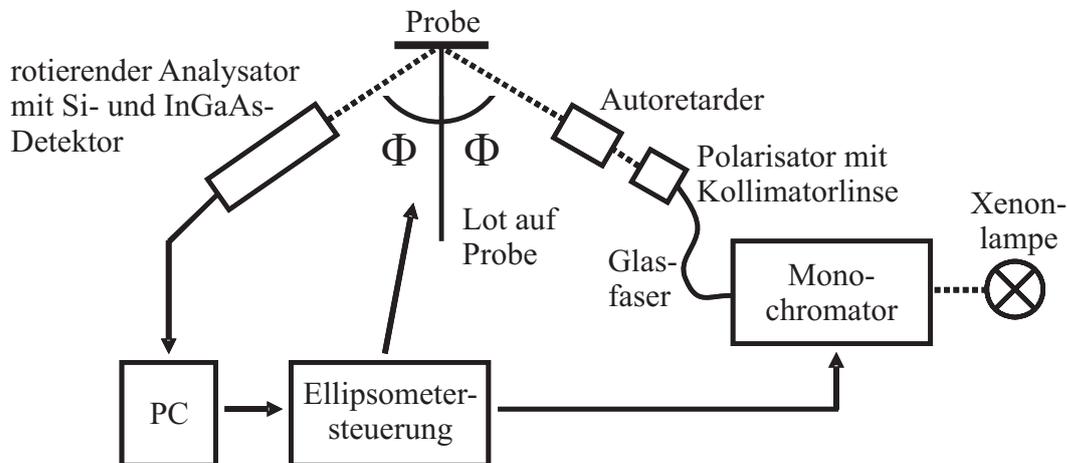


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des „VASE Woollam Ellipsometers“.

Am Detektor wird eine Spannung gemessen, welche bei dem hier verwendeten Gerät durch Gleichung (3.26) beschrieben werden kann.

$$U(t) = U_{DC} + a \cos(2\omega_A t) + b \sin(2\omega_A t) \quad (3.26)$$

Das Signal enthält einen Gleichspannungsanteil U_{DC} , der von einem Wechselspannungsanteil überlagert wird, wobei ω_A die Kreisfrequenz des Analysators ist. Die

Form des Signales ist vom Polarisationszustand des auf den Analysator auftreffenden Lichtes abhängig. Linear polarisiertes Licht erzeugt ein sinusförmiges, zirkular polarisiertes Licht ein konstantes Signal. Elliptische Polarisation erzeugt eine Überlagerung beider Signalformen.

Die am Detektor gemessene Intensität I_D ist vom Azimutwinkel A des Analysators abhängig (s. Gl. (3.27)).

$$I_D \propto 1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2a) \quad (3.27)$$

Das Ellipsometer bestimmt letztendlich die Fourierkoeffizienten α und β , welche über Gleichung (3.28) mit den Größen Ψ und Δ in Zusammenhang stehen und in der P der Azimutwinkel des Polarisators ist.

$$\alpha = \frac{a}{U_{DC}} = \frac{\tan^2\Psi - \tan^2P}{\tan^2\Psi + \tan^2P} \quad (3.28)$$

$$\beta = \frac{b}{U_{DC}} = \frac{2\tan\Psi \cos\Delta \tan P}{\tan^2\Psi + \tan^2P}$$

Aus den ermittelten Fourierkoeffizienten und dem Azimutwinkel des Polarisators ergeben sich die für die Ellipsometrie charakteristischen Größen Ψ und Δ (s. Gl. (3.29)).

$$\tan\Psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \cdot |\tan P| \quad (3.29)$$

$$\cos\Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \cdot \frac{\tan P}{|\tan P|}$$

Unter Anwendung von Gleichung (3.29), (3.25), (3.20) (links) und (3.15) kann nun die Pseudo-DF $\langle \hat{\varepsilon} \rangle$ bestimmt werden (s. Gl. (3.30)).

$$\langle \hat{\varepsilon} \rangle = \sin^2\Phi \left[1 + \tan^2\Phi \left(\frac{1 - \hat{\rho}}{1 + \hat{\rho}} \right)^2 \right] \quad (3.30)$$

Φ ist dabei der Winkel zwischen dem auf die Probe einfallenden Strahl und dem Lot auf der Probe (s. Abb. 3.9). Dass die DF auch vom Einfallswinkel Ψ abhängig ist, ist dann von Bedeutung, wenn neben der Schichtdicke d auch der Realteil ε_1 und der Imaginärteil ε_2 bestimmt werden sollen. In einem solchen Fall sind drei Ergebnisgrößen zu bestimmen, wobei aber nur zwei Messgrößen (Ψ und Δ) vorliegen. Um die Unterbestimmtheit zwischen Ergebnisgrößen und Messgrößen auszugleichen, wird eine photonenenergieabhängige Untersuchung bei verschiedenen Einfallswinkeln Φ durchgeführt und so Daten mit unterschiedlichen optischen Weglängen bzw. Phasendicken β gesammelt.

Wie erwähnt, werden durch die Komplexität des Probenaufbaus, z.B. durch mehrere übereinander gelagerte Filme mit unterschiedlichen Dicken, optischen Eigenschaften und durch verschiedene Rauigkeiten der Schichten, stets nur Pseudo-DF ermittelt. Um die tatsächlichen optischen Konstanten bestimmen zu können, ist die Verwendung von Modellen erforderlich, welche an die Messdaten angepasst (gefitet) werden müssen. Das heißt, dass die Ellipsometer-Software die gemessenen Pseudowerte mit denen vergleicht, die speziell aus einem für die Probe zugeschnittenen Modell berechnet wurden. Ein Fit passt die Modellparameter den Messwerten an, indem die Summe der Abweichungsquadrate (*SAQ*) zwischen den berechneten ($\Psi_{\text{Modell}}, \Delta_{\text{Modell}}$) und gemessenen ($\langle \Psi_{\text{Mess}} \rangle, \langle \Delta_{\text{Mess}} \rangle$) Daten minimiert wird (s. Gl. (3.31)).

$$SAQ = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_{\text{Modell}}^i - \langle \Psi_{\text{Mess}}^i \rangle}{\sigma_{\Psi, \text{Mess}}^i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{Modell}}^i - \langle \Delta_{\text{Mess}}^i \rangle}{\sigma_{\Delta, \text{Mess}}^i} \right)^2 \right] \quad (3.31)$$

N ist die Anzahl der experimentellen Messwertpaare (Ψ, Δ), M die Anzahl der Fitparameter. $\sigma_{\Psi, \text{Mess}}^i$ und $\sigma_{\Delta, \text{Mess}}^i$ sind die Standardabweichungen der jeweiligen Messwerte. Liefert der Computer ein Ergebnis, also einen „besten Fit“, beschreibt das Modell unter Berücksichtigung des Fehlers die tatsächlichen physikalischen Eigenschaften der Probe. Damit ist es möglich, die optischen Konstanten, das heißt die tatsächliche DF $\hat{\epsilon}(\hbar\omega)$ anzugeben.

3.2.3 Optische Anisotropie

Wie im Kapitel 2.3.1 bereits erläutert, können Polymer- bzw. Polymer/Fulleren-Mischschichten starke optische Anisotropien aufweisen. Aus diesem Grund wird aus der bisherigen DF $\hat{\epsilon}(\hbar\omega) = \epsilon_1(\hbar\omega) + i\epsilon_2(\hbar\omega)$ ein Tensor zweiter Stufe (s. Gl. (3.32)) [102, 103].

$$\overleftrightarrow{\hat{\epsilon}}(\hbar\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{xx}(\hbar\omega) & \hat{\epsilon}_{xy}(\hbar\omega) & \hat{\epsilon}_{xz}(\hbar\omega) \\ \hat{\epsilon}_{yx}(\hbar\omega) & \hat{\epsilon}_{yy}(\hbar\omega) & \hat{\epsilon}_{yz}(\hbar\omega) \\ \hat{\epsilon}_{zx}(\hbar\omega) & \hat{\epsilon}_{zy}(\hbar\omega) & \hat{\epsilon}_{zz}(\hbar\omega) \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

Jede Komponente des Tensors besteht aus einem Real- und Imaginärteil (z.B. $\hat{\epsilon}_{xx}(\hbar\omega) = \epsilon_{xx,1}(\hbar\omega) + i\epsilon_{xx,2}(\hbar\omega)$). Für die meisten Materialien, Ausnahmen sind zum Beispiel Materialien mit optischer Aktivität, wie bestimmte Zucker oder Polymere mit Helixsymmetrie, kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit der Tensor der DF durch Hauptachsen-Transformationen in eine Diagonalmatrix umgewandelt

werden (s. Gl. (3.33)).

$$\overleftrightarrow{\hat{\epsilon}}(\hbar\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_1(\hbar\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\epsilon}_2(\hbar\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\epsilon}_3(\hbar\omega) \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

Für Polymer bzw. Polymer/Fulleren-Mischschichten ist bekannt, dass es sich um Systeme handelt, bei denen die optische Achse (\vec{c} -Achse) senkrecht auf dem Substrat, auf dem die aktive Schicht aufgebracht wird, steht (s. Abb. 3.10). Für diese optisch einachsigen (uniaxialen) Systeme und unter der Annahme, dass die \vec{z} -Richtung des Koordinatensystems parallel zur \vec{c} -Achse gewählt wird, entsteht ein neuer Tensor (s. Gl. (3.34)).

$$\overleftrightarrow{\hat{\epsilon}}(\hbar\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_o(\hbar\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\epsilon}_o(\hbar\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\epsilon}_a(\hbar\omega) \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

Die ordentliche DF $\hat{\epsilon}_o(\hbar\omega)$ beschreibt, wie sich eine ordentliche (o) elektromagneti-

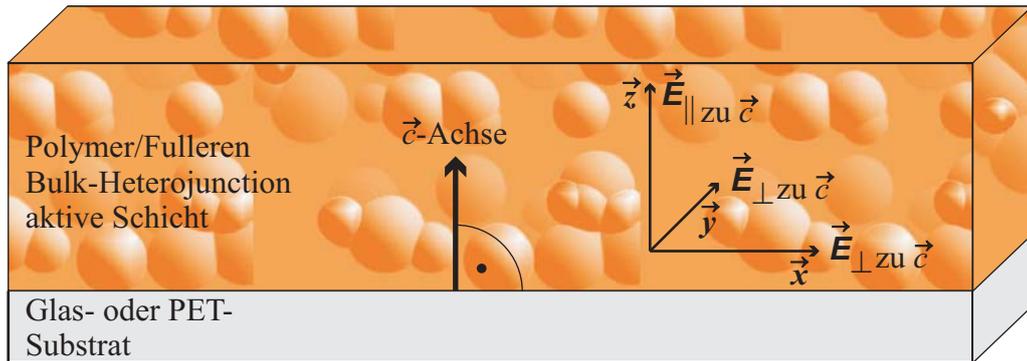


Abbildung 3.10: Die optische Achse (\vec{c} -Achse) und die \vec{z} -Richtung des Koordinatensystems stehen senkrecht auf dem Substrat. Die ordentliche DF $\hat{\epsilon}_o(\hbar\omega)$ beschreibt, wie sich eine ordentliche elektromagnetische Welle (\vec{E} -Feld schwingt senkrecht zur \vec{c} -Achse) in \vec{z} -Richtung ausbreitet. Die außerordentliche DF $\hat{\epsilon}_a(\hbar\omega)$ beschreibt, wie sich eine außerordentliche elektromagnetische Welle (\vec{E} -Feld schwingt parallel zur \vec{c} -Achse) in eine beliebige Richtung in der \vec{x} - \vec{y} -Ebene ausbreitet.

sche Welle, wobei das \vec{E} -Feld senkrecht zur \vec{c} -Achse steht und schwingt, in \vec{z} -Richtung ausbreitet. Die außerordentliche DF $\hat{\epsilon}_a(\hbar\omega)$ beschreibt, wie sich eine außerordentliche (a) elektromagnetische Welle, wobei das \vec{E} -Feld parallel zur \vec{c} -Achse liegt und schwingt, in eine beliebige Richtung in der \vec{x} - \vec{y} -Ebene ausbreitet.

Demzufolge wird die zu untersuchende Schicht durch insgesamt vier Größen $\varepsilon_{o,1}$ und $\varepsilon_{o,2}$ sowie $\varepsilon_{a,1}$ und $\varepsilon_{a,2}$, abgesehen von der Schichtdicke, charakterisiert. Gleichzeitig bedeutet dies jedoch für den Fit der Messdaten eine Zunahme der zu bestimmenden Variablen, wodurch die Anzahl der Messwertpaare (Ψ, Δ) entsprechend erhöht werden muss. Dies geschieht, indem der zu charakterisierende Photonenenergiebereich bei mehreren Einfallswinkeln (typischerweise $60^\circ \leq \Phi \leq 75^\circ$) untersucht wird. Um verwertbare Ergebnisse für $\hat{\varepsilon}_o(\hbar\omega)$ und $\hat{\varepsilon}_a(\hbar\omega)$ zu erhalten, ist es des Weiteren erforderlich, mehrere gleichartige Proben, die sich nur wenig in der Schichtdicke unterscheiden, mit einem „Multi-Sample-Analysis“-Verfahren auszuwerten [104].

Nachdem die anisotrope DF bekannt ist, kann mit Hilfe von Gleichung (3.35) der Absorptionskoeffizient α bestimmt werden (s. Gl. (3.36)).

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)} \quad (3.35)$$

$$\alpha = 2|\vec{k}_0| \kappa = 2\frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)} \quad (3.36)$$

Auf Grund der anisotropen DF ergeben sich hieraus ein ordentlicher Absorptionskoeffizient α_o , welcher die Absorption senkrecht zur optischen Achse und damit parallel zum Substrat beschreibt und ein außerordentlicher Absorptionskoeffizient α_a , der die Absorption parallel zur optischen Achse und damit senkrecht zum Substrat, beschreibt.

3.3 Photolumineszenz

Während mit der SE die DF und insbesondere die Absorptionskoeffizienten bestimmt werden, können die Emissionseigenschaften einer Schicht mit der Methode der Photolumineszenz (PL) untersucht werden. Die Emission ist im Vergleich zur Absorption zu niedrigeren Energien verschoben, da die durch Absorption des Lichtes angeregten Elektronen zunächst zu einem gewissen Anteil zu niedrigeren Energieniveaus relaxieren und hier u.a. Exzitonen bilden (s. Kap. 4.1.4). Bei der Rekombination der Exzitonen wird Strahlung emittiert, die einen energetisch geringeren Betrag aufweist, als bei der anfänglichen Absorption.

Die in dieser Arbeit gezeigten PL-Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Der zur Anregung auf GaN basierende Halbleiterlaser erzeugte eine Wellenlänge von 408 nm (3,04 eV). Die Laserleistung konnte von maximal ca. 25 mW mit Hilfe von

Intensitätsfiltern auf 2,5 bzw. 0,25 mW eingestellt werden. Die spektrale Abhängigkeit wurde mittels eines Monochromators mit einer Brennweite von 75 cm im Photonenenergiebereich von 1,3 - 3,0 eV bestimmt. Zur Bestimmung der PL-Intensität kam ein „charge coupled device (CCD)“-Silizium Detektor zum Einsatz, welcher mit flüssigem Stickstoff und einer entsprechenden Temperatursteuereinheit auf -120 °C gekühlt wurde, um das thermische Rauschen zu verringern. Abschließend wurde das PL-Spektrum mit der gerätespezifischen spektralen Empfindlichkeitskurve korrigiert.

Die PL gibt insbesondere Aufschluss darüber, wie effektiv die Exzitonenspaltung und der Ladungsträgertransfer in den „Bulk-Heterojunction“-Mischschichten erfolgen. Je höher das PL-Signal ist, das heißt, je mehr Elektronen und Löcher unter der Abgabe von Strahlung (Lumineszenz), rekombinieren, desto schlechter ist die Ladungsträgertrennung. Da sich eine hohe Rekombination negativ auf die Effizienz der Solarzelle auswirkt, ist die PL eine einfache und schnelle Methode, um neue Materialsysteme bezüglich deren Eignung als aktive Solarzellenschicht einzuschätzen.

Kapitel 4

Untersuchte Materialien

In dieser Arbeit sollen „Bulk-Heterojunction“-Schichten untersucht werden, die aus einem konjugierten Polymer und verschiedenen Fulleren-Derivaten hergestellt werden. In den folgenden Kapiteln werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Materialien beschrieben, eine Übersicht über die untersuchten Proben sowie die experimentell ermittelten Dicken der Dünnschichtproben aufgelistet.

4.1 Konjugierte Polymere

Nachdem bereits im Jahr 1977 die halbleitenden Eigenschaften des konjugierten Polymers Polyacetylen entdeckt wurden [29, 105], wurde im Jahr 2000 den Entwicklern und Forschern *Alan Jay Heeger* (USA), *Alan Graham MacDiarmid* (Neuseeland), und *Hideki Shirakawa* (Japan) der Nobelpreis für Chemie verliehen [106, 107].

4.1.1 Entstehung des Valenz- und Leitungsbandes

Die elektrische Leitfähigkeit bzw. Halbleiterfähigkeit in diesen, auch polymere Materialien der vierten Generation [107] genannten, organischen Molekülen, wird durch konjugierte π -Elektronensysteme erzeugt. Einige Beispiele für konjugierte Polymere sind in Abb. 4.1 a) gezeigt. Allen konjugierten Polymeren ist gemeinsam, dass sich Einfachbindungen mit Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen abwechseln und so die ausgedehnten π -Elektronensysteme ausbilden.

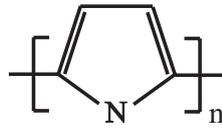
Im Detail bedeutet dies, dass von den vier Valenzelektronen eines Kohlenstoffatoms nur drei Elektronen für kovalente Bindungen in Form von sp^2 -Hybridorbitalen benötigt werden. Das verbleibende vierte, ungepaarte Elektron, ein sogenanntes π -

a) konjugierte Polymere

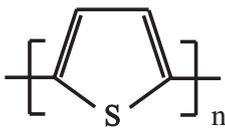
trans-Polyacetylen



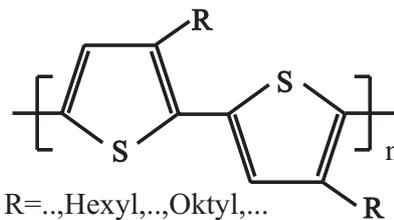
Polypyrrol (PPy)



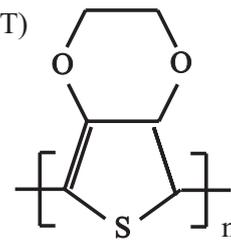
Polythiophen (PT)



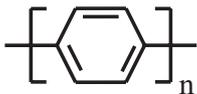
Poly(3-Alkylthiophen (P3AT)



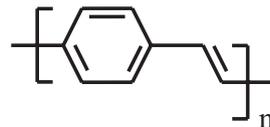
Poly-3,4 Ethyldioxythiophen (PEDOT)



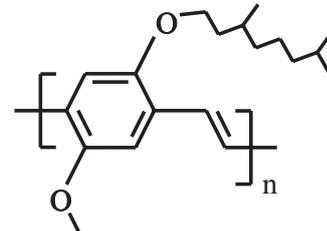
Poly(para-Phenylen) (PPP)



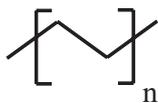
Poly(para-Phenylenvinylen) (PPV)



Poly-([2-Methoxy-5-(3,7-Dimethyloxyloxy)]-para-Phenylenvinylen) (MDMO-PPV)

**b) nicht konjugierte Polymere**

Polyethylen (PE)



Polyvinylchlorid (PVC)

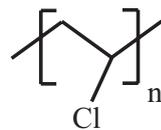


Abbildung 4.1: Beispiele für konjugierte (a) und nicht konjugierte (b) Polymere. Allen konjugierten Molekülen ist gemeinsam, dass sich Einfachbindungen mit Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen abwechseln.

Elektronen, nimmt den energetisch höheren Zustand des p_z -Orbitals des Kohlenstoffatoms ein, das senkrecht aus der Hauptkette des Polymermoleküls herausragt (s. Abb. 4.2 a). Zusammen mit dem p_z -Orbital eines benachbarten Kohlenstoffatoms bildet es eine π -Bindung aus. Hierbei spalten sich die beiden p_z -Atomorbitale

zu zwei Molekülorbitalen auf. Es bilden sich ein energetisch niedrigeres, bindendes Molekülorbital und ein energetisch höheres, antibindendes Molekülorbital aus. Die beiden π -Elektronen der p_z -Atomorbitale besetzen nun die zwei Zustände im energetisch niedrigeren Molekülorbital, dem sogenannten „highest occupied molecular orbital“ (HOMO), mit entgegengesetzten Spin. Die zwei Zustände im energetisch höheren Molekülorbital bleiben unbesetzt. Dieses energetisch höhere Molekülorbital nennt man deshalb auch „lowest unoccupied molecular orbital“ (LUMO).

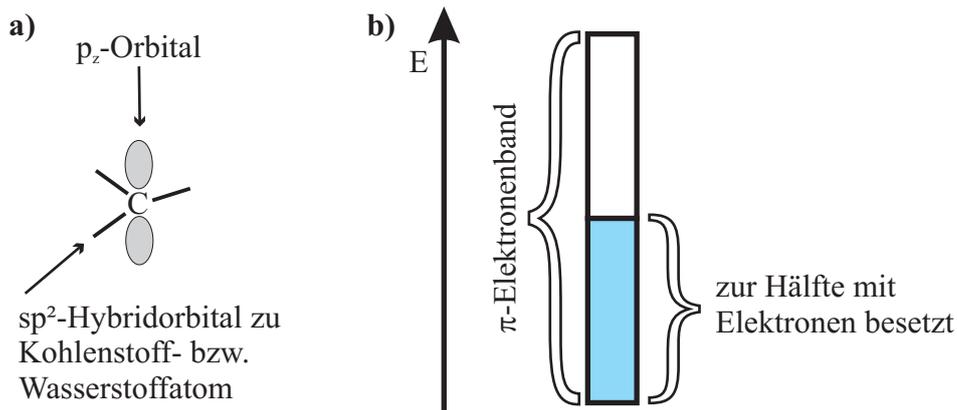


Abbildung 4.2: a) Drei der vier Valenzelektronen eines Kohlenstoffatoms bilden in konjugierten Polymeren sp²-Hybridorbitale aus. Das vierte, ungepaarte π -Elektron nimmt den energetisch höheren Zustand des p_z-Orbitals ein. Dieses ragt senkrecht aus der Ebene heraus und bildet mit dem p_z-Orbital eines benachbarten Kohlenstoffatoms eine π -Elektronenbindung aus. b) Das π -Elektronenband konjugierter Polymere ist zur Hälfte mit Elektronen aus den p_z-Orbitalen der Kohlenstoffatome besetzt.

In langen Polymerketten ist es nun so, dass viele Kohlenstoffatome „hintereinander“ aufgereiht sind und alle Kohlenstoffatome den obigen Prozess durchlaufen. Hierdurch spalten sich die beiden oben erwähnten Molekülorbitale immer weiter auf und bilden das sogenannte π -Elektronenband aus. Dieses ist bis zur Hälfte mit den π -Elektronen gefüllt (s. Abb. 4.2 b), die wiederum entlang der gesamten Hauptkette des Polymers delokalisiert sind. Die Delokalisierung der Elektronen ist die Ursache für einen möglichen Ladungsträgertransport entlang der Hauptkette eines Polymermoleküls und sollte demnach zu einem metallischen Charakter des Polymers führen. Durch Hopping-Prozesse, bei denen Ladungsträger von der Hauptkette eines Polymermoleküls zur Hauptkette eines anderen Polymermoleküls „hüpfen“, ist auch ein Ladungstransport möglich. Damit sollte das Material auch makroskopische metallische Leitfähigkeit besitzen.

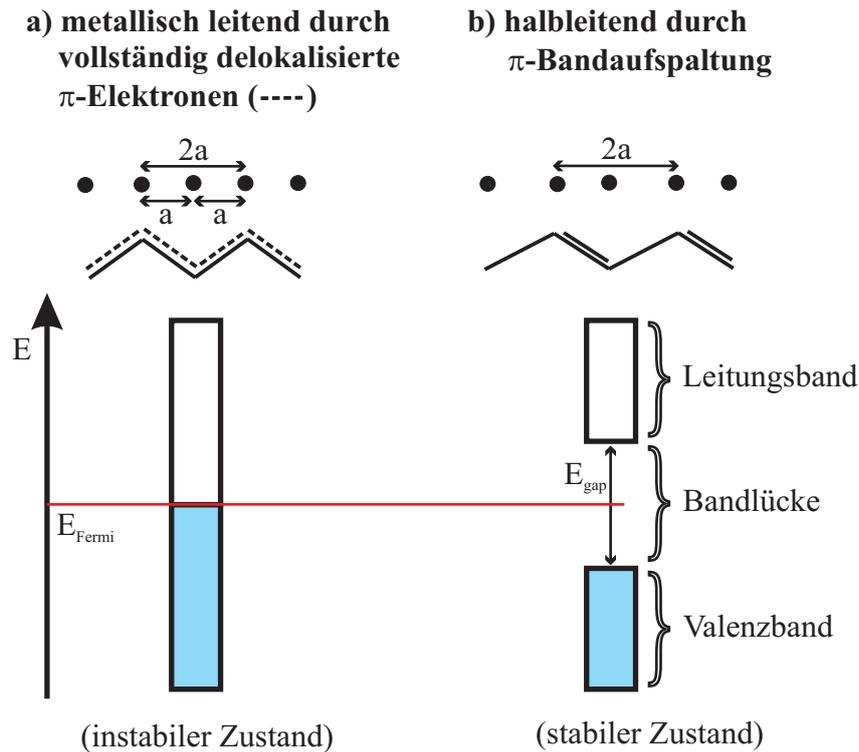


Abbildung 4.3: Durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die zu alternierenden Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen führen, spaltet das π -Elektronenband (a) konjugierter Polymere in ein Valenz- und Leitungsband (b) auf.

Dieser metallische Charakter kann jedoch zum Beispiel an dem sehr einfachen Polymer trans-Polyacetylen (s. Abb. 4.1 a) links oben) experimentell nicht nachgewiesen werden. Experimentelle Messungen zeigen, dass Polyacetylen ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1,5 eV ist. Ursächlich hierfür ist, dass es auf der Polyacetylenkette zu einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung kommt, die zu einem Translationssymmetriebruch entlang der Hauptkette führt. Das π -Elektronensystem ist hierdurch nicht mehr vollständig delokalisiert. Dies kann man auch dadurch beschreiben, dass sich nun entlang der Hauptkette des Polymers Einfachbindungen und Doppelbindungen alternierend abwechseln, welches zu unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen führt. Die Bindungslänge variiert dabei jedoch nur sehr gering. Bei einer normalen Bindungslänge von 0,140 nm beträgt die Differenz nur 0,008 nm. Durch diesen Prozess spaltet sich nun das π -Band auf und bildet ein energetisch niedriger liegendes Valenzband und ein energetisch höher liegendes Leitungsband mit einer Energielücke, der für Halbleiter charakteristischen Bandlücke, aus (s. Abb. 4.3).

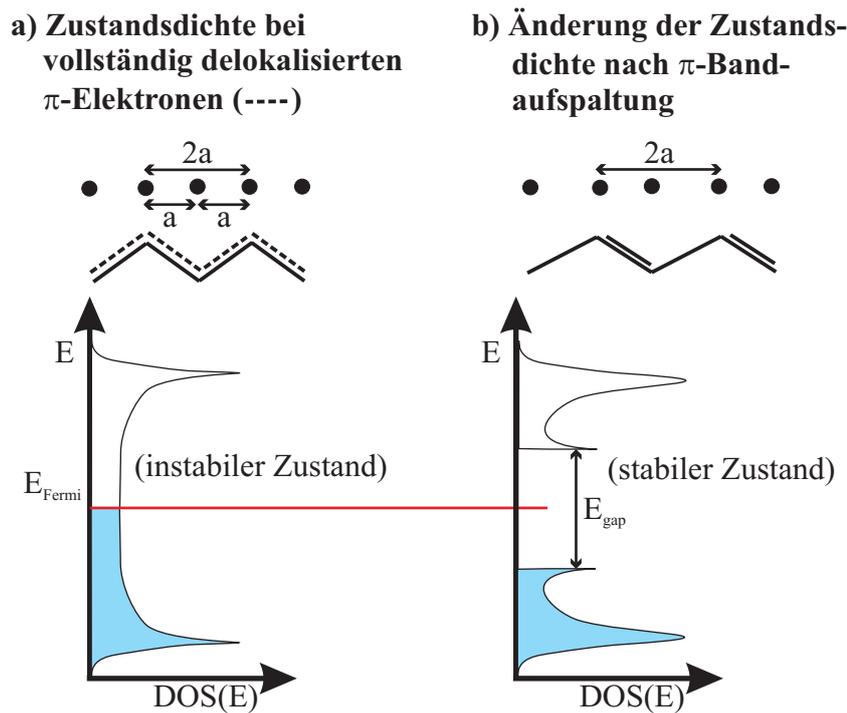


Abbildung 4.4: Änderung der Zustandsdichte (DOS) in konjugierten Polymeren („Peierls-Instabilität“). Im nicht aufgespaltenen π -Band (a) besetzen die Elektronen (blau) höhere Energiezustände als im nach der Aufspaltung entstehenden Valenzband (b). Die Zustandsdichte hat sich hier zu niedrigeren Energiezuständen verschoben. Dies führt zu einer Absenkung der Gesamtenergie, wodurch ein stabiles konjugiertes Polymer entsteht [108, 109].

Abschließend muss jedoch noch die Frage erörtert werden, wie die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die erhebliche Energiegewinnung in Form von Konjugations- bzw. Aromatisierungsenergie kompensieren kann, die aus der Delokalisierung der π -Elektronen resultiert. Bei der Aufspaltung des π -Bandes in ein Valenz- und Leitungsband wird zusätzlich auch die Zustandsdichte verändert. Nach der Bildung des Valenz- und Leitungsbandes besetzen die Elektronen im Valenzband energetisch niedrigere Zustände, was insgesamt zu einer Absenkung der Gesamtenergie des Systems führt und damit einen noch niedrigeren energetischen Zustand darstellt als das vollständig delokalisierte π -Elektronenband (s. Abb. 4.4). Dieser Effekt ist unter dem Namen „Peierls-Instabilität“ bekannt [108, 109].

4.1.2 Zustände in der Bandlücke

Um energetische Zustände innerhalb der Bandlücke zu betrachten, welche maßgeblich die elektrische Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren bestimmen, muss man in das quantenmechanische Bild der Elementaranregungen und Quasiteilchen wechseln.

Bei konjugierten Polymeren kommen im undotierten Grundzustand zwei spiegelsymmetrische Monomerphasen vor, die energetisch entartet sind. Beim Zusammenfügen der beiden Monomerphasen wird die regelmäßige Abfolge der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen unterbrochen, wodurch ein Elektron aus einem p_z -Orbital ungepaart übrig bleibt. Dieses Elektron besetzt einen Zustand in der Mitte der Bandlücke [109]. Um diesen gestörten Zustand energetisch zu stabilisieren, wird die alternierende Abfolge der Doppelbindungen über einige Monomereinheiten links und rechts der Störung aufgehoben. Diesen nun entstandenen neuen, stabilen Zustand nennt man Soliton. Da er keine Ladung trägt, wird er exakt als neutrales Soliton bezeichnet.

Treffen auf einer Polymerkette wie PPV oder Thiophen ein neutrales Soliton und ein neutrales Antisoliton, das wir zum einfacheren Verständnis nur als Gegenpart eines neutralen Solitons ansehen, aufeinander, bildet sich durch Hybridisierung der beiden Energieniveaus ein neues Quasiteilchen, ein neutrales Polaron [109]. Ist das Polymer dotiert (Oxidation oder Reduktion), können sich geladene Polaronen bilden, welche in ihrem Zustand stabil sind. Man spricht in einem solchen Fall, je nach Art der Dotierung, von einem positiven bzw. negativen Polaron, das sich in zwei Energieniveaus, einen bindenden und einen antibindenden Zustand, aufspaltet. Ein Bipolaron ist in adäquater Weise ein bindender und antibindender Zustand, der von zwei gleichnamig geladenen Polaronen gebildet wird (s. Abb. 4.5).

In einem einfacheren, anschaulicheren Modell kann man Polaronen auch als zusätzliche Ladung auf der Polymerkette betrachten, welche durch ihre Polarisationswirkung zu einer Verzerrung der Kette führt. Die zusätzliche Ladung zieht bzw. stößt die auf der Kette mit einer Ladungstendenz vorkommenden Atome an bzw. ab. Damit verschieben sich neben den Atomabständen auch die energetischen Lagen der Zustände. Hierdurch wird aus dem Valenzband ein Zustand um ca. 0,4 - 0,5 eV angehoben und bildet den bindenden Polaronenzustand in der Bandlücke aus. Analog wird ein Zustand um den gleichen Energiebetrag aus dem Leitungsband abgesenkt und bildet den antibindenden Polaronenzustand aus. Beim Bipolaron überlagern sich nach diesem Modell die Gitterverzerrungen von zwei gleichnamig geladenen Polaronen. Damit dies geschehen kann, muss der Energiegewinn aus der Überlagerung der

Gitterverzerrungen die elektrische Abstoßungsenergie (Coulombkraft) zwischen den beiden gleichen Ladungen übersteigen. Die hieraus für Bipolaronen resultierenden Energieniveaus liegen tiefer in der Bandlücke als die Energieniveaus von Polaronen (s. Abb. 4.5) [87,88].

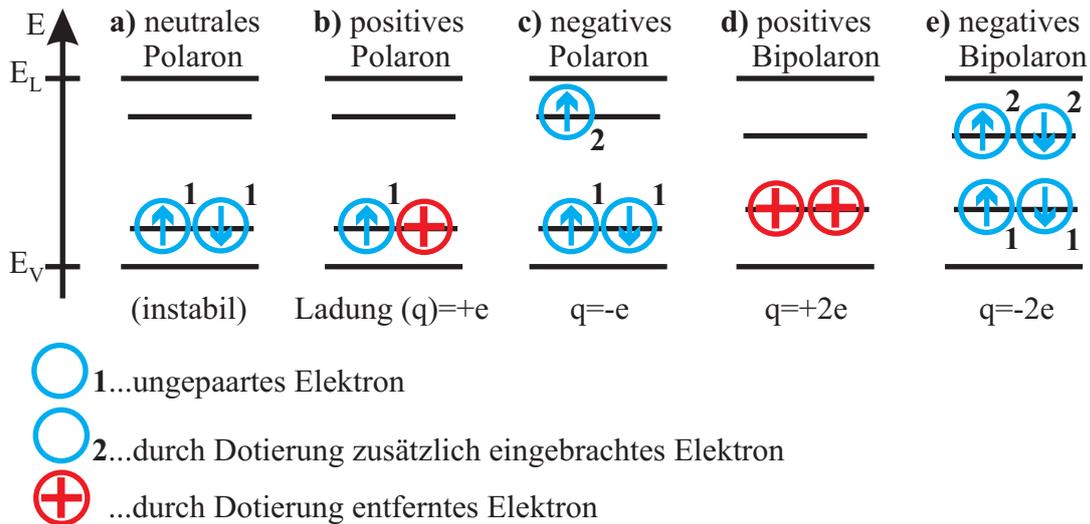


Abbildung 4.5: Polaronen- und Bipolaronenzustände von PPV im Bänder-schema. Bipolaronenzustände d) und e) liegen energetisch tiefer in der Bandlücke.

Eine dritte Sorte von Quasiteilchen kann aus einem positiven und einem negativen Polaron gebildet werden. Ursache hierfür ist die anziehend wirkende Coulombkraft, die zwischen den beiden unterschiedlichen Ladungen der Polaronen wirkt. Entsprechend der Ausrichtung der beiden Spins der ungepaarten Elektronen (s. Abb. 4.5) entsteht ein Singulettexziton (ungepaarte Elektronen haben entgegengesetzten Spin) oder ein Triplettexziton (ungepaarte Elektronen haben gleichgerichteten Spin). Von einem Chargetransferexziton (Ladungstransfer-Exziton) spricht man, wenn sich die an der Exzitonbildung beteiligten Polaronen auf verschiedenen Polymerketten befinden [110]. Die Exzitonbindungsenergie wurde für konjugierte Polymere mit nicht entartetem Grundzustand auf einige zehntel Elektronenvolt abgeschätzt. Für PPV ergaben sich für die schwach bindenden und stark delokalisierten Wannier-Mott-Exzitonen Bindungsenergien von 0,1 - 0,2 eV. In PPV treten aber auf Grund der speziellen Bandstruktur auch lokalisierte und daher stark gebundene Frenkel-Exzitonen auf. Deren Bindungsenergie wurde auf 0,8 eV abgeschätzt [105].

4.1.3 Elektrische Leitfähigkeit und Mobilität

Wie bei anorganischen Halbleitern, besteht auch bei konjugierten Polymeren die Möglichkeit der Dotierung. Dadurch bietet die organische Halbleitertechnologie ebenfalls Materialien vom Isolator über den Halbleiter bis zum Leiter. Mechanismen der Dotierung von konjugierten Polymeren sind die chemische Dotierung, elektrochemische Dotierung, die Photodotierung sowie die Ladungsträgerinjektion [105,111]. Aus physikalischer Sicht aussagekräftiger als die Größe der Leitfähigkeit ist die Angabe der Mobilität der beiden Ladungsträgersorten, Elektronen (e) und Löcher (h) (positive Polaronen) [112]. Einen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit σ und Mobilität μ stellt die Gleichung (4.1) her.

$$\sigma_{e/h} = en_{e/h}\mu_{e/h} \quad (4.1)$$

Darin sind e die Elementarladung und n die entsprechende Ladungsträgerdichte. Die

Tabelle 4.1: Ladungsträgermobilitäten einiger ausgewählter organischer und anorganischer Materialien in dünnen Filmen.

Materialsystem	Elektron (e) bzw. Löcher (h) Mobilität (cm ² /(Vs))	Referenz
<i>Organisch</i>		
Polythiophen (schleuderbeschichtet)	10 ⁻⁴ - 10 ⁻² (h)	[113]
Polythiophen („drawing“-Methode)		
- parallel zur Oberfläche	7,4×10 ⁻⁴ (h)	[114]
- senkrecht zur Oberfläche	0,9×10 ⁻⁴ (h)	[114]
Polythiophen (gedruckt)	0,1 (h)	[115]
MDMO-PPV/PCBM-C ₆₀	2×10 ⁻⁷ - 5×10 ⁻⁶ (h)	[116]
(schleuderbeschichtet)	2×10 ⁻⁵ - 4×10 ⁻⁴ (e)	[116]
Oligothiophen	0,1 - 0,5 (h)	[117]
Pentacen (polykristallin)	0,3 - 1,0 (h)	[118]
Pentacen (einkristallin)	2,0 (h)	[119]
<i>Anorganisch</i>		
Si (kristallin)	1.400 (e), 480 (h)	[120]
GaAs (kristallin)	8.000 (e), 400 (h)	[121]

theoretische als auch die experimentelle Bestimmung der Mobilitäten erweist sich als nicht einfach. Zunächst muss für Elektronen und Löcher unterschieden werden. Des Weiteren unterscheidet man in den in polymeren Solarzellen verwendeten, sehr

dünnen Mischschichten (Dicke ca. 100 nm) in Relation zur Oberfläche eine parallele und senkrechte Ladungsträgermobilität. Während die parallele Mobilität mit einer FET-Anordnung bestimmt werden kann, ist die Ermittlung der senkrechten Mobilität schwieriger. Zum Einsatz kommt hierfür z.B. ein spezielles Verfahren der Impedanzspektroskopie [122–124]. Wie wichtig die senkrechte Ladungsträgermobilität für die Funktionsweise einer polymeren Solarzelle ist, wird klar, wenn man sich den Aufbau einer solchen Solarzelle verdeutlicht (s. Abb. 2.1). Mit Gleichung (4.2) wird ersichtlich, dass die Diffusionslänge eines freien Ladungsträgers L aus der Mobilität μ und der Lebensdauer τ des Ladungsträgers sowie aus dem in der Solarzelle vorhandenen elektrischen Feld E resultiert.

$$L = \mu\tau E \quad (4.2)$$

Für den Eintritt der Ladungsträger in die Elektroden bedeutet dies, dass die Diffusionslänge mindestens der Dicke der aktiven, lichtabsorbierenden Schicht einer Solarzelle entsprechen muss, da anderenfalls der Ladungsträger vor Erreichen der Elektrode rekombiniert und damit nicht mehr zum Strom beitragen kann.

Tabelle 4.1 listet Mobilitäten zu einigen dünnen Polymerfilmen, die mit für polymere Solarzellen geeigneten Abscheideverfahren aufgebracht wurden, auf und zeigt zugleich, dass die Mobilität organischer Materialien um Größenordnungen kleiner ist als bei anorganischen Stoffen. Da jedoch bei polymeren Solarzellen sehr dünne Schichten eingesetzt werden, reichen diese niedrigeren Mobilitäten aus, um die generierten Ladungsträger über die Elektroden abzuführen.

4.1.4 Optische Anregungszustände

Fällt elektromagnetische Strahlung auf ein konjugiertes Polymer, können beim Vorliegen entsprechender Photonenenergien optisch angeregte Zustände erzeugt werden. Ein Singulettexziton benötigt die niedrigste Anregungsenergie E_0 . Das Singulettexziton ist ein durch die Coulombkraft gekoppeltes Elektron-Loch-Paar mit einem Gesamtspin von null. Anregungszustände, die aus einem Exziton und einem, zwei oder weiteren Phononen (Gitterschwingungen) bestehen, benötigen leicht höhere Anregungsenergien E_1 , E_2 usw. Wird ein Elektron vom HOMO des Valenzbandes in das LUMO des Leitungsbandes angehoben, entsteht bei diesem Band-zu-Band-Übergang ein freies Elektron-Loch-Paar mit der Anregungsenergie der Bandlücke E_{gap} (s. Abb. 4.6).

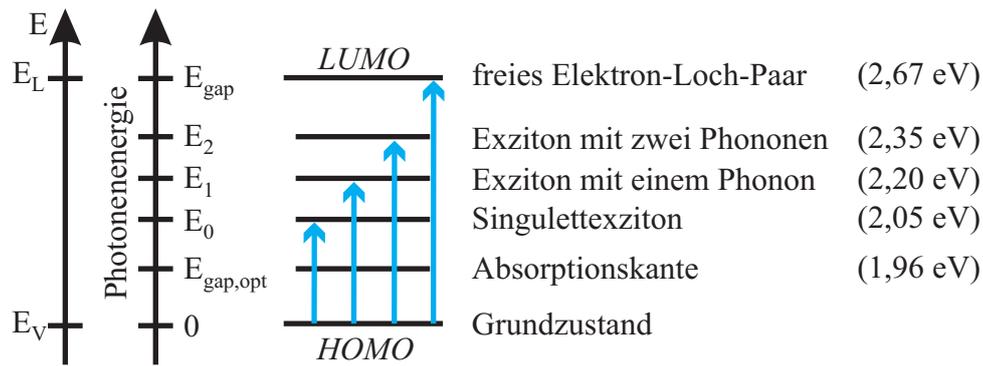


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der optischen Anregungen im Bänderdiagramm am Beispiel von Polythiophen. Für das in dieser Arbeit verwendete Polymer P3HT sind die Anregungsenergien in Klammern angegeben.

Alle Anregungsenergien würden in Form einer klar abgegrenzten Absorptionslinie in einem Absorptionsdiagramm sichtbar werden. Durch Verbreiterungseffekte, wie verschieden starker Einfluss der Phononen bei Raumtemperatur, Einfluss des unterschiedlichen Abstandes der Exzitonen zu strukturellen Defekten der Polymerkette, gibt es eine verbreiterte Anregungsenergie. Dies hat auch zur Folge, dass die Absorption des Lichtes noch unterhalb der Anregungsenergie E_0 des Singulettexzitons einsetzt. Diese Energie bezeichnet man als Absorptionskante ($E_{\text{gap,opt}}$). Da sich die Verbreiterungseffekte unterschiedlich stark auf die Anregungsenergien auswirken, sind die Energien auch verschieden stark verbreitert. So entsteht letztendlich das komplexe Spektrum des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie, wie dies anhand von Messergebnissen später in dieser Arbeit noch gezeigt wird. Jede Anregung geht darin mit einem unterschiedlich starken und unterschiedlich breiten Oszillator ein. Die Anregungsenergie des Band-zu-Band-Überganges E_{gap} kommt aus den Absorptionsspektren nicht deutlich als Peak oder Schulter hervor. Ursächlich ist die geringe Oszillatorstärke in Vergleich zu den Anregungen der Exzitonen.

Für das in dieser Arbeit untersuchte konjugierte Polymer P3HT sind die Anregungsenergien in Abbildung 4.6 angegeben. Frühere eigene Studien haben gezeigt, dass die für P3HT gefundenen Ergebnisse auch für andere Poly(3-Alkylthiophene), insbesondere auch Poly(3-Oktylthiophen), Gültigkeit besitzen [1, 11].

4.2 Chemische Struktur, physikalische Eigenschaften und Löslichkeit von Fullerenen

Als Fullerene werden sphärische Moleküle aus Kohlenstoffatomen bezeichnet, die die dritte Element-Modifikation des Kohlenstoffs, neben Diamant und Graphit, darstellen. Die erste Veröffentlichung zu Fullerenen erfolgte 1985 [125]. Dafür bekamen *Robert F. Curl jr.* (USA), *Sir Harold W. Kroto* (England) und *Richard E. Smalley* (USA) 1996 den Nobelpreis für Chemie. Die bekanntesten und stabilsten Vertreter der Fullerene haben die Summenformeln C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} und C_{94} . Das mit Abstand am besten erforschte Fulleren ist C_{60} (s. Abb. 4.7). Wichtige physikalische Eigenschaften von molekularem und kristallinem C_{60} sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.



Abbildung 4.7: Das „Buckminster-Fulleren“ C_{60} (links) besteht aus 60 Kohlenstoffatomen, die sich in 12 Fünfecken und 20 Sechsecken anordnen. Der Name stammt vom Architekten *Richard Buckminster Fuller*, der den amerikanischen Pavillon zur Expo 1967 in Montreal (Kanada) konstruierte (Mitte). Rechts im Bild ein Fußball, der die selbe Anordnung von Fünf- und Sechsecken zeigt wie ein C_{60} -Molekül. Daher wird C_{60} auch als Fußballmolekül bezeichnet.

Da die aktive Schicht einer polymeren Solarzelle aus einer Lösung von konjugiertem Polymer und Fulleren zum Beispiel mittels Schleuderbeschichtung hergestellt wird, ist es erforderlich, dass sowohl das Polymer als auch das Fulleren lösbar sind. Für die Polymere ist es auf Grund ihrer Eigenschaften nicht schwierig, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Fullerene hingegen lösen sich nur in wenigen organischen Lösungsmitteln. Aus diesem Grund ist es erforderlich, das reine Fulleren zu modifizieren. Die Chemie bietet Möglichkeiten, zusätzliche organische Seitenketten an die Fullerenmoleküle zu addieren. Das Ziel dabei ist, dass das Fulleren-Derivat in einem oder mehreren Lösungsmitteln lösbar ist, in dem auch das konjugierte Polymer aufgelöst werden kann. Gleichzeitig müssen bei der Änderung der Molekülstruktur

Tabelle 4.2: Physikalische Eigenschaften eines C_{60} -Moleküls und von kristallinem C_{60} -Pulver bei Raumtemperatur [126].

Eigenschaft	Angabe/Wert
<i>C_{60}-Molekül</i>	
mittlerer Moleküldurchmesser	0,71 nm
Moleküldurchmesser mit außen liegenden π -Elektronenorbitalen	1,035 nm
Elektronenaffinität	$2,65 \pm 0,05$ eV
<i>kristallines C_{60} Pulver</i>	
Kristallstruktur	fcc
fcc-Gitterkonstante	1,417 nm
Abstand C_{60} - C_{60} Molekül	1,002 nm
Dichte	$1,72$ g/cm ⁽³⁾
Austrittsarbeit	$4,7 \pm 0,1$ eV
Schmelztemperatur	1180 °C
Sublimationstemperatur	434 °C
Farbe	braun-schwarz mit metallischem Glanz

des Fulleren die elektronischen Eigenschaften, wie die Fähigkeit zum ultraschnellen Elektronentransfer (s. Kap. 2.3.3) erhalten bleiben. Die Addition von Seitenketten beschränkt sich aber nicht nur auf C_{60} allein. Auch andere Fullerene wie C_{70} werden funktionalisiert [127–130], um deren chemische und elektronische Eigenschaften als Elektronenakzeptor für polymere Solarzellen zu untersuchen.

In dieser Arbeit sollen die drei Fulleren-Derivate PCBM- C_{60} , MDHE- C_{60} und (MDHE)₂- C_{60} untersucht werden. Während PCBM- C_{60} ein bereits bekannter Elektronenakzeptor für polymere Solarzellen ist [1–5, 8–11], wurden die beiden anderen Fulleren-Derivate von Prof. Dr. Klemm und Dr. Pautzsch am „Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Uni Jena“ neu synthetisiert [6]. Die Motivation für den Einsatz neuartiger Fulleren-Derivate in polymeren Solarzellen ist, das in der Synthese teure PCBM- C_{60} durch andere Fulleren-Derivate mit gleichen Eigenschaften bezüglich der Lösbarkeit und der Eignung als Elektronenakzeptor zu ersetzen.

4.3 Probenpräparation und -übersicht

Die Untersuchungen der Eigenschaften der Materialsysteme P3HT/PCBM-C₆₀, P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ wurden an folgenden Proben durchgeführt. Die chemische Struktur aller in dieser Arbeit untersuchten Materialien ist im Anhang B dargestellt.

Tabelle 4.3: Untersuchte Pulverproben aus P3HT und PCBM-C₆₀.

Nr.	Material	Untersuchungs- methode	Bemerkungen
1	P3HT	jeweils XRD in	Tablettenpressung
2	PCBM-C ₆₀	Bragg-Brentano- Geometrie	- Durchmesser: 15 mm - Dicke: 2 mm - ca. 500 mg Material von Siemens ¹

Da zu Beginn zunächst nicht klar war, ob P3HT und PCBM-C₆₀ zu Ergebnissen in der XRD führen, insbesondere weil die Materialien in den polymeren Solarzellen in sehr dünnen Schichten zur Anwendung kommen, wurden größere Mengen von P3HT und PCBM-C₆₀ in Tablettenform gepresst und röntgenographisch exakt untersucht (s. Tab. 4.3). Bei der Präparation und während des Messvorganges musste darauf geachtet werden, die Pulver nicht zu verunreinigen, da diese wegen ihres enormen finanziellen Wertes von unserem Kooperationspartner, der „Siemens AG“ in Erlangen¹, für die eigentliche Solarzellenproduktion wieder verwendet werden sollten. Auf Grund der beschränkten Synthesemöglichkeiten konnte nicht genügend Material der Fulleren-Derivate MDHE-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ für die Pulverdiffraktometrie hergestellt werden.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der reinen Materialien wurden diese mit der XRD, SE und PL untersucht. Auch die Eigenschaften eines reinen Quarz-Substrates wurden als Referenz mit der XRD bestimmt (s. Tab. 4.4).

Nachdem an dieser Stelle die reinen Materialien eine ausführliche Charakterisierung erfahren haben, wurden die drei Mischschichtsysteme einer Charakterisierung unterzogen. Insbesondere wurden dabei die Vor- und Nachbehandlungsparameter

¹ heute „Konarka Technologies GmbH“, Nürnberg

Tabelle 4.4: Untersuchte Proben: Jeweils durch Schleuderbeschichtung, ungetempert hergestellte Dünnschichtproben aus reinem P3HT, PCBM-C₆₀, MDHE-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ sowie des Referenzsubstrates Quarz.

Nr.	Material	Substrat	Untersuchungs- methoden	Hergestellt v. Kooperations- partner
3a	P3HT	Si	XRD-GID	ZMN
3b	P3HT	Si	SE	Siemens ¹
3c	P3HT	Si	PL	Siemens ¹
6a	PCBM-C ₆₀	Si	XRD-GID	ZMN
6b	PCBM-C ₆₀	Si	SE	TITK
6c	PCBM-C ₆₀	Si	PL	TITK
9a	MDHE-C ₆₀	Quarz	XRD-GID, SE	TITK
9b	MDHE-C ₆₀	Quarz	PL	TITK
11a	(MDHE) ₂ -C ₆₀	Quarz	XRD-GID, SE	TITK
11b	(MDHE) ₂ -C ₆₀	Quarz	PL	TITK
13	(Referenz)	Quarz	XRD-GID	TITK

Tempertemperatur, Temperzeit, Lösungsmittel und Mischungsverhältnis systematisch variiert. Am Beispiel ausgewählter Solarzellen aller Mischschichtsysteme wurden die elektrischen Eigenschaften mittels IU-Messung bestimmt. Die Tabellen 4.5, 4.6 sowie 4.7 zeigen die Probenübersicht.

Für das Materialsystem P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ wurden des Weiteren Studien zur PL-Löschung durchgeführt.

Unsere Kooperationspartner waren neben der „Konarka Technologies GmbH“ aus Nürnberg, das „Thüringer Institut für Textil- und Kunststoffforschung e.V.“ (TITK e.V.) in Rudolstadt sowie das „Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien“ (ZMN) der TU Ilmenau.

Tabelle 4.5: Untersuchte P3HT/PCBM-C₆₀-Proben. 14a-29c: Silizium-Substrat, schleuderbeschichtet im ZMN. 32a-32b: verschiedene Substrate, schleuderbeschichtet bei Konarka.

Nr.	Mischungsverhältnis (Lösungsmittel)	Temperatur	Untersuchungsmethoden
14a	1:2 (CB)	unget.	XRD-GID, SE
14b	1:2 (CB)	100°C, 5'	XRD-GID, SE
14c	1:2 (CB)	125°C, 5'	XRD-GID, SE
14d	1:2 (CB)	150°C, 5'	XRD-GID, SE
18a	1:2 (CF)	unget.	XRD-GID, SE
18b	1:2 (CF)	100°C, 5'	XRD-GID, SE
18c	1:2 (CF)	125°C, 5'	XRD-GID, SE
18d	1:2 (CF)	150°C, 5'	XRD-GID, SE
22a	1:0,0 (CB)	unget. & 100°C, 10'	XRD-GID
22b	1:0,5 (CB)	unget. & 100°C, 10'	XRD-GID
22c	1:1,0 (CB)	unget. & 100°C, 10'	XRD-GID
22d	1:1,5 (CB)	unget. & 100°C, 10'	XRD-GID
22e	1:2,0 (CB)	unget. & 100°C, 10'	XRD-GID
22f	1:3,0 (CB)	unget. & 100°C, 10'	XRD-GID
22g	1:4,0 (CB)	unget. & 100°C, 10'	XRD-GID
29a	1:1 (CF)	unget. & 125°C, 5'	XRD-GID, SE
29b	1:2 (CF)	unget. & 125°C, 5'	XRD-GID, SE
29c	1:3 (CF)	unget. & 125°C, 5'	XRD-GID
32a	1:2 (0,3Ma%CF)	unget.	jeweils XRD-GID,
32b	1:2 (0,3Ma%CF)	75°C, 4min	SE, EQE, IU & PL

Tabelle 4.6: Untersuchte P3HT/MDHE-C₆₀-Proben: Alle Schichten wurden aus einer 1Ma%-igen Chloroformlösung durch Schleuderbeschichtung am TITK hergestellt.

Nr.	Material / Mischungsverhältnis	Substrat / Temperatur	Untersuchungsmethoden
39a	P3HT/MDHE-C ₆₀ 1:1	Quarz / unget.	jeweils
39b	P3HT/MDHE-C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 5'	XRD-GID,
39c	P3HT/MDHE-C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 10'	PL, SE
39d	P3HT/MDHE-C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 15'	sowie
39e	P3HT/MDHE-C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 30'	Licht-
39f	P3HT/MDHE-C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 40'	mikroskop
45	P3HT/MDHE-C ₆₀ 1:1	PET/ITO / versch.	IU

Tabelle 4.7: Untersuchte P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Proben: Alle Schichten wurden aus einer 1Ma%-igen (*...0,5Ma%) Chloroformlösung durch Schleuderbeschichtung am TITK/ZMN hergestellt.

Nr.	Material / Mischungsverhältnis	Substrat / Temperatur	Untersuchungsmethoden
46a	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ 1:1	Quarz / unget.	jeweils
46b	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 5'	XRD-GID,
46c	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 10'	PL, SE
46d	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 15'	sowie
46e	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 30'	Licht-
46f	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ 1:1	Quarz / 100°C, 40'	mikroskop
52	P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ 1:1	ITO-Glas / versch.	IU
53	P3HT* (Referenz)	Quarz / unget.	PL

4.4 Schichtdicken der Dünnschichtproben

In den folgenden Tabellen sind die Schichtdicken sowie, soweit noch nicht geschehen, weitere Präparationsparameter der Dünnschichtproben aufgelistet. Alle Proben zeigen die in den aktiven Schichten der polymeren Solarzellen verwendeten Dicken von typischerweise ca. 100 nm.

Tabelle 4.8: Schichtdicken (aus SE-Messungen) der reinen Dünnschichtproben.

Nr.	Material	Lösungs- mittel	Schichtdicke
3a	P3HT	1,0Ma%CB	*80 nm
3b	P3HT	1,0Ma%CF	62 nm
3c	P3HT	1,0Ma%CF	70 nm
6a	PCBM-C ₆₀	CF	63 nm
6b	PCBM-C ₆₀	CF	114 nm
6c	PCBM-C ₆₀	1,6Ma%CB	61 nm
9a	MDHE-C ₆₀	1,0Ma%CF	118 nm
9b	MDHE-C ₆₀	1,0Ma%CF	154 nm
11a	(MDHE) ₂ -C ₆₀	1,0Ma%CF	139 nm
11b	(MDHE) ₂ -C ₆₀	1,0Ma%CF	111 nm

Tabelle 4.9: Schichtdicken (aus SE-Messungen bzw. AFM/Profilometer-Messungen am ZMN) der Mischschichtproben aus P3HT/PCBM-C₆₀.

Nr.	14a-14d	18a-18d	22a	22b	22c	22d	22e	22f	22g
Dicke (nm)	65	57	86	63	60	65	61	57	61
Nr.	29a	29b	29c	32a	32b				
Dicke (nm)	64	57	57	77	72				

Tabelle 4.10: Schichtdicken (aus SE-Messungen) der Mischschichtproben P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ sowie der reinen P3HT-Schicht.

Nr.	39a	39b	39c	39d	39e	39f	45	
Dicke (nm)	204	178	183	188	175	167	120*	
Nr.	46a	46b	46c	46d	46e	46f	52	58
Dicke (nm)	132	133	135	132	130	137	107*	87*

*...aus Schleuderbeschichtungsdrehzahl abgeschätzt

Kapitel 5

XRD-, SE- und PL-Untersuchungen an P3HT/Fulleren-Derivat-Schichten

In den folgenden Unterkapiteln sollen die morphologischen Eigenschaften von Polymer/Fulleren-Mischschichten am Beispiel von drei Materialsystemen untersucht werden. Diese Materialsysteme sind:

- P3HT/PCBM-C₆₀
- P3HT/MDHE-C₆₀
- P3HT/(MDHE)₂-C₆₀

5.1 P3HT/PCBM-C₆₀

5.1.1 P3HT (rein)

Um die Röntgenmessdaten von späteren, dünnen Filmen jeweils rein und in Mischung mit PCBM-C₆₀, MDHE-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ interpretieren zu können, wurde P3HT in Pulverform mittels der XRD in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht. Erwähnt werden soll auch, dass P3HT nicht einem typischen Pulver, sondern durch die polymeren Eigenschaften eher einer gummiartigen Substanz ähnelt. Dies erschwerte es, die Tablette für die Messung zu pressen.

Abbildung 5.1 zeigt die XRD-Ergebnisse für P3HT [5]. Das Polymer zeigt eine stark ausgeprägte 1. Ordnung (100) als auch verschieden stark ausgeprägte 2. (200)

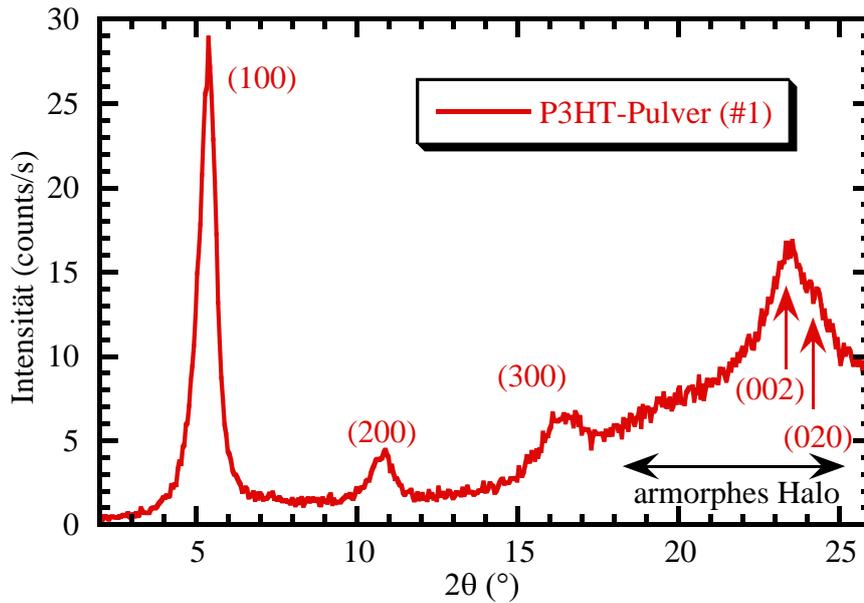


Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramm von P3HT in Bragg-Brentano-Geometrie. Das Polymer zeigt eine starke 1. Ordnung (100) sowie verschieden stark ausgeprägte 2. (200) und 3. Ordnungen (300) des a-Achsen-Netzebenenabstandes. Über dem breiten Untergrund des amorphen Halos sind die (020) und (002) Ordnung des b- bzw. c-Achsen-Netzebenenabstandes aufgesetzt [5].

und 3. Ordnungen (300), welche dem sogenannten a-Achsen-Netzebenenabstand zugeordnet werden können (s. Abb. 5.2) [72, 73, 101, 131]. Das amorphe Halo entsteht durch den grundsätzlich polymeren Charakter der Stoffe, der einen Zwischenzustand zwischen vollständiger Ordnung und vollständiger Unordnung mit zahlreich auftretenden Netzebenenabständen, hauptsächlich hervorgerufen durch ungeordnete Seitenketten, darstellt. Da man einen derartigen Zustand auch als nicht-kristallin bezeichnen kann, trägt das amorphe Halo nicht zur Kristallinität der Probe bei und wird daher in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt. Auf diesem breiten Untergrund aufgesetzt, sind die Beugungsreflexe (020) sowie (002) bei dem gleichen 2θ -Winkel zu finden. Diese sind dem halben b- bzw. c-Achsen-Netzebenenabstand zuzuordnen, die demzufolge fast identisch sind [72, 73, 101, 131].

Abbildung 5.2 zeigt am Beispiel von P3HT die kristallinen Hauptorientierungen des orthorombischen Kristallsystems von Poly(3-Alkylthiophenen) in Bezug auf das Substrat. In der sogenannten a-Achsen-Orientierung (s. Abb. 5.2 a) sind die Hauptketten des Polymers parallel zum Substrat und die Seitenketten um einen Winkel γ (s. unten) zum Lot des Substrats geneigt, angeordnet. In der b-Achsen-Orientierung

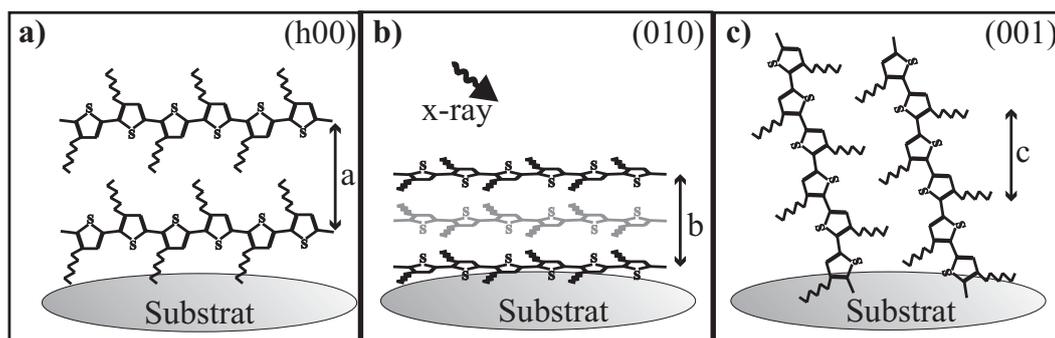


Abbildung 5.2: Am Beispiel von P3HT sind die drei kristallinen Hauptorientierungen des orthorombischen Kristallsystems von Poly(3-Alkylthiophenen) in Bezug auf das Substrat schematisch gezeigt. Im Bild a) sind die Hauptketten des Polymers parallel zum Substrat und die Seitenketten um einen Winkel γ (s. unten) zum Lot des Substrats geneigt, angeordnet. In b) liegen Haupt- und Seitenketten in einer Ebene parallel zum Substrat und in c) sind die Hauptketten um den Winkel γ zum Lot des Substrats geneigt [5].

(s. Abb. 5.2 b) liegen Haupt- und Seitenketten in einer Ebene parallel zum Substrat und in der c -Achsen-Orientierung (s. Abb. 5.2 c) sind die Hauptketten um den Winkel γ zum Lot des Substrats geneigt. Natürlich ist es sinnvoll, anzunehmen, dass in der 2 mm dicken Pulvertablette des Polymers auch um alle möglichen Winkel gedrehte kristalline Bereiche vorkommen. Dass dem so ist, kann man sich daran verdeutlichen, dass ein a -Achsen-Kristallit um den Winkel von 90° minus γ gedreht, zu einem c -Achsen-Kristallit wird und dann natürlich als ein solcher im Röntgendiffraktogramm einen Peak erzeugt. Da die Bragg-Brentano-Geometrie jedoch nur Netzebenen detektiert, welche exakt parallel zur Oberfläche bzw. zum Substrat liegen, erzeugen „schräg“ liegende kristalline Bereiche keine Beugungsreflexe. Es ist außerdem nicht auszuschließen, dass P3HT auch andere, beliebige kristalline Ausrichtungen (hkl) der orthorombischen Kristallstruktur ausbildet. Diese sind jedoch in den vorliegenden Messdaten nicht enthalten.

Des Weiteren muss Beachtung finden, dass die Seitenketten keinen rechten Winkel zu der Hauptkette des Polymers einnehmen, sondern für P3HT in einem Winkel von $\alpha = 105^\circ$ stehen. Dies wirkt sich in der c -Achsen-Orientierung auf die Ausrichtung der detektierten Hauptketten aus, welche demnach um $\gamma = 15^\circ$ zum Lot auf dem Substrat geneigt sind (s. Abb. 5.3) [72].

Da die Probe während der Messung rotiert wurde und auch beim Pressen der Tablette keine Vorzugsrichtung der Kristalle entstanden ist, werden natürlich nicht

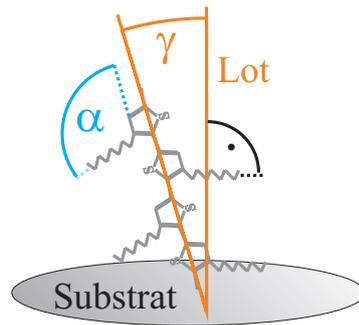


Abbildung 5.3: Die Seitenketten stehen bei P3HT in einem Winkel von $\alpha = 105^\circ$ auf der Hauptkette. Deshalb werden nur solche Hauptketten in der c -Achsen-Orientierung detektiert, welche um einen Winkel von $\gamma = 15^\circ$ zum Lot geneigt sind [72]. (schematische Darstellung)

nur genau die kristallinen Bereiche detektiert, welche in Abbildung 5.2 dargestellt sind, sondern auch alle anderen Kristallite, welche um die vertikale Achse (Lot auf dem Substrat) gedreht sind.

Nach dem Modell von Abbildung 5.2 bildet P3HT ein orthorombisches Kristallsystem. Das bedeutet, dass die Achsen a , b und c jeweils senkrecht aufeinander stehen. Wertet man die Peaklagen in Abbildung 5.1 aus, erhält man die Netzebenenabstände d_{hkl} , die Kristallitgrößen L und die Abmessungen der Einheitszelle, das heißt die Länge der Basisvektoren a , b und c (s. Tab. 5.1). Die Auswertung der (020)- und (002)-Peaks führte in Folge des amorphen Halo-Untergrundes zu größeren Fehlern.

Tabelle 5.1: Auswertung der Beugungsreflexe der P3HT-Pulverdiffraktometrie. Die Messergebnisse stimmen mit den Literaturangaben überein [72].

Material	(100)-Peak	(020)-Peak	(002)-Peak
P3HT:			
2θ :	$(5,349 \pm 0,003)^\circ$	$(24,177 \pm 0,213)^\circ$	$(23,298 \pm 0,076)^\circ$
H_B :	$(0,644 \pm 0,011)^\circ$	$(1,741 \pm 0,246)^\circ$	$(1,605 \pm 0,092)^\circ$
d :	$(1,651 \pm 0,002)$ nm	$(0,368 \pm 0,006)$ nm	$(0,381 \pm 0,002)$ nm
L :	$(12,34 \pm 0,20)$ nm	$(4,66 \pm 0,66)$ nm	$(5,05 \pm 0,29)$ nm
Basis:	$a = 1,65$ nm	$b = 0,77$ nm	$c = 0,76$ nm

Anhand des Vorhandenseins der drei Hauptbeugungsreflexe (100), (020) und (002) (s. Abb. 5.1) ist festzustellen, dass in P3HT-Pulver alle kristallinen Anord-

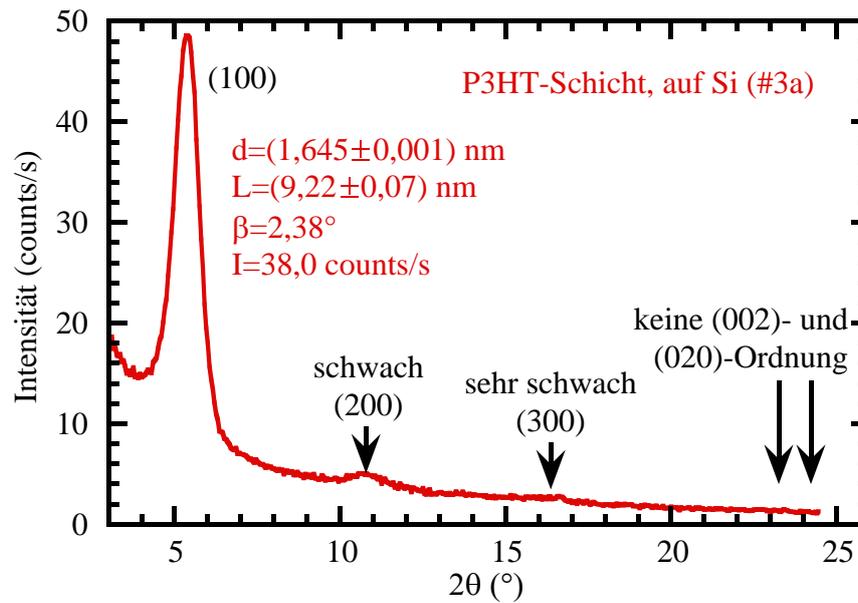


Abbildung 5.4: Das Röntgendiffraktogramm einer dünnen P3HT-Schicht zeigt eine starke (100)-Ordnung sowie schwache (200)- und (300)-Ordnungen, wie sie im P3HT-Pulver auch zu finden sind. Die (020)- und (002)-Ordnungen, und damit die entsprechenden Orientierungen der kristallinen Bereiche, fehlen.

nungen vorkommen und damit dieses Polymer grundsätzlich in der Lage ist, zu kristallisieren. Die an der Pulverprobe gewonnenen Erkenntnisse sind die Grundlage, um Aussagen zu dünnen Schichten von P3HT machen zu können.

Natürlich ist es zweckmäßig, insbesondere auch dünne Filme, wie sie in der aktiven Schicht einer polymeren Solarzelle zum Einsatz kommen, der Materialien zu untersuchen. Neben der XRD können die Schichten natürlich auch ausgezeichnet mit der SE optisch charakterisiert werden.

Die strukturellen Eigenschaften einer dünnen P3HT-Schicht sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Im Diffraktogramm ist die (100)-Beugungsordnung wie für P3HT typisch bei einem Winkel von $2\theta \approx 5,4^\circ$ zu finden. Die (200)- und (300)-Ordnungen sind schwach und sehr schwach ausgebildet. Die (020)- und (002)-Ordnungen sind im Gegensatz zu den Pulvermessungen nicht detektiert worden. Hieraus ist zu schlussfolgern, dass in dünnen P3HT-Schichten die Polymermoleküle lediglich in der a-Achsen-Orientierung (s. Abb. 5.2 a)) angeordnet sind. Entsprechend Abbildung 3.6 sind die kristallinen Bereiche in Folge der GID-Geometrie um einen Winkel von $\beta = 2,4^\circ$ zur Probenoberfläche geneigt.

Abbildung 5.5 zeigt den ordentlichen und außerordentlichen Realteil $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ der

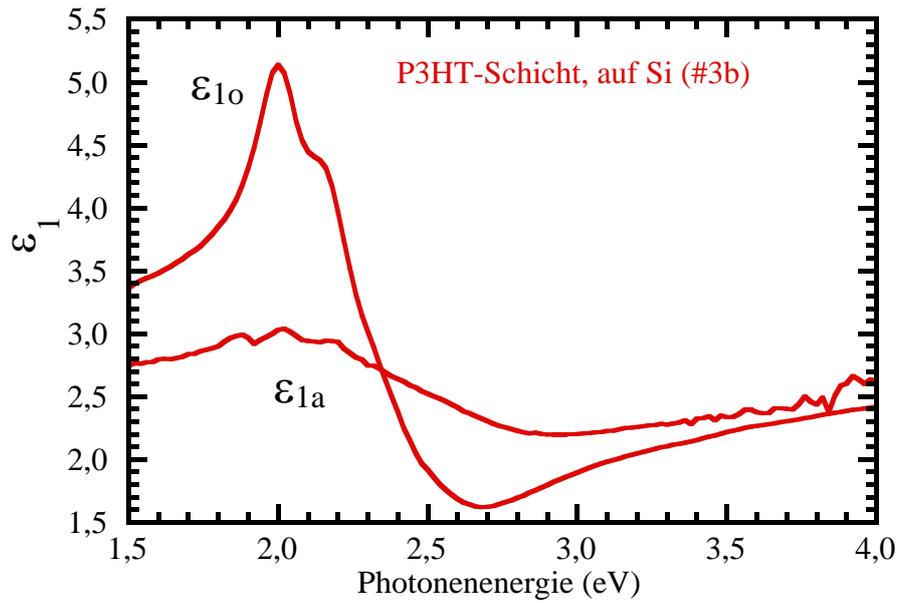


Abbildung 5.5: Die Abbildung zeigt den Realteil ε_1 der DF einer dünnen P3HT-Schicht und unterscheidet eine ordentliche (o) und eine außerordentliche (a) Komponente.

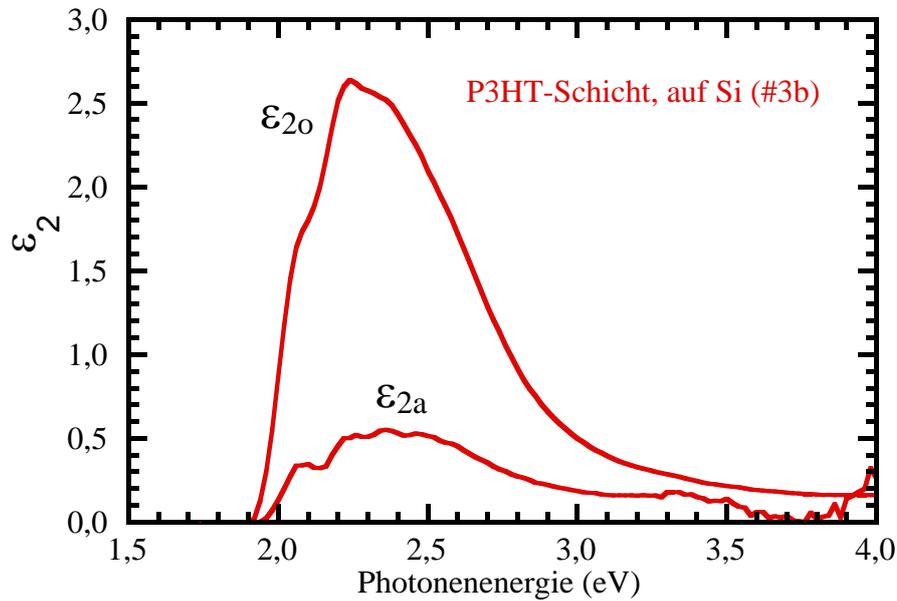


Abbildung 5.6: Die Abbildung zeigt den Imaginärteil ε_2 der DF einer dünnen P3HT-Schicht und unterscheidet eine ordentliche (o) und eine außerordentliche (a) Komponente.

DF. Durch den über die Kramers-Kronig-Beziehungen hergestellten Zusammenhang zwischen ε_1 und ε_2 führen Peaklagen in ε_1 zu Schultern oder Peaks in ε_2 [132]. Durch diese Kopplung und bezüglich der Tatsache, dass der Imaginärteil für die

Interpretation der Mischschichten ausreicht, wird auf die Darstellung der Realteile für Mischschichten in späteren Kapiteln dieser Arbeit verzichtet.

Abbildung 5.6 zeigt den ordentlichen und außerordentlichen Imaginärteil $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ der DF. Besonders auffällig ist, dass die ordentliche Komponente ein wesentlich höheres Maximum als die außerordentliche Komponente aufweist, wonach entsprechend Gleichung (3.36) auch die Absorptionskoeffizienten ein solches Verhalten zeigen. Die damit nachgewiesene optische Anisotropie der Polymerschicht ist unter der Kenntnis, dass der Absorptionskoeffizient entlang der Hauptkette des Polymers größer ist als senkrecht dazu, darauf zurückzuführen, dass die Hauptketten im Mittel parallel zur Probenoberfläche angeordnet sind. Dies bestätigt den bereits mit der XRD gezeigten, kristallinen Orientierungszustand der P3HT-Schicht.

5.1.2 PCBM-C₆₀ (rein)

Die Ergebnisse der PCBM-C₆₀-Pulverdiffraktometrie sind in Abbildung 5.7 dargestellt [5]. Abbildung 5.7 a) zeigt die Röntgenergebnisse mit einer CuK α -Röhre in Bragg-Brentano-Geometrie von dünnen C₆₀-Filmen (50 nm und 107 nm) auf Silizium(100)-Substrat [133]. Wie bekannt, kann C₆₀ in einer fcc-Kristallstruktur kristallisieren. In Abbildung 5.7 a) sind die fcc-Ordnungen (111), (222) und (333) deutlich zu erkennen. Vergleicht man diese Ordnungen mit den Messungen an PCBM-C₆₀, stellt man fast gleiche Peaklagen fest. Genauer betrachtet, sind die Peakpositionen im PCBM-C₆₀ jedoch um wenige Grad zu kleineren Winkeln verschoben, das heißt, die entsprechenden Netzebenenabstände sind im PCBM-C₆₀ etwas größer als im reinen C₆₀. Dies passt sehr gut mit der Tatsache zusammen, dass PCBM-C₆₀ durch die organischen Anhänge ein etwas größeres Molekül als reines C₆₀ ist und demnach größere Netzebenenabstände ausbildet. Demzufolge sind die Peaks im PCBM-C₆₀-Pulverdiffraktogramm einer fcc-Kristallstruktur mit den Ordnungen (111), (222) und (333) zuzuordnen. Das größere Rauschen und das Aufsplitten in mehrere Peaks in der PCBM-C₆₀-Kurve (s. Abb. 5.7 b)) ist ebenfalls den Seitenketten geschuldet. Diese führen durch ihren polymeren Charakter zu stärkeren Variationen in den Netzebenenabständen. Wertet man stellvertretend für alle auftretenden Beugungsordnungen den ersten der drei Teilpeaks der (111)-Ordnung aus (s. Abb. 5.7 b)), ergeben sich die Ergebnisse, die in Tabelle 5.2 gezeigt sind. Vergleicht man die Intensität der PCBM-C₆₀-Pulver-Beugungsreflexe mit denen des P3HT-Pulvers, stellt man für PCBM-C₆₀ eine um den Faktor 10 größere Intensität fest. Dies spricht dafür, dass PCBM-C₆₀-Pulver besser und effektiver kristallisiert, als P3HT-Pulver.

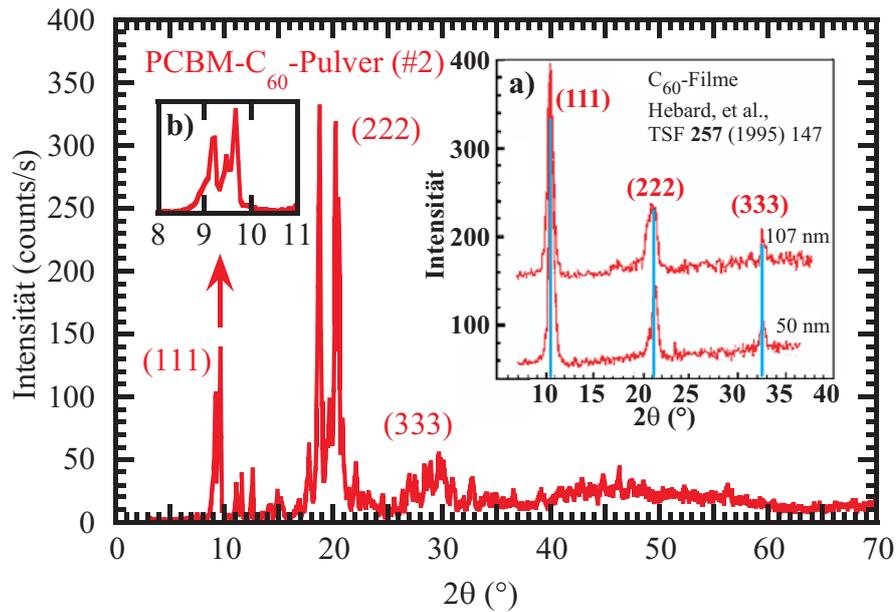


Abbildung 5.7: Pulverdiffraktogramm von PCBM-C₆₀ in Bragg-Brentano-Geometrie. a) zeigt Röntgenergebnisse (CuK α , Bragg-Brentano) von dünnen C₆₀-Filmen (50 nm und 107 nm) auf Silizium(100)-Substrat [133]. Vergleicht man die fcc-Kristallstruktur von C₆₀ mit der des PCBM-C₆₀, erkennt man im PCBM-C₆₀ geringe, zu kleineren Winkeln (größeren Abständen) verschobene Peaklagen. Folglich bildet PCBM-C₆₀-Pulver ebenfalls eine fcc-Kristallstruktur aus. b) zeigt eine vergrößerte Darstellung der PCBM-C₆₀-(111)-Ordnung.

Tabelle 5.2: Auswertung des ersten der drei Teilpeaks des (111)-Beugungsreflexes der PCBM-C₆₀-Pulverdiffraktometrie. Die Messergebnisse stimmen bis auf die Abweichung, die durch die Seitenketten des PCBM-C₆₀ hervorgerufen werden, mit den Literaturangaben für C₆₀ überein [133].

Material	(111)-Peak (1. von 3 Teilpeaks)
PCBM-C ₆₀ :	
2θ :	$(9,176 \pm 0,008)^\circ$
H_B :	$(0,289 \pm 0,027)^\circ$
d :	$(0,963 \pm 0,002)$ nm
L :	$(27,6 \pm 2,6)$ nm

Abschließend ist auch für PCBM-C₆₀-Pulver festzustellen, dass es ebenso wie P3HT-Pulver kristallisieren kann.

Analog zu P3HT soll nun auch eine dünne PCBM-C₆₀-Schicht strukturell mittels der XRD und optisch mit der SE untersucht werden. Das Diffraktogramm in Abbildung 5.8 zeigt, dass dünne PCBM-C₆₀-Schichten nicht kristallin sind. Vergleicht man die Intensität der Messkurven mit denen des PCBM-C₆₀-Pulvers (s. Abb. 5.7) ist trotz der logarithmischen Darstellung eine nur äußerst schwach ausgebildete (222)-Beugungsordnung zu erkennen.

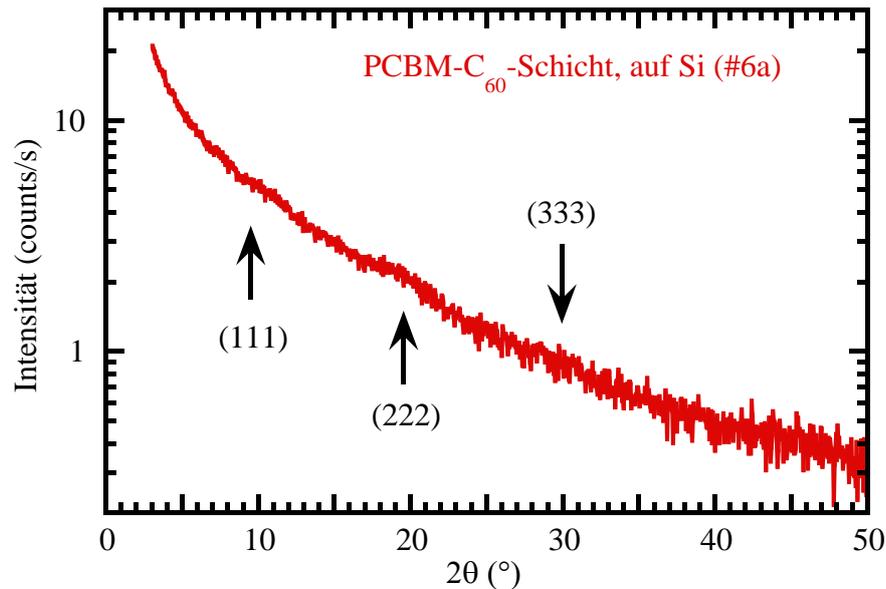


Abbildung 5.8: Das Röntgendiffraktogramm einer dünnen PCBM-C₆₀-Schicht zeigt trotz der logarithmischen Darstellung eine im Vergleich zum PCBM-C₆₀-Pulver nur äußerst schwache (222)-Beugungsordnung (s. Abb. 5.7). Dünne PCBM-C₆₀-Schichten sind in der XRD nicht kristallin.

Aus den strukturellen Daten ist abzuleiten, dass es keine Ausbildung von Kristalliten mit bestimmten Orientierungen in einer dünnen PCBM-C₆₀-Schicht gibt und somit die Schicht als isotrop angesehen werden kann. Aus diesem Grund wurde entgegen dem Vorgehen bei P3HT ein isotropes Modell zur Auswertung der SE-Messdaten des PCBM-C₆₀ herangezogen. Die Ergebnisse für den Realteil ε_1 und den Imaginärteil ε_2 der DF sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Da die Anpassung der Messdaten mittels des isotropen Modells mit einem nur geringen Fehler durchgeführt werden konnte, ist PCBM-C₆₀ auch optisch isotrop. Dies bestätigt die Ergebnisse der XRD-Untersuchung. Die Pfeile in Abbildung 5.9 kennzeichnen die Absorptionsbanden des PCBM-C₆₀. So setzt die Absorption bereits unter 2 eV ein und zeigt bei ca. 2,7 eV eine Schulter. Absorptionspeaks sind bei ca. 3,7 eV und ca. 4,6 eV vorhanden.

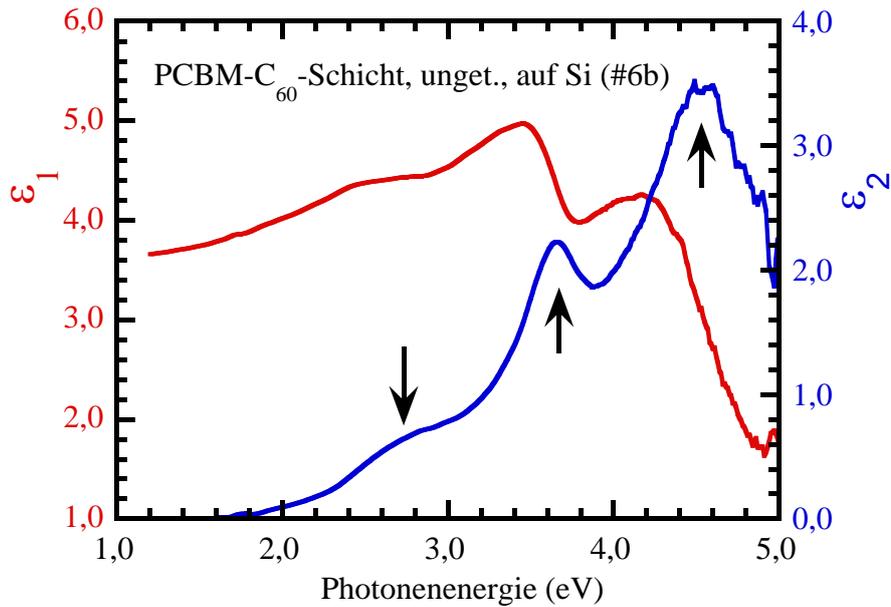


Abbildung 5.9: Die Abbildung zeigt den Real- ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 der DF einer dünnen PCBM-C₆₀-Schicht. Die PCBM-C₆₀-Schicht ist optisch isotrop. Die Pfeile kennzeichnen die Absorptionsbanden.

5.1.3 Einfluss der Tempertemperatur

Die Einflussgröße des Temperns soll der Einstiegspunkt in die Betrachtung sein [9]. Abbildung 5.10 zeigt am Beispiel von P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, die in einem Mischungsverhältnis von P3HT/PCBM-C₆₀ - 1:2 in Chlorbenzol durch Schleuderbeschichten aufgebracht wurden, wie die Tempertemperatur die Morphologie der aktiven Schicht beeinflusst. Sehr deutlich ist darin die (100)-Ordnung und damit die a-Achsen-Orientierung des P3HT zu erkennen (s. Abb. 5.2 a)). Es treten keine (200), (300) und, sehr wichtig, wie bei den reinen P3HT Dünnschichtfilmen auch, keine (020) und (002) Beugungsreflexe auf. Auch das zu 67Ma% in den Proben vorhandene PCBM-C₆₀ zeigt wie in reinen, dünnen PCBM-C₆₀-Schichten keine Beugungsreflexe. Ein wesentliches Ergebnis ist, dass das Tempern maßgeblichen Einfluss auf die Struktur der aktiven Schicht nimmt. Sehr schön ist zu erkennen, dass eine Systematik vorliegt und die Probe, die 5 Minuten bei 125°C getempert wurde, die höchste (100)-(P3HT)-Peakintensität zeigt. Tempert man mit niedrigeren oder auch höheren Temperaturen ist die P3HT-Kristallinität geringer. Die genaue Auswertung der Peaks ist in Tabelle 5.3 im Kapitel 5.1.4 gezeigt.

Die soeben mittels der XRD untersuchten Proben wurden nun mit der SE untersucht. Die Absorptionskoeffizienten, die mit Gleichung (3.36) aus der DF berechnet

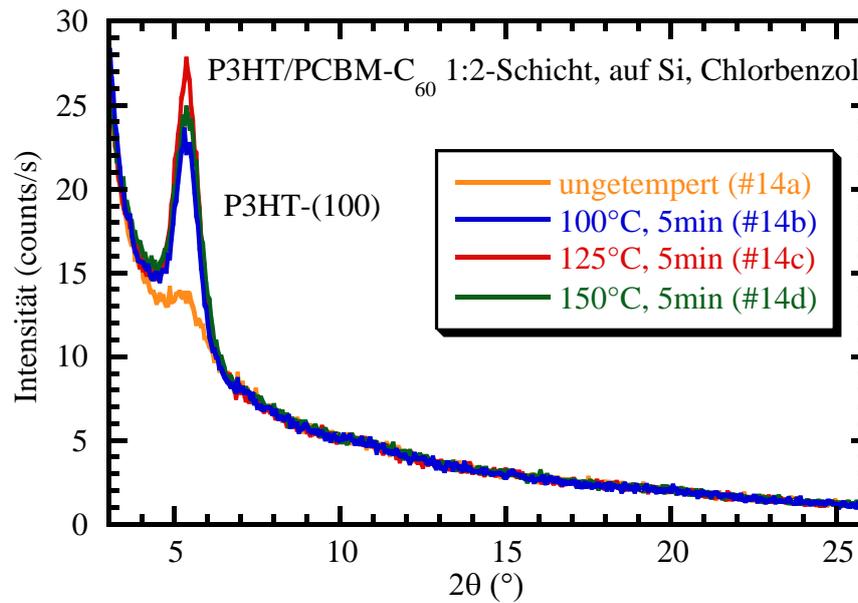


Abbildung 5.10: Das Röntgendiffraktogramm von aus Chlorbenzol hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, die mit unterschiedlichen Temperaturen jeweils 5 Minuten getempert wurden, zeigt, dass die (100)-Ordnung des P3HT bei 125°C maximal wird.

werden konnten, sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Hierzu muss zunächst Beachtung finden, dass die Abbildung nur den ordentlichen Anteil des Absorptionskoeffizienten zeigt. Der außerordentliche Anteil ist nicht dargestellt. Unter der praktischen Annahme, dass eine Strom erzeugende Solarzelle stets unter senkrecht zur Oberfläche einfallender Strahlung, ob von einem Solarsimulator oder der Sonne selbst, betrieben wird bzw. werden sollte, ist für die eigentliche Absorption des Lichtes nur der ordentliche Anteil des Absorptionskoeffizienten entscheidend (s. Kap. 2.3.1). Insofern bedeuten höhere ordentliche Absorptionskoeffizienten eine bessere Absorption des Lichtes durch die Solarzelle.

Anhand der zuvor gewonnenen Ergebnisse zu den reinen Materialien kann der Peak bei 3,7 eV dem PCBM-C₆₀ zugeordnet werden. Die verschiedenen Schultern und Peaks ab ca. 1,9 eV stammen hauptsächlich vom P3HT. Auch für den Absorptionskoeffizienten ist eine Abhängigkeit von der Temperatur zu finden. Die nicht getemperte Probe zeigt den schwächsten Absorptionskoeffizienten, die bei 125°C für 5 Minuten getemperte den stärksten. Dieses Ergebnis stimmt in sehr guter Art und Weise damit überein, dass auch bei einer Temperung bei 125°C die höchste P3HT-Kristallinität vorliegt.

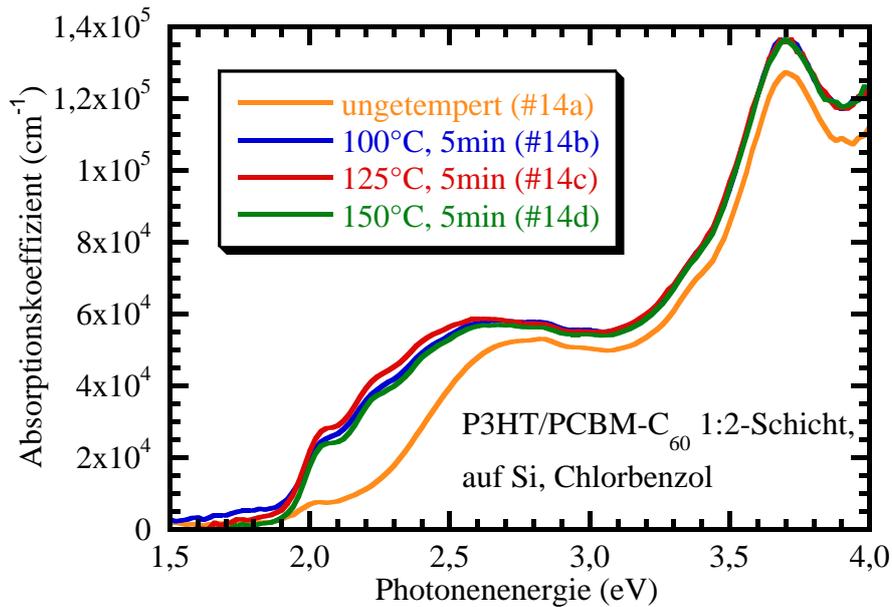


Abbildung 5.11: Die Abbildung zeigt die Absorptionskoeffizienten (α_o) von aus Chlorbenzol hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, die mit unterschiedlichen Tempertemperaturen jeweils 5 Minuten getempert wurden. Die Absorptionskoeffizienten zeigen den qualitativ gleichen Zusammenhang mit der Tempertemperatur wie die Kristallinität.

Zusammenfassend kann man daher in Übereinstimmung mit der Literatur feststellen, dass eine Tempertemperatur von 125°C im optimalen Bereich für ein P3HT/PCBM-C₆₀ (1:2) mit Chlorbenzol schleuderbeschichtetes Mischfilmsystem zur Ausbildung hoher P3HT-Kristallinität und P3HT-Absorptionskoeffizienten ist [10, 68].

5.1.4 Einfluss des Lösungsmittels

Wie im Kapitel 5.1.3 werden im Folgenden Untersuchungen an wiederum vier Proben durchgeführt, die unter den selben Bedingungen hergestellt und nachbehandelt wurden. Als einzige Variation wird Chloroform anstatt Chlorbenzol als Lösungsmittel zur Schleuderbeschichtung verwendet.

Abbildung 5.12 zeigt zunächst wieder die XRD-Ergebnisse für die P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten. Die Messkurven sind analog zu denen im Kapitel 5.1.3 (s. Abb. 5.10) zu interpretieren. Auch die Intensität der Peaks stimmt in gleicher Reihenfolge wie bei der Verwendung von Chlorbenzol mit den Tempertemperaturen überein, so dass wiederum bei 125°C die höchste (100)-P3HT-Peakintensität auftritt. Sehr auffällig

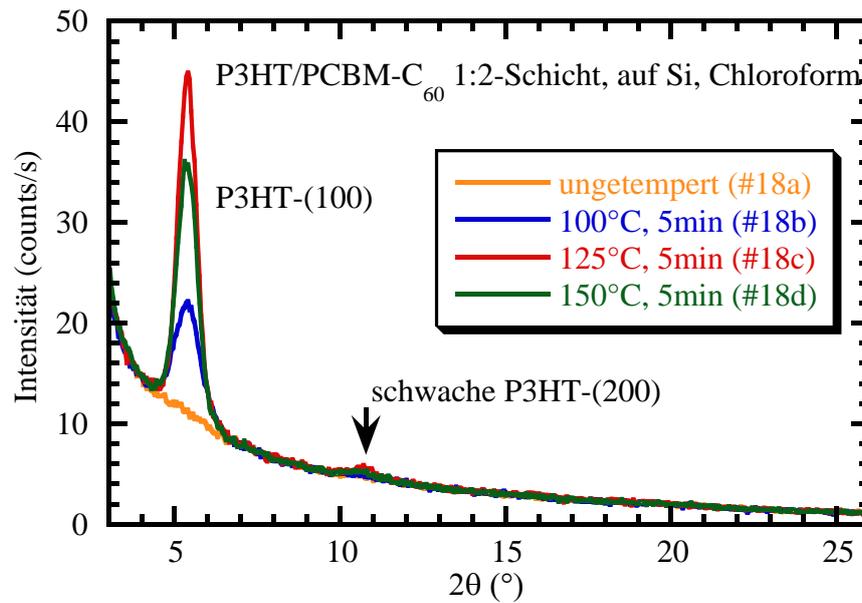


Abbildung 5.12: Das Röntgendiffraktogramm von aus Chloroform hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, die mit unterschiedlichen Temperaturen jeweils 5 Minuten getempert wurden, zeigt, dass die (100)-Ordnung des P3HT bei 125°C maximal wird.

ist jedoch, dass obwohl die gleiche Schichtdicke von ca. 60 nm vorliegt, mit Chloroform stärkere (100)-P3HT-Peaks ausgebildet werden. Auch eine sehr schwache (200)-P3HT-Ordnung ist bei $2\theta \approx 10,8^\circ$ zu finden. Dies spricht für eine deutliche Zunahme der Kristallinität bei Verwendung des Lösungsmittels Chloroform.

Die genaue Auswertung der Peaks ist in Tabelle 5.3 gezeigt. Zum besseren Vergleich mit den aus Chlorbenzol hergestellten Proben ist auch die Auswertung der XRD-Ergebnisse für Chlorbenzol in der Tabelle mit angegeben.

Die ordentlichen Absorptionskoeffizienten der mit Chloroform hergestellten Proben sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Im Vergleich mit den aus Chlorbenzol hergestellten Proben (s. Abb. 5.11) stellt man zunächst fest, dass die PCBM-C₆₀-Peaks bei ca. 3,7 eV nahezu den gleichen, unveränderten Absorptionskoeffizienten aufweisen. Dies bestätigt die XRD-Erkenntnisse für PCBM-C₆₀, welches in dünnen Schichten getempert oder ungetempert jeweils immer nicht-kristallin ist. Die Temperung hat damit keinen Einfluss auf die Kristallinität des PCBM-C₆₀, welches sich ebenfalls in den Absorptionskoeffizienten widerspiegelt.

Große Unterschiede treten jedoch sowohl bei der Stärke des Absorptionskoeffizienten und im Zusammenhang mit der Temperung bei den P3HT-Absorptionskoeffizienten auf. Sehr deutlich ist zu erkennen, dass die durch die Tem-

Tabelle 5.3: Kristallitgröße (L) und Peakintensität (I) der (100)-P3HT-Beugungsreflexe der bei verschiedenen Tempertemperaturen getemperten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten (s. Abb. 5.10 und 5.12). Natürlich sind die detektierten kristallinen Bereiche wieder um einen Winkel $\beta \approx 2,4^\circ$ zur Oberfläche geneigt. Auf die Angabe der Netzebenenabstände d wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Nr.	Temperung	Chlorbenzol (#14x)	Chloroform (#18x)
		L (nm) / I (counts/s)	
14a & 18a	ungetempert	$L=(8,16\pm 0,38)$ $I=(2,21\pm 0,07)$	— —
14b & 18b	100°C, 5min	$L=(10,34\pm 0,06)$ $I=(11,28\pm 0,05)$	$L=(8,76\pm 0,15)$ $I=(11,55\pm 0,14)$
14c & 18c	125°C, 5min	$L=(10,17\pm 0,08)$ $I=(15,00\pm 0,08)$	$L=(12,10\pm 0,11)$ $I=(34,51\pm 0,23)$
14d & 18d	150°C, 5min	$L=(9,49\pm 0,06)$ $I=(12,24\pm 0,06)$	$L=(11,04\pm 0,08)$ $I=(25,57\pm 0,13)$

perung eingestellte Stärke der P3HT-Kristallinität zu der selben Reihenfolge in der Stärke der P3HT-Absorptionskoeffizienten führt. Die ungetemperte Schicht zeigt keine Kristallinität und den schwächsten Absorptionskoeffizienten. Die nächste Steigerung wird bei 100°C, gefolgt von 150°C erreicht. Bei der bereits für Chlorbenzol ermittelten optimalen Temperatur von 125°C erreichen sowohl die Kristallinität als auch der Absorptionskoeffizient von P3HT das Maximum. Bezüglich der quantitativen Auswertung stellt man fest, dass für 125°C die Absorptionskoeffizienten von ca. $6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (Chlorbenzol) auf ca. $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (Chloroform) gestiegen sind, was einer Zunahme von 33% entspricht.

Zum außerordentlichen Anteil des Absorptionskoeffizienten sei angemerkt, dass dieser im Bereich der Absorption durch das Polymer geringer ist als der ordentliche Anteil des Absorptionskoeffizienten. Dementsprechend lässt sich das Verhältnis von ordentlicher zu außerordentlicher Absorptionskomponente als optische Anisotropie verstehen, die im Bereich von 2 bis 5 liegen kann [8, 9] und daher mit den XRD-Ergebnissen korreliert.

Zusammenfassend kann man daher feststellen, dass die bereits im Kapitel 5.1.3 ermittelte, optimale Tempertemperatur von 125°C bestätigt wurde. Eine weitere Schlussfolgerung ist, dass sich die Verwendung des Lösungsmittels Chloroform positiv auswirkt, da hierdurch die P3HT-Kristallinität und der Absorptionskoeffizient (im Bereich der P3HT-Absorption) steigen [5].

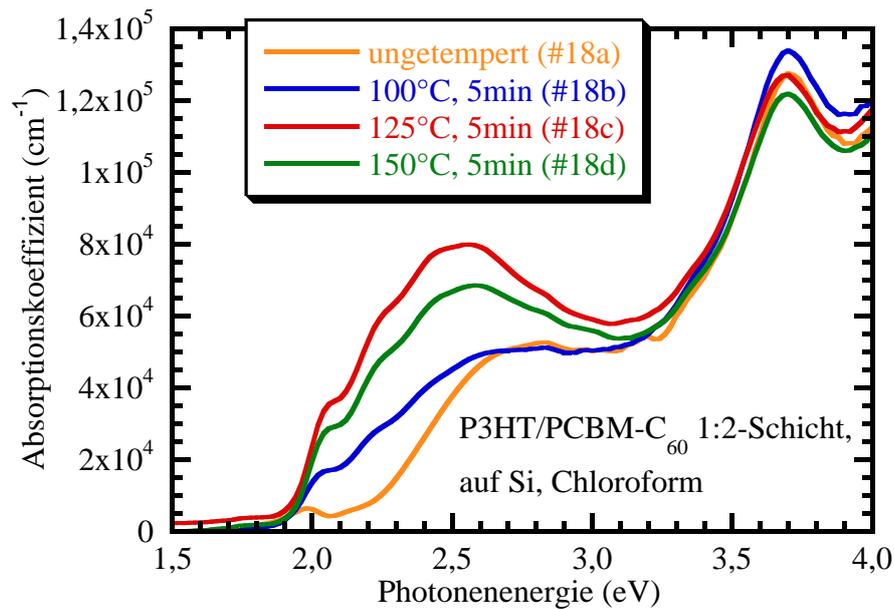


Abbildung 5.13: Die Abbildung zeigt die Absorptionskoeffizienten (α_o) von aus Chloroform hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, die mit unterschiedlichen Tempertemperaturen jeweils 5 Minuten getempert wurden. Die Absorptionskoeffizienten zeigen den qualitativ gleichen Zusammenhang mit der Tempertemperatur wie die Kristallinität. Der Zusammenhang als auch die absolute Intensität der Absorption ist stärker als bei Chlorbenzol.

5.1.5 Einfluss des Mischungsverhältnisses

In den Kapiteln, die den Einfluss des Temperns und des Lösungsmittels auf den Absorptionskoeffizienten beschreiben, wurde ohne weitere Erläuterung stets ein Mischungsverhältnis von P3HT/PCBM-C₆₀ von 1:2 verwendet. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, warum dieses Mischungsverhältnis gewählt wurde.

Trotz der bereits gewonnenen Erkenntnis, dass das Lösungsmittel Chloroform zu höheren (100)-P3HT-Kristallinitäten und größeren Absorptionskoeffizienten führt, soll zunächst nochmals vom Lösungsmittel Chlorbenzol ausgegangen werden.

Um das kristalline Verhalten bei verschiedenen Mischungsverhältnissen zu charakterisieren, wurden eine Reihe von Proben ungetempert und getempert mit der XRD untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.14 und 5.15 gezeigt. Alle Schichten zeigen stets nur einen typischen (100)-P3HT-Peak bei ca. 5,4°. Die Proben, die einen besonders starken (100)-P3HT-Peak ausbilden, zeigen ebenfalls eine schwache (200)-Ordnung. Eine PCBM-C₆₀-Kristallinität ist nicht detektiert worden.

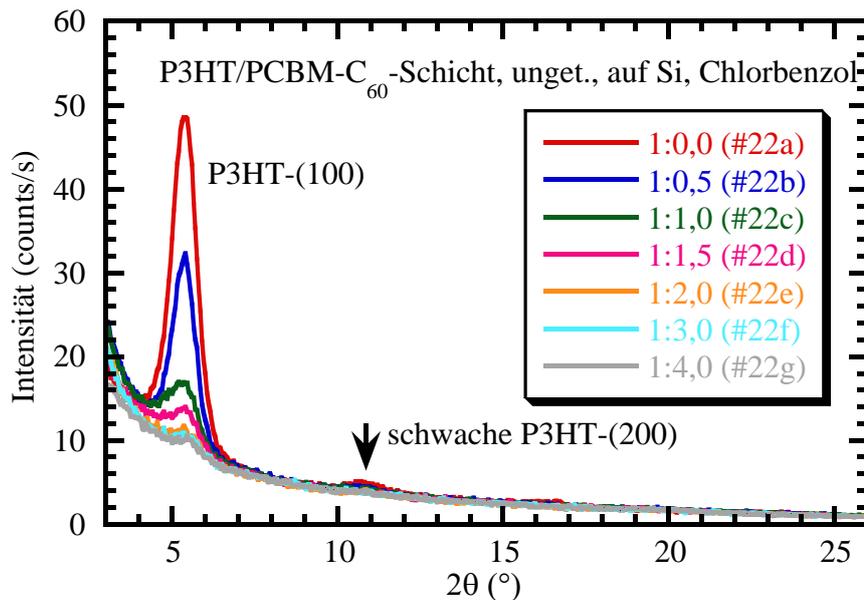


Abbildung 5.14: Das Röntgendiffraktogramm von ungetemperten, aus Chlorbenzol mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, zeigt starke Unterschiede in der (100)-P3HT-Peak-Intensität.

Allen Schichten ist bis auf die Fehlertoleranz gleich, dass mit steigender PCBM-C₆₀-Konzentration die P3HT-Peakintensität abnimmt. Dies ist leicht nachvollziehbar, da bei ungefähr gleicher Schichtdicke immer weniger P3HT in der Schicht vorhanden ist. Nach dem Tempern der Schichten sind die (100)-P3HT-Peaks bei nahezu allen Proben noch einmal angewachsen. Das Tempern verstärkt dabei hauptsächlich die Anzahl von P3HT-Kristalliten. Die durchschnittliche Größe der Kristallite steigt ebenfalls an, jedoch viel geringer als die Peakintensität, welche damit ein Maß für die Kristallit-Anzahl ist. Die relative Zunahme der (100)-P3HT-Kristallinität¹ durch den Temperprozess tritt besonders bei den Proben mit einer PCBM-C₆₀-Konzentration 1:1 und größer auf. Die vollständigen Resultate sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Als wichtiges Ergebnis ist festzustellen, dass ein Mischungsverhältnis von 1:2,0 den größten relativen Anstieg der (100)-P3HT-Kristallinität nach dem Tempern bewirkt. Die reine Polymerschicht zeigt nach dem Tempern einen schwachen Anstieg, die Probe mit dem Mischungsverhältnis 1:0,5 sogar eine Verringerung der Peakintensität. Dies könnte auf Probleme bei der Probenpräparation zurückzuführen sein oder steht im Zusammenhang mit der folgenden Überlegung.

Interessant ist, dass die getemperten Proben mit den Mischungsverhältnissen 1:1,

¹ (Peakintensität nach Tempern - Peakintensität vor Tempern) : (Peakintensität vor Tempern)

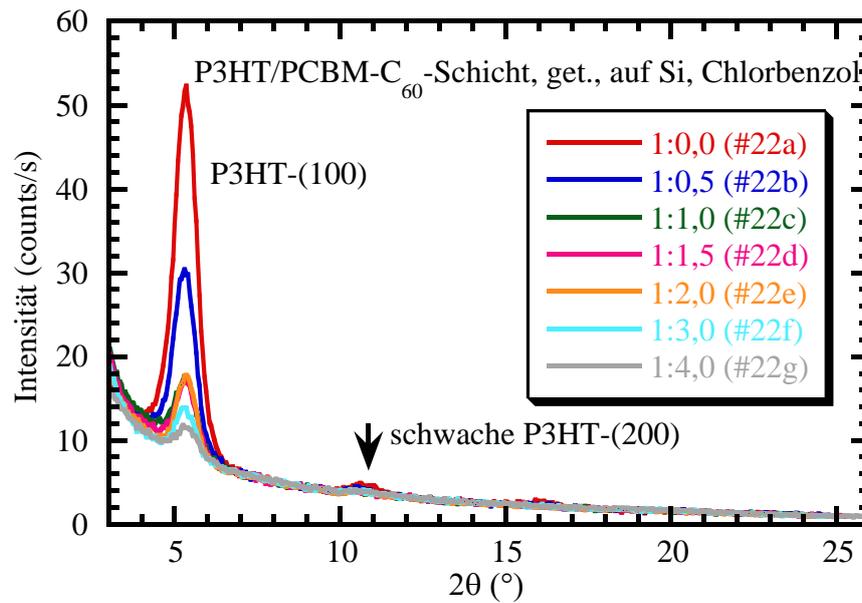


Abbildung 5.15: Das Röntgendiffraktogramm von getemperten, aus Chlorbenzol mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, zeigt die größte Zunahme der (100)-P3HT-Kristallinität bei dem Mischungsverhältnis P3HT/PCBM-C₆₀ 1:2.

1:1,5 und 1:2,0 alle einen nahezu gleich stark ausgeprägten (100)-P3HT-Peak zeigen, obwohl vorher im ungetemperten Zustand noch unterschiedlich stark ausgeprägte Peaks vorhanden waren. Dies stellt die Frage in den Raum, ob es für diese Konzentrationen, also von 1:1 bis 1:2, eine maximale Peakintensität gibt, welche bei der gleichen Schichtdicke der Proben und gleichen Temper-Bedingungen stets erreicht aber nicht überschritten wird. Zumindest für Chlorbenzol scheint es nach diesen Messdaten so zu sein. Ob dies auch für das Lösungsmittel Chloroform zutrifft, soll im folgenden untersucht werden.

Eine ähnliche, wenn auch nicht so umfangreiche Untersuchungsreihe, soll den Effekt des Temperns bei verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Anwendung des Lösungsmittels Chloroform aufklären. Zu diesem Zweck wurden drei Proben von P3HT/PCBM-C₆₀ in den Mischungsverhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 mit der XRD und SE untersucht, wobei aus präparativen Gründen keine Absorptionsdaten zur Probe mit dem Mischungsverhältnis 1:3 vorliegen. In Abbildung 5.16 sind die strukturellen Messwerte der XRD dargestellt. Zunächst ist festzustellen, dass die ungetemperten Proben, unabhängig vom Mischungsverhältnis, alle keine bzw. nur eine sehr geringe (100)-P3HT-Kristallinität zeigen. Dies ist eindeutig auf das Lösungsmittel Chloro-

Tabelle 5.4: Kristallitgrößen (L) und (100)-Peakintensitäten (I) von ungetemperten und getemperten, aus **Chlorbenzol** mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten. Auch die relative Kristallinitätszunahme nach dem Temperprozess ist angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Angabe des Netzebenenabstandes d und der Fehler für L und I verzichtet. Die maximal ermittelten Fehler sind: $L = \pm 0,31$ nm ($*\pm 0,80$ nm), $I = \pm 0,26$ counts/s.

Nr.	Mischungsverhältnis	ungetempert L (nm) / I (counts/s)	100°C, 10min	relative Zunahme der Kristallinität
22a	1:0,0	9,14 / 38,67	10,13 / 42,58	+10,1%
22b	1:0,5	10,10 / 20,90	10,56 / 21,22	+1,5%
22c	1:1,0	7,72 / 7,17	11,20 / 7,66	+6,8%
22d	1:1,5	9,20 / 3,78	11,50 / 7,85	+107,7%
22e	1:2,0	8,19* / 2,32	12,46 / 9,05	+290,1%
22f	1:3,0	10,67* / 1,66	11,85 / 5,30	+219,3%
22g	1:4,0	13,03* / 1,61	11,29 / 3,11	+93,2%

form zurückzuführen, da bei Verwendung von Chlorbenzol auch in der ungetemperten Form (100)-P3HT-Kristallinitäten vorlagen (s. Abb. 5.14). Nach der Temperung zeigt das Mischungsverhältnis 1:3 die geringste Zunahme der Kristallinität, gefolgt vom Mischungsverhältnis 1:1. Die stärkste Zunahme wird, wie bereits auch beim Chlorbenzol, durch das Mischungsverhältnis 1:2 erreicht (s. Tab. 5.5).

Tabelle 5.5: Kristallitgrößen (L) und (100)-Peakintensitäten (I) von ungetemperten und getemperten, aus **Chloroform** mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten. Auch die relative Kristallinitätszunahme nach dem Temperprozess ist angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Angabe des Netzebenenabstandes d und der Fehler für L und I verzichtet. Die maximal ermittelten Fehler sind: $L = \pm 0,14$ nm, $I = \pm 0,29$ counts/s ($*\pm 0,50$ counts/s). Wegen der schwachen Peaks der ungetemperten Schichten sind die Intensitäten und damit die Kristallinitätszunahme mit starken Fehlern behaftet. Die prinzipielle Tendenz ist jedoch mit den Proben, die aus Chlorbenzol hergestellt wurden, identisch.

Nr.	Mischungsverhältnis	ungetempert L (nm) / I (counts/s)	125°C, 5min	relative Zunahme der Kristallinität
29a	1:1	— / 1,25*	10,79 / 24,05	+1800%
29b	1:2	— / 0,69*	12,05 / 34,65	+4900%
29c	1:3	— / 0,38*	7,76 / 6,97	+1700%

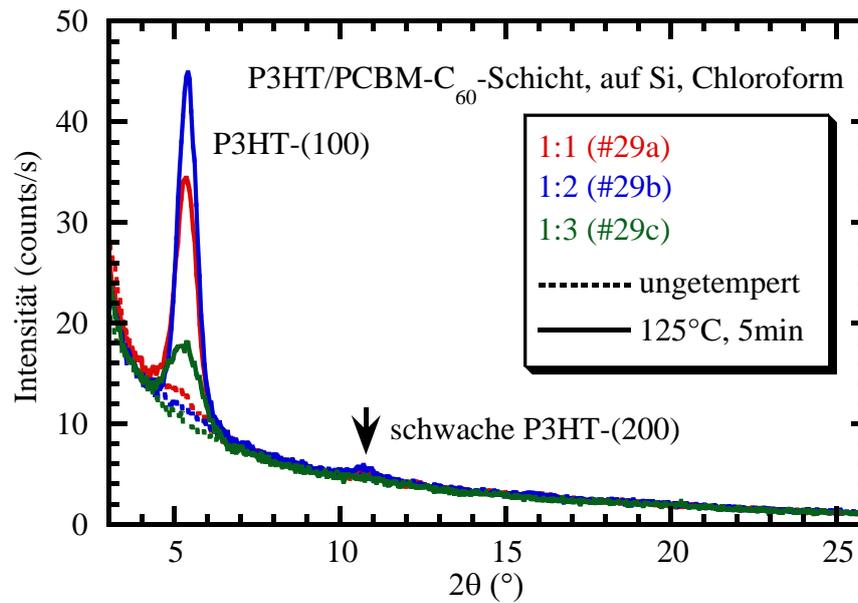


Abbildung 5.16: Das Röntgendiffraktogramm von ungetemperten und getemperten, aus Chloroform mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, zeigt die größte Zunahme der (100)-P3HT-Kristallinität bei dem Mischungsverhältnis P3HT/PCBM-C₆₀ 1:2.

Die ordentlichen Absorptionskoeffizienten für die Mischungsverhältnisse 1:1 und 1:2 sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Die Absorption die durch das PCBM-C₆₀ hervorgerufen wird, wurden unter Berücksichtigung der Mischungsverhältnisse aus den Messdaten heraus gerechnet. Zunächst ist auffällig, dass die ungetemperte 1:1 Probe einen höheren Absorptionskoeffizienten zeigt als die ungetemperte 1:2 Probe, und das obwohl nahezu gleiche Schichtdicken vorliegen und in der 1:2 Schicht weniger P3HT enthalten ist als in der 1:1 Schicht. Dies korreliert mit dem XRD-Ergebnis, dass auch die 1:1 Schicht eine etwas höhere (100)-P3HT-Kristallinität zeigt, als die 1:2 Schicht. Die getemperten Proben zeigen hingegen das zu erwartende Ergebnis, die stärkere Absorption beim Mischungsverhältnis 1:2. Deutlich ist des Weiteren zu erkennen, dass durch die Temperung eine Steigerung der Absorptionskoeffizienten bei beiden Mischungsverhältnissen erreicht wird. Der Effekt ist aber beim Mischungsverhältnis 1:2 wesentlich stärker ausgeprägt, was wiederum sehr gut mit den strukturellen Messdaten korreliert.

Zusammenfassend kann man in diesem Kapitel feststellen, dass sich ein Mischungsverhältnis P3HT/PCBM-C₆₀ von 1:2 positiv auf die P3HT-Kristallinität und auch auf den Absorptionskoeffizient (im Bereich der P3HT-Absorption) auswirkt,

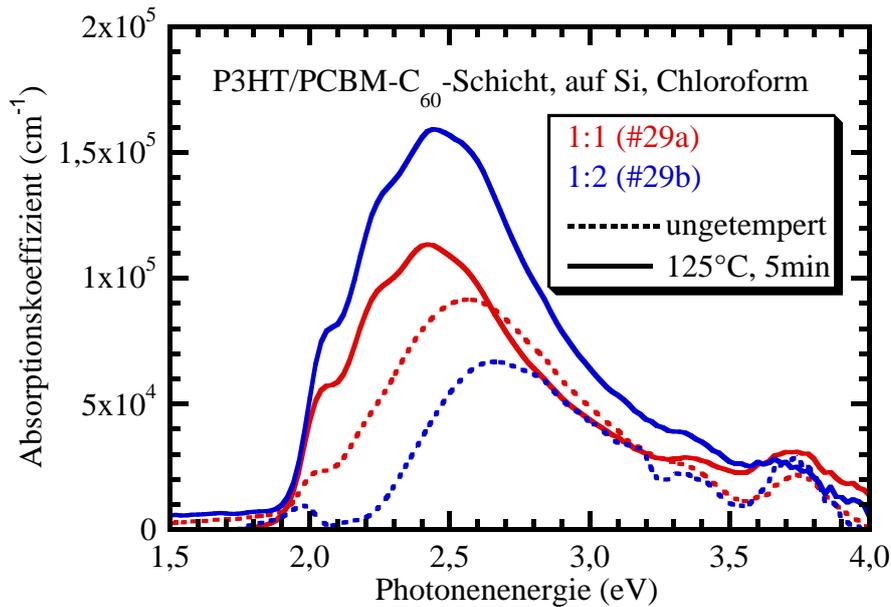


Abbildung 5.17: Die Abbildung zeigt die Absorptionskoeffizienten (α_o) von ungetemperten und getemperten, aus Chloroform mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellten P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten. Die Steigerung der Absorptionskoeffizienten zeigt den qualitativ gleichen Zusammenhang wie die Zunahme der Kristallinität. Aus den Messkurven wurde die PCBM-C₆₀-Absorption unter Berücksichtigung der Mischungsverhältnisse heraus gerechnet.

insbesondere wenn die Schicht aus Chloroform (Bestätigung der Ergebnisse von Kapitel 5.1.4) hergestellt und getempert wird [9, 10, 68]. Damit wird der Kreis zu dem im Kapitel 5.1.3 gewählten Einstiegspunkt des Temperns geschlossen.

5.1.6 Einfluss der Morphologie auf die Photolumineszenz

Im folgenden sollen PL-Messungen die zuvor gefundenen morphologischen Resultate für P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten untermauern. Um die PL-Messdaten der Mischschicht interpretieren zu können, zeigt Abbildung 5.18 zunächst die PL der reinen Materialien. Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass P3HT bei ca. 1,71 eV sowie PCBM-C₆₀ bei ca. 1,67 eV einen Peak zeigt. Bei ca. 1,54 eV ist für P3HT eine Schulter und für PCBM-C₆₀ ein Peak zu erkennen [134]. Lediglich im Bereich von ca. 1,90 eV zeigt nur P3HT einen zusätzlichen breiten Peak.

Abbildung 5.19 zeigt die Photolumineszenzspektren von P3HT/PCBM-C₆₀ 1:2 ungetemperten und getemperten Schichten. Zunächst ist klar zu erkennen, dass die

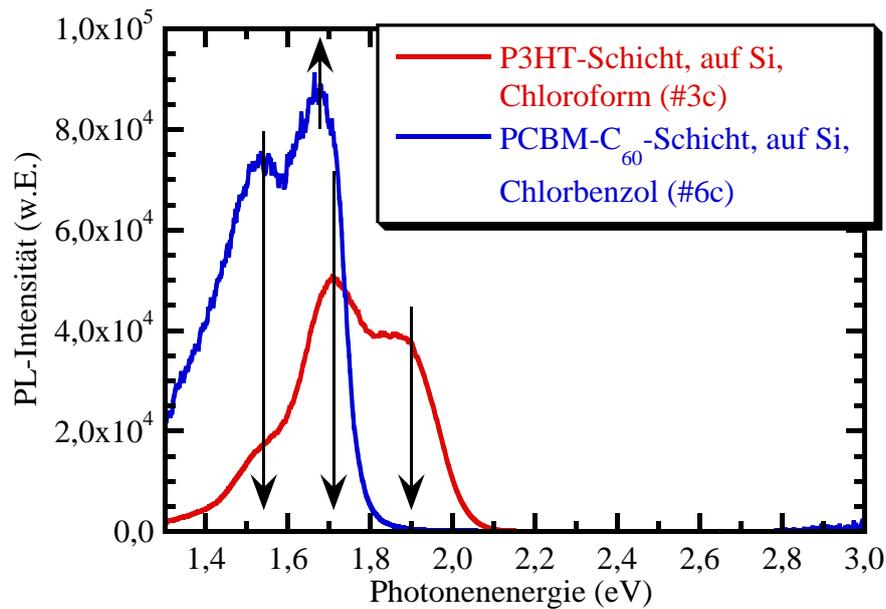


Abbildung 5.18: Die Photolumineszenz einer reinen P3HT- und PCBM-C₆₀-Schicht zeigt für P3HT bei ca. 1,71 eV sowie für PCBM-C₆₀ bei ca. 1,67 eV einen Peak. Bei ca. 1,54 eV tritt für P3HT eine Schulter und für PCBM-C₆₀ einen Peak [134] auf. Lediglich im Bereich von ca. 1,90 eV zeigt nur P3HT einen zusätzlichen breiten Peak.

getemperte Probe eine generell erhöhte PL zeigt. Im Bereich von ca. 1,5-2,1 eV ist sogar eine starke Erhöhung mit der Ausbildung von zwei Peaks um ca. 1,71 eV und 1,90 eV festzustellen. Die recht gute Übereinstimmung der PL-Schultern und Peaks der reinen Materialien lässt für die Mischschicht keine eindeutige Interpretation zu. Da jedoch auch die PL im Bereich von 1,92 eV gestiegen ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass die allgemein erhöhte PL-Intensität auf strahlende Rekombination der Ladungsträger im P3HT zurückzuführen ist.

Dies bedeutet, dass die getemperte Probe besser luminesziert, wodurch Ladungsträger verloren gehen. Man muss sich in diesem Zusammenhang jedoch der Tatsache bewusst sein, dass die PL-Intensität einer reinen P3HT-Schicht um Faktoren 100-500 größer ist (s. Abb. 5.18) als die PL-Intensität der gezeigten Mischschichten. Da die ungetemperte und getemperte PL-Intensität sich untereinander nicht in diesen Größenordnungen unterscheiden, sind die realen Ladungsträgerverluste geringer als es auf den ersten Blick erscheint.

Dass die getemperte Schicht stärker leuchtet, ist demnach durch die Ausbildung zusätzlicher und in der Größe leicht angewachsener P3HT-Kristallite zu erklären. In der ungetemperten, stark amorphen Schicht finden die Exzitonen schneller zum

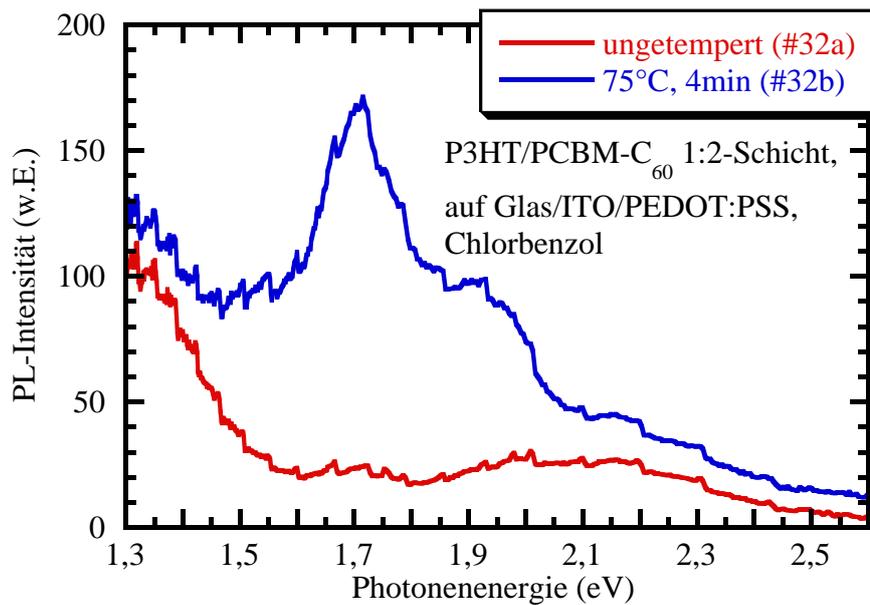


Abbildung 5.19: Die Photolumineszenz zeigt für die getemperte P3HT/PCBM-C₆₀-Schicht eine stärkere Intensität. Ursache ist die Ausbildung von P3HT-Kristalliten durch den Temperprozess.

PCBM-C₆₀ um hier getrennt zu werden. In der getemperten Schicht müssen die Exzitonen, die in einem P3HT-Kristallit entstanden sind, erst durch den Kristallit diffundieren, um am Rand des Kristallits auf PCBM-C₆₀ zu treffen. Folglich hat das Exziton während der Diffusion durch den Kristallit mehr Zeit zu rekombinieren, was sich in der erhöhten PL-Intensität widerspiegelt [9].

Die PL-Messdaten bestätigen somit die zuvor aus den XRD- und SE-Untersuchungen gewonnene Resultate und tragen in einem späteren Kapitel dazu bei, ein Morphologie-Modell zu bilden.

5.2 P3HT/MDHE-C₆₀

5.2.1 MDHE-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ (rein)

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die XRD. Abbildung 5.20 zeigt die strukturellen Ergebnisse für MDHE-C₆₀ und zum besseren Vergleich an dieser Stelle auch bereits für (MDHE)₂-C₆₀ [13]. (MDHE)₂-C₆₀ zeigt, wie PCBM-C₆₀ in dünnen Schichten auch, keine Kristallinität. MDHE-C₆₀ zeigt hingegen die Ausbildung eines Peaks bei ca. 3,8°. Dies ist ein wesentlicher und wichtiger Unterschied. Der breite Untergrund zwischen ca. 18° und 22° wird durch das verwendete Quarz-Substrat verursacht

(s. Kap. C). Auf die genaue Auswertung der Peaks der MDHE-C₆₀-Schicht soll an dieser Stelle verzichtet werden, da eine detaillierte Analyse in einem späteren Kapitel erfolgt.

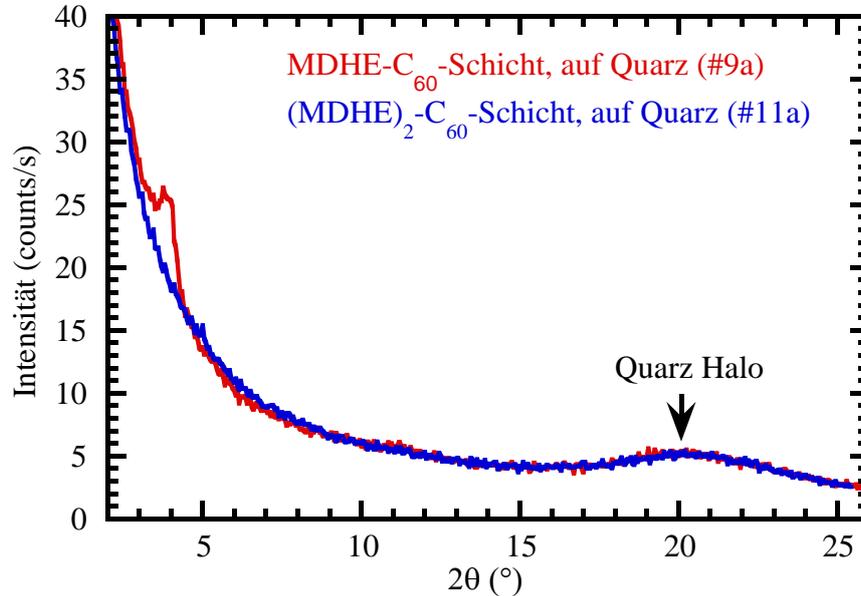


Abbildung 5.20: Das Röntgendiffraktogramm von dünnen MDHE-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀-Schichten zeigt, dass nur MDHE-C₆₀ eine Kristallinität ausbildet. Der breite Untergrund bei ca. 20° ist auf das Quarz-Substrat zurückzuführen.

Die Auswertung der SE-Daten ist in Abbildung 5.21 gezeigt. Neben MDHE-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ ist für einen Vergleich der drei Fulleren-Derivate auch das PCBM-C₆₀ mit im Diagramm enthalten. Während PCBM-C₆₀ und MDHE-C₆₀ eine Schulter bei 2,7 eV und einen Peak bei ca. 3,7 eV aufweisen, zeigt (MDHE)₂-C₆₀ ein anderes Verhalten. Der typische 3,7 eV Fulleren-Absorptionspeak, der auch in reinem C₆₀-Fulleren auftritt [135, 136], ist hier nicht vorhanden. Als ursächlich ist die zweite MDHE-Seitenkette (s. Abb. B.4) zu sehen. Dieser, auf ein anderes elektronisches Verhalten hindeutende, Effekt wird in späteren Kapiteln noch eine Rolle spielen. Insgesamt ist die Absorption des (MDHE)₂-C₆₀ im Vergleich mit den beiden anderen Derivaten geringer. Alle drei Materialien sind optisch isotrop, weshalb nicht zwischen einem ordentlichen und einem außerordentlichen Absorptionskoeffizienten unterschieden wird.

Die PL-Ergebnisse sind in Abbildung 5.22 gezeigt. Die beiden PL-Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten wie eine PCBM-C₆₀-Schicht [134]. Bei 1,54 eV sind ein Peak und bei 1,71 eV ein Peak bzw. eine Schulter zu erkennen. Es treten keine zusätzli-

chen Charakteristika auf, die bei der Interpretation der Mischschichten mit P3HT berücksichtigt werden müssen.

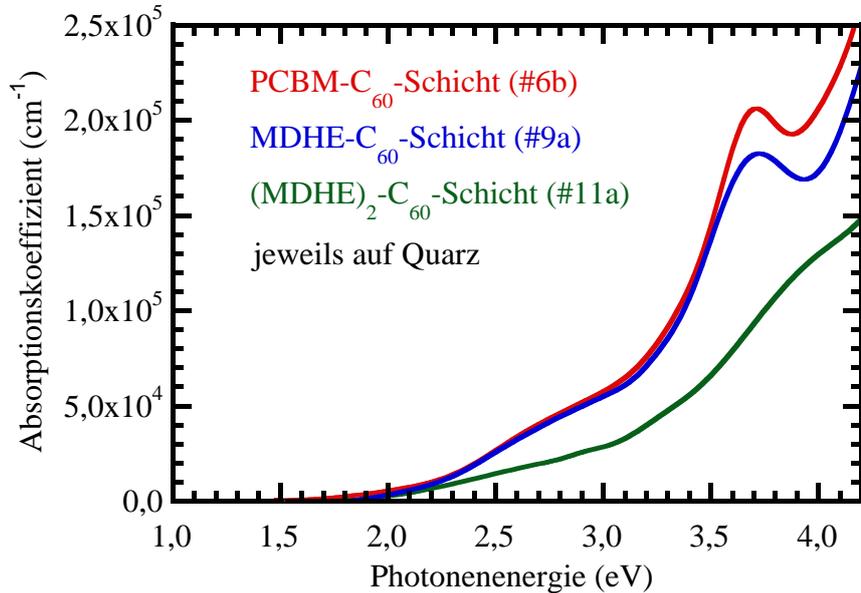


Abbildung 5.21: Die Abbildung zeigt die Absorptionskoeffizienten von MDHE-C₆₀, (MDHE)₂-C₆₀ und PCBM-C₆₀-Schichten im Vergleich. Während PCBM-C₆₀ und MDHE-C₆₀ eine Schulter bei 2,7 eV und einen Peak bei ca. 3,7 eV aufweisen, zeigt (MDHE)₂-C₆₀ ein anderes Verhalten. Der typische 3,7 eV Fulleren-Absorptionspeak, der auch in reinem C₆₀-Fulleren auftritt [135, 136], ist hier nicht vorhanden. Alle drei Materialien sind optisch isotrop, weshalb nicht zwischen einem ordentlichen und einem außerordentlichen Absorptionskoeffizienten unterschieden wird.

5.2.2 Einfluss der Temperaturzeit

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften von MDHE-C₆₀ in einer typischen Mischschicht von P3HT/MDHE-C₆₀ im Mischungsverhältnis 1:1 charakterisiert werden. Dabei wird der Prozess des Temperns, in diesem Fall die Variation der Temperaturzeit, untersucht. Abbildung 5.23 zeigt zunächst die XRD-Ergebnisse. Deutlich ist darin wieder der (100)-P3HT-Peak zu erkennen. In Korrelation mit den Ergebnissen in den P3HT/PCBM-C₆₀-Kapiteln steigt die Peakintensität nahezu in vollständiger Übereinstimmung mit der Temperaturzeit an. Der Anstieg der Intensität ist jedoch bei weitem nicht so groß, wie beispielsweise durch Nachbehandlung mit höheren Temperaturtemperaturen (s. Kap. 5.1.3). Ursache ist, dass trotz der langen Temperaturzeiten

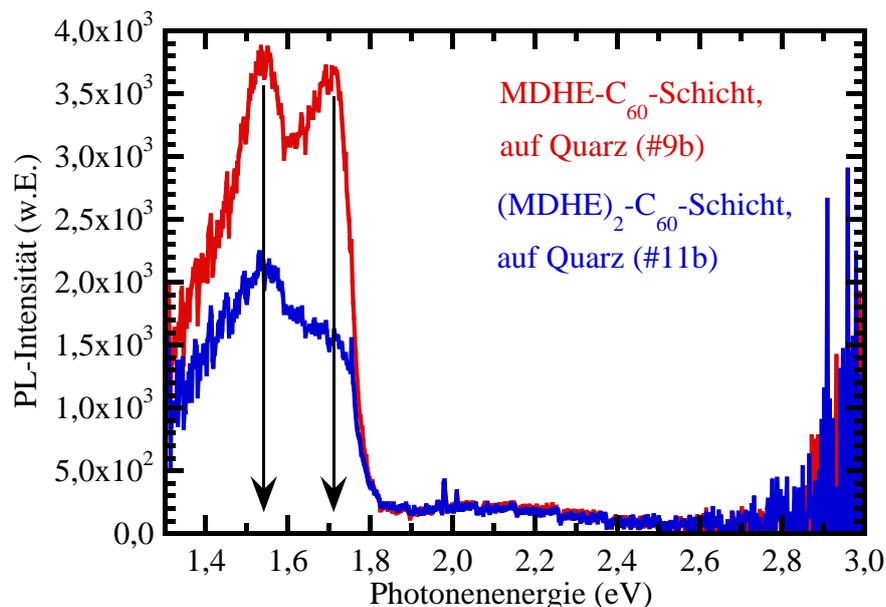


Abbildung 5.22: Die Photolumineszenz einer reinen MDHE-C₆₀- und (MDHE)₂-C₆₀-Schicht zeigt ein ähnliches Verhalten wie PCBM-C₆₀ [134]. Bei 1,54 eV sind ein Peak und bei 1,71 eV ein Peak bzw. eine Schulter zu erkennen. Das stark verrauschte Signal, insbesondere im Bereich von 3,0 eV ist auf die Messapparatur in Kombination mit der relativ geringen PL-Intensität zurückzuführen.

eine Tempertemperatur von 100°C nicht ausreicht, um das vollständige kristalline Potential des P3HT auszuschöpfen.

Einen eindeutigen Verlauf zeigen die Peakintensitäten des MDHE-C₆₀ bei ca. 3,8°. Während die ungetemperte Probe keinen Peak zeigt, steigt die Intensität mit längeren Temperzeiten systematisch an und erreicht bei der maximalen Temperzeit von 40 Minuten auch das Intensitätsmaximum. Die detaillierte Auswertung der auswertbaren Peaks ist in Tabelle 5.6 gezeigt. Die MDHE-C₆₀-Kristallite (20-30 nm) sind um 10-20 nm größer als die (100)-P3HT-Kristallite.

Tabelle 5.6: Auswertung der MDHE-C₆₀-Röntgenbeugungsreflexe der P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten (s. Abb. 5.23). Vier der sechs MDHE-C₆₀-Peaks konnten nicht gefittet werden.

Probe	2θ (°)	d (nm)	L (nm)	I_{Peak} (c/s)
100°C, 30' (#39e)	3,811±0,005	2,317±0,006	32,4±2,4	3,2
100°C, 40' (#39f)	3,845±0,006	2,296±0,007	21,4±1,1	6,9

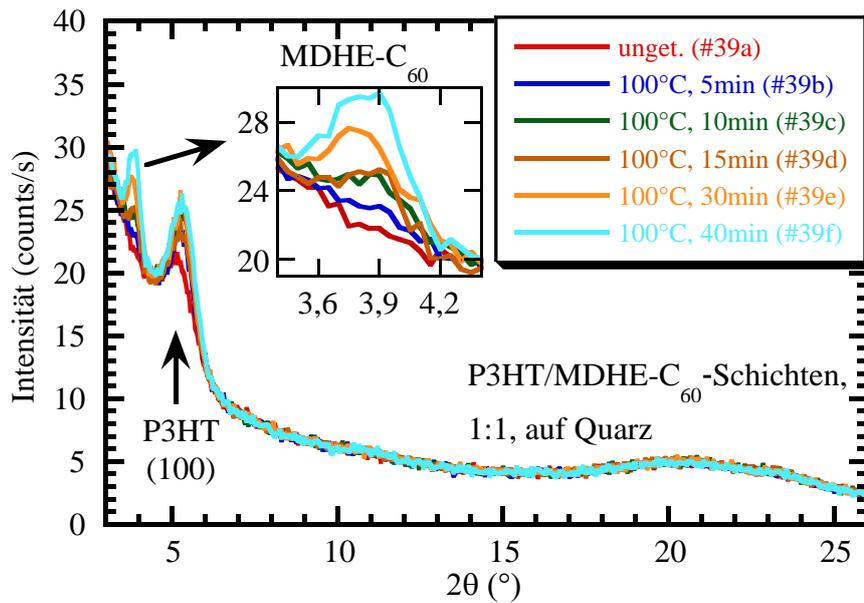


Abbildung 5.23: Das Röntgendiffraktogramm von verschieden lang getemperten P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten (1:1) zeigt eine sehr gute Korrelation der MDHE-C₆₀-Peakintensität mit der Temperzeit.

Aus den XRD-Messungen ist nun bekannt, dass die längere Temperung zur Ausbildung von P3HT- und MDHE-C₆₀-Kristalliten führt. Das auch das Fulleren bei Temperung kristallisiert, ist ein wesentlicher Unterschied zu P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten. Dies bedeutet insbesondere auch, dass durch die beiderseitige Auskristallation der beiden Materialien der getemperten P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten eine viel stärkere Phasenseparation auftreten sollte als sie P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten erreichen können. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden PL- und SE-Messungen an den Schichten durchgeführt.

Die Ergebnisse der PL sind in Abbildung 5.24 gezeigt. In sehr guter Übereinstimmung mit den XRD-Daten zeigen die am längsten getemperten Schichten (#39e/f) die größte PL-Intensität. Wie auch bereits bei P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, ist dies mit der starken Zunahme der Kristallinität, in diesem Fall jedoch bei P3HT und MDHE-C₆₀, zu erklären, da größere und von der Anzahl angewachsene Kristallite zu steigender strahlender Rekombination der Ladungsträger führen. Einen nächsten zusammenhängenden PL-Intensitätsbereich bilden die Proben #39b-d, die eine schwächere Intensität als die zuvor länger getemperten Schichten zeigen. Die geringste PL zeigt die ungetemperte Schicht, da sie die schwächste Kristallinität, sowohl im MDHE-C₆₀ als auch im P3HT, aufweist. Die Unterteilung in PL-Bereiche, d.h. Proben #39a, #39b/c/d und #39f, spiegelt sich bei genauen Betrachten auch in den

XRD-Daten der MDHE-C₆₀-Kristallisation wieder (s. Abb. 5.23). Auch hier grenzen sich die Proben in der Peakintensität ähnlich ab. Die ungetemperte Probe (#39a) zeigt keinen Peak. Die Proben #39b/c/d sind zwar untereinander leicht verschieden, aber doch dem gleichen Intensitätsbereich zuzuordnen. Und die am längsten getemperten Schichten (#39e/f) zeigen die mit Abstand höchste Kristallinitätszunahme.

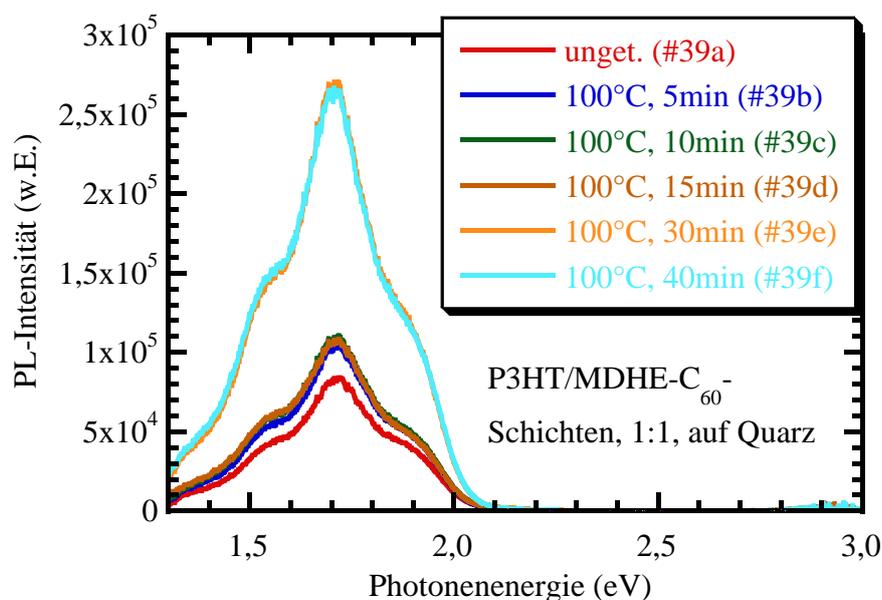


Abbildung 5.24: PL-Messdaten von verschiedenen lang getemperten P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten (1:1). Es ist eine deutliche Abgrenzung der Messkurven in drei Gruppen zu erkennen.

Die ordentlichen Absorptionskoeffizienten (s. Abb. 5.25) zeigen bei ca. 2,5 eV den bereits in vorangegangenen Kapiteln erläuterten typischen Zusammenhang zwischen der P3HT-Kristallisation und der P3HT-Absorption. Wichtiger für die Untersuchungen in diesem Kapitel ist jedoch der Unterschied in der Absorption des Fullerenes bei ca. 3,7 eV. Auch hier ist für die beiden am längsten getemperten Schichten (#39e/f) eine deutliche Abgrenzung von den anderen Proben in Richtung geringerer Absorptionskoeffizienten zu erkennen. Sicher ist, dass dies durch die geänderte Struktur der Schicht zu begründen ist. Eine genaue Aussage zum Einfluss der Struktur ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich.

Um einen Eindruck vom Umfang der MDHE-C₆₀-Kristallisation zu erhalten, wurden am TITK in Rudolstadt Lichtmikroskopbilder der Schichten aufgenommen (s. Abb. 5.26). Aus den einzelnen Abbildungen ist zu entnehmen, dass mit steigender Temperzeit eine immer stärkere Phasenseparation eintritt. Eine wichtige Zusatzaus-

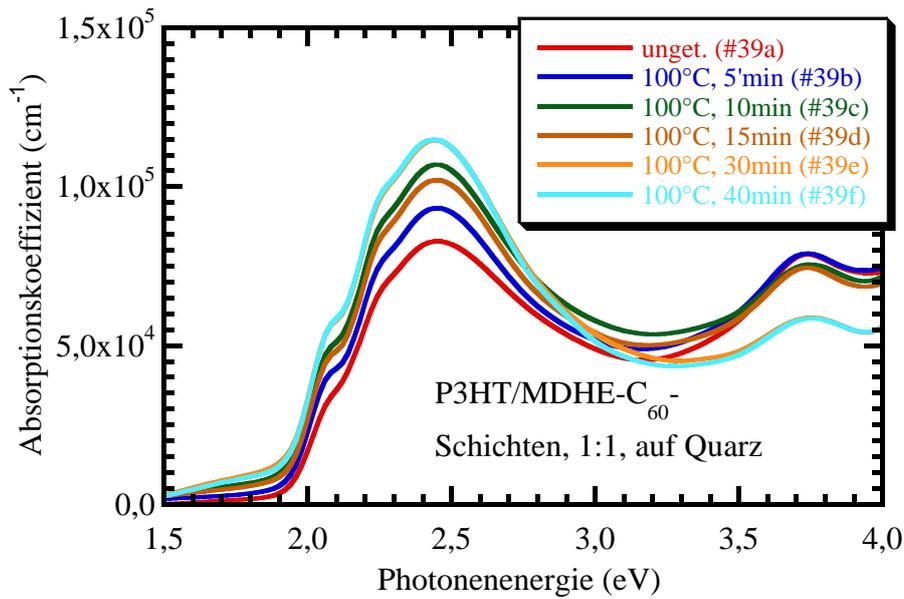


Abbildung 5.25: Die Abbildung zeigt die Absorptionskoeffizienten (α_o) von verschieden lang getemperten P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten (1:1). Wie bei den PL-Kurven ist auch hier eine deutliche Abgrenzung zu erkennen.

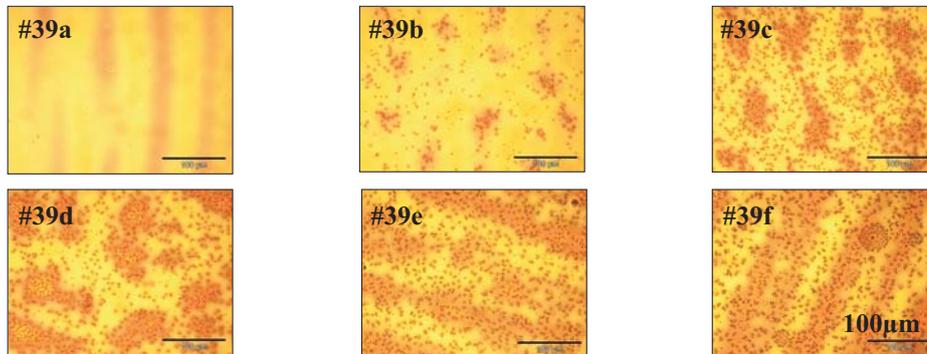


Abbildung 5.26: Lichtmikroskopbilder von verschieden lang getemperten P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten (1:1). Mit steigender Temperzeit nimmt die Mikrophasenagglomeration von MDHE-C₆₀ zu [137] (Legende s. Abb. 5.25).

sage zu den XRD-Daten besteht darin, dass die MDHE-C₆₀-Nanokristallite im Mikrometerbereich zu Clustern agglomerieren, die mit steigender Temperzeit in ihrer Größe anwachsen [68]. Dieser Effekt ist bereits bei PCBM-C₆₀ für lange Temperzeiten und höhere Tempertemperaturen bekannt [65,86], tritt jedoch bei MDHE-C₆₀ schon bei niedrigeren Tempertemperaturen und geringeren Temperzeiten auf. Ursache ist die erhöhte Beweglichkeit von MDHE-C₆₀ im Vergleich mit PCBM-C₆₀ innerhalb

des P3HT-Netzwerkes bei niedrigeren Temperaturen. Der gespiegelte Effekt wurde ebenfalls bereits gezeigt. Ein und dasselbe Fulleren-Derivat, hier am Beispiel von PCBM-C₆₀, diffundiert in unterschiedlichen Alkylthiophenen schneller durch das Thiophen mit den längeren Seitenketten [11].

5.3 P3HT/(MDHE)₂-C₆₀

Die XRD-Daten von verschieden lang getemperten P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten (gleiche Temperbedingungen wie bei P3HT/MDHE-C₆₀) sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

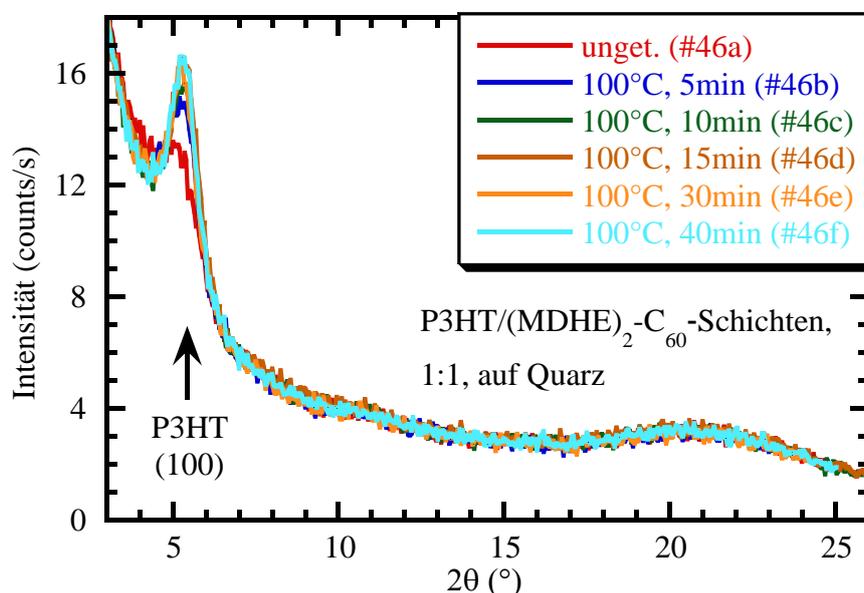


Abbildung 5.27: Das Röntgendiffraktogramm von verschieden lang getemperten P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten (1:1) zeigt keine (MDHE)₂-C₆₀-Kristallisation und die bereits bekannte P3HT-Kristallisation.

Neben der bereits bekannten (100)-P3HT-Kristallinität zeigt (MDHE)₂-C₆₀ im Gegensatz zu MDHE-C₆₀ auch unter dem Einfluss der Temperung keinerlei Ausbildung von kristallinen Bereichen.

Die PL-Spektren der P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Temperserie sind in Abbildung 5.28 gezeigt. Bezüglich des grundsätzlichen Kurvenprofils und der Position der Schultern und Peaks ist ein sehr ähnliches Verhalten zur PL von P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten erkennbar. Dass die PL-Intensität bei P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten mit steigender Temperzeit zunimmt und ab einer Temperzeit von 5 Minuten um den Wert 5000 stagniert, ist mit der P3HT-Kristallinität zu erklären. Auch diese steigt mit

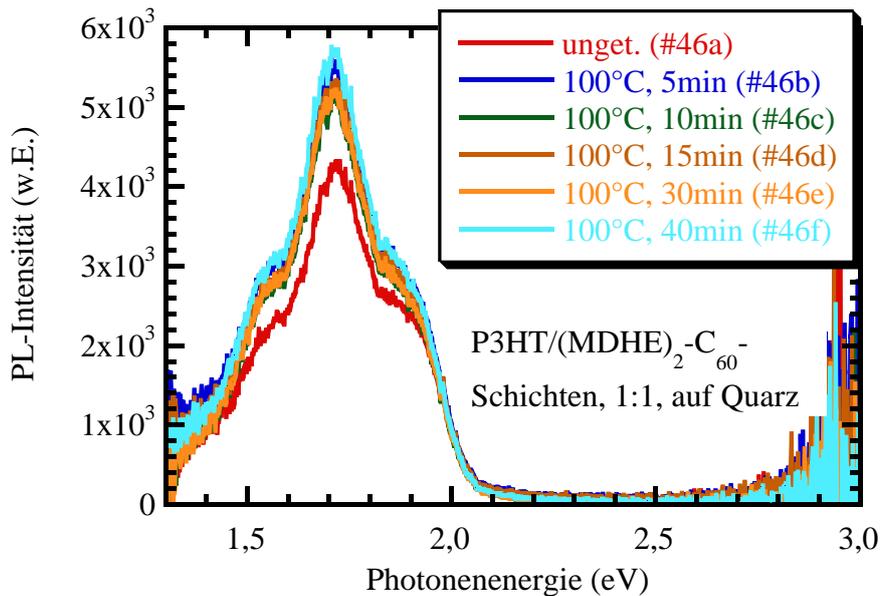


Abbildung 5.28: PL-Messdaten von verschieden lang getemperten P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten (1:1). Es ist eine deutliche Abgrenzung der Messkurven in zwei Gruppen (ungetempert / Temperung 5 Minuten und länger) zu erkennen. Das starke Rauschen im Bereich von 1,3 bzw. 3,0 eV ist auf die Messapparatur in Kombination mit den relativ geringen PL-Intensitäten der Probe zurückzuführen.

der Temperzeit an, geht jedoch ab 5 Minuten Temperzeit in die Sättigung über (s. Abb. 5.27). Der Effekt, dass lange Temperzeiten mit einer Temperung bei konstanten 100°C zu nur geringen Steigerungen der P3HT-Kristallinität führen, wurde bereits an P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten im Kapitel 5.2.2 diskutiert und mit der zu niedrigen Tempertemperatur erklärt.

Die ordentlichen Absorptionskoeffizienten (s. Abb. 5.29) zeigen bei ca. 2,5 eV den bereits in vorangegangenen Kapiteln erläuterten, typischen Zusammenhang zwischen der P3HT-Kristallisation und der P3HT-Absorption, wobei die Spektren wieder in zwei Gruppen, die ungetemperte Schicht und die getemperten Schichten, unterschieden werden können. Ursache ist auch hier die geringe Änderung der P3HT-Kristallinität. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch bei ca. 3,7 eV zu sehen. Während PCBM-C₆₀ und MDHE-C₆₀ hier einen Absorptionspeak zeigen, fehlt dieser bei (MDHE)₂-C₆₀. Die SE-Messungen der getemperten P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten bestätigen somit das Absorptionsverhalten der reinen (MDHE)₂-C₆₀-Schicht (s. Abb. 5.21). Auch hier fehlte beim (MDHE)₂-C₆₀ der 3,7 eV Absorptionspeak, obwohl dieser in reinem C₆₀-Fulleren vorhanden ist [135, 136]. Ursache

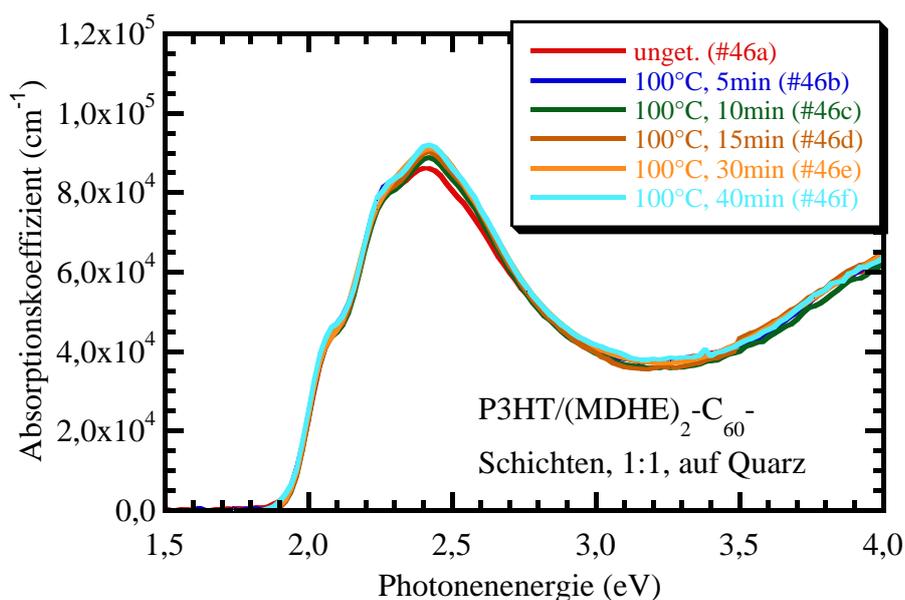


Abbildung 5.29: Die Abbildung zeigt die Absorptionskoeffizienten (α_o) von verschiedenen lang getemperten P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten (1:1). Wie schon im PL-Diagramm unterscheiden sich die verschiedenen stark getemperten Proben nur unwesentlich. Bemerkenswert ist das vollständige Fehlen der 3,7 eV Fulleren-Absorption, obwohl diese auch in reinem C₆₀-Fulleren auftritt [135, 136].

dafür ist ein anderes elektronisches Verhalten des (MDHE)₂-C₆₀ auf Grund der zweiten MDHE-Seitenkette (s. Abb. B.4), welche am (MDHE)₂-C₆₀-Molekül angebracht ist. Dieses andere elektronische Verhalten ist bereits an dieser Stelle ein erstes Indiz für ein anderes Funktionieren des (MDHE)₂-C₆₀ als Elektronenakzeptor in polymeren Solarzellen mit P3HT.

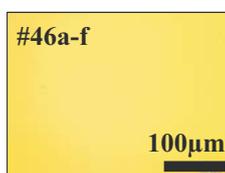


Abbildung 5.30: Lichtmikroskopbilder von verschiedenen lang getemperten P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten (1:1). Im Vergleich zu den P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten (s. Abb. 5.26) sind alle Aufnahmen identisch, zeigen keinerlei Mikrophasenagglomeration und keine Änderung durch die Temperung [137].

Um die Messserie in vergleichbarer Weise wie bei P3HT/MDHE-C₆₀ abzuschließen, zeigt Abbildung 5.30 die Lichtmikroskopbilder der P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-

Schichten. Alle Aufnahmen sind identisch, zeigen keinerlei Mikrophasenagglomeration und keine Veränderungen durch den Temperprozess. Die Schichten sind überdurchschnittlich homogen.

Zusammenfassend ist für die Mischschichtsysteme P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ zunächst festzustellen, dass sich P3HT entsprechend den Erkenntnissen von P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten verhält. Es zeigt sich als Unterschied, dass eine längere Temperung mit 100°C von bis zu 40 Minuten nicht zu den gleichen starken Effekten in der Kristallinität und der Absorption führt, wie es mit 125°C der Fall wäre.

Die Fulleren-Derivate zeigen untereinander große Unterschiede. Während das (MDHE)₂-C₆₀ nicht kristallisiert und damit dem PCBM-C₆₀ in diesem Punkt sehr ähnlich ist, zeigt MDHE-C₆₀ ein starkes kristallines Verhalten [6]. Von diesem morphologischen Standpunkt aus gesehen, könnten P3HT-Solarzellen mit (MDHE)₂-C₆₀ bzw. PCBM-C₆₀ zu ähnlichen Ergebnissen in den elektrischen Eigenschaften führen, die sich von Solarzellen mit P3HT/MDHE-C₆₀ deutlich abgrenzen. Auch die unterschiedlichen absoluten Intensitäten der PL (s. Abb. 5.24 und 5.28) unterstützen diese Annahme.

Kapitel 6

Morphologie-Modell von P3HT/Fulleren-Derivat-Schichten

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die experimentellen Messergebnisse der drei Materialsysteme P3HT/PCBM-C₆₀, P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ erläutert. Es soll im Weiteren der Versuch unternommen werden, ein gemeinsames Morphologie-Modell zu entwickeln.

6.1 Gemeinsamkeit P3HT als verschlauftes Netzwerk

Die Gemeinsamkeit der drei Materialsysteme für den Einsatz in dünnen Schichten für polymere Solarzellen ist die Verwendung des Polymers P3HT als nano-strukturierte Trägersubstanz, in die sich die verschiedenen Fulleren-Derivate „einpassen“ müssen. Ausgangspunkt für die Modellbildung soll deshalb das P3HT sein. Abbildung 6.1 fasst die morphologischen Eigenschaften des P3HT in einem Modell zusammen. In den folgenden Abschnitten wird dieses Modell physikalisch erläutert.

Wie die Ergebnisse aller drei Materialsysteme zeigen, bildet P3HT in durch Schleuderbeschichtung hergestellten, dünnen Schichten (100)-Kristallite von ca. 8-10 nm aus. Andere Orientierungen wurden in dünnen Schichten nicht nachgewiesen (s. Abb. 5.2) [5, 8–11]. Insbesondere wird dies durch alle XRD-Untersuchungen bestätigt.

Beeinflusst man das Polymer durch gezielte Vor- und Nachbehandlung bei Variation der Tempertemperatur, Temperzeit, des Lösungsmittels und des Mischungs-

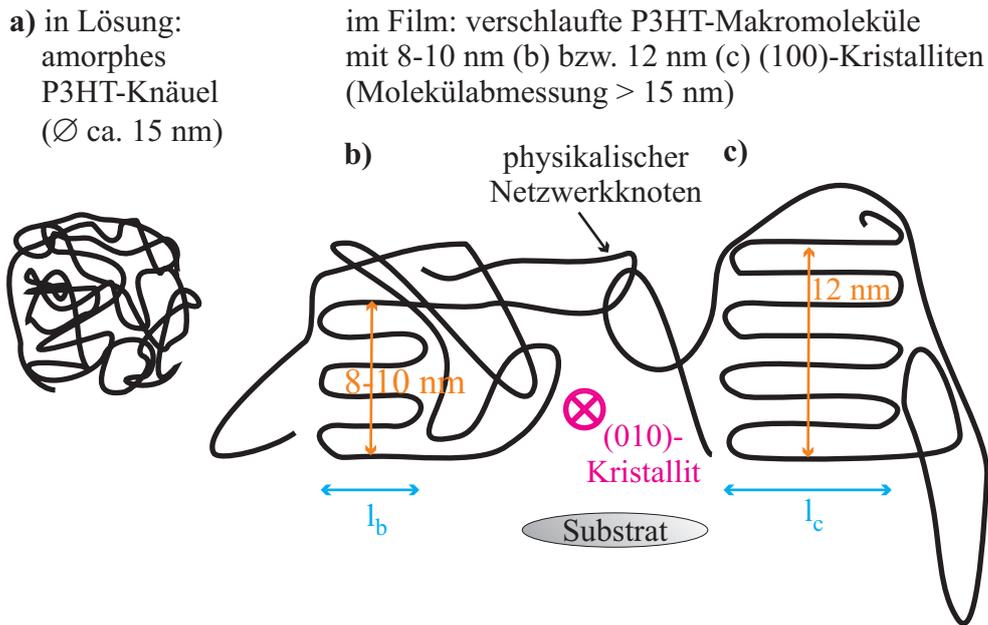


Abbildung 6.1: Das schematische, 2-dimensionale Morphologie-Modell des P3HT (die schwarzen Linien symbolisieren die Hauptkette des Polymers) zeigt in a) ein kristallitfreies, amorphes Polymerknäuel und zwei verschlaufte P3HT-Makromoleküle mit je einem (100)-Kristallit (s. Abb. 5.2) von 8-10 nm (b) bzw. 12 nm Größe (c). Das Makromolekül mit dem kleineren Kristallit (b) oder auch nur einen Kristallisationskeim beinhaltend (hier nicht dargestellt), kann in un-behandelten P3HT- bzw. P3HT-Fulleren-Schichten vorkommen. Durch Vor- und Nachbehandlung der Schichtstruktur kann der P3HT-(100)-Kristallit auf 12 nm anwachsen (c) bzw. ein ebenso großer, neuer (100)-Kristallit aus einem Kristallisationskeim entstehen. Auch die durchschnittlich gestreckte Länge der Hauptketten wächst durch die Vor- und Nachbehandlung an ($l_b < l_c$). In Richtung senkrecht zum Kristall (siehe Kreuz) wird eine (010)-Kristallausbildung unterstützt. Die Abmessung der Makromoleküle ist größer als der Durchmesser des Polymerknäuels.

verhältnisses (s. vorangegangene Kapitel) reagiert das P3HT-Netzwerk in der Art und Weise, dass sich die Kristallinität der Schicht erhöhen lässt. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Anzahl der (100)-Kristallite stark zunimmt. Zur Steigerung der Schichtkristallinität trägt auch bei, dass die (100)-Kristallite in ihrer Größe auf ca. 12 nm anwachsen. Diese Interpretation wird von allen XRD-Daten bestätigt. Die SE-Messungen lassen sowohl eine Unterstützung der Aussage bezüglich der Steigerung der Anzahl der Kristallite als auch bezüglich des Kristallitwachstums zu. In den SE-Spektren ist die ordentliche Komponente des Absorptionskoeffizienten stets

stärker ausgebildet als die außerordentliche Komponente (optische Anisotropie [8,9]). Da die Absorption des Lichtes entlang der Hauptkette des P3HT am stärksten ist (s. Kap. 2.3.1), muss auch nach den SE-Daten eine Parallelisierung der Polymerhauptketten bezüglich des Substrates während der Vor- und Nachbehandlung eingesetzt haben.

Ein Polymer wie P3HT darf man sich nicht als lang ausgestreckte Kette in der Schicht vorstellen. Wenn sich P3HT in Lösung befindet, treten die Polymermakromoleküle in Form von wenig verschluchten P3HT-Knäueln auf, deren typischer Durchmesser im Bereich von 15 nm liegt [86,138]. Mittels Lichtstreuexperimenten konnte für Poly(3-Oktylthiophen) mit einem Molekulargewicht von 42.300 g/mol, welches damit dem in dieser Arbeit verwendeten Molekulargewicht für P3HT¹ sehr nahe kommt, ein Knäueldurchmesser von 12,8 nm nachgewiesen werden. Wie zu erwarten, zeigen diese Studien unter der Nutzung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran eine Zunahme des Durchmessers mit dem Molekulargewicht [139]. Die Knäuel-Form wird durch zahlreiche Rückfaltungen in der Hauptkette des Polymers erreicht, welche durch die für P3HT typischen Konformationen, meist „trans“ und „gauche“, erst ermöglicht werden [140].

Bei der Herstellung der dünnen Filme entstehen bereits erste kleine Bereiche in den P3HT-Knäueln, in denen die Hauptketten auf kurzen Abschnitten parallel zum Substrat gestreckt vorliegen. Diese bereits vororientierten Kettenabschnitte dienen als Kristallisationskeime für den nun folgenden Strukturierungsprozess, der bedingt durch das rasche Verdampfen des Lösungsmittels während z.B. der Schleuderbeschichtung sehr schnell abläuft. Die im Vergleich zum P3HT-Knäuel kleinen Lösungsmittelmoleküle durchdringen die Knäuel. Durch die Bewegung der kleinen Lösungsmittelmoleküle kann die Segmentdynamik der Polymerketten für den einsetzenden Kristallisationsprozess auch für die kurze Zeit des Schleuderbeschichtungsvorgangs aufrecht erhalten werden [141–144]. An den Kristallisationskeimen beginnend wächst der (100)-P3HT-Kristallit heran. Dabei werden Polymerkettenabschnitte aus der amorphen Matrix des P3HT-Knäuels heraus gelöst und durch entsprechende Rückfaltungen zu der Lamellenstruktur des (100)-P3HT-Kristallites umgeformt. Die Streckung der Polymerketten führt zur Kristallisation des Polymermakromoleküls [145]. Der Vorgang endet, wenn das Lösungsmittel vollständig aus der Schicht verdampft ist. Da dies von der Art des Lösungsmittels, das heißt insbesondere von dessen Molekülgröße und -gewicht, abhängt, ist die Wahl des geeigneten Lösungs-

¹ ca. 40.000 g/mol Rieke Metals, Inc.

mittels als ein wichtiger Vorbehandlungsparameter anzusehen.

Das aus diesem Prozess resultierende Gebilde hat nicht mehr die Form und Abmessungen des zuvor gezeigten P3HT-Knäuels. Vielmehr ist das P3HT-Makromolekül nun so angeordnet, dass eine amorphe Matrix keiner festgelegten Form eine lamellenartige, in Folgenden (100)-Kristallit genannte, Struktur umgibt. Die Kettenabschnitte der amorphen Matrix falten sich auch vielfach zu benachbarten Polymermakromolekülen und verschlaufen dort über physikalische Netzwerkknoten mit deren amorphen Matrizen, wodurch das verschlaufte P3HT-Netzwerk der gesamten Schicht entsteht.

Die mehr oder weniger in den verschlaufenen amorphen Matrizen „eingebetteten“ (100)-Kristallite können Größen von 8-10 nm erreichen. Nach der Vor- und Nachbehandlung einer Schicht kann die Kristallitgröße auf 12 nm anwachsen. Die experimentellen Ergebnisse 8-10 nm bzw. 12 nm stimmen sehr gut mit der zuvor für die P3HT-Knäuel gefundenen Größe von 15 nm überein. Zugleich erklärt der beschränkende Fakt des 15 nm-Durchmessers die gefundene Obergrenze von 12 nm für die (100)-Kristallite. Es ist daher auch zu schlussfolgern, dass ein (100)-Kristallit nur innerhalb eines Polymermakromoleküls und nicht über mehrere Moleküle ausgedehnt vorliegt. Diese Annahme wird durch das Molekulargewicht des verwendeten P3HT unterstützt. Nach diesem besteht ein P3HT-Makromolekül aus ca. 100 chemischen Wiederholeinheiten. Entsprechend der chemischen Bindungen ergibt sich für eine Wiederholeinheit eine Länge von ca. 0,8 nm [138]. Ein 12 nm (100)-Kristallit mit einem Netzebenenabstand von 1,6 nm besteht aus ca. 7 beugenden Netzebenen. Das heißt, dass für jede Netzebene unter der idealisierten und nicht zu erreichenden Annahme eines vollständig kristallinen Makromoleküls ca. 14 Wiederholeinheiten zur Verfügung stehen. Dies bedeutet, dass die Länge der gestreckten P3HT-Hauptketten im (100)-Kristallit maximal 11 nm beträgt und stimmt damit auch in dieser Raumrichtung sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten von 12 nm in senkrechter Richtung zum Substrat überein.

Durch äußere Einflussnahme mit den oben genannten Möglichkeiten wird der Effekt der Ausbildung der (100)-strukturierten Bereiche innerhalb eines P3HT-Makromoleküls verstärkt. Ursache ist, dass der neue Zustand wegen der gestiegenen Ordnung zwar ein entropisch niedriger, jedoch ein energetisch günstigerer ist als zuvor. Dass die Entropie während des Temperns nicht ansteigen muss, ist dadurch zu begründen, dass die Schicht aus P3HT und Lösungsmittel nach unten Kontakt zum Substrat und nach oben zur Umgebungsatmosphäre hat und damit ein nicht abge-

schlossenes thermodynamisches System vorliegt. Unter Berücksichtigung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ergibt sich Gleichung (6.1) [146].

$$dU - TdS \leq \delta W \quad (6.1)$$

Darin sind U die innere Energie, T die Temperatur, S die Entropie und W die Volumenarbeit (keine Reibung). Unter der Annahme einer konstanten Temperatur T ergibt sich Gleichung (6.2), wobei F als freie Energie definiert ist.

$$d(U - TS)|_{T=\text{konst}} \leq \delta W, \text{ mit : } F = U - TS \quad (6.2)$$

Definiert man auch das Volumen V als konstant, folgt hieraus, dass die Änderung der Volumenarbeit null beträgt ($\delta W=0$). Mit dieser Bedingung wird die Änderung der freien Energie wie folgt definiert (s. Gl. (6.3)).

$$dF|_{T,V=\text{konst}} = d(U - TS)|_{T,V=\text{konst}} \leq 0 \quad (6.3)$$

Zusammengefasst bedeutet dies, dass unter der praktischen Annahme einer konstanten (Temper)-Temperatur und eines konstanten Schichtvolumens die Prozesse nicht in Richtung maximaler Entropie, sondern in Richtung des Minimums der freien Energie ablaufen.

Durch die Zufuhr von Energie beim Temperprozess steigt die Segmentdynamik der Polymerketten stark an. Hierdurch werden Konfirmationen möglich, die zuvor energetisch nicht erreichbar waren. Da die „trans“-Konfirmation die energetisch günstigste Anordnung ist und zugleich einer gestreckten Hauptkette zu Grunde liegt, ist das Wachstum der (100)-Kristallite, aus nach wie vor zahlreich vorhandenen Kristallisationskeimen, aber auch aus bereits vorhandenen kleineren (100)-Kristalliten, leicht nachzuvollziehen [140, 141, 147].

Um weitere Aussagen zum Kristallisationsprozess machen zu können, muss bei Polymeren wie P3HT eine Diskussion bezüglich der Glas temperatur und auch der Schmelztemperatur erfolgen. Diese Größen können mittels der Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt werden [148, 149]. Auch eignet sich diese Methode beim Vorliegen einer Referenzprobe mit 100% Schichtkristallinität dazu, das Ausmaß, das heißt beispielsweise im Sinne einer Prozentangabe, der P3HT-Kristallinität in einer beliebigen Schicht bestimmen zu können. Dies ist auf Grund der Apparatefunktion mit der XRD-Messapparatur nicht möglich.

DSC-Messungen ergeben für regioregulares P3HT eine Glas temperatur von $T_g \approx 3^\circ\text{C}$ (s. Abb. 6.2) und eine Schmelztemperatur von $T_s \approx 228^\circ\text{C}$ (s. Abb.

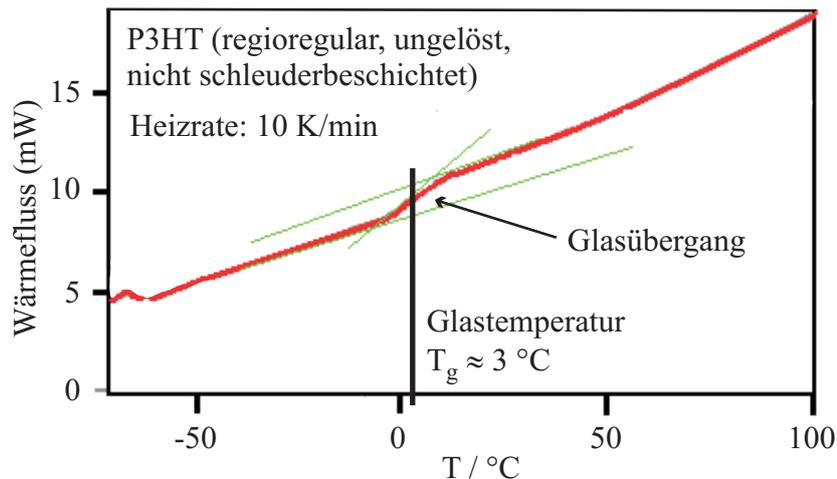


Abbildung 6.2: Mit der DSC-Methode konnte die Glastemperatur von regioregularem P3HT auf ca. 3°C bestimmt werden. Für die Messungen wurde ein „Perkin-Elmer 7 Series Thermal Analysis System“ verwendet [138].

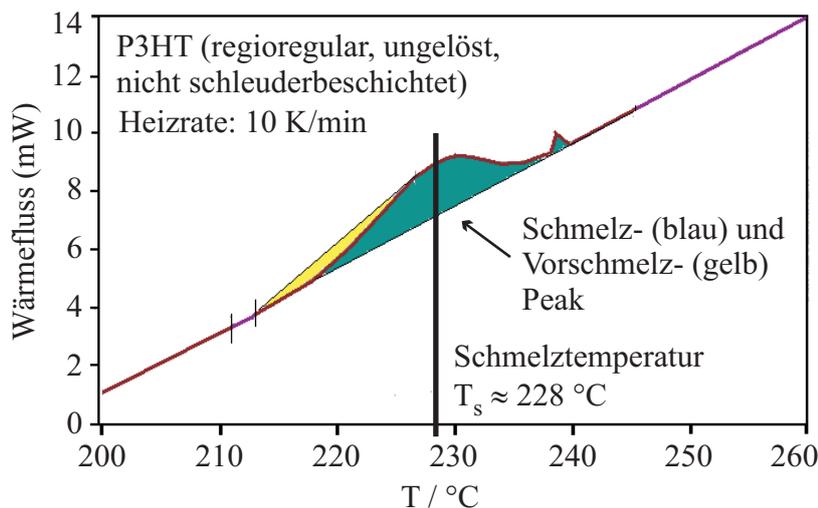


Abbildung 6.3: Die Schmelztemperatur von regioregularem P3HT wurde mittels der DSC auf ca. 228°C bestimmt. Für die Messungen wurde ein „Perkin-Elmer 7 Series Thermal Analysis System“ verwendet [138].

6.3) [138]. Andere Quellen gehen, je nach Molekulargewicht und Typ des P3HT (regiorandom, regioregular), von $T_g \approx -3^\circ\text{C}$ und $T_s \approx 225^\circ$ aus [71]. Damit ein Polymer die Struktur, das heißt die Konformation der Kettenabschnitte, variieren kann, muss dies oberhalb der Glastemperatur und unterhalb der Schmelztemperatur geschehen. Liegt die Temperatur unterhalb der Glastemperatur, sind lediglich lokale Umordnungsprozesse, das heißt auf ein Segment der Polymerkette beschränkt, möglich. Da sich keine benachbarten Segmente mit umordnen, kann keine Änderung des Makromoleküls und damit keine Strukturierung der Schicht erfolgen. Befindet man sich

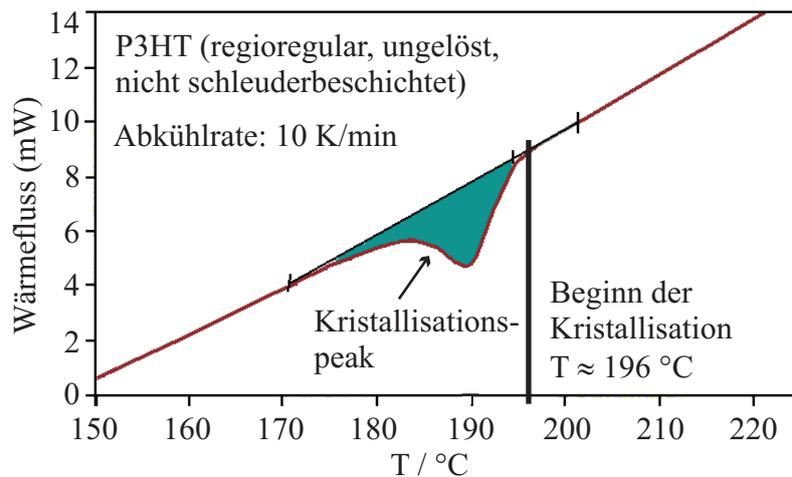


Abbildung 6.4: Mit der DSC wurde ermittelt, dass die Kristallisation von regioregularem, zuvor nicht in einem Lösungsmittel gelöst und nicht schleuderbeschichtetem P3HT bei ca. 196°C einsetzt. Das heißt, dass P3HT zwischen Glastemperatur und Schmelztemperatur kristallisieren kann. Für die Messungen wurde ein „Perkin-Elmer 7 Series Thermal Analysis System“ verwendet [138].

oberhalb der Glastemperatur, werden aus den lokalen Umordnungsprozessen kooperative Bewegungen, die sich über mehrere Polymersegmente erstrecken. Hierdurch ist die Polymerkette zu Rückfaltungen in größeren Bereichen fähig. Wie stark die Umordnungsprozesse sind, hängt von der eingebrachten Energie, beispielsweise in Form von der Tempertemperatur ab. Erreicht man die Schmelztemperatur bzw. bereits den Bereich des „Vor-Schmelzens“ (s. Abb. 6.3), kann keine gezielte Strukturierung mehr erfolgen, da das Polymer schlichtweg aufgeschmolzen und vom „Substrat laufen würde“, da alle Polymerketten mit einer sehr hohen Dynamik in der Schicht vorliegen. Mit einer Temperatur von 125°C liegt die Temperprozessstemperatur von P3HT somit in einem günstigen Bereich zwischen Glas- und Schmelztemperatur.

Dass P3HT im Bereich zwischen Glas- und Schmelztemperatur zur Kristallisation fähig ist, zeigen ebenfalls auch die DSC-Messungen (s. Abb. 6.4). Beim Temperprozess erhöht man die Temperatur der Schicht, so dass eine hohe Segmentdynamik in den Polymerketten entsteht. Beim Abkühlen ordnen sich die Ketten zu kristallinen Domänen und geben dabei Kristallisationswärme ab, was sich in der DSC als negativer Wärmefluss widerspiegelt. Dass bei dem in Abbildung 6.4 vermessenen P3HT ab einer Temperatur von ca. 196°C die Kristallisation einsetzt, steht nicht im Widerspruch zur gefundenen Temperprozessstemperatur von 125°C. Bei dem in der DSC und für die in dieser Arbeit getemperten Solarzellenschichten liegt P3HT

in einer grundsätzlich anderen morphologischen Struktur vor. So ist das P3HT der DSC nicht gelöst oder schleuderbeschichtet worden und somit existieren nur sehr wenige, kleine (100)-Kristallite bzw. Kristallisationskeime. Dementsprechend setzt die Kristallisation in der DSC erst bei viel höheren Temperaturen ein, da die Segmentdynamik von weitaus mehr Polymerketten erhöht werden muss. Bei der Temperung der zuvor in einem Lösungsmittel gelösten und anschließend schleuderbeschichteten Filme für polymere Solarzellen liegen viele Ketten bereits kristallin vor, wodurch geringere Temperaturen (125°C) ausreichend sind, um den Kristallisationsprozess zu starten.

Wesentlich ist auch, dass je nach Anbringung, Windanströmung usw. des Bauelementes der polymeren Solarzelle eine Betriebstemperatur von 30-60°C [150] nah genug an der Glastemperatur und entfernt genug von der Kristallisationstemperatur des P3HT liegt, so dass das Ausmaß der kooperativen Konformationsänderungen so beschränkt bleibt, dass die zuvor beim Tempern mit 125°C erzeugte Kristallinität nicht zerstört wird.

Bei allen Vor- und Nachbehandlungsmethoden bleibt stets, durch die grundsätzliche Eigenschaft der Polymermakromoleküle, Rückfaltungen zu bilden, gewährleistet, dass verschiedene Makromoleküle untereinander verschlauft sind und so ein zusammenhängendes P3HT-Netzwerk aufbauen. Die Verschlaufung erfolgt über physikalische Netzwerkknoten und nicht über chemische Bindungen (s. Abb. 6.1). Dies ist ein wichtiges Merkmal des P3HT für die Funktionalität der Solarzelle.

Da die XRD-Messapparatur nicht geeignet ist, sogenannte „in plane“-Untersuchungen durchzuführen, können damit keine Aussagen gemacht werden, wie die Struktur der P3HT-Kristallite in der Ebene parallel zum Substrat aussieht. Abschätzungen in der Richtung der parallel zum Substrat und gestreckt vorliegenden Hauptketten erfolgten bislang nur auf Grund des Molekulargewichtes des P3HT (s. oben). Ein Polymermakromolekül ist ein 3-dimensionales Gebilde, und daher ist das Wachstum der (100)-Kristallite in nur senkrechte Richtung zum Substrat unwahrscheinlich. Diese Annahme wird durch die in den experimentellen Kapiteln dieser Arbeit gezeigten SE- und insbesondere PL-Ergebnisse unterstützt. Würde der Kristallit nur in senkrechter Richtung zum Substrat wachsen, könnten in den zwei Raumrichtungen der Ebene des Substrates die Exzitonen auf den nach wie vor kurzen Bahnen zum Rand eines Polymermakromoleküls diffundieren, um hier am Fulleren getrennt zu werden. Dass dem nicht so ist, zeigt die gestiegene Rekombination im Polymer,

was sich in den erhöhten PL-Intensitäten widerspiegelt. Demzufolge muss der durch die XRD detektierte (100)-Kristallit (Wachstumsrichtung senkrecht zum Substrat) auch entlang der beiden Raumrichtungen in der Ebene parallel zum Substrat generell kristallin vorkommen und durch die Vor- und Nachbehandlung anwachsen.

Deshalb ist davon auszugehen, dass sich bezüglich der einen Raumrichtung in der Ebene des Substrates auch die durchschnittlich gestreckte Kettenlänge zwischen zwei Rückfaltungen leicht erhöht (s. Abb. 6.1: $l_b < l_c$). Mit Raman-Messungen wurde die Streckung der Hauptketten bei getemperten P3HT-Schichten belegt [69].

Aus den erläuterten Zusammenhängen folgt auch, dass die (100)-Kristallite in der nun noch fehlenden, dritten Raumrichtung (ebenfalls parallel zur Substratebene) einen (010)-b-Achsen-Kristallit (s. Abb. 5.2 b) ausbilden (s. Kreuz in Abb. 6.1). Hierdurch wird das P3HT-Kristallit-Wachstum bezüglich der drei Raumrichtungen komplett.

Abschließend sei zum Vorbehandlungsparameter Mischungsverhältnis gesagt, dass sich dieser ebenfalls auf die P3HT-Kristallitbildung auswirkt. Bei einem zu großen Fulleren-Anteil ist der Druck auf die Polymermakromoleküle und damit auf sich in der Ausbildung befindliche Kristallite groß und wirkt demzufolge hemmend auf die Kristallisation.

6.2 Unterschiedliches morphologisches Verhalten der Fullerene

Die drei Fulleren-Derivate PCBM- C_{60} , MDHE- C_{60} und (MDHE) $_2$ - C_{60} bauen alle auf dem Fulleren C_{60} auf, sind aber bezüglich ihrer Seitenketten anders modifiziert (s. Abb. B.2, B.3, B.4). Hieraus ist das unterschiedliche morphologische Verhalten zu erklären.

Zu Beginn der Betrachtung ist festzustellen, dass die Fullerene mit ihrem mittleren C_{60} -Durchmesser von ca. 1 nm wesentlich kleiner [126] und damit in der Schicht beweglicher sind als die P3HT-Makromoleküle (>15 nm). Die Beweglichkeit der Fulleren-Derivate wird in Folge der organischen Seitenketten reduziert, bleibt jedoch noch wesentlich höher, als die der untereinander im P3HT-Netzwerk verschlauferten P3HT-Makromoleküle. Insbesondere steigt die Fulleren-Derivat-Beweglichkeit stark an, wenn geeignete Lösungsmittelmoleküle und besonders höhere Temperaturen beim Tempern die kinetische Energie der Fullerenmoleküle stark erhöhen (s.

Gl. (6.4) [100].

$$E_{\text{kin}} = \frac{f}{2}kT \quad (6.4)$$

Darin ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und f die Anzahl der Freiheitsgrade des Fulleren-Derivates. Als Richtgröße sei für ein C_{60} -Molekül angegeben, dass das gesamte Molekül drei Freiheitsgrade der Translation und drei Freiheitsgrade der Rotation hat. Zusätzlich kommen je nach Temperatur noch maximal 174 Freiheitsgrade von internen vibronischen Schwingungen der einzelnen Kohlenstoffatome des C_{60} -Moleküls hinzu, so dass ein C_{60} -Molekül insgesamt bis zu $f=180$ Freiheitsgrade aufweisen kann [151].

Wie mit AFM-, TEM- und REM-Aufnahmen gezeigt wurde [65–67], wird gerade durch den Prozess des Temperns die Möglichkeit geschaffen, dass die Fullerene durch ihre hohe Mobilität in der Schicht wandern können und sich so in Clustern agglomerieren. Sehr wichtig in diesem Zusammenhang ist jedoch, dass gerade beim Tempern durch das „Wegwandern“ der Fullerene freier Platz geschaffen wird, um dem P3HT-Netzwerk bzw. einzelnen P3HT-Makromolekülen die Möglichkeit zu geben, P3HT-Kristallite auszubilden bzw. bestehende Kristallite weiter anwachsen zu lassen und so die Verschlaufungen zu benachbarten P3HT-Makromolekülen aufzubauen.

In den experimentellen Kapiteln dieser Arbeit wurde mit der XRD gezeigt, dass Kristallite in dünnen Schichten nur bei MDHE- C_{60} auftreten. PCBM- C_{60} und (MDHE) $_2$ - C_{60} bilden in dünnen Schichten, auch unter der Einflussgröße des Temperns, keine kristallinen Agglomerate aus.

Die Ursache hierfür ist in den verschiedenen Seitenketten der Fulleren-Derivate und der damit einhergehenden Molekülstruktur zu suchen. Betrachtet man das PCBM- C_{60} -Molekül wie es im Anhang gezeigt ist (s. Abb. B.2), kann es bezüglich einer vertikalen und durch den C_{60} -Mittelpunkt verlaufenden Spiegelachse als unsymmetrisch bezeichnet werden. Diese Unsymmetrie hindert das PCBM- C_{60} in dünnen Schichten daran, die in der Pulverform durchaus vorhandene fcc-Kristallstruktur auszubilden [5]. Da auch in reinen, dünnen PCBM- C_{60} -Schichten keine Kristallinität ausgebildet wird, darf nicht das Verhalten des P3HT als Ursache angesehen werden [1, 8–11]. Vielmehr ist es so, dass dem PCBM- C_{60} beim Schleuderbeschichten durch das schnelle Verdampfen des Lösungsmittels schlichtweg nicht genügend Zeit bleibt, die komplexe fcc-Struktur auszubilden. Auch späteres Tempern reicht nicht aus, um die Bedingungen für den Umordnungsprozess vom ungeordneten, ineinander über die polymerartigen Seitenketten verschlauften Cluster zu einem kristallinen

Cluster zu ermöglichen.

Entsprechend dem gleichen Vorgehen bezüglich der Bestimmung der Molekülsymmetrie von PCBM-C₆₀ sind MDHE-C₆₀ (s. Abb. B.3) und (MDHE)₂-C₆₀ (s. Abb. B.4) zunächst von der Strukturformel her gesehen, als symmetrische Moleküle zu betrachten. Bei (MDHE)₂-C₆₀ ist es jedoch im Syntheseprozess nicht möglich, die Position der beiden MDHE-Seitenketten am C₆₀-Molekül statisch zu halten. In der Abbildung im Anhang sind die beiden Seitenketten jeweils oben und unten am Molekül entlang der zuvor definierten, vertikalen Spiegelachse angebracht. Dies ist jedoch nur eine vereinfachte Darstellung. Die Seitenketten sind bei mehreren Molekülen statistisch am C₆₀-Molekül verteilt. Diese variierende Positionierung der Seitenketten macht die (MDHE)₂-C₆₀-Substanz zu einem Isomergemisch [137] bestehend aus unsymmetrischen Molekülen. Hinzu kommt, dass nach theoretischen Rechnungen selbst im idealen Fall von symmetrisch am C₆₀-Molekül angebrachten Seitenketten kein symmetrisches (MDHE)₂-C₆₀-Molekül entsteht, da sich die Seitenketten unsymmetrisch um die C₆₀-Kugel herum drehen und dabei das C₆₀-Molekül regelrecht umschlingen (s. Abb. 6.5). Diese Unsymmetrie ist die Ursache für das nicht kristalline Verhalten des nach außen eher polymerartig wirkenden (MDHE)₂-C₆₀. Außerdem könnten die stark umschlingenden hexyl-artigen MDHE-Seitenketten dazu führen, dass das Fulleren für das P3HT so attraktiv gemacht wird, dass es sehr gut in das verschlaufte P3HT-Netzwerk eingelagert wird und somit auf Grund der geringen Phasenseparation das Fulleren-Perkolations-Netzwerk unterbrochen wird. Einen Anhaltspunkt hierfür liefert der Vergleich der Lichtmikroskopaufnahmen von P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ (s. Abb. 5.30 und 5.26). Hierauf wird in späteren Kapiteln noch näher eingegangen.

MDHE-C₆₀ hingegen besitzt nur eine MDHE-Seitenkette und somit sind alle Moleküle stets symmetrisch. Es bildet eine eigenständige, mit der angepassten fcc-Kristallinität von PCBM-C₆₀-Pulver nicht zu vergleichende und damit direkt auf die einzelne MDHE-Seitenkette zurückzuführende, Struktur aus. Mittels theoretischen Rechnungen konnten im MDHE-C₆₀-Molekül Abstände von ca. 1,3-1,4 nm berechnet werden (s. Abb. 6.6). Leider lässt sich aus den XRD-Ergebnissen die genaue Anordnung der kristallisierten Moleküle nicht herleiten. Lediglich der Abstand der in irgendeiner Art und Weise sich anordnenden, beugenden Netzebenen von $d \approx 2,3$ nm ist bekannt. Da es sich bei MDHE-C₆₀ um ein organisches Molekül mit einer polymerartigen Seitenkette handelt, sind Verzerrungen und Verschiebungen, wie man sie von amorphen Polymeren kennt, eher wahrscheinlich als eine hoch geordnete Struktur, wie z.B. in anorganischem kristallinen Silizium. Auf diesen Grundlagen

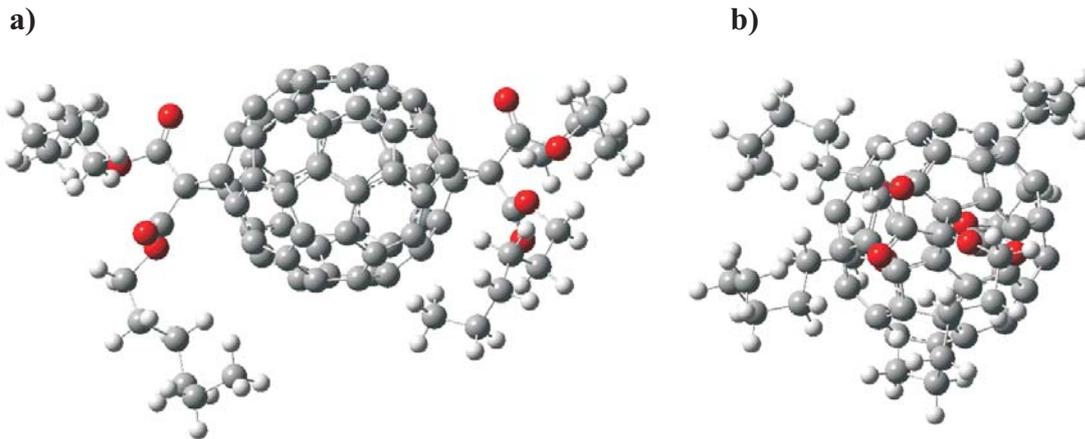


Abbildung 6.5: Das Computermodell von $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ zeigt, dass die Seitenketten die C_{60} -Kugel regelrecht umschlingen und dadurch ein unsymmetrisches $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ -Molekül entsteht. a) und b) zeigen zwei verschiedene Blickwinkel des selben Moleküls. Die Unsymmetrie ist die Ursache für die nicht kristallinen Eigenschaften des $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$. Die Rechnungen wurden mit dem Programm „Gaussian 03“ durchgeführt, © 2008 M. Reinmöller, W. J. D. Beenken (Fachgebiet Theoretische Physik I, TU Ilmenau).

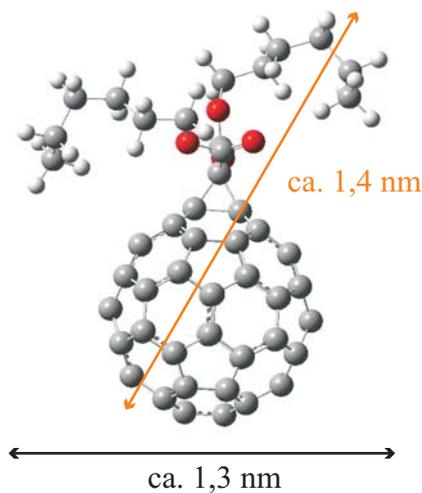


Abbildung 6.6: Das Computermodell von MDHE-C_{60} weist für ein Molekül Abstände im Bereich von 1,3-1,4 nm auf. Die Rechnungen wurden mit dem Programm „Gaussian 03“ durchgeführt, © 2008 M. Reinmöller, W. J. D. Beenken (Fachgebiet Theoretische Physik I, TU Ilmenau).

aufbauend und unter der Annahme, dass die Einheitszelle des Kristalls aus zwei MDHE-C_{60} -Molekülen gebildet wird, kann man die beiden Werte 2,3 nm und 2 mal 1,3 bis 1,4 nm dahingehend bewerten, dass sie zumindest dicht beieinander liegen und so die Möglichkeit zulassen, dass zwei MDHE-C_{60} -Moleküle die Grundeinheit

für einen Kristallit bilden. Diese Annahme unterstützt zugleich die zuvor genannte Aussage, dass das Isomergemisch von $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ mit positionsvariiender zweiter Seitenkette keine Kristallstruktur ausbilden kann. Der genaue Aufbau des MDHE-C_{60} -Kristallits kann, wie bereits erwähnt, aus den vorliegenden Daten nicht bestimmt werden, ist jedoch auch für die Funktion der polymeren Solarzelle nicht entscheidend. Das generelle Vorhandensein und die Stärke der Kristallinität sind hingegen von ausschlaggebender Bedeutung und daher ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit.

Vergleicht man die PL-Messdaten von P3HT/MDHE-C_{60} - (s. Abb. 5.24) und $\text{P3HT}/(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ -Schichten (s. Abb. 5.28) fällt auf, dass die Schichten mit MDHE-C_{60} eine um Faktoren 50-60 vergrößerte PL zeigen als die Schichten mit $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$. Da alle anderen Präparationsbedingungen gleich sind, ist als Ursache zu sehen, dass MDHE-C_{60} auf Nanometerskala Kristallite bildet und $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ nicht. Die verstärkte Rekombination in den P3HT/MDHE-C_{60} -Schichten zeigt, dass im Vergleich zu $\text{P3HT}/(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ -Schichten stark separierte und auf Nanometerskala kristalline Phasen von P3HT und MDHE-C_{60} vorliegen. Diese starke Materialtrennung kann natürlich nur gelingen, wenn die Phasen (P3HT -Bereiche und MDHE-C_{60} -Cluster) größer vorliegen als beispielsweise im $\text{P3HT}/(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$. Das bedeutet, dass aus den PL-Daten zu schlussfolgern ist, dass die kristallinen MDHE-C_{60} -Cluster größer sind als die nicht-kristallinen PCBM-C_{60} - bzw. $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ -Cluster.

Auch ein Vergleich der PL-Messungen innerhalb eines Schichtsystems unterstützt die soeben gemachte Aussage. Bei den P3HT/MDHE-C_{60} -Schichten nimmt die Kristallinität mit der Temperatur zu, dies wurde durch die XRD gezeigt. Zugleich steigt auch die PL-Intensität mit der Temperatur an. Die damit verbundene, ansteigende strahlende Rekombination ist in Folge der anwachsenden P3HT - und MDHE-C_{60} -Kristallinität auf die stärkere Trennung der Materialien in immer größer werdende Phasenbereiche zurückzuführen. Bei $\text{P3HT}/(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ -Schichten hingegen zeigt die XRD nur eine Zunahme, und das auch nur in begrenztem Maße, der P3HT -Kristallinität. Dementsprechend steigt auch die PL nur beim ersten Tempereschritt an und stagniert trotz weiterer Temperatur bei der gleichen PL-Intensität. Die fehlende Ausbildung von $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ -Kristalliten beschränkt die Größe der $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ -Cluster und somit auch das Ausmaß der Phasenseparation in der gesamten Schicht.

Die Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass das Agglomerieren von MDHE-C_{60} -Fulleren-Derivaten zu Clustern so effektiv vonstatten geht, dass sich auf Nanometerskala Kristallite ausbilden. Dies bedeutet, dass MDHE-C_{60} beispielsweise im Vergleich

zu PCBM-C₆₀ bereits zu Beginn des Temperns und bei niedrigeren Temperaturen Agglomerate ausbildet [65,86]. Diese können mit längeren Temperzeiten weiter anwachsen und in ihrem Inneren weiter kristallisieren. Es ist davon auszugehen, dass MDHE-C₆₀-Nanokristallite in Mischschichten aus Polymer und Fulleren von einer amorphen MDHE-C₆₀-Hülle umgeben sind, in der es zu einer partiellen Durchmischung von Polymer und Fulleren kommt. Dies ergibt eine entropisch günstigere Situation als bei einer scharfen Trennfläche und verringert somit die Oberflächenenergie des sich bildenden Kristalls. Dieser Effekt ist dem Oberflächenschmelzen ähnlich, wie es z.B. vom Wasser bekannt ist, bei dem die kristalline Eisphase von einem flüssigen, das heißt amorphen Wasserfilm bedeckt ist [152]. Durch die Stärke der amorphen Grenzschicht ergibt sich aber auch eine gewisse Mindestgröße für MDHE-C₆₀-Agglomerate, bevor diese in ihrem Inneren Kristallite bilden können (Mindestkeimgröße). So ist es also nicht verwunderlich, dass XRD-Messungen an P3HT/MDHE-C₆₀-Mischschichten gezeigt haben, dass erst ab einem MDHE-C₆₀-Anteil von $\geq 50\%$ eine Kristallisation auftreten kann [13], da vermutlich erst dann die Ausbildung hinreichend großer Agglomerate möglich wird [65,86].

Zusammenfassend wurde hier und in den Messergebnissen zuvor (s. Kap. 5.2 und 5.3) gezeigt, dass nur MDHE-C₆₀ in nanokristallinem Zustand innerhalb der sich beim Tempern ausbildenden Fulleren-Cluster vorliegt. PCBM-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ agglomerieren hingegen zu amorphen Clustern. PL-Daten unterstützen die Annahme, dass die kristallinen MDHE-C₆₀-Cluster größer sind als die nicht-kristallinen PCBM-C₆₀- bzw. (MDHE)₂-C₆₀-Cluster. Abbildung 6.7 fasst die Ergebnisse zusammen.

Zu Fulleren-Derivaten sei abschließend der Hinweis auf die Gruppe um *Troshin* gegeben. Hier wurden verschiedene Fulleren-Derivate in Hinblick auf den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Fulleren-Derivates (in Chlorbenzol) und dem Wirkungsgrad der P3HT-Solarzelle untersucht [129,130]. Die Verknüpfung dieser Ergebnisse mit den Erkenntnissen dieser Arbeit erscheint als ein lohnender Schritt zur Fortführung und Bündelung beider Forschungsaktivitäten.

6.3 Gemeinsames Morphologie-Modell

Alle morphologischen Resultate zu P3HT/PCBM-C₆₀-, P3HT/MDHE-C₆₀- und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Mischschichtsystemen sind in einem gemeinsamen Morphologie-Modell in Abbildung 6.8 zusammengefasst.

Ausgangspunkt des Modells ist eine Mischschicht aus einem verschlauften, in

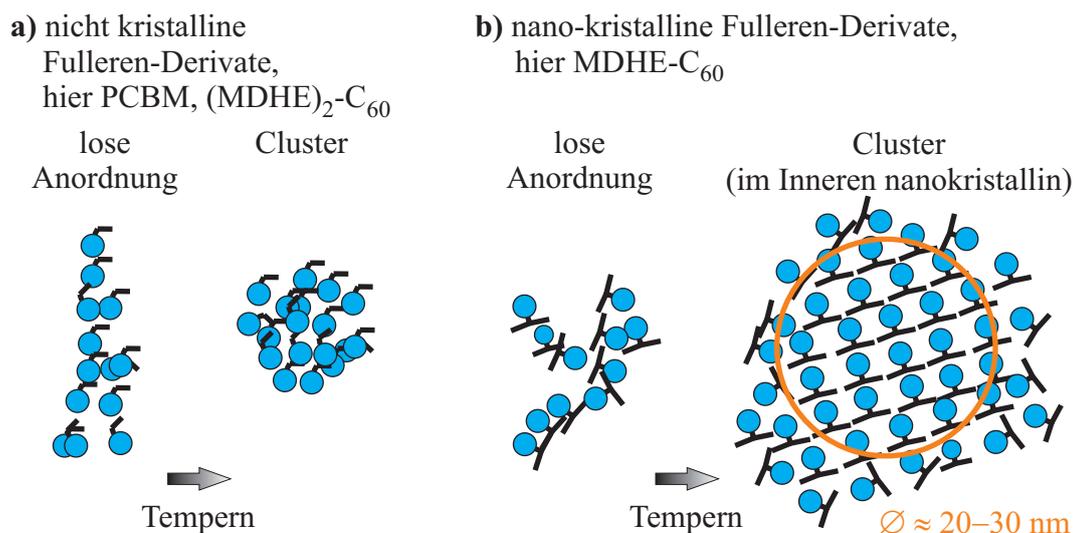


Abbildung 6.7: Das Morphologie-Modell für nicht kristallisierende a) und nano-kristallisierende b) Fulleren-Derivate. Bei beiden Fulleren-Typen bilden sich Cluster aus. Jedoch sind nur bei MDHE-C₆₀ die Cluster im Inneren auf Nanometerskala kristallin. Im Fall b) werden insbesondere auch größere Cluster gebildet.

geringem Maße kristallinen P3HT-Netzwerk mit einem beliebigen der genannten Fulleren-Derivate (s. Abb. 6.8 a). Die Fullerene liegen als wenig geclustertes Perkolations-Netzwerk in der Schicht vor.

Durch die Vor- und Nachbehandlung nimmt die Anzahl der P3HT-Kristallite stark zu. Auch die Größe der Kristallite steigt an. Die Fulleren-Derivate diffundieren durch den thermischen Einfluss des Temperns. Durch die Fulleren-Diffusion wird freier Raum in der Schicht geschaffen, welche die P3HT-Kristallisation maßgeblich mit begünstigt bzw. erst in einem solch starken Ausmaß ermöglicht.

Für die weitere Betrachtung unterscheiden wir die Fulleren-Derivate in zwei Typen mit verschiedenen grundsätzlichen Eigenschaften (s. Tab. 6.1). Dementsprechend ändert sich auch die weitere Entwicklung der Morphologie der Schicht unter dem Einfluss der Vor- und Nachbehandlungsparameter in Abhängigkeit vom jeweiligen Typ des Fullerenes.

Im Fall von nicht kristallisierenden Fullerenen, hier am Beispiel von PCBM-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀, entsteht aus der Ausgangsschicht die Struktur in Abbildung 6.8 b). Es bildet sich ein „**Fulleren-Derivat-Perkolations-Cluster-Netzwerk**“ aus, das in ein verschlauftes, zum Teil mit kristallinen Domänen durchsetztes, P3HT-Netzwerk eingelagert ist. Die Fulleren-Derivate des nicht kristallinen Types bilden kleinere, nicht kristalline Cluster aus. Durch die Größenbeschränkung der Cluster ist

Tabelle 6.1: Die Fulleren-Derivate werden in zwei Typen mit verschiedenen grundsätzlichen Eigenschaften unterschieden.

Merkm \ddot{a} l	Typ I	Typ II
Molek \ddot{u} lsymmetrie	nein	ja
nano-kristallin	nein	ja
Cluster-Bildung	ja (verschiedene Gr \ddot{o} Be)	ja (gr \ddot{o} Beere Cluster als Typ I)
Beispiele	PCBM-C $_{60}$ (MDHE) $_2$ -C $_{60}$	MDHE-C $_{60}$

das Fulleren weiterhin wie in der Ausgangsschicht dazu in der Lage, ein Perkulations-Netzwerk aufzubauen. Das heiBt, dass in der Schicht verbundene Fulleren-Pfade vorhanden sind. Zu (MDHE) $_2$ -C $_{60}$ soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass es durch die Lichtmikroskopaufnahmen Indizien daf \ddot{u} r gibt, dass es in Mischung mit P3HT zu keiner Clusterbildung kommt. Hierauf wird sp \ddot{a} ter n \ddot{a} her eingegangen.

Im Fall von nano-kristallisierenden Fullerenen, hier am Beispiel von MDHE-C $_{60}$, entsteht aus der Ausgangsschicht die Morphologie in Abbildung 6.8 c). Es entsteht eine „**Fulleren-Derivat-Kristallit-Cluster-Struktur**“, welche in ein weniger verschlauftes, zum Teil mit kristallinen Dom \ddot{a} nen durchsetztes P3HT-Netzwerk eingelagert ist. Die geringere Verkn \ddot{u} pfung im P3HT-Netzwerk entsteht in Folge der starken Phasenseparation von P3HT und nano-kristallisierendem Fulleren. Die Fulleren-Derivate des nano-kristallinen Typs bilden gr \ddot{o} Beere, nano-kristalline Cluster aus. Durch die gestiegene Clustergr \ddot{o} Be ist das Fulleren nicht mehr in der Lage, das Perkulations-Netzwerk in dem Umfang wie in der Ausgangsschicht aufrecht zu erhalten. Das heiBt, dass in der Schicht weniger verbundene Fulleren-Pfade vorhanden sind.

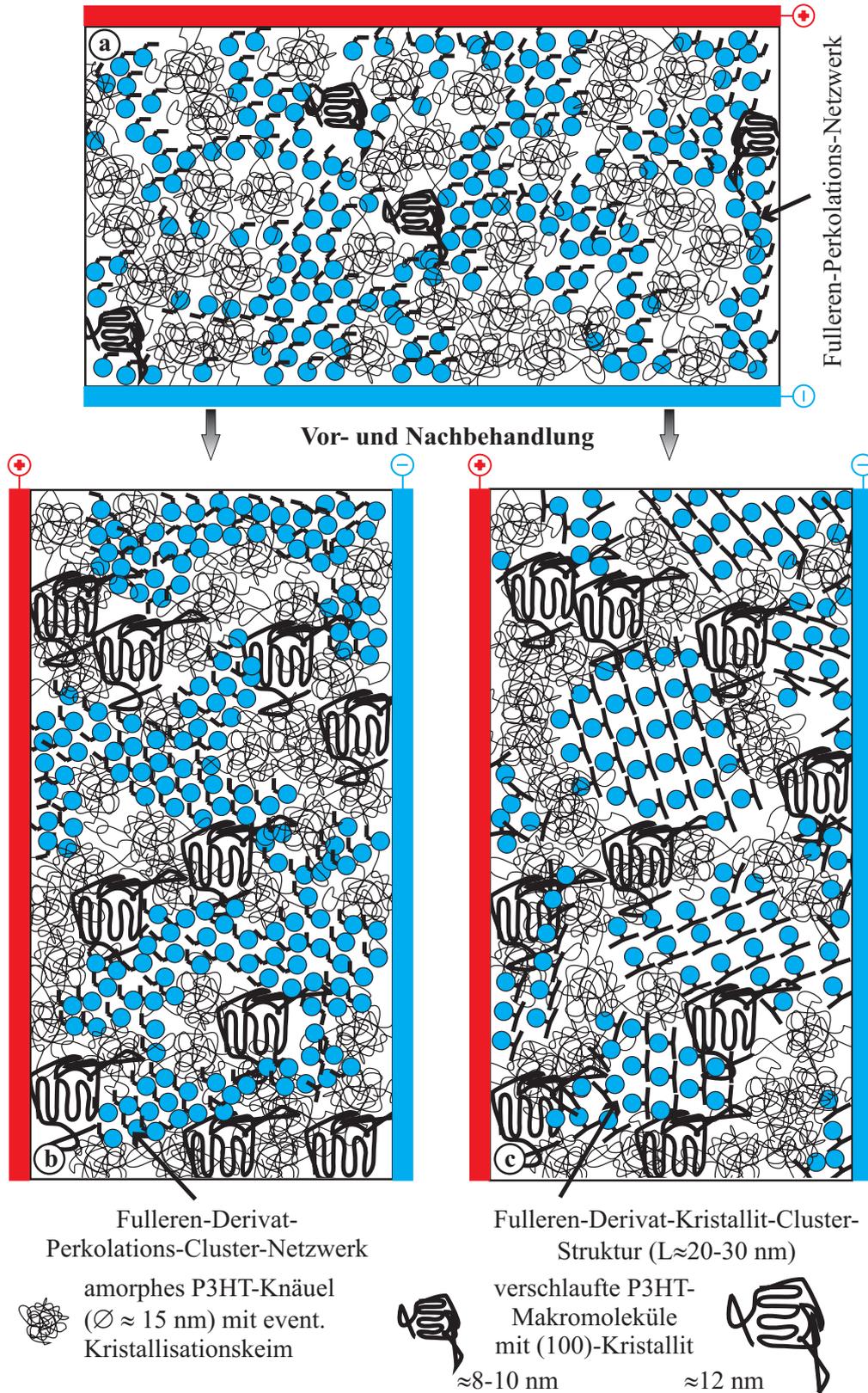


Abbildung 6.8: Das schematische, nicht maßstabgerechte und 2-dimensionale Morphologie-Modell für P3HT/Fulleren-Derivat-Mischschichten. Die Unterschiede entstehen durch 2 Typen von Fulleren-Derivaten.

Kapitel 7

Morphologie-Eigenschafts-Korrelation

Nach den Studien zur Bestimmung des Morphologie-Modells muss der Bezug zu dem eigentlichen Bauelement, der polymeren Solarzelle, hergestellt werden. Ob eine bestimmte Morphologie gut oder schlecht ist, entscheiden letztendlich die Eigenschaften der Solarzelle. Wie zu Beginn dieser Arbeit gezeigt wurde, soll dabei im Wesentlichen eine Korrelation zu den drei Parametern Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Wirkungsgrad der Solarzelle geschaffen werden.

Ausgangspunkt für das gemeinsame Morphologie-Modell waren drei verschiedene Mischschichtsysteme: P3HT/PCBM-C₆₀, P3HT/MDHE-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀.

Die Interpretationen bezüglich der Morphologie-Eigenschafts-Korrelation beziehen sich in Folge der Schlussfolgerungen aus dem Morphologie-Modell nicht mehr auf die drei Mischschichtsysteme, sondern auf den verallgemeinerten Typ des Morphologie-Modells des entsprechenden Mischschichtsystems. Wir unterscheiden daher die Mischschichten für polymere Solarzellen nach der Vor- und Nachbehandlung in zwei Materialklassen, deren Hauptunterschied in der vorhandenen bzw. wenig vorhandenen Perkolation des Fulleren-Derivates liegt (s. Tab. 7.1).

Aus Gründen der Übersichtlichkeit können jedoch nicht zu allen in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten Probenvariationen die elektrischen Kenngrößen dargestellt werden. Stellvertretend soll dies stets an speziell ausgewählten Solarzellen der beiden Materialklassen geschehen.

Tabelle 7.1: Die Mischschichten für polymere Solarzellen werden nach der Vor- und Nachbehandlung in zwei Materialklassen unterschieden, deren Hauptunterschied in der vorhandenen bzw. wenig vorhandenen Perkolation des Fulleren-Derivates liegt. *...Durch Lichtmikroskopieaufnahmen gibt es Indizien dafür, dass es eventuell zu keiner Fulleren-Clusterung in Mischung mit P3HT kommt.

	Materialklasse I	Materialklasse II
resultierend aus	Fulleren-Typ I	Fulleren-Typ II
Morphologie des Polymers	stark verschlauftes, teil-kristallines Netzwerk	verschlauftes, teil-kristallines Netzwerk
Morphologie des Fulleren-Derivates	Perkolations-Cluster-Netzwerk	Kristallit-Cluster-Struktur
Beispiele	P3HT/PCBM-C ₆₀ P3HT/(MDHE) ₂ -C ₆₀ *	P3HT/MDHE-C ₆₀

7.1 Materialklasse I: verschlauftes, teil-kristallines Polymer / Fulleren-Derivat-Perkolations-Cluster-Netzwerk

Die Morphologie-Eigenschafts-Korrelation der Materialklasse I (s. Tab. 7.1) soll anhand der Mischschichtsysteme P3HT/PCBM-C₆₀ und P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ erläutert werden.

Für Schichten aus der **Materialkombination P3HT/PCBM-C₆₀** wurde gezeigt, dass es einen Satz optimaler Vor- und Nachbehandlungsparameter gibt, um ein Optimum in der Kristallinität und der Absorption des P3HT zu erzeugen. Diese Parameter waren die Einstellung des Mischungsverhältnisses von P3HT/PCBM-C₆₀ auf 1:2, die Verwendung des Lösungsmittels Chloroform und das nachträgliche Tempern bei einer Temperatur von 125°C für 5-10 Minuten. Was die Wahl dieser Parameter für die Struktur der Schicht bedeutet, ist im Morphologie-Modell gezeigt.

Die Auswirkungen auf die Eigenschaften der Solarzelle sollen anhand einer Schicht- und Solarzellenserie vorgestellt werden, für die ein vollständiger Satz an Messdaten vorliegt. Die Ergebnisse stammen aus einer Kooperation mit der „Konar-

ka Technologies GmbH, Nürnberg“ [5]. Diese Schicht- und Solarzellenserie ist nahezu mit den optimalen Vor- und Nachbehandlungsparametern hergestellt worden, die für P3HT/PCBM-C₆₀-Solarzellen bestimmt wurden: Mischungsverhältnis 1:2, Lösungsmittel Chloroform, Temperung bei 75°C für 4 Minuten.

Zum Zeitpunkt der Analyse der Schicht- und Solarzellenserie waren die optimalen Tempertemperaturen und -zeiten noch nicht bekannt. Trotzdem wurden durch die eingesetzte Tempertemperatur von „nur“ 75°C für 4 Minuten positive Effekte für die Solarzelle erzielt. Dass durch die Temperung, auch mit den geringeren Temperaturen und Zeiten, die grundsätzlichen morphologischen Charakteristika und damit die Gültigkeit des Morphologie-Modells erhalten bleiben, zeigen die XRD- und SE-Messungen (s. Abb. 7.1). Aus den Diagrammen sind die gleichen qualitativen

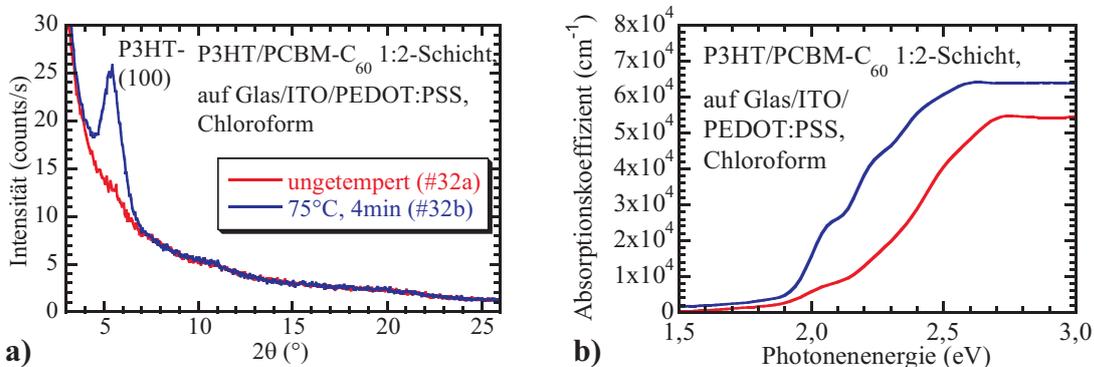


Abbildung 7.1: Durch Tempern entsteht in der P3HT/PCBM-C₆₀-Schicht eine P3HT-Kristallinität (a). Dies bewirkt eine Zunahme der Absorptionskoeffizienten (b). Die PL der Schichten ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Zusammenhänge sind im Morphologie-Modell erläutert (s. Kap. 6).

Zusammenhänge zu erkennen, wie sie in den experimentellen Kapiteln dieser Arbeit gezeigt wurden. Man sieht des Weiteren deutlich, dass die absolute Intensität des P3HT-Kristallit-Peaks in Abbildung 7.1 a) nahezu nur halb so groß ist wie bei den optimal vor- und nachbehandelten Schichten (vgl. Abb. 5.12). Deshalb kann vermutet werden, dass die Einstellung der Tempertemperatur und -zeit auf die optimalen Werte zu noch besseren Ergebnissen geführt hätte, ähnlich nah den Wirkungsgraden von 4-5%, wie sie später erreicht wurden.

Wie die Morphologie der Schicht aussieht und deren Aufbau begründet werden kann, wurde im Kapitel 6 ausführlich erläutert.

Die eigentliche Morphologie-Eigenschafts-Korrelation zeigen die Abbildungen 7.2 und 7.3 sowie die Tabelle 7.2. Die Erhöhung der P3HT-(100)-Kristallinität durch

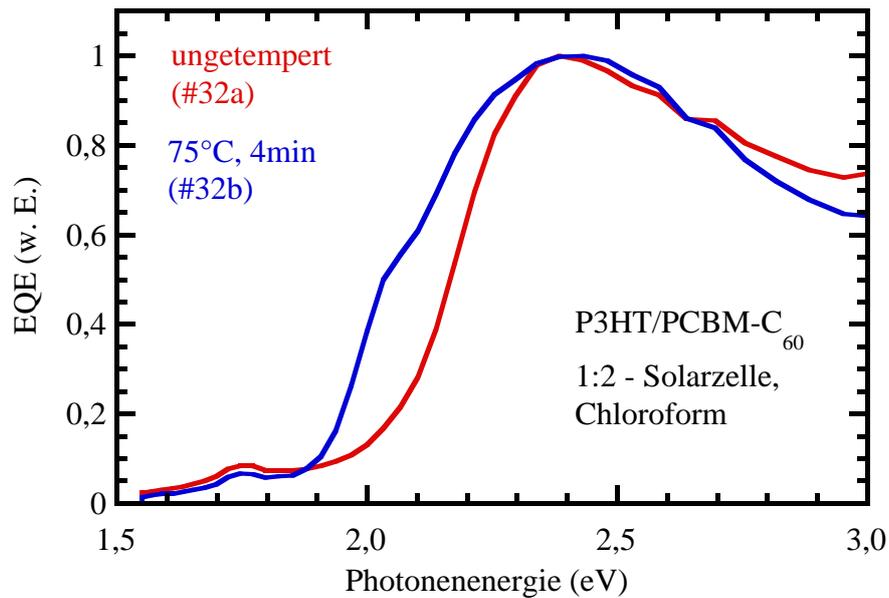


Abbildung 7.2: Aus den normierten EQE-Daten ist abzulesen, dass der Photostrom im Bereich der P3HT-Absorption (1,9-2,4 eV) ansteigt. Ursache ist die durch die Temperung verbesserte Morphologie [153].

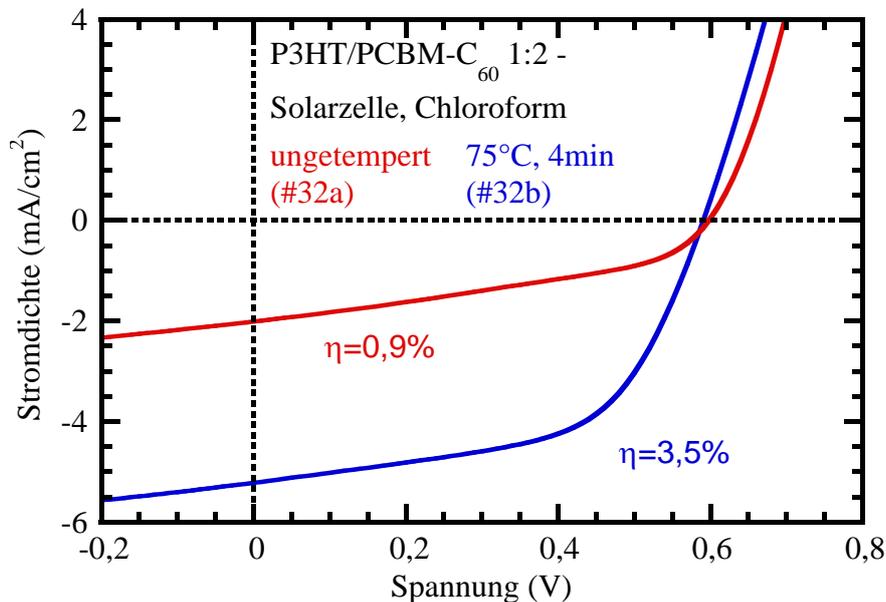


Abbildung 7.3: In Folge der Optimierung der Morphologie durch die Temperung sind die Parameter der getemperten Solarzelle so verändert, dass der Wirkungsgrad von 0,9% auf 3,5% angestiegen ist (s. Tab. 7.2) [153].

das Tempern führt dazu, dass die ordentliche Komponente des Absorptionskoeffizienten ansteigt. Dies bewirkt, dass P3HT die Photonen des Sonnenlichtes besser absorbiert und führt schließlich zu einer höheren Ladungsträgergeneration (s. Kap.

Tabelle 7.2: Parameter und Wirkungsgrade von ungetemperten und getemperten P3HT/PCBM-C₆₀ 1:2 Solarzellen. Die Daten wurden aus den IU-Messkurven (s. Abb. 7.3) gewonnen. Die Solarzellen wurden mit einem AM 1,5 Spektrum bei 50 mW/cm² bestrahlt. Der Fehlanpassungsfaktor für den verwendeten Solarsimulator wurde nicht berücksichtigt [153].

Nr.	j_{Kurz} (mA/cm ²)	U_{Leer} (V)	FF	η (%)
ungetempert (#32a)	2,01	0,598	0,393	0,94
75°C, 4' (#32b)	5,22	0,592	0,563	3,48

2.3.1). Die Messungen der EQE bestätigen das Verhalten speziell im Energiebereich von 1,9-2,4 eV, in dem das P3HT die stärkste Absorption aufweist. Durch die gestiegene Ausbeute an Ladungsträgern ist letztendlich der Kurzschlussstrom für die getemperte Solarzelle wesentlich erhöht worden (+160%). Die PL-Daten der Messung zeigen jedoch auch eine erhöhte Rekombination der Ladungsträger (s. Abb. 5.19). Dass dieser Effekt klein ist und durch die höhere Absorption mehr als überkompensiert wird, wurde im Kapitel 5.1.6 erläutert. Vor allem dem PCBM-C₆₀ ist zu verdanken, dass sich die Verluste in Folge von Rekombination trotz der gewachsenen und in der Anzahl stark erhöhten P3HT-Kristallite in Grenzen halten. Die nicht-kristallinen PCBM-C₆₀-Cluster sind klein und es gibt kein Bestreben der Moleküle, zu größeren, zusammenhängenden Gebilden zusammen zu wachsen. Vielmehr betten sich die PCBM-C₆₀-Moleküle in das P3HT-Netzwerk ein und umschließen die verschlauften P3HT-Makromoleküle. So ist ein hohes Maß an Grenzflächen von P3HT und PCBM-C₆₀ vorhanden, an denen eine effiziente Exzitonenspaltung abläuft (s. Kap. 2.3.3). Durch die Nichtbildung von großen PCBM-C₆₀-Clustern bleibt des Weiteren das PCBM-C₆₀-Perkolations-Netzwerk erhalten, und so entstehen für die Elektronen keine Sackgassen im PCBM-C₆₀, was dazu beiträgt, dass viele Elektronen zur negativen Elektrode gelangen und nicht im PCBM-C₆₀ rekombinieren. Die PL bestätigt dies dadurch, dass eine PCBM-C₆₀-Rekombination nicht beobachtet wurde.

Messungen der lateralen Löcher-Beweglichkeiten in der Schichtebene unterstützen die Annahme, dass auch ein besserer Löcher-Transport stattfindet (s. Tab. 7.3). Die Messungen der Löcher-Beweglichkeit wurde lateral und nicht, wie für polymere Solarzellen entscheidend, senkrecht zur Schichtebene durchgeführt, jedoch belegen die verbesserten Beweglichkeiten, dass sich die positiven Ladungsträger im P3HT-Netzwerk schneller bewegen können. Ursache ist die Ausbildung der kristallinen P3HT-Bereiche. Wie im Morphologie-Modell erläutert, werden durch die größeren

P3HT-(100)-Kristallite Knicke in den parallel zum Substrat angeordneten Hauptketten des P3HT verringert. Da die positiven Ladungsträger hierdurch entlang der begradierten Kettenabschnitten besser delokalisieren können, wird deren Transport erleichtert. Die theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 2.3.4 erläutert. Die Messung der lateralen Löcher-Beweglichkeit unterstützt somit die Aussagen des Morphologie-Modells.

Eine weitere Aussage lässt sich durch den Vergleich der in der Tabelle 7.3 angegebenen Werte mit den Mobilitäten entlang der geordneten Thiophenketten, die in OFETs zum Einsatz kommen, treffen. In diesen organischen Transistoren liegen die Thiophene sehr geordnet und gestreckt vor, wodurch Mobilitäten im Bereich von relativ hohen $0,1-0,5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [115, 154, 155] ermöglicht werden (vgl. Tab. 4.1). Diese um drei Größenordnungen abweichenden Mobilitäten belegen damit die zuvor gewonnenen Erkenntnisse, dass sich die amorphe P3HT-Struktur negativ auf den Löchertransport auswirkt und hoch geordnete Polymerketten einen wesentlich höheren Ladungsträgertransport ermöglichen (s. Kap. 2.3.2).

Tabelle 7.3: Laterale Löcher-Mobilitäten von ungetemperten und getemperten P3HT/PCBM-C₆₀ 1:2 Solarzellen gemessen in FET-Geometrie [153].

Nr.	$\mu \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$
ungetempert (#32a)	$1,0 \cdot 10^{-3}$
75°C, 4min (#32b)	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Gleichzeitig wird natürlich auch der Exzitonen-Transport entlang der knickfreien Hauptketten über den selben Delokalisierungsmechanismus verbessert (s. Kap. 2.3.2). Hierdurch wird grundsätzlich erst die Voraussetzung geschaffen, dass die Exzitonen leichter an die Grenzfläche zum PCBM-C₆₀ gelangen, um hier getrennt zu werden (s. Kap. 2.3.3).

Ein weiterer Effekt durch das Anwachsen der 3-dimensionalen P3HT-Kristallite ist der, dass es in den geordneten Kristallen leichter und effizienter zum FRET-Transfer kommen kann, wodurch auch in die beiden anderen Raumrichtungen ein höherer Exzitonen- und Löcher-Hopping-Transport möglich wird.

Die damit durch den Temperprozess optimierte Morphologie verbessert auf diesem Weg neben dem Kurzschlussstrom auch den Füllfaktor der getemperten Solarzelle (+43%). Die Leerlaufspannung bleibt im wesentlichen gleich (-1%). Der insge-

samt gestiegene Wirkungsgrad von 0,9% auf 3,5% (+270%) ist deshalb dem erhöhten Kurzschlussstrom und dem erhöhten Füllfaktor zuzurechnen, die ihre Steigerung eindeutig der Zunahme der P3HT-Kristallinität und dem nicht-kristallinen Verhalten des PCBM-C₆₀ verdanken. Der Zusammenhang zwischen Morphologie und Eigenschaften der Solarzelle wurde im Kapitel 2.4 erläutert.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch die gestiegene P3HT-Kristallinität der getemperten Solarzelle mehr Exzitonen generiert und besser transportiert werden. Durch die gleichzeitige Nichtkristallinität der kleinen PCBM-C₆₀-Cluster werden die Exzitonen an den zahlreich vorhandenen Grenzflächen effektiv getrennt. Die Löcher werden effizient über das verschlaufte P3HT-Netzwerk mit verbesserten Transporteigenschaften durch die P3HT-Kristallite abgeführt, die Elektronen erreichen ihre Elektroden über das PCBM-C₆₀-Perkolations-Netzwerk, welches durch die fehlende PCBM-C₆₀-Auskristallisation nur aus wenigen Sackgassen besteht.

Abschließend sei zu den für P3HT/PCBM-C₆₀-Solarzellen gefundenen Optimierungsparametern angemerkt, dass diese nicht das letztendlich globale Maximum an allen möglichen Variationen aller denkbaren Parameter darstellen. Beispielsweise hängt die Morphologie maßgeblich von Faktoren wie dem Molekulargewicht des P3HT [156], dem prozentualen Anteil von regioregularen und regiorandom P3HT-Molekülen, der chemischen Reinheit des P3HT bzw. des Fulleren-Derivates und auch stark von der jeweiligen Produktionscharge des Herstellers ab [137, 138, 157]. Ändert sich ein Faktor, ist eine Änderung der anderen Optimierungsparameter gewiss. Hierdurch ist es zu erklären, dass neuere und auch verbesserte Ergebnisse von auf P3HT/PCBM-C₆₀ basierenden Solarzellen beispielsweise mit einem Mischungsverhältnis von 1:0,8 mit Chlorbenzol erreicht wurden [57].

Bezüglich der zweiten untersuchten **Materialkombination P3HT/(MDHE)₂-C₆₀** der Materialklasse I (s. Tab. 7.1) sind nach den experimentellen Studien ähnliche morphologische Effekte wie bei P3HT/PCBM-C₆₀ zu erwarten. Dennoch zeigen die Eigenschaften der P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Solarzellen ein völlig anderes Bild (s. Tab. 7.4). Die elektrischen Parameter von 80 getesteten Solarzellen als auch die IU-Kennlinien, auf deren Darstellung verzichtet wurde, müssen so interpretiert werden, dass mit dem Fulleren-Derivat (MDHE)₂-C₆₀ in Mischung mit P3HT keine funktionierenden Solarzellen hergestellt werden können. Da bis zu diesem Zeitpunkt keine morphologische Limitation des Mischschichtsystems zu erkennen ist, liegt zunächst nahe, dass, nachdem Präparationsfehler ausgeschlossen wurden [137], ein elektroni-

Tabelle 7.4: Typische Parameter und Wirkungsgrade von zwei P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-1:1-Solarzellen, ausgewählt aus einer Serie von 80. Die Daten wurden aus IU-Messkurven gewonnen. Die Solarzellen wurden mit einem AM 1,5 Spektrum bei 100 mW/cm² bestrahlt. Der Fehlanpassungsfaktor für den verwendeten Solarsimulator wurde nicht berücksichtigt [137].

Nr.	j_{Kurz} (mA/cm ²)	U_{Leer} (V)	FF	η (%)
ungetempert (#52)	0,12	0,041	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$
100°C, 3' (#52)	0,10	0,224	0,293	$7 \cdot 10^{-3}$

sches Fehlverhalten des (MDHE)₂-C₆₀ die Ursache ist. Einen möglichen Anhaltspunkt hierauf haben bereits die fehlenden 3,7 eV Absorptionspeaks in den SE-Spektren (s. Kap. 5.3) gegeben.

Um sich der Problematik des prinzipiellen Nichtfunktionierens von P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Solarzellen mit physikalischen Messmethoden anzunähern, wurde in einem nächsten Schritt die PL-Löschung untersucht [34]. Dass eine strahlende Rekombination in den Mischschichten von P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ stattfindet, konnte bereits in den PL-Spektren in Abbildung 5.28 gezeigt werden. Die PL-Löschung, die anhand einer reinen P3HT-Schicht ermittelt wurde, ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Spektren zeigen einen für polymere Solarzellen guten PL-Löschungsfaktor von ca. 20. Dieser Fakt muss so interpretiert werden, dass die Elektronen nicht auf dem P3HT verbleiben und dort rekombinieren, sondern auf das Fulleren transferiert wurden.

Nach den Ergebnissen der PL verhalten sich die P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten ähnlich wie P3HT/PCBM-C₆₀-Schichten, nur mit dem Unterschied, dass die Solarzellen mit (MDHE)₂-C₆₀ nicht funktionieren. Aus dieser Erkenntnis ist ein für die Charakterisierung von polymeren Solarzellen weiterer Schluss zu ziehen: Die PL-Löschung wird als ein einfaches und messtechnisch relativ schnell zu erhaltendes Kriterium verwendet, um neue Materialien, insbesondere nach Variation der Vor- und Nachbehandlungsparameter, auf deren Eignung für polymere Solarzellen zu testen. Die jetzigen Ergebnisse machen deutlich, dass eine vorhandene PL-Löschung kein Garant dafür ist, dass auch die Solarzelle als Bauelement funktioniert. Deshalb muss vor einer PL-Untersuchung überprüft werden, ob das Materialsystem grundsätzlich für polymere Solarzellen geeignet ist.

Da auch CV-Messungen gezeigt haben, dass die LUMO- und HOMO-Level von PCBM-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ nahezu gleich sind [137], kann auch nach den energie-

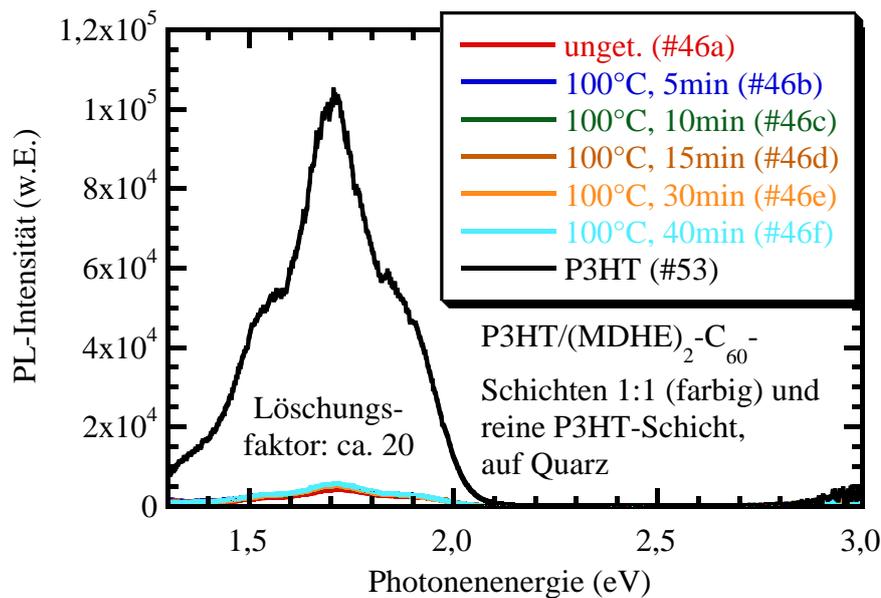


Abbildung 7.4: Das Diagramm stellt die bereits in Abb. 5.28 gezeigte PL von verschiedenen getemperten P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten und zusätzlich die PL einer reinen P3HT-Schicht dar. Es ergibt sich eine PL-Löschung mit einem Faktor von ca. 20. Der Faktor wird berechnet, indem die Intensität des Peakmaximums des reinen P3HT zur Intensität des Peakmaximums der Mischschichten gebildet wird.

tischen Gesichtspunkten ein Elektronentransfer vom P3HT zum (MDHE)₂-C₆₀ stattfinden. Deshalb stellt sich hier die Frage, was mit den vom P3HT auf (MDHE)₂-C₆₀ transferierten Elektronen geschieht. Die PL zeigt, dass diese nicht im P3HT und auch nicht im Fulleren rekombinieren, da die entsprechenden PL-Peaks in den Spektren fehlen.

Nach dieser Interpretation spricht bislang nichts dagegen, dass (MDHE)₂-C₆₀ als Elektronenakzeptor in P3HT-Solarzellen zur Anwendung kommen kann. Dennoch funktionieren die Solarzellen nicht. Ursache ist, dass die auf das (MDHE)₂-C₆₀ transferierten Elektronen nicht weiter transportiert werden. Ein Abtransport der Elektronen über ein funktionierendes Fulleren-Perkolations-Netzwerk scheint nicht möglich. Hierfür muss man letztendlich die Struktur des (MDHE)₂-C₆₀-Moleküls verantwortlich machen. Wie bereits im Kapitel 6.2 vermutet, umschlingen die hexyl-artigen MDHE-Seitenketten des (MDHE)₂-C₆₀ das Molekül derart gut (s. Abb. 6.5), dass das Fulleren für das P3HT so attraktiv gemacht wird, dass es sehr gut in das verschlaufte P3HT-Netzwerk eingelagert wird. In dessen Folge ist die Durchmischung von P3HT-Makromolekülen und (MDHE)₂-C₆₀-Molekülen in der Schicht derartig hoch, dass es

zu einer geringen Phasenseparation kommt und dadurch das P3HT das Fulleren-Perkollations-Netzwerk an vielen Stellen unterbricht und umgekehrt auch das Fulleren das verschlaufte P3HT-Netzwerk durchsetzt und damit die Löchertransportpfade stört. Die Lichtmikroskopbilder von P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten (s. Abb. 5.30), insbesondere im Vergleich mit den P3HT/MDHE-C₆₀-Schichten (s. Abb. 5.26), zeigen dies sehr deutlich. Dementsprechend kann das Fulleren-Derivat (MDHE)₂-C₆₀ nicht länger zur Materialklasse I „Fulleren-Derivat-Perkollations-Cluster-Netzwerk“ zugeordnet werden und fällt daher auch aus dem in Abbildung 6.8 gezeigten Morphologie-Modell heraus. Das Fulleren-Derivat (MDHE)₂-C₆₀ erfüllt letztendlich den Anspruch einer „Bulk-Heterojunction“-Schicht nach vielen Grenzflächen ausgezeichnet, lässt aber durch die perfekte Durchmischung von P3HT und (MDHE)₂-C₆₀ keine Transportpfade für die Ladungsträger mehr zu.

Nach wie vor ist bislang der Verbleib der Elektronen in der Mischschicht noch nicht geklärt. So ist es möglich, dass die Elektronen durch die stark umschlingenden Seitenketten des (MDHE)₂-C₆₀ gar nicht erst bis auf die C₆₀-Kugel gelangen, sondern in den Seitenketten des (MDHE)₂-C₆₀ „stecken bleiben“ und dort früher oder später nicht strahlend oder in einem nicht detektierten niederenergetischen Bereich strahlend rekombinieren. Auf Grund der hohen Durchmischung mit P3HT ist nicht auszuschließen, dass die Rekombination sogar mit den auf dem P3HT vorhandenen Löchern geschieht, da die Polymerketten und die polymerartigen Seitenketten des (MDHE)₂-C₆₀ sehr gut zueinander passen und dadurch vielleicht sogar eng verschlaufen. Diese Rekombination der Ladungsträger, bei der zwei unterschiedliche Materialien beteiligt sind, ist in der Literatur bereits unter dem Begriff Charge-Transfer-Complex, oder falls die Rekombination in den Grundzustand strahlend erfolgt, als Exziplex, bekannt [158–160].

Fazit: Das Versagen des (MDHE)₂-C₆₀ in polymeren Solarzellen mit P3HT ist nicht auf das fehlende Akzeptorverhalten des Fulleren-Derivates zurückzuführen, sondern letztendlich auf einen morphologischen Sachverhalt: Die umschlingenden Seitenketten des (MDHE)₂-C₆₀ verhindern die Ausbildung eines effektiven Fulleren-Perkollations-Netzwerkes bereits auf kleinsten Abständen von einem Molekül zum anderen oder durch Wechselwirkung mit dem P3HT-Netzwerk auf größeren Distanzen und stören zugleich auch die Ausbildung des P3HT-Netzwerkes. Die zusätzliche zweite Seitenkette des (MDHE)₂-C₆₀ im Vergleich zum MDHE-C₆₀ wirkt sich also zum einen günstig auf die Funktionsweise der polymeren Solarzelle aus, da sie das Kristallisieren des Fulleren wie bei MDHE-C₆₀ verhindert und damit viele Grenz-

flächen zwischen P3HT-Donators und Fulleren-Akzeptor für eine effiziente Exzitonentrennung schafft. Auf der anderen Seite ist ihre Wirkung jedoch viel verheerender, da sie den Elektronentransport im Fulleren nahezu vollständig unterbindet und auch den Löchertransport im P3HT behindert. Die Grenzflächenmorphologie zwischen einzelnen (MDHE)₂-C₆₀-Molekülen ist für eine polymere Solarzelle ungeeignet und kann mit den standardisierten Vor- und Nachbehandlungsparametern nicht optimiert werden.

7.2 Materialklasse II: verschlauftes, teil-kristallines Polymer / Fulleren-Derivat-Kristallit-Cluster-Struktur

Die Morphologie-Eigenschafts-Korrelation der Materialklasse II (s. Tab. 7.1) soll anhand des Mischschichtsystems P3HT/MDHE-C₆₀ erläutert werden.

Am Beispiel von drei unterschiedlich behandelten P3HT/MDHE-C₆₀-Solarzellen werden die elektrischen Eigenschaften diskutiert. Auf die Darstellung der IU-Kennlinien wird an dieser Stelle verzichtet. Stattdessen werden in Tabelle 7.5 die Parameter aufgelistet. Die Solarzelle, welche nicht getempert wurde, zeigt zwar die nied-

Tabelle 7.5: Parameter und Wirkungsgrade von verschieden behandelten P3HT/MDHE-C₆₀ 1:1 Solarzellen. Die Daten wurden aus IU-Messkurven gewonnen. Die Solarzellen wurden mit einem AM 1,5 Spektrum bei 100 mW/cm² bestrahlt. Der Fehlanpassungsfaktor für den verwendeten Solarsimulator wurde nicht berücksichtigt [137].

Nr.	j_{Kurz} (mA/cm ²)	U_{Leer} (V)	FF	η (%)
ungetempert (#45)	7,17	0,558	0,45	1,80
100°C, 5' (#45)	4,63	0,596	0,37	1,02
100°C, 15' (#45)	3,79	0,607	0,35	0,81

rigste Leerlaufspannung, jedoch mit Abstand den höchsten Kurzschlussstrom und Füllfaktor. Hierdurch erreicht die Solarzelle den insgesamt höchsten Wirkungsgrad. Während sich mit der Temperung die Leerlaufspannung, wie aus dem Morphologie-Modell zu erwarten, nur geringfügig erhöht (+7%), fallen der Füllfaktor (−18%) und besonders der Kurzschlussstrom (−35%) bei der Temperung mit 100°C für 5 Minu-

ten sehr stark ab. Bei weiterer Temperung zu nun insgesamt 15 Minuten bei 100°C sind erneut ein schwacher Anstieg der Leerlaufspannung (+2%), ein starker Abfall des Füllfaktors (-5%) und besonders wieder des Kurzschlussstromes (-19%) zu verzeichnen. Die Wirkungsgrade der getemperten Zellen verhalten sich entsprechend. Die leichten Steigerungen der Leerlaufspannung sind durch den Temperprozess zu erklären, da hierdurch die aktive Schicht einen besseren elektrischen Kontakt zur Metall-Elektrode ausbildet [43, 68].

Die elektrischen Messdaten stehen in sehr guter Korrelation zu den morphologischen Erkenntnissen dieses Schichtsystems. In der ungetemperten Solarzelle ist nach dem Morphologie-Modell keine MDHE-C₆₀-Kristallinität vorhanden, wodurch die starke Phasenseparation ebenfalls noch ausbleibt. Da mit der Temperung neben der P3HT-Kristallisation auch die Kristallisation des Fullerenes einsetzt, ist die gesamte Schichtkristallinität größer als bei Solarzellen der Materialklasse I. Diese „überhöhte“ Kristallinität bewirkt somit eine sehr starke Phasenseparation, welche sich im Vergleich mit P3HT/PCBM-C₆₀-Solarzellen in den stark abfallenden Kurzschlussströmen und Füllfaktoren widerspiegelt. Das P3HT-Netzwerk ist letztendlich nur noch sehr gering mit MDHE-C₆₀ durchsetzt. Im Gegensatz zu beispielsweise PCBM-C₆₀ umschließt das MDHE-C₆₀ die P3HT-Makromoleküle schlecht oder gar nicht. Die grundsätzliche Konzeption einer „Bulk-Heterojunction“-Solarzelle geht damit verloren und die in der Materialklasse I zahlreich vorhandenen gegenseitigen Grenzflächen von P3HT und Fulleren werden stark minimiert. Hierdurch treten in P3HT/MDHE-C₆₀-Solarzellen große Rekombinationsverluste im P3HT-Kristallit auf, da die Exzitonen weniger effektiv getrennt werden. Dies wird von den PL-Messdaten in den experimentellen Kapiteln dieser Arbeit bestätigt (s. Abb. 5.24 und 5.28). Des Weiteren enthält die MDHE-C₆₀-Kristallit-Cluster-Struktur durch die starke Kristallisation von MDHE-C₆₀ isolierte Bereiche von MDHE-C₆₀ (Sackgassen), in denen die eingesammelten Elektronen nicht zur Elektrode weitergeleitet werden können, da die Perkulations-Pfade aufgebrochen wurden. Stattdessen rekombinieren die Elektronen auch im MDHE-C₆₀ strahlend bzw. strahlungsfrei. Die dadurch erhöhte PL addiert sich entsprechend zur Intensität durch die verstärkte Rekombination auf den P3HT-Molekülen im PL-Spektrum (s. Abb. 5.24) und erklärt auf diese Weise die erhöhte PL um Faktoren von 50-60 im Vergleich mit P3HT/(MDHE)₂-C₆₀-Schichten (s. Abb. 5.28).

Vergleicht man die Wirkungsgrade der ungetemperten P3HT/MDHE-C₆₀-Solarzellen (1,8%) mit denen der ungetemperten P3HT/PCBM-C₆₀-Solarzellen (0,9%), stellt man fest, dass die P3HT/MDHE-C₆₀-Solarzelle einen doppelt so ho-

hen Wirkungsgrad zeigt. Auf Grundlage der soeben erläuterten Zusammenhänge ist die Materialklasse II, hier am Beispiel von P3HT/MDHE-C₆₀, dennoch für polymere Solarzellen ungeeignet, da der in diesem Fall hohe Wirkungsgrad der unbehandelten Solarzelle nicht ausreichend ist und insbesondere keine Möglichkeit der Optimierung durch Vor- und Nachbehandlung besteht.

Abschließend ist festzustellen, dass das P3HT-Netzwerk in Bezug auf die Absorption des Lichtes und die Generation von Ladungsträgern die selben effizienten Vorgänge leistet wie in der Materialklasse I mit nicht kristallinen Fulleren-Derivaten. Neben der verstärkten Rekombination der Exzitonen in den P3HT-Makromolekülen ist zusätzlich davon auszugehen, dass auch die Löcher über das geringer verschlaufte P3HT-Netzwerk schlechter transportiert werden, da durch das starke MDHE-C₆₀-Kristallit-Cluster-Wachstum auch potentielle Transportpfade im Polymer durchbrochen werden.

7.3 Verallgemeinerungen und Strategie-Modell

Zusammenfassend stellt man fest, dass die Verwendung von „Bulk-Heterojunction“-Mischschichtsystemen, die in die Materialklasse I (s. Tab. 7.1) passen, zu höheren Wirkungsgraden der polymeren Solarzelle führen. Grundvoraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Materialien generell geeignet sind, die folgenden drei Bedingungen, 1. Absorption des Lichtes und Generation von Ladungsträgern, 2. Ladungsträgertransfer und 3. Ladungsträgertransport zu erfüllen. Geeignete Vor- und Nachbehandlungsparameter müssen jedoch für das spezifische System und die verwendete Materialcharge des Herstellers mit deren spezifischen Eigenschaften, wie z.B. dem Molekulargewicht des Polymers, bestimmt werden [137, 138, 157].

Die Verwendung von „Bulk-Heterojunction“-Mischschichtsystemen, die in die Materialklasse II (s. Tab. 7.1) passen, führen im Vergleich zur Materialklasse I zu geringeren Wirkungsgraden der polymeren Solarzelle. Auch eine Optimierung im Sinne einer gezielten Strukturierung, hin zu erhöhten Schichtkristallinitäten, bietet nur geringe Aussichten auf Erfolg, da die negativen Einflüsse der dadurch auftretenden zu starken Phasenseparation die positiven Effekte, wie die höhere Absorption durch die Kristallisation des Polymers, kompensieren.

Folgender Sachverhalt sei abschließend zu den beiden Materialklassen anzumerken. Grundlage beider Klassen ist das Morphologie-Modell (s. Kap. 6), das auf dem Polymer P3HT aufbaut. P3HT ist in den Ausgangsschichten meist durch Kri-

stallisationskeime bzw. wenige, kleinere P3HT-Kristallite vorstrukturiert und kann nachträglich in der Morphologie beeinflusst werden. Bei anderen Polymeren, wie z.B. MDMO-PPV, ist aus eigenen XRD-Messungen bekannt, dass es keine Nanokristallinität, ob ungetempert oder getempert, ausbildet, jedoch für polymere Solarzellen geeignet ist [161]. Die Ursache der fehlenden Kristallinität bei MDMO-PPV ist in der anderen Seitenkettenstruktur zu suchen. Dementsprechend ändern sich dadurch zunächst die grundsätzlichen morphologischen Eigenschaften des Polymers in der reinen Schicht. Maßgeblich wirkt sich dieses andere strukturelle Verhalten natürlich auch auf die Morphologie und deren mögliche Beeinflussung mit Vor- und Nachbehandlungsparametern einer Mischschicht mit einem Fulleren-Derivat aus.

Abschließend resultieren die in dieser Arbeit gesammelten Erkenntnissen in einem verallgemeinerten, strategischen Vorgehen, um andere Materialsysteme zu klassifizieren und in das entsprechende Morphologie-Modell einzuordnen bzw. das Modell anzupassen. Ist der Typ der Materialklasse bekannt, können Vorhersagen für die elektrischen Eigenschaften der polymeren Solarzelle gemacht werden und damit eine Abschätzung der Eignung der Materialien ausgesprochen werden (s. Abb. 7.5).

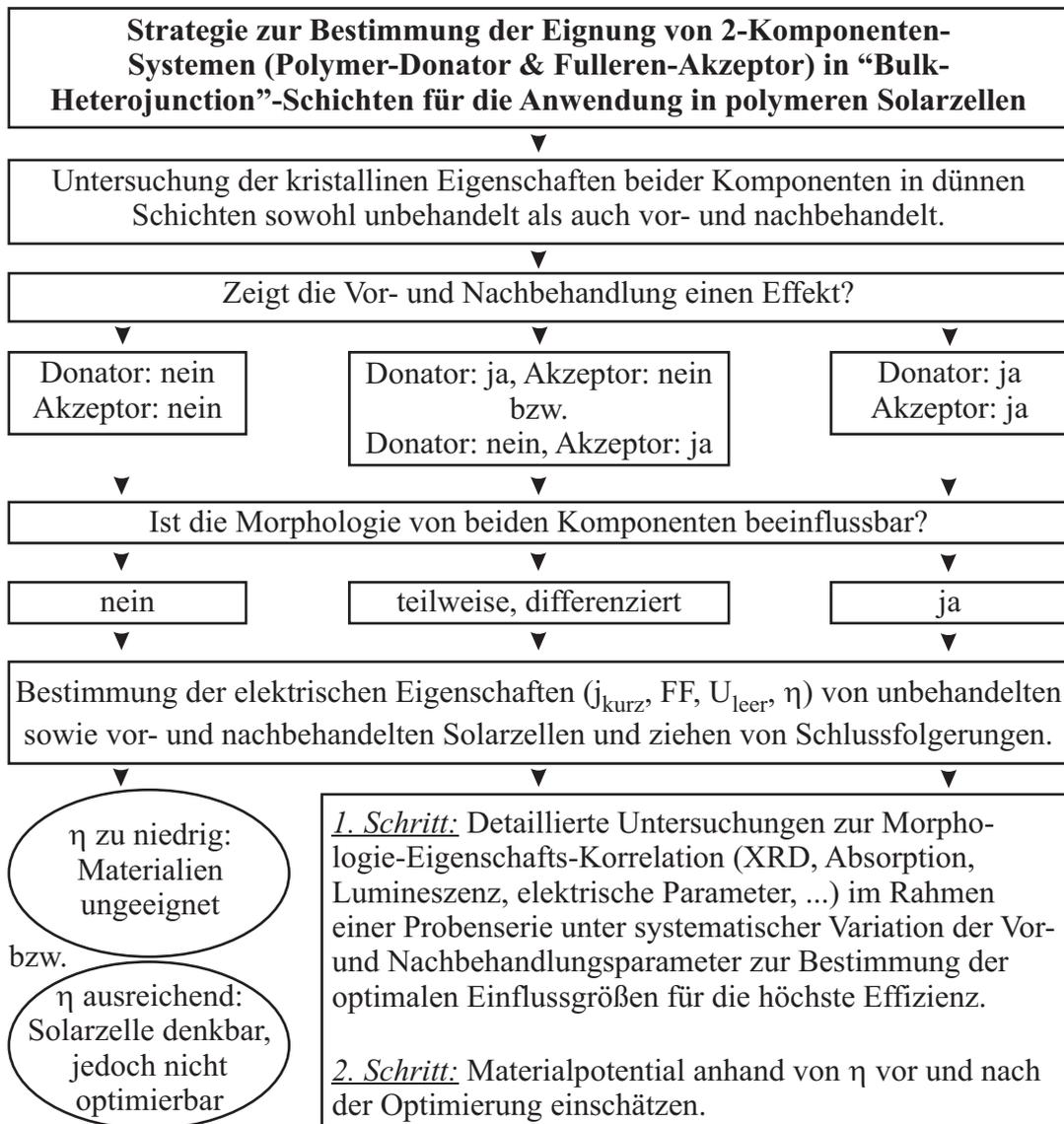


Abbildung 7.5: Strategie zur Bestimmung der Eignung von Materialien für die Anwendung in polymeren Solarzellen. Grundvoraussetzung ist die generelle Überprüfung der Eignung der Materialien anhand einfacher, nicht optimierter Solarzellen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Schon seit Längerem wird in der Literatur auf die vielschichtigen Zusammenhänge zwischen der Morphologie der aktiven Schicht und den elektrischen Eigenschaften von „Bulk-Heterojunction“-Solarzellen eingegangen. Um sich dieser äußerst komplexen Korrelation weiter zu nähern, wurden im Rahmen dieser Promotion umfangreiche Studien an verschiedenartigen Polymeren und Fulleren-Derivaten durchgeführt und anhand der bekannten Literaturergebnisse diskutiert. Es ist gelungen, die umfassende Thematik durch eine neu entwickelte Morphologie-Eigenschafts-Korrelation zu beschreiben, die nur auf wenigen, anschaulichen Parametern aufbaut. Damit wird ein Beitrag dazu geleistet, weitere Ordnung in die bislang in der Literatur vorgestellten verschiedenen Beschreibungen und Betrachtungsweisen zu bringen.

Diese Dissertation konzentriert sich darauf, die Morphologie-Eigenschafts-Korrelation an drei geeigneten Materialsystemen, welche sich aus dem konjugierten Polymer P3HT in Mischung mit den Fulleren-Derivaten PCBM-C₆₀, MDHE-C₆₀ bzw. (MDHE)₂-C₆₀ zusammensetzen, vorzustellen und zu diskutieren.

Mit den Methoden der Röntgendiffraktometrie, der spektroskopischen Ellipsometrie, der Photolumineszenzspektroskopie sowie unter Verwendung externer Ergebnisse der Lichtmikroskopie und der differentiellen Kalorimetrie konnte ein Morphologie-Modell entwickelt werden. Mittels diesen Modells können Vorhersagen zu anderen 2-Komponenten-Systemen auf Basis polymerer Donator- und Fulleren-Akzeptormaterialien bezüglich der morphologischen Eigenschaften, wie Kristallitbildung, -größe, -orientierung und -anzahl, zur Phasenseparation/-agglomeration, zu Phasengrenzen und zur Durchmischung beider Komponenten sowie auch zur Netzwerkarchitektur der Einzelkomponenten gemacht werden.

Die aus Strom-Spannungs-Kennlinien abgeleiteten elektrischen Eigenschaften der

mit den genannten Materialsystemen präparierten Solarzellen, wie Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Wirkungsgrad, wurden in Ergänzung mit Untersuchungen der externen Quanteneffizienz in Korrelation zur Morphologie der aktiven Schicht gebracht.

Die Gemeinsamkeit der drei Materialsysteme ist die Verwendung von P3HT als Elektronendonator, der sowohl durch Absorption des Lichtes Exzitonen generiert als auch im weiteren Verlauf positive Polaronen zur Elektrode transportiert. Für P3HT-Pulver wurde festgestellt, dass es grundsätzlich in orthorombischen, 3-dimensionalen Kristallen kristallisiert. Wesentlicher ist jedoch, dass P3HT in den in polymeren Solarzellen verwendeten dünnen Schichten 3-dimensionale Kristallite lediglich in der (100)-Orientierung zum Substrat ausbildet, die innerer Bestandteil eines ca. 15 nm großen P3HT-Makromoleküls sind. Im Mittel enthält jedes Makromolekül, das durch zahlreiche Kettenrückfaltungen entsteht, einen (100)-Kristallit. Unbehandelte Schichten können wenige, nur ca. 8-10 nm große (100)-Kristallite aufweisen. Durch geeignete Vor- und Nachbehandlungsparameter, wie z.B. mittels entsprechend des Molekulargewichtes des P3HT zweckmäßig ausgewählter Temperaturen und -zeiten, Lösungsmitteln und Mischungsverhältnissen zum Fulleren-Derivat, kann die Anzahl der P3HT-(100-)Kristallite stark erhöht und auch die Kristallitgröße auf ca. 12 nm gesteigert werden. Mit dieser zielgerichteten Vor- und Nachbehandlung kann das P3HT in der Schichtmorphologie so beeinflusst werden, dass zum Ersten eine Steigerung des Absorptionskoeffizienten erreicht wird und zum Zweiten, durch die Beseitigung der Knicke auf den Polymerketten, die generierten Exzitonen besser entlang der Kette delokalisieren können. Die hierdurch vergrößerte Exzitonendiffusionslänge trägt dazu bei, dass mehr Exzitonen in den Bereich der Grenzfläche zum Fulleren-Derivat gelangen. Damit wird eine effizientere Exzitonenspaltung am Fulleren-Derivat erreicht, was dann zu einer gesteigerten Ausbeute an Ladungsträgern führt, die auf dem P3HT (positive Polaronen) und dem Fulleren-Derivat (Elektronen) getrennt vorliegen.

Das beschriebene P3HT-Kristallisationsverhalten innerhalb eines P3HT-Makromoleküls ist von der Beimischung von PCBM-C₆₀, MDHE-C₆₀ oder (MDHE)₂-C₆₀ nahezu unabhängig. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich jedoch je nach Fulleren-Derivat für die Netzwerkarchitektur des P3HT in der gesamten Schicht. Die Fulleren-Derivate nehmen Einfluss auf die Verschlaufung über physikalische Netzwerkknoten der P3HT-Makromoleküle untereinander.

Aufbauend auf den eigenen Untersuchungen und Vorstellungen zur morphologischen Struktur der aktiven Solarzellenschichten wurden unter Berücksichtigung der Literatur **drei Fulleren-Grundtypen** mit unterschiedlichen morphologischen Eigenschaften definiert:

PCBM-C₆₀ ist repräsentativ für **Fulleren-Typ I**: Dieser Typ zeichnet sich dadurch aus, dass das Fulleren-Derivat in dünnen Schichten in Mischung mit P3HT oder rein zu Clustern agglomeriert und dabei keine Nano-Kristallinität ausbildet. Auch eine Änderung des Lösungsmittels, die Variation des Mischungsverhältnis von P3HT und Fulleren-Derivat oder Nachbehandlung durch Tempern führt zu keiner Kristallitbildung. Die ungeordneten Cluster liegen in der Schicht als Perkolations-Netzwerk vor, welches genügend Grenzflächen für eine effektive Exzitonentrennung zum P3HT bildet. Das Fulleren-Perkolations-Netzwerk sorgt für einen effizienten Transport der Elektronen. Die Fulleren-Cluster stören nicht die Verschlaufung der P3HT-Makromoleküle zu einem Netzwerk, so dass auch die positiven Polaronen effektiv transportiert werden können.

MDHE-C₆₀ zählt zum **Fulleren-Typ II**: Die Fulleren-Derivate dieses Typs agglomerieren ebenfalls zu Clustern, die aber in ihrem Inneren eine Nano-Kristallinität aufweisen. Für die Kristallite wurden bei dem repräsentativen Vertreter MDHE-C₆₀ Größen von ca. 20-30 nm gezeigt. Die in ihren äußeren Bereichen ungeordneten Cluster sind durch ihre innere Kristallinität größer als die Cluster des Fulleren-Typs I. Wesentlich ist, dass die Fulleren-Kristallinität durch Temperung in der Art gesteigert wird, dass die Kristallitgröße nur wenig, die Anzahl der Kristallite jedoch stark zunimmt. Die vergrößerten Fulleren-Typ II-Cluster können nicht wie Fulleren-Derivat-Typ I zu einem stark zusammenhängenden Perkolations-Netzwerk zusammenwachsen, insbesondere dann nicht, wenn die Schicht getempert wird. Die Elektronen werden nicht über die unterbrochene Fulleren-Derivat-Struktur abgeführt und rekombinieren stattdessen in den untereinander isolierten Clustern. Auch verstärken die größeren Cluster die ohnehin vorhandene Phasenseparation von P3HT und Fulleren-Derivat, so dass die Durchmischung der beiden Materialien stark mit der Zunahme der Schichtkristallinität abnimmt. Dadurch geht das Konzept einer „Bulk-Heterojunction“-Solarzelle verloren. Dies hat zur Folge, dass die Exzitonene längere Wege zu den mit der Temperung weniger werdenden Phasengrenzen zurücklegen müssen und auf Grund der begrenzten Diffusionslänge zuvor rekombinieren. Die überhöhte Phasentrennung stört die Verschlaufung der P3HT-Makromoleküle stark, so dass die wenigen verbliebenen positiven Polaronen nicht abgeführt werden sondern im P3HT rekombinieren.

(MDHE)₂-C₆₀ ist ein Vertreter des **Fulleren-Typs III**: Fulleren-Derivate dieses Typs kristallisieren genau wie Fullerene des Typs I nicht, durchmischen sich aber auf Grund des starken Einflusses der komplexen Seitenketten am C₆₀-Molekül nahezu vollständig mit P3HT, was die Bildung von Clustern einschränkt. Auch das Tempern beeinflusst die Kristallinität und Clusterbildung nicht bzw. nur gering. Diese völlig andersartige Morphologie erfüllt zwar bezüglich der zahlreich vorhandenen Phasengrenzen das angestrebte Konzept einer „Bulk-Heterojunction“-Solarzelle sehr gut. Äußerst negativ ist jedoch, dass durch die starke Durchdringung der beiden Materialien keine Perkolationspfade für Elektronen entstehen und auch das P3HT-Netzwerk für den Polaronentransport nachhaltig unterbrochen wird.

Die zuvor genannten Betrachtungen führten zu einem verallgemeinerten Morphologie-Modell. Entsprechend der physikalischen Zusammenhänge zwischen Morphologie und elektrischen Eigenschaften der Solarzellen korreliert das Morphologie-Modell am Beispiel aller drei untersuchten Materialsysteme sehr gut mit den elektrischen Messdaten. Während die Leerlaufspannung der Solarzellen nahezu unverändert blieb, stiegen durch die gezielte Vor- und Nachbehandlung bei P3HT/PCBM-C₆₀ die Kurzschlussströme um 160% und auch der Füllfaktor um 43% stark an. P3HT/MDHE-C₆₀-Solarzellen wiesen vor der Temperung einen guten Kurzschlussstrom und Füllfaktor auf. Nach der Temperung brachen jedoch der Kurzschlussstrom um 47% und der Füllfaktor um 22% gravierend ein. Da der Wirkungsgrad direkt mit den genannten elektrischen Eigenschaften korreliert, bestätigten sich die Vorhersagen aus dem Morphologie-Modell, dass von den untersuchten Materialsystemen das optimierte P3HT/PCBM-C₆₀ die geeignetste Materialkombination (η : 0,9%→3,5%) gefolgt von P3HT/MDHE-C₆₀ (η : 1,8%→0,8%) ist. Das Materialsystem P3HT/(MDHE)₂-C₆₀ ist für polymere Solarzellen ungeeignet.

Abschließend ist festzustellen, dass sich das verallgemeinerte Morphologie-Modell als sehr gute Basis zur Klassifizierung von 2-Komponenten-Systemen auf Grundlage von polymeren Donator- und Fulleren-Akzeptormaterialien herausgestellt hat. Deshalb wurden die gewonnenen Erkenntnisse genutzt, um eine Strategie zu entwickeln, mit deren Hilfe Vorhersagen zur Eignung und zum Optimierungspotential derartiger Mischsysteme für die Anwendung in polymeren „Bulk-Heterojunction“-Solarzellen getroffen werden können.

Ausblick

Ein wesentliches Ergebnis dieser Dissertation ist die auf der Basis des Morphologie-Modells entwickelte Strategie zur Überprüfung der Eignung und des Optimierungspotentials der in dieser Arbeit untersuchten 2-Komponenten-Systeme. Neben der direkten Anwendung sollte der grundsätzlicheren physikalischen Fragestellung, wie für effiziente Solarzellen geeignete Polymere und Fulleren-Derivate molekular aufgebaut sein müssen, eine wichtige Rolle zukommen. Abgesehen von Aspekten wie der elektronischen und optischen Eignung der Materialien kann hierdurch von dem bislang vielfach verwendeten Vorgehen des „Ausprobierens verschiedener Materialien“ zu einer auf physikalischen Gesichtspunkten basierenden, gezielten Materialsynthese übergegangen werden. Ein vielversprechender Einstieg in diese Thematik wäre die Verknüpfung der Ergebnisse dieser Dissertation mit den Untersuchungen der Gruppe um *Troshin* zu Fulleren-Derivaten mit verschiedenen Molekülstrukturen im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Fulleren-Derivates und dem Wirkungsgrad der P3HT-Solarzelle [129, 130]. Die Gemeinsamkeit beider Arbeiten, die Kenntnis der elektrischen Eigenschaften, sollte als Basis dazu dienen, die Korrelation zwischen dem Morphologie-Modell, der Molekülstruktur und der Fulleren-Löslichkeit aufzuzeigen.

Aus verschiedenen Gründen gibt es Bestrebungen, polymere Solarzellen ohne Fulleren-Derivat zu entwickeln. In diesen 2-Komponenten-Systemen, die aus polymeren Elektronendonatoren und -akzeptoren bestehen, sind ähnliche morphologische Zusammenhänge wie in dieser Dissertation beschrieben zu erwarten. Bei Anwendung der Strategie muss zunächst die Übertragbarkeit des Morphologie-Modells überprüft werden und ggf. eine Erweiterung des Modells erfolgen.

Bezüglich neuer Materialien, wie z.B. den „low bandgap“ Block-Copolymeren, die Akzeptoren und Donatoren in einem Polymer vereinen [12], ist die Anwendung der Strategie fraglich, da sich diese 1-Komponenten-Systeme stark von den im Morphologie-Modell verwendeten Materialien unterscheiden. Dennoch sollte der Versuch unternommen werden, ein vertieftes, physikalisches Verständnis hinsichtlich der Morphologie-Eigenschafts-Korrelation zu entwickeln. Abgesehen von der grundsätzlichen Eignung dieser Materialien kann als Startpunkt eine systematische Röntgenbeugungsuntersuchung von verschiedenen behandelten Solarzellenschichten gewählt werden. Die Variation der Tempertemperatur als Ausgangsparameter scheint hierfür geeignet. Zusammen mit parallel dazu durchzuführenden Photolumineszenz- und Absorptionsuntersuchungen können so Korrelationen zwischen Morphologie und Eigenschaften gefunden werden.

Aus polymerphysikalischer Sicht sind Untersuchungen im Bezug auf die wichtige Bedeutung der Zeitskala, welche dem Lösungsmittel während des Schleuderbeschichtens vor dessen Verdampfen zur Verfügung steht, durchzuführen. Besonderes Interesse sollte dabei der Abhängigkeit der Bildung von Kristallisationskeimen bzw. ersten kleineren Kristalliten, sowohl im Polymer als auch im Fulleren-Derivat, von der Schleuderbeschichtungsdrehzahl zukommen. Insbesondere wenn Druck- oder Rakeltechniken zur Schichtherstellung zum Einsatz kommen, vergrößern sich die Verdampfungszeiten des Lösungsmittels stark, wodurch neue Effekte bezüglich der Schichtmorphologie zu erwarten sein sollten.

Neben den morphologischen Aspekten dieser Dissertation war es ein überraschendes Teilergebnis, dass bei $(\text{MDHE})_2\text{-C}_{60}$ der für C_{60} -Fullerene typische 3,7 eV Absorptionspeak völlig fehlt. Dies sollte mit theoretischen Molekülorbitalberechnungen untersucht werden.

Anhang A

Morphologie beeinflussende Parameter (Einführung)

Die Morphologie der aktiven Schicht einer polymeren Solarzelle hängt in vielerlei Hinsicht von zahlreichen Vor- und Nachbehandlungsparametern ab. Durch das Zusammenfügen eines von Natur aus amorphen Stoffes, dem Polymer, mit einem in Grundzügen kristallinen Stoff, dem reinem C₆₀-Molekül, ergeben sich eine ganze Reihe von zum Teil unerwarteten Aspekten hinsichtlich des strukturellen Aufbaus und dessen möglicher Beeinflussung [68, 86, 162]. Die folgenden Möglichkeiten der Morphologiebeeinflussung sollen eine Einführung in die Thematik sein.

So ist die einfachste Überlegung zunächst, dass man das **Mischungsverhältnis von Polymer und Fulleren** betrachtet. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass ein Fullerenanteil von 16% genügen sollte, um alle Elektronen über das sich in der aktiven Schicht ausbildende Fulleren-Perkollations-Netzwerk (s. Abb. 2.3) zur negativen Elektrode leiten zu können. Dieser Wert wird auch als „Perkollationsgrenze für den 3D-Fall für sphärische Partikel“ bezeichnet [63]. Die Praxis hat jedoch ergeben, dass Fullerenkonzentrationen von 40 bis sogar 90 Gewichtsprozent eingesetzt werden müssen, um geeignete Effizienzen zu erreichen. Die Ursache liegt in den verschiedenen strukturellen Anordnungen beider Stoffe, abhängig von dem jeweiligen Mischungsverhältnis.

Natürlich kommt der Auswahl des richtigen **Lösungsmittels** für den strukturellen Aufbau der „Bulk-Heterojunction“-Schicht eine sehr wichtige Rolle zu.

Eine weitere Größe, die sich stark auf die Morphologie auswirkt, ist das **Tempern** der aktiven Schicht. Das Tempern kann als einfache Methode eingesetzt werden, um die Struktur der „Bulk-Heterojunction“ nach dem Schleuderbeschichten zu beeinflus-

sen. Neben der Variation der Temperzeit ist insbesondere auch die Tempertemperatur von herausragender Bedeutung.

Auch die **Schichtdicke**, welche beispielsweise beim Schleuderbeschichten über die Umdrehungszahl eingestellt werden kann¹, beeinflusst den strukturellen Aufbau der Schichten. So wird die Morphologie sehr dünner Schichten stark von der Oberfläche des Substrates bestimmt, wohingegen beim Übergang zu dickeren Schichten dieser Einfluss zugunsten der Volumeneigenschaften des Materials abnimmt. Dass für polymere Solarzellen Schichtdicken in der Größenordnung von 100 nm ausreichen, liegt an den hohen Absorptionskoeffizienten ($\alpha_{max}^{blend} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) der konjugierten Polymere [57].

Natürlich wirkt sich auch die **Konzentration der Lösung** auf den strukturellen Aufbau der „Bulk-Heterojunction“-Schicht aus. Typische Konzentrationen von Polymer und Fulleren im Lösungsmittel liegen bei 1-2 Gewichtsprozent [66].

Weitere Ideen zur gezielten Beeinflussung der Morphologie bestehen u.a. bezüglich der Anwendung von **Ultraschallvibrationen** (s. Abb. A.1) bei der Schichtherstellung [138], der **Behandlung mit Lösungsmitteldämpfen** der bereits fertigen „Bulk-Heterojunction“-Schicht, dem **Einsatz von elektrischen Feldern** zur Ausrichtung der Polymermoleküle oder auch der **Modifizierung des Substrates**, auf dem die Polymer-Fulleren-Lösung aufgebracht wird. Insbesondere die letztgenannte Methode scheint geeignet, um reproduzierbare Ergebnisse bei der Anordnung und Ausrichtung von Polymeren zu erzielen. Denn bei den in polymeren Solarzellen verwendeten, sehr dünnen aktiven Schichten (ca. 100 nm) wirkt sich der Substrateinfluss stark auf die gesamte Schicht aus. Den Einfluss der Substratoberfläche und auch die Reproduzierbarkeit der Anordnung erläutert Abb. A.1 an einem typischen, makroskopischen Beispiel aus dem Alltagsleben.

Die Palette zur Änderung der Morphologie ist vielfältig. Die vielen Parameter bieten sehr gute und in den meisten Fällen technisch einfache Möglichkeiten, gezielt einen bestimmten morphologischen Aufbau zu erzeugen.

¹ Schichtdicke \propto Umdrehungszahl^{-1/2}



Abbildung A.1: Das makroskopische Modell über die geordnete und reproduzierbare Anordnung von Zigarettensmummeln (ovales Bild) in Folge des strukturierten Untergrundes (Pflaster) in Kombination mit der mechanischen Einflussnahme durch das Ausrollen der Zigarettensmummeln mit dem Fuß (vergleichbar mit Ultraschallvibrationen auf der Nano- und Mikrometerskala)².

² Die Bilder wurden vor dem Gerätehaus der Freiwilligen Feuerwehr Schwallungen, in welcher der Autor dieser Arbeit aktiv ist, am 17.08.2007 aufgenommen.

Anhang B

Chemische Strukturen der untersuchten Materialien

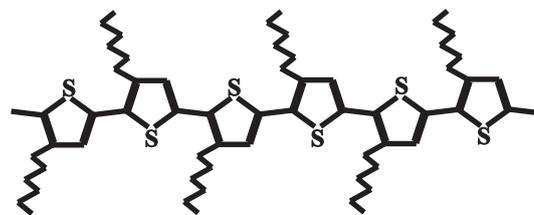


Abbildung B.1: Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) (regioregular)

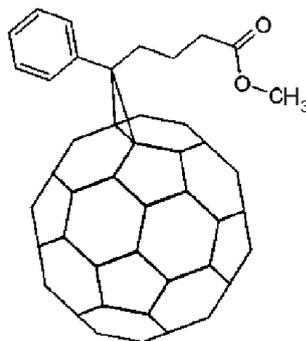


Abbildung B.2: (6,6)-Phenyl-C₆₁-Buttersäure-Methylester (PCBM-C₆₀)

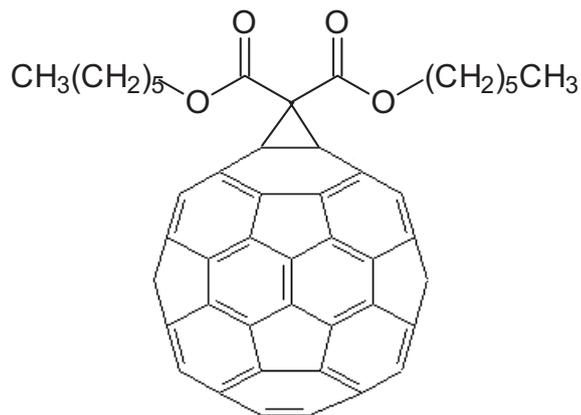


Abbildung B.3: (6,6)-Malonsäure Di-Hexylester- C_{61} (MDHE- C_{60})

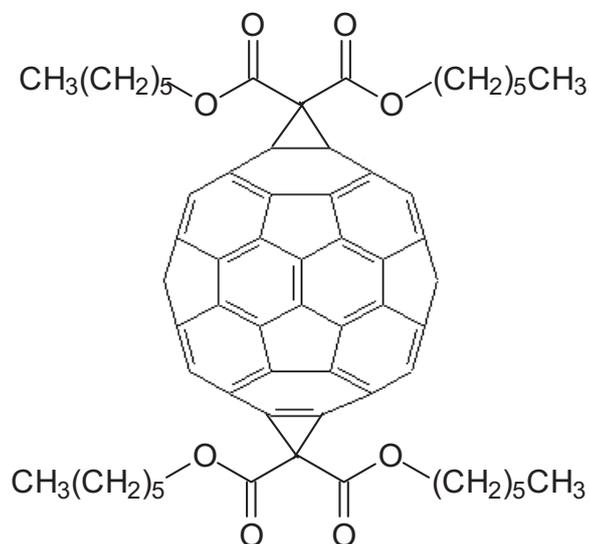


Abbildung B.4: Bis((6,6)-Malonsäure Di-Hexylester)- C_{62} ($[MDHE]_2-C_{60}$)
Die beiden MDHE-Ketten sind statistisch am C_{60} -Molekül angeordnet. Das Material ist deshalb ein Isomerengemisch.

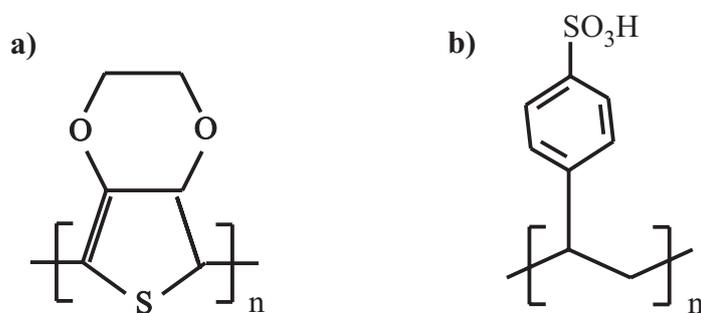


Abbildung B.5: a) Poly-3,4 Ethyldioxythiophen (PEDOT) und b) Poly-Styrolsulfonat (PSS)

Anhang C

Referenzsubstrat Quarz

Da zur Schichtherstellung in dieser Arbeit auch das Substrat Quarz verwendet wurde, war es erforderlich, die strukturellen Eigenschaften dieses Referenzsubstrates zu bestimmen (s. Abb. C.1). Das Quarz-Substrat erzeugt in der XRD einen Halo zwischen

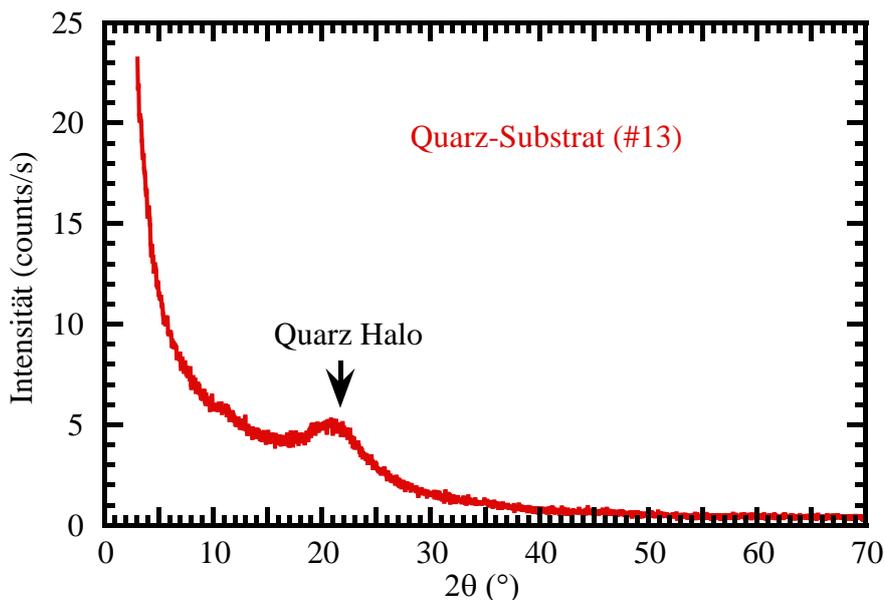


Abbildung C.1: Das Röntgendiffraktogramm von einem Quarz-Substrat zeigt bei ca. 21° einen breiten Untergrund (Halo).

ca. 18° und 24°. Dies muss bei der Interpretation der XRD-Messdaten berücksichtigt werden. In der PL erzeugt ein Quarz-Substrat keine Merkmale, welche bei der Auswertung der Daten Berücksichtigung finden müssten. Des Weiteren sei angemerkt, dass auch ein PEDOT:PSS-Substrat in der XRD keine beeinflussenden Effekte zeigt.

Abkürzungsverzeichnis

AM 1.5	air mass 1.5 (Spektrum)
AFM	atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
CB	Chlorbenzol (z.B. 1,0Ma%CB = 1,0 Massen-% CB)
CF	Chloroform
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
CV	cyclic voltametric measurements (Zyklische Voltametrie)
DF	Dielektrische Funktion
DOS	density of states (Zustandsdichte)
DSC	differential scanning calorimetry (Differenzielle Kalorimetrie)
EQE	externe Quanteneffizienz
FET	Feld-Effekt-Transistor
FF	Füllfaktor
FRET	Förster Resonanz-Energie-Transfer
GID	grazing incidence diffraction (Beugung unter streifenden Einfall)
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
IQE	interne Quanteneffizienz
ITO	indium tin oxid (Indium-Zinn-Oxid)
IU	Strom-Spannungs-Messung
LB	Leitungsband
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MDHE-C ₆₀	(6,6)-Malonsäure Di-Hexylester-C ₆₁
(MDHE) ₂ -C ₆₀	Bis((6,6)-Malonsäure Di-Hexylester)-C ₆₂
MDMO-PPV	Poly-(2-Methoxy-5-(3,7-Dimethyloxyloxy)-PPV)
P3HT	Poly(3-Hexylthiophen)
PCBM-C ₆₀	(6,6)-Phenyl-C ₆₁ -Buttersäure-Methylester
PEDOT	Poly-3,4 Ethylendioxythiophen
Perylen	peri-Dinaphthylen

PL	Photolumineszenz
PPV	Poly(para-Phenylenvinylen)
PSS	Poly-Styrolsulfonat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	selected area electron diffraction (Elektronenbeugungsbild des ausgewählten Bereichs)
SE	Spektroskopische Ellipsometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TITK e.V.	Thüringer Institut für Textil- und Kunststoffforschung e.V. (Rudolstadt)
VB	Valenzband
WAXD	wide angle x-ray diffraction (Weitwinkelröntgenbeugung)
XRD	x-ray diffraction (Röntgenbeugung)
ZMN	Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien (TU Ilmenau)

Literaturverzeichnis

- [1] *) T. Erb, S. Raleva, U. Zhokhavets, G. Gobsch, B. Stühn, M. Spode, O. Ambacher, *Structural and optical properties of both pure poly(3-octylthiophene) (P3OT) and P3OT/fullerene films*, Thin Solid Films **450**, 97 (2004)
- [2] *) G. Gobsch, U. Zhokhavets, T. Erb, M. Al-Ibrahim, H. Hoppe, N. S. Sariciftci, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. Brabec, *Effect of morphology of polymer fullerene composite films on their optical and electronic properties*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE04 Rudolstadt", 100 (2004)
- [3] *) T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. Brabec, *X-Ray diffraction study of the morphology of active layers for organic solar cells*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE04 Rudolstadt", 162 (2004)
- [4] *) U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, H. Hoppe, N. S. Sariciftci, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. Brabec, *Effect of annealing on structural and optical properties of P3HT/PCBM composite films for organic solar cells*, Proc. Int. Symp. "17th workshop on Quantum Solar Energy Conversion - QUANTSOL2005 Rauris (Austria)", online (2005)
- [5] *) T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells*, Adv. Funct. Mater. **15**, 1193 (2005)
- [6] *) S. Sensfuss, L. Blankenburg, H. Schache, A. Konkin, H. Markwitz, M. Schroedner, E. Klemm, M. Al-Ibrahim, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, T. Keller, K. D. Jandt, *Flexible polymer solar cells based on novel soluble fullerene derivatives*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE06 Rudolstadt", 74 (2006)
- [7] *) P. Denner, T. Erb, L. Deutschbein, R. Staneva, B. Seidler, *Crystall structure, morphology and phase transitions in bulk poly(hexylthiophene)*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE06 Rudolstadt", 145 (2006)
- [8] *) U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, *Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells*, Chem. Phys. Lett. **418**, 347 (2006)
- [9] *) U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties*, Thin Solid Films **496**, 679 (2006)
- [10] *) T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, *Absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene blends in dependence on annealing temperature*, Thin Solid Films **511-512**, 483 (2006)

- [11] *) L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, *Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(alkylthiophene):Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*, Adv. Funct. Mat. **17**, 1071 (2007)
- [12] *) S. Sensfuss, L. Blankenburg, H. Schache, S. Shokhovets, T. Erb, G. Gobsch, A. Herasimovich, S. Scheinert, A. Konkin, M. Shahid, E. Klemm, *Comparison of thienopyrazine-based low-bandgap polyphenylene vinylenes with MDMO-PPV under the viewpoint of solar cell applications*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE08 Rudolstadt", 47 (2008)
- [13] *) S. Sensfuss, L. Blankenburg, H. Schache, A. Konkin, E. Klemm, T. Keller, T. Erb, S. Shokhovets, G. Gobsch, *Polymer solar cells based on novel soluble fullerene derivatives* (zur Veröffentlichung vorgesehen)
- [14] *) S. Sensfuss, L. Blankenburg, H. Schache, S. Shokhovets, T. Erb, G. Gobsch, A. Konkin, A. Herasimovich, S. Scheinert, M. Shahid, E. Klemm, *Comparison of the properties of thienopyrazine-based low bandgap polyphenylene vinylenes (PPV with the homopolymeric standard PPV poly[2-methoxy-5-(3,-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) under the viewpoint of solar cell applications* (zur Veröffentlichung vorgesehen)
- [15] J. Sheffield, *World population growth and the role of annual energy use per capita*, Technol. Forecast. Soc. **59**, 55 (1998)
- [16] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Workgroups I-III, *Climate Report 2007*, <http://www.ipcc.ch> (2007)
- [17] W. Raith, *Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2 - Elektromagnetismus, 8. Auflage* (Walter de Gruyter, 1999)
- [18] A. W. Blakers, M. A. Green, *20% efficiency silicon solar cells*, Appl. Phys. Lett. **48**, 215 (1986)
- [19] M. A. Green, M. Taouk, A. W. Blakers, S. Narayanan, J. Zhao, P. Campbell, *23.6% efficient low resistivity silicon concentrator solar cell*, Appl. Phys. Lett. **49**, 194 (1986)
- [20] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, *19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline cells*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1991 (1998)
- [21] A. Hübner, A. G. Aberle, R. Hezel, *Novel cost-effective bifacial silicon solar cells with 19.4% front and 18.1% rear efficiency*, Appl. Phys. Lett. **70**, 1008 (1997)
- [22] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 31)*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **16**, 61 (2008)
- [23] D. Vak, S.-S. Kim, J. Jo, S. H. Oh, S.-I. Na, J. Kim, D.-Y. Kim, *Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation*, Appl. Phys. Lett. **71**, 081102 (2007)
- [24] G. Hadziioannou, P.F. van Hutten, *Semiconducting Polymers - Chemistry, Physics and Engineering* (Wiley-VCH, 1999)

- [25] H. Neugebauer, C. J. Brabec, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, *Stability studies and degradation analysis of plastic solar cell materials by FTIR spectroscopy*, Synth. Met. **102**, 1002 (1999)
- [26] C. J. Brabec, J. A. Hauch, P. Schilinsky, C. Waldauf, *Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices*, MRS BULLETIN **30**, 50 (2005)
- [27] From „Introduction Lecture of Prof. Sariciftci“ (LIOS Linz, Austria)
- [28] C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986)
- [29] C. K. Chiang, J. C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, Phys. Rev. Lett. **39**, 1098 (1977)
- [30] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Field-effect transistor with polythiophene thin film*, Synth. Met. **18**, 699 (1987)
- [31] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature **347**, 539 (1990)
- [32] S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, *Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes*, Synth. Met. **54**, 427 (1993)
- [33] G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Dual-function semiconducting polymer devices: light-emitting and photodetecting diodes*, Appl. Phys. Lett. **64**, 1540 (1994)
- [34] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*, Science **258**, 1474 (1992)
- [35] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5757 (2004)
- [36] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, Nature Mater. **4**, 864 (2005)
- [37] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*, Adv. Funct. Mat. **15**, 1617 (2005)
- [38] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends*, Appl. Phys. Lett. **87**, 083506 (2005)
- [39] C. Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, C. J. Brabec, *Material and device concepts for organic photovoltaics: towards competitive efficiencies*, Thin Solid Films **451**, 503 (2004)
- [40] C. J. Brabec, *Technological achievements and perspectives of plastic solar cells* (Lecture, Symposium for final review of Christian Doppler laboratory for plastic solar cells, Linz (Austria), 8. October 2004)

- [41] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *2.5% efficient organic plastic solar cells*, Appl. Phys. Lett. **78**, 841 (2001)
- [42] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*, Adv. Funct. Mat. **13**, 85 (2003)
- [43] M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, G. Gobsch, *Effects of solvent and annealing on the improved performance of solar cells based on poly(3-hexylthiophene): Fullerene*, Appl. Phys. Lett. **86**, 201120 (2005)
- [44] A. J. Heeger, *Solar Cells light-emitting field effect transistors: recent progress in Santa Barbara. Materials and Basic Research Needs for Solar Energy Conversion* (MRS Spring Symposium, San Francisco (USA), April 2006)
- [45] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing*, Science **317**, 222 (2007)
- [46] G. Yu, A. J. Heeger, *Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions*, J. Appl. Phys. **78**, 4510 (1995)
- [47] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks*, Nature **376**, 498 (1995)
- [48] M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes*, Nature **395**, 257 (1998)
- [49] N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity*, Phys. Rev. B **54**, 17628 (1996)
- [50] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Hybrid nanorod-polymer solar cells*, Science **295**, 2425 (2002)
- [51] B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers*, Nano Lett. **3**, 961 (2003)
- [52] M. Pientka, V. Dyakonov, D. Meissner, A. Rogach, D. Talapin, H. Weller, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Photoinduced charge transfer in composites of conjugated polymers and semiconductor nanocrystals*, Nanotechnology **15**, 163 (2003)
- [53] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer*, Adv. Mater. **16**, 1009 (2004)
- [54] B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, N. C. Greenham, *Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency*, J. Appl. Phys. **97**, 014914 (2005)
- [55] B. Sun, N. C. Greenham, *Improved efficiency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers*, Physical Chemistry Chemical Physics **8**, 3557 (2006)
- [56] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, Eds.: S. Marder, K.-S. Lee, *Advances in Polymer Science - Photoresponsive Polymers - Polymer Solar Cells* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007)

- [57] H. Hoppe, S. Shokhovets, G. Gobsch, *Inverse relation between photocurrent and absorption layer thickness in polymer solar cells*, phys. stat. sol. **1**, R40 (2007)
- [58] M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, J. Uziel, G. Ecke, O. Ambacher, *Comparison of normal and inverse poly (3-hexylthiophene) / fullerene solar cell architectures*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **85**, 277 (2005)
- [59] A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, *Anisotropic hopping conduction in spin-coated PEDOT:PSS thin films*, Phys. Rev. B **76**, 085208 (2007)
- [60] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum, Akademischer Verlag, 1995)
- [61] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, *Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1288 (2002)
- [62] C. J. Brabec, *Organic photovoltaics: technology and market*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **83**, 273 (2004)
- [63] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Concepts and Realizations* (Springer-Verlag, Berlin, 2003)
- [64] J. C. Hummelen, *Bulk heterojunction photovoltaics* (48. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, session 6.1, Ilmenau, 2003)
- [65] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulkheterojunction solar cells*, Adv. Funct. Mater. **14**, 1005 (2004)
- [66] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004)
- [67] X. Yang, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, J. Loos, *Morphology and Thermal Stability of the Active Layer in Poly(p-phenylenevinylene)/Methanofullerene Plastic Photovoltaic Devices*, Macromolecules **37**, 2151 (2004)
- [68] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, V. Dyakonov, *Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites*, Nanotechnology **15**, 1317 (2004)
- [69] S. Miller, G. Fanchini, Y.-Y. Lin, C. Li, C.-W. Chen, W.-F. Sub, M. Chhowalla, *Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing*, J. Mat. Chem. **18**, 306 (2007)
- [70] S. M. Lindner, S. Hüttner, A. Chiche, M. Thelakkat, G. Krausch, *Charge Separation at Self-Assembled Nanostructured Bulk Interface in Block Copolymers*, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 3364 (2006)
- [71] S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzl, T. Thurn-Albrecht, *Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene)*, Colloid Polym. Sci. **282**, 932 (2004)
- [72] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, *X-ray Structural Studies of the Poly alkylthiophenes: An Example of an Inverse Comb*, Macromolecules **25**, 4364 (1992)

- [73] T. J. Prosa, M. J. Winokur, R. D. McCullough, *Evidence of a Novel Side Chain Structure in Regioregular Poly(3-Alkylthiophenes)*, *Macromolecules* **29**, 3654 (1996)
- [74] D. Comoretto, G. Dellepiane, F. Marabelli, J. Cornil, D. A. Santos, J. L. Bredas, D. Moses, *Optical constants of highly stretch-oriented poly.p-phenylene-vinylene: A joint experimental and theoretical study*, *Phys. Rev. B* **62**, 10173 (2000)
- [75] U. Zhokhavets, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, S. Sensfuss, E. Klemm, D. A. M. Egbe, *Anisotropic optical properties of conjugated polymer and polymer/fullerene films*, *Thin Solid Films* **444**, 215 (2003)
- [76] D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953)
- [77] G. D. Scholes, *Long-range resonance energy transfer in molecular systems*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 57 (2003)
- [78] M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer*, *Phys. Rev. B* **62**, 10958 (2000)
- [79] R. van Grondelle, *Excitation energy transfer, trapping and annihilation in photosynthetic systems*, *Biochimica et Biophysica Acta* **811**, 147 (1985)
- [80] G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity*, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3422 (1994)
- [81] B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Subpicosecond photoinduced electron transfer from conjugated polymers to functionalized fullerenes*, *J. Chem. Phys.* **104**, 4267 (1996)
- [82] G. Lanzani, C. Zenz, G. Cerullo, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, S. De Silvestri, *Femtosecond photovoltage excitation cross-correlation on a ladder-type polymer*, *Synth. Met.* **111-112**, 493 (2000)
- [83] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, T. Fromherz, *The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells*, *Thin Solid Films* **403-404**, 368 (2002)
- [84] A. Hirsch, *Fullerenes and Related Structures* (Springer, Berlin, 1999)
- [85] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry*, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1050 (1991)
- [86] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, *J. Mater. Chem.* **16**, 45 (2006)
- [87] Y. Lu, *Solitons and Polarons in conducting Polymers* (World Scientific Singapore, 1988)
- [88] J.-P. Farges (Herausgeber), *Organic Conductors: Fundamentals and Applications* (Nummer 4 in Applied Physics, Marcel Dekker Inc., New York, 1994)

- [89] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1609 (2004)
- [90] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency*, Adv. Mat. **18**, 789 (2006)
- [91] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells*, Adv. Funct. Mat. **11**, 374 (2001)
- [92] I. Riedel, V. Dyakonov, *Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices*, phys. stat. sol. A **201**, 1332 (2004)
- [93] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C. J. Brabec, *Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells*, J. Appl. Phys. **95**, 2816 (2004)
- [94] W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 43 (1913)
- [95] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode - Eine Einführung* (Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1994)
- [96] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten **2**, 98 (1918)
- [97] I. Waller, *Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien*, Ann. d. Physik **388**, 153 (1927)
- [98] E. Reznikova, T. Weitkamp, V. Nazmov, A. Last, M. Simon, V. Saile, *Investigation of phase contrast hard X-ray microscopy using planar sets of refractive crossed linear parabolic lenses made from SU-8 polymer*, Phys. Stat. Sol. A - Appl. Mat. Science **204**, 2811 (2007)
- [99] V. Petkov, N. Bakaltchev, *FIT-Programm, Version 2.0*, J. Appl. Cryst. **23**, 138 (1990)
- [100] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper, 3. Auflage* (Springer Verlag, 2005)
- [101] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, C. Steinsland, O. Flornes, C. Fagermo, T. M. Seeberg, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, R. Feidenhans'l, S. Ferrer, *Structural Anisotropy of Poly(alkylthiophene) Films*, Macromolecules **33**, 3120 (2000)
- [102] E. Hecht, *Optik, 3. Auflage* (Oldenbourg Verlage München Wien, 2001)
- [103] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik, 4. Auflage* (Springer Verlag, 2006)
- [104] U. Zhokhavets, R. Goldhahn, G. Gobsch, W. Schlieffe, *Dielectric function and one-dimensional description of the absorption of poly(3-octylthiophene)*, Synth. Met. **138**, 491 (2003)
- [105] A. J. Heeger, *Elektrisch leitende Polymere*, Angew. Chem. **113**, 2642 (2001)

- [106] The Royal Swedish Academy of Sciences, KUNGL. VETENSKAPSAKADEMIEN, *The Nobel Prize in Chemistry 2000: Conductive polymers*, <http://www.nobelprize.org> (2000, Stockholm, Sweden)
- [107] A. J. Heeger, *Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag)*, *Angew. Chem.* **113**, 2660 (2001)
- [108] R. E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Oxford University Press (1955)
- [109] A. J. Heeger, J. R. Schrieffer S. Kivelson, W. P. Su, *Solitons in conducting polymers*, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988)
- [110] Z. G. Soos, M. H. Hennessy, D. Mukhopadhyay, *Correlations in Conjugated Polymers* (Kapitel 1, World Scientific Publ., Singapore, 1997)
- [111] M. Rehahn, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe*, *Chemie unserer Zeit* **37**, 18 (2003)
- [112] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, *Optimum charge carrier mobility in organic solar cells*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133504 (2007)
- [113] S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, T. Kamata, *Device Characteristics of Polythiophene-based Field-effect Transistors Fabricated under Various Conditions*, *J. Photopolymer Sci. Tech.* **17**, 327 (2004)
- [114] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Polymer field-effect transistors by a drawing method*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4608 (2004)
- [115] K. E. Paul, W. S. Wong, S. E. Ready, R. A. Street, *Additive jet printing of polymer thin-film transistors*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2070 (2003)
- [116] S. A. Choulis, J. Nelson, Y. Kim, D. Poplavskyy, T. Kreuzis, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, *Investigation of transport properties in polymer/fullerene blends using time-of-flight photocurrent measurements*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3812 (2003)
- [117] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *High-mobility organic thin-film transistors based on α, α' -dicyclopentadienyloligothiophenes*, *J. Appl. Phys.* **93**, 2977 (2003)
- [118] Y. Kato, S. Iba, R. Teramoto, T. Sekitani, T. Someya, H. Kawaguchi, T. Sakurai, *High mobility of pentacene field-effect transistors with polyimide gate dielectric layers*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3789 (2004)
- [119] T. Minari, T. Nemoto, S. Isoda, *Fabrication and characterization of single-grain organic field-effect transistor of pentacene*, *J. Appl. Phys.* **96**, 769 (2004)
- [120] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A. A. Quaranta, *A review of some charge transport properties of silicon*, *Solid State Electron.* **20**, 77 (1977)
- [121] R. K. Willardson, A. C. Beer, *Semiconductors and Semimetals, Band 10* (Academic Press, New York, 1975)
- [122] S. Scheinert, W. Schliecke, *Analysis of field effect devices based on poly (3-octylthiophene)*, *Synth. Met.* **139**, 501 (2003)
- [123] S. Scheinert, G. Paasch, *Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors*, *phys. stat. sol. (a)* **201**, 1263 (2004)

- [124] S. Grecua, M. Roggenbucka, A. Opitz, W. Brütting, *Differences of interface and bulk transport properties in polymer field-effect devices*, *Organic Electronics* **7**, 276 (2006)
- [125] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, *Nature* **318**, 162 (1985)
- [126] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, Inc., An Imprint of Elsevier, 1996)
- [127] U. Ritter, P. Scharff, L. Weber, L. Carta-Abelmann, *Synthesis of new soluble C60 and C70 derivatives for use in organic solar cells*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE06 Rudolstadt", 33 (2006)
- [128] M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, E. Klemm, P. Scharff, U. Ritter, G. Gobsch, S. Sensfuss, *Polymer solar cells based on new low band gap polymers and new derivatives of fullerene*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE06 Rudolstadt", 77 (2006)
- [129] P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumova, *The solubility and active layer morphology relationship in design of novel fullerene-based materials for organic solar cells* (zur Veröffentlichung vorgesehen)
- [130] P. A. Troshin, J. Renz, H. Hoppe, M. Egginger, A. E. Goryachev, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumova, *Molecular structure, solubility and morphology effects in design of novel fullerene-based materials for organic solar cells*, Proc. Int. Symp. "Technologies for Polymer Electronics - TPE08 Rudolstadt", 120 (2008)
- [131] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*, *Nature* **401**, 685 (1999)
- [132] M. Sheik-Bahae, *Nonlinear Optics Basics. Kramers-Kronig Relations in Nonlinear Optics*, in: Robert D. Guenther (Hrsg.): *Encyclopedia of Modern Optics* (Academic Press, Amsterdam, 2005)
- [133] A. F. Hebard, O. Zhou, Q. Zhong, R. M. Fleming, R. C. Haddon, *C60 films on surface-treated silicon: recipes for amorphous and crystalline growth*, *Thin Solid Films* **257**, 147 (1995)
- [134] J. L. Sauvajol, Z. Hricha, N. Coustel, A. Zahab, R. Aznar, *Photoluminescence of solid C60*, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 2045 (1993)
- [135] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, V. I. Srdanov, X. Wei, Z. V. Vardeny, *Transient and steady-state photoconductivity of a solid C60 film*, *Phys. Rev. B* **48**, 8506 (1993)
- [136] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudle, *Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C60: Photoinduced electron transfer*, *Phys. Rev. B* **48**, 15425 (1993)
- [137] S. Sensfuss, *private Mitteilung*, TITK e.V., Rudolstadt

- [138] P. Denner, *private Mitteilung*, Fachgebiet Experimentalphysik II, Institut für Physik, TU Ilmenau
- [139] G. W. Heffner, D. S. Pearson, *Characterization of Poly(3-Octylthiophene). I: Molecular Characterization in Dilute Solution*, Polym. Engin. Scien. **35**, 860 (1995)
- [140] W. L. Mattice, U. W. Suter, *Conformational Theory of Large Molecules, The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems* (John Wiley and Sons, Inc., 1993)
- [141] E. L. Thomas, *Materials Science and Technology, Volume 12, Structure and Properties of Polymers* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993)
- [142] R. A. Orwell, *The polymer-solvent interaction parameter*, Rubber Chem. Tech. **50**, 451 (1977)
- [143] W. C. Forsmann, *Polymers in Solutions - Theoretical Considerations and Newer Methods of Characterization*, (Plenum), New York (1987)
- [144] T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Unique behavior of dendritic macromolecules: intrinsic viscosity of polyether dendrimers*, Macromolecules **25**, 2401 (1992)
- [145] A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, A. M. Kiel, *Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution - III. Morphology*, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (Colloid & Polymer Science) **237**, 336 (1970)
- [146] W. Macke, *Thermodynamik und Statistik: ein Lehrbuch der theoretischen Physik, 3. durchgesehene Auflage* (Geest & Portig, 1967)
- [147] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 1 Grundlagen, Struktur, Synthese, Eigenschaften (5. Auflage)* (Hüthig and Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 1990)
- [148] U. Eisele, *Introduction to Polymer Physics* (Springer-Verlag, 1990)
- [149] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science* (John Wiley and Sons, Inc., 1992)
- [150] D. Schulze, *private Mitteilung*, Fachgebiet Experimentalphysik I, Institut für Physik, TU Ilmenau
- [151] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie: ein Grundkurs* (Oldenbourg München, 1999)
- [152] J. G. Dash, *Surface melting*, Contemp. Phys. **30**, 89 (1989)
- [153] P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *private Mitteilung*, Konarka Technologies GmbH, Nürnberg
- [154] 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, *Microstructure-mobility correlation in self-organised, conjugated polymer field-effect transistors*, Synth. Met. **111-112**, 129 (2000)

- [155] F.C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, S. Seki, S. Tagawa, U. Scherf, *Hole Conduction along Molecular Wires: sgr-Bonded Silicon Versus pgr-Bond-Conjugated Carbon*, Adv. Mat. **14**, 228 (2002)
- [156] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, S. Janietz, U. Scherf, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene)*, Macromolecules **39**, 2162 (2006)
- [157] H. Hoppe, *private Mitteilung*, Fachgebiet Experimentalphysik I, Institut für Physik, TU Ilmenau
- [158] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers*, Science **265**, 765 (1994)
- [159] A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend, C. Silva, *Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions*, Phys. Rev. Lett. **92**, 247402 (2004)
- [160] C. Yin, T. Kietzke, D. Neher, H.-H. Hörhold, *Photovoltaic properties and exciplex emission of polyphenylenevinylene-based blend solar cells*, Appl. Phys. Lett. **90**, 092117 (2007)
- [161] M. Al-Ibrahim, A. Konkin, H.-K. Roth, D. A. M. Egbe, E. Klemm, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Sensfuss, *Phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene hybrid polymers: optical and electrochemical characterization, comparison with poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] and application in flexible polymer solar cells*, Thin Solid Films **474**, 201 (2005)
- [162] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells*, Nanoletters **5**, 579 (2005)

*... eigene Publikationen im Zeitraum der Promotion

Danksagung



Für die Unterstützung und Hilfestellung bei den zahlreich aufgetretenen Herausforderungen während meiner Promotionsphase und insbesondere während der Erstellung dieser Dissertationsschrift möchte ich mich sowohl bei den Menschen im Umfeld meiner Studien- und Promotionsstadt Ilmenau als auch meines Heimatortes Schwallungen herzlich bedanken.

Die Sonne, als die zentrale Komponente für das Funktionieren jeder Solarzelle, geht im Osten auf und erreicht mit ihren Strahlen zuerst den Wissenschaftsstandort der Technischen Universität Ilmenau. Als wichtigster Person gilt hier meinem, mich schon während meiner Diplomphase, betreuenden Hochschullehrer und Mentor Prof. Dr. Gerhard Gobsch mein Dank. Prof. Gobsch gab mir als Fachgebietsleiter die Möglichkeit, auf dem sehr interessanten Gebiet der Photovoltaik zu forschen und stand mir stets mit seinem Rat und seiner wissenschaftlichen Erfahrung zur Seite. Als Gutachter danke ich ihm, wie auch Herrn PD Dr. Paul Denner und Dr. Christoph Brabec für die Erstellung der Dissertationsgutachten. Herrn Denner danke ich ebenfalls für die umfangreichen und wertvollen fachlichen Diskussionen sowie für die Hilfestellung bei technischen Problemen mit der Röntgenanlage. Für die Probenpräparation und für die Messung der Solarzellenparameter sowie für fachliche Diskussionen gilt mein Dank Dr. Christoph Brabec, Dr. Pavel Schilinsky und Dr. Christoph Waldauf von der „Konarka Technologies GmbH“ (Nürnberg), Dr. Maher Al-Ibrahim vom „ZMN“ (TU Ilmenau) sowie Dr. Steffi Sensfuss vom „TITK e.V.“

(Rudolstadt). Für die Synthese der Fulleren-Derivate MDHE-C₆₀ und (MDHE)₂-C₆₀ gilt mein Dank Prof. Dr. Elisabeth Klemm und Dr. Thomas Pautzsch vom „Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie“ (Uni Jena). Meinen jetzigen, respektive auch ehemaligen Kollegen am Institut für Physik Dr. Sviatoslav Shokhovets und Dr. Uladzimir Zhokhavets danke ich für die spektroskopischen Ellipsometrieuntersuchungen und die tiefgründigen Erörterungen der Messdaten. Bei Dr. Wichard J. D. Beenken, Dr. Rüdiger Goldhahn, Dr. Harald Hoppe, Dr. Rosina Rentenberger, Dr. Dirk Schulze und Dr. Norbert Stein bedanke ich mich für die vielen fachlichen und außerfachlichen Diskussionen und Unterstützungen. Den Diplomanden Maik Bärenklau, Nicole Killat, Markus Reinmöller und Roland Rösch danke ich für die Mitwirkung bei diversen experimentellen und theoretischen Aufgaben. Bei meinen Promotionskollegen Dipl.-Ing. Carsten Buchheim, Dipl.-Ing. Pascal Schley, Dipl.-Ing. Andreas T. Winzer sowie bei den nicht wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern Helmut Barth, Barbara Krause, Heidi Sülzner und besonders bei Petra Sieck und anderen Studenten und Personen des Instituts bedanke ich mich für die Unterstützung in allen Belangen des Organisatorischen und für das Schaffen einer stets angenehmen und einzigartigen Arbeitsatmosphäre.

Einen weiteren Mittelpunkt, den ein gemeinsamer Breitengrad mit der Stadt Ilmenau verbindet, und den die aufgehende Sonne nur wenige Minuten nach Ilmenau erreicht, bilden die Menschen und das Leben in meinem Heimatort Schwallungen. Hier gilt natürlich mein herzlichster Dank meinen Eltern Andrea und Klaus Erb, meiner Schwester Karolin sowie der weiteren Familie, welche mich stets in meinen wissenschaftlichen Bestrebungen gefördert und ermutigt haben. Auch meinen früheren Lehrern an der ehemaligen „POS Friedrich Engels“ und dem ehemaligen „Werratal-Gymnasium“ in Schwallungen gilt mein Dank für die hervorragende schulische Ausbildung. Da ich es nie als Ziel angesehen habe, wie es Prof. Gobsch bezeichnen würde, „eingleisig und schmalspurig durch das Leben zu fahren“, waren und sind mir andere, über das wissenschaftliche hinausreichende, Interessen sehr wichtig. So möchte ich mich bei allen Freunden aus Schwallungen und darüber hinaus sowie ganz besonders bei meinen Kameradinnen und Kameraden der Freiwilligen Feuerwehr, hier vor allem bei meinen ehemaligen und aktiven Jugendfeuerwehrmitgliedern, herzlich für das stets interessante und nie langweilige Leben an den Wochenenden in und um Schwallungen bedanken.

Für die abschließende Überprüfung der Orthographie und Grammatik der Dissertationsschrift bedanke ich mich bei Thomas Krech, Karolin Erb und Sven Zimmermann.

Erklärung

(gemäß Anlage 1 der Promotionsordnung der TU Ilmenau)

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen: keine

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, den 17.06.2008

Dipl.-Ing. Tobias Erb