

Spektroskopische Untersuchung neuartiger Fullerenakzeptoren für organische Solarzellen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von:

Moritz Nils Liedtke

Würzburg 2011

Eingereicht am: 15. September 2011
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Gutachter: PD. Dr. Achim Schöll
der Dissertation

1.Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2.Prüfer: PD. Dr. Achim Schöll
3.Prüfer: Prof. Dr. Karl Mannheim
im öffentlichem Promotionskolloquium.

Promotionskolloquium: 27. April 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	7
2	Materialien	9
2.1	Einleitung	9
2.2	Polymere	9
2.2.1	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	10
2.2.2	Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] . .	11
2.2.3	PT(dodecyl)BDT	12
2.3	Fullerene	13
2.3.1	Phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester	13
2.3.2	Phenyl-C ₇₁ -butyric acid methyl ester	15
2.3.3	Fulleren Dimere	15
2.3.4	Diphenylmethano[70]fullerene oligoether	16
2.3.5	C ₈₄ Fulleren	16
2.3.6	Trimetallisches Nitrid Endohedral C ₈₀ Fulleren	16
3	Theoretische Grundlagen	18
3.1	Einleitung	18
3.2	Halbleitende Polymere	18
3.3	Fullerene als Akzeptoren	24
3.4	Ladungsträgergeneration und -transfer in Polymer:Fulleren Gemischen	25
3.5	Energietransfer	27

4	Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation	28
4.1	Einleitung	28
4.2	Photoinduzierte Absorption	28
4.3	Absorption, Rasterkraftmikroskopie und Röntgenbeugungsmessungen	34
4.4	Transmissionselektronen Mikroskopie	35
4.5	Spinsensitive Methoden	36
4.6	Herstellung und Vermessung organischer Solarzellen	38
4.7	Ladungsextraktion durch linear ansteigende Spannung - CELIV	39
5	Resultate	41
5.1	Überblick	41
5.2	Fullerendimere als Akzeptoren für organische Solarzellen	42
5.2.1	Einleitung	42
5.2.2	Probenpräparation	42
5.2.3	Messungen und Ergebnisse	43
5.2.4	Zusammenfassung	53
5.3	Nachweis von Anionen auf Fullerenen verschiedener Größe	57
5.3.1	Einleitung	57
5.3.2	C ₆₀ -Anion	57
5.3.3	C ₇₀ -Anion	58
5.3.4	C ₈₀ - und C ₈₄ -Anion	65
5.3.5	Zusammenfassung	71
5.4	Interner Ladungstransfer im Molekül Lu ₃ N@C ₈₀ -PCBEH	73
5.4.1	Einleitung	73
5.4.2	Probenpräparation	73
5.4.3	Messungen und Ergebnisse	75
5.4.4	Diskussion	88
5.4.5	Zusammenfassung	94
6	Schlussfolgerung und Perspektiven	96

Inhaltsverzeichnis

7	Conclusion and Outlook	98
8	Literaturverzeichnis	100
9	Eidesstattliche Versicherung	112
10	Danksagung	113
11	Publikationsliste	114

1 Motivation

Im Rahmen der beschlossenen Neuordnung der deutschen Energieversorgung wird den erneuerbaren Energien in den kommenden Jahren eine nochmals steigende Bedeutung zukommen. Um einerseits unseren Lebensstil in Deutschland und Europa beibehalten zu können und andererseits schon lange beschlossene Ziele im Bereich der Reduzierung des Ausstoßes von CO₂ zu erreichen, sind weitere Entwicklung und Forschung auf allen Gebieten der erneuerbaren Energien nötig. Schon heute verbraucht pro Kopf jede Person in Deutschland pro Tag eine Menge an Energie, die ungefähr 12 Stunden harter körperlicher Arbeit von jeweils 60 Menschen entspricht. Man lässt sozusagen jeden Tag 60 'Energiesklaven' für sich arbeiten [1]. Dabei wird schon jetzt ein hoher Anteil dieses Verbrauchs durch elektrische Energie gedeckt und dieser Anteil wird nochmals deutlich steigen, sollte der erwünschte Ausbau der Elektromobilität in einem beachtenswerten Umfang stattfinden.

Die am ZAE Bayern und dem Lehrstuhl für Experimentelle Physik VI in Würzburg durchgeführte Forschung auf dem Gebiet der regenerativen Energiegewinnung konzentriert sich auf das Verständnis der Prozesse, die in der organischen Photovoltaik ablaufen. Und auch wenn die organische Photovoltaik aktuell noch keine reale Marktrelevanz hat, bietet sie doch ganz eigene Anwendungsoptionen. Aufgrund ihrer speziellen Materialeigenschaften können organische Solarzellen relativ preisgünstig und großflächig in einem Rolle-zu-Rolle Druckverfahren hergestellt werden [2]. Gleichzeitig erlaubt die Verwendung von Folien als Trägermaterialien es flexible Solarzellen zu produzieren, die zugleich ein relativ geringes Gewicht pro Fläche haben verglichen mit anorganischen Solarmodulen. Dies eröffnet der organischen Photovoltaik eigene Anwendungsfelder, sowohl in der mobilen Stromversorgung der zunehmenden Anzahl elektronischer Kleingeräte als auch bei der großflächigen Verwendung auf und an Gebäuden.

1 Motivation

Da viele bestehende Bauten, z.B. Fabrikhallen, zum Zeitpunkt ihres Baus statisch nicht auf hohe Zusatzgewichte auf den Dächern und an den Fassaden ausgelegt wurden, sind in diesem Fall leichtere organische Solarmodule eine Option, zumal gerade an Fassaden die bessere Verwertung von diffusem Streulicht durch organische Solarzellen einen weiteren Vorteil bietet im Vergleich zur Verwendung von anorganischen Modulen.

Bevor solche eher großflächigen Installationen jedoch rentabel sind, ist es nötig, die Effizienz von heute im Labor erreichten 8.3 % weiter zu steigern [3]. Um dies zu erreichen, ist ein besseres Verständnis der in einer organischen Solarzelle ablaufenden Prozesse unabdingbar. Gerade im Rahmen der Synthese neuer Materialien zur Lichtabsorption und Ladungsträgergeneration ist es wichtig zu verstehen, welchen Einfluss die Änderung einzelner Parameter auf den gesamten Prozess der Energiegewinnung in einer organischen Solarzelle hat. Und dies sowohl bei positiven wie auch negativen Effekten.

In meiner Dissertation habe ich mich auf die spektroskopische Untersuchung neuartiger Fullerenakzeptoren für polymerbasierte organische Solarzellen konzentriert. Zu Beginn meiner Dissertation habe ich in Zusammenarbeit mit Kollegen drei neu synthetisierte Fulleren-Fulleren Dimer Akzeptoren hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Eignung für organische Solarzellen erfolgreich untersucht, und zusätzlich haben wir teilweise eine verbesserte Absorption des Sonnenlichts durch die neuen Moleküle feststellen können [4]. Aus dabei gewonnenen Daten entwickelte sich ein Projekt über die spektroskopischen Signaturen von angeregten Ladungsträgern auf Fullerenen unterschiedlicher Größe [5, 6]. Abschließend habe ich ein weiteres neues Molekül, basierend auf einem C₈₀ Fulleren, in seiner Funktion als Akzeptor in organischen Solarzellen untersucht. Im Rahmen unserer Messungen stellten wir fest, dass bei diesen Solarzellen vergleichsweise wenig Ladungsträger pro eingestrahltm Photon an den Kontakten abgegriffen werden konnten. Die Ursache dafür habe ich, auf Basis umfangreicher weiterer Messungen, in der Struktur des neuen Moleküls finden und darlegen können [7].

All diese Ergebnisse bieten kleine Schritte zur Verbesserung organischen Photovoltaik, einerseits direkt durch Hinweise, die bei der zukünftigen Synthese neuer Materialien hilfreich sein können, andererseits eher indirekt durch die reine Bewertung neuer Akzeptoren sowie die Erklärung spektroskopischer Signaturen.

2 Materialien

2.1 Einleitung

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich die photophysikalischen Eigenschaften verschiedener Fullerene untersucht. Dabei lag der Fokus auf ihrer Eignung als Akzeptoren in ungeordneten Gemischen aus Fullerenen und Polymeren zur Verwendung in organischen Solarzellen, sogenannten bulk-heterojunctions. Die im Rahmen der durchgeführten Messungen verwendeten Donatoren (Polymere) und Akzeptoren (Fullerene) werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert.

2.2 Polymere

Obwohl ich mich in dieser Arbeit der Untersuchung neuartiger Akzeptoren widme, werde ich in diesem Kapitel mit den Polymeren beginnen, da diese in organischen Solarzellen normalerweise für den ersten Schritt bei der Erzeugung elektrischer Energie zuständig sind, nämlich das einfallende Sonnenlicht zu absorbieren. Im Labor wird zur Anregung eine den jeweiligen Anforderungen entsprechende Lichtquelle eingesetzt. Nach dem Prozess der Ladungsträgergeneration, der im Kapitel über die Theorie näher beschrieben wird, dienen die Polymere weiterhin als Transportmedium für die photogenerierten Löcher zu den Kontakten.

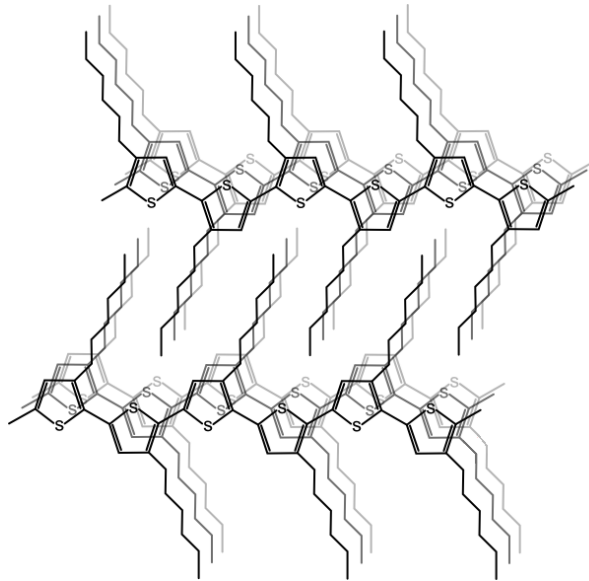


Abbildung 2.1: Das Bild zeigt mehrere regional geordnete P3HT Ketten, sowohl in die Tiefe als auch übereinander angeordnet. Dabei erkennt man die regelmäßige „head-to-tail“ Anordnung, die ein regional geordnetes P3HT ausmachen.

2.2.1 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

Das Polymer Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (Abb. 2.1) ist in den letzten Jahren eines der meist verwendeten in der organischen Photovoltaik [8, 9, 10]. P3HT gibt es in verschiedenen Kategorien, die sich in ihrer Reinheit und Ordnung unterscheiden.

P3HT besteht aus einem Thiophenring, das heißt vier Kohlenstoffatomen die zusammen mit einem Schwefelatom einen Ring bilden. Weiterhin ist an jedem Ring eine Seitenkette angebracht. Diese Einheit nennt sich Monomer. Viele aneinander gebundene Monomere ergeben ein Polymer. Bleibt dabei die Anordnung der Seitenkette der Monomere gleich, wie in Abb. 2.1 gezeigt, spricht man von einem regional geordnetem P3HT. Ist diese Anordnung nicht regelmäßig handelt es sich um die regional ungeordnete Variante. In dieser Arbeit wurde nur regional geordnetes (> 98 %) P3HT verwendet, das von der Firma Rieke Metals Inc. erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde. Der Grad der Regioregularität und die Reinheit des Materials sind wichtig, weil beide Faktoren Einfluss auf die Konjugationslänge sowie Fehlstellen haben, welche die Ausdehnung und Rekombinationswahrscheinlichkeit der

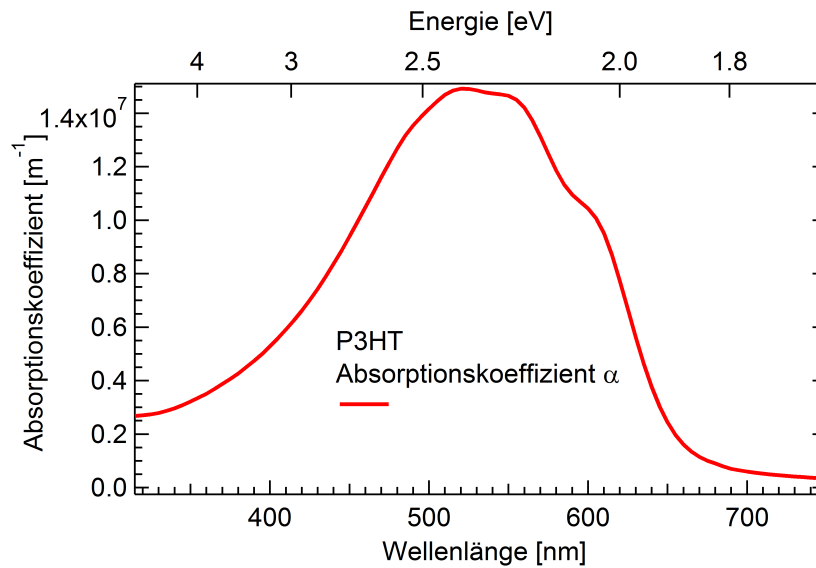


Abbildung 2.2: Absorptionskoeffizient α von regional geordnetem P3HT aufgenommen bei Raumtemperatur. Deutlich sichtbar liegt das Maximum der Absorption um 532 nm herum, was eine Anregung mit grünem Laserlicht sinnvoll macht.

angeregten Exzitonen beeinflussen [11, 12].

Die photophysikalischen Eigenschaften und grundlegenden Prozesse im P3HT sind aufgrund der häufigen Verwendung gut untersucht und verstanden, und werden daher hier nicht weiter behandelt [13]. Nur das Absorptionsspektrum wird hier nochmals gezeigt, um die gute Anregbarkeit von P3HT mit einem grünen Laser mit 532 nm Wellenlänge aufzuzeigen (Abb. 2.2).

2.2.2 Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]

Poly(p-Phenylene-Vinylene) (PPV) ist das Polymer, an dem 1990 die Elektrolumineszenz organischer Halbleiter entdeckt wurde [14]. Das eigentliche PPV Monomer besteht aus einem Benzolring mit 2 angehängten Kohlenstoffatomen, über die ein Monomer mit dem nächsten verbunden ist (Abb. 2.3). Weiterhin gibt es diverse PPVs, die mit unterschiedlichen Seitenketten ausgestattet sind, um spezifische Eigenschaften zu beeinflussen. Für diese Arbeit wurde Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) verwendet,

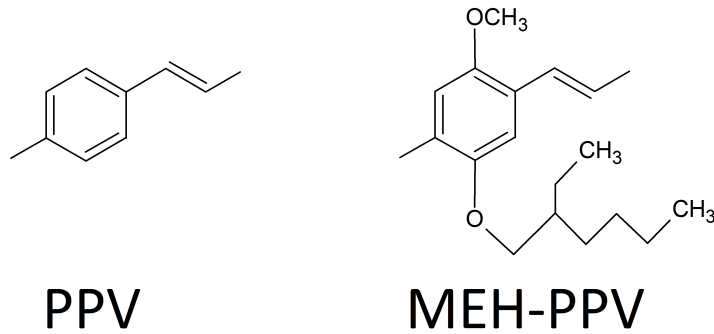


Abbildung 2.3: Chemische Strukturformeln von PPV und MEH-PPV. Beide Monomere haben einen Benzolring als Basis, unterscheiden sich jedoch durch die Seitenkette.

dass sich durch die zugefügte, spezielle Seitenkette vom ursprünglichen PPV unterscheidet (Abb. 2.3). PPVs bieten eine höhere Leitfähigkeit als P3HT [15], allerdings deckt sich das Absorptionsspektrum schlechter mit dem Emissionsspektrum der Sonne. MEH-PPV wurde als Referenzmaterial verwendet, um die Unabhängigkeit einzelner Ergebnisse von der Verwendung von P3HT als Donator nachzuweisen. Das Polymer wurde bei Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet.

2.2.3 PT(dodecyl)BDT

Poly[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl-*alt*-3-dodecylthiophen-2,5-diyl] (PT(dodecyl)BDT) wurde in einigen Experimenten als Donator verwendet, weil es, verglichen mit P3HT und MEH-PPV andere Energieniveaus aufweist, verglichen zu den anderen vorgestellten Polymeren, bei niedrigeren Energien liegt. Dies erklärt sich durch den anderen Aufbau der Monomereinheiten (Abb. 2.4). Diese Verschiebung der photoinduzierten Absorptionssignaturen des Polymers ermöglicht es, in den dadurch freigewordenen Energiebereichen nach weiteren, vorher überdeckten Signaturen zu messen.

Das verwendete Material wurde von in der Arbeitsgruppe von Prof. Scherf an der Bergischen Universität Wuppertal synthetisiert und uns zur Verfügung gestellt.

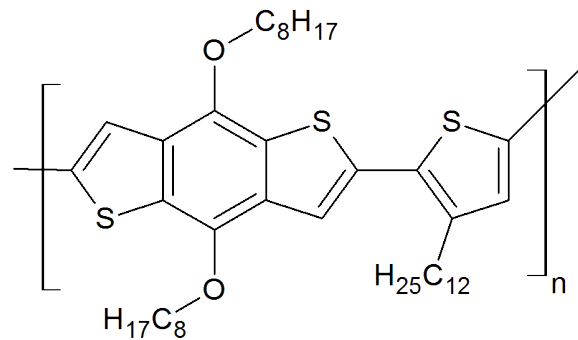


Abbildung 2.4: Chemische Strukturformeln von PT(dodecyl)BDT.

2.3 Fullerene

Die Fullerene dienen zur Trennung der im Polymer angeregten Exzitonen, indem sie die Elektronen aufnehmen und im weiteren Verlauf den Transportweg dieser Elektronen zu den Kontakten stellen. Aufgrund des vermehrten Wechsels von PC₆₁BM hin zu C₇₀ basierten Akzeptoren in weiten Teilen der organischen Photovoltaik wurden in dieser Arbeit meist Akzeptoren auf C₆₀ Basis verschiedenen C₇₀-Derivaten gegenübergestellt.

2.3.1 Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester

Das C₆₀ oder auch Buckminster-Fulleren wurde früh als gutes Material erkannt, um die Elektronen von einem angeregten Polymer aufzunehmen [16]. Da allerdings reines C₆₀ nicht in den gleichen Lösungsmitteln löslich ist wie PPV und P3HT wurde nach einem Derivat gesucht, das diese Ansprüche erfüllt. 1995 stellten Hummelen et al. Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) vor (Abb. 2.5) [17]. Aufgrund der guten Mischbarkeit, hohen Elektronenaffinität sowie guten Elektronenleitfähigkeit ist dieses Molekül noch immer einer der meist genutzten Akzeptoren in organischen bulk-heterojunction Solarzellen [18, 9]. Das hier verwendete PC₆₁BM wurde bei Solenne BV gekauft. Weiterhin wurde bis-PC₆₂BM verwendet, das die gleiche Struktur wie PC₆₁BM aufweist, nur dass in diesem Fall zwei identische Seitenketten an dem C₆₀ Fulleren angebracht sind (Abb. 2.5).

2 Materialien

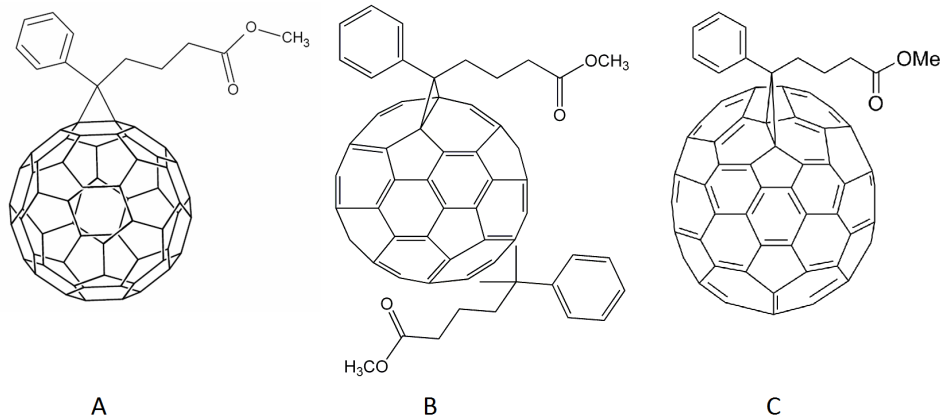


Abbildung 2.5: Chemische Strukturformeln von PC₆₁BM (A), bis-PC₆₂BM (B) und PC₇₁BM (C). Die Seitenketten ermöglichen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und sind jeweils über ein dem Fulleren zugefügtes Kohlenstoffatom mit diesem verbunden. Erst dadurch können die Fullerene gut mit dem Polymeren vermischt werden und dann zu einer aktiven Schicht in organischen Solarzellen verarbeitet werden. Weiterhin haben die Seitenketten Einfluss auf die Eigenschaften des Akzeptormoleküls, wie man beim Vergleich von PC₆₁BM und bis-PC₆₂BM erkennt.

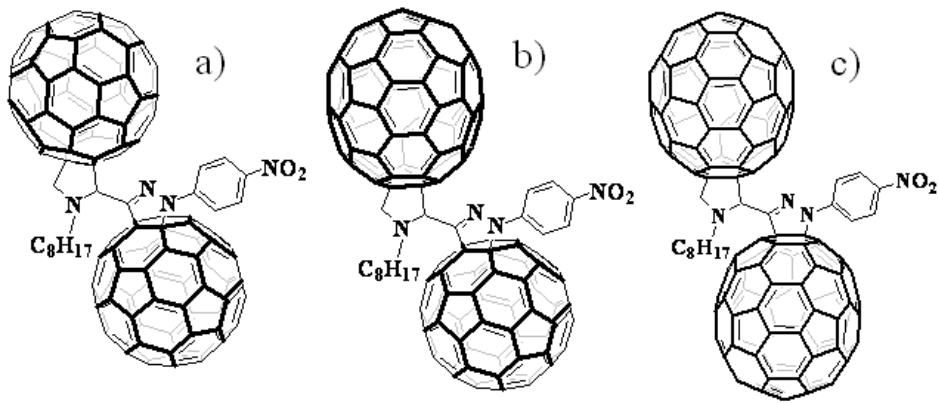


Abbildung 2.6: Chemische Strukturformeln der C_{60} - C_{60} (a), C_{60} - C_{70} (b) und C_{70} - C_{70} Dimere (c). Die beiden einzelnen Fullereine sind jeweils durch eine 2-pyrazolino-pyrrolidino Brücke verbunden.

2.3.2 Phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester

Phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) ist vergleichbar mit dem PC₆₁BM aufgebaut (Abb. 2.5). Allerdings wird hier statt eines C_{60} ein C_{70} Fulleren verwendet, die Seitenkette für die Löslichkeit bleibt die gleiche. PC₇₁BM wird verwendet, weil die veränderten Energieniveaus höheren Effizienz bei organischen Solarzellen erwarten lassen, speziell in Verbindung mit einigen neuen Donator Materialien [19, 20].

2.3.3 Fulleren Dimere

Eine weitere Klasse an verwendeten Akzeptor Materialien sind drei Dimere, die in Madrid von der Gruppe um Prof. Martín synthetisiert worden. Dabei handelt es sich einmal um zwei C_{60} Fullereine, einmal um ein Kombination aus einem C_{60} und einem C_{70} Fulleren und einmal um zwei C_{70} Fullereine, die jeweils mit der gleichen Seitenkette, einer 2-pyrazolino-pyrrolidino Brücke, verbunden sind (Abb. 2.6). Dadurch ergibt sich ein fester Abstand zwischen zumindest zwei Fullerenen und im Fall des Heterodimers C_{60} - C_{70} ist auch eine perfekte Durchmischung der beiden Fullerenen Arten sichergestellt. Details zu Synthese und den elektrochemischen Eigenschaften dieser Dimere sind im Paper von Delgado et al. gegeben [4].

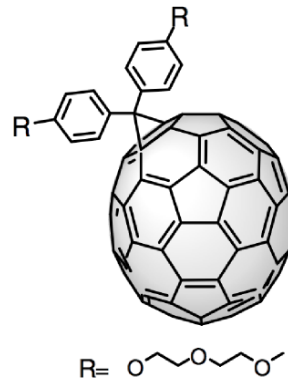


Abbildung 2.7: Chemische Strukturformel von C₇₀-DPM-OE.

2.3.4 Diphenylmethano[70]fullerene oligoether

Ebenfalls untersucht wurde diphenylmethano[70]fullerene oligoether (C₇₀-DPM-OE). Dabei handelt es sich um ein C₇₀ Fulleren mit einer anderen Seitenkette als bei PC₇₁BM. Das Molekül ist in Abb. 2.7 gezeigt. Damit bietet C₇₀-DPM-OE eine zusätzliche Möglichkeit zu unterscheiden, ob ein Messergebnis auf das Fulleren zurückzuführen ist, oder durch die jeweilige Seitenkette bedingt ist.

2.3.5 C₈₄ Fulleren

Reines C₈₄ ohne Seitenketten wurde von der Firma SES Research gekauft und ebenfalls hinsichtlich seiner photophysikalischen Eigenschaften vermessen (Abb. 2.8). Generell bieten C₈₀ Derivate die Chance auf hohe Leerlaufspannungen in organischen Solarzellen [21]. Aufgrund der hohen Kosten für die Herstellung finden sie allerdings normalerweise keine Verwendung. Die fehlenden Seitenketten bei diesem Molekül führen dazu, dass es nicht in den organischen Lösungsmitteln löslich ist, in denen die verwendeten Polymeren löslich sind. Daher wurde C₈₄ in Emulsion mit Chlorbenzol angesetzt.

2.3.6 Trimetallisches Nitrid Endohedral C₈₀ Fulleren

Lu₃N@C₈₀-PCBEH ist ein trimetallisches Nitrid endohedral Fulleren. Der C₈₀ Ball enthält drei Metallatome, hier Lutetium, die über ein Stickstoffatom verbunden sind. Detaillierte In-

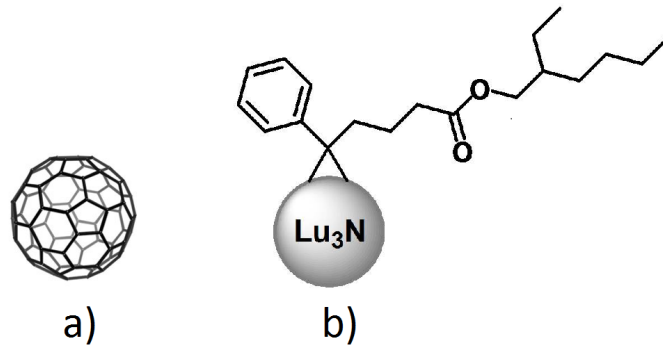


Abbildung 2.8: Chemische Strukturformeln von reinem C₈₄ und Lu₃N@C₈₄.

formationen über die Struktur des trimetallischen Nitrid endohedral Fullerenes findet man in der Literatur[22]. Eine angefügte Seitenkette sichert die Löslichkeit des Moleküls in organischen Lösungsmitteln (Abb. 2.8). Die Synthese, durchgeführt von Luna Innovations Inc., und die elektrochemische Eigenschaften eines eng verwandten Moleküls (Lu₃N@C₈₀-PCBH) sind in von Ross et al. beschrieben worden [23].

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen organischer Halbleiter behandelt. Dazu gehören die Entstehung der halbleitenden Eigenschaften der Materialien und die Prozesse bei der Anregung dieser Materialien durch Photonen. Anschließend werden die verschiedenen Entwicklungen beschrieben, die diese angeregten Zustände in reinen Materialien und in Donator:Akzeptor Gemischen durchlaufen können, von Rekombination über einen Wechsel des Spinzustandes bis hin zur Ladungsträgergeneration an Grenzschichten. Dabei werden hauptsächlich die für diese Arbeit relevanten Abläufe bei und nach der optischen Anregung der organischen Halbleiter behandelt.

3.2 Halbleitende Polymere

Organische Halbleiter sind kohlenstoffbasierte Moleküle, die aufgrund ihrer Bindungsstrukturen halbleitende Eigenschaften ausbilden. Als bedeutendste konjugierte Polymere in der organischen Photovoltaik sind, hinsichtlich der Verwendungshäufigkeit poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und poly(paraphenylene-vinylene) (PPV) als Lichtabsorber und Elektronendonator zu nennen [24, 25, 26, 27, 28]. In diesem Unterkapitel wird die Ursache für die halbleitenden Eigenschaften von Polymeren am Beispiel von trans-Polyacetylen und Benzolringen dargestellt. In neusten Veröffentlichung zu hocheffizienten organischen Solarzellen übernehmen sogenannte Co-Block-Polymere immer häufiger die Funktion des Donators [29, 30]. Allerdings

3 Theoretische Grundlagen

fanden diese in der hier vorliegenden Arbeit noch keine Anwendung aufgrund der Fokussierung auf die Eigenschaften der Akzeptoren.

In den Molekülstrukturen der Polymere wechseln sich längere Einfach- und kürzere Doppelbindungen ab. Dies bezeichnet man als Konjugation. Die kovalente Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen in den Molekülen wird durch die σ -Orbitale der einzelnen Atome hergestellt. Daran sind allerdings nur 3 der 4 Valenzelektronen jedes Kohlenstoffatoms beteiligt. Das vierte Elektron ist im p_z -Orbital senkrecht zur Molekülebene lokalisiert. Dies ist auch als sp^2 -Hybridisierung bekannt.

Die p_z -Orbitale überlappen einander und bilden ein π -System mit delokalisierten Ladungsträgern ober- und unterhalb der Molekülebene aus. Aufgrund der Wechselwirkung der Atome untereinander spalten diese Zustände energetisch auf und bilden Bänder aus, in denen die verfügbaren Energieniveaus gaußverteilt sind [31]. Im Grundzustand würde sich ein halb gefülltes Band ergeben, das Molekül als Leiter elektrisch einem Metall vergleichbar sein. Aufgrund der auftretenden Peierls-Instabilität ist ein solcher Zustand jedoch nicht stabil [32]. Es entstehen alternierende Einzel- und Doppelbindungen, was im Endeffekt zu einer energetischen Aufspaltung des π -Orbitals in ein bindendes und ein antibindendes Niveau führt. Die in den Molekülketten ausgebildeten Bänder sind durch eine Bandlücke zwischen dem "Highest Occupied Molecular Orbital" (HOMO) und dem "Lowest Unoccupied Molecular Orbital" (LUMO) getrennt. Im Grundzustand wäre das bindende energetisch niedriger liegende HOMO Band voll besetzt und das darüber liegende LUMO Band leer (Abb.3.1).

Die Größe der Bandlücke bestimmt die optischen Absorptionseigenschaften des Moleküls sowie die Wellenlänge des abgestrahlten Lichts bei einer Rekombination eines angeregten Zustandes. Der genaue Aufbau der Polymermoleküle und mögliche Seitenketten bestimmen die Größe der Bandlücke. Somit kann durch Änderung der Struktur theoretisch das Absorptionsspektrum neuer Materialien an das Solarspektrum angepasst werden [33]. Bänder in ungeordneten organischen Halbleitern weisen eine gaußförmige Dichteverteilung der Energiezustände auf anstatt der eher klar definierten Kanten in anorganischen Halbleitern. Dies hat Auswirkungen auf die Rekombinations- und Generationsrate sowie den Transport von Exzitonen im jeweiligen Polymer [29, 34].

3 Theoretische Grundlagen

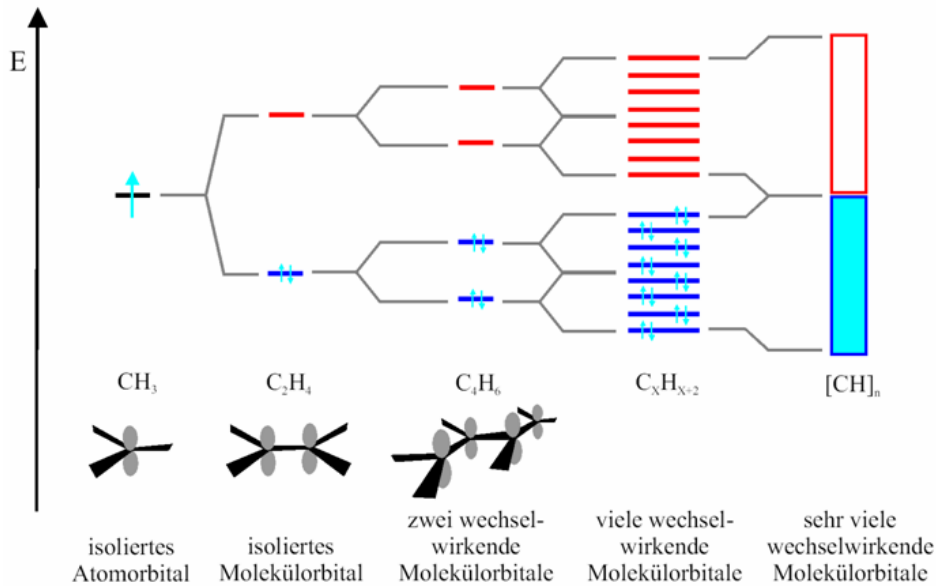


Abbildung 3.1: Das Bild zeigt die Ausbildung einer Bandstruktur in organischen Halbleitern, ausgehend von einem einzelnen Molekül [35].

Während im linear aufgebauten trans-Polyacetylen der Grundzustand entartet ist und somit unabhängig von der Position der Doppelbindungen, weisen die meisten anderen konjugierten Polymer, wie auch PPV und P3HT, einen nicht entarteten Grundzustand auf. Es entstehen ein energetisch bevorzugter benzoider Grundzustand und ein energetisch höher liegender quinoider Zustand, der nach einer Anregung des Polymers auftritt (Abb. 3.2).

Um Ladungsträger in das unbesetzte Leitungsband (LUMO) anzuregen, wird eine entsprechende Energiezufuhr in Form von Wärme, optische oder elektrische Anregung benötigt. Nach einer Anregung befindet sich ein coulombgebundenes Singulettexziton auf der Polymerkette. Bei P3HT und PPV entspricht dies einem Übergang vom benzoiden in den quinoiden Zustand [36]. Somit befinden sich das Elektron im LUMO und das Loch im HOMO und damit energetisch in Zuständen, die innerhalb der früheren Bandlücke liegen [37]. Es entsteht eine lokale Deformation der Energiebandstruktur. Diese gebundenen Singulettexzitonen sind über einen Bereich von mehreren Monomereinheiten delokalisiert. Die Ausdehnung und damit auch die genaue energetische Lage des Zustandes hängt von der Konjugationslänge des Polymers ab. Als Konjugationslänge wird die Anzahl von Monomereinheiten bezeichnet, die

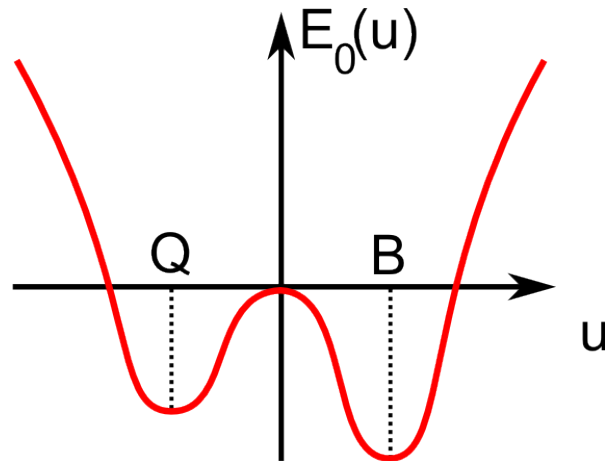


Abbildung 3.2: Darstellung der Energieniveaus eines nicht entarteten organischen Halbleiters. Links der angeregte quinoide Zustand (Q), rechts der tiefer liegende benzoide Grundzustand (B).

ungestört von Defekten oder Verunreinigungen aneinandergereiht sind.

Die Lebensdauer dieser Exzitonen liegt im Bereich von Pikosekunden und ist abhängig von der Struktur und Ordnung des Polymers, wie man an den zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen in Abbildung 3.3 sehen kann. Bei der Rekombination der Exzitonen wird die freiwerdende Energie meistens in Form von Photolumineszenz und Phosphoreszenz im sichtbaren Spektrum abgegeben. Allerdings bestehen auch im reinem Polymer neben der strahlenden Rekombination weitere Optionen. Ein generiertes Singulettexziton kann auch nicht strahlend rekombinieren und seine Energie zum Beispiel thermisch abgeben. Sollte dem Singulettexziton genug Energie zugeführt werden um seine Bindungsenergie zu überwinden, kann es über den Zwischenschritt eines Ladungstransferzustandes (CTS), zu einer Aufspaltung in ein freies Loch und ein freies Elektron kommen, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Bei einem CTS handelt es sich um ein räumlich eng beieinander befindliches Elektron-Loch-Paar, das aufgrund der Coulombkräfte stark aneinander gebunden ist. Auch eine Änderung des Spins vom Singulett- in den Triplettzustand ist möglich ('Inter-System-Crossing', ISC). Da dieser Übergang jedoch eigentlich paritätsverboten ist, und nur aufgrund des Einflusses der im Polymer vorhandenen schweren Kerne doch möglich ist, findet er mit geringerer Wahrscheinlichkeit statt als die direkte Rekombination und daher ist dieser Übergang in Abbildung 3.4 gestrich-

3 Theoretische Grundlagen

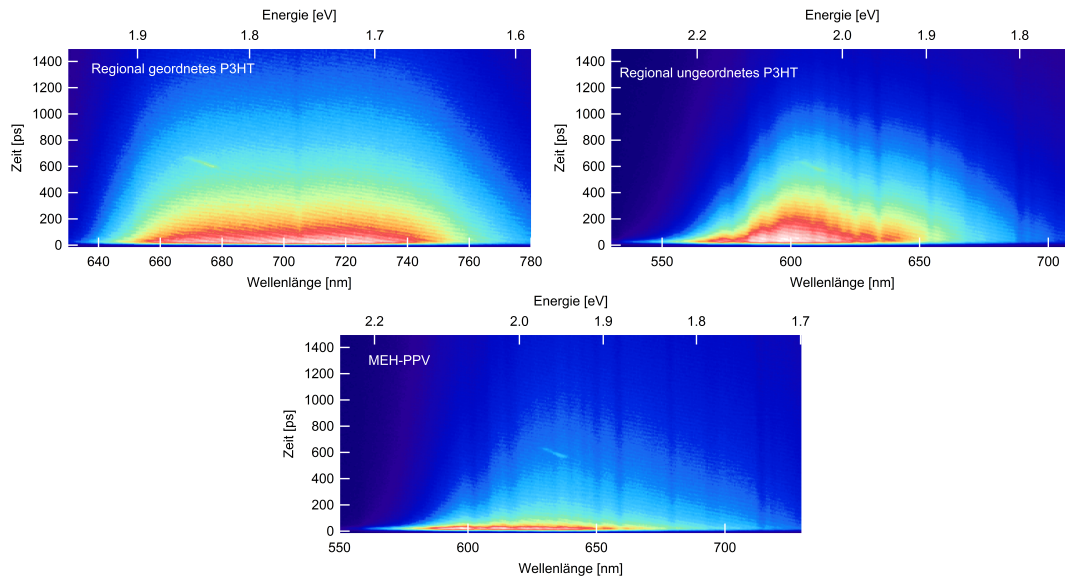


Abbildung 3.3: Die Abbildungen zeigen zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen von regional geordnetem sowie regional ungeordnetem P3HT und MEH-PPV. Sowohl die Energie (Wellenlänge) der abgegebenen Strahlung als auch die Zerfallszeiten variieren. Dies zeigt, dass der eigentliche Aufbau des Polymers, am Vergleich P3HT zu PPV, und die interne Ordnung in einer Polymerkette, am Beispiel der beiden P3HT Derivate, starken Einfluss auf das Rekombinationsverhalten angeregter Exzitonen haben.

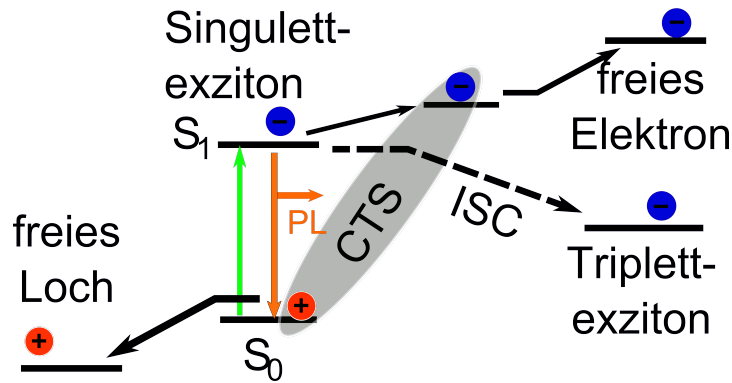


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Anregung einer Polymerkette durch einfallendes Licht. Die generierten Singulettexzitonen rekombinieren größtenteils direkt wieder, teilweise unter Aussendung von Licht, der Photolumineszenz (PL). Unter bestimmten Umständen, z.B. äußeres elektrisches Feld, kann jedoch auch im reinen Polymer eine Aufspaltung der Exzitonen in freie Löcher und Elektronen stattfinden. Die Triplettgeneration via ISC ist aufgrund des Multiplizitätsänderungsverbotestrotz der energetisch günstigen Lage des Triplett-niveaus unwahrscheinlich und deshalb hier gestrichelt dargestellt.

chelt. Diese neu entstandenen Triplets rekombinieren nach einer gewissen Zeit ebenfalls. Die dabei ausgesendeten Photonen erzeugen die sogenannte Phosphoreszenz, die verglichen mit der Photolumineszenz zeitverzögert auftritt [38].

Aufgrund der gezeigten kurzen Lebensdauer der angeregten Exzitonen eignet sich eine reine Polymerschicht nicht als aktive Komponente zwischen den Kontakten einer organischen Solarzelle. Damit die Exzitonen innerhalb ihrer Lebenszeit zu den Kontakten diffundieren und erfolgreich getrennt werden könnten, dürfte die aktive Schicht nur wenige Nanometer dick sein [39]. Dadurch würde jedoch nur ein kleiner Teil des eingestrahlteten Sonnenlichtes auf der Wegstrecke absorbiert werden und der Wirkungsgrad einer Solarzelle deutlich fallen. Eine Abschätzung basierend auf dem in Abb. 2.2 gezeigten Absorptionskoeffizientens ergibt für P3HT, dass eine ungefähr 70 nm dicke P3HT Schicht für eine vollständige Absorption des eingestrahlteten Lichtes benötigt wird, die durchschnittliche Diffusionslänge der Singulettexzitonen im P3HT beträgt jedoch nur 8.5 nm [39].

Dieses Problem wurde durch die Einführung des Konzeptes der bulk-heterojunction durch N. Sariciftci et al. [16] gelöst. Die dabei benötigte zweite Komponente, der sogenannte Akzeptor, wird im folgenden Unterkapitel thematisiert. Anschließend werde ich auf die Ladungsträgergeneration und -transfer in einer bulk-heterojunction eingehen.

3.3 Fullerene als Akzeptoren

Akzeptoren in organischen Halbleitern müssen ein LUMO Niveau haben, das energetisch unterhalb dessen des als Donator verwendeten Polymers liegt. Die Energiedifferenz muss groß genug sein, um die Bindungsenergie der coulombgebundenen Singulettexzitonen zu überwinden und somit einen Ladungstransfer des Elektrons vom Polymer auf den Akzeptor zu initiieren. Zweitens muss das Akzeptorennetzwerk einen guten Transport der Elektronen zu den Kontakten gewährleisten, wozu auch eine ausreichende Lebensdauer der Ladungsträger gehört.

Allerdings können auch auf den Akzeptoren selbst Singulettexzitonen angeregt werden. Diese können dann an einer Grenzfläche zum Polymer getrennt werden, sofern die Energieniveaus passen sind. Da die von mir als Akzeptoren verwendeten Fullerene im Wellenlängenbereich unserer Anregungsquellen nur schwach absorbieren, verglichen mit den verwendeten Polymeren, kann dieser Prozess in den hier verwendeten Gemischproben vernachlässigt werden. Einzig bei Experimenten an Proben die nur aus Fullerenen bestehen fällt dieser Prozess messtechnisch ins Gewicht.

Fullerene werden fast seit Beginn der organischen Photovoltaik in den allermeisten Fällen als Akzeptoren verwendet. Dies ist ihrer hohen Elektronenaffinität geschuldet und dass das LUMO Niveau sowohl von C_{60} als auch C_{70} Derivaten sehr gut zu dem LUMO Niveau der meisten Donatoren passt. Ein Fulleren kann bis zu sechs Elektronen aufnehmen [40]. Die Mobilität der Elektronen auf den Fullerenderivaten ist höher als die der Löcher auf den Donatormolekülen und somit kein limitierender Faktor für die Effizienz organischer Solarzellen [41]. Weiterhin weisen die Elektronen eine hinreichende Lebensdauer auf, um bei organischen So-

larzellen durchschnittlicher Dicke (ca. 100 nm) zu den Kontakten zu gelangen. Ein weiterer gut zu beobachtender Effekt der Trennung der Singulettexzitonen in freie Ladungsträger ist eine Reduzierung der von der Probe abgestrahlten Photolumineszenz und Phosphoreszenz, auch als 'quenching' bekannt. Diese Tatsache macht einen Vergleich von Photolumineszenzspektren reiner Polymere und entsprechender Polymer–Fulleren Gemische zu einem guten ersten Indiz für die Effizienz der Ladungsträgergeneration.

3.4 Ladungsträgergeneration und -transfer in Polymer:Fulleren Gemischen

Sind die zuvor genannten Bedingungen hinsichtlich der Energieniveaus von Donator und Akzeptor erfüllt, ist es wichtig, dass die Durchmischung der beiden Komponenten im richtigen Maße stattgefunden hat. Einerseits dürfen die einzelnen Bereiche nicht zu groß ausfallen. Dann würden die angeregten Exzitonen rekombinieren, bevor sie eine Grenzfläche zwischen den Materialien erreichen und getrennt werden können, da sowohl die Lebensdauer der Singulettexzitonen (vergl. Abb. 3.3) als auch ihre Diffusionsgeschwindigkeit begrenzt sind. Andererseits müssen die einzelnen Bereiche von Akzeptoren und Donatoren groß genug sein, um ein Netzwerk auszubilden, das eine Transportroute für die getrennten Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten bietet.

Wird das Polymer–Fulleren Gemisch optisch angeregt, entstehen Singulettexzitonen, die an einer Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor in ein Elektron-Loch-Paar aufgetrennt werden können (Abb. 3.5). Dieser Trennungsprozess konkurriert mit der Exzitonenrekombination (Photolumineszenz) und einem möglichen Wechsel des Singulettexzitons in den Triplettzustand via ISC.

Zeitaufgelöste Messungen zeigen allerdings, dass dieser Ladungstransfer an den Grenzflächen auf einer sehr kleinen Zeitskala im niedrigen Femtosekundenbereich stattfindet [42]. Das spricht für eine deutliche Bevorzugung dieses Prozesses vor den Verlustmechanismen Rekombination oder ISC. Voraussetzung ist, dass die Exzitonen eine Donator-Akzeptor Grenzfläche

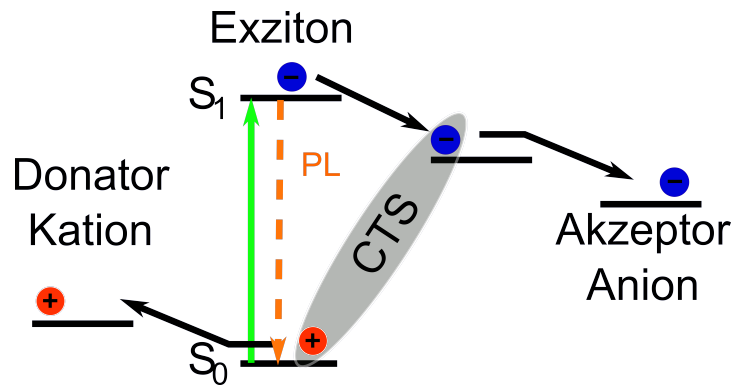


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Anregung einer Polymerkette durch einfallendes Licht und des anschließenden Transfers des Elektrons auf einen Akzeptors. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Singulettexzitonen und damit auch die abgestrahlte Photolumineszenz reduziert sich aufgrund diese Prozesses deutlich und ist nur noch gestrichelt dargestellt.

im Gemisch erreichen.

Der genaue Ablauf der Exzitonentrennung und Ladungsträgergeneration wird in der Literatur weiterhin kontrovers diskutiert. Während teilweise die Vorstellung eines direkten Transfers des Elektrons auf das LUMO des Akzeptors (Fulleren) angenommen wird [43], wird in den meisten Publikationen davon ausgegangen, dass sich auch hierbei erst ein CTS als Zwischenschritt ausbildet [44, 45, 42]. Aufgrund seiner Bindung kann sich ein solcher Elektron-Loch-Zustand nur gemeinsam durch das Material bewegen. Für eine funktionierende Solarzelle ist jedoch eine komplette Trennung von Elektron und Loch nötig, damit diese Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten abgeführt werden können. Bei diesem nächsten Schritt verbleibt das Loch auf dem Polymer, während das Elektron auf das Fulleren transferiert wird (Abb. 3.5). Wobei auch eine direkte Rekombination eines Elektronen-Loch-Paares unter Aussendung eines Photons möglich ist [46].

Betrachtet man nur die aktive Schicht einer organischen Solarzelle ohne ein durch Kontakte hervorgerufenen internes Feld, diffundieren die angeregten Ladungsträger, ebenso wie möglicherweise entstandene Triplets, innerhalb der entsprechenden Phase ohne Vorzugsrichtung umher, bis sie nach einer gewissen Zeit rekombinieren. In einer kompletten organischen So-

3 Theoretische Grundlagen

larzelle hingegen bewegen sich die Ladungsträger dem internen Feldverlauf folgend zu den unterschiedlichen Kontakten.

Alle möglichen Folgezustände der ersten Anregung können bei Einstrahlung weiterer Photonen mit unterschiedlichen Energien in höhere Zustände angehoben werden. Dadurch zeigen solche Zustände charakteristische Spuren in photoinduzierten Absorptionsspektren und können so nachgewiesen werden [47].

Die genauen Positionen dieser Absorptionsbanden hängen von den verwendeten Materialien ab und lassen sich mittels weiterführender Messmethoden, z.B. spinsensitiven Verfahren, verschiedenen Zuständen (Polaronen, Exzitonen, Triplets) zuordnen.

3.5 Energietransfer

Der Vollständigkeit halber soll hier auch noch der reine Energietransfer zwischen einem angeregten Donator und dem Akzeptor erwähnt werden.

Dabei findet kein Transfer von Elektronen vom Donator zum Akzeptor, oder Löchern in umgekehrter Richtung, statt, sondern die gesamte Anregungsenergie wird von einem Bestandteil des Donator-Akzeptor-Gemisches auf den anderen übertragen [48]. Diesen Vorgang des resonanten Energietransfers über die Phasengrenze habe ich in meiner Messung jedoch nicht beobachten können, weshalb ich hier keine tiefer gehende Beschreibung dieses Prozesses und seiner Rahmenbedingungen vornehme.

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die von mir verwendeten experimentellen Aufbauten sowie die Probenpräparation und deren Handhabung beschrieben. Weiterhin werde ich kurz auf Aufbauten eingehen, an denen weiterführende Messungen durchgeführt wurden, die in direktem Zusammenhang zu meinen Messungen stehen und für die Auswertung und Erklärung der beobachteten Phänomene wichtig sind.

4.2 Photoinduzierte Absorption

Der Aufbau zur Photoinduzierten Absorption (PIA) besitzt als Probenkammer einen Durchflusskryostaten, in den die zu messende Probe eingebaut ist. Dies dient einerseits dazu, die Probe in einem dynamischen Vakuum vor Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsatmosphäre zu schützen, andererseits erlaubt der Kryostat mittels des Einsatzes von flüssigem Helium die Temperatur der Probe während der Messung in einem weiten Bereich von 4 K bis zu 300 K zu regulieren.

Bei dem Kryostaten handelt es sich um einen Janis ST-100 mit speziellen Fenstern aus Kalziumfluorid, die in dem von uns verwendeten Wellenlängenbereich von 560-5500 nm durchlässig sind. Das Vakuum erzeugt ein Turbopumpstages der Firma Pfeiffer Vacuum. Eine

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

Membranpumpe zur Erzeugung eines regelbaren Heliumflusses in Kombination mit einem elektronischen Heizstromregler (LakeShore 331) dienten der Temperaturregulierung der Proben, die auf einem Kaltfinger im Kryostaten montiert waren.

Die eingebauten Proben wurden mittels eines grünen (532 nm) oder blauen (405 nm) kontinuierlichen Halbleiterlasers beleuchtet. Dabei wurde darauf geachtet, dass innerhalb der einzelnen Messreihen die Proben mit gleicher Laserintensität beleuchtet wurden. Die jeweilige Laserleistung wurde mit einem Leistungsmessgerätes kontrolliert. Zur notwendige Frequenzmodulierung des Laserstrahls, um im Lock-In Verfahren Messen zu können, war ein mechanischen Chopper im Strahlengang montiert.

Eine Wolfram-Halogen-Lampe (Lot-Oriel, 130 W) erzeugte zusätzlich Licht in einem breiten Wellenlängenspektrum von 560-5500 nm. Diese zweite Lichtquelle lieferte die Energie zur Anregung von Folgezuständen in den aktiven Schichten, wie im theoretischem Teil dieser Arbeit dargelegt. Dieser Lichtstrahl wurde mittels einer Irisblende und zweier Konkavspiegel ebenfalls auf die Probe fokussiert. Zur Messung der Transmission des Weißlichts durch die Probe war auch dieser Lichtstrahl durch einen mechanischen Chopper frequenzmodulierbar.

Das durch die Probe transmittierte Licht, beziehungsweise bei der Photolumineszenzmessung die abgestrahlte PL, wurde hinter der Probe mit zwei weiteren Konkavspiegeln gesammelt und in den Eingangsschlitz eines Monochromators (Cornerstone 260 1/4M) fokussiert. Dieser ist vor dem Eingang mit einem motorisierten Filtrerrad ausgestattet, um mit Hilfe verschiedener Farbfilter Beugungseffekte 2. Ordnung zu verhindern. Die Auswahl des jeweiligen Filters geschah automatisch, je nach der aktuell im Monochromator eingestellten Wellenlänge.

Der Monochromator war mit 3 Gittern ausgestattet, die es erlauben im Wellenlängenbereich von 560 nm bis 5500 nm einzelne Wellenlängen einzustellen. Das spektral aufgespaltene Licht konnte wahlweise durch zwei verschiedene Ausgängen geleitet werden. Dies ermöglichte die Verwendung der für einen so breiten Wellenlängenbereich benötigten zwei Detektoren.

Eine schematische Übersicht des Aufbaus ist in Abb. 4.1 zu sehen.

Von 560-1030 nm leitete der Monochromator das Signal dabei auf eine Siliziumdiode, die über einen Vorverstärker mit einem Lock-In Verstärker (Signal Recovery 7265 DSP) verbunden war. Die aktive Fläche der Diode ist 10x10 mm. Für die niedrigeren Energien (von

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

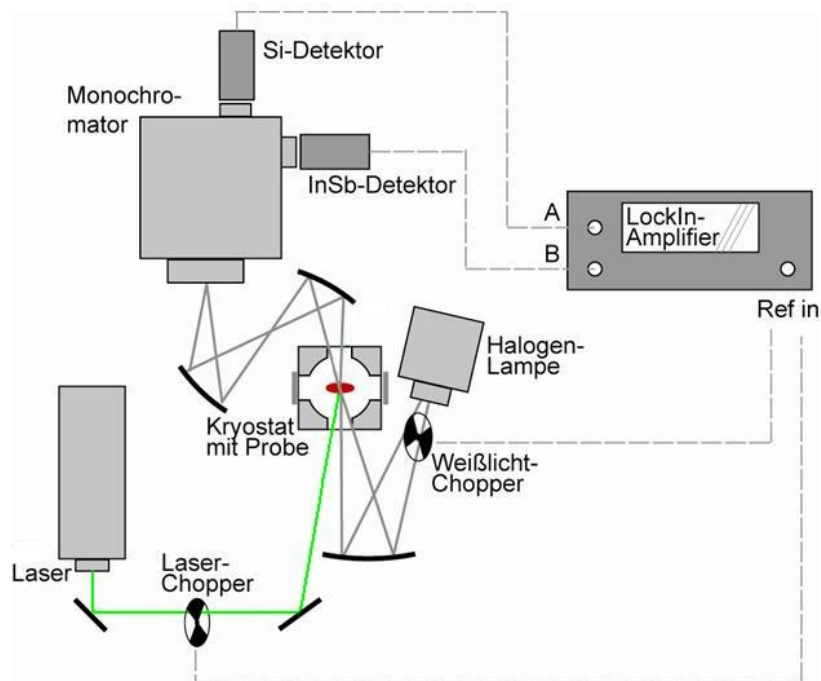


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Photoinduzierten Absorption. Zentral ist der Kryostat zur Aufbewahrung der zu messenden Probe in einer Stickstoffschutzgasatmosphäre. Laser und Hg-Lampe dienen der Anregung der zu beobachtenden Zustände in der Polymer:Fulleren Matrix.

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

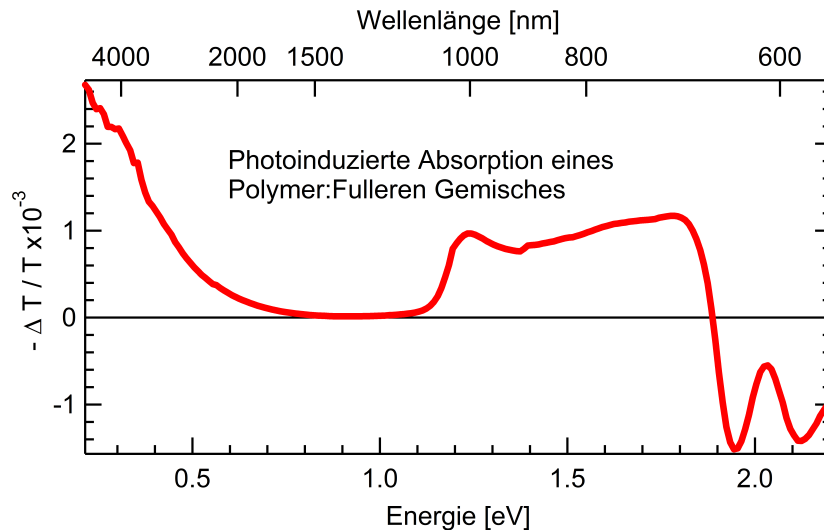


Abbildung 4.2: Photoinduziertes Absorptionsspektrum eines Standard Polymer:Fulleren Gemisches. Deutlich heben sich die Peaks bei 1.80 eV, 1.24 eV und im Bereich kleiner 0.5 eV ab. Weiterhin fällt noch der negative Anteil bei Energien oberhalb von 1.9 eV auf.

1030-5500 nm) wurde ein stickstoffgekühlter In-Sb Detektor der Firma Judson Technologies verwendet, mit einer aktiven Fläche von 2 mm Durchmesser.

Die Messung in Lock-In Technik ermöglicht ein hinreichend hohes Signal zu Rauschen Verhältnis, um gute und reproduzierbare Daten zu gewinnen.

Ein für diesen Messaufbau typisches Spektrum ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die Erzeugung eines solchen photoinduzierten Absorptionsspektrums erfordert drei Einzelmessungen.

Im ersten Schritt wird nur ein Laser eingesetzt und die Photolumineszenz der Probe gemessen. Diese Messung ist einerseits für sich selber genommen interessant, da sie Informationen über die Effizienz des Ladungstransfers in Polymer:Fulleren Gemischen liefert, wenn sie mit der Photolumineszenz des reinen Polymers verglichen wird. Andererseits wird diese Messung benötigt, um den Einfluss der Photolumineszenz auf die endgültige photoinduzierte Absorptionskurve zu eliminieren.

Als Zweites misst man die eigentliche photoinduzierte Absorption. Dabei wird zusätzlich zum Laserlicht ungechoppertes Weißlicht auf die Probe fokussiert. Die Photodioden messen dann

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

wellenlängenaufgelöst die Differenz der einfallenden Lichtintensität zwischen den Phasen mit und ohne zusätzlicher Laserbeleuchtung. Dies entspricht der zusätzlichen Absorption durch die Anregung höherer Zustände der mit dem Laser primär angeregten Singulettexzitonen. Diese Messung wird allerdings stark von der spektralen Verteilung der eingesetzten Weißlichtquelle beeinflusst.

Daher wird als dritte Messung die Transmission des Weißlichts durch die Probe ohne Einfluss des Lasers aufgenommen. Dieses Spektrum dient ausschließlich der Normierung der Messkurve. Mit diesem Schritt werden auch die wellenlängenabhängigen Reflektionseigenschaften der einzelnen Komponenten (Gitter, Spiegel) ausgeglichen, hinsichtlich ihres Einflusses auf die Intensität.

Von den ersten beiden Messungen wird jeweils der Realteil verwendet, während bei der Transmission der Absolutwert verwendet wird, um die endgültige Messkurve zu berechnen. Dies geschieht nach folgender Gleichung:

$$-\frac{\Delta T}{T} = -\frac{PIA(\text{Realteil}) - PL(\text{Realteil})}{\text{Transmission}(\text{Absolutwert})}$$

Die aus einer solchen Messung resultierende Kurve (Beispiel siehe Abb. 4.2) zeigt im hochenergetischen Bereich quasi immer einen negativen Anteil. Dies bedeutet, dass bei gleichzeitiger Einstrahlung des Laser mehr Weißlicht durch die Probe transmittiert wird als ohne Laser. Dies ist durch die Grundzustandsentleerung aufgrund der Laseranregung bedingt. Während im Normalfall ein Teil des Weißlichts in diesem Energiebereich absorbiert wird, um Exzitonen aus ihrem Grundzustand in einen angeregten Zustand zu heben, führt eine gleichzeitige Laser einstrahlung zu einer Konkurrenz. Da die Intensität des Lasers höher ist als die des Weißlichts, wird ein Teil der verfügbaren Zustände durch den Laser angeregt und mehr Weißlicht transmittiert.

Im Bereich von Energien unterhalb von ungefähr 2 eV, der genaue Wert hängt von der Absorptionskante des jeweils verwendeten Materials ab, zeigen sich dann materialspezifische Absorptionssignaturen, im Graph durch positive Anteile gekennzeichnet. Die verschiedenen Absorptionsmaxima und -schultern können unterschiedlichen Anregungen zugeordnet werden. Diese Zuordnung wurde grob im Theorieteil dieser Arbeit durchgeführt und wird speziell

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

für die den einzelnen Materialien in den entsprechenden Kapiteln wiederholt.

Die externe Ansteuerung des Laserchoppers mittels einer Spannungsrampe ermöglicht es, in einem weiteren Messverfahren die Veränderung der photoinduzierten Absorption in Abhängigkeit der Chopperfrequenz zu messen. Dazu kann die Chopperfrequenz in einem Bereich von 42 Hz bis 50.000 Hz variiert werden. Die Änderung der mit den Detektoren gemessenen Signalstärke korreliert hierbei mit der Änderung der Frequenz. Solange der Kehrwert der Chopperfrequenz größer ist als die Lebensdauer der beobachteten Zustände, relaxieren diese während der Verdunklungszeit vollständig. In nächsten Zyklus wird dann eine entsprechende Menge des eingestrahlteten Weißlichts absorbiert, um die beobachteten Zustände erneut anzuregen. Diese Änderung der Transmission wird vom Lock-In Verstärker gemessen. Erreicht der Kehrwert den Bereich der Lebensdauer und wird noch kleiner, relaxieren immer weniger Zustände während Verdunklungsphase. Damit korreliert ist ein Rückgang der Absorption während des nächsten Zyklus mit gleichzeitiger Bestrahlung durch Laser- und Weißlicht. Die Lebenszeit des Zustandes wird über das Anpassen einer Kurve an die Messdaten ermittelt. Grundsätzlich leitet sich die Formel dabei von der Kontinuitätsgleichung ab [49]:

$$\frac{dn}{dt} = G(t) - R(t)$$

Hier ist $\frac{dn}{dt}$ die Änderung der angeregten Zustände n pro Zeiteinheit, $G(t)$ die Generationsrate neuer Ladungsträger und $R(t)$ die Rekombinationsrate.

Wir betrachten für die Auswertung die Änderung des Absolutwert des transmittierten Weißlichts, welcher vom Lock-In Verstärker in Abhängigkeit der Chopperfrequenz aufgezeichnet wird. An die gewonnenen Daten wird daraufhin mit der folgenden Formel eine Kurve rechnerisch angepasst [50]:

$$R_{diff} = |S(\omega)| = \left| \frac{S(\omega = 0)}{1 + (i\tau_1\omega)^\alpha} \right|$$

Dabei steht $S(\omega)$ für den bei der Chopperfrequenz ω gemessenen Wert des PIA-Signals. $S(\omega = 0)$ ist dabei der Startwert, der eigentlich bei einer Frequenz von 0 Hz bestimmt werden sollte, in unserem Fall jedoch bei der kleinsten einstellbaren Frequenz von 42 Hz abgelesen wird. $0 \leq \alpha \leq 1$ steht für die Rekombinationsart des beobachteten Zustandes. Die

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

Sonderform der monomolekularen Rekombination liegt vor, wenn $\alpha = 1$ ist. Dabei meint monomolekular einen Rekombinationsprozess, bei dem einer der beteiligten Ladungen ortsfest ist.

Die Probenherstellung fand in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre statt. Die entsprechenden organischen Materialien wurden einzeln in einem Lösungsmittel gelöst und anschließend im gewünschten Verhältnis zueinander gemischt. Um die Filme zu erzeugen wurden die Filme mittels eines Spincoaters aufgeschleudert. Die Substrate waren für diese Messungen aus Saphirglas, das zuvor in mehreren Schritten gründlich gereinigt worden war. Wenn vorgesehen konnten die Proben abschließend noch ausgeheizt werden. Die genauen Parameter die beim Spincoater eingestellt waren, sowie die Dichte der verwendeten Lösungen richtete sich nach dem jeweiligen Material und der gewünschten Filmdicke.

4.3 Absorption, Rasterkraftmikroskopie und Röntgenbeugungsmessungen

Absorptionsmessungen dienen einerseits der Bestimmung des Wellenlängenbereiches in dem ein Material oder Materialgemisch in der Lage ist Licht zu absorbieren. Dies ist eine wichtige Information um abzuschätzen, ob die verwendeten Materialien überhaupt sinnvoll in Solarzellen eingesetzt werden können. Andererseits bieten Absorptionsspektren einen Hinweis auf die Bandlücke der verwendeten Materialien. Diese Messungen wurden an optisch dünnen Schichten der entsprechenden Materialien durchgeführt, die zu diesem Zweck mittels spincoating auf entsprechende Substrate aufgebracht wurden.

Für Messungen im ultravioletten und sichtbaren Bereich stand einem Perkin-Elmer Lambda 900 Spektrometer zur Verfügung. Anschließend wurde die Schichtdicke der Proben gemessen und mit diesen Daten der Absorptionskoeffizient des jeweiligen Materials berechnet, sofern dieser benötigt wurde. Der Absorptionskoeffizient erlaubt eine bessere Vergleichbarkeit der Eignung verschiedener Materialien als Absorber. Allerdings müssen für eine verlässliche Bestimmung des Koeffizienten die Proben eine sehr glatte Oberfläche und gleichmäßige Dicke

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

aufweisen, was nicht mit allen in dieser Arbeit verwendeten Materialien zu erreichen war.

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde mit einem Veeco Dimension Icon ausgeführt. Dabei wurden Auflösung und Probenausschnitt für die einzelnen Messreihen individuell ausgewählt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erlauben es Rückschlüsse auf die Morphologie einer Probe zu ziehen. Für Gemische ist teilweise auch eine Bestimmung der Durchmischung möglich. Allerdings gilt es zu bedenken, dass rasterkraftmikroskopische Aufnahmen nur Informationen über die obersten Schichten einer Probe liefern.

Informationen auch über tiefer gelegene Schichten bieten Röntgenbeugungsexperimente (XRD). Diese Messungen ermöglichen es, sich wiederholende Strukturen in einer Probe zu messen, zum Beispiel die Ausbildung von Lamellen in einigen Polymeren, sowie deren Abstand untereinander. Veränderungen dieser internen Ordnung aufgrund der Beimischung einer zweiten Komponente können ebenfalls beobachtet werden. Die XRD Messungen fanden in einem General Electrics XRD 3003 TT statt unter der Verwendung des 2Θ Verfahrens.

Als Proben für die AFM und XRD Messungen dienten die zuvor gemessenen Solarzellen oder die Proben aus den photoinduzierten Absorptionsversuchen. Dadurch wurde sichergestellt, dass die Ergebnisse der einzelnen Messungen eine möglichst hohe Konsistenz untereinander aufweisen.

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter Umgebungsatmosphäre durchgeführt.

4.4 Transmissionselektronen Mikroskopie

Diese Transmissionselektronen Mikroskopie (TEM) Messungen wurden bei einer befreundeten Arbeitsgruppe unter der Leitung von Prof. Joachim Loos an der Technischen Universität Eindhoven durchgeführt.

Sie dienten dazu, die Morphologie im Inneren einer Polymer: Akzeptor Probe zu messen. Dazu wurden die zu vermessenden Probenschichten auf ein mit wasserlöslichem poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) beschichtetes Substrat aufgesponnen. Diese Schichten wurden in einem Wasserbad vom Substrat abgelöst und auf ein

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

Kupfergitter aufgebracht. Die Messungen sind mit einem Technai G2 20 TEM bei 200 kV vorgenommen worden. Weitere Details zu dieser Methode können in den Veröffentlichungen der entsprechenden Arbeitsgruppe gefunden werden [51].

4.5 Spinsensitive Methoden

Die Bestimmung des Spinzustandes angeregter Zustände in den untersuchten Materialien erlaubt die Zuordnung der Anregung in Triplets, Singlets und freie Ladungsträger. Dazu wurden die evakuierten Proben in ein homogenes Magnetfeld zwischen zwei großen Spulen eingebracht und konnten bei Bedarf auf bis zu 4 K abgekühlt werden.

Bei der Elektronen Spin Resonanzmessung (ESR) wird über ein zusätzliches Helmholtzspulenpaar das Magnetfeld moduliert, das die Probe einhüllt. Zusätzlich wurden Mikrowelle diskreter Frequenz und Leistung in die Probenkammer geleitet. Abhängig von den in der jeweiligen Probe angeregten Zuständen kam es zu Mikrowellenabsorption bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken. Schematisch ist dies für einen Triplettzustand in Abb. 4.3 gezeigt.

Die absorbierte Leistung liefert dabei die benötigte Energie, um die Spins der angeregten Zustände umzuklappen. Über die Formel:

$$\Delta E_{\text{Zeemann}} = h\nu = g\mu_{\text{Bohr}}B$$

kann man über die bekannten Größen der eingestrahlten Energie ($h\nu$) und der aktuellen Magnetfeldstärke (B) den g-Faktor berechnen. Dieser erlaubt Aussagen über den Spinzustand sowie im begrenzten Maße die atomare Umgebung des angeregten Zustandes.

Bei der Photolumineszenzdetektierten magnetischen Resonanz (PLDMR) wurden die Probe im Magnetfeld mittels eines Lasers angeregt und die erzeugte Photolumineszenz gemessen. Gleichzeitig wurden frequenzmodulierte Mikrowellen in die Probenkammer geleitet. Mittels eines Lock-In Verstärkers zeichnet man jene Anteile der Photolumineszenz auf, die mit der vorgegebenen Mikrowellenfrequenz moduliert sind. Diese Änderungen der Photolumineszenz lassen sich durch die Änderung der Besetzungsverteilung bestimmter angeregter Zustände begründen. Welche Übergänge gepumpt werden hängt von der gewählten Mikrowellenfrequenz

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

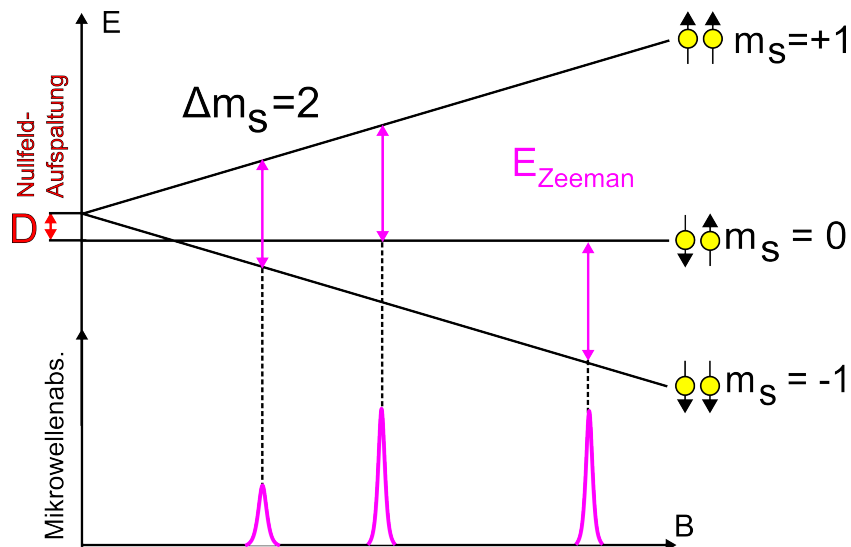


Abbildung 4.3: Die schematische Darstellung zeigt die energetische Aufspaltung der verschiedenen Spinzustände eines Triplets im Magnetfeld. Die Pfeile deuten die Übergänge an, die durch die eingestrahlte Mikrowellen mit fester Frequenz angeregt werden. Die dadurch bedingte Mikrowellenabsorption wird gemessen.

und dem eingestellten Magnetfeld ab.

Weiterführende Details zu beiden Messmethoden und der lassen sich in der Literatur [52, 53], sowie den Diplom- und Doktorarbeiten von Hannes Kraus und Andreas Sperlich finden, die die entsprechenden Messungen durchgeführt haben [54, 55, 56].

Die zu vermessenden Proben waren kleine Röhren aus ESR/PLDMR inaktivem Material, in die die Lösung mit den gewünschten organischen Komponenten eingefüllt wurden. Das Lösungsmittel verdampfte anschließend durch Vakuumtrocknung und danach wurden die Röhren am oberen Ende verschweißt, um die zu messenden Materialien vor Sauerstoff und Wasser zu schützen. Sofern gewünscht konnten die Proben auf einer Heizplatte thermisch behandelt werden.

4.6 Herstellung und Vermessung organischer Solarzellen

Während für eine Herstellung organischer Solarzellen im industriellen Massstab ein Druckprozess im Rolle-zu-Rolle Verfahren angestrebt wird, werden diese im Labor normalerweise im Spincoating Verfahren hergestellt.

Als Grundlage dienen dazu Glasplatten, die mit einer durchgängigen Schicht von Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet sind. Dieses dünne, transparente und leitende Oxid dient in der Zelle als Frontkontakt. Die gewünschten Kontaktstrukturen werden mittels Lithographie erstellt. Darauf wird eine Schicht PEDOT-PSS aufgebracht, um das Eindringen von Löcher in diesen Kontakt zu verhindern.

Nach diesen Schritten werden die Substrate in die Glovebox gebracht und dort unter Stickstoffschutzatmosphäre die gewünschten organischen Materialien durch spincoating aufgebracht. Nach einem Ausheizungsschritt, der die Morphologie der aktiven Schicht positiv beeinflusst [18], werden in einer angeschlossenen Bedampfungskammer die Rückkontakte aufgedampft. Bevor der eigentliche Kontakt aufgedampft wird, wird eine wenige Nanometer dicke Lage Kalzium zwischen die organischen Materialien und das Aluminium aufgedampft. Diese dient dazu, die Energienniveaus des Kontaktmetalls und organischen Halbleiters anzupassen und ein unerwünschtes eindiffundieren von Metallatomen in die aktive Schicht zu verhindern. Die eigentlichen Kontakt bestehen aus einer 100 nm dicken Schicht aufgedampftem Aluminiums. Die Struktur einer fertigen organischen Solarzelle ist in Abb. 4.4 zu sehen.

Die Kenndaten der fertigen Solarzellen (Leerlaufspannung (V_{OC}), Kurzschlussstrom (J_{SC}) und Effizienz (PCE)) werden abschließend unter künstlicher Beleuchtung (entsprechend einer Sonne) vermessen. Dabei befinden sich die Zellen weiterhin unter Schutzgasatmosphäre.

Weitere Details zu dieser Messmethode und der Solarzellenherstellung kann man in der Literatur nachlesen [57].

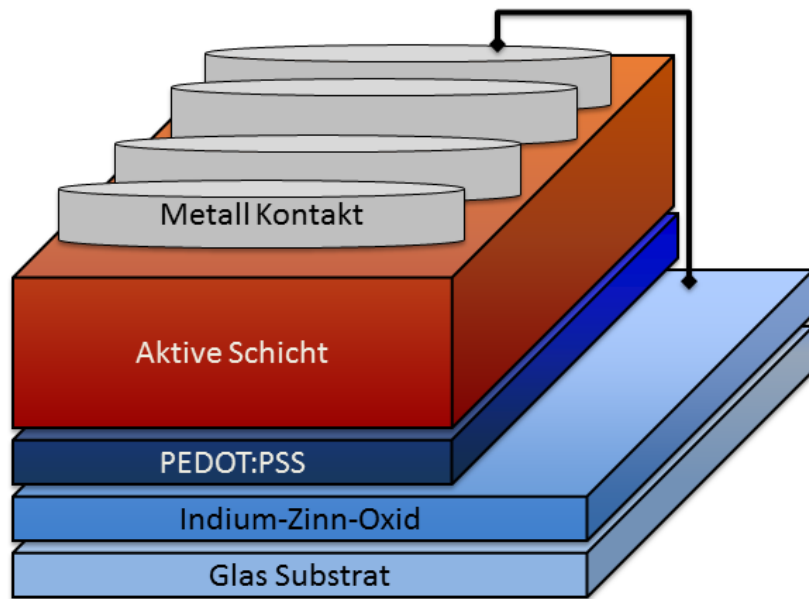


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung einer organischen Solarzelle.

4.7 Ladungsextraktion durch linear ansteigende Spannung - CELIV

Die Technik der Extraktion photogenerierter Ladungsträger durch linear ansteigende Spannung (Photo-CELIV), die in Rückwärtsrichtung angelegt ist, dient der Bestimmung der Fallenzustände, Rekombinationsmechanismen und des Ladungstransportes in einem organischen Halbleitergemisch in einer Solarzelle.

Die verwendeten Proben entsprachen den zuvor erwähnten Solarzellen. Bei den Messungen wurden diese Proben in einen Kryostaten eingebaut und auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Die Ladungsträger in der Probe erzeugt ein Laserpuls. Nach einer variablen zeitlichen Verzögerung wird eine ansteigende Spannung an die Probe angelegt, um die vorhandenen Ladungsträger zu extrahieren. Je nach Höhe der Spannung werden auch Ladungsträger aus Potentialtiefen extrahiert. Der Ladungsfluss wird über der angelegten Spannung aufgetragen und mit der jeweiligen Verzögerungszeit zwischen Laser- und Spannungspuls korreliert. Aus den mit diesem Verfahren gewonnenen Daten lassen sich die Ladungsträgerdichte sowie die Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmen.

4 Experimentelle Aufbauten und Probenpräparation

Auch hier sei für eine detailliertere Darstellung des Verfahrens auf die entsprechende Literatur verwiesen [58, 59, 60].

5 Resultate

5.1 Überblick

In diesem Kapitel stelle ich die Ergebnisse meiner Forschungen dar. Es ist in drei Unterkapitel aufgeteilt, die jeweils einzelnen Forschungsprojekten zugeordnet sind.

Der ersten Abschnitt 5.2 behandelt unsere Messungen und die daraus gewonnenen Schlussfolgerungen über die Eignung neuartiger Dimer-Fulleren-Akzeptoren für organische Solarzellen. Diese Daten wurden von uns in 'Chemistry - A European Journal' veröffentlicht [4]. Im Rahmen dieser Untersuchung habe ich eine spezielle dem C₇₀ Fulleren zuzuordnende photoinduzierte Absorptionssignatur bemerkt. Die genauere Untersuchung dieses Phänomens und eine Ausweitung der Messungen auf größere Fullerene wird im Unterkapitel 5.3 dargelegt. Diese Daten wurden zum Teil ebenfalls von mir in einer Publikation verwertet [5]. Das abschließende Unterkapitel 5.4 basiert auf einer von mir verfassten Publikation im 'Journal of the American Chemical Society', die eine ausführliche Untersuchung und Interpretation des Anregungsprozesses und der Ladungsträgergeneration in organischen Solarzellen behandelt, in denen Lu₃N@C₈₀-PCBEH als Akzeptor verwendet wird [7].

5.2 Fullerendimere als Akzeptoren für organische Solarzellen

5.2.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse unserer Untersuchung zur Eignung von Fulleren-Dimeren als Akzeptoren in organischen bulk-heterojunction Solarzellen dargelegt. Dabei handelt es sich um eine Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Professor Nazario Martín aus Spanien, die die Synthese und chemische Untersuchung der Moleküle vorgenommen haben und federführend bei der Publikation waren [4]. Die photophysikalischen Messungen und Auswertungen sowie alle weiteren Untersuchungen, die an Gemischen aus den neuartigen Akzeptoren und P3HT vorgenommen wurden, wurden in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

Es wurden Dimere aus C_{60} - C_{60} , C_{60} - C_{70} und C_{70} - C_{70} verwendet, die Strukturen sind in Abbildung 2.6 zu sehen. Die Akzeptoren mit C_{70} Anteilen zeigten eine höhere Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums verglichen mit P3HT:PC₆₁BM und speziell P3HT: C_{70} - C_{70} eine längere Lebensdauer der angeregten Ladungsträger. Weiterhin wurde erstmals eine für C_{70} charakteristische Absorptionssignatur mittels photoinduzierten Absorption in Fullerenfilmen aufgezeigt.

Alle verwendeten Akzeptoren lieferten funktionierende Solarzellen im Gemisch mit P3HT, wobei das C_{70} - C_{70} Dimer mit einer Effizienz von 1 % und einer externen quanteneffizienz von 37 % die besten Werte der drei Dimere erbrachte.

5.2.2 Probenpräparation

Die Synthese der Fulleren-Dimere wird ausführlich in der Publikation behandelt [4] und soll hier nicht weiter ausgeführt werden, da sie nicht Bestandteil meiner Arbeit war. Die Weiterverarbeitung der uns überlassenen Dimere erfolgte nach den im Kapitel 4 beschriebenen Verfahren, wobei in diesem Fall Ortho-Dichlorbenzol als Lösungsmittel genommen wurde.

5.2.3 Messungen und Ergebnisse

Die Verwendung neuer Akzeptormaterialien hat naturgemäß Einfluss auf viele Aspekte einer Solarzelle. Um diese Veränderungen dokumentieren zu können benötigt man Referenzwerte, welche in unserem Fall durch parallele Messungen an Proben mit PC₆₁BM als Akzeptor gewonnen wurden. PC₆₁BM diente hier aufgrund seiner weiten Verbreitung in der Forschung als Referenzmaterial.

Die bedeutendsten Unterschiede ergeben sich sicherlich durch die teilweise Verwendung des C₇₀ Fullerenes anstatt der C₆₀ Basis im PC₆₁BM, was Einfluss auf Absorption und Ladungsträgergeneration in der aktiven Schicht sowie den aus einer bulk-heterojunction Solarzelle gewonnenen Spannungs- und Stromwerten hat. Weiterhin kann die veränderte Seitenkette, die in den drei neuen Molekülen identisch ist, direkt die Absorption beeinflussen, während die dadurch bedingte feste Geometrie von zumindest zwei Fullerenen zueinander gewissen Einfluss auf die Morphologie haben kann und darüber wiederum auf die Ladungsträgergeneration und den -transport.

Absorptionsmessungen der Moleküle in Lösung wurden in Spanien durchgeführt und zeigen eine deutlich höhere Absorption der C₇₀ basierten Moleküle im Wellenlängenbereich um 500 nm (Abb. 5.1), was aufgrund des besseren Überlapps mit dem 1.5 AM Solarspektrum zu einer stärkeren Absorption des Sonnenlichts führen sollte.

Absorptionsmessungen an festen Schichten der Dimere in Mischung mit P3HT, wie sie auch in den organischen Solarzellen vorliegen, zeigen einen weniger deutlichen Unterschied im dem Spektralbereich, in dem sich Absorption und Solarspektrum überlappen (Abb. 5.2). Es fällt eine Rotverschiebung der Absorption um ungefähr 25 nm auf, wenngleich die Absorptionskoeffizienten generell die gleichen Strukturen zeigen wie das Referenzgemisch aus P3HT:PC₆₁BM. Dieser Effekt kann neben den direkten Absorptionseigenschaften der Moleküle durch eine bessere Kristallisation des P3HT durch den Einfluss der neuartigen Akzeptoren bedingt sein. Dabei gilt es zu beachten, dass sich die Absorptionsspektren von P3HT und C₇₀ im sichtbaren Bereich des Spektrums stark überlappen und daher die Einflüsse beider Anteile nicht getrennt

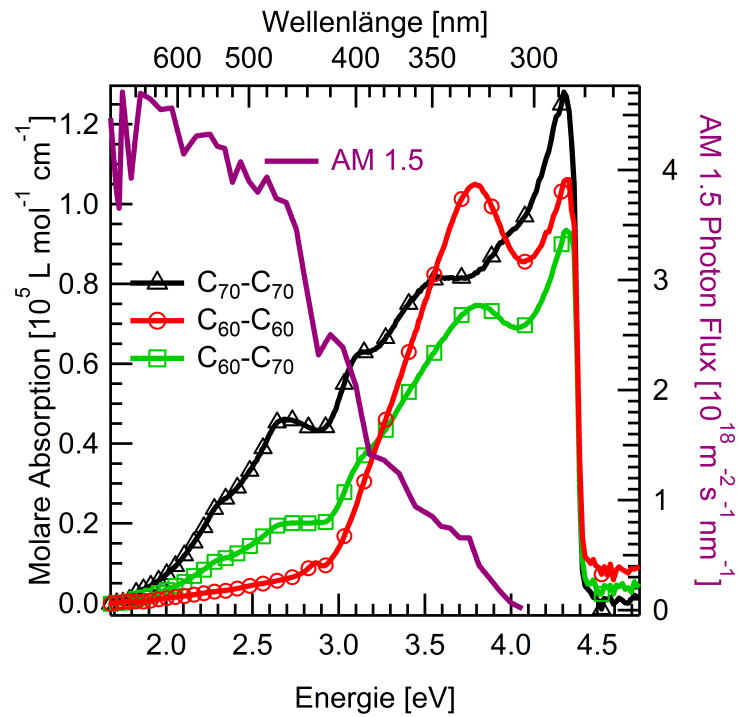


Abbildung 5.1: Molekularer Absorptionskoeffizient der drei verwendeten Fulleren Dimere $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$ (o), $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ (\square) und $\text{C}_{70}\text{-C}_{70}$ (Δ) gemessen in Toluollösung. Zum Vergleich bezüglich der Überdeckung mit dem Solarspektrum ist dieses in den Graph integriert.

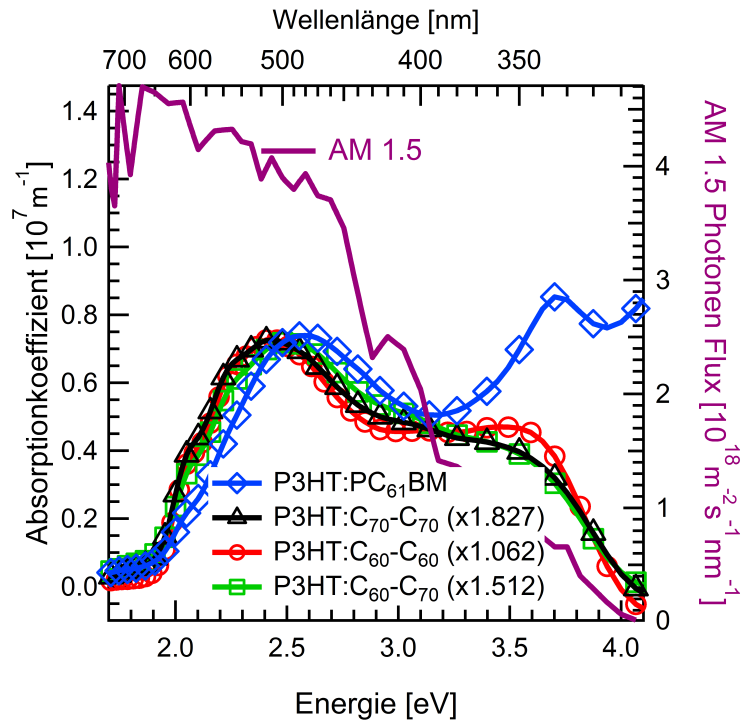


Abbildung 5.2: Absorptionskoeffizient der drei verwendeten Fulleren Dimere im 1:1 Gemisch mit P3HT als Film, sowie P3HT:PC₆₁BM als Referenz. Alle Absorptionskurven wurden bei 500 nm auf den Wert von P3HT:PC₆₁BM normiert. Die jeweiligen Faktoren sind in Klammern angegeben. Zum Vergleich bezüglich der Überdeckung ist das 1.5AM Sonnenspektrum in den Graph integriert.

betrachtet werden können.

An den Polymer:Dimer Filmen wurde die ausgestrahlte Photolumineszenz bei Anregung mit einem 514 nm Laser gemessen (Abb. 5.3). Die abgestrahlten Photonen resultieren aus der strahlenden Rekombination von Singulettexzitonen in der P3HT Phase, die zuvor dort generiert wurden. Wenn die Stärke der Photolumineszenz von reinen P3HT Proben durch die Beimischung eines Elektronenakzeptor reduziert wird, kann dies weitere Ursachen haben als nur die unabdingbare PL-Reduzierung aufgrund der reduzierten Menge an anregbarem und abstrahlendem P3HT in einem Gemisch. Einerseits ist eine Trennung der Singulettexzitonen an der Grenzfläche zu den Akzeptoren möglich, wobei das Elektron vom P3HT auf den Akzeptor wechselt. Andererseits kann auch ein resonanter Energietransfer (Förstertransfer)

5 Resultate

zwischen den unterschiedlichen Molekülen aufgrund der Überlappung von Emissions- und Absorptionsspektrum stattfinden. Eine dritte Option ist ein erhöhtes Selbstquenching in der P3HT Phase ausgelöst durch die Strukturveränderungen in der Probe, die beim den Herstellungsprozess abschließenden Ausheizen stattfindet, und durch das Mischen mit den neuartigen Akzeptoren.

Reine Photolumineszenzmessungen können nur als Indikator dafür dienen, welcher der oben beschriebenen Prozesse in einer Probe abläuft, weil sie alleine nicht genug Informationen bieten. Jedoch kann man aufgrund der gut dokumentierten Fähigkeiten von C_{60} sowie C_{70} Fullerenen, auf P3HT Ketten generierte Singulettexzitonen an einer Phasengrenze in einzelne Ladungsträger zu separieren [61, 62, 63, 64, 27], die unterschiedlich starke Reduzierung der Photolumineszenz beim Einsatz der verschiedenen Akzeptoren vorläufig mit der Effizienz der Exzitonentrennung gleichsetzen; zumal die durchgeführten Cyclovoltametriemessungen zeigen [4], dass ein Elektronentransfer vom P3HT auf die drei Dimere energetisch möglich ist.

Wie in Abbildung 5.3 zu sehen ist, erfolgt bei allen gemessenen Gemischen eine deutliche Reduzierung der Photolumineszenz im Vergleich zum reinen P3HT. Allerdings erkennt man auch, dass nur das C_{70} - C_{70} Dimer ein genauso effektiver Quencher ist wie $PC_{61}BM$. Der Erhalt der vibronischen Struktur der Emissionsspektren bei allen Graphen zeigt, dass die verschiedenen Akzeptoren keinen Einfluss auf den Ablauf der grundlegenden Anregung sowie die Rekombination der Singulettexzitonen in den P3HT Phasen haben, sondern nur darauf wie groß der Anteil strahlend rekombinierender Singulettexzitonen ist. Die relativ starke Restphotolumineszenz in der P3HT: C_{60} - C_{70} Probe spiegelt sich auch in der später gezeigten Effizienz der Ladungsträgergeneration wieder und kann in der unterschiedlichen Phasenseparation in den Proben begründet sein.

Hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften der Moleküle sei an dieser Stelle auf die diesem Kapitel zugrunde liegende Veröffentlichung verwiesen, da die entsprechenden Messungen in Spanien durchgeführt und ausgewertet wurden [4].

Um detailliertere Informationen über die Entwicklung der im P3HT angeregten Singulettexzitonen zu gewinnen, haben wir die photoinduzierte Absorption angewandt, bei der optisch angeregte Zustände untersucht werden [65, 66]. Wie in Abbildung 5.4 deutlich zu erkennen

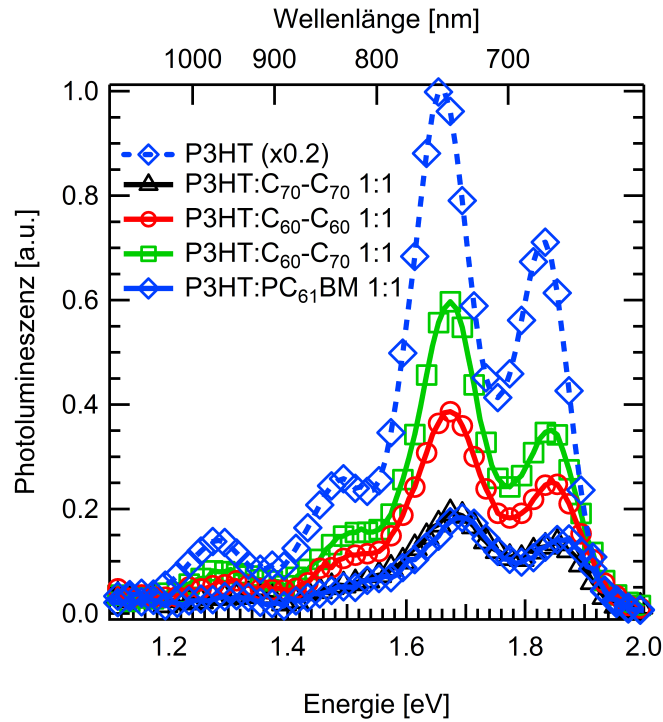


Abbildung 5.3: Photolumineszenzspektren der vier 1:1 Donator:Akzeptor Gemische sowie reinem P3HTs bei 30 K. Dabei wurden die Kurven des reinen P3HT mit dem Faktor 0.2 multipliziert, um die vibronischen Strukturen aller Graphen in einem Maßstab sichtbar zu halten. Die starke Reduzierung der Photolumineszenz im P3HT:C₇₀-C₇₀ Gemisch, die auf gleichem Niveau wie P3HT:PC₆₁BM liegt, deutet auf die effizienteste Exzitonentrennung aller P3HT:Dimer Proben hin.

5 Resultate

ist, zeigt reines P3HT eine dominierende Absorptionssignatur bei 1.0 eV, die exzitonischen Zuständen zugeordnet wird [47]. Wird ein Polymer (z.B. P3HT) mit einem stark elektronenaffinen Material wie PC₆₁BM gemischt ändert sich das Spektrum aufgrund der auftretenden Ladungsträgergeneration. Die Signatur bei 1.0 eV verschwindet und stattdessen bilden sich zwei neue Absorptionsbanden bei 0.3 und 1.2 eV aus, die der optischen Anregung freier positiver Ladungsträger auf dem P3HT zugeordnet werden [47] und einen erfolgreichen Ladungstransfer indizieren, wie er auch bei der Verwendung der neuartigen Fulleren Dimere als Akzeptoren in unseren Messungen offensichtlich auftritt. Alle drei P3HT:Dimer Kurven und P3HT:PC₆₁BM zeigen diese Charakteristik. Speziell P3HT:C₆₀-C₆₀ ist von unserer Referenzmessung mit P3HT:PC₆₁BM praktisch nicht zu unterscheiden. P3HT:C₆₀-C₇₀ hingegen zeigt Anzeichen von ineffizienter Exzitonentrennung in Form einer Schulter bei 1.0 eV. Diese Schulter entspricht der photoinduzierten Absorptionsstruktur von Exzitonem in reinem P3HT und darf somit einer unvollständigen Exzitonentrennung zugeschrieben werden, was sich mit unseren Beobachtungen aus den Photolumineszenzmessungen deckt.

P3HT:C₇₀-C₇₀ zeigt wiederum eine vollständig neue Signatur bei 0.9 eV, die, wie im Inlay deutlich zu sehen, stark temperaturabhängig ist. Diese Abhängigkeit ist deutlich stärker als die der umgebenden Signaturen bei 0.3 und 1.2 eV. Der zugrunde liegende Zustand ist unbekannt, wird aber später in diesem sowie auch im nächsten Kapitel diskutiert werden.

Da verschiedene Spezies wie Singulettexzitonem, Polaronen oder Triplett, sich anhand ihrer Lebenszeiten unterscheiden sollten, haben wir anschließend an die photoinduzierten Absorptionmessungen die dominanten Signaturen der einzelnen Messkurven mittels frequenzabhängiger photoinduzierter Absorption untersucht.

Dabei wurden die langlebigen Anteile der Lebenszeit der Signaturen bei 1.2, 0.9 und 0.3 eV in den P3HT:Akzeptor Gemischen (Abb. 5.5) mittels der Variation der Modulationsfrequenz der Anregungsquelle über einen weiten Frequenzbereich gemessen. Zum Vergleich wird hier auch eine Messungen des exzitonischen Peaks im reinem P3HT präsentiert (Abb. 5.5). Die vollständigen Ergebnisse von allen Proben bei allen Anregungsenergien an den Gemischen sind in Tabelle 5.1 aufgetragen. Die Ergebnisse für P3HT:C₆₀-C₇₀ bei 1.0 eV und P3HT:C₇₀-C₇₀ bei 0.9 eV konnten aufgrund deren starker Temperaturabhängigkeit, die auch in Abbildung 5.4

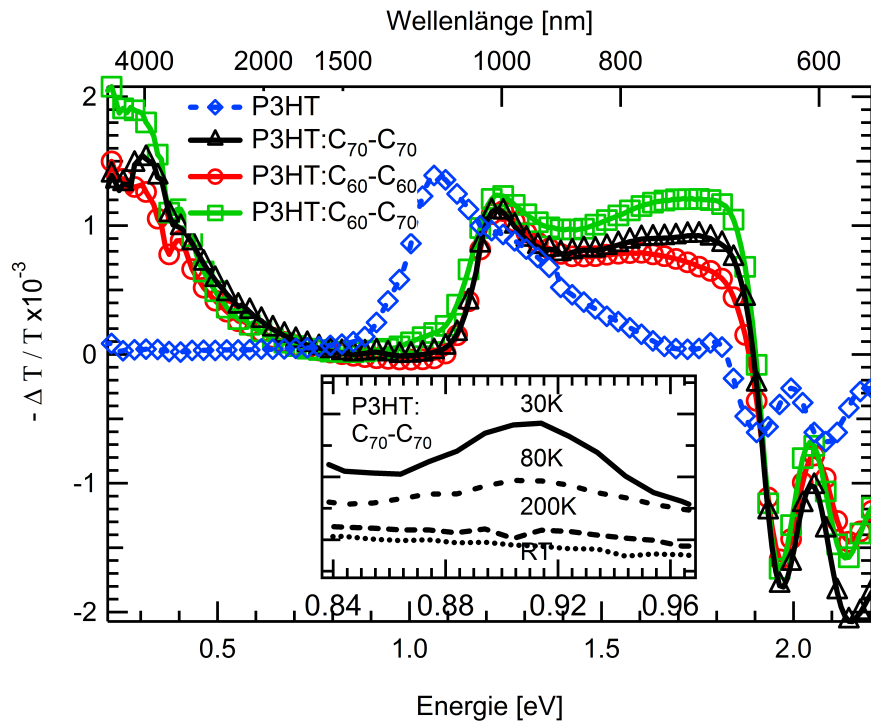


Abbildung 5.4: Photoinduzierte Absorptionsmessungen an reinem P3HT, unserem Referenzsystem, sowie Gemischen von P3HT mit allen vorgestellten neuen Akzeptormolekülen im Verhältnis 1:1, gemessen bei 30 K. Die Gemische zeigen die typischen Signaturen positiver Polaronen auf dem P3HT bei 0.3 und 1.2 eV, sowie als einzige Signatur in reinem P3HT die photophysikalisch angeregte Exzitonenabsorption bei 1.0 eV. Ein zusätzlicher Zustand bei 0.9 eV zeigt sich in P3HT:C₇₀-C₇₀. Dessen Temperaturabhängigkeit wird im Inlay dargestellt.

5 Resultate

zu erkennen ist, nur bis 80 K gemessen werden.

Alle angeregten Zustände zeigen als Reaktion auf die Änderung der Modulationsfrequenz ein dem Potenzgesetz folgenden Verlauf. Dabei liegt α immer zwischen 0.59 und 0.79 für die Proben in denen die Dimer Akzeptoren zum Einsatz kamen. Auffällig ist die relativ kurze Lebensdauer des bei 1.0 eV in P3HT:C₆₀-C₇₀ angeregten Zustandes bei 30 K, die auch als einzige temperaturstabil ist. Eine noch kürzere Lebensdauer ($\tau = 26 \mu\text{s}$) zeigt sich nur bei der Messung des rein exzitonischen Zustands im reinem P3HT in Abbildung 5.4. Der noch unidentifizierte Zustand bei 0.9 eV im P3HT:C₇₀-C₇₀ zeigt hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von Lebensdauer und α ein vergleichbares Verhalten wie die polaronischen Zustände bei 0.3 und 1.2 eV in den anderen Materialien. Auffällig sind die durchweg längeren Lebensdauern aller angeregten Zustände in P3HT:C₇₀-C₇₀.

Die genaue Zuordnung der Zustände bei 0.9 und 1.0 eV in den Gemischen zu einem speziellen Ursprung, sei es Singulett- oder Triplettexzitonen, Polaronen oder Polaronenpaaren ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht zuverlässig möglich. Allerdings kann aufgrund der langen Lebensdauer ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem bei 1.0 eV gemessenen Zustand in P3HT:C₆₀-C₇₀ um Singulettexzitonen handelt. Die Natur dieser Zustände soll im Folgenden unter Anwendung spinsensitiver Messungen weiter beleuchtet werden.

Elektronen-Spin-Resonanz Messungen wurden für P3HT:PC₆₁BM sowie Gemische von P3HT mit allen drei Dimer-Akzeptoren durchgeführt und sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Dabei zeigen P3HT:PC₆₁BM und P3HT:C₆₀-C₆₀ quasi identische Signalformen und g-Faktoren. Das Spektrum von P3HT:C₆₀-C₇₀ zeigt zwar grundsätzlich eine identische Struktur wie die beiden Gemische mit ausschließlich C₆₀ basierten Akzeptoren, allerdings ist bei P3HT:C₆₀-C₇₀ der den C₆₀ Anionen zugeordnete Ausschlag im Spektrum von deutlich kleinerer Intensität. Noch stärker ist die Abweichung bei der P3HT:C₇₀-C₇₀ Probe, die kein Signal bei $g = 2.000$ zeigt, sondern nur noch die Signatur des positiven Polarons auf dem P3HT bei einem g-Faktor von 2.003. Allerdings zeigt sich in der Flanke hin zu höheren g-Faktoren dieses Signals eine Schulter, die sich den beim Ladungstransfer generierten negativen Anionen auf dem C₇₀ zuschreiben lässt, wie Studien an weiteren Polymer:Fulleren Gemischen mit C₇₀ basierten Akzeptoren gezeigt haben [67].

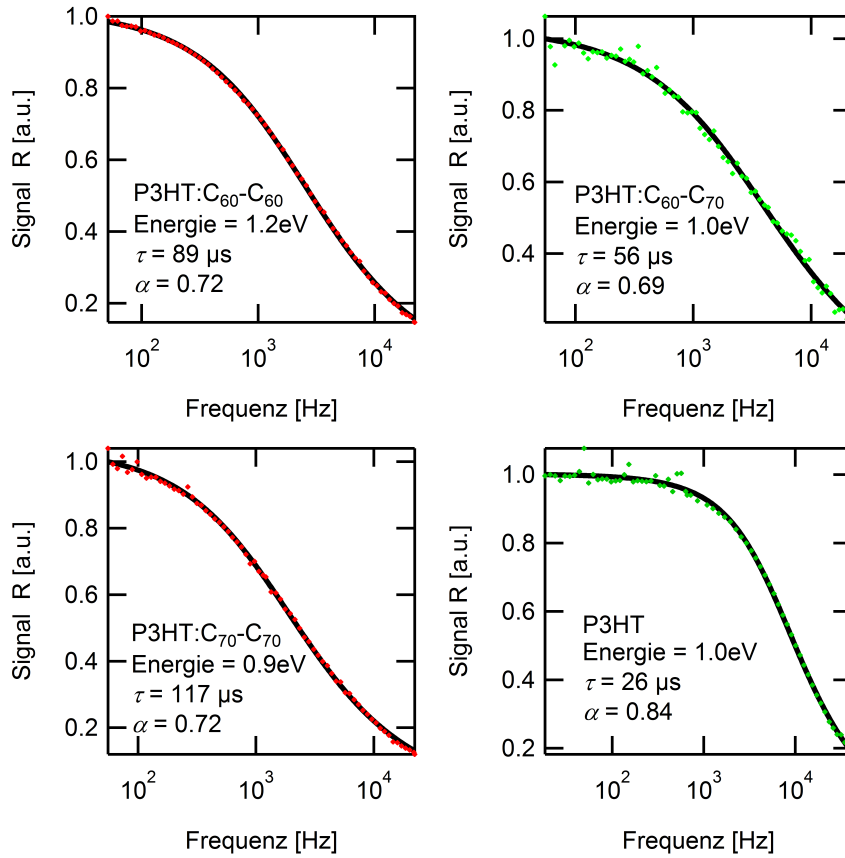


Abbildung 5.5: Frequenzmodulierte photoinduzierte Absorptionsmessungen zur Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände. Unsere Messmethode ist allerdings nur für deren langlebige Anteile sensitiv. Gezeigt ist jeweils eine Messung pro Materialkombination sowie die von reinem P3HT als Vergleich. Alle Messungen wurden bei 30 K ausgeführt, allerdings wurden Zustände bei unterschiedlichen Energien gemessen. Eine detaillierte Auflistung aller Ergebnisse findet sich in Tabelle 5.1.

Probe	Temp Energie	30 K	80 K	200 K	RT
P3HT: C ₆₀ -C ₆₀	1.2 eV	$\tau = 89 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.72$	$\tau = 59 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.69$	$\tau = 9 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.70$	$\tau = 1 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.59$
	0.3 eV	$\tau = 94 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.72$	$\tau = 63 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.69$	$\tau = 8 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.79$	$\tau = 2 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.58$
P3HT: C ₆₀ -C ₇₀	1.2 eV	$\tau = 74 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.73$	$\tau = 54 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.72$	$\tau = 9 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.77$	$\tau = 2 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.68$
	1.0 eV	$\tau = 56 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.69$	$\tau = 58 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.69$		
	0.3 eV	$\tau = 80 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.73$	$\tau = 54 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.72$	$\tau = 9 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.78$	$\tau = 2 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.70$
P3HT: C ₇₀ -C ₇₀	1.2 eV	$\tau = 110 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.71$	$\tau = 85 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.69$	$\tau = 27 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.63$	$\tau = 9 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.61$
	0.9 eV	$\tau = 117 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.72$	$\tau = 77 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.71$		
	0.3 eV	$\tau = 117 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.71$	$\tau = 80 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.69$	$\tau = 27 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.63$	$\tau = 10 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.60$
P3HT: PC ₆₁ BM	1.2 eV	$\tau = 85 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.80$	$\tau = 41 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.76$	$\tau = 7 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.80$	$\tau = 2 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.69$
	0.3 eV	$\tau = 87 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.80$	$\tau = 41 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.77$	$\tau = 8 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.85$	$\tau = 6 \mu\text{s}$ $\alpha = 0.34$

Tabelle 5.1: Die Tabelle zeigt die Lebenszeiten der unterschiedlichen anregbaren Folgezustände in den verschiedenen Proben. Weiterhin wird der Fitparameter α mit angegeben, der Hinweise auf die Rekombinationsart der beobachteten Zustände gibt.

5 Resultate

Wir vermuten die negativen Polaronen auf den C₇₀ Fullerenen als Ursache für die neue Signatur bei 0.9 eV in den photoinduzierten Absorptionsmessungen sowie der Schulter bei hohen g-Faktoren in den Elektronen-Spin Resonanzmessungen. In den Kurven von P3HT:C₆₀-C₇₀ wird die entsprechende Signatur bei 0.9 eV von der Schulter bei 1.0 eV überlagert und ist daher nicht zu beobachten.

Für alle P3HT:Dimer Gemische wurden Solarzellen mit einem Mischungsverhältnis von 2:1 hergestellt und vermessen. Zur Bestimmung des optimalen Mischungsverhältnisses wurden Zellen im Bereich 4:1 bis 1:4 getestet. An den organischen bulk heterojunction Solarzellen wurden die externe Quanteneffizienz [4] bestimmt sowie die Strom-Spannungskennlinien (Abb. 5.7) aufgenommen. Die besten Zellen ergaben sich dabei mit den beiden Homodimer Akzeptoren C₆₀-C₆₀ und C₇₀-C₇₀, die jeweils eine Effizienz von 0.91 % zeigten, während Zellen mit dem Heterodimer C₆₀-C₇₀ in Mischung mit P3HT nur eine Gesamteffizienz von 0.67 % erreichte. Die detaillierten Daten dazu sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Probe	V _{OC} [mV]	J _{SC} [mAcm ⁻²]	FF [%]	Effizienz [%]
P3HT:C ₆₀ -C ₆₀	440	4.27	48	0.91
P3HT:C ₆₀ -C ₇₀	430	3.41	46	0.67
P3HT:C ₇₀ -C ₇₀	430	5.08	42	0.91

Tabelle 5.2: Die Tabelle zeigt die detaillierten Kennzahlen der P3HT:Dimer Solarzellen. Alle Zellen haben ein Mischungsverhältnis von 2:1 und wurden bei Raumtemperatur vermessen.

5.2.4 Zusammenfassung

Eine neue Gruppe fullerenbasierter Moleküle, lösliche C₆₀ und C₇₀ Fulleren Homo- und Heterodimer verbunden durch 2-pyrazolino-pyrrolidino Brücken, wurde synthetisiert und in Ver-

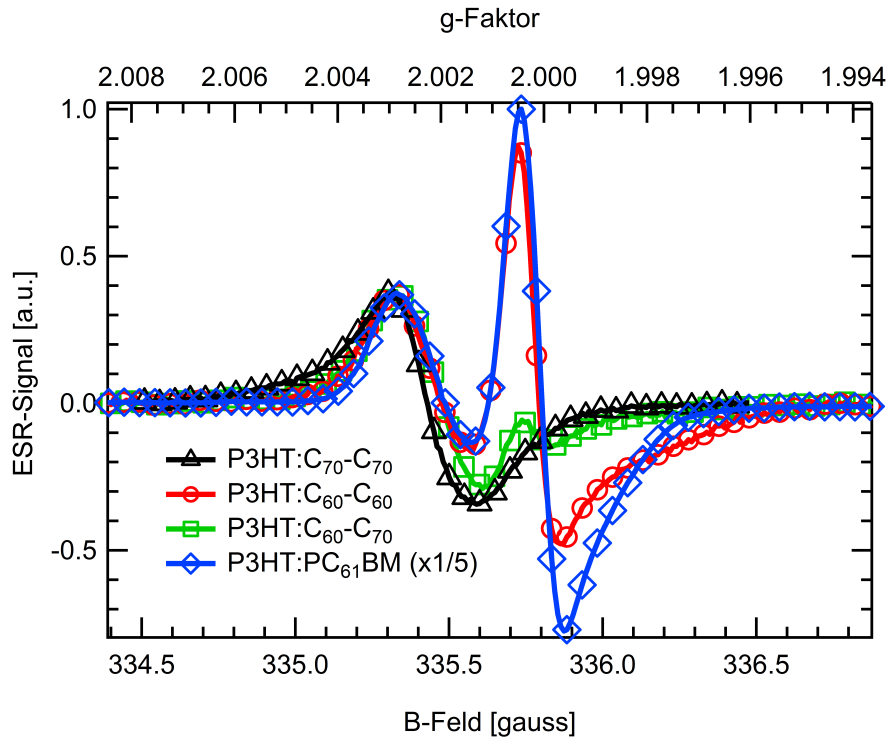


Abbildung 5.6: Lichtinduzierte Elektronen-Spin Resonanzsignale aller verwendeten P3HT:Fulleren Gemische aufgenommen bei 120 K. Die Kurven wurden auf den Peak des positiven Polarons auf dem P3HT bei $g = 2.003$ normiert, der in allen Gemischen zu sehen ist. Die den negativen Polaronen zuzuordnende Signatur bei $g = 2.000$ zeigt sich jedoch nur bei C_{60} enthaltenden Gemischen und hier auch deutlich abgeschwächt für P3HT: C_{60} - C_{70} . Die P3HT: C_{70} - C_{70} Probe zeigt hingegen eine neue Schulter bei $g = 2.005$, die wir dem C_{70}^- Polaron zuschreiben.

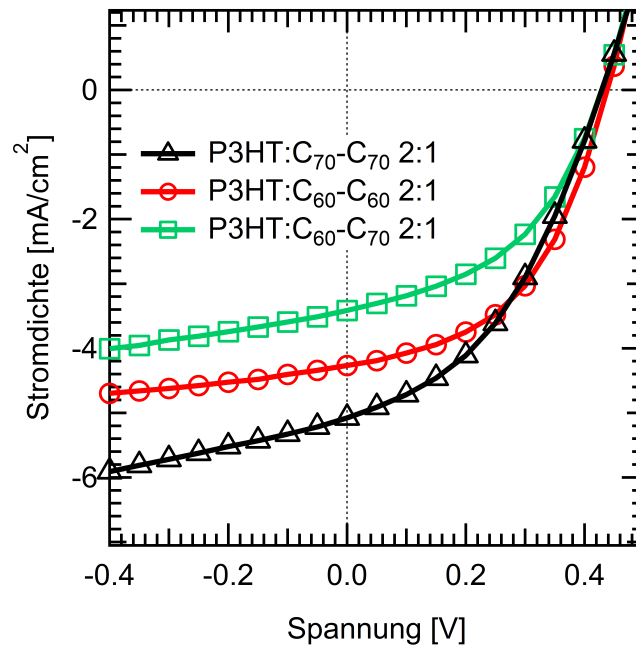


Abbildung 5.7: Strom- und Spannungskennlinien der drei P3HT:Dimer Solarzellen gemessen bei Raumtemperatur. Die Materialien wurden jeweils im Verhältnis Donator:Akzeptor 2:1 gemischt. Die abzulesenden Werte sind im Detail in Tabelle 5.2 aufgeführt.

5 Resultate

bindung mit P3HT als Akzeptoren in organischen bulk-heterojunction Solarzellen getestet. Dazu wurden unter anderem photophysikalische und spinsensitive Messmethoden angewandt. Im Vergleich mit P3HT:PC₆₁BM, welches als Referenzsystem diente, zeigten die neuen Materialien eine verbesserte Absorption im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums. Speziell das C₇₀-C₇₀ Molekül zeigte in Verbindung mit P3HT ein genauso gutes Photolumineszenzquenching wie das Referenzsystem und die längsten Lebenszeiten der erzeugten Polaronen aller verwendeten Mischsysteme. Mittels photoinduzierter Absorption wurde in P3HT:C₇₀-C₇₀ ein neuer Anregungszustand bei 0.9 eV detektiert und aufgrund verschiedener Messungen, auf die in Kapitel 5.3 genauer eingegangen wird, als freies Anion eingeordnet. Spin-sensitive Messungen stützen unsere Annahmen. Auch hier wurde im P3HT:C₇₀-C₇₀ ein neues Signal identifiziert.

C₆₀-C₇₀ dagegen zeigte von den getesteten neuen Molekülen die geringste Photolumineszenzunterdrückung im Gemisch mit P3HT, was auf einen ineffizienten Ladungstransfer schließen lässt. Die in den PIA Messungen gefundene Schulter bei 1.0 eV entspricht ungetrennten Exzitonen im P3HT, welche normalerweise nur im reinem Polymer zu sehen sind und von einem beigefügten effizienten Akzeptor komplett gequenchet werden sollten.

Erste Solarzellen mit P3HT:C₇₀-C₇₀ zeigten eine vielversprechende Effizienz von 0.91 % und eine externe Quanteneffizienz von 37 %. Diese Werte ließen sich durch eine gründliche Optimierung des Mischungsverhältnisses und der Morphologie der Donator: Akzeptor Schicht vermutlich weiter verbessern.

5.3 Nachweis von Anionen auf Fullerenen verschiedener Größe

5.3.1 Einleitung

Aufgrund der von uns in optischen sowie spinsensitiven Messungen an C_{70} Fullerenderivate gefundenen Anionensignaturen, die wir in verschiedenen Veröffentlichung thematisiert haben [5, 6, 4] und die ich zum Teil im vorangegangenen Kapitel präsentiert habe, habe ich allgemeinere Untersuchungen zu den Signaturen optisch angeregter Anionen in Fullerenfilmen durchgeführt. Die Resultate dieser Arbeit werden auf den folgenden Seiten dargelegt. Dabei wurden verschiedene Fullerene mit 60, 70, 80 und 84 C-Atomen verwendet und wenn möglich wurden für jede Fullerenart mehrere Derivate mit unterschiedlichen Seitenketten eingesetzt. Die Messungen wurden sowohl an reinen Fullerenproben als auch an Polymer:Fulleren Proben ausgeführt.

Für die Messungen wurde, entsprechend der speziellen Absorptionscharakteristik der verschiedenen Materialsysteme, ein blauer oder grüner Laser zur optischen Anregung eingesetzt, um ein möglichst gutes Signal-zu-Rauschen Verhältnis zu erzielen.

5.3.2 C_{60} -Anion

Als erstes Fullerenderivat soll aus historischen wie auch aktuellen Gründen das C_{60} Fulleren und dessen Unterarten betrachtet werden. Erstens war es dieses Fulleren, welches als erstes in organischen Polymer:Fulleren Solarzellen eingesetzt wurde [17, 24] und zweitens ist dessen Abkömmling, das $PC_{61}BM$ (Abb. 2.5), bis heute das 'workhorse' der wissenschaftlichen Gemeinschaft für organische bulk-heterojunction Solarzellen [68, 69, 70, 7].

Photophysikalische Messungen des angeregten Anionenzustands auf dem C_{60} Fulleren, sowohl rein als auch im Gemisch mit einem Polymer, wurden in der Literatur schon berichtet [71, 72], von mir der Vollständigkeit halber aber nochmals reproduziert. Weiterhin wurden diese Messungen nicht an $PC_{61}BM$ durchgeführt und sind, zumindest für Polymer:Fulleren Gemische,

5 Resultate

deutlich weniger detailliert.

Neben PC₆₁BM habe ich als weitere Variante bis-PC₆₂BM (Abb. 2.5) verwendet, um mögliche Einflüsse der Seitenketten auf das zu messende Signal identifizieren zu können. In den Standardmaterialsystemen wie P3HT:PC₆₁BM oder PPV:PC₆₁BM lässt sich keine entsprechende Signatur des C₆₀⁻ Zustandes finden. Um den Spektralbereich zugänglich zu machen, der normalerweise von den starken P3HT⁺ oder PPV⁺ Signalen belegt ist, wurde für diese Messungen das Polymer PT(dodecyl)BDT (Abb. 2.4) verwendet. Dessen Signatur des positiven Ladungsträgers liegt bei ungefähr 1.4 eV und damit deutlich oberhalb des zu erwartenden C₆₀⁻ Signals, welches bei ungefähr 1.2 eV liegt.

Die Ergebnisse dieser Messungen der beiden C₆₀ Derivate mit PT(dodecyl)BDT sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Die dabei von uns in beiden Proben gefundene Signatur bei 1.18 eV deckt sich mit den entsprechenden Ergebnissen aus der Literatur [71, 72]. Allerdings zeigt sich für reines PC₆₁BM die entsprechende Signatur um 0.08 eV rotverschoben (Abb. 5.9). Die Ursache dafür kann an dem Einfluss der positiven Ladungsträger liegen, die sich in diesem Fall, anders als in Gemischen, ebenfalls auf dem Fulleren befinden und dadurch die Energiebänder stärker beeinflussen könnten.

5.3.3 C₇₀-Anion

Immer mehr Verwendung in der organischen Photovoltaik finden C₇₀ basierte Fullerenakzeptoren [4, 73, 74]. Im Rahmen unserer Untersuchung von C₇₀-C₇₀ Homodimeren als Akzeptoren zeigte sich bei photophysikalischen Messungen eine neue Absorptionsbande bei 0.9 eV, die nur anregbar ist, wenn in der Probe zuvor Exzitonen angeregt wurden. Die entsprechenden Messungen sind im vorangegangenen Kapitel gezeigt. Basierend auf diesen Ausgangsdaten haben wir weitere Materialien mit C₇₀ untersucht und die entsprechenden Ergebnisse publiziert [5, 6].

Als Akzeptoren kamen dabei C₇₀-DPM-OE, PC₇₁BM sowie das C₇₀-C₇₀ Dimer aus Kapitel 5.2 zum Einsatz, sowie PC₆₁BM zum Vergleich. Die Rolle des Elektronendonators in gemischten Proben wurde von P3HT oder MEH-PPV übernommen. Alle Proben wurden entsprechend dem im Kapitel über die experimentellen Aufbauten beschriebenen Verfahren her-

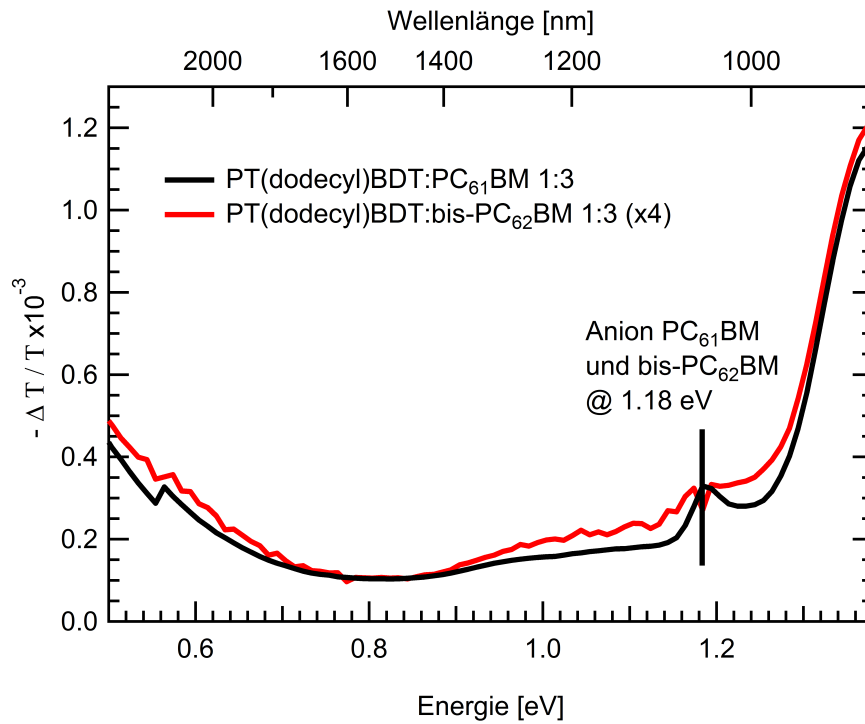


Abbildung 5.8: Photoinduzierte Absorptionsspektren von PT(dodecyl)BDT gemischt mit PC₆₁BM und bis-PC₆₂BM. Die Signatur bei 1.18 eV deckt sich mit entsprechenden Ergebnissen aus der Literatur [71, 72] und ist dem C₆₀ Anion zuzuschreiben. Die Messungen wurden bei 10 K durchgeführt und die Kurve von PT(dodecyl)BDT:bis-PC₆₂BM wurde mit einem Faktor 4 multipliziert, damit beide Graphen auf eine Skala passen.

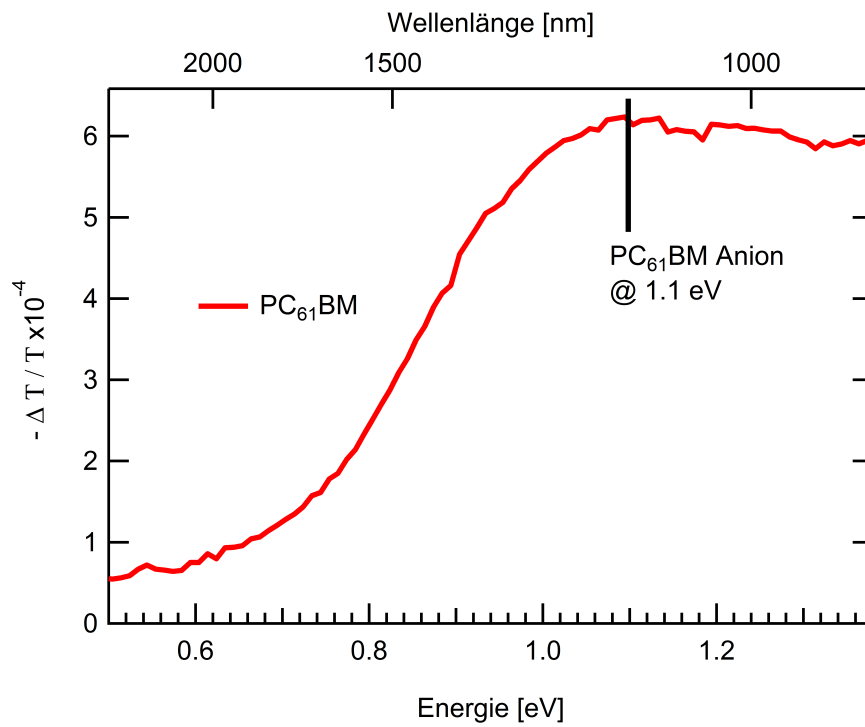


Abbildung 5.9: PIA Spektrum eines reinen PC₆₁BM Films bei 10 K. Auch hier ist eine photoinduzierte Absorption zu erkennen, die ebenfalls dem C₆₀⁻ Zustand zuzuordnen ist. Allerdings ist sie im Vergleich zum PT(dodecyl)BDT:PC₆₁BM deutlich breiter, mit einem Maximum im Bereich 1.1–1.2 eV.

5 Resultate

gestellt.

Die Spektren der verschiedenen Polymer:Akzeptor Gemische sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Deutlich zeigt sich für alle Proben, die C_{70} Moleküle enthalten, eine Absorptionssignatur bei 0.92 eV. Die Vergleichskurve von P3HT:PC₆₁BM hingegen zeigt keine photoinduzierte Absorption bei dieser Energie.

Die verschiedenen verwendeten Akzeptoren lassen es zu auszuschließen, dass diese Absorption bei 0.92 eV durch eine Anregung auf den Seitenketten hervorgerufen sein könnte, da diese Seitenketten jeweils unterschiedlich sind. Auch können wir auf Grund der gezeigten Ergebnisse die Polymere als Ursache ausschließen, da sich der Ausschlag sowohl in Proben mit P3HT als auch MEH-PPV zeigt, jedoch nicht in der P3HT:PC₆₁BM Probe, die zwar P3HT jedoch kein C_{70} enthält.

Ein weiteres Indiz, dass die Signaturen bei 1.2 eV und 0.3 eV anderer Natur sind als die bei 0.92 eV bieten die temperaturabhängigen Messungen in Abbildung 5.11. Hier sieht man für die beiden P3HT Polaronen Zustände bei 1.2 eV und 0.3 eV ein identisches Verhalten mit Änderung der Temperatur, während sich die Signatur bei 0.92 eV mit steigender Temperatur sehr viel stärker abschwächt.

Abschließend wurde auch reines PC₇₁BM angeregt und die resultierenden PIA Graphen aufgezeichnet (Abb. 5.12). Auch hier zeigt sich die bekannte photoinduzierte Absorption, allerdings ist diese im reinen PC₇₁BM bei 0.92 eV zu sehen und damit leicht blauverschoben im Vergleich zu den Mischproben. Die Ursache dieser Verschiebung ist uns nicht bekannt, aber wiederum könnten die positive Ladungsträger verantwortlich sein, die sich in diesem Fall ebenfalls auf dem Fulleren befinden und nicht abgetrennt auf einem Polymer, wie es in den meisten gemischten Proben der Fall ist.

Auch ein Ladungstransferzustand als Ursache der Signaturen bei 0.92 eV haben wir diskutiert. Allerdings sollte die Position eines solchen Zustandes von den energetischen Eigenschaften der verwendeten Polymere abhängig sein. Da die LUMO Level von MEH-PPV und P3HT energetisch voneinander abweichen [75, 76], ist es höchst unwahrscheinlich, dass ein Ladungstransferzustand zwischen jeweils einem dieser beiden Polymere und demselben Akzeptor die gleiche Anregungsenergie hat [77].

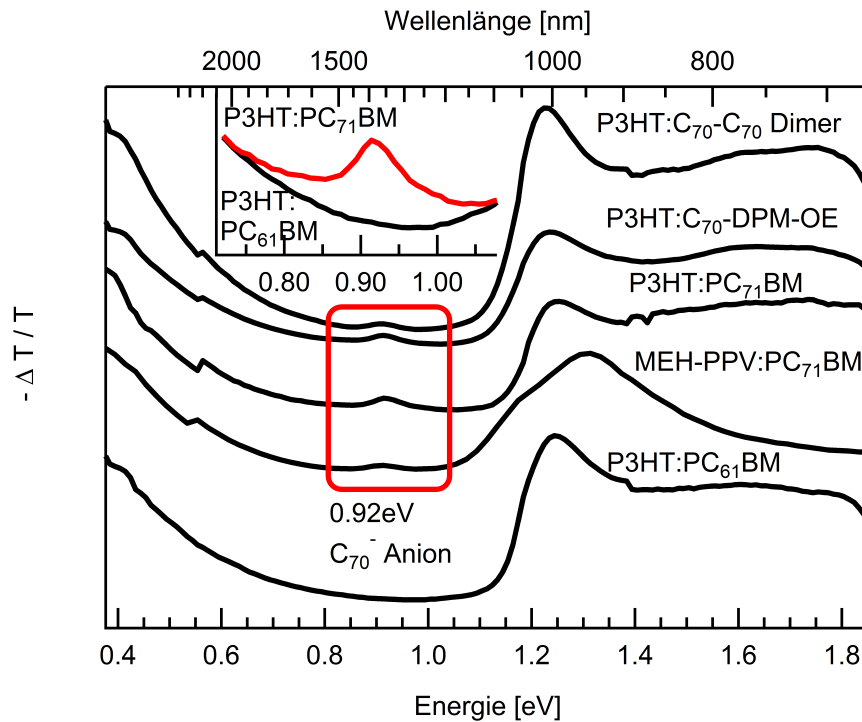


Abbildung 5.10: PIA Spektren von C₇₀-DPM-OE, PC₇₁BM sowie dem C₇₀-C₇₀ Dimer im Gemisch mit verschiedenen Donatoren (P3HT und MEH-PPV). Dabei zeigt sich in jedem Gemisch, das C₇₀ enthält, bei 0.92 eV eine spezifische Absorptionssignatur (roter Kasten), die wir dem Anion auf dem Fulleren zuordnen. Die zum Vergleich zusätzlich eingefügte Kurve von P3HT:PC₆₁BM zeigt an dieser Stelle keine Absorption.

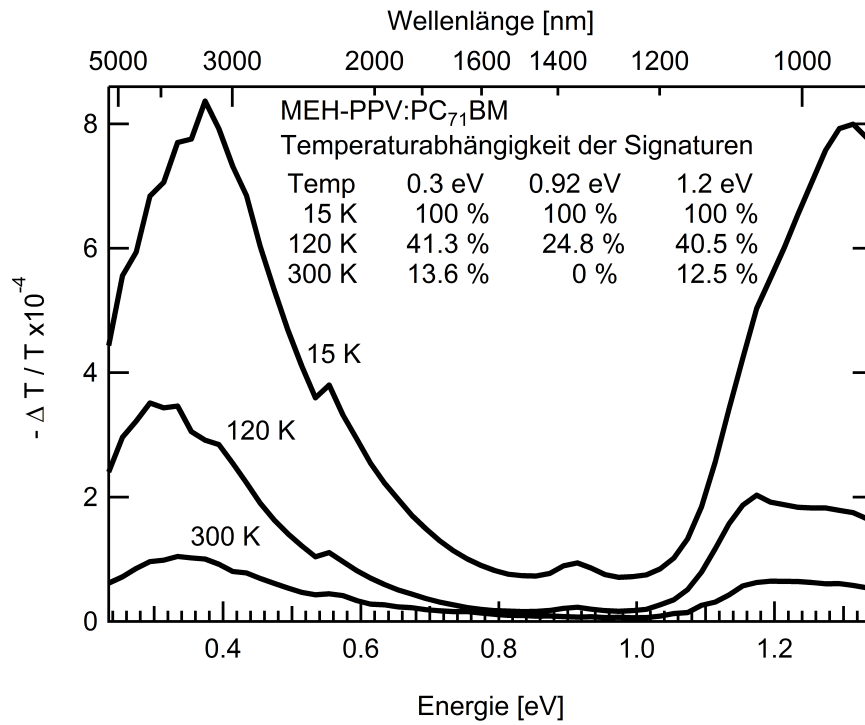


Abbildung 5.11: Das Spektrum von MEH-PPV:PC₇₁BM bei 15, 120 und 300 K. Deutlich zeigt sich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der bei 1.2 und 0.3 eV beobachteten Zustände im Vergleich zu dem bei 0.92 eV. Die genauen Werte sind in der Tabelle aufgeführt.

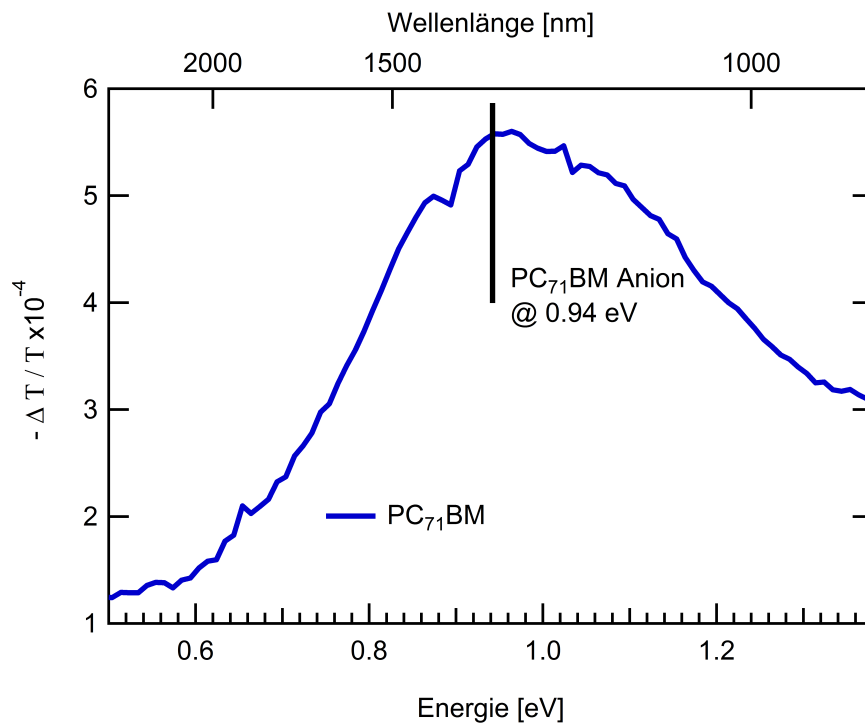


Abbildung 5.12: Der Graph zeigt die photoinduzierte Absorption von reinem PC₇₁BM, das mit einem blauen Laser angeregt wurde. Bei 1.3 eV gibt es einen Absorptionsbande, der das Anion des C₇₀ und dessen Folgeanregung in energetisch höhere Zustände zugrunde liegt.

5 Resultate

Die Kombination dieser Ergebnisse, erweitert um die in unserer Arbeitsgruppe gewonnenen ESR Daten [6, 67], lassen uns zu dem Schluss kommen, dass die beobachtete Absorptionssignatur bei 0.92 eV dem negativem Polaron auf dem C₇₀ Fulleren zuzuordnen ist. Dabei stützen wir uns darauf, dass diese unabhängig vom verwendeten Polymer und der jeweiligen Seitenkette des Akzeptors stets messbar war, wenn C₇₀ in der Probe enthalten war.

5.3.4 C₈₀- und C₈₄-Anion

Eine weitere Steigerung der Leerlaufspannung und damit der Effizienz organischer Solarzellen wäre durch den Einsatz von C₈₀ Fullerenen möglich [23, 7]. Aufgrund der sehr hohen Herstellungskosten spielt C₈₀ in der organischen Photovoltaik allerdings praktisch keine Rolle. Um jedoch weitere Daten über die spektroskopischen Signaturen von Anion auf Fullerenen mit mehr als 70 C Atomen zu gewinnen, habe ich zwei Moleküle untersucht, Lu₃N@C₈₀-PCBEH und C₈₄.

Gemessen wurde dabei sowohl an Polymer:Fulleren Gemischen wie auch reinen Fullerenen. Die verwendeten Polymere waren P3HT und PT(dodecyl)BDT. Diese beiden Materialien boten sich an, weil ihre polaronischen photoinduzierten Absorptionssignaturen im Gemisch mit einem Akzeptor bei unterschiedlichen Energien liegen und dadurch unterschiedliche Bereiche des Spektrums frei bleiben und hinsichtlich fullerenspezifischer Absorptionen untersucht werden können. Die beiden Fullerene sind für die hier durchgeführten Untersuchungen leider als nicht optimal anzusehen. Das Molekül Lu₃N@C₈₀-PCBEH hat zwar die gewünschten 80 C-Atome aus denen das Fulleren aufgebaut ist, allerdings können die integrierten Lutetiumatome Einfluss auf das photoinduzierte Absorptionsspektrum haben. Das C₈₄ Fulleren wiederum hat einerseits 4 C-Atome mehr, was die Geometrie und damit auch die Anregungsenergien beeinflusst. Andererseits fehlt eine entsprechende Seitenkette, um die Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln zu gewährleisten. Letzteres führte dazu, dass das C₈₄ Molekül nur als Emulsion in die Polymerlösung eingebracht werden konnte und somit die Morphologie in der Probe wahrscheinlich eine geringere Durchmischung zeigt als bei den anderen Polymer:Fulleren Proben.

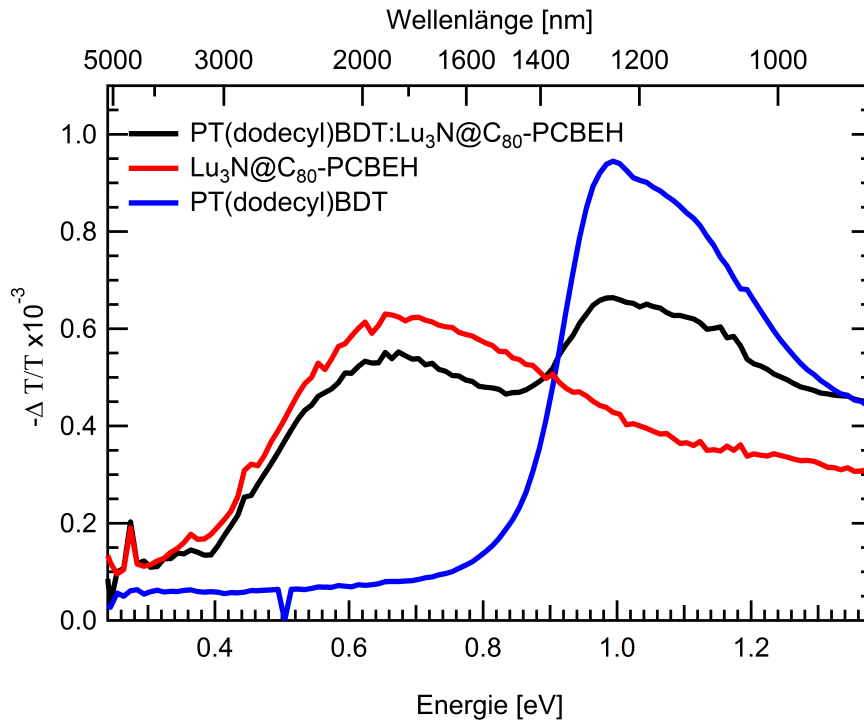


Abbildung 5.13: Im Graphen ist klar zu erkennen, dass das Spektrum des Gemisches aus PT(dodecyl)BDT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH nur eine Überlagerung der Spektren der beiden reinen Materialien ist. Dies ist ein Indiz für das Ausbleiben eines Ladungstransfers zwischen den beiden Komponenten.

Die Messungen an den Gemischen war aus unterschiedlichen Gründen nicht aussagekräftig. Bei der Verwendung von PT(dodecyl)BDT kam kein Ladungstransfer zustande, da der Abstand der LUMO Niveaus von PT(dodecyl)BDT und den Fullerenen vermutlich nicht die benötigte Energiedifferenz aufweist, um die Bindungsenergie der Singulettexzitonen zu überwinden und einen Ladungstransfer zu initiieren. Exemplarisch ist dies in Abbildung 5.13 gezeigt, in der man erkennt, dass das Spektrum der photoinduzierten Absorption von PT(dodecyl)BDT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH nur eine Überlagerung der beiden Einzelspektren ist.

Die Verwendung von P3HT führte zwar zu einem Ladungstransfer zwischen den beiden Komponenten, allerdings zeigen diese Graphen keine neuen Absorptionssignaturen, die sich einem Anion auf dem C₈₀ zuordnen ließen (Abb. 5.23). Dies kann daran liegen, dass das entsprechende Signal im Gemisch überlagert ist.

5 Resultate

Messungen an P3HT:C₈₄ Gemischen sind zusätzlich schwer direkt auszuwerten, da das Signal des reinen C₈₄ um ungefähr einen Faktor 50 schwächer ist als die Polaronensignaturen des P3HT im Gemisch. Um dieses Problem zu umgehen, habe ich ein Subtraktionsverfahren angewendet.

Dabei habe ich die Spektren von P3HT:PC₆₁BM und P3HT:C₈₄ bei 0.2 eV auf 1 normiert und dann das Spektrum von P3HT:PC₆₁BM von dem von P3HT:C₈₄ subtrahiert. P3HT:PC₆₁BM zeigt in diesem Bereich nur das reine Polymerpolaronensignal, daher sollte durch dieses Verfahren der Signalanteil der P3HT basierten Polaronen aus dem Spektrum von P3HT:C₈₄ eliminiert werden. Das Resultat ist in Abbildung 5.14 zu sehen. Es ist dabei keine klar definierte Signatur zu erkennen, sondern nur ein breiter Peak im Bereich von 0.4 eV bis 0.8 eV.

Die photoinduzierten Absorptionsmessungen an den beiden reinen Materialien sind in Abbildung 5.15 zu sehen und zeigen deutlich unterschiedliche Kurven für Lu₃N@C₈₀-PCBEH und C₈₄. Während für C₈₄ die photoinduzierte Absorption erst bei ungefähr 0.8 eV beginnt und sich bis an die untere Grenze unseres Messbereichs fortsetzt, ist die Signatur von Lu₃N@C₈₀-PCBEH deutlich blauverschoben. Stellt man alle drei Kurven in einem Graph dar (Abb. 5.16), sieht man bei allen Kurven ein relativ ausgeprägtes Signal im Bereich 0.4 eV bis 0.7 eV.

Abschließend kann man sagen, dass die Anionen für C₈₀, hier in Form von Lu₃N@C₈₀-PCBEH und C₈₄, im Vergleich zu den Anionen auf C₆₀ oder C₇₀ keine klaren Strukturen im photoinduzierten Absorptionsspektrum erzeugen. Allerdings haben wir in den reinen Materialien Signale im Bereich von 1.0 eV bis 0.5 eV für Lu₃N@C₈₀-PCBEH und 0.7 eV bis zur Grenze unseres Messbereiches für C₈₄ gefunden. Zusätzlich ließ sich durch Anwendung eines Subtraktionsverfahrens auch in P3HT:C₈₄ ein schwaches Signal im Bereich von 0.4 eV bis 0.8 eV herausfiltern. Auf P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH ließ sich dieses Verfahren aufgrund der unvollständigen Exzitonentrennung, siehe dazu auch nächstes Kapitel, nicht anwenden. Aufgrund der Messdaten kann man die Vermutung äußern, dass sich die Anionensignatur für Fullerene mit der Größe von 80-84 C-Atomen im Bereich 0.4-0.7 eV liegt. Neben den schwachen Messsignalen und der ansteigenden Flanke der Absorptionssignatur des P3HT-Polarons in diesem Bereich führten wahrscheinlich auch die speziellen Eigenschaften der verwendeten Akzeptoren dazu, dass keine genauere Angabe der Energie des Anionenanzustandes

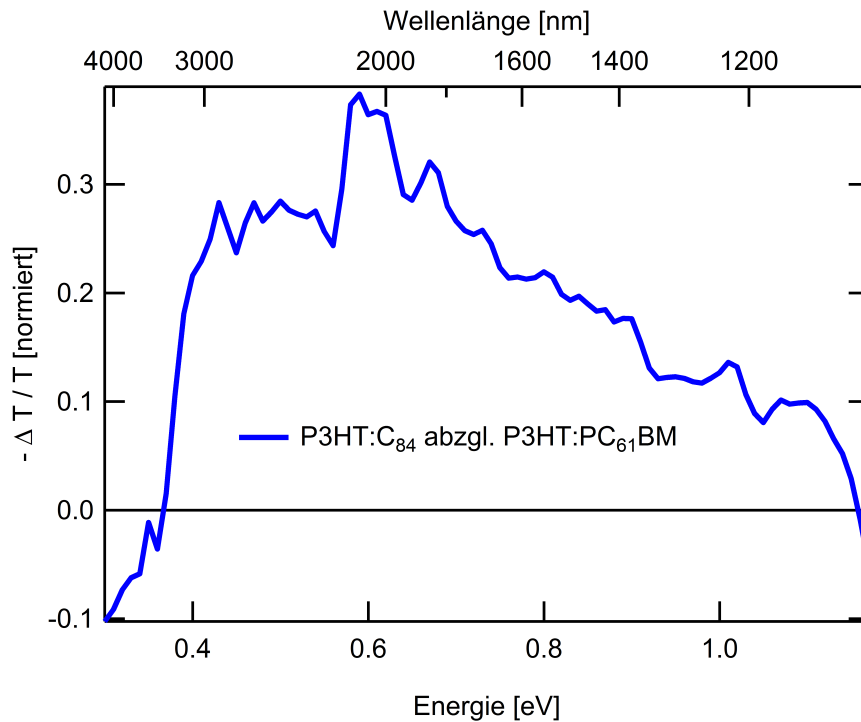


Abbildung 5.14: Der Graph zeigt das Ergebnis der Subtraktion zweier Messkurven. Dabei wurden die Messkurven sowohl von P3HT:C₈₄ sowie P3HT:PC₆₁BM bei 0.2 eV auf 1 normiert und dann voneinander abgezogen. Unter der Annahme, dass bei 0.2 eV in beiden Gemischen quasi nur das Polaron auf dem P3HT gemessen wird, sollte dieses Verfahren es ermöglichen, die Absorption von Folgezuständen die auf dem C₈₄ angeregt werden zu erkennen, auch wenn diese relativ schwach sind. Das Ergebnis ist ein schwaches Signal über einen relativ weiten Bereich von 0.4 eV bis 0.8 eV.

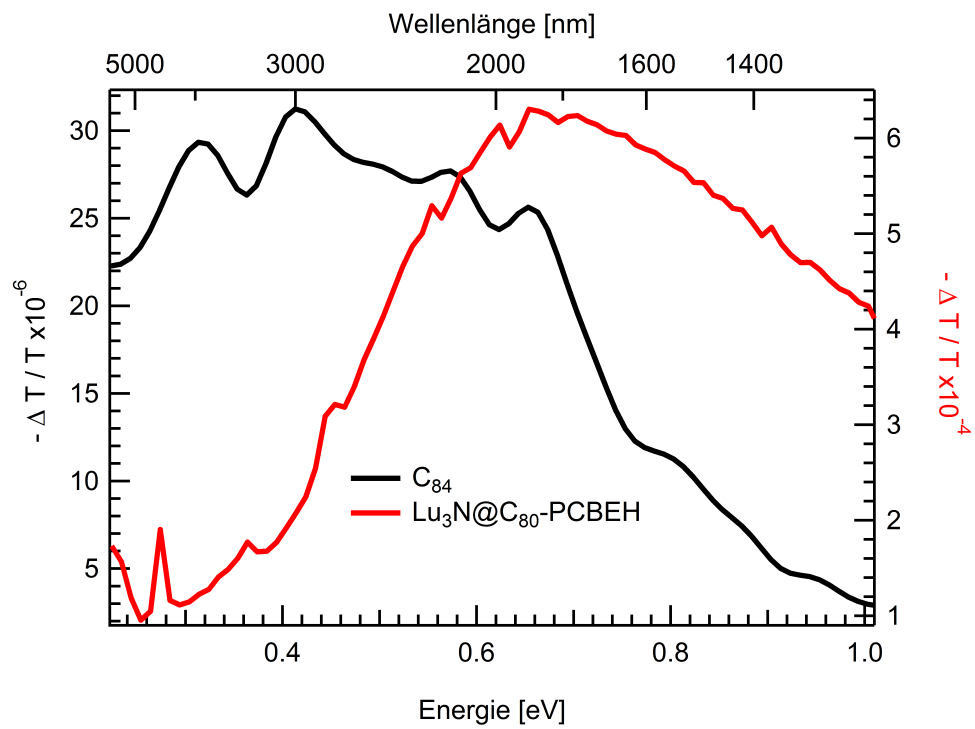


Abbildung 5.15: PIA Spektren von reinem $Lu_3N@C_{80}-PCBEH$ und C_{84} . Die Kurve für C_{84} ist deutlich rotverschoben und das Signal um einen Faktor 50 schwächer.

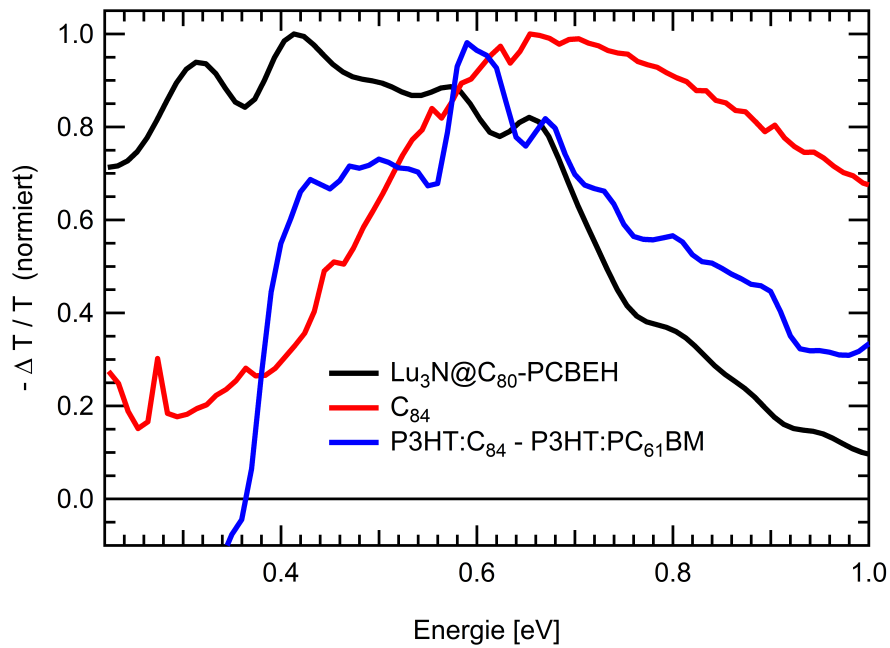


Abbildung 5.16: Die Messungen an reinem $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-PCBEH}$, C_{84} und der Subtraktionskurve (geglättet) von $\text{P3HT}:C_{84}$ abzüglich der Kurve von $\text{P3HT}:PC_{61}\text{BM}$ sind in diesem Graph kombiniert, alle auf 1 normiert. Dabei ergibt sich ein gewisser Überlappungsbereich von ungefähr 0.4-0.7 eV, in dem alle Kurven ein deutliches Signal zeigen.

5 Resultate

möglich ist.

Beim Molekül $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH kann der Einfluss der Lutetiumatome auf einen angeregten Zustand nicht genau eingeschätzt werden. C_{84} hingegen hat einerseits 4 C-Atome mehr und andererseits konnte es aufgrund der fehlenden Seitenkette nur als Emulsion verarbeitet werden, was im Vergleich mit den anderen Proben zu einer geänderten Probenmorphologie auf mikroskopischer Ebene geführt haben könnte.

5.3.5 Zusammenfassung

Ich habe mich in diesem Kapitel und den zugrunde liegenden Veröffentlichungen [5, 6, 4] mit den Absorptionssignaturen photogenerierter Zustände auf verschiedenen Fullerenen beschäftigt. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf Derivaten des C_{70} Fullerenes. Für diese Moleküle konnten wir mit optischen und spinsensitiven Messtechniken negative Ladungsträger nachweisen und diese optisch bei 0.92 eV anregen. Dies ist unseres Wissens nach das erste Mal, dass dies für feste Filme von C_{70} Derivaten und auch für Polymer:Fulleren Filme nachgewiesen wurde. Dabei haben wir die Messungen sowohl für direkt auf den Fullerenen photogenerierte Ladungen durchgeführt, als auch für Elektronen, die durch Trennung von auf einem Polymer befindlichen Singluettexzitonen entstanden sind. Die Verwendung von C_{70} Fullerenen mit verschiedenen Seitenketten sowie unterschiedlicher Polymere erlaubt es die gefundenen Signaturen eindeutig dem C_{70} zuzuordnen. Weiterhin wurden vergleichbare Messungen an C_{60} Fullerenen durchgeführt und auch hier die entsprechenden Signale gefunden, allerdings bei einer Energie von 1.18 eV.

Abschließend habe ich versucht die Messreihe an C_{80} fortzusetzen. Aufgrund der kostspieligen Herstellung und daher geringen Verfügbarkeit standen allerdings nur $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH und C_{84} zur Verfügung. Aus den photoinduzierten Absorptionmessungen ergeben sich keine diskreten Energiewerte für einen angeregten Anionenzustand, sondern nur eine breite Signatur im Bereich 0.4-0.7 eV. Dieses vergleichsweise unpräzise Signal hat seine Ursache wahrscheinlich im Einfluss der Lutetiumatome bei $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH und für wiederum C_{84} dürfte, bedingt durch das Herstellungsverfahren vergleichsweise hohe Anteile von Fullerenen niederer

5 Resultate

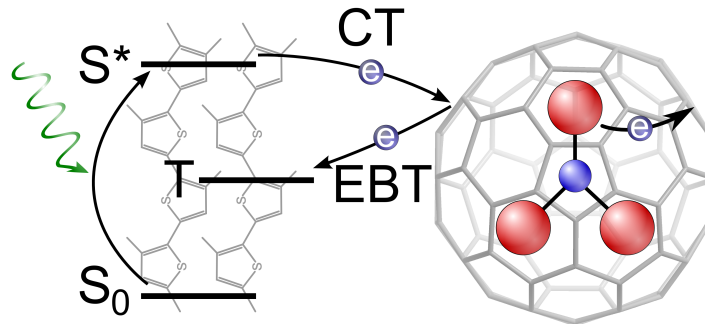
Dimension enthalten.

Somit haben wir für alle Fullerene eine Anionsignatur gefunden und es zeigt sich, dass die zugehörige Anregungsenergie mit zunehmender Anzahl an C-Atomen im Fulleren sinkt. Von 1.18 eV für C₆₀ über 0.92 eV für C₇₀ hin zu 0.4-0.7 eV für Lu₃N@C₈₀-PCBEH und C₈₄. Hier ist ebenfalls festzuhalten, dass C₈₄ mit 4 C-Atomen mehr die Absorptionssignatur bei etwas niedrigeren Energien aufweist als Lu₃N@C₈₀-PCBEH.

Um die Daten betreffend der C₈₀ Fullerene komplett abzusichern, bedarf es weiterer Messungen mit zusätzlichen Derivaten sowie spinsensitiven Methoden, die nicht mehr in den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit gepasst haben. Auch die Versuche, in einer Kooperation mit BASF, die Absorptionsenergien theoretisch berechnen zu lassen, haben im zur Verfügung stehenden zeitlichen Rahmen noch zu keinen Ergebnissen geführt. Dennoch rechtfertigen die hier gezeigten Messungen meines Erachtens nach die gezogenen Schlussfolgerungen.

5.4 Interner Ladungstransfer im Molekül $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-PCBEH}$

5.4.1 Einleitung



Im Rahmen der Untersuchung neuer Materialien für organische Solarzellen habe ich eine Reihe von Experimenten mit dem Akzeptormaterial $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-PCBEH}$ durchgeführt (siehe Abb. 2.8). Dabei konnten wir die sehr gute Leerlaufspannung (V_{OC}) von organischen Solarzellen, die auf P3HT und $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-PCBEH}$ vergleichbaren Materialien basieren, bestätigen [23, 78]. Ebenfalls beobachteten wir, dass sich die Gesamteffizienz dieser Zellen kaum von der von P3HT:PC₆₁BM Solarzellen unterscheidet. Die Ursache für den fehlenden Effizienz-zuwachs ist ein deutlich reduzierter Kurzschlussstrom (J_{SC}). Die folgenden Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Abläufe in der aktiven Schicht zu erkennen und zu verstehen, welche den vergleichsweise niedrigen J_{SC} bedingen.

5.4.2 Probenpräparation

Für alle Messproben wurde in dieser Versuchsreihe, unabhängig ob $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-PCBEH}$ oder PC₆₁BM als Akzeptor verwendet wird, P3HT als Donator verwendet. Da $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-PCBEH}$ in Ortho-Dichlorbenzol gelöst werden muss, wurde der entsprechende Anteil P3HT in diesem Lösungsmittel gelöst. Dabei wurden Lösungen mit 10 mg/ml sowie 20 mg/ml hergestellt. Die Lösungen wurden vor der Verwendung für mehrere Stunden mittels eines magnetischen Rührfisches durchgemischt, um eine vollständige Lösung des jeweiligen organischen Materials sicher

5 Resultate

zu stellen. Anschließend wurden die einzelnen Lösungen im jeweils gewünschten Verhältnis gemischt. Diese Gemische wurden immer erst kurz vor ihrer Verwendung erstellt.

Die Referenzsolarzellen aus P3HT:PC₆₁BM wurden entsprechend der Darstellung im Kapitel über die experimentellen Aufbauten hergestellt. Für die P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Proben wurde ein anderes Verfahren gewählt. Während die Substrate und auch der abschließende Aufdampfschritt identisch waren, wurde die aktive Schicht mittels „langsamer Trocknung“ aufgebracht. Dazu wurde die Lösung zuerst bei 600 rpm eines Spincoaters für 70 s auf das Substrat aufgeschleudert. Der noch feuchte Film wurde dann für 15 min in einer Petrischale mit Abdeckung getrocknet und abschließend für 10 min bei 120° C ausgeheizt.

Diese Solarzellen wurden in dieser Versuchsreihe nach der Vermessung auch genutzt, um daran Raster-Kraft-Mikroskopie- (AFM) und Röntgenbeugungsmessungen (XRD) durchzuführen. Dadurch wurde eine möglichst hohe Vergleichbarkeit und interne Konsistenz der I-V und Morphologiemessungen zueinander sichergestellt.

Die P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Proben für die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurden genauso hergestellt wie die Solarzellen, allerdings wurden keinerlei Rückkontakte aufgedampft. Diese Proben wurden dann an die Technische Universität in Eindhoven verschickt. Dort wurden sie dann präpariert wie im Kapitel über die experimentellen Aufbauten beschrieben.

Für die Photoinduzierten Absorptionsmessungen (PIA) wurden Saphirsubstrate verwendet. Dadurch ist die Nutzung des vollständigen spektralen Bereichs des Messplatzes möglich, da Saphir im Gegensatz zu normalem Glas auch im Infraroten durchlässig ist. Auf diese Substrate wurden wie oben beschrieben die gewünschten organischen Materialien aufgebracht und die Proben anschließend ausgeheizt. Kontakte wurden nicht aufgedampft.

Sämtliche Substrate wurden vor ihrer Verwendung gründlich gereinigt und alle Präparationsarbeiten in einer Stickstoffschutzgasatmosphäre durchgeführt, um eine Beeinträchtigung der Proben durch Wasser oder Sauerstoff möglichst zu verhindern.

5.4.3 Messungen und Ergebnisse

Es wurde eine Serie an Solarzellen mit Mischungsverhältnissen im Bereich von 1:4 bis 4:1 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH hergestellt. Neben den Strom-Spannungs-Kennlinien wurde jeweils die 'Power Conversion Efficiency (PCE)' gemessen. Die PCE gibt das Verhältnis von an den Kontakten extrahierten Ladungsträgern zur Anzahl der einfallenden Photonen an. Die Auswertung dieser Kenndaten ergab, dass ein Gewichtsverhältnis von 1:1 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH in den verwendeten Proben die optimalen Ergebnisse liefert.

Um in beiden Systemen ein vergleichbares Volumenverhältnis von Donator zu Akzeptor in der aktiven Schicht zu erzielen, wurden für die Referenzzellen aus P3HT:PC₆₁BM die beiden Komponenten in einem Gewichtsverhältnis von 1:0.8 gemischt. Dabei habe ich eine Abschätzung der erhöhten Dichte des Akzeptors Lu₃N@C₈₀-PCBEH gegenüber PC₆₁BM vorgenommen. Als Grundlage diente dabei einerseits die grob abgeschätzte Volumenzunahme des Fullerenes aufgrund der zusätzlichen 20 C-Atome und der längeren und verzweigten Seitenkette, andererseits die erhöhte Masse des Lu₃N@C₈₀-PCBEH Moleküls durch die zusätzlichen drei Lutetium-, ein Stickstoff- und 27 Kohlenstoffatome.

Für die Berechnung habe ich für die Fullerene eine gleichmäßige Verteilung der C-Atome über eine Kugeloberfläche angenommen, auch wenn dies für C₈₀ eine stark vereinfachende Annahme ist. Damit entspricht die Oberfläche des C₈₀ (OF_{80}) in Relation zum C₆₀ (OF_{60}):

$$OF_{80} = \frac{80}{60} OF_{60}.$$

Unter Verwendung der Gleichung zur Berechnung einer beliebigen Kugeloberfläche

$$O = 4\pi r^2$$

lässt sich daraus das Verhältnis der Radien zueinander berechnen:

$$r_{80} = \sqrt{\frac{4\pi \frac{80}{60}}{4\pi}} r_{60}.$$

Damit ergibt sich ein Verhältnis der Radien von

$$r_{80} = 1.1547 r_{60}.$$

5 Resultate

Setzt man diesen Wert in die Gleichung für das Kugelvolumen

$$KV = \frac{4}{3}\pi r^3$$

ein, erhält man:

$$KV_{80} = 1.1547^3 KV_{60} = 1.540 KV_{60}.$$

Das Massenverhältnis der beiden Akzeptoren zueinander habe ich unter Berücksichtigung der zusätzlich C, Lu und N Atome zu

$$M_{Lu_3N@C_{80}} = 1.96 M_{PC_{61}BM}$$

berechnet.

Daraus ergibt sich für das Verhältnis der Dichten zueinander

$$\rho_{Lu_3N@C_{80}} = \frac{1.96}{1.54} \rho_{PC_{61}BM}.$$

Daraus folgt $\rho_{Lu_3N@C_{80}} = 1.27 \rho_{PC_{61}BM}$ beziehungsweise $\rho_{PC_{61}BM} = 0.79 \rho_{Lu_3N@C_{80}}$. Dies entspricht relativ genau dem gewählten Unterschied in den Polymer:Fullerene Gemischen von 1:1 zu 1:0.8. Neben den Ungenauigkeiten aufgrund der Annahme der Kugelform von C_{80} , wurde auch der Einfluss der größeren Seitenkette von $Lu_3N@C_{80}$ -PCBEH auf das Volumen vernachlässigt. Trotzdem sollten die aufgrund dieser Abschätzung gewählten Mischungsverhältnisse dazu beitragen ein vergleichbares Polymer:Fulleren Volumenverhältnis der beiden Gemische sicherzustellen.

Die an Solarzellen beider Systeme gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 5.17 zu sehen. Dabei sei darauf hingewiesen, dass in den gezeigten Graphen für das Molekül $Lu_3N@C_{80}$ -PCBEH generell das Synonym „LUNA“ verwendet wird. Mit 3.88 % und 3.97 % für P3HT: $Lu_3N@C_{80}$ -PCBEH, beziehungsweise P3HT: $PC_{61}BM$, zeigen beide Materialgemische vergleichbare Effizienzen.

Schaut man sich jedoch die einzelnen Kenndaten an, aus denen sich die Gesamteffizienz der Zellen errechnet, sieht man deutliche Unterschiede. Während das Gemisch mit $Lu_3N@C_{80}$ -PCBEH wie erwartet eine hohe Leerlaufspannung von 835 mV zeigt, im Vergleich zu 550 mV

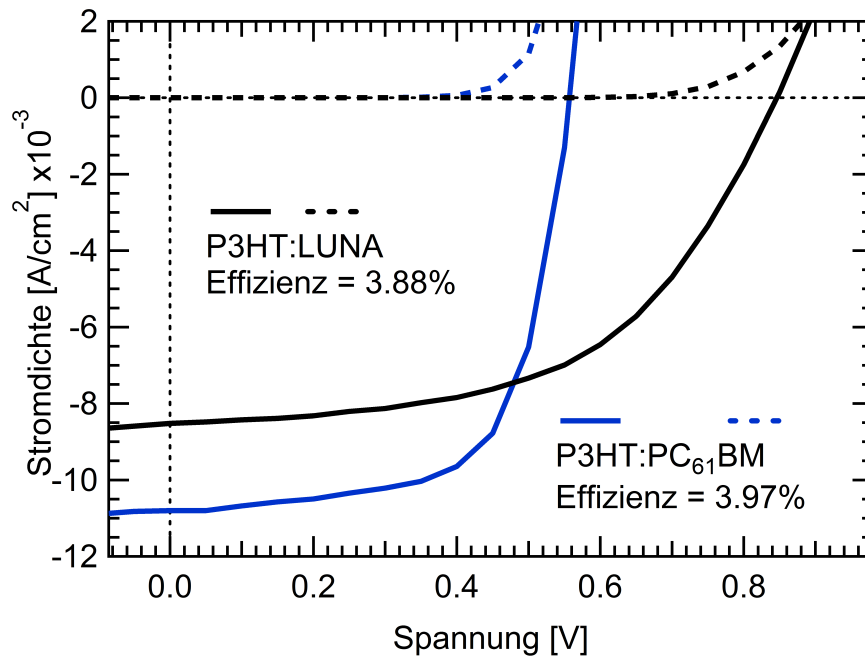


Abbildung 5.17: Strom-Spannungskennlinien einer 1:1 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH ($V_{OC} = 835$ mV, $J_{SC} = 8.52$ mA/cm², Füllfaktor 54 %) und einer 1:0.8 P3HT:PC₆₁BM ($V_{OC} = 560$ mV, $J_{SC} = 10.80$ mA/cm², Füllfaktor 66 %) bulk-heterojunction Solarzelle. Es sind jeweils die Hell- (durchgezogen) und Dunkelkennlinie (gestrichelt) gezeigt.

5 Resultate

beim Gemisch mit PC₆₁BM, ist die Stromdichte mit 8.52 mA/cm² niedriger als im Vergleichssystem (10.80 mA/cm²). Vergleichbare Ergebnisse für Solarzellen mit dem ähnlichen Akzeptor Lu₃N@C₈₀-PCBH wurden bereits veröffentlicht [23, 78].

Die physikalischen Abläufe zu verstehen, die die reduzierte Stromdichte hervorrufen, war Motivation für die nachfolgenden Untersuchungen. Die beobachtete höhere Leerlaufspannung bei der Verwendung von Lu₃N@C₈₀-PCBEH resultiert aus dem energetisch höher liegenden LUMO Niveau dieses Moleküls. Mittels Cyclovoltammetrie wurde diess zu -3.69 eV bestimmt, während -4.3 eV als LUMO Niveau des PC₆₁BM ermittelt wurde [79]. Der grössere Abstand zwischen dem HOMO des P3HT und dem LUMO des Akzeptors resultiert in der höheren Leerlaufspannung in den vermessenen P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Solarzellen [80, 81].

Unter der zuvor diskutierten Annahme, dass der Volumenanteil von P3HT in beiden Solarzellen vergleichbar ist, kann man davon ausgehen, dass eine vergleichbare Menge an Photonen in beiden Zellen absorbiert und in Singulettexzitonen umgewandelt wird, da dieser Prozess im P3HT stattfindet. Die sehr guten Eigenschaften von P3HT als Lichtabsorber und Donator in der organischen Photovoltaik sind in der Literatur hinlänglich belegt und werden daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert [64, 10]. Der nächste Schritt zur Erzeugung von freien Ladungsträgern ist die Trennung der Singulettexzitonen an einer Donator: Akzeptor Grenzfläche. Aufgrund der begrenzten Lebensdauer eines angeregten Exzitons in P3HT ist die durchschnittliche Wegstrecke limitiert, die ein Exziton zurücklegen kann bevor es rekombiniert. Daher bestimmt der Grad der Durchmischung der beiden Phasen in der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle unter anderem die Effizienz der Ladungsträgergeneration. Um die Morphologien von P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH und P3HT:PC₆₁BM untereinander vergleichen zu können, wurden mehrere Messtechniken angewendet. Dabei handelt es sich um die Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie sowie Transmissionselektronen-Mikroskopie.

Ein erster Hinweis auf die Morphologie der Probe lässt sich mittels der Rasterkraftmikroskopie gewinnen. Die hier gezeigten Messungen wurden dabei an organischen Solarzellen durchgeführt, deren I-V Charakteristik zuvor gemessen wurde. Dabei wurde die Spitze auf den Flächen zwischen den Aluminiumkontakten positioniert. Die dabei erzeugten Bilder ge-

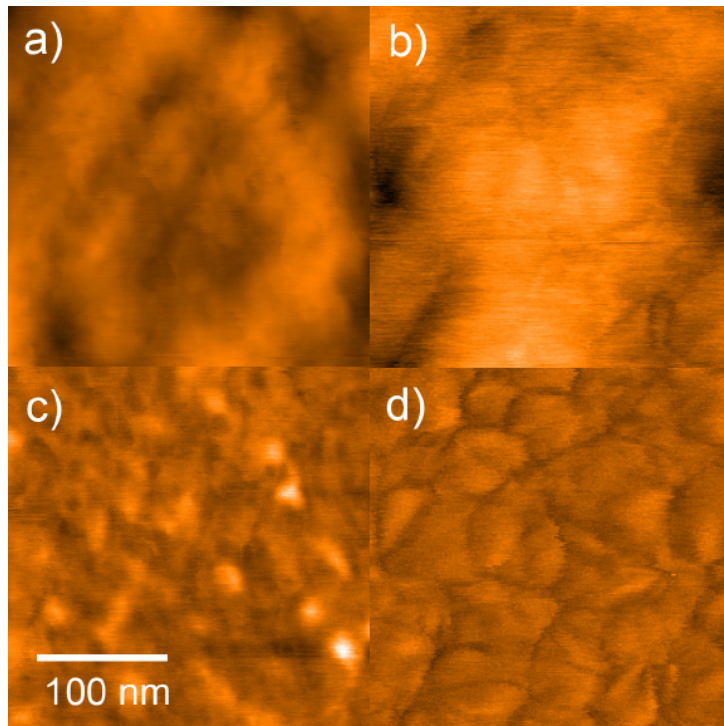


Abbildung 5.18: Rasterkraftmikroskopie Aufnahmen einer 1:1 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH (a und c) und einer 1:0.8 P3HT:PC₆₁BM (b und d) bulk-heterojunction Solarzelle. Die oberen Bilder zeigen das Profil der Oberfläche. Hierbei weisen beide Proben eine Rauigkeit von unter 0.7nm auf einer Fläche von 250x250 nm auf. Die unteren Bilder zeigen die zugehörigen Phaseninformationen. Dabei fällt die feinere Durchmischung der P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Probe auf.

während entsprechend der Messmethode natürlich nur einen Blick auf die oberste Schicht des Polymer:Fulleren Gemisches. Die Resultate der Höhen- und Phasenmessung sind in Abbildung 5.18 zu sehen. Die Bilder zeigen jeweils einen 250x250 nm großen Ausschnitt der Proben. a) und b) zeigen dabei die Topologien von P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH und P3HT:PC₆₁BM, c) und d) die zugehörigen Phasenbilder. Beide Proben zeigen eine Oberflächenrauigkeit von weniger als 0.7 nm. Einen Unterschied sieht man hingegen bei den Phasen. Unter der Annahme, dass die Strukturen in den Phasendarstellungen mit den unterschiedlichen Domänen von Polymer und Fullerenen korrespondieren, kann man schließen, dass die Durchmischung in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH auf einer kleineren Skala stattfindet.

5 Resultate

Um auch Einblick in die Morphologie der tieferen Probenschichten zu erhalten, wurden an den Solarzellen Röntgenbeugungsmessungen vorgenommen (siehe Abb. 5.19). Dabei zeigen beide Proben einen, bezogen auf den Untergrund, gleich stark ausgeprägten Ausschlag bei 5.3° , was einem Gitterabstand des P3HT in (001)-Richtung von 16.6 \AA entspricht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturwerten [82, 83, 84] und spricht für eine vergleichbare Ausbildung von P3HT Domänen in beiden Proben.

Eine weitere angewendete Methode zur Bestimmung der Morphologie TEM. Die Präparationsweise der Proben wurde im Kapitel 4 schon dargelegt. Die Ergebnisse der Messungen an P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH sind in Abbildung 5.20 zu sehen. Zum Vergleich mit P3HT:PC₆₁BM sei hier auf eine frühere Veröffentlichung der selben Arbeitsgruppe verwiesen [51]. Deren TEM-Messung für eine 1:1 P3HT:PC₆₁BM Probe habe ich aus der oben genannten Veröffentlichung übernommen (Abb. 5.21), um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. In diesem Fall haben wir eine 1:1.33 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Probe verwendet, um vergleichbare Volumenanteile von Polymer zu Fullerenen mit den schon vorhandenen P3HT:PC₆₁BM TEM-Daten zu erreichen. Die Bilder zeigen deutlich eine feinere Durchmischung und durchschnittlich kleinere Domänengröße in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH. Dies bedeutet, dass die in der P3HT Phase generierten Exzitonen mit höherer Wahrscheinlichkeit innerhalb ihrer Lebenszeit zu einer Grenzfläche diffundieren und dort die Möglichkeit haben getrennt zu werden. In den hier gezeigten Messungen zeigen sich P3HT Domänen von ungefähr 15 nm Durchmesser für P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH, während vergleichbare Domänen in den P3HT:PC₆₁BM Proben um ein vielfaches größer sind. Dies sollte eine erhöhte Effizienz bei der Singulettexzitonentrennung in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Gemischen bewirken.

Diese Morphologieunterschiede der beiden Systeme sollten somit auch direkten Einfluss auf die Stärke der verbleibenden Photolumineszenz der verschiedenen Gemischproben haben. Je größer die Anzahl der an einer Grenzfläche getrennten Singulettexzitonen, um so geringer sollte die verbleibende Photolumineszenz ausfallen, weil weniger Exzitonen im P3HT verbleiben, die am Ende ihrer Lebenszeit strahlend rekombinieren.

Um mehr über die Exzitonrekombination in beiden Materialsystemen zu erfahren, wurden diese mittels eines grünen Lasers angeregt und die von rekombinierenden Singulettexzitonen

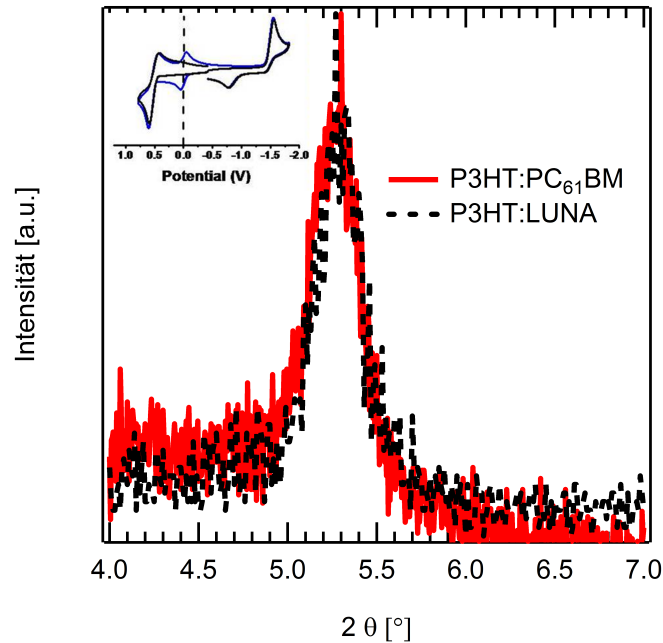


Abbildung 5.19: Röntgenbeugungsmessung an einer 1:1 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH und einer 1:0.8 P3HT:PC₆₁BM bulk-heterojunction Solarzelle. Beide Proben weisen einen Peak bei 5.3° auf, was einem Abstand der P3HT Ebenen von 16.6 Å entspricht. Weiterhin zeigen beide Proben bezogen auf den Untergrund eine vergleichbar starke Ausprägung des Peaks. Dies spricht für eine ähnliche interne Anordnung der P3HT Phasen in beiden Materialsystemen. Das eingefügte Cyclovoltammetrie-Diagramm zeigt eine Messung von Lu₃N@C₈₀-PCBEH in n-Bu₄F₆/o-DCB mit Ferrocen als internem Standard, gemessen bei einer Scanrate von 100 mV s⁻¹.

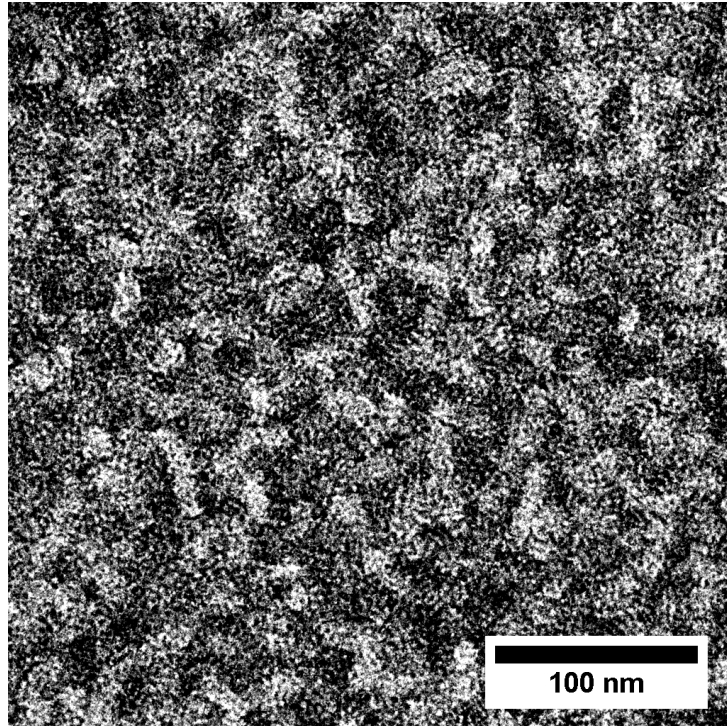


Abbildung 5.20: TEM an einer 1:1.33 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Probe. Das geänderte Mischungsverhältnis wurde gewählt, um einen Volumenquotienten von Polymer zu Fulleren zu erzielen, der vergleichbar ist mit der P3HT:PC₆₁BM Proben aus vorherigen TEM Messungen (siehe Abb. 5.21). Es fällt eine sehr feine Durchmischung beider Phasen in der Größenordnung von ungefähr 15 nm sowie ein hoher Kontrast zwischen beiden Phasen auf.

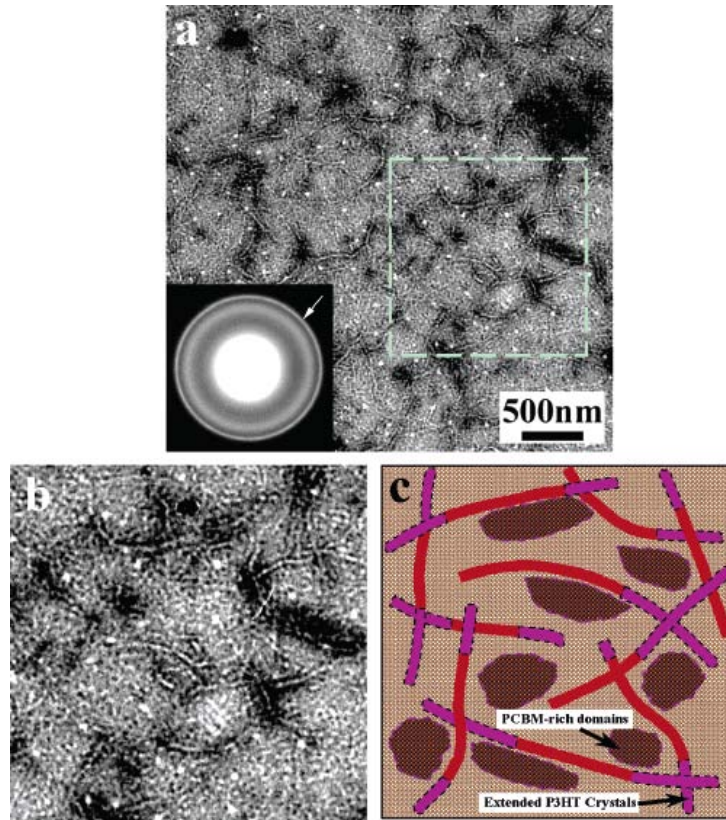


Abbildung 5.21: TEM an einer 1:1 P3HT:PC₆₁BM Probe. Die hier gezeigte Messung wurde von Yang et al. veröffentlicht [51]. Man sieht deutlichen den Unterschied in der Größe der Phasen im Vergleich zur in Abbildung 5.20 gezeigten P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Probe.

5 Resultate

stammende Photolumineszenz gemessen. Dazu wurden die Proben von der Seite angeregt, auf der sich auch der Detektor befand und die Schichtdicke so gewählt, dass über 99 % der einstrahlten Laserintensität absorbiert wurde. Dadurch ergibt sich eine direkte Vergleichbarkeit der Photolumineszenzstärken der unterschiedlichen Proben, wobei die Stärke der Photolumineszenz einer reinen P3HT Probe als 100 % definiert wurde und alle anderen Ergebnisse auf diesen Wert normiert wurden. Die gemessene verbleibende Photolumineszenz wird damit nur von der Effektivität der Ladungstrennung in den Proben beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.22 gezeigt.

Die verbleibende Photolumineszenz, die P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH abstrahlt, hat 13% der Intensität der von reinem P3HT abgestrahlten Photolumineszenz, jene von P3HT:PC₆₁BM nur 7.4%. Dies zeigt, dass die Verwendung von PC₆₁BM als Akzeptor zu einem geringeren Anteil an strahlend rekombinierenden Singulettexzitonen führt als die von Lu₃N@C₈₀-PCBEH.

Um weitergehende Informationen darüber zu gewinnen, was mit den generierten Singulettexzitonen passiert, wurde die Photoinduzierte Absorption (PIA) auf die Proben angewendet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.23 gezeigt. Dabei wurden im Gegensatz zu den vorherigen Messungen beide Gemische im Verhältnis 1:1 angesetzt, was die Exzitonentrennung im P3HT:PC₆₁BM aufgrund der im Vergleich kleineren P3HT Phasen effizienter machen sollte.

Graph 5.23 zeigt auch die Kurve für reines P3HT. Diese weist ein eigenes Spektrum auf, da die im P3HT angeregten Singulettexzitonen nicht durch den Einfluss eines beigemenigten Elektronenakzeptors in Polaronen aufgespalten werden. Die Kurve des reinen P3HT zeigt bei 1.05 eV eine Absorption bedingt durch die Anregung neutraler Exzitonen in höhere Zustände, die 'Charge Transfer' (CT) Zuständen oder Polaronenpaaren auf dem P3HT zugeordnet wird [85]. Im Vergleich dazu zeigt die P3HT:PC₆₁BM Kurve keinerlei Absorption bei 1.05 eV, dafür zwei neue Signaturen bei 0.3 eV und 1.2 eV. Diese sind in der Literatur den Kationen auf dem P3HT zugeordnet, die durch die Ladungstrennung an den Grenzflächen zwischen Donator und Akzeptor entstehen [47]. Die Signatur der Anionen auf den Fullerenen, die sich bei 1.25 eV befindet [72], ist schwächer als die der Kationen und von dieser überlagert. Das photoinduzierte Absorptionsspektrum von P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH ist eine Überlagerung

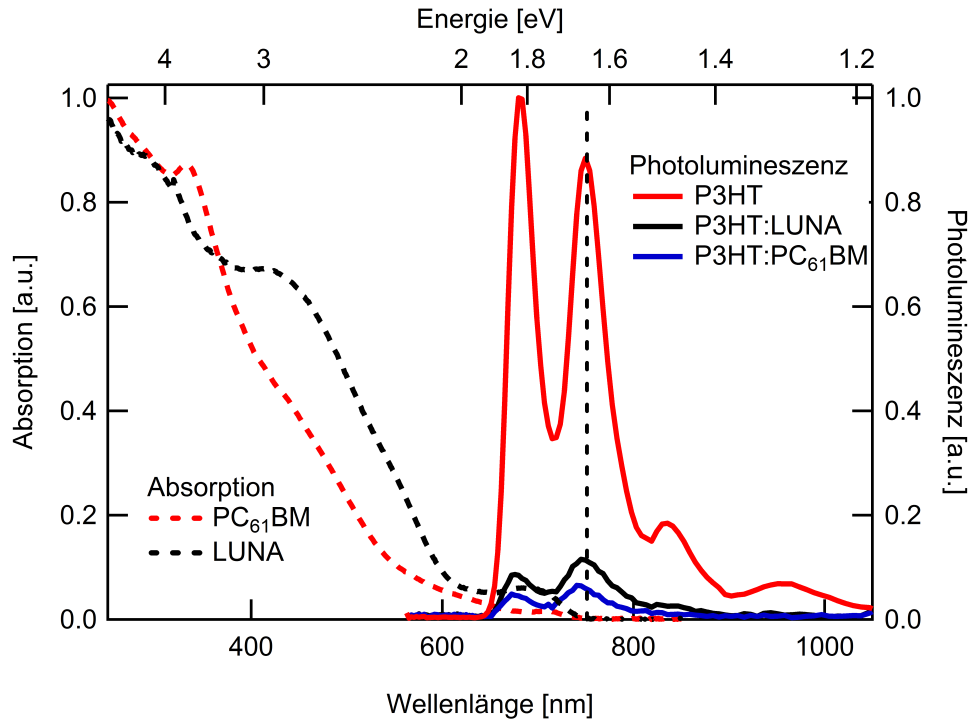


Abbildung 5.22: Photolumineszenz von purem P3HT, 1:1 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH und 1:0.8 P3HT:PC₆₁BM sowie die Absorptionskurven von reinem Lu₃N@C₈₀-PCBEH und PC₆₁BM. Die PL Intensität von reinem P3HT bei 1.66 eV wurde hierbei als 100 % definiert und die anderen Messkurven entsprechend normiert. Die mit 13 % fast doppelt so starke verbliebene PL des P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Gemisches, im Vergleich zu P3HT:PC₆₁BM (7.4 %), zeigt, dass Lu₃N@C₈₀-PCBEH als Elektronenakzeptor in organischen bulk-heterojunction Systemen eine ineffizientere Ladungstrennung bewirkt als PC₆₁BM.

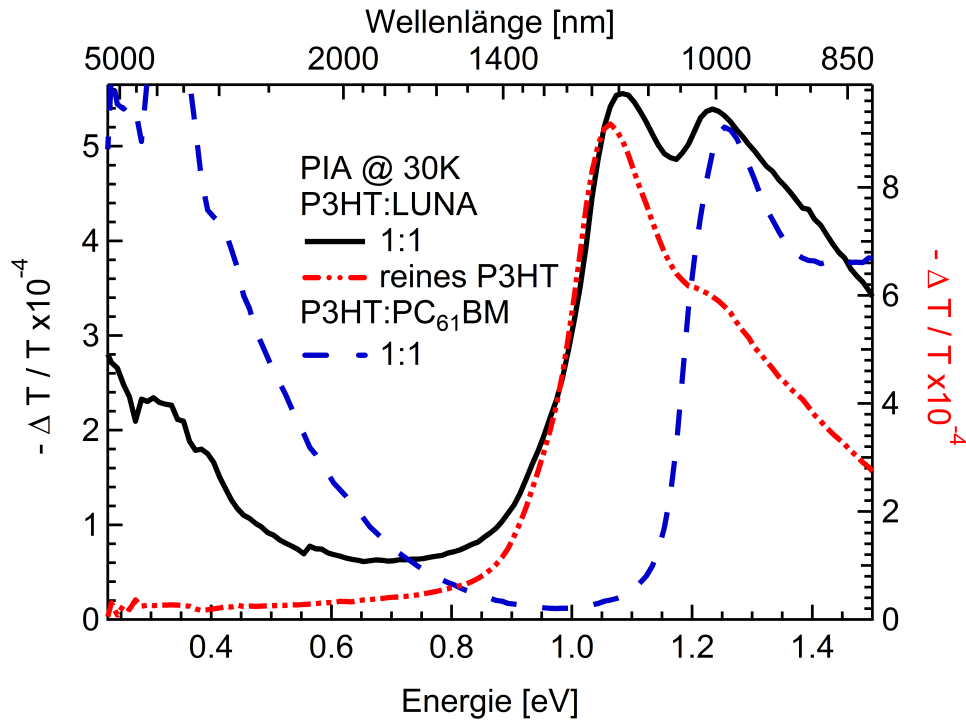


Abbildung 5.23: PIA von purem P3HT, P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH und P3HT:PC₆₁BM.

P3HT zeigt die Signatur eines neutralen Exzitons bei 1.05 eV [85]. In P3HT:PC₆₁BM ist diese Signatur komplett gequencht, dafür zeigen sich bei 1.2 eV und 0.3 eV zwei Polaronen Signaturen [47]. P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH zeigt eine Kombination der beiden anderen Spektren, was eine erfolgreiche Generation von Ladungsträger indiziert, wobei allerdings nicht alle neutralen Exzitonen gequencht werden, wie die Signatur bei 1.05 eV zeigt.

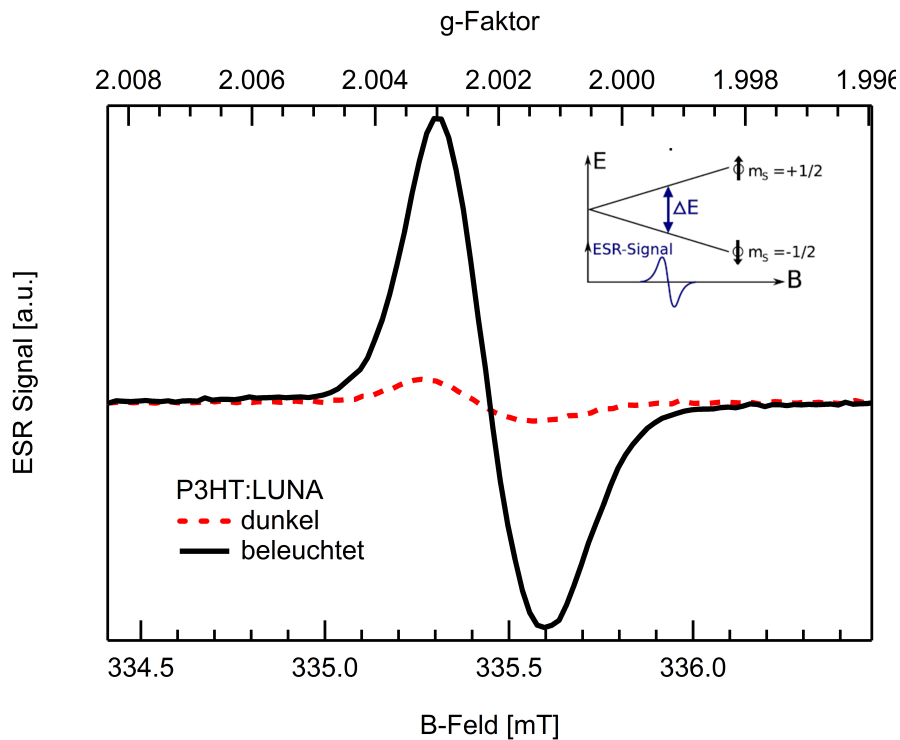


Abbildung 5.24: Das ESR Spektrum von P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH zeigt ein starkes Kationen Signal vom P3HT bei $g = 2.002$ wenn die Probe beleuchtet wird [86]. Auch die Dunkelkurve zeigt ein schwaches Signal. Der große Unterschied ist ein deutlicher Hinweis, dass vom Licht generierte Exzitonen in Polaronen aufgetrennt werden. Das integrierte Schema zeigt den Generationsmechanismus auf dem die ESR Messung basiert.

der beiden Spektren und zeigt alle drei Absorptionssignaturen bei 1.2 eV, 1.05 eV und 0.3 eV. Weitere Informationen über die in den Proben angeregten Zustände wurden mittels spinsensitiven Messmethoden gewonnen. Dabei wurde Elektronen-Spin Resonanz (ESR) (Abb. 5.24) und Photolumineszenz Detektierte Magnetische Resonanz (PLDMR) (Abb. 5.25) angewendet. Die ESR Messungen zeigen einen lichtinduzierten Ladungstransfer in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH, in Form eines starken und breiten Polaronensignals beim g -Faktor von 2.002, dass positiv geladenen Polaronen zugeordnet wird [86]. Schon im Dunkeln ist dabei ein schwaches Signal bei diesem g -Faktor sichtbar.

PLDMR ist eine der wenigen Methoden, die eine direkte Detektierung von Triplets erlaubt.

5 Resultate

Die Änderung der PL Intensität aufgrund der von Mikrowellen induzierten Übergänge zwischen den Zeeman Subleveln wird dabei beobachtet. Eine schematische Darstellung des Messprinzips ist in Abb. 5.25 integriert. Die dabei entstehende sogenannte Vollfeld Triplet Signatur zeichnet sich durch ihre Flügelstruktur im Spektrum aus und liefert einen klaren Beweis für die Generation von Triplets in der Probe.

Diese charakteristische Signalform entsteht durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung \mathbf{D} im Spin Hamiltonian des Triplet Systems

$$\mathcal{H} = \mathbf{g} \cdot \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \underbrace{\hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}}}_{\text{Nullfeldaufspaltung}} \quad (5.1)$$

welche zu der Nullfeldaufspaltung führt.

Die Änderung der Photolumineszenz aufgrund der eingestrahnten Mikrowellen (Abb. 5.25) zeigt, dass nur in reinem P3HT sowie P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Triplets detektierbar sind [87]. P3HT:PC₆₁BM zeigt keinerlei Tripletts Spuren.

Das Rekombinationsverhalten schon getrennter Ladungsträger wurde durch 'Charge Extraction by Linear Increasing Voltage' (CELIV) (Ladungsextraktion mittels linear ansteigender Spannung) untersucht. Dabei wird die Zeitspanne zwischen dem anregenden Laserpuls und dem Beginn der Rampe der Extraktionsspannung variiert und dadurch eine zeitabhängige Ladungsträgerkonzentration ermittelt. Die Rekombination in der Probe reduziert dabei die Anzahl der extrahierbaren Ladungsträger bei zunehmender Wartezeit. Unsere bei T = 225 K gewonnenen Messdaten (Abb. 5.26) lassen sich am Besten mit einer bimolekularen Rekombination mit von der Ladungsträgerdichte abhängigem Rekombinationskoeffizienten beschreiben (schwarze gestrichelte Linie). Dieses Verhalten ist aus Untersuchungen an P3HT:PC₆₁BM Proben bekannt [88, 89, 90].

5.4.4 Diskussion

Ausgehend von einer effizienten Lichtabsorption und Exzitonengeneration im P3HT gibt es drei mögliche Hauptursachen für den reduzierten J_{SC}, der in den organischen P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Solarzellen zu beobachten ist. Eine ungünstige Morphologie, aufgrund derer zu wenig Exzitoneneine Grenzfläche erreichen, ineffiziente Ladungsträgertrennung an den Grenzflä-

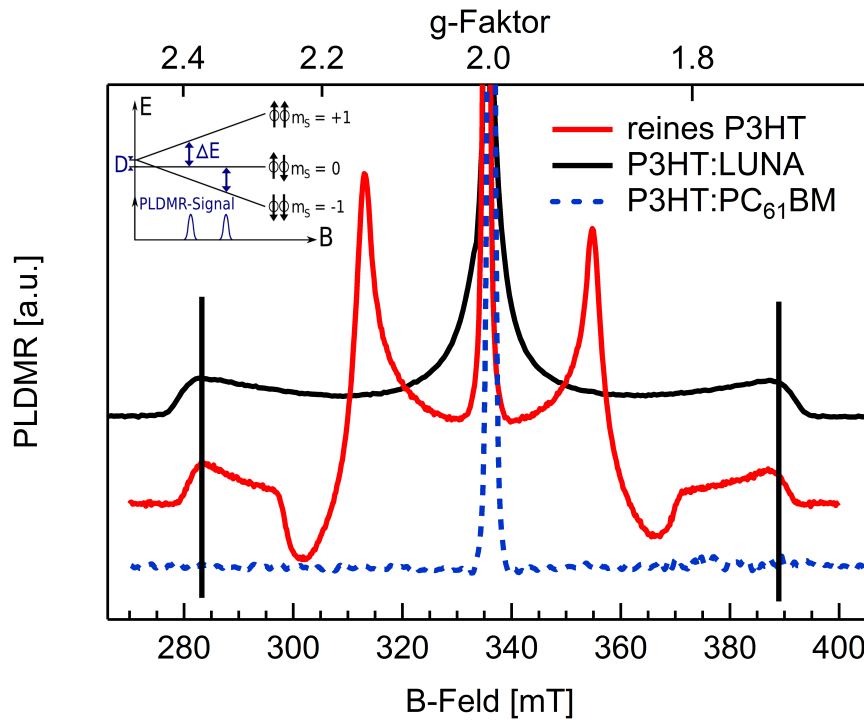


Abbildung 5.25: Die PLDMR Spektren von purem P3HT, P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH und P3HT:PC₆₁BM haben alle einen dominanten Peak bei $g = 2$, der Polaronenpaaren zugewiesen wird. Im P3HT erzeugen lokalisierte Triplets eine zusätzliche, 105 mT breite Signatur, die um $g = 2$ zentriert ist. Im P3HT:PC₆₁BM sind keine Spuren von Triplets zu beobachten, während P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH in abgeschwächter Form die gleiche Tripletsignatur zeigt wie reines P3HT. Die eingefügte Darstellung zeigt schematisch das Messprinzip der Mikrowellen generierten PLDMR Spektren.

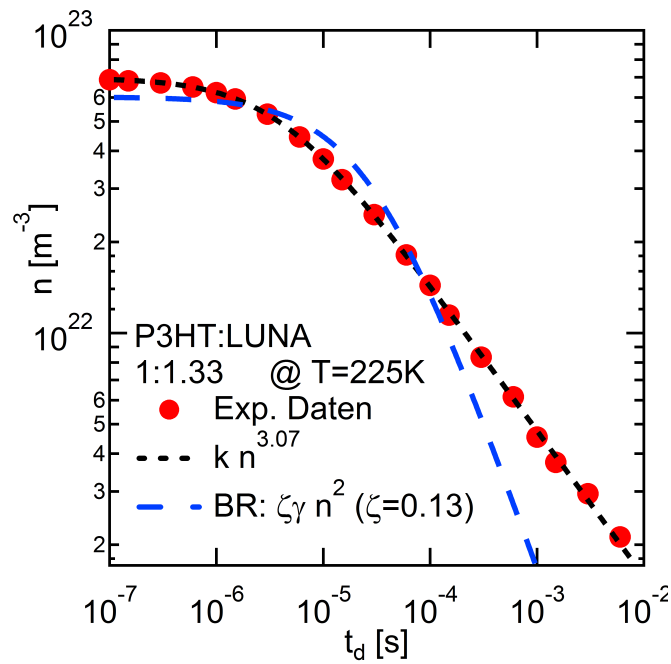


Abbildung 5.26: Die extrahierte Ladungsträgerdichte als Funktion der Verzögerungszeit für eine P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Probe (rote Kreise) gemessen mit CELIV bei 225 K. Für die Fits sind eine reduzierte bimolekulare Langevin Rekombination (blaue gestrichelte Linie) und einen Fit mit Zerfallsordnung 3 (schwarze gestrichelte Linie) angenommen worden.

5 Resultate

chen oder eine erhöhte Rekombination von Ladungsträgern auf dem Weg zu den Kontakten. Diese drei Möglichkeiten werden im Folgenden aufgrund der oben dargelegten Messergebnisse diskutiert.

Die Morphologie in den aktiven Schichten beider System wurden mit AFM, XRD und TEM Messungen untersucht. Dabei ergeben sich sowohl aus den AFM als auch TEM Messungen (Abb. 5.18 und 5.20) eine feinere Durchmischung für P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH und somit im Mittel kürzere Distanzen der im P3HT angeregten Exzitonen zu den Grenzflächen. Diese Tatsache spricht für eine effektivere Exzitonentrennung in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH im Vergleich zu P3HT:PC₆₁BM, da mehr Exzitonen innerhalb ihrer Lebensdauer zu einer Grenzfläche diffundieren sollten. Die XRD Messungen lassen keine Unterscheidung der beiden Materialsysteme zu (Abb. 5.19). Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Morphologie als Ursache für eine verminderte Ladungsträgergeneration ausschließen.

Eine bessere Exzitonentrennung, wie die feinere Phasendurchmischung bei P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH erwarten lässt, sollte zu einer reduzierten Photolumineszenz der Probe führen, weil weniger Exzitonen lange genug in den P3HT Phasen verbleiben, um strahlend zu rekombinieren. Unsere PL Messungen (Abb. 5.22) zeigen hingegen das Gegenteil. Die verbleibende Photolumineszenz aus der Rekombination nicht getrennter Exzitonen ist im P3HT:PC₆₁BM Gemisch geringer als in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH. Weil nach unseren Messungen die Morphologie nicht ursächlich für das Problem ist, muss bei der Verwendung von Lu₃N@C₈₀-PCBEH als Elektronenakzeptor der Transfer des Elektrons auf das Fulleren ineffizienter sein. Somit sind spezifische Eigenschaften von Lu₃N@C₈₀-PCBEH und ähnlichen Molekülen als Ursache zu diskutieren.

Zwei mögliche Ursachen für die reduzierte Effizienz des Elektronentransfers werden auf Grund der vorliegenden Messergebnisse im Folgenden beleuchtet. Einerseits ein Rücktransfer des Elektrons (EBT, Electron Back Transfer) vom CT Zustand auf das Polymer und andererseits die Möglichkeit, dass Lu₃N@C₈₀-PCBEH generell ein schlechterer Elektronenakzeptor ist als PC₆₁BM. Die zweitgenannte Ursache würde sich darin äußern, dass in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Solarzellen auch Exzitonen nicht getrennt würden, die erfolgreich eine Donator:Akzeptor Grenzfläche erreichen.

5 Resultate

Ursache für ein Auftreten eines EBT kann das hohe LUMO Level des $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH Moleküls sein, das mittels CV zu -3.69 eV bestimmt wurde. Entsprechende Messkurven sind auch in Abb. 5.19 zu sehen. Während sich der größere Abstand des Akzeptor LUMOs zum HOMO des P3HT positiv auf die V_{OC} der organischen Solarzelle auswirkt [23, 78, 80, 81], begünstigt es auf der anderen Seite die Triplettgeneration. EBT tritt auf, wenn bereits getrennte Exzitonen nicht komplett in Polaronen aufgespalten werden. Liegt das LUMO Level zu hoch, kann es für die CT Zustände energetisch günstiger sein in den Triplettzustand des Polymers zurückzufallen, anstatt sich vollständig zu trennen [45, 91]. Derart ungünstige Akzeptoreigenschaften des $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH Moleküls würden sich in Form vermehrter Triplettgeneration manifestieren.

Bei der Verwendung eines ineffizienten Akzeptors würden Singulettexzitonen hingegen selbst beim Erreichen einer Donator: Akzeptor Grenzfläche nicht automatisch getrennt. Einige Singulettexzitonen würden am Ende ihrer Lebensdauer entweder strahlend rekombinieren oder im Rahmen eines „Intersystem-Crossing“ (ISC) in den Triplett Zustand übergehen. ISC findet dabei auf einer Zeitskala von ungefähr 100 ps statt [13], da der Wechsel des Spinzustandes paritätsverboten ist und nur aufgrund des Einflusses der Atommassen überhaupt möglich ist. In effizienten Gemischen wie P3HT:PC₆₁BM findet eine Exzitonentrennung auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden statt, weshalb sich in Systemen mit effizienter Ladungsträgergeneration keine Triplets ausbilden.

Beide beschriebenen Prozesse würden die von uns in den PLDMR Messungen (Abb. 5.25) beobachtete Triplettgeneration in den P3HT: $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH Proben erklären. Ob diese Triplets allerdings wie in reinem P3HT via ISC generiert werden oder über den Zwischenschritt des EBT entstehen, lässt sich durch die PLDMR Messungen nicht bestimmen.

Die photophysikalischen Messungen (PL, PIA) legen allerdings nahe, dass die Trennung der Exzitonen an den Grenzflächen die Ursache des reduzierten J_{SC} in den $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH basierten Solarzellen darstellt, da nur dieses die erhöhte Photolumineszenz und die Absorptionssignatur bei 1.05 eV im PIA Spektrum erklärt.

Die verglichen mit P3HT:PC₆₁BM stärkere verbliebene Photolumineszenz in P3HT: $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH Proben zeigt eindeutig, dass mehr Exzitonen strahlend rekombinieren und damit we-

5 Resultate

niger Polaronen generiert werden, wenn $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH als Akzeptor verwendet wird. Die verwendete Lock-In Technologie misst nur Photolumineszenz, die bezüglich der Frequenz direkt mit der Anregungsfrequenz des Lasers korreliert ist. Ausgehend von dieser Annahme zeigt die PL Messung, dass Exzitonen, die eine Grenzfläche erreichen, mit geringerer Wahrscheinlichkeit getrennt werden bei der Verwendung von $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH als Akzeptor, als wenn PC_{61}BM zum Einsatz kommt.

PIA Messungen unterstreichen diese These, indem sich das Spektrum von $\text{P3HT:Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH als eine Kombination der Spektren von reinem P3HT, in dem keine Ladungsträgergeneration in relevantem Maßstab stattfindet, und von $\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}$ darstellt (Abb. 5.23).

Eine weitere potentielle Ursache für die reduzierte Anzahl an Ladungsträgern, die in den $\text{P3HT:Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH Solarzellen an den Kontakten abgegriffen werden können, kann eine erhöhte Rekombination schon getrennter Ladungsträger auf deren Weg zu den Kontakten sein. Dies gilt es besonders zu beachten, da die feinere Durchmischung von $\text{P3HT:Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH im Vergleich zu $\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}$ sich negativ auf die Transportwege der unterschiedlichen Ladungsträger auswirken könnte. CELIV Messungen zeigen für $\text{P3HT:Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH jedoch eine reduzierte Langevin Rekombination (Abb. 5.26), vergleichbar mit der anderer organischer bulk-heterojunction Solarzellen [88, 90]. Die Polaronenrekombinationsdynamik für den Langevin Fall zeigt eine Zerfallsordnung von 2. Im Fall von $\text{P3HT:Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH sehen wir eine höhere Rekombinationsordnung. Der Ausläufer bei längeren Verzögerungszeiten ist einer verspäteten Freisetzung von vorher gefangenen Ladungsträgern zuzuordnen [92]. Aufgrund der CELIV-Ergebnisse von $\text{P3HT:Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH Proben kann eine, im Vergleich mit anderen organischen Solarzellen, deutlich erhöhte Rekombination während des Ladungstransports als Ursache des reduzierten Stroms in $\text{P3HT:Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH Gemischen ausgeschlossen werden.

Die verschiedenen angewendeten Messmethoden deuten auf schlechtere Akzeptoreigenschaften von $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH als Ursache des von uns beobachteten reduzierten J_{SC} hin. Die Grundlage für eine nicht stattfindende Exzitonentrennung, und damit vermehrten ISC und Tripletgeneration, kann ein molekulinterner Ladungstransfer in $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -PCBEH sein. Dabei

5 Resultate

werden mehrere Valenzelektronen der im Fullerenkäfig befindlichen schweren Atome auf das Fulleren transferiert. Dieses erhält damit eine negative Ladung, die die Elektronenaffinität des Fulleren reduziert und damit eine Exzitonentrennung an der P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Grenzfläche unwahrscheinlicher macht. Diese nicht getrennten Exzitonen rekombinieren im weiteren Verlauf dann entweder strahlend, was die erhöhte verbleibende Photolumineszenz erklärt (Abb. 5.22), oder wechseln via ISC in den Triplettzustand, was mit den PLDMR Messungen übereinstimmt.

Dieses Szenario eines molekulinternen Ladungstransfers ist in der Literatur für verschiedene endohedrale Metallofullerene, die dem von uns untersuchten Lu₃N@C₈₀-PCBEH Molekül stark ähneln, theoretisch beschrieben und experimentell nachgewiesen worden [93, 94, 95, 96]. Weiterhin könnten die positiv geladenen inneren Atomionen zusätzlich einen Abtransport der generierten Elektronen ins Innere der Lu₃N@C₈₀-PCBEH Phasen oder zu den Kontakten behindern.

5.4.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir das trimetallische Nitrid Endohedral Metallofulleren Lu₃N@C₈₀-PCBEH in organischen Solarzellen eingesetzt und die resultierenden spezifischen Eigenschaften im Vergleich zu PC₆₁BM basierten Modulen untersucht. P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Solarzellen zeigten dabei eine 50 % höhere Leerlaufspannung, allerdings auch einen 25 % niedrigeren Kurzschlussstrom im Vergleich zu P3HT:PC₆₁BM. Die Ursache für diese Reduzierung des Stroms und damit der Begrenzung der Gesamteffizienz dieser Solarzellen auf das Niveau von P3HT:PC₆₁BM basierten Zellen wurde dabei unter Beachtung sowohl des Generationsprozesses der Ladungsträger als auch deren Transport diskutiert.

Wie durch die an der aktiven Schicht durchgeführten Untersuchungen der Morphologie mittels XRD, AFM und TEM gezeigt wurde, ist die Durchmischung der Donor: Akzeptor Komponenten in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH feiner und somit vorteilhaft für eine effiziente Dissoziation der generierten Singulettexzitonen. Gleichzeitig zeigten sowohl die Messung der verbliebe-

5 Resultate

nen Photolumineszenz, als auch die nicht gequenchte exzitonische Absorptionssignatur bei 1.05 eV im photoinduzierten Absorptionsspektrum genau das Gegenteil, nämlich eine ineffizientere Trennung der Singulettexzitonen in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Gemischen. Zusätzlich konnten in diesen Proben bei Photolumineszenz detektierten Magnetresonanzmessungen Triplettexzitonen auf den Polymerketten festgestellt werden.

In Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen an vergleichbaren Molekülen halten wir einen intramolekularen Ladungstransfer der Valenzelektronen der Lutetiumatome auf das C₈₀ Fulleren für die Ursache der beobachteten Phänomene. Dieser interne Ladungstransfer steht im direkten Wettstreit mit dem externem Ladungstransfer von Elektronen durch die Trennung von Singulettexzitonen an den Polymer:Fulleren Grenzflächen. Weiterhin mag das hohe LUMO Level des Akzeptors, das sich positiv auf die Leerlaufspannung der Solarzelle auswirkt, zu einer erhöhten Rücktransferrate aus den CT Zuständen in den Triplettzustand des Polymers führen.

Erhöhte Ladungsträgerrekombination auf dem Weg zu den Elektroden wurde mit Experimenten zur feldgetriebenen Ladungsträgerextraktion als Ursache der Stromreduzierung ausgeschlossen.

Mit dieser Arbeit haben wir gezeigt, dass ein zu hohes LUMO Level eines fullerenbasierten Elektronenakzeptors die Gesamteffizienz einer organischen Solarzelle sogar negativ beeinflussen kann, wenn es durch die Einbringung schwerer Atome in das Fulleren erreicht wird. Diese hier gezeigten Probleme und Auswirkungen sollten daher beim zukünftigem Design neuartiger Akzeptoren Beachtung finden.

6 Schlussfolgerung und Perspektiven

In dieser Arbeit habe ich mich hauptsächlich mit der optischen Spektroskopie im sichtbaren bis nahinfraroten Bereich an Akzeptoren für organische bulk-heterojunction Polymer-Fulleren Solarzellen beschäftigt. Dabei führte ich sowohl Untersuchungen an reinen Fullerenproben als auch Gemischen dieser mit Polymeren durch. Ergänzend sind Messungen zur Morphologie, den Spinzuständen und der Solarzellenleistung erfolgt.

Erreicht werden sollte, die generelle Eignung neuartiger Akzeptoren für organische Solarzellen festzustellen (Kapitel 5.2), die photoinduzierten spektroskopischen Signaturen von optisch angeregten Anionen auf Fullerenen verschiedener Größe zu finden und zu interpretieren (Kapitel 5.3) sowie zum Abschluss die Abläufe der Ladungsträgergeneration in Polymer:Lu₃N@C₈₀-PCBEH Solarzellen nachzuvollziehen und dadurch die Ursache der vergleichsweise geringen Stromdichte in diesen Zellen zu verstehen, die 25 % geringer ist als in P3HT:PC₆₁BM Solarzellen (Kapitel 5.4).

Die Ergebnisse sind, dass C₇₀-C₇₀ Dimer Fullerene sehr gute Akzeptoren darstellen, die neben einer etwas besseren Absorption als C₆₀ basierte Akzeptoren im Bereich um 500 nm sehr gute Fähigkeiten als Elektronenakzeptoren zeigen [4]. Die Messung an Fullerenen verschiedener Größe, um Anionensignaturen zu finden, hat deutliche Signaturen für C₆₀⁻ bei 1.18 eV und für C₇₀⁻ bei 0.92 eV erbracht [5, 6]. Weniger einfach zu finden und interpretieren sind die Signaturen von C₈₀⁻ und C₈₄⁻. Aufgrund der geringen Signalstärke sowie spezieller Eigenheiten der zur Verfügung stehenden Fullerene konnte ich nur einen ungefähren Bereich von 0.7 eV bis 0.4 eV für die Anionensignaturen abschätzen. Allerdings zeigt sich für alle Fullerene eine Rotverschiebung der Anionensignaturen hin zu niedrigeren Energien mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome pro Fulleren. Die umfangreichste Untersuchung habe ich an dem Molekül

6 Schlussfolgerung und Perspektiven

$\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH in seiner Funktion als Elektronenakzeptor in P3HT: $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH Solarzellen gemacht. Während das Molekül in Kombination mit P3HT eine hohe Leerlaufspannung von 835 mV erzeugt, ergeben diese Zellen geringere Stromdichten. Mein Ziel war es, die Prozesse zu identifizieren und zu verstehen, die dafür verantwortlich zeichnen. Aus der Kombination verschiedener Messmethoden, ergänzt mit generellen Erkenntnissen zu endohedrinen Fullerenen aus der Literatur, ließ es zu, einen intramolekularen Elektronentransfer von den Lutetiumatomen innerhalb des C_{80} auf das Fullerene als Ursache zu identifizieren [7].

Die in dieser Arbeit gewonnenen Daten liefern weitere Indizien, dass die Verwendung von C_{70} basierten Fullerenen eine gute Option zur Verbesserung des Wirkungsgrads von organischen Solarzellen sein kann, trotz der höheren Herstellungskosten. Die gefundenen Anionensignaturen auf den Fullerenen bieten einen weiteren Ansatz, die Anregungsabläufe in verschiedenen bulk-heterojunctions über spektroskopische Messungen nachzuvollziehen. Abschließend habe ich mit meinen Messungen an $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH einen generell zu beachtenden Effekt aufgezeigt, der bei der zukünftigen Synthese funktionaler Akzeptoren ähnlicher Art berücksichtigt werden sollte, um eine optimale Leistungsfähigkeit solcher Moleküle zu gewährleisten.

Während die Projekte über die Dimer Akzeptoren und das $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -PCBEH Molekül abgeschlossen wurden, sind bei der Untersuchung der Anionen, speziell auf großen Fullerenen, noch Fragen offen, und es wären zusätzliche Nachweise wünschenswert. Dies könnte mit spin-sensitiven und zeitaufgelösten Messmethoden, die am Lehrstuhl vorhanden sind, an den hier schon vorgestellten Materialien erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit wäre es zu versuchen, PC_{81}BM zu bekommen und dies zu untersuchen, auch in Gemischen mit noch mehr verschiedenen Polymeren mittels photoinduzierter Absorption.

7 Conclusion and Outlook

The main topic of my thesis was the optical spectroscopy of acceptors for organic bulk-heterojunction polymer-fullerene solar cells in the visible till near-infrared regime. Pure fullerene samples as well as blends of fullerenes with polymers were studied. Additionally measurements regarding the morphology, spin states and solar cell performance were done.

The aims were to determine the ability of new molecules as acceptors for organic solar cells (chapter 5.2), to find and understand the photoinduced absorption signatures of optical excited anions on fullerene bulks of different sizes (chapter 5.3) and finally to learn about the charge carrier generation process in polymer:Lu₃N@C₈₀-PCBEH blends and thus understand the origin of the comparable low current density in this devices, about 25 % less than for P3HT:PC₆₁BM solar cells (chapter 5.4).

In our publications due to these topics we presented that the novel C₇₀-C₇₀ dimer fullerenes are fine acceptors for polymer:fullerene solar cells, showing a better absorption coefficient around 500 nm than C₆₀ based acceptors and high singlet-exciton quenching rates [4]. Anion signatures for fullerene molecules of different sizes were clearly found for C₆₀⁻ at 1.18 eV and for C₇₀⁻ at 0.92 eV [5, 6]. Less clear are my findings regarding the signatures for C₈₀⁻ and C₈₄⁻. Due to the low signal-to-noise ratio in these measurements and some unique properties of the available materials I was only able to indicate a range from 0.7 eV down to 0.4 eV for the optically detected anion signatures of these fullerenes. Still all fullerenes showed a red shift to lower energies for the anion signatures getting stronger the more carbon atoms the fullerenes were made of. The most detailed research in this thesis was done about the Lu₃N@C₈₀-PCBEH molecules application as electron acceptor in P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBEH solar cells. The use of this acceptor in combination with P3HT lead to a high open circuit

7 Conclusion and Outlook

voltage of 835 mV in the devices produced, but also a rather low current density. I tried to understand the processes in the charge carrier generation and extraction process causing this. Using several measurement techniques, combined with general knowledge about comparable endohedral fullerenes from the literature, I was able to identify an internal charge transfer of electrons from the lutetium atoms encaged in the C₈₀ to the fullerene bulk as origin [7].

The results presented in this work give further indications for the advantages of using C₇₀ based fullerene acceptors in organic solar cells to raise the total power conversion efficiencies of these devices, despite the higher production costs. The identification of anion signatures of different fullerenes show an additional method to monitor the excitation processes by optical spectroscopy in bulk-heterojunction devices. My research regarding the Lu₃N@C₈₀-PCBEH molecule showed a general effect regarding this class of molecules, that will be important for any further synthesizes or application of such molecules in organic photovoltaics.

While the projects regarding the dimer acceptors and the Lu₃N@C₈₀-PCBEH molecule were completed in this work, the analysis of spectroscopic anion signatures left some open questions, especially for large fullerenes. Further investigations using spin sensitive or time resolved techniques, as available in our research group, could be useful to gather more detailed information on this topic. Also trying to get some PC₈₁BM for photoinduced absorption measurements, alone and in blend with several polymers, might be another way to energetically pinpoint the anion signature on C₈₀.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H.-P. Dürr. *Warum es ums Ganze geht*. Oekom Verlag, München, Germany, 2009.
- [2] K. Bullis. Mass Production of Plastic Solar Cells. *Technology Review*, Oct. 2008.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 37). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 19:84, 2011.
- [4] J. L. Delgado, E. Espíldora, M. Liedtke, A. Sperlich, D. Rauh, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov, and N. Martín. Fullerene Dimers (C₆₀/C₇₀) for Energy Harvesting. *Chem. Eur. J.*, 15(48):13474, 2009.
- [5] M. Liedtke, A. Sperlich, H. Kraus, C. Deibel, V. Dyakonov, S. Filippone, J. L. Delgado, N. Martín, and O. G. Poluektov. Spectroscopic Signatures of Photogenerated Radical Anions in Polymer-[C₇₀]Fullerene Bulk Heterojunctions. *ECS Trans.*, 28(17):3, 2010.
- [6] A. Sperlich, M. Liedtke, J. Kern, H. Kraus, C. Deibel, S. Filippone, J. L. Delgado, N. Martín, and V. Dyakonov. Photoinduced C₇₀ radical anions in polymer:fullerene blends. *Phys. Status Solidi RRL*, 5(3):128, 2011.
- [7] M. Liedtke, A. Sperlich, H. Kraus, A. Baumann, C. Deibel, M. J. M. Wirix, J. Loos, C. M. Cardona, and V. Dyakonov. Triplet Exciton Generation in Bulk-Heterojunction Solar Cells based on Endohedral Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(23):9088, 2011.
- [8] C. J. Brabec, V. Dyakonov, and U. Scherf. *Organic Photovoltaics*. Wiley VCH, Weinheim, Germany, 2008.

- [9] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, 21:1323, 2009.
- [10] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, and V. Dyakonov. Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B*, 81(8):085202, 2010.
- [11] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401:685, 1999.
- [12] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nature Mater.*, 5:197, 2006.
- [13] P. D. Cunningham and L. M. Hayden. Carrier Dynamics Resulting from Above and Below Gap Excitation of P3HT and P3HT/PCBM Investigated by Optical-Pump Terahertz-Probe Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 112(21):7928, 2008.
- [14] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539, 1990.
- [15] P. A. C. Quist, J. Sweelssen, M. M. Koetse, T. J. Savenije, and L. D. A. Siebbeles. Formation and Decay of Charge Carriers in Bulk Heterojunctions of MDMO-PPV or P3HT with New n-Type Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. C*, 111(11):4452, 2007.
- [16] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258:1474, 1992.
- [17] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C. L. Wilkins. Preparation

- and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem.*, 60(3):532, 1995.
- [18] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and 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(8):083506, 2005.
- [19] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, and L. Yu. Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(1):56, 2009.
- [20] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.*, 22:135, 2010.
- [21] F. B. Kooistra, V. D. Mihailetschi, L. M. Popescu, D. Kronholm, P. W. M. Blom, and J. C. Hummelen. New C₈₄ Derivative and Its Application in a Bulk Heterojunction Solar Cell. *Chem. Mater.*, 18(13):3068, 2006.
- [22] S. Stevenson, H. Man Lee, M. M. Olmstead, C. Kozikowski, P. Stevenson, and A. L. Balch. Preparation and Crystallographic Characterization of a New Endohedral, Lu₃N@C₈₀ 5(o-xylene), and Comparison with Sc₃N@C₈₀ 5(o-xylene). *Chem. - A Euro. J.*, 8:4528, 2002.
- [23] R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. Van Keuren, B. C. Holloway, and M. Drees. Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices. *Nature Mater.*, 8:208, 2009.
- [24] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789, 1995.
- [25] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 13:85, 2003.

- [26] J. Bachmann, C. Buerhop-Lutz, C. Deibel, I. Riedel, H. Hoppe, C. J. Brabec, and V. Dyakonov. Organic solar cells characterized by dark lock-in thermography. *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, 94(4):642, 2010.
- [27] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, and R. A. J. Janssen. Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Angew. Chem.*, 115(29):3493, 2003.
- [28] R. Li, Y. Peng, C. Ma, R. Wang, Y. Wang, H. Xie, T. Yang, J. Xie, S. Yan, and J. Zhang. Effect of mixture ratio on the performance of MDMO-PPV:PCBM bulk heterojunction solar cells: A numerical study. *Materials Science and Engineering: B*, 172:305, 2010.
- [29] A. J. Heeger. Semiconducting polymers: the Third Generation. *Chem. Soc. Rev.*, 39:2354, 2010.
- [30] Y. Zhou, M. Eck, C. Veit, B. Zimmermann, F. Rauscher, P. Niyamakom, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, and M. Krüger. Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low band-gap polymer PCPDTBT. *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, 95(4):1232, 2011.
- [31] H. Bässler, V. Brandl, M. Deussen, E. O. Gobel, R. Kersting, H. Kurz, U. Lemmer, R. F. Mahrt, and A. Ochse. Excitation dynamics in conjugated polymers. *Pure Appl. Chem.*, 67:377, 1995.
- [32] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1995.
- [33] H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, and W. You. A Weak Donor–Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells. *Appl. Mater. Interfaces*, 2(5):1377, 2010.
- [34] J. C. Blakesley, H. S. Clubb, and N. C. Greenham. Temperature-dependent electron and hole transport in disordered semiconducting polymers: Analysis of energetic disorder. *Phys. Rev. B*, 81(4):045210, 2010.

- [35] C. Arndt. Untersuchung von angeregten Zuständen in Bulk-Heterojunction Polymer/Fulleren-Solarzellen. Master's thesis, TU Ilmenau, 2003.
- [36] A. Moliton and R. C. Hiorns. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53(10):1397, 2004.
- [37] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397:121, 1999.
- [38] A. Köhler, J. S. Wilson, and R. H. Friend. Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials. *Adv. Mater.*, 14(10):701, 2002.
- [39] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Adv. Mater.*, 20(18):3516, 2008.
- [40] S. Modesti, S. Cerasari, and P. Rudolf. Determination of charge states of C₆₀ adsorbed on metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 71(15):2469, 1993.
- [41] L. J. A. Koster, V. D. Mihailechi, and P. W. M. Blom. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 88:093511, 2006.
- [42] I. A. Howard, N. C. Greenham, A. Abrusci, R. H. Friend, and S. Westenhoff. *Charge Transfer and Charge Separation in Conjugated Polymer Solar Cells*, page 531. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [43] W. J. Grzegorzcyk, T. J. Savenije, T. E. Dykstra, J. Pirus, J. M. Schins, and L. D. A. Siebbeles. Temperature-Independent Charge Carrier Photogeneration in P3HT-PCBM Blends with Different Morphology. *J. Phys. Chem. C*, 114(11):5182, 2010.
- [44] J. J. Benson-Smith, L. Goris, K. Vandewal, K. Haenen, J. V. Manca, D. Vanderzande, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene//[6,6]-Phenyl-C61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Blend Films and

- Its Role in the Function of Polymer/PCBM Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 17(3):451, 2007.
- [45] D. Veldman, Ö. İpek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. van Bavel, J. Loos, and R. A. J. Janssen. Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(24):7721, 2008.
- [46] D. Veldman, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen. The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor–Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 19(12):1939, 2009.
- [47] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang, and Z. V. Vardeny. Two-dimensional electronic excitations in self-assembled conjugated polymer nanocrystals. *Science*, 287(5454):839, 2000.
- [48] Y.-X. Liu, M. A. Summers, S. R. Scully, and M. D. McGehee. Resonance energy transfer from organic chromophores to fullerene molecules. *J. Appl. Phys.*, 99(9):093521, 2006.
- [49] G. Dellepiane, C. Cuniberti, D. Comoretto, G. F. Musso, G. Figari, A. Piaggi, and A. Borghesi. Long-lived photoexcited states in symmetrical polydicarbazolyldiacetylene. *Phys. Rev. B*, 48(11):7850, 1993.
- [50] O. Epshtein, G. Nakhmanovich, Y. Eichen, and E. Ehrenfreund. Dispersive dynamics of photoexcitations in conjugated polymers measured by photomodulation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 63(12):125206, 2001.
- [51] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Lett.*, 5:579, 2005.
- [52] F. Williams. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, Second Edition (John A. Weil and James R. Bolton). *J. Chem Educ.*, 86(1):33, 2009.

- [53] C. P. Poole. Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise On Experimental Techniques. *Dover Publications, INC*, 2nd edition, 1997.
- [54] A. Sperlich. *Magnetic Resonance Spectroscopy of Fullerenes and Conjugated Polymers*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011 (in Vorbereitung).
- [55] A. Sperlich. Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an Polymerhalbleitern und ihren Blends. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg. 2007.
- [56] H. Kraus. Optisch detektierte Magnetresonanzspektroskopie an organischen Halbleitern. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg. 2009.
- [57] M. Limpinsel, A. Wagenpfahl, M. Mingeback, C. Deibel, and V. Dyakonov. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 81(8):085203, 2010.
- [58] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 84(21):4946, 2000.
- [59] C. Deibel. Charge carrier dissociation and recombination in polymer solar cells. *Phys. Stat. Sol. A*, 206(12):2731, 2009.
- [60] A. Baumann. *Charge Transport and Recombination Dynamics in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011.
- [61] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, and F. Wudl. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C₆₀: Photo-induced electron transfer. *Phys. Rev. B*, 48(20):15425, 1993.
- [62] S. Morita, A. A. Zakhidov, and K. Yoshino. Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence. *Sol. State Comm.*, 82(4):249, 1992.

- [63] S. Morita, S. Kiyomatsu, X. Hong Yin, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi, and K. Yoshino. Doping effect of buckminsterfullerene in poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene vinylene). *J. Appl. Phys.*, 74(4):2860, 1993.
- [64] G. Dennler, K. Forberich, M. C. Scharber, C. J. Brabec, I. Tomiš, K. Hingerl, and T. Fromherz. Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 102:054516, 2007.
- [65] Z. V. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman, M. Nowak, H. Schaffer, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photogeneration of confined soliton pairs (bipolarons) in polythiophene. *Phys. Rev. Lett.*, 56(6):671, 1986.
- [66] P. A. Lane, X. Wei, and Z. V. Vardeny. Studies of Charged Excitations in π -Conjugated Oligomers and Polymers by Optical Modulation. *Phys. Rev. Lett.*, 77(8):1544, 1996.
- [67] O. G. Poluektov, S. Filippone, N. Martín, A. Sperlich, C. Deibel, and V. Dyakonov. Spin Signatures of Photogenerated Radical Anions in Polymer-[70]Fullerene Bulk Heterojunctions: High Frequency Pulsed EPR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 114(45):14426, 2010.
- [68] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.*, 107(4):1324, 2007.
- [69] J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis, R. Childers, M. Biele, and C. J. Brabec. Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime. *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, 92(7):727, 2008.
- [70] H. A. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.*, 9(3):205, 2010.
- [71] D. M. Guldi and M. Prato. Excited-State Properties of C₆₀ Fullerene Derivatives. *Acc. Chem. Res.*, 33(10):695, 2000.

- [72] A. Marcos Ramos, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, and R. A. J. Janssen. A poly(p-phenylene ethynylene vinylene) with pendant fullerenes. *Synth. Met.*, 119(1-3):171, 2001.
- [73] T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai, and K. Saito. Highly Efficient Organic Thin-Film Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Soluble C₇₀ Fullerene Derivative. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47(2):1230, 2008.
- [74] 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, and V. F. Razumov. Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 19(5):779, 2009.
- [75] A. L. Holt, J. M. Leger, and S. A. Carter. Electrochemical and optical characterization of p- and n-doped poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]. *J. Chem. Phys.*, 123(4):044704, 2005.
- [76] T. Oku, S. Nagaoka, A. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Hayashi, H. Inukai, H. Sakuragi, and T. Soga. Formation and characterization of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Phys. Chem. Sol.*, 69(5-6):1276, 2008.
- [77] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. Van Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, and J. V. Manca. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 18(14):2064, 2008.
- [78] R. B. Ross, C. M. Cardona, F. B. Swain, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, E. Van Keuren, B. C. Holloway, and M. Drees. Tuning Conversion Efficiency in Metallo Endohedral Fullerene-Based Organic Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.*, 19(14):2332, 2009.
- [79] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J.

- Brabec. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Matter.*, 18(6):789, 2006.
- [80] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, and 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(9):1609, 2004.
- [81] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, and J. C. Hummelen. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11(5):374, 2001.
- [82] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, and A. J. Heeger. X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb. *Macromolecules*, 25(17):4364, 1992.
- [83] T.-A. Chen, X. Wu, and R. D. Rieke. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1):233, 1995.
- [84] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J. V. Manca. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, 90(14):2150, 2006.
- [85] O. J. Korovyanko, R. Österbacka, X. M. Jiang, Z.V. Vardeny, and R. A. J. Janssen. Photoexcitation dynamics in regioregular and regiorandom polythiophene films. *Phys. Rev. B*, 64(23):235122, 2001.
- [86] J. De Ceuster and E. Goovaerts and A. Bouwen and J. C. Hummelen and V. Dyakonov. High-frequency (95 GHz) electron paramagnetic resonance study of the photoinduced charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites. *Phys. Rev. B*, 64(19):195206, 2001.

- [87] L. S. Swanson, J. Shinar, and K. Yoshino. Optically detected magnetic resonance study of polaron and triplet-exciton dynamics in poly(3-hexylthiophene) and poly(3-dodecylthiophene) films and solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 65(9):1140, Aug 1990.
- [88] A. Foertig, A. Baumann, D. Rauh, V. Dyakonov, and C. Deibel. Charge carrier concentration and temperature dependent recombination in polymer-fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 95(5):052104, 2009.
- [89] C. Deibel, A. Baumann, and V. Dyakonov. Polaron recombination in pristine and annealed bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 93(16):163303, 2008.
- [90] G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, and R. Österbacka. Non-Langevin bimolecular recombination in low-mobility materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(9-20):1167, 2006.
- [91] V. Dyakonov, G. Rösler, M. Schwoerer, and E. L. Frankevich. Evidence for triplet interchain polaron pairs and their transformations in polyphenylenevinylene. *Phys. Rev. B*, 56(7):3852, 1997.
- [92] A. Baumann, T. J. Savenije, D. H. K. Murthy, M. Heeney, V. Dyakonov, and C. Deibel. Influence of Phase Segregation on Recombination Dynamics in Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 21(9):1687, 2011.
- [93] K. Kobayashi, S. Nagase, and T. Akasaka. A theoretical study of C_{80} and $La_2@C_{80}$. *Chem. Phys. Lett.*, 245(2-3):230, 1995.
- [94] E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. Harich, T. E. Glass, H. Man Lee, M. M. Olmstead, A. L. Balch, and H. C. Dorn. A Symmetric Derivative of the Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerene, $Sc_3N@C_{80}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(4):524, 2002.
- [95] Y. Iiduka, O. Ikenaga, A. Sakuraba, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Nakahodo, T. Akasaka, M. Kako, N. Mizorogi, and S. Nagase. Chemical Reactivity of $Sc_3N@C_{80}$ and $La_2@C_{80}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(28):9956, 2005.
- [96] W. Xu, T.-S. Wang, J.-Y. Wu, Y.-H. Ma, J.-P. Zheng, H. Li, B. Wang, L. Jiang, C.-Y. Shu, and C.-R. Wang. Entrapped Planar Trimetallic Carbide in a Fullerene Cage: Synthesis,

8 Literaturverzeichnis

Isolation, and Spectroscopic Studies of $\text{Lu}_3\text{C}_2@C_{88}$. *J. Phys. Chem. C*, 115(2):402, 2011.

9 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die hier vorliegende Dissertation zur Erlangung eines naturwissenschaftlichen Doktorgrades eigenständig verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe.

Weiterhin wurde diese Arbeit weder in dieser noch in anderer Form in einem anderen Prüfungsfach oder an einem anderen Institut vorgelegt.

(Moritz Liedtke)

Würzburg, den 30. April 2012

10 Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Vladimir Dyakonov dafür, dass er es mir ermöglicht hat, diese Arbeit durchzuführen, und für seine Unterstützung. Den Mitarbeitern des Lehrstuhls der EP VI und besonders Dr. Carsten Deibel und Andreas Sperlich danke ich für Ihre Hilfe und fachliche Unterstützung. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Nazario Martín, Dr. Jose Luis Delgado und Dr. Claudia M. Cardona für die überlassenen Fullerene sowie bei Prof. Dr. Ullrich Scherf für das Polymer bedanken.

Speziell erwähnen möchte ich noch meine Mitinsassen des Zimmers E07, mit denen ich viele gute Unterhaltungen fachlicher und fachfremder Art erleben durfte, auch wenn ihr fußballerischer Geschmack zu wünschen ließ.

Familie und Freunden danke ich für die Erholung in der Freizeit, ohne die ich diese Arbeit nicht durchgestanden hätte.

11 Publikationsliste

Veröffentlichungen

'Fullerene Dimers (C_{60}/C_{70}) for Energy Harvesting', J. L. Delgado, E. Espíldora, **M. Liedtke**, A. Sperlich, D. Rauh, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov and N. Martín; *Chem. Eur. J.* **15**, 13474 (2009)

'Spectroscopic Signatures of Photogenerated Radical Anions in Polymer- $[C_{70}]$ Fullerene Bulk Heterojunctions', **M. Liedtke**, A. Sperlich, H. Kraus, C. Deibel, V. Dyakonov, S. Filippone, J. L. Delgado, N. Martín and O. G. Poluektov; *ECS Trans.* **28**, 3 (2010)

'Photoinduced C_{70} radical anions in polymer:fullerene blends', A. Sperlich, **M. Liedtke**, J. Kern, H. Kraus, C. Deibel, S. Filippone, J. L. Delgado, N. Martín and V. Dyakonov; *Phys. Status Solidi RRL* **5**, 128 (2011)

'Triplet Exciton Generation in Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on Endohedral Fullerenes', **M. Liedtke**, A. Sperlich, H. Kraus, A. Baumann, C. Deibel, M. J. Wirix, J. Loos, C. M. Cardona und V. Dyakonov; *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9088 (2011)

Vorträge bei Konferenzen

'Investigation of novel organic n-type semiconductors with respect to absorption, charge carrier generation and mobility', **M. Liedtke**, J. Krantz, A. Sperlich, B. Tietze, M. Hammer, C. Deibel, V. Dyakonov und M. Baumgarten; *DPG-Frühjahrstagung in Berlin*, HL41.4 (2008)

'Investigation of novel organic n-type semiconductors in photovoltaic bulk heterojunction with respect to charge carrier generation', **M. Liedtke**, J. Krantz, A. Sperlich, B. Tietze, C. Deibel, V. Dyakonov, P. Witte und A. Hirsch; *ICEL-7 in Dresden*, OR3a-3 (2008)

'Charge Carrier Generation Yield in Organic Solar Cells using a C80 Derivative as Acceptor', **M. Liedtke**, A. Sperlich, H. Kraus, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov und C. Cardona; *DPG-Frühjahrstagung in Regensburg*, HL17.7 (2010)

Poster bei Konferenzen

'Investigation of excited states in P3HT and P3HT/PCBM composites', **M. Liedtke**, J. Sieger, C. Deibel and V. Dyakonov; *DPG-Frühjahrstagung in Dresden*, CPP23.47 (2006)

'Characterization of novel acceptor materials for photovoltaic application by optical spectroscopy methods', **M. Liedtke**, A. Wörle, J. Sieger, C. Deibel, V. Dyakonov, I. Riedel and N. Martín; *DPG-Frühjahrstagung in Regensburg*, CPP22.12 (2007)

'Investigation of novel organic n-type semiconductors in photovoltaic bulk heterojunction', **M. Liedtke**, A. Sperlich, C. Deibel, V. Daykonov, P. Witte und A. Hirsch; *DPG-Frühjahrstagung in Dresden*, SYOP4.37 (2009)

11 Publikationsliste

'Enhanced Triplet Generation in $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$:Polymer Blends', **M. Liedtke**, A. Sperlich, H. Kraus, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov, C. M. Cardona, M. J. Wirix and J. Loos; *International Cluster Conference Organic Photovoltaics in Würzburg* (2010)

'Spectroscopic Signatures of Anions on C60, C70 and C80', **M. Liedtke**, C. Deibel und V. Dyakonov; *DPG-Frühjahrstagung in Dresden, CPP8.1* (2011)