

STEFAN SCHOBESBERGER, BSc

ORGANISCHE SOLARZELLEN AUS WASSERSTOFFBRÜCKENBILDENDEN PIGMENTEN

MASTERARBEIT

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES
DIPLOM-INGENIEURS

DER STUDIENRICHTUNG TECHNISCHE CHEMIE
EINGEREICHT AN DER

TECHNISCHEN UNIVERSITÄT GRAZ

ASSOC. UNIV.-PROF. DIPL-ING. DR. TECHN. GREGOR TRIMMEL
INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE VON MATERIEALIEN
TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ

SEPTEMBER 2014

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Graz am:.....

.....

Unterschrift/ Signature

Zusammenfassung

In der Photovoltaik werden organische Halbleiter immer wichtiger. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber anorganischen Halbleitern sind die niedrigen Prozesstemperaturen und somit der Einsatz auf flexiblen Substraten. Aufgrund der geringen Ladungsträgermobilität und der geringen Luftstabilität organischer Halbleiter ist der kommerzielle Erfolg der organischen Photovoltaik bisher ausgeblieben.

In dieser Masterarbeit wurde eine neue Klasse von organischen Halbleitern für die Anwendung in Solarzellen untersucht. Dabei wurden thermisch und photochemisch stabile H-brückenbildende Pigmente mit ambipolarer Leitfähigkeit verwendet. Es wurden die Pigmente in einem Einschichtaufbau (Homojunction), sowie in Kombination mit Polymeren in einem Donor-Akzeptoraufbau (Heterojunction) hergestellt. Als Pigmente wurde Chinacridon, 1,4-Diaminoanthrachinon (1,4-DAAQ) und 1,5-Diaminoanthrachinon (1,5-DAAQ) gewählt. Um die Löslichkeit des Chinacridons in apolaren Lösungsmitteln zu erhöhen, wurde eine tert-Butoxycarbonyl -Schutzgruppe eingeführt. Die Homojunction-Solarzellen mit Chinacridon wurden in einer Polystyrol-Matrix hergestellt und lieferten Solarzellen mit einem außerordentlich hohen V_{OC} von bis zu 1,93 V. Es konnte eine deutliche Verbesserung der Strom-Spannungskennlinien nach der Lagerung der Zellen an Luft beobachtet werden. Dies dürfte auf die Bildung einer Aluminiumoxidschicht zurückzuführen sein.

Das höchst besetzte Molekülorbital (HOMO) und niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der Polymere und der Pigmente wurden mittels Cyclovoltammetrie und UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Dies ermöglichte die Kombination von H-brückenbildenden Pigmenten mit anderen organischen Halbleitern in einer Heterojunction-Solarzelle. Der Ansatz mit Chinacridon als Akzeptor und Poly[2,7-(9,9-Dioctyl-Dibenzosilol)-alt-(4,7-Di-2-Thienyl-2,1,3-Benzothiadiazol)] (PSiF-DBT) als Donor ergab einen guten V_{OC} von 0,6 V, jedoch ist die Effizienz mit 0,035% eher gering. Dies dürfte auf die Morphologie der Schichten zurückzuführen sein. Aufgrund der passenden HOMO/LUMO Lagen von PSiF-DBT zu 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ wurden diese im Heterojunction-Aufbau verwendet. Dabei zeigten auch die Solarzellen mit DAAQ einen sehr hohen V_{OC} von bis zu 0,81 V, jedoch sind auch hier die Effizienzen im Bereich von 0,02% eher gering.

Abstract

In photovoltaics, organic semiconductors are becoming increasingly important. A significant advantage over the inorganic semiconductors is a low process temperature and therefore the use on flexible substrates. Due to the low charge carrier mobility and low air stability of organic semiconductors, the commercial success of organic photovoltaics is still challenging.

In this thesis a new type of organic semiconductors for use in solar cells was investigated. Hydrogen-bond-forming pigments with ambipolar conductivity were used. The pigments were used in a homojunction structure, as well as in combination with polymers in a heterojunction structure. The pigments quinacridone, 1,4- and 1,5-diaminoanthraquinone (DAAQ) were chosen for investigation. To increase the solubility of quinacridone in apolar solvents, a di-tert-butyl dicarbonate protecting group was introduced. The homojunction solar cells with quinacridone were prepared in a polystyrene (PS) matrix and yielded solar cells with extremely high V_{oc} of up to 1,93 V. A significant improvement in current-voltage characteristics were observed, after storage of the cells in air. This is probably due to the formation of an aluminum oxide layer.

By using cyclic voltammetry and UV-VIS spectroscopy, the highest occupied molecule orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecule orbital (LUMO) of the polymer and of the pigments have been determined. This allowed the combination of hydrogen bond forming pigments with other organic semiconductors in a heterojunction solar cell. The approach with quinacridone as an acceptor and PSIF-DBT as a donor gave a good V_{oc} of 0,6 V, but the efficiency of 0,035% was rather low. This may be due to the morphology of the layers. Due to the matching HOMO/LUMO positions of poly[2,7-(9,9-dioctyl-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSIF DBT) to 1,4- and 1,5-DAAQ they were used in the heterojunction structure. In this case, the solar cells showed a very high V_{oc} of up to 0,81 V, but even here the efficiency in the range of 0,02% is rather low. To influence the morphology of the pigment layers self-assembled monolayers were introduced.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Gregor Trimmel bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat diese Masterarbeit zu schreiben und ein Teil seines Forschungsteams zu werden. Außerordentlicher Dank gilt auch DI Sebastian Dunst der mir stets geduldig zur Seite stand und mir wertvolle Tipps und Ratschläge gab. Mit seiner Hilfe konnte ich neue Kenntnisse und Arbeitstechniken erlernen, die auch für meinen späteren Lebensweg sehr nützlich sein werden.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, vor allem jenen, mit denen ich mir das Büro teilen durfte. Es herrschte eine sehr positive und inspirierende Atmosphäre. Dies führte zu spannenden und hilfreichen Diskussionen und hat mir das Verfassen dieser Arbeit bedeutend erleichtert.

Ich möchte mich auch bei Prof. Roland Resel und Frau Birgit Kunert herzlich für die XRR/XRD-Messungen und Interpretationshilfe bedanken. Auch bei Dr. Miahir Irimia-Vladu möchte ich mich für die Beratung und Zurverfügungstellung der gereinigten Pigmente bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und vor allem meinen Eltern, sowie meinen Großeltern, die mich nicht nur finanziell unterstützen, sondern immer auch ein offenes Ohr für meine Anliegen hatten und mir damit dieses Studium ermöglichten.

Ich danke meiner Freundin Anja, die mir stets Mut zugesprochen und mich in meiner Arbeit bestärkt hat. Hätte sie mir nicht den Rücken freigehalten, wäre meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

„Es ist nicht genug zu wissen - man muss auch anwenden. Es ist nicht genug zu wollen - man muss auch tun.“

Johann Wolfgang von Goethe (1749 – 1832) [1]

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Globale Energiesituation.....	1
1.2.	Photovoltaik.....	2
1.3.	Aufgabenstellung der Diplomarbeit.....	3
2.	Theorie	4
2.1.	Die Entwicklung der Photovoltaik.....	4
2.2.	Funktionsprinzip organischer Solarzellen	5
2.3.	Heterojunction Vs. Homojunction.....	9
2.4.	Charakterisierung von Solarzellen	11
3.	Elektrochemische Charakterisierung	14
3.1.	Einleitung zu Cyclovoltammetrie.....	14
3.2.	Experimentelles.....	16
3.2.1.	UV-VIS Messung der Schichten	16
3.2.2.	Cyclovoltammetrie	16
3.3.	Ergebnisse und Diskussion	18
3.3.1.	Optische Bandlücke aus UV-VIS Spektren	18
3.3.2.	HOMO und LUMO aus CV	20
4.	Chinacridon Solarzellen.....	23
4.1.	Einleitung	23
4.2.	Experimentelles.....	25
4.2.1.	Synthese von t-BOC-QA	25
4.2.2.	Solarzellen Herstellung.....	26
4.2.3.	Charakterisierung	30
4.3.	Ergebnisse und Diskussion	31
4.3.1.	Synthese von t-BOC-QA	31
4.3.1.	Bilayer-Heterojunction-Solarzellen.....	32
4.3.2.	Homojunction-Solarzellen.....	33
5.	Solarzellen mit Diaminoanthrachinone.....	39

5.1.	Einleitung	39
5.2.	Experimentelles	41
5.2.1.	Herstellung einer 1,4-DAAQ SAM Schicht	41
5.2.2.	Solarzellen Herstellung.....	42
5.2.3.	Charakterisierung	45
5.3.	Ergebnisse und Diskussion	45
5.3.1.	XRD/XRR der 1,4-DAAQ/SAMs.....	45
5.3.2.	DAAQ als sensibilisierende Zwischenschicht.....	47
5.3.3.	Bulk-Heterojunction-Solarzelle	49
6.	Zusammenfassung und Ausblick	51
7.	Literaturverzeichnis	54
8.	Abbildungsverzeichnis	62
9.	Abkürzungsverzeichnis.....	64
10.	Verwendete Geräte und Chemikalien.....	66

1. Einleitung

1.1. Globale Energiesituation

Erneuerbare Energie ist ein zentrales Thema der aktuellen Politik und der Gesellschaft. Grund dafür ist der stetige Anstieg des globalen Energieverbrauchs, hervorgerufen durch den Anstieg der Population und fortschreitender Industrialisierung. Vor allem in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts stieg der Verbrauch von fossilen Brennstoffen rapide an und dieser wird, laut der Vorhersage von ökonomischen Modellen auch in Zukunft weiter ansteigen [2]. Der Gesamtenergieverbrauch hat sich in den letzten 40 Jahren beinahe verdoppelt.

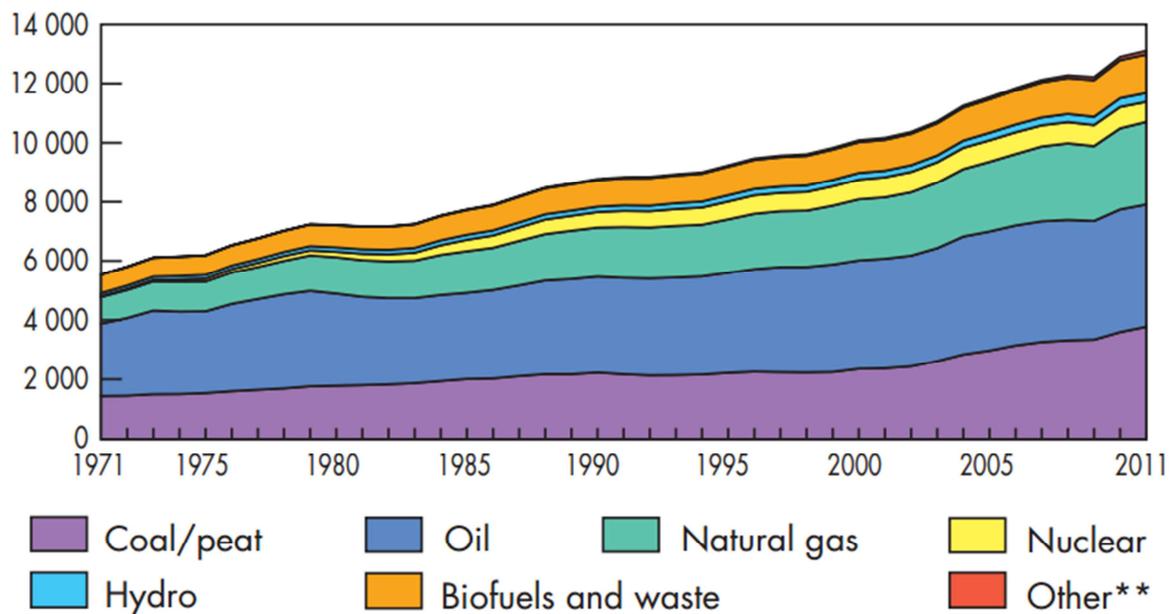


Abbildung 1: Energie Verbrauch in Megatonnen von 1971 bis 2010, Diagramm von Key World Energy Statistics © OECD/IEA, 2013; Solar, Wind und Geothermal sind in Other zusammengefasst [3]

Die Hauptenergiequelle sind fossile Brennstoffe, der Anteil an erneuerbaren Energien, darunter auch Solarenergie ist aktuell marginal. Die natürlichen Vorkommen der fossilen Brennstoffe sind jedoch limitiert und erhöhen die Konzentration an Treibhausgasen in unserer Atmosphäre [4].

1. Einleitung

Daher müsste eine Restrukturierung der globalen Energieproduktion stattfinden und eine Steigerung der Anteile an erneuerbaren Energien erfolgen. Eine Erhöhung der Nuklearenergie ist zwar eine mögliche Alternative, führt aber zu unvorhersehbaren Risiken, wie Tschernobyl und Fukushima gezeigt haben. Desweiteren ist die Anhäufung und Entsorgung von radioaktiven Abfällen ein bis dato ungelöstes Problem [5].

Erneuerbare Energien, allen voran Solarenergie, haben jedoch ein großes Potential um einen wesentlichen Beitrag zur Energieversorgung der Zukunft zu leisten. Dies würde nicht nur das Problem der schwindenden Ölreserven lösen, sondern auch den Ausstoß der Treibhausgase drastisch reduzieren [6]. In einigen Artikeln wird der Anteil an Solarenergie auf ein Drittel der globalen Energiequellen bis zum Jahr 2060 geschätzt [7].

1.2. Photovoltaik

Unter Photovoltaik versteht man die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie unter Ausnutzung des photovoltaischen Effekts. Dabei ist die Energie des Sonnenlichtes, welches auf die Erdoberfläche trifft, immens. Schätzungen von Darling et al. ergeben, dass wenn nur 2% der Erdoberfläche mit Solarzellen mit einer Effizienz von 12% bedeckt sind, kann dies den doppelten geschätzten Energiebedarf im Jahr 2050 decken [8]. Nach einer anfänglichen Anschaffungs- und Installationsinvestition produziert eine Solarzelle Strom, mit sehr geringen Instandhaltungs- und Betriebskosten. Aktuell sind Solarzellen auf Siliziumbasis am weitesten verbreitet. Auch andere anorganische Halbleiter, wie zum Beispiel Galliumarsenid werden für Solarzellen in der Raumfahrt verwendet [9].

Ein großer Nachteil der Photovoltaik sind die hohen Kosten der kommerziellen Solarzellenmodule. Die Ursache der hohen Kosten liegen in der Herstellung der Solarzellen durch hochreine Materialien und aufwendige Herstellungsverfahren [10]. Eine Möglichkeit die Herstellungskosten zu reduzieren ist die Verwendung von organischer Photovoltaik (OPV). Dabei werden organische Halbleiter eingesetzt um Licht zu absorbieren und Elektronen zu generieren. Die Solarzellen können mit kostengünstigen Prozessen wie Rolle-zu-Rolle oder Druckverfahren hergestellt werden [11].

1. Einleitung

Auch ist eine Anwendung auf flexiblen Oberflächen möglich. Der entscheidende Faktor ist die Effizienz, wie auch bei den Solarzellen mit anorganischen Halbleitern. Obwohl in den letzten Jahrzehnten intensiv geforscht wurde, liegt die Effizienz der OPV's aktuell bei 12% [12]. Aufgrund der luftsauerstoff- und lichtempfindlichen organischen Materialien, ist die Haltbarkeit der OPV's begrenzt. Dies stellt ein weiteres Problem der organischen Halbleiter dar [8].

Um die Photovoltaik als wichtigen Energielieferanten zu etablieren und eine nachhaltigen Nutzung der globalen Ressourcen zu fördern, sollte eine Möglichkeit gefunden werden OPV's mit hohen Effizienzen und langlebigen organischen Materialien kostengünstig herzustellen.

1.3. Aufgabenstellung der Diplomarbeit

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, neue Kenntnisse über die Verwendung von wasserstoffbrückenbildenden (H-Brücken) Pigmenten in effizienten, luftstabilen organischen Solarzellen zu erlangen. Diese organischen Halbleiter haben die nötigen Eigenschaften, wie eine hohe Dielektrizitätskonstante und daher eine geringe Exzitonenbindungsenergie, um sich ähnlich wie anorganische Halbleiter in Solarzellen zu verhalten [13].

Diese Diplomarbeit befasst sich insbesondere mit dem Homojunction-Aufbau aus dieser neuen Klasse von organischen Halbleitern. Bei diesem Aufbau erfolgt die Ladungsgenerierung in einem Material in einer einzelnen Schicht. H-brückenbildende Pigmente haben das Potential als Homojunction-Solarzelle, hohe Effizienzen und Stabilitäten zu erreichen. Dabei spielt die Morphologie eine große Rolle. Es sollen Homojunction-Solarzellen aus Lösungen von H-brückenbildenden Farbstoffen hergestellt werden. Die Herausforderung besteht in der Kontrolle der Morphologie der Schichten.

Um die Morphologien der Schichten weiter zu beeinflussen, sollen selbstorganisierende Monolagen verwendet werden, um eine stark geordnete Struktur der Pigmentschichten zu erreichen.

2. Theorie

Die H-brückenbildenden Pigmente haben auch das Potential in Heterojunction-Solarzellen gute Effizienzen zu erreichen. Bei Heterojunction-Solarzellen werden Übergänge eines Elektronendonors und eines Elektronenakzeptors erzeugt. Dadurch kommt es zu einer besseren Ladungsträgertrennung in organischen Halbleiter. Die H-brückenbildenden Pigmente werden dabei mit Polymeren passender Energielagen kombiniert. Des Weiteren kann dieser Aufbau einerseits Kurzschlüsse reduzieren und zum anderen einen erweiterten Absorptionsbereich ermöglichen.

Zur Charakterisierung der H-brückenbildenden Pigmente sollen die Energielagen und die Bandlücken verschiedener organischer Halbleiter ermittelt werden. Für diese elektrochemische Charakterisierung werden Methoden der Cyclovoltammetrie und UV-VIS-Spektroskopie verwendet. Die Kenntnis der Energielagen ist von großer Bedeutung um verschiedene organische Halbleiter in Heterojunction Solarzellen zu kombinieren.

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die Entwicklung und das Funktionsprinzip von Solarzellen geben. Dabei werden das Prinzip von Siliziumsolarzellen und anschließend jenes der OPV's beschrieben. Auch werden das Homojunction- und Heterojunction-Konzept diskutiert und verglichen.

2. Theorie

2.1. Die Entwicklung der Photovoltaik

Alles begann mit Alexandre Edmond Becquerel als er im Jahre 1839 den photovoltaischen Effekt beobachten konnte [14]. Der 19-jährige Becquerel berichtete von dem Effekt in dem er im Labor seines Vaters, einige Materialien in saure Lösungen tauchte und Änderungen der elektrischen Eigenschaften unter Beleuchtung beobachtete.

Im Jahr 1887 veröffentlichte Hertz einen Artikel über den Einfluss von UV-Licht auf elektrische Entladungen zweier Elektroden [15]. Aus seinen Beobachtungen stellte auch er einen Zusammenhang zwischen Licht und

2. Theorie

elektrischen Eigenschaften her, ohne aber eine theoretische Erklärung dafür zu finden.

Erst im Jahr 1905 konnte Albert Einstein mit seinen Veröffentlichungen eine Erklärung für den photovoltaischen Effekt erbringen [16]. Dabei führte er den Begriff des Lichtquanten ein und erhielt 1921 den Nobelpreis für Physik [17].

Die erste anorganische kristalline Siliziumsolarzelle wurde im Jahr 1954 von den Bell Laboratories in New Jersey der Öffentlichkeit präsentiert [18]. Schon damals wurde mit diesen Solarzellen bis zu 6% Effizienz erreicht. In den darauffolgenden Jahrzehnten erfolgten unzählige Entwicklungen der Photovoltaik. Es haben sich heute die drei kommerziell erhältlichen Aufbautypen monokristalline, polykristalline und amorphe Siliziumsolarzellen durchgesetzt. Dabei liegt der aktuelle Rekord bei monokristallinen Siliziumsolarzellen bei 25,6% [19].

Die ersten organischen Solarzellen konnten von Morel et al. 1978 hergestellt werden [20]. Dabei handelte es sich um Homojunction-Solarzellen, deren Funktionsprinzip dem der Silizium Solarzellen ähnlich ist, und eine Effizienz von 1% erreichte. Es folgte die weitere Entwicklung der organischen Solarzellen in Richtung Heterojunction-Aufbau, mit Donor- und Akzeptormaterialien.

1992 wurden erstmals Fullerene als Akzeptor verwendet, welche heute das am weitesten verwendete Akzeptormaterial ist [21]. Eine weitere wichtige Klasse der organischen Solarzellen ist die Hybrid Zelle die von Huynh et al. 2002 erstmals beschrieben wird [22].

Die organische Solarzelle mit der bis heute höchsten Effizienz, wurde von der Firma Heliatek von 12% mit einer Tandem Zelle erreicht [12].

2.2. Funktionsprinzip organischer Solarzellen

Zum Verständnis der OPV soll zuerst das Grundprinzip der Silizium (Si)-Solarzelle vorgestellt werden. Die elektronischen Prozesse der Si-Solarzelle lassen sich mit dem Bändermodell erklären. Si ist ein Halbleiter, dessen Valenzband (VB) mit an Si-Atomen gebundenen Elektronen gefüllt ist. Im

2. Theorie

Leitungsband (LB) befinden sich energiereichere Elektronen welche nicht an Si gebunden sind und sich somit frei im Si-Gitter bewegen können. Diese Elektronen nennt man delokalisiert. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband ist die sogenannte Bandlücke (englisch: Bandgap). Die Bandlücke hängt vom Material, der Temperatur sowie der Dotierung des Materials ab. Bei elektrischen Leitern wie Metallen, überlappen sich VL und LB, sie besitzen also keine Bandlücke. Isolatoren wiederum besitzen eine große Bandlücke.

In einer Solarzelle werden nun die Elektronen des VL durch Absorption von Photonen, mit einer Energie größer oder gleich der Bandlücke, angeregt und in das LB angehoben. Das entstandene positiv geladene Loch und das angeregte Elektron bleiben aber durch Coulombsche-Kräfte aneinander gebunden. Dieses Elektron-Loch Paar nennt man Exziton. In einer Si-Solarzelle erfolgt die Aufspaltung der Exzitonen durch das elektrische Feld eines p-n Übergangs (sogenannte Homojunction). Dabei ist das n-dotierte Si ein Elektronen reicher Bereich und das p-dotierte Si besitzt einen höheren Loch Anteil. Durch diese Bereiche unterschiedlicher Elektronendichten entsteht ein elektrisches Feld. Die Voraussetzung für eine Aufspaltung ist neben dem elektrischen Feld, auch eine geringe Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch (Exzitonenbindungsenergie). Im Falle von Si beträgt diese nur wenige Elektronenvolt (eV). Die Elektronen und Löcher aus den aufgespaltenen Exzitonen können nun zur jeweiligen Elektrode wandern und können im externen Stromkreis abgegriffen werden. Die grundlegenden Prozesse dieses Vorgangs sind in Abbildung 2 dargestellt.

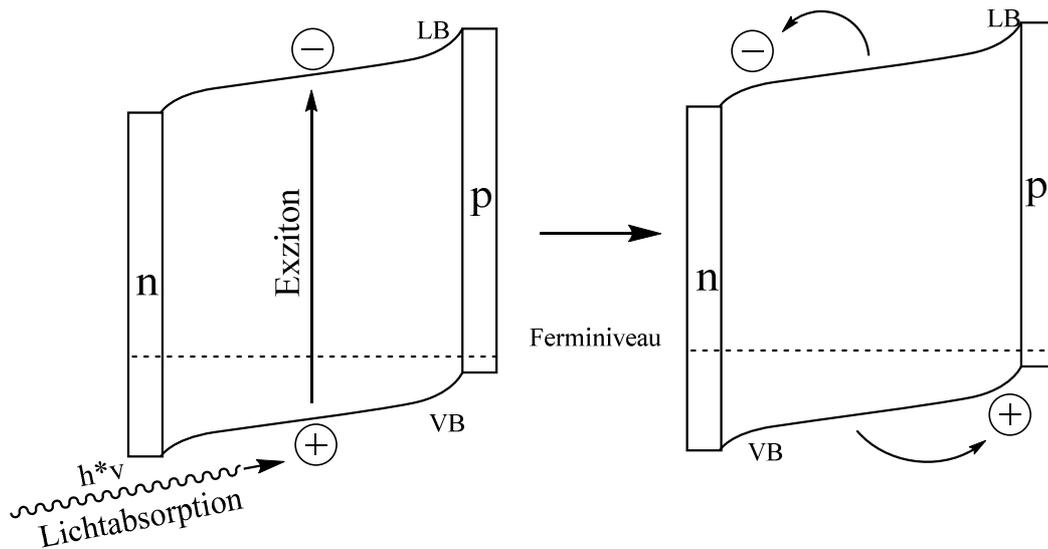


Abbildung 2: Vereinfachter Mechanismus einer Si-Solarzelle

Bei OPV's wird als Aktivmaterial ein organischer Halbleiter verwendet. Es kommen vor allem Moleküle mit überlappenden π -Elektronenorbitalen zum Einsatz, welche einen ausreichenden Ladungsträgertransport aufweisen [23,24]. Aufgrund der relativ geringen Dielektrizitätskonstante (und somit hohen Exzitonbindungsenergien) der meisten organischen Halbleitermaterialien, wurde das Heterojunction-Konzept eingeführt [25,26]. Dabei erfolgt die Aufspaltung der Exzitonen durch die Einführung eines zusätzlichen, energetisch passenden Materials in der Aktivschicht. Am Übergang (Heterojunction) der beiden Materialien entsteht somit eine Energiedifferenz, welche die Aufspaltung in Elektronen und Löcher begünstigt. Die verwendeten Phasen werden dementsprechend Donor- bzw. Akzeptormaterial genannt.

Bei Heterojunction-OPV's haben sich mehrere Aufbauvarianten etabliert. Beim Bilayer Aufbau sind das Donor und Akzeptor Material in zwei verschiedenen Schichten übereinander aufgetragen. Dabei liegt das höchst besetzte Molekülorbital (englisch: Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und niedrigste unbesetzte Molekülorbital (englisch: Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) des Donors energetisch höher als jenes des Akzeptors. Wenn dieser Unterschied größer der Bindungsenergien der Exzitonen ist, kommt es zur Exzitonenaufspaltung [27]. Diese Vorgänge sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

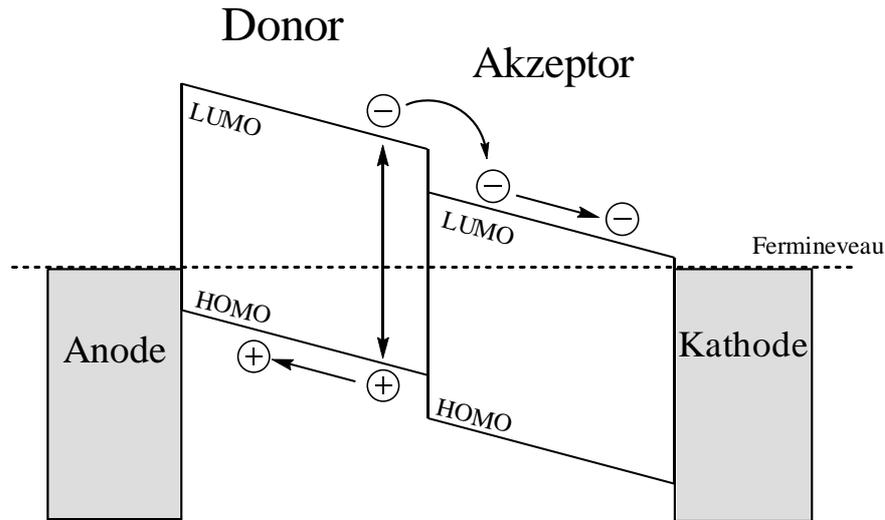


Abbildung 3: Schematisches Energie Diagramm einer Bilayer-Heterojunction Solarzelle

Die Elektronen werden im LUMO des Akzeptormaterials zur Kathode transportiert, die Löcher werden im HOMO des Donormaterials zur Anode transportiert. Beim sogenannten Bulk-Heterojunction Aufbau sind Donor- und Akzeptormaterial in einer Schicht verteilt, wobei sich deren Netzwerke gegenseitig durchdringen. Dabei spielt die Morphologie der Schicht eine große Rolle. Im Bulk-Heterojunction-Aufbau ist ein zusammenhängendes Netzwerk an Donor bzw. Akzeptor wichtig um den Ladungstransport zur Elektrode zu gewährleisten. Mit diesem Aufbau kann auch die mittlere Exzitonendiffusionslänge reduziert werden, indem der Abstand zwischen Bildungs- und Dissoziierungsort der Exzitonen verringert wird [28,29]. Der Aufbau einer Bilayer- und Bulk-Heterojunction-Solarzelle ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

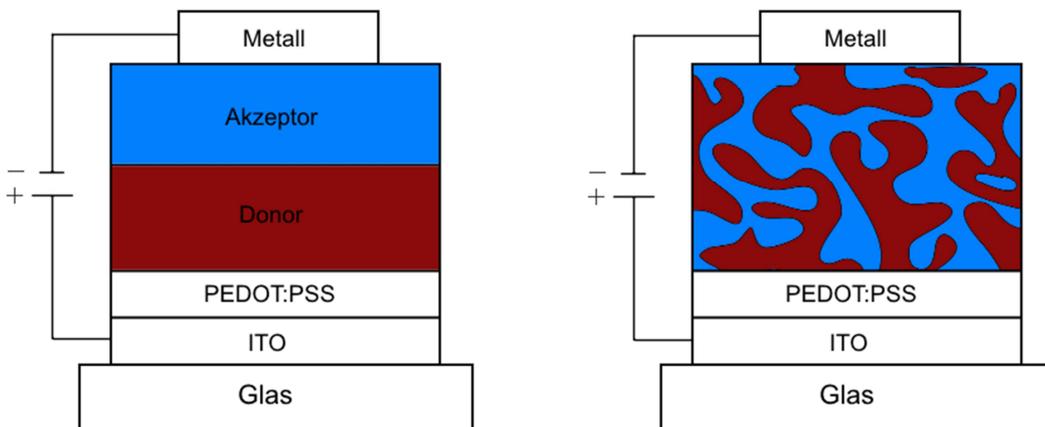


Abbildung 4: links: schematischer Aufbau einer Bilayer-Solarzelle, rechts: Bulk-Heterojunction-Solarzelle

2. Theorie

Das Aktivmaterial wird zwischen zwei Elektroden auf einem transparenten Trägermaterial (meist Glas oder Polyethylenterephthalat) mittels Rakeln oder Spincoating aufgebracht. Als Anode wird meist ein lichtdurchlässiges Oxid, welches hohe Lochleitfähigkeit aufweist verwendet. Es hat sich Indiumzinnoxid (ITO) als Anode für OPV's etabliert. Um einen verbesserten Lochübergang zur Anode und eine glatte Oberfläche zu gewährleisten, wird meist Poly(3,4-ethyldioxythiophen) Poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) verwendet. In Abbildung 5 ist die Struktur von PEDOT:PSS dargestellt. Als Kathode wird häufig eine Aluminiumschicht, welche mittels thermische Verdampfung (engl. Physical Vapor Deposition, PVD) aufgebracht wird verwendet. Es werden aber auch Magnesium, Calcium und Silber verwendet [26]. Die Kathode soll die entstehenden Elektronen der Aktivschicht aufnehmen.

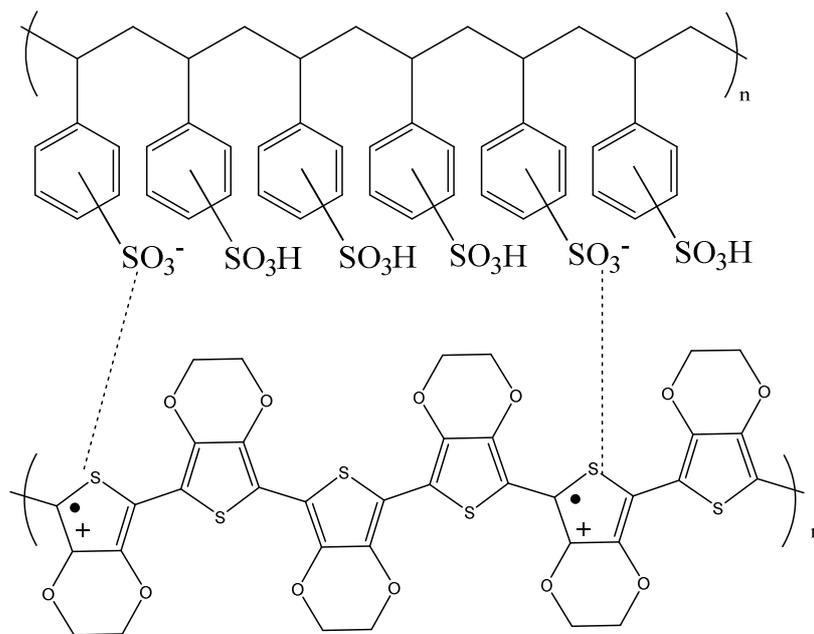


Abbildung 5: Struktur von PEDOT:PSS

2.3. Heterojunction Vs. Homojunction

Wie im Kapitel 2.1 beschrieben, wurden schon in den 1970er Jahren intensiv an OPV's geforscht. Diese ersten OPV's waren Homojunction-Solarzellen. Jedoch konnte der Wirkungsgrad nicht merklich gesteigert werden, wodurch sich die weitere Entwicklung auf Heterojunction-Solarzellen konzentrierte [30]. Jedoch besitzt die Heterojunction-Solarzelle einige gravierende Nachteile.

2. Theorie

So wird die maximale erreichbare Effizienz dieser Zellen auf 14% geschätzt [13,31]. Die Ursache hierfür ist zum einen, dass die Energiedifferenz zwischen Donor und Akzeptor zu einem Verlust der potentiellen Energie führt. Des Weiteren ist die Kontrolle der Morphologien äußerst komplex und wird vor allem im industriellen Maßstab Probleme und somit Kosten verursachen. Ein möglicher Ausweg sind Homojunction-Solarzellen mit einem Aktivmaterial aus Wasserstoffbrücken (H-Brücken) bildenden organischen Halbleiter[32]. Die Vorteile dieser Halbleiter sind die folgenden:

- Es ist möglich, Netzwerke aus H-Brücken bildenden Halbleitern mit einer hohen Fernordnung aufzubauen, wodurch sich ein guter Ladungstransport über intermolekulare π - π Wechselwirkungen erreichen lässt [33,34].
- Es ist möglich, dass sich durch die hohe Fernordnung dieser Moleküle, Solarzellen mit ähnlichen Eigenschaften wie anorganische Solarzellen herstellen lassen. Grund dafür sind die geringen Exzitonenbindungsenergien aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstanten [13,32].
- Die verwendeten H-Brücken bildenden Halbleiter besitzen oft einen hohen Absorptionskoeffizienten, welcher für hohe Quanteneffizienzen entscheidend ist.
- H-Brückenbildende Pigmente werden im großen Maßstab durch einfache chemische Synthese hergestellt und werden in vielen industriellen Anwendungen genutzt, was ein kostengünstiges Ausgangsmaterial bedeutet [35,36].
- Sie weisen hohe thermische und photochemische Stabilitäten auf.

Um also organische Halbleiter in einer Homojunction-Solarzelle erfolgreich einzusetzen, ist es von großer Bedeutung die Moleküle mit einer hohen Fernordnung in einer Schicht aufzubauen. Mit Hilfe der intermolekularen H-Brücken ist dies möglich, wie Glowacki et al. mit Chinacridon als Aktivmaterial beschreiben [37]. Diese Zellen zeigen unter Beleuchtung Ströme im mA/cm^2 Bereich, sowie Quanteneffizienzen von bis zu 10%. Die Aktivschichten wurden mittels PVD hergestellt, um eine hohe Ordnung zu erreichen. Wenn es gelingt Schichten organischer Halbleiter mit hoher Ordnung auch lösungsbasierend

herzustellen, ist dies ein kostengünstiger, effizienter und aussichtsreicher Ansatz zur Herstellung organischer Solarzellen.

2.4. Charakterisierung von Solarzellen

Zur Bestimmung der charakteristischen Parameter einer Solarzelle werden Strom-Spannungskennlinien (IV-Kennlinie) aufgenommen. Dabei werden Kennlinien der beleuchteten und unbeleuchteten Solarzelle aufgenommen. Zum besseren Vergleich der Kennwerte wurde ein internationaler Standard der Lichtquelle eingeführt. Dieser Standard ist 1,5 Luftmasse (AM) Spektrum mit einer Strahlenleistung von 1000 W/m^2 [38]. Das 1,5 AM Spektrum ist in Abbildung 6 dargestellt [39].

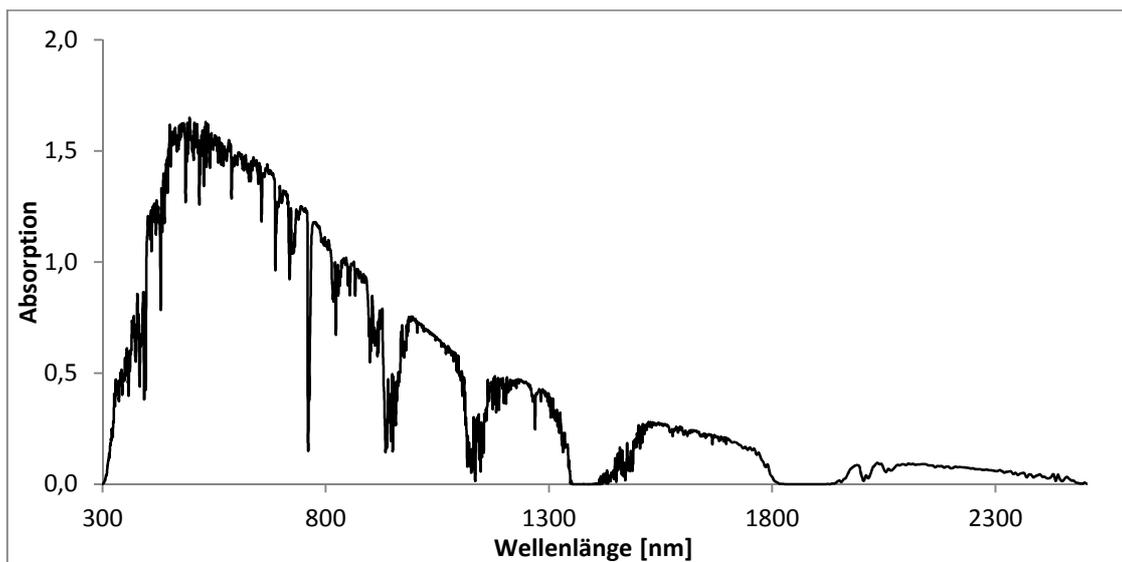


Abbildung 6: Solares Spektrum bei 1,5 AM

In Abbildung 7 ist die I-V Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung dargestellt. Aus dieser Kurve lassen sich mehrere Kennwerte ablesen: I_{SC} (und damit J_{SC}), V_{OC} , I_{mp} und V_{mp} . Es wird dabei eine definierte Spannung angelegt und der Strom gemessen. In Abbildung 7 ist eine exemplarische Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung dargestellt.

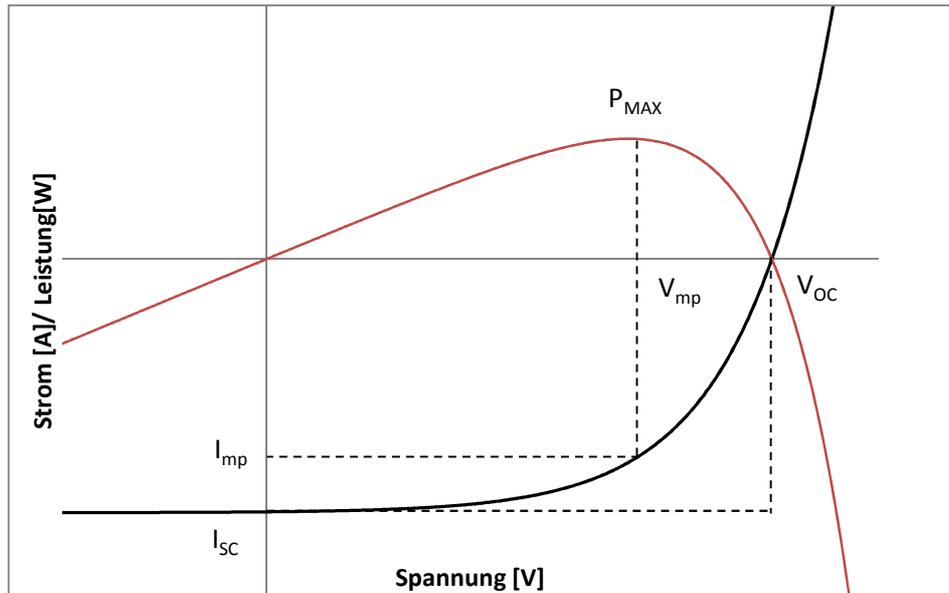


Abbildung 7: Exemplarische charakteristische Parameter einer Solarzelle unter Beleuchtung, rote Linie: Leistungskennlinie, schwarze Linie: I-V Kennlinie

Leelaufspannung (engl. Open Circuit Voltage, V_{oc})

Dies ist die Potentialdifferenz der beiden Elektroden, bei der kein Strom durch die Solarzelle fließt. In einer Homojunction-Solarzelle ist der maximal erreichbare V_{oc} die Bandlücke des verwendeten Halbleiters [40]. In einer Heterojunction-Solarzelle hängt der V_{oc} vom HOMO des Polymers und LUMO des Akzeptors ab. Aber auch die Morphologie der Aktivschicht beeinflusst den V_{oc} [40].

Kurzschlussstrom (engl. Short Circuit Current, I_{sc})

Dies ist der Strom, der durch die Solarzelle fließt, an dem das Potential der Zelle null ist. Um einen besseren Vergleich mit anderen Studien zu erleichtern, wird häufig die Stromdichte J (mA/cm^2) verwendet. Dabei wird der Strom der Zelle durch die Aktivfläche dividiert.

Maximale Leistung (engl. Maximal Power Point, V_{mp} , I_{mp})

Die Leistungskennlinie ist in Abbildung 7 durch die rote Linie dargestellt. Die elektrische Leistung ergibt sich aus folgender Formel:

$$P = I * U$$

2.1

Dabei ergibt das Maximum der Kurve den Punkt maximaler Leistung und somit die Spannung V_{mp} und den Strom I_{mp} bei maximaler Leistung.

2. Theorie

Die entstehenden Rechtecke aus $V_{OC} * I_{SC}$ und $V_{mp} * I_{mp}$ ergeben somit die tatsächliche und maximal erreichbare Leistung der Solarzelle. Deren Verhältnis ergibt den sogenannten Füllfaktor (FF), einen „Qualitätsfaktor“ einer Solarzelle:

$$FF = \frac{V_{mp} * I_{mp}}{V_{OC} * I_{SC}} \quad 2.2$$

Der wohl wichtigste Parameter einer Solarzelle ist die Effizienz (engl. Power Conversion Efficiency, PCE). Diese ergibt sich aus dem Verhältnis aus eingestrahelter Lichtenergie (P_{in}) zu erzeugter elektrischer Leistung (P_{out}), wie in Formel 2.3 dargestellt.

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} * 100\% = \frac{V_{OC} * I_{SC} * FF}{P_{in}} * 100\% \quad 2.3$$

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die externe Quanteneffizienz (EQE oder auch engl. incident photon to electron conversion, IPCE). Die EQE beschreibt das Verhältnis aus erzeugten Elektronen zu einfallenden Photonen. Dieser Parameter lässt sich nicht mit einer einfachen I-V Messung bestimmen. Hierfür wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht beleuchtet und der entstehende I_{SC} dabei gemessen. Damit lässt sich ein Zusammenhang aus eingestrahelter Wellenlänge und Strom herstellen und der EQE mit folgender Formel berechnen:

$$EQE = \frac{h * c}{e} * \frac{I_{SC}}{\lambda * P_{in}} * 100\% \quad 2.4$$

Wobei h die Planck'sche Konstante , c die Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung und λ die Wellenlänge ist.

3. Elektrochemische Charakterisierung

3.1. Einleitung zu Cyclovoltammetrie

Eine bedeutende Methode zur Ermittlung des Energiediagramms ist die Cyclovoltammetrie (CV). Hiermit ist es möglich, das HOMO und das LUMO von organischen Halbleitern, zu bestimmen [41,42]. In organischen Halbleitern beschreibt das HOMO die Energie, die nötig ist um ein Elektron aus dem Molekül zu extrahieren. Dieser Vorgang ist eine Oxidation. Um ein Elektron in das Molekül zu induzieren ist die Energie des LUMO des Moleküls nötig, dies ist also eine Reduktion [43]. Diese Prozesse können mittels CV bestimmt werden indem die Onset-Redoxpotentiale E_{red} und E_{ox} des organischen Halbleiters in Bezug auf eine konstante Referenzelektrode gemessen werden. Aus der Differenz zwischen den Onset-Redoxpotentialen ergibt sich die elektrochemische Bandlücke E_g^{CV} . Dieses kann mit der optischen Bandlücke E_g^{Opt} des organischen Halbleiters als fester Dünnsfilm verglichen werden, um die Diskrepanz zwischen elektrochemischer und optischer Bandlücke zu korrigieren [44]. Daher wurde, um das HOMO bzw. LUMO zu berechnen, die Differenz aus E_g^{CV} und E_g^{Opt} gleichmäßig über das HOMO bzw. LUMO verteilt. Daraus ergeben sich folgende Gleichungen mit denen sich das HOMO und LUMO berechnen lassen [45]:

$$\text{HOMO} = -E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - 5,06\text{eV} - E_{1/2} + \frac{1}{2}(E_g^{\text{CV}} - E_g^{\text{Opt}}) \quad 3.1$$

$$\text{LUMO} = -E_{\text{red}}^{\text{onset}} - 5,06\text{eV} - E_{1/2} + \frac{1}{2}(E_g^{\text{CV}} - E_g^{\text{Opt}}) \quad 3.2$$

Die gemessenen Onset-Redoxpotentiale beziehen sich auf die verwendete Referenzelektrode. Das HOMO bzw. LUMO bezieht sich jedoch auf freie Elektronen im Vakuumlevel (VL) [46]. Mit Hilfe von Ferrocen (Fc) als Referenzstandard, mit einem Redoxpotential von 0,624eV Fc^+/Fc vs. Standard Wasserstoffelektrode (SHE) [47] und einem Elektrodenpotential der SHE vs. VL von 4,44eV [48], kann das gemessene Potential des organischen Halbleiters mit dem Wert von 5,06eV auf VL bezogen werden. Wie in den Formeln 3.1 und 3.2 erkennbar, wird ebenfalls $E_{1/2}$ mit einberechnet. Dies ist das sogenannte Halbstufenpotential von Fc vs. Ag/AgNO_3 [49].

3. Elektrochemische Charakterisierung

Wie in Abbildung 8 ersichtlich, hat Fc einen Sandwich-Aufbau bei dem ein Eisenatom zwischen zwei Fünfringen liegt [50–52]. Es ist bekannt, dass der Einelektronen-Transfer zum Ferrocenium-Ion sehr schnell abläuft und die Reaktion dadurch fast vollständig reversibel ist [49]. Ein weiterer Vorteil von Fc ist die Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln wie Acetonitril (ACN) [53].

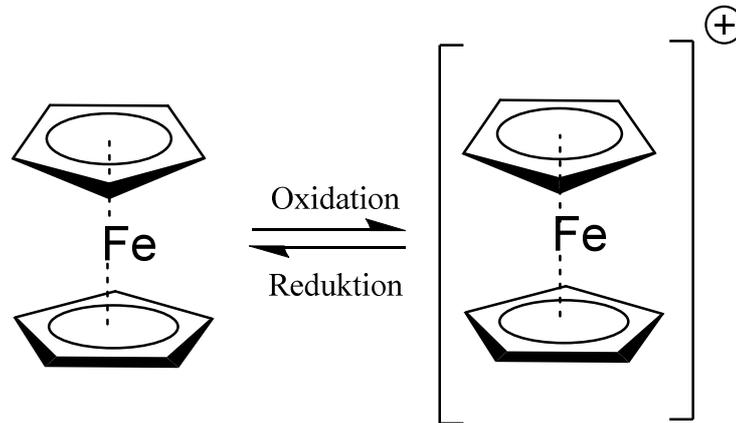


Abbildung 8: Reversible Oxidation von Ferrocen

Die Abbildung 9 zeigt das CV von Fc^+/Fc vs. Ag/AgNO_3 . Aus der Graphik lässt sich nun das kationische Potential E_{pc} und das anionische Potential E_{pa} von Fc bestimmen. Daraus lässt sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ berechnen:

$$E_{1/2} = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc}) \quad 3.3$$

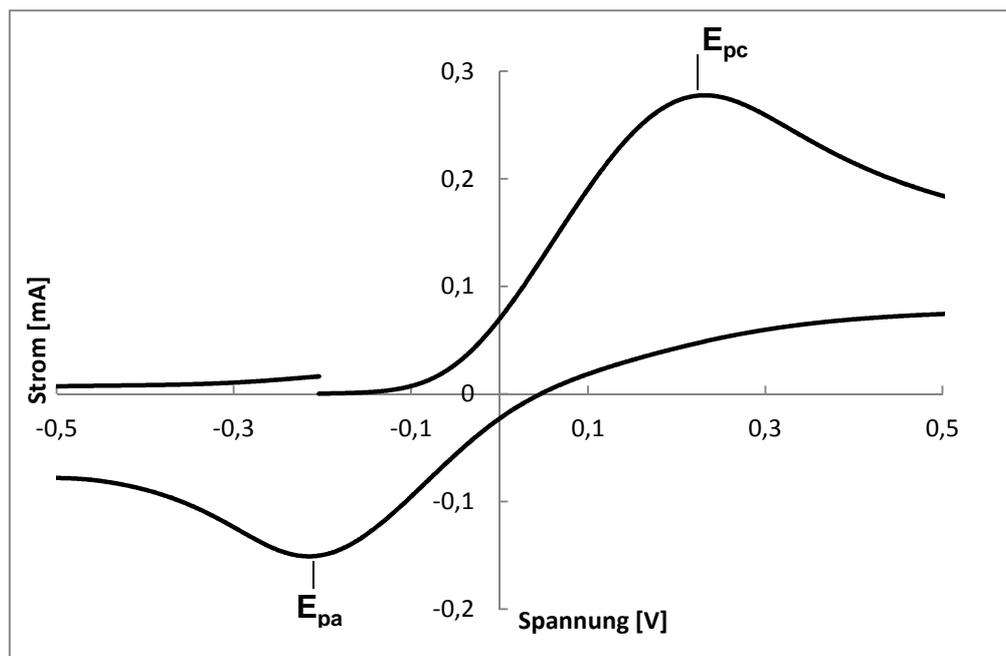


Abbildung 9: Fc^+/Fc vs Ag/AgNO_3 , aus E_{pc} und E_{pa} lässt sich $E_{1/2}$ errechnen.

3. Elektrochemische Charakterisierung

Vor jeder Messserie ist $E_{1/2}$ mit Fc erneut zu bestimmen, da sich die Messbedingungen ändern können.

3.2. Experimentelles

3.2.1. UV-VIS Messung der Schichten

Die UV-VIS-Spektren wurden von 300-1000 nm mit einem Perkin Elmer Lambda 35 Spektrometer aufgenommen. Hierfür wurden 10 mg/ml Farbstofflösungen in Chlorbenzol hergestellt und diese bei einer Raketgeschwindigkeit von 15 mm/s auf Glassubstrate gerakelt. Die Schichten für Chinacridon QA wurden aus dem tert-Butoxycarbonyl Chinacridon (t-BOC-QA) als Precursor hergestellt. Hierfür wurde das Glassubstrat mit aufgebrachtem Precursor bei 170°C für 30 min getempert. Es wurden vor und nach der Umwandlung UV-VIS Spektren aufgenommen.

3.2.2. Cyclovoltammetrie

Die CV Messungen wurden in einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode (AE) wurde ein 5x20mm großer Glas/Indium-Zinnoxid (ITO)-Streifen verwendet. Dieser wurde in Isopropanol getaucht und 20 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Der jeweilige Farbstoff wurde mittels Spincoating auf den Glas/ITO Streifen aufgebracht. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgNO₃ Elektrode in ACN verwendet. Es handelt sich hierbei um eine nicht polarisierbare Elektrode zweiter Art, welche ein konstantes Potential besitzt [54]. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht eingesetzt. An der Arbeitselektrode wird eine dreiecksförmige Spannung angelegt.

Für das Oxidationspotential wurde die Spannung zuerst in die positive Richtung, für das Reduktionspotential zuerst in die negative Richtung angelegt. Der Spannungsverlauf für die Bestimmung des Oxidationspotentials ist in Abbildung 10 ersichtlich.

3. Elektrochemische Charakterisierung



Abbildung 10 Dreiecksförmiger Spannungsverlauf der angelegte Spannung, Beispielmessung für die Bestimmung des Oxidationspotentials

Die Messungen wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAClO₄) verwendet, welches als 0,1M Lösung in Acetonitril gelöst wurde. Dadurch ist die nötige Leitfähigkeit des Lösungsmittels gegeben. Es wurde wasserfreies Leitsalz und wasserfreies ACN verwendet. Der Aufbau der Cyclovoltammetriezelle ist in Abbildung 11 ersichtlich.

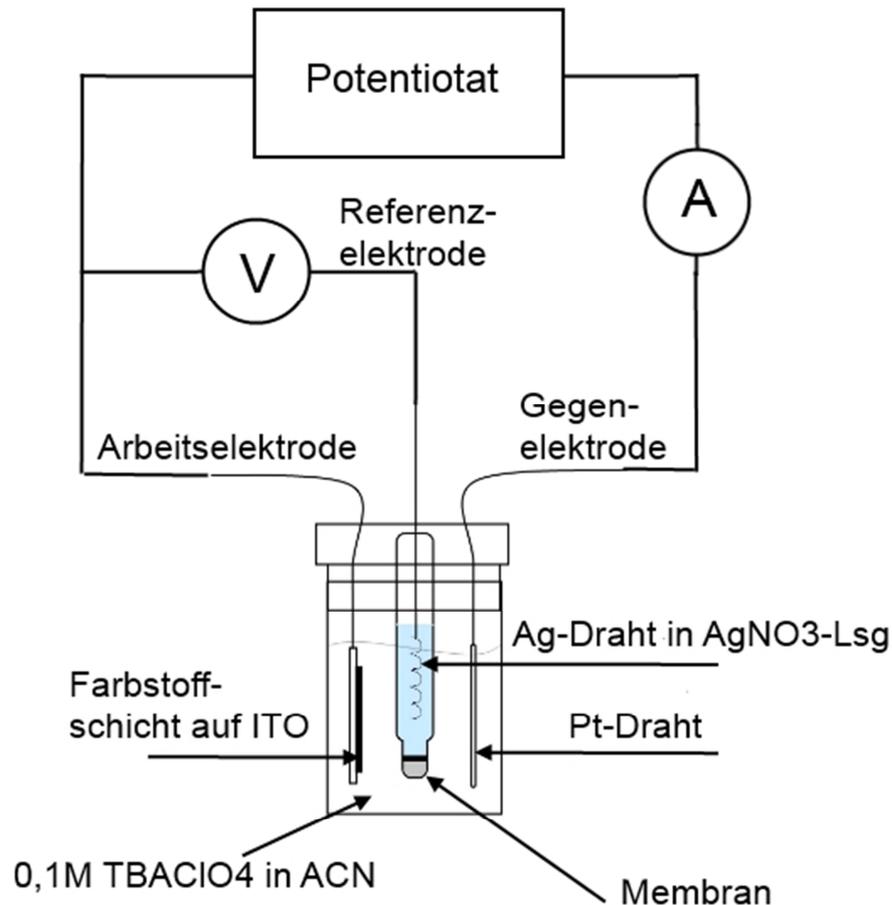


Abbildung 11 Versuchsaufbau für Cyclovoltammetrie

Zur Bestimmung von $E_{1/2}$ wurde mittels Sublimation gereinigtes Ferrocen verwendet, wovon ca. eine Spatelspitze in der Leitsalz/ACN Lösung gelöst wurde. Für die Bestimmung von $E_{1/2}$ wurde als Arbeitselektrode ein unbeschichteter ITO Streifen verwendet.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Optische Bandlücke aus UV-VIS Spektren

Um aus den festen Filmen der Farbstoffe die optische Bandlücke zu ermitteln, wurde ein sogenannter Tauc Plot verwendet [55]. Des Weiteren besteht folgender Zusammenhang [56]:

3. Elektrochemische Charakterisierung

$$\alpha = \frac{A}{h * \nu} \sqrt{h * \nu - E_g} \quad 3.4$$

Auf der x-Achse wird die Energie des Lichtes $h * \nu$ dargestellt. Auf der y-Achse wird $(\alpha * h * \nu)^2$ dargestellt, wobei α der Absorptionskoeffizient, h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz ist. Nach Gleichung 3.4 besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $(\alpha * h * \nu)^2$ und $h * \nu$.

Damit ergibt sich ein Plot aus dem der Peak-Onset leicht durch einen linearen Bereich abgelesen werden kann. Durch Extrapolation dieses linearen Bereiches erhält man den Schnittpunkt mit der x-Achse und somit die Energie der Bandlücke.

Aus Abbildung 12 und Abbildung 13 können die Bandlücken der Farbstoffe abgelesen werden. Der Peak-Onset ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Bandlücken sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

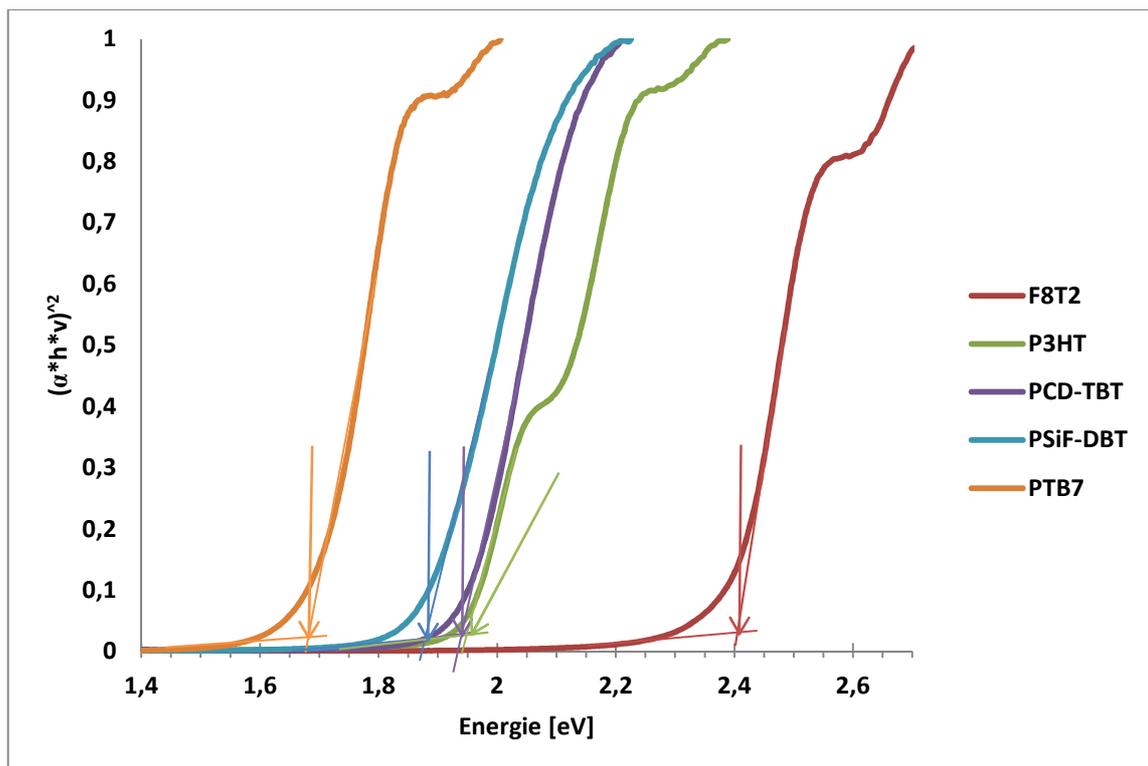


Abbildung 12 Optische Bandgaps aus den Absorptionsspektren von Halbleiter Polymeren in Dünnschicht, normiert auf Absorptionsmaximum

3. Elektrochemische Charakterisierung

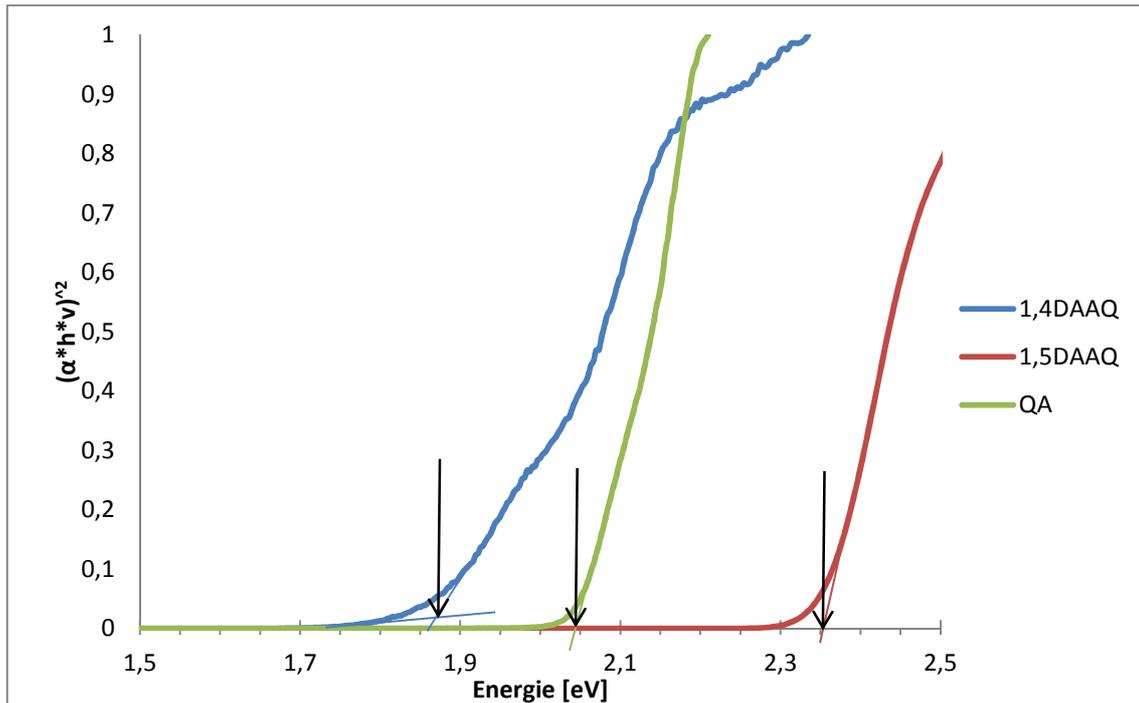


Abbildung 13 Optische Bandgaps aus den Absorptionsspektren von Wasserstoffbrücken bildenden Pigmenten in Dünnschicht, normiert auf Absorptionsmaximum

3.3.2. HOMO und LUMO aus CV

Aus den Oxidations- bzw. Reduktion-Cyclovoltammogrammen kann der Peak-Onset ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ und $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$) abgelesen werden und mittels Gleichung 3.1 und 3.2 das HOMO bzw. LUMO errechnet werden. Der Wert von $E_{1/2}$ von Ferrocen wurde vor jeder Messserie neu bestimmt.

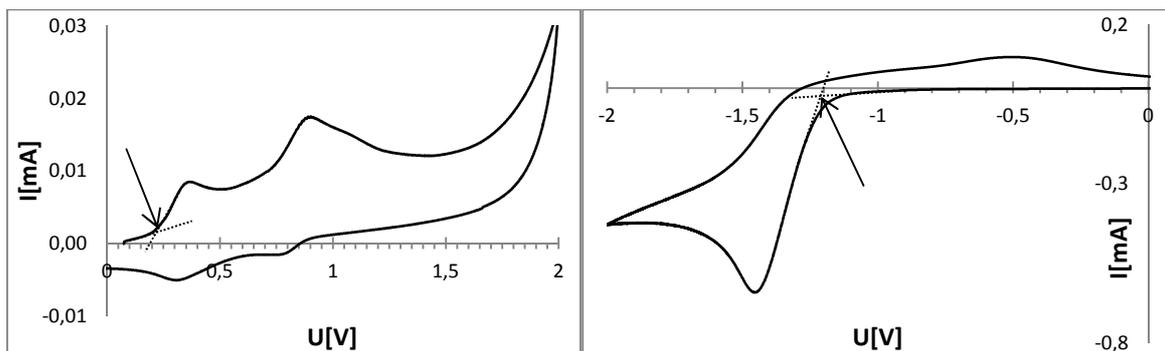


Abbildung 14 links: CV der Oxidation von 1,4-DAAQ im Dünnschicht, rechts: CV der Reduktion von 1,4-DAAQ im Dünnschicht

Das Oxidations CV von 1,4-Diaminoanthracinon (1,4-DAAQ) in Abbildung 14 zeigt eine zweistufige (quasi)reversible Reaktion mit einem Peak-Onset von

3. Elektrochemische Charakterisierung

0,24 V. Die Reduktion von 1,4-DAAQ zeigt eine einstufige irreversible Reaktion mit einem Peak-Onset von -1,21 V.

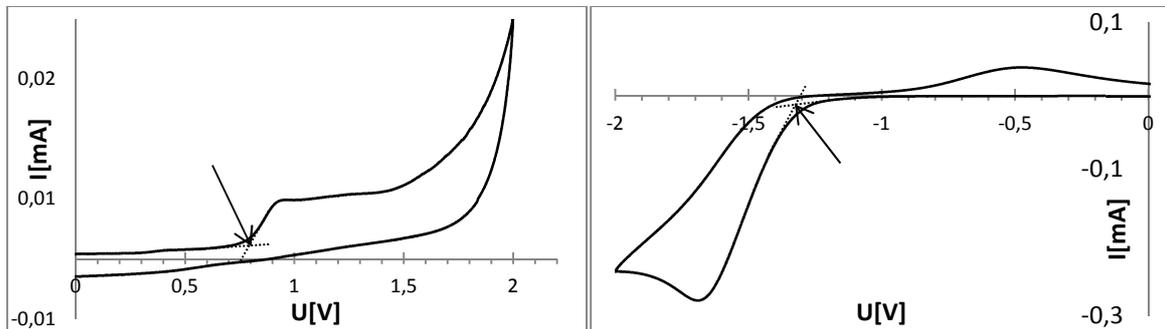


Abbildung 15 links: CV der Oxidation von 1,5-DAAQ im Dünnsfilm, rechts: CV der Reduktion von 1,5-DAAQ im Dünnsfilm

Der Peak-Onset der Oxidationsreaktion von 1,5-Diaminoanthrachinon (1,5-DAAQ) ist bei 0,78 V wie in Abbildung 15 erkennbar. Es handelt sich hierbei um eine einstufige irreversible Reaktion. Der Peak-Onset der Reduktion von 1,5-DAAQ ist bei -1,30 V zu finden. Dies ist ebenfalls eine irreversible Reaktion.

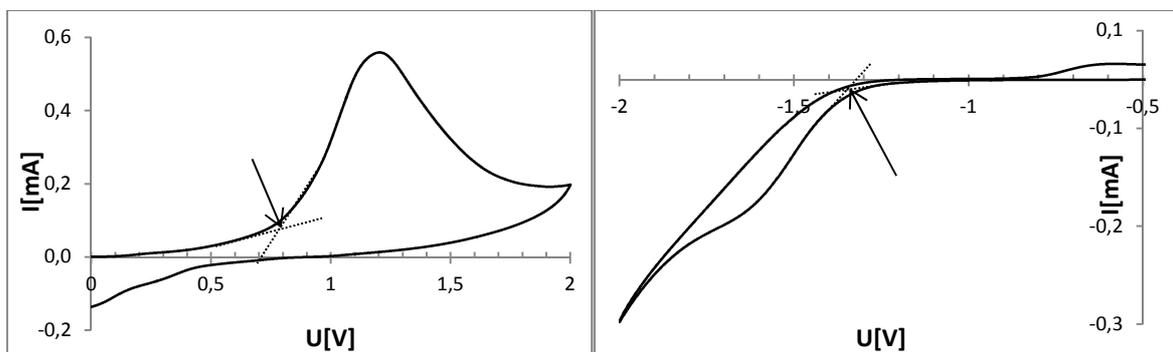


Abbildung 16 links: CV der Oxidation von QA im Dünnsfilm, rechts: CV der Reduktion von QA im Dünnsfilm

Das Oxidations CV von QA zeigt eine einstufige irreversible Reaktion mit einem Peak-Onset von 0,78 V wie in Abbildung 16 ersichtlich. Die Reduktion von QA startet bei -1,35 V und ist ebenfalls irreversibel.

Die CVs der Polymere wurden auf gleiche Weise wie die CVs der wasserstoffbrückenbildenden Pigmente ausgewertet. Der Wert von Ferrocen vs. VL wurde wie in der Einleitung beschrieben mit -5,06 eV angenommen. In Tabelle 1 sind alle Ereignisse der CV's und der optischen Bandgaps aufgelistet.

3. Elektrochemische Charakterisierung

Tabelle 1: Gesammelte Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung

Farbstoff	$E_{1/2}$ Ferrocen [V]	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ [V]	$E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ [V]	E_g^{CV}	E_g^{Opt}	HOMO	LUMO
1,4-DAAQ	-0,026	0,24	-1,21	1,45	1,88	-5,5	-4,0
1,5-DAAQ	-0,026	0,78	-1,30	2,08	2,36	-6,0	-3,9
QA	-0,04	0,78	-1,35	2,13	2,02	-5,7	-3,6
F8T2	0,02	0,66	-1,92	2,58	2,41	-5,7	-3,1
P3HT	0,02	0,04	-1,48	1,52	1,95	-5,3	-3,8
PCD-TBT	0,02	0,64	-1,45	2,09	1,94	-5,6	-3,6
PSiF-DBT	0,02	0,62	-1,48	2,10	1,89	-5,6	-3,5
PTB7	0,02	0,32	-1,50	1,82	1,71	-5,3	-3,5

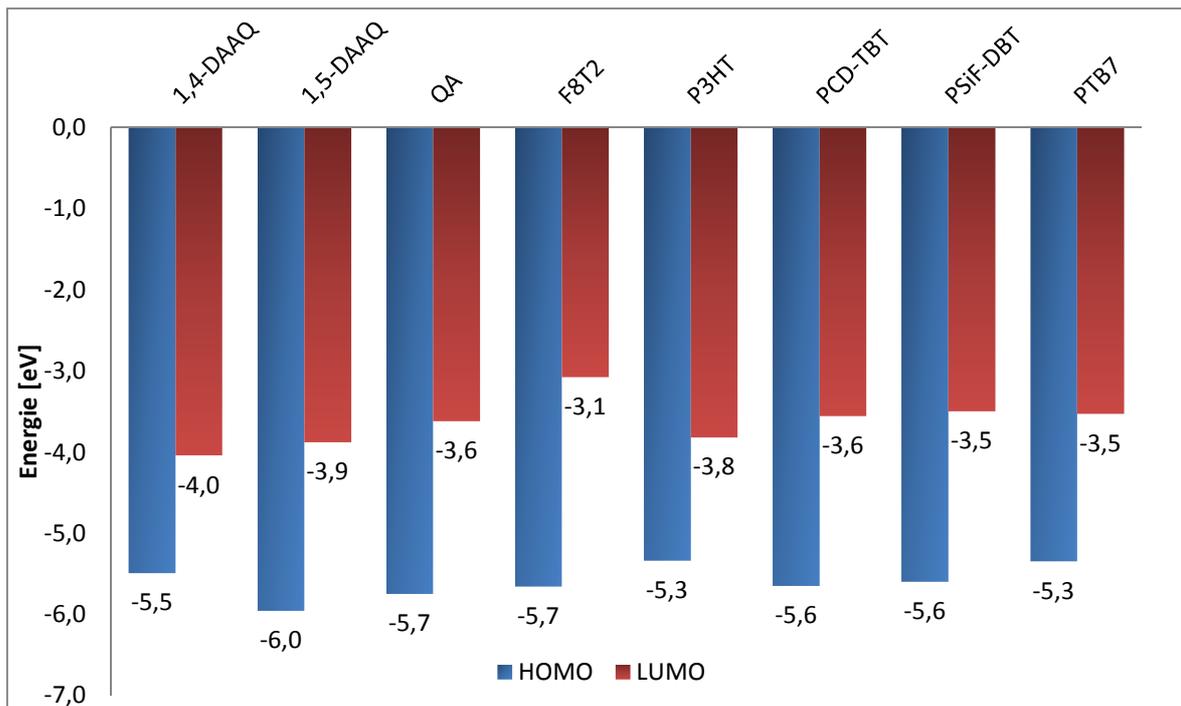


Abbildung 17: HOMO und LUMO der Pigmente und Polymere

Die aus der CV gewonnenen Kenntnisse der HOMO/LUMO-Lagen sind von großer Bedeutung für die Kombination von Materialien in Solarzellen. In Abbildung 17 ist dieser Vergleich möglich. Des Weiteren hängt auch die Wahl der verwendeten Elektrode (Aluminium, Silber, etc.) von der Lage des HOMO/LUMO ab.

4. Chinacridon Solarzellen

In der Literatur herrscht große Uneinigkeit über die genauen HOMO/LUMO Lagen der verwendeten organischen Halbleiter, dies soll am Beispiel P3HT deutlich gemacht werden. P3HT ist ein weitverbreitetes Donormaterial, jedoch werden in der Literatur HOMO Lagen von -4,9 eV bis -5,2 eV und LUMO Lagen von -3,0 eV bis -3,6 eV beschrieben [57–59]. Diese Werte sind jedoch nicht mit der optischen Bandlücke korrigiert worden. Das gemessene HOMO, welches korrigiert wurde, beträgt -5,3 eV und liegt somit knapp außerhalb der in der Literatur zu finden Werte. Berücksichtigt man die optische Bandlücke nicht ergibt sich ein HOMO von -5,1 eV und ermöglicht somit einen Vergleich mit der Literatur. Das gemessene, korrigierte LUMO für P3HT beträgt -3,8 eV. Ohne Korrektur beträgt das LUMO -3,6 eV und befindet sich somit auch im Erwartungsbereich der Literatur.

Es gibt mehrere mögliche Ursachen für die Unterschiede der Energielagen in der Literatur. Zum einen werden die HOMO/LUMO-Lagen nicht einheitlich mit der optischen Bandlücke korrigiert. Eine weitere Ursache sind die unterschiedlich verwendeten Potentiale von Fc/Fc⁺ vs. VL [33,46,60]. Es kommt des Weiteren zur unterschiedlichen Interpretation der Onsetpotentiale der CV's.

4. Chinacridon Solarzellen

4.1. Einleitung

Chinacridon (QA) ist ein bekanntes organisches Pigment der Kosmetik und Farbstoffindustrie [61,62]. Es ist ein Fünfringsystem, deren π -Konjugation, ungleich dem Pentacen unterbrochen ist (siehe Abbildung 18). Typischerweise werden Moleküle deren π -Konjugation durch funktionelle Gruppen wie Carbonyl-Gruppen oder sekundäre Amine unterbrochen sind, nicht als organischen Halbleiter verwendet [23,24]. Jedoch konnte erst kürzlich bewiesen werden, dass diese Moleküle sehr wohl hohe Elektron/Loch-Mobilitäten von 0,01-0,4 cm²/V*s besitzen können [33,63]. Diese hohen Mobilitäten sind durch starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und π -Stacking zu erklären. Es wird in der Literatur über QA-Solarzellen in

4. Chinacridon Solarzellen

Heterojunction, als auch als Homojunction mit einem hohen J_{SC} im mA/cm^2 Bereich berichtet [37,64].

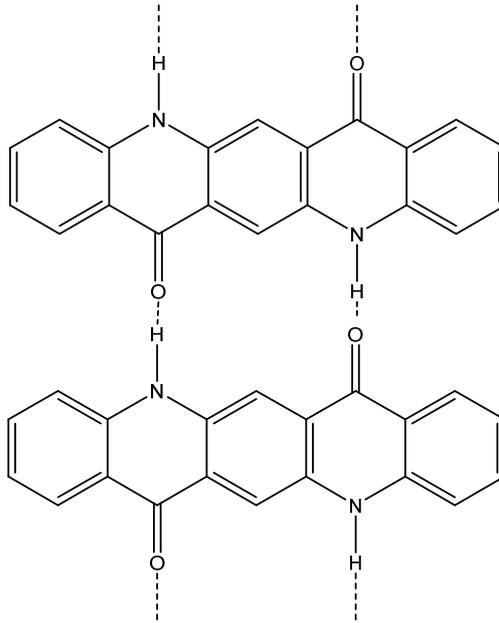


Abbildung 18 Chinacridon mit intermolekularen Wasserstoffbrücken

Ein Problem jedoch bei der Herstellung von QA-Solarzellen ist die schlechte Löslichkeit. Daher wird QA meist mittels PVD aufgebracht [37,65]. Dies ist ein teures und relativ aufwendiges Verfahren im Vergleich zu den lösungsbasierenden Verfahren [28,30]. Mit Hilfe von t-BOC-QA als Precursor, welcher sich thermisch zu QA umwandeln lässt, kann QA lösungsbasierend verwendet werden [64]. Nun ist es möglich QA als Homojunction- als auch Heterojunction-Solarzelle zu verwenden. Die Kenntnis des HOMO von -5,7 eV und LUMO von -3,6 eV des QA ermöglicht neue Kombinationen mit organischen Halbleitern für DA-Systeme.

Aufgrund des HOMO von -5,6 eV und einem LUMO von -3,5 eV wurde Poly[2,7-(9,9-Dioctyl-Dibenzosilol)-alt-(4,7-Di-2-Thienyl-2,1,3-Benzothiadiazol)] (PSiF-DBT) als Elektronen Donor und QA als Akzeptor verwendet. Um Kurzschlüsse in Homojunction-Zellen zu verringern, wurde die thermische Umwandlung von t-BOC-QA zu QA in einer Polystyrol (PS) Matrix durchgeführt. PS dient hier als transparenter, elektrisch isolierender Lückenfüller.

4.2. Experimentelles

4.2.1. Synthese von t-BOC-QA

Die Synthese von t-BOC-QA wurde nach Vorschriften der Literatur durchgeführt [63,64] und mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektrum charakterisiert. Hierfür wurden 1 g (3,2 mmol) des rötlich pulverförmigen unlöslichen QA zu 100 ml Tetrahydrofuran (THF) zugegeben. Anschließend wurden 1,429 g (6,5 mmol, 2 eq) Di-tert-Butyldicarbonat zugetropft und gerührt. Anschließend wurde ca. 1 eq 4-(Dimethylamino)-Pyridin (DMAP) zugegeben und bei Raumtemperatur für 72 Stunden gerührt. Nach ca. 24 Stunden Reaktionszeit konnte eine gelblich fluoreszierende Färbung der Lösung beobachtet werden.

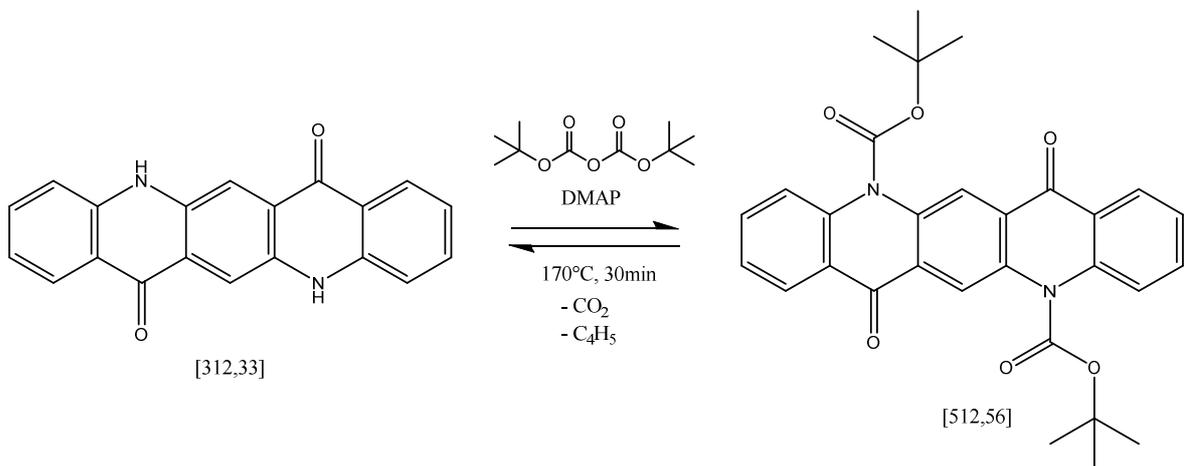


Abbildung 19: „schützen“ und „entschützen“ von QA mit t-BOC

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das THF im Rotationsverdampfer abdestilliert und im Vakuum für 12 h getrocknet. Zur Reinigung des t-BOC-QA wurde dieses in Chloroform (CHCl₃) gelöst und mit deionisiertem Wasser fünfmal extrahiert, um etwaiges DMAP zu entfernen. Die gesammelten CHCl₃/t-BOC-QA Fraktionen wurden über Natriumsulfat (Na₂SO₄) getrocknet. Die filtrierte Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt und das restliche Lösungsmittel im Vakuum für 12 h entfernt.

Ausbeute: 0,971 g (1,9 mmol, 59%)

Aufgrund der Verunreinigungen die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbar wurden, wurde das t-BOC-QA mittels Säulenchromatographie gereinigt. Dabei wurde Dichlormethan (DCM) als Laufmittel verwendet.

4. Chinacridon Solarzellen

Die gesammelten t-BOC-QA Fraktionen wurden im Rotationsverdampfer eingeeengt und das restliche DCM im Vakuum für 12 h entfernt.

Ausbeute: 0,143 g (0,278 mmol, 8,7%)

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 1,56-1,77 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7,22-7,38 (t, 2H, $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$), 7,59-7,68 (t, 2H, $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$), 7,71-7,90 (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$), 8,27-8,45 (d, 2H, $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$), 8,58-8,76 (s, 2H, $\text{C}-\text{CH}-\text{C}$)

4.2.2. Solarzellen Herstellung

Bilayer-Heterojunction-Solarzelle

Aufgrund der passenden HOMO/LUMO Lagen (siehe Kapitel 3.3.2) wurde PSiF-DBT und QA in einer Bilayer-Solarzelle verwendet. Der Aufbau der Solarzelle ist in Abbildung 20 ersichtlich.

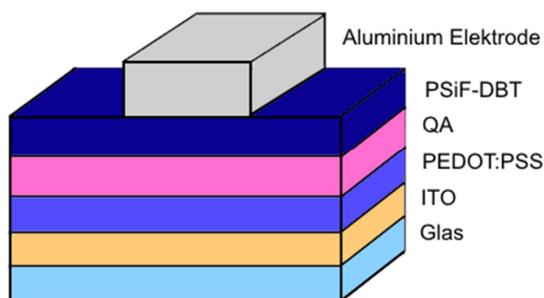


Abbildung 20: Aufbau der Solarzellen

Dieses Polymer ist bekannt dafür in Kupferindiumsulfid-Bulk-Heterojunction Solarzellen gute Photoströme und Effizienzen von 2,8% zu erreichen. Weitere Vorteile dieser Solarzelle mit dem Aufbau PSiF-DBT:CIS liegen in der einfachen Herstellung der Aktivschicht und dem breiten Absorptionsspektrum [66]. Die Struktur von PSiF-DBT ist in Abbildung 21 ersichtlich.

4. Chinacridon Solarzellen

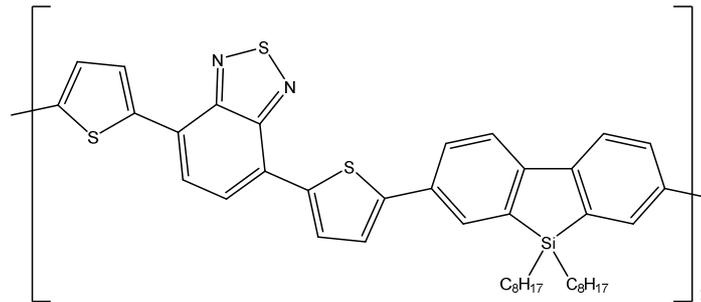


Abbildung 21: Struktur von PSiF-DBT

Bei der Herstellung von Bilayer-Solarzellen wurden folgende Arbeitstechniken verwendet:

- Vorbereitung der Glas/ITO-Substrate
- Aufbringung der PEDOT:PSS Schicht
- Aufbringung der t-BOC-QA Schicht
- Thermische Umwandlung/Tempern des Precursors
- Aufbringung der PSiF-DBT-Schicht
- Aufdampfen der Metallelektrode

Auf die verschiedenen Techniken wird nachfolgend genauer eingegangen.

Vorbereitung der Glas/ITO-Substrat

Die Glas/ITO-Substrate mit einer Abmessung von 24 mm x 75 mm x 1,1 mm, wurden von Xinyan Technology LTD bezogen. Um Kurzschlüsse zwischen den Elektroden zu vermeiden haben die Ränder der Substrate keine ITO Schicht. Die Substrate wurden für 15 min in 2-Propanol getaucht und danach für 15 min bei 50°C im Ultraschallbad gereinigt. Um eine gute Benetzung der Substrate zu gewährleisten und um etwaige Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Substrate für 5 min im O₂-Plasma geätzt. Die weitere Verarbeitung nach dem Plasmaätzen erfolgte unverzüglich, da die Substrate nach dem Ätzen schnell deaktiviert werden.

PEDOT:PSS-Beschichtung

PEDOT:PSS wurde mittels Spin-Coating mit einem Karl Suss CT62 Spincoater durchgeführt. Hierfür wurde das gereinigte Glas/ITO-Substrat am Rotor montiert und mit einer wässrigen PEDOT:PSS-Lösung (Heraeus Clevis P VP.Al 4083) benetzt. Anschließend wurde das Programm mit einer Beschleunigung von 300 rpm/s gestartet. Die Drehzahl von 2500 rpm wurde

4. Chinacridon Solarzellen

für 30 s gehalten. Danach wurde das Substrat auf Fehlstellen untersucht und in der Glove-Box bei 150°C für 15 min getempert.

Aufbringung der t-BOC-QA-Schicht

t-BOC-QA wurden mittels Rakeln aufgebracht. Dabei wurde der Precursor t-BOC-QA in Chlorbenzol gelöst (30 mg/ml) und die Lösung für 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 30 µl der Lösung auf das Substrat aufgebracht und bei unterschiedlichen Rakelgeschwindigkeiten (von 12,5-25 mm/s) gerakelt. Die Schichtdicke steigt bei höheren Rakelgeschwindigkeiten. Die Temperatur des Rakeltisches wurde auf 40°C gehalten. Zum Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Substrate anschließend bei 60°C für ca. 60 Sekunden auf einer Heizplatte getrocknet.

Thermische Umwandlung des Precursors

Nach Aufbringen des Precursors wurde dieser getempert. Wie in Abbildung 19 ersichtlich erfolgt die Umwandlung des t-BOC-QA zu QA thermisch bei 170°C für 30 min. Dies wurde auf einer programmierbaren Heizplatte (CAT Ingenieurbüro Zipper MCS66) durchgeführt. Das Programm startete mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 11°C/min bis zu einer Temperatur von 170°C. Nach 30 min wurde das Programm gestoppt und die Platten abgekühlt. Die Umwandlung konnte schon mit freiem Auge erkannt werden, durch eine Farbänderung der Substrate von gelb auf rosa.

Aufbringung der PSiF-DBT-Schicht

PSiF-DBT wurde auf gleiche Weise wie der Precursor mittels Rakeln aufgebracht. Die Konzentration von PSiF-DBT in Chlorbenzol betrug 10 mg/ml. Diese Lösung wurde für 12 h in der Glovebox gerührt, um das Polymer vollständig zu lösen. Die Rakelgeschwindigkeiten variierten auch hier um die Schichtdicken zu beeinflussen.

Aufdampfen der Metallelektrode

Die Metallelektroden wurden mittels thermischer Verdampfung im Vakuum aufgebracht. Um die Elektroden mit definierter Fläche aufzubringen, wurde eine Aufdampfmaske verwendet. Der elektrische Kontakt wurde durch das Entfernen der Aktivschicht an 3 Stellen des Substrates gewährleistet. Dadurch wurde an diesen Stellen direkt auf ITO kontaktiert. Es wurde stets bei einem Druck von niedriger als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar aufgedampft.

Homojunction Solarzelle

Wie in der Einleitung 4.1 beschrieben, ist es aufgrund der hohen Elektron-Loch-Mobilitäten möglich eine Homojunction-Solarzelle zu bauen [37].

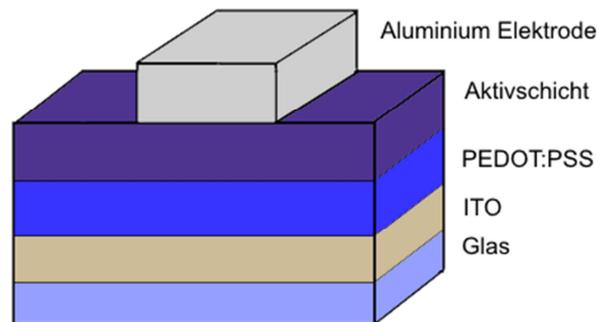


Abbildung 22: Aufbau einer Homojunction-Solarzelle

Die Glas/ITO Vorbereitung und die Aufbringung der PEDOT:PSS Schicht erfolgte wie für die Bilayer-Solarzelle beschrieben. Als Aktivschicht wurde für die Homojunction-Solarzelle QA in einer PS Matrix verwendet. Hierfür wurde t-BOC-QA in einer PS/Chlorbenzol Lösung gelöst. Um das optimale Setup zu ermitteln, wurden Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (von 10 mg/ml bis 20 mg/ml) und Massenverhältnissen (PS:t-BOC-QA) von 1:1 bis 1:30 hergestellt.

Tabelle 2: Herstellungsparameter der Homojunction Solarzellen

m/m [PS/t-BOC-QA]	Lösungskonzentration [mg/ml]	Alterung [h]
1:1	20	360
1:2	20	360
1:5	20	360
1:9	20	360
1:19	10	144
1:19	20	144
1:30	15	120
1:30	30	120

Anschließend wurde, wie bei der Bilayer-Herstellung, gerakelt und getempert. Auch die Metallelektrode wurde auf gleiche Weise aufgedampft.

Alterung der Solarzellen

Von jeder Zelle wurden direkt nach der Herstellung I-V-Kennlinien aufgenommen. Die Solarzellen wurden anschließend aus der Glovebox ausgeschläust und an Luft für mehrere Tage gelagert. Dies führte bei einigen Zellen zu einer deutlichen Verbesserung der Kennlinien und Effizienz.

4.2.3. Charakterisierung

I-V-Kennlinien

Um die charakteristischen Kennwerte der hergestellten Solarzellen zu bestimmen wurden Strom/Spannungskennlinien (I-V Kennlinie) aufgenommen. Dies wurde in der Glovebox durchgeführt um eine Oxidation der Farbstoffe bzw. der Elektroden zu verhindern. Hierfür wurden die Solarzellen in einen Probenhalter gespannt, mit deren Hilfe die Elektroden kontaktiert werden können. Es wurden auch die Temperatur und die Lichtintensität an der Solarzelle mittels Photodiode ermittelt. Von jeder Zelle wurde eine Kennlinie unter Beleuchtung von 100mW/cm^2 aufgenommen. Das solare Spektrum wurde von einer Halogen Lampe simuliert. Des Weiteren wurde von jeder Zelle eine Dunkelkennlinie aufgenommen. Die effektive Fläche der Solarzellen betrug $3 \times 3\text{mm}$. Die Spannungsquelle und Strommessung wurde mit einer Keithley-Kontrolleinheit durchgeführt und die Messungen mit einem Labview Programm gesteuert und aufgezeichnet. Die Kennlinien wurden von 2 V bis -0,5 V aufgenommen. Die Analyse der Daten erfolgte mit Microsoft Excel.

Schichtdicken

Die Schichtdicken und Rauigkeit der Solarzellen wurden mittels Bruker DektakXT Profilometer bestimmt. Hierfür wurden mittels eines Skalpell die aufgetragenen Schichten weggekratzt und die so entstandenen Profile mit der Profilometernadel abgetastet. Jede Messung wurde mindestens dreimal an unterschiedlichen Stellen durchgeführt.

EQE/IPCE

Zur Messung des IPCE wurde die zu messende Zelle mittels Glasschneider in der Glovebox zugeschnitten und anschließend in ein luftdichtes Gehäuse eingekapselt. In diesem Gehäuse wurden die Elektroden kontaktiert und die Belichtung der Solarzelle war durch ein Glasfenster gegeben. Die Messungen erfolgten mit einer Keithley Messeinheit. Die Beleuchtung der Solarzelle

erfolgte mit einem *MuLTI mode4* Monochromator mit einer *AMKO* Xenon-Lampe. Die Lichtquelle wurde mittels Glasfaser Optik auf die Solarzelle übertragen und die Kalibration erfolgte mit einer Photodiode.

Um die Effekte der Alterung der Solarzellen zu untersuchen wurden UV-VIS-Spektren vor und nach der Alterung der Zellen an Luft durchgeführt. Um die Alterung unter Dauerbelichtung zu bestimmen wurden die Solarzellen mit einer Halogenlampe (Stearnagel KHS Solar Constant 1200) mit 100 mW/cm^2 für mehrere Tage beleuchtet und anschließend UV-VIS Messung wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben durchgeführt.

4.3. Ergebnisse und Diskussion

4.3.1. Synthese von t-BOC-QA

t-BOC-QA konnte aus QA in THF mit DMAP als Katalysator synthetisiert werden. Nach der Extraktion und Trocknung von t-BOC-QA musste dieses jedoch mittels Säulenchromatographie weiter gereinigt werden, da Verunreinigungen große Auswirkung auf die Effizienz der Solarzellen haben können [67]. Die Chromatographie ist die Ursache für die geringe Ausbeute von nur 8,7% (143 mg). Aufgrund des geringen Materialverbrauchs bei der Solarzellenherstellung war die synthetisierte Menge aber ausreichend. Eine mögliche Ursache könnte eine frühzeitige Spaltung von t-BOC-QA zu QA am Kieselgel der Säule sein.

Beim Schützen von QA mit t-BOC kommt es zu einem deutlichen Shift der Peakmaxima. Die Ursache hierfür liegt an der Verhinderung der H-Brücken, aufgrund des Austausches des H-Atoms am QA mit der t-BOC-Gruppe (siehe Abbildung 19). Bei der thermischen Abspaltung der t-BOC Gruppe bilden sich die Wasserstoffbrückenbindungen wieder aus und es kommt zu einer Rotverschiebung. In Abbildung 23 sind die Spektren von t-BOC-QA und QA dargestellt.

4. Chinacridon Solarzellen

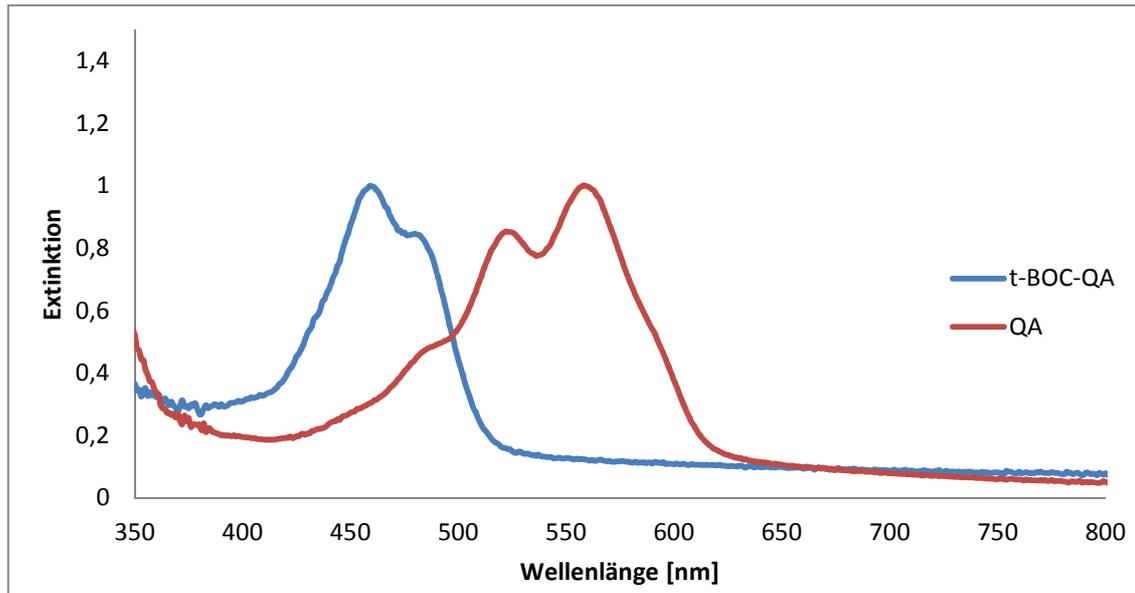


Abbildung 23: Umwandlung von t-BOC-QA in QA in Film

4.3.1. Bilayer-Heterojunction-Solarzellen

Die Solarzellen im Donor-Akzeptor Aufbau wurden mittels PSiF-DBT als Donor und QA als Akzeptor hergestellt. Der Aufbau dieser Solarzellen war Glas/ITO/PEDO:PSS/QA/PSiF-DBT/Al. Die Idee war die Lücken zwischen den QA Kristallen mit einem photoaktiven und leitfähigen Polymer zu schließen.

Es wurden verschiedene Lösungen mit Konzentrationen an t-BOC-QA Precursor bzw. PSiF-DBT in Chlorbenzol hergestellt. Es stellte sich heraus, dass die Solarzellen mit Lösungskonzentrationen, wie unter Kapitel 4.2.2 beschrieben, die besten Resultate liefern.

Um Schichtdicken zwischen 150 – 200 nm zu erreichen, wurden entsprechende Rakelgeschwindigkeiten gewählt. Die PSiF-DBT Schicht konnte zwar die Lücken des QA schließen und somit Kurzschlüsse verhindern, jedoch kam es zu einer geringen Ladungsgenerierung was zu einem relativ geringen J_{SC} von $0,25 \text{ mA/cm}^2$ führt, wie in Abbildung 24 ersichtlich. Auch der schlechte FF führt zu der schlechten Effizienz

4. Chinacridon Solarzellen

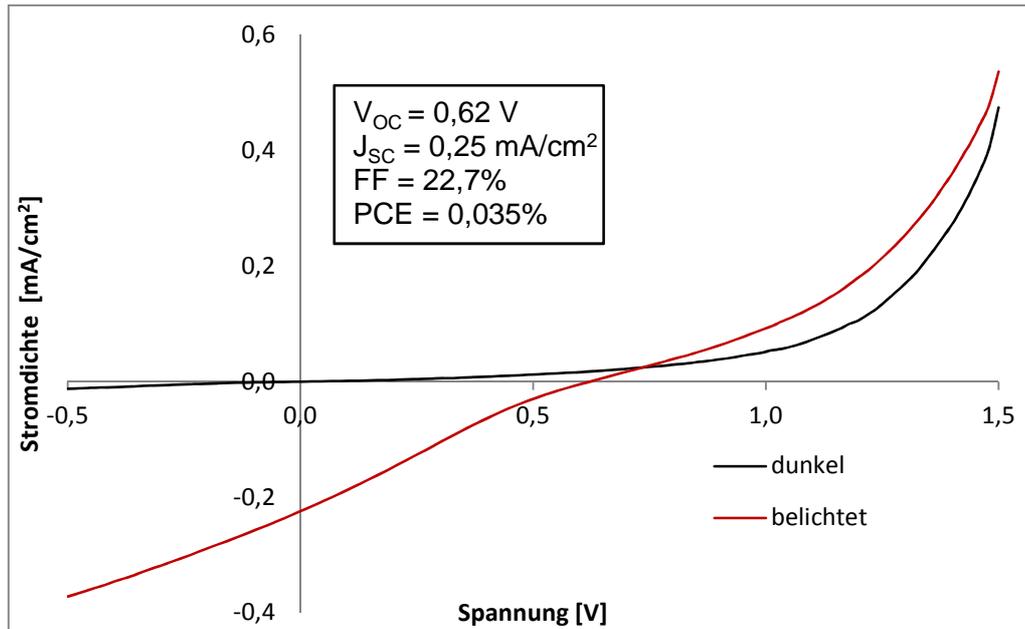


Abbildung 24: Hell- und Dunkelkennlinie der Bilayer Solarzellen

Diese Solarzellen zeigten zwar einen guten V_{OC} im Bereich von 0,6 V, jedoch durch den geringen Photostrom und FF liegen die Effizienzen dieser Zellen im Bereich von 0,035%.

4.3.2. Homojunction-Solarzellen

Um den Einfluss der QA-Kristalle auf die Solarzellen-Effizienzen zu untersuchen wurden Homojunction Solarzellen mit QA als Aktivmaterial in einer PS-Matrix hergestellt. Dabei soll das PS die Lücken zwischen den QA-Kristallen schließend und somit Kurzschlüsse vermeiden.

Die Performance organischer Solarzellen hängt stark von deren Morphologie ab [68,69]. Das Massenverhältnis von Polymer und Aktivmaterial wiederum hat Einfluss auf die Morphologie der Schichten [70].

Aus diesem Grund wurde zur Herstellung von Homojunction Solarzellen das synthetisierte t-BOC-QA in einer PS/Chlorbenzol Lösung in unterschiedlichen Massenverhältnissen gelöst. Um Schichtdicken zwischen 150 – 200 nm zu erreichen, wurden auch hier entsprechende Rakelgeschwindigkeiten gewählt. Der Aufbau der so hergestellten Solarzellen ist Glas/ITO/PEDOT:PSS/QA:PS/Al.

4. Chinacridon Solarzellen

Bei der Messung der I-V Kennlinien direkt nach der Herstellung zeigten die Zellen keine Solarzellen Charakteristik. Meist wurde ein Kurzschluss, dh. eine Kennlinie in der Form eines ohmschen Widerstands und hohen Strömen der Zelle gemessen. Es kam trotz der isolierenden PS-Matrix zu Kurzschlüssen. Dies dürfte auf die großen Zwischenräume zwischen den QA Kristallen zurückzuführen sein, in denen die aufgedampfte Al-Elektrode direkt auf das PEDTOT:PSS kontaktiert.

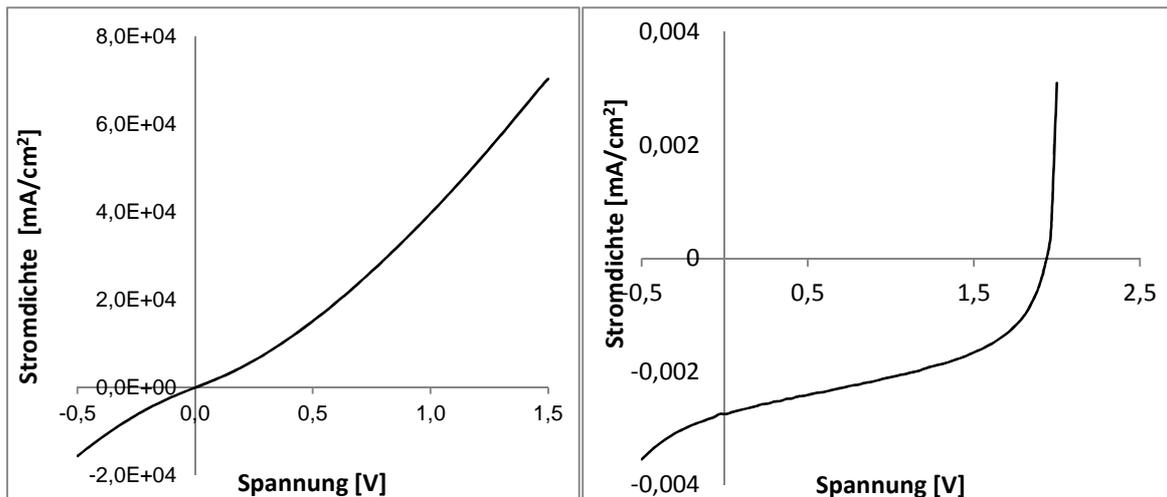


Abbildung 25 links: J-V Kennlinien der beleuchteten Homojunction-Solarzelle mit PS:QA von 1:9 direkt nach Herstellung, **rechts:** selbe Zelle nach 10 Tagen an Luft

Nach der Lagerung der Zellen an Luft für 10 Tage wurden erneut I-V Kennlinien aufgenommen. Wie in Abbildung 25 erkennbar, zeigt sich dass es zu einer deutlichen Verbesserung der Kennlinie kommt, mit einem außerordentlich hohen V_{OC} von 1,93 V. Dieser Wert entspricht beinahe dem maximal erreichbaren V_{OC} welcher durch die Bandlücke von QA von 2,02 eV (siehe Kapitel 3.3.2) gegeben ist [71].

Eine mögliche Erklärung ist, dass es beim Kontakt mit Luft zur Bildung einer Aluminiumoxid Zwischenschicht kommt, die die Kurzschlüsse verhindert. In der Literatur wird von den positiven Effekten von Aluminiumoxid als Zwischenschicht berichtet [72,73]. Es sollten noch weitere Versuche unternommen werden, um die Effekte des Aluminiumoxids zu untersuchen.

Die hohen Ströme des Kurzschlusses direkt nach der Herstellung sinken dabei mit einem J_{SC} auf $3,05 \mu A/cm^2$. Aufgrund der sehr niedrigen Ströme liegen die Effizienzen der Zellen aber nur im Bereich von 0,003%. Daher wurden Zellen

4. Chinacridon Solarzellen

aus Lösungen mit unterschiedliche PS:QA Verhältnissen hergestellt um das optimale Setup zu ermitteln, wie in Tabelle 2 ersichtlich. Es zeigte sich, dass ein Verhältnis von PS:QA von 1:19 optimal ist. Die Solarzellen mit einem hohen Anteil an PS (1:1, 1:2 und 1:5) zeigten so niedrige Ströme, dass diese Ansätze nicht weiter verfolgt wurden. In Abbildung 26 sind die Kennlinien einer Solarzelle PS:QA 1:19 dargestellt. Auch diese Kennlinien wurden nach der Alterung der Zellen an Luft für mehrere Stunden aufgenommen. Die Konzentration der Ausgangslösung betrug 10 mg/ml in Chlorbenzol und wurde mit einer Rakelgeschwindigkeit von 20 mm/s gerakelt.

Die beste Solarzelle dieser Serie hat einen V_{OC} von 0,91 V, J_{SC} von 91,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, FF von 22% und somit eine Effizienz von 0,018%.

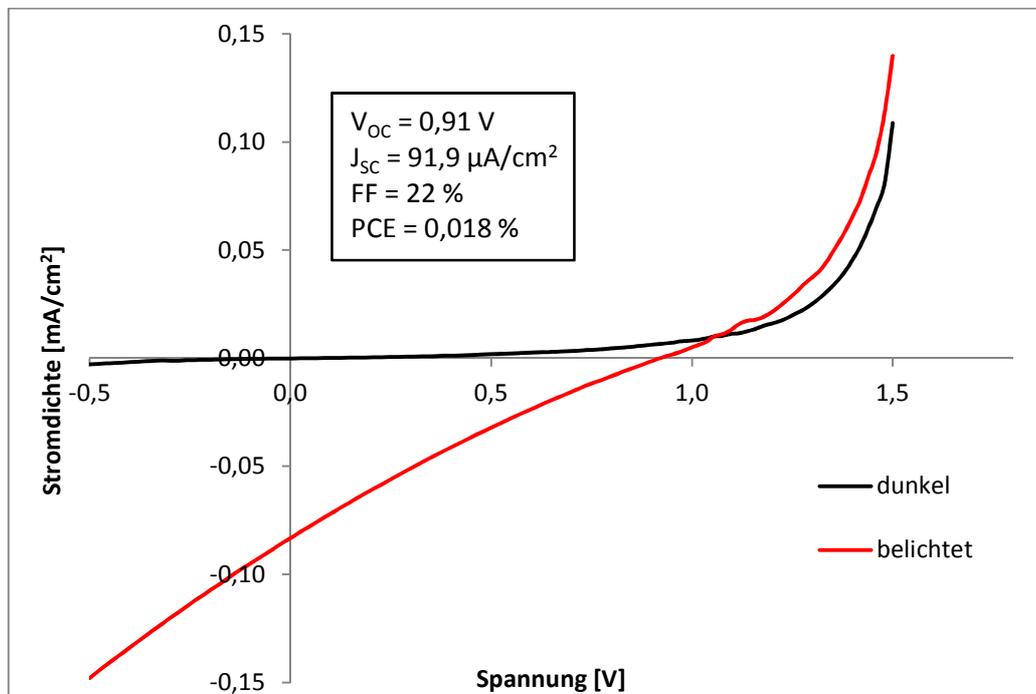


Abbildung 26: Hell- und Dunkelkennlinien der PS:QA 1:19 Solarzelle

Der Grund für die niedrige Effizienz ist der relativ geringe Strom der Zelle. Der Strom konnte zwar mit einem höheren Anteil an QA gesteigert werden (im Vergleich der Solarzelle mit PS:QA 1:9, Abbildung 25) jedoch kam es bei noch höheren Anteilen an QA zu keiner Verbesserung der Ströme, aber zu einer Verschlechterung des FF und der Effizienz. In Abbildung 27 sind die charakteristischen Durchschnittsparameter einiger Solarzellen dargestellt. Diese Kennwerte wurden nach der Lagerung der Zellen an Luft für mehrere Stunden (siehe Tabelle 2) gemessen. Eine mögliche Ursache der hohen V_{OC}

4. Chinacridon Solarzellen

der Solarzellen mit höheren PS Anteil ist, dass die Kürschlüsse durch die Zwischenräume zwischen QA mittels PS verhindert werden. Der geringe Anteil an QA wiederum führt zu den niedrigen Strömen, da das polykristalline QA Netzwerk keinen ausreichende Ladungstransport gewährleistet.

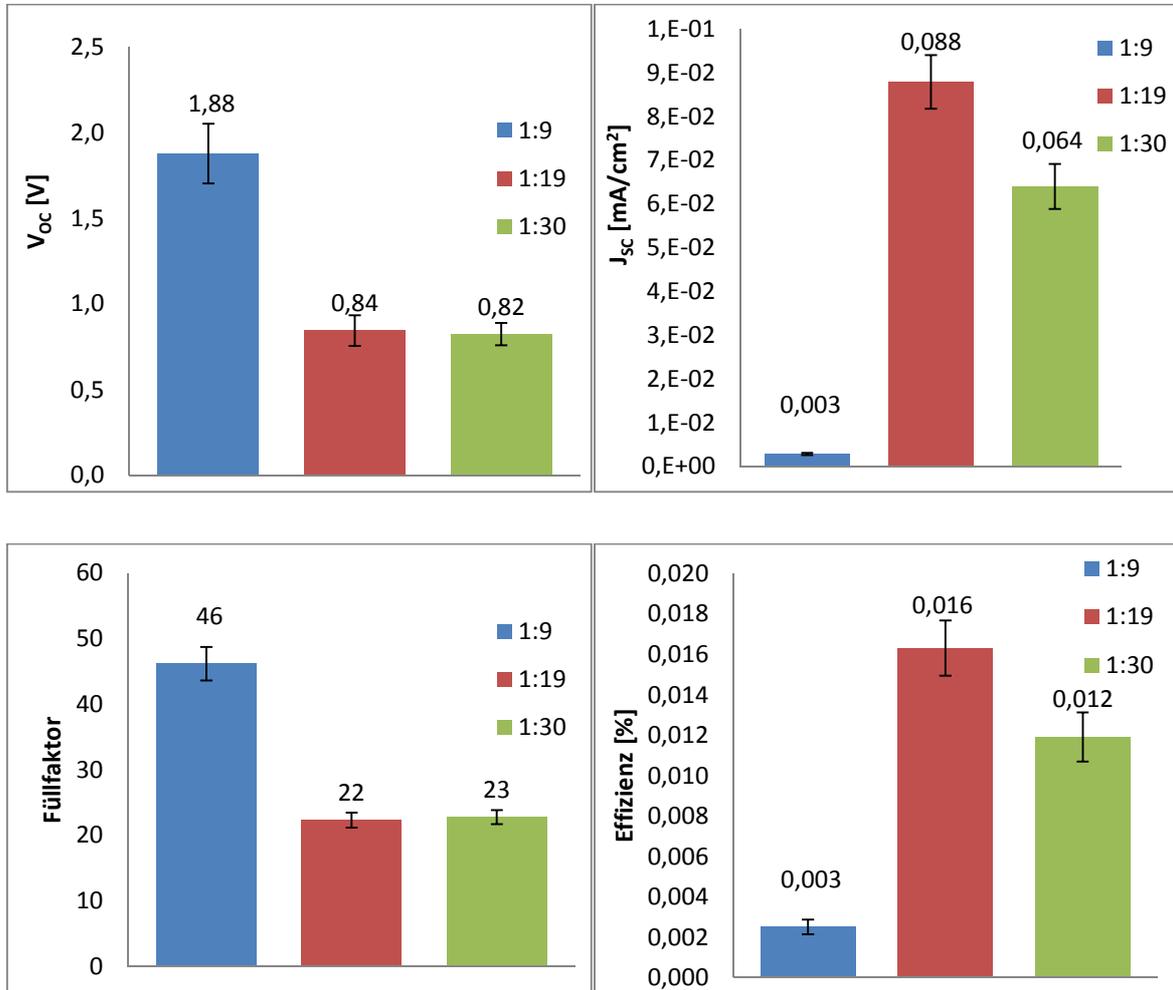


Abbildung 27: Durchschnitts Parameter der PS:QA Solarzellen in verschiedenen Massenverhältnissen aus 10 Zellen einer Solarzelle

Morphologie der Schichten

Bei der thermischen Umwandlung der Solarzellen von t-BOC-QA zu QA konnte eine deutliche Farbänderung der Schicht von gelb auf rosa beobachtet werden. Dies zeigt sich auch in den Absorptionsspektren der Schichten (Abbildung 23). Die Schichtdickenmessungen mit dem Profilometer ergaben Gesamtschichtdicken (PEDOT:PSS + QA:PS) von 170-240 nm und Rauigkeiten im Bereich von bis zu 5 nm.

4. Chinacridon Solarzellen

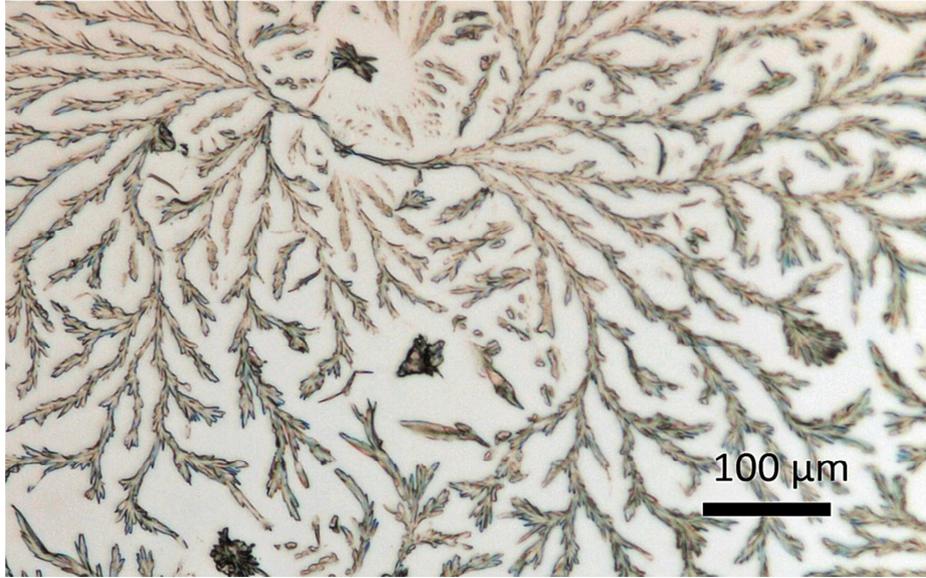


Abbildung 28: Lichtmikroskopie von PS:QA Solarzelle

Die Lichtmikroskopie der Solarzellen zeigt deutlich makroskopische Lücken zwischen den kristallinen Bereichen von bis zu 50 µm (siehe Abbildung 28). Diese Lücken sind die Ursache der Kurzschlüsse der Zellen. Eine mögliche Erklärung warum die Lagerung der Zellen an Luft dazu führt Kurzschlüsse zu vermeiden ist, dass die aufgedampfte Al-Elektrode passiviert wird. Der direkte Kontakt zur ITO Elektrode ist nun durch eine Aluminiumoxidschicht und dem PS unterbrochen.

IPCE und UV-VIS Messungen

Die IPCE Messung der PS:QA Solarzelle in Abbildung 29 zeigt, dass durch die Absorption von Photonen mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich, es zu einer Ladungsgenerierung kommt. Der maximale IPCE von 3% ist bei 510 nm. In Abbildung 30 ist das Spektrum der PS:QA-Zellen abgebildet. Es lässt sich erkennen, dass das Absorptionsmaximum im ähnlichen Wellenlängenbereich wie der maximale IPCE liegt.

4. Chinacridon Solarzellen

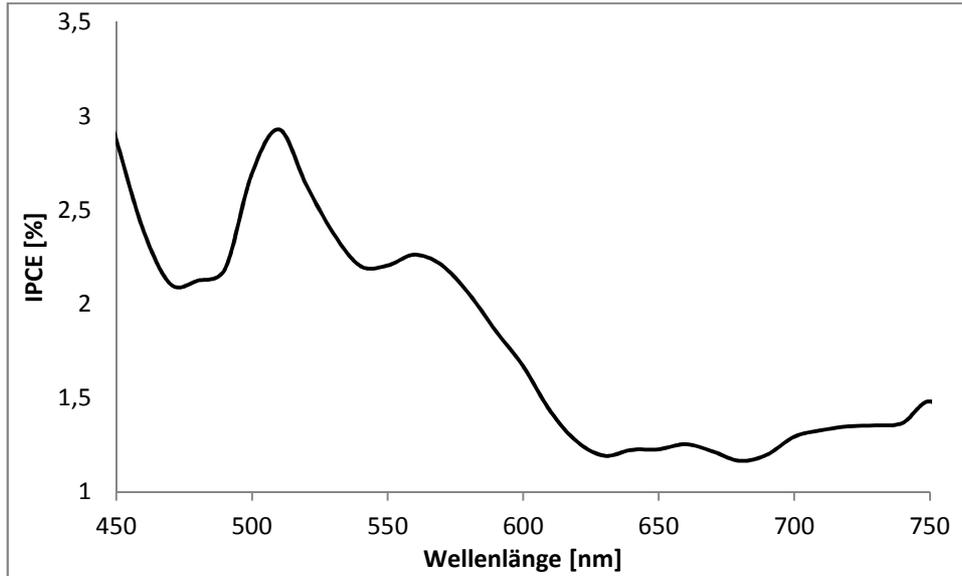


Abbildung 29: IPCE- Spektrum der PS:QA Homojunction-Solarzelle

In Abbildung 30 ist des Weiteren das UV-VIS Spektrum derselben Solarzelle nach 10 Tagen durchgehender Beleuchtung mit einem Sonnensimulator mit einer Lichtintensität von 100 mW/cm^2 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich beide Spektren sehr stark ähnlich sind. Daraus lässt sich schließen, dass QA unter Dauerbelichtung sehr stabil ist. Auch in der Literatur werden die H-Brücken-bildenden Pigmente als äußerst luftstabil beschrieben [33].

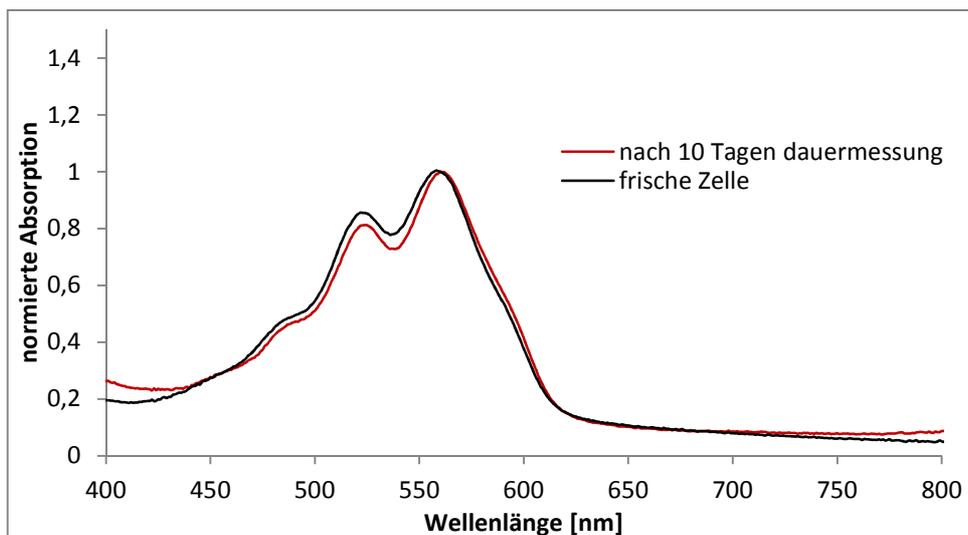


Abbildung 30: UV-VIS der Solarzellen vor und nach 10 Tagen Dauerbelichtung

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

5.1. Einleitung

Die Aminoderivate des 9,10-Anthrachinon finden in der Pharmazie sowie der Farbstoff und Pigmentindustrie industrielle Anwendung [74,75]. Aufgrund des Chinon Grundgerüsts werden diese Moleküle als Elektronen-Akzeptor in organischer Elektronik verwendet [76–78]. Durch ihre intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen decken die Diaminoanthrachinone (DAAQ) einen Teil des solaren Spektrums ab [79]. Die Strukturen von 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ sind in Abbildung 31 dargestellt.

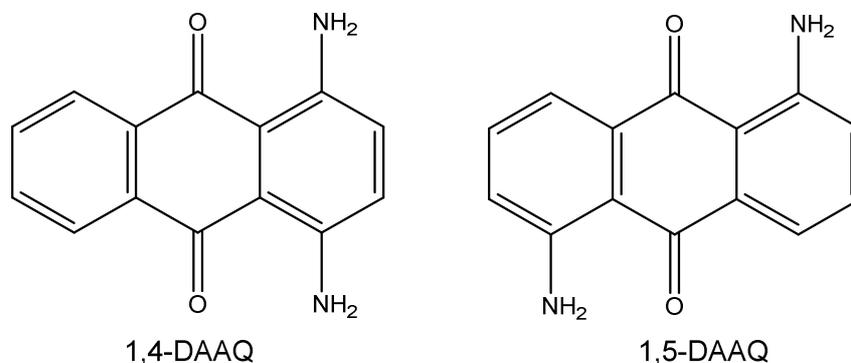


Abbildung 31: chemische Strukturen der verwendeten DAAQ

Die Kristallstrukturen der 1,4- und 1,5-DAAQ zeigen einen stapelförmigen Aufbau durch intermolekulare π - π Wechselwirkungen [80]. Durch diese Wechselwirkungen (H-Brücken zwischen -NH_2 und C=O , sowie π - π -Wechselwirkung) können sich Elektronen dreidimensional im DAAQ Netzwerk bewegen, was hohe Elektronenmobilitäten ermöglicht [81].

Wie in Abbildung 32 durch die strichlierten Linien erkennbar, kommt es bei 1,4- und 1,5-DAAQ nicht nur zu intra- sondern auch zu intermolekularen H-Brücken. Des Weiteren kommt es bei 1,5-DAAQ zu einem sehr symmetrischen Aufbau, da sich die durch H-Brücken verbundenen Schichten, mittels face-to-face π - π Interaktion anordnen. Die intermolekularen H-Brücken im 1,4-DAAQ sind zwar ebenfalls vorhanden, jedoch ist die Anordnung durch die π - π Interaktion nicht so symmetrisch wie in 1,5-DAAQ.

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

In der Literatur wird zwar von einem sehr symmetrischen Aufbau des 1,4-DAAQ berichtet, jedoch handelt es sich hierbei um das 1,4-DAAQ-Dihydrat, wodurch die direkten H-Brücken zwischen den DAAQ-Molekülen nicht mehr gegeben ist [82]. Aufgrund dieser intermolekularen Bindungen und der Struktur, sind sie dem QA ähnlich.

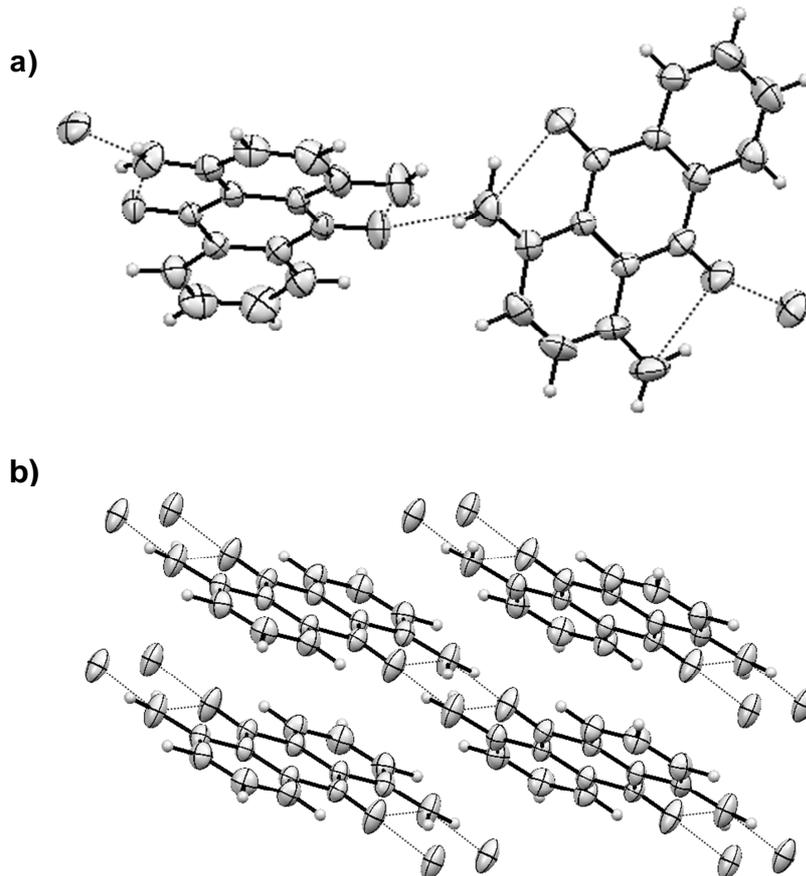


Abbildung 32 Berechnete Packung von **a)** 1,4-DAAQ und **b)** 1,5-DAAQ aus kristallographischen Daten der Literatur, [80] H-Brücken sind mittels strichlierter Linie dargestellt

Eine Möglichkeit die Kristallinität der DAAQ-Kristallschichten zu erhöhen, ist die Verwendung einer selbstorganisierenden Monolage (engl. Self Assembling Monolayer, SAM) als Zwischenschicht [83,84]. Beispielsweise berichten Flath et al. von hochsymmetrischen Bleisulfid und Zinksulfid Schichten die mittels SAM erreicht werden können [85]. Diese Kristallisationskontrolle findet man auch in der Natur. In vielen biologischen Systemen wird diese Art der Kristallisation genutzt um hochsymmetrische Dünnschichten abzuscheiden [86]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss von 2 verschiedenen Monolayer auf das Kristallwachstum von 1,4-DAAQ mittels XRR und XRD untersucht werden,

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

um eine mögliche Steigerung der Kristallsymmetrie zu erreichen. Alkylketten mit einer Carbonsäure sind bekannt für die Bildung von selbstordnenden Monolagen [87]. Aus diesem Grund wurde 4-Phosphonobutylsäure (im weiteren SAM I) verwendet.

Gupa et al. beschreiben SAMs aus n-Octylphosphonsäure (im weiteren SAM II), diese lassen sich sowohl aus einer Lösung, als auch mittels PVD auftragen [88]. In Abbildung 33 sind die Strukturen von SAM I und SAM II dargestellt. Die Idee hinter der geordneten Kristallisation von 1,4-DAAQ ist, dass sich im Fall von SAM I das 1,4-DAAQ mittels Wasserstoffbrückenbindungen an die Carbonsäure anlagert. SAM II soll eine apolare Oberfläche generieren. Dies soll zu einer symmetrischen Kristallschicht führen.

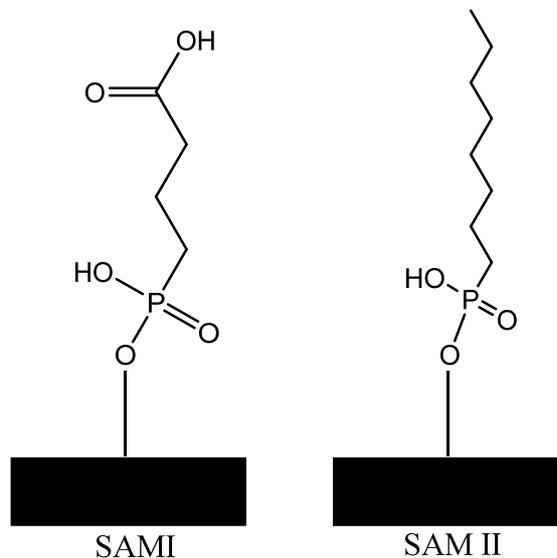


Abbildung 33: Schematische Darstellung der kovalenten Bindung der SAMs auf Si-Wafer, links: 4-Phosphonobutylsäure (SAM I), rechts n-Octylphosphonsäure (SAM II)

5.2. Experimentelles

5.2.1. Herstellung einer 1,4-DAAQ SAM Schicht

Für die XRR und XRD-Messungen wurden Proben mit einer 1,4-DAAQ/Phosphonsäure-SAM-Schicht hergestellt. Hierfür wurde ein 2x2 cm Si-Wafer für 20 min in 2-Propanol getaucht und im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Si-Wafer mittels O_2 -Plasma für 5 min geätzt. Das

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

jeweilige Phosphonsäurederivat wurde anschließend mittels Spincoating aufgebracht.

Dies erfolgte mit einem Karl Suss CT62 Spincoater. Hierfür wurde der gereinigte Si-Wafer am Rotor montiert und mit dem jeweiligen Phosphonsäurederivat benetzt.

Anschließend wurde das Programm mit einer Beschleunigung von 300 rpm/s gestartet. Die Drehzahl von 4000 rpm wurde für 30 s gehalten. Um überschüssiges Phosphonsäurederivat zu entfernen wurde der Si-Wafer mit Methanol mehrmals gespült. Nach dem Trocknen der Si-Wafer, wurde die 1,4-DAAQ Schicht mittels Spincoating aufgebracht. Dafür wurde eine 10 mg/ml 1,4-DAAQ Lösung in Chloroform aufgebracht und das Programm mit einer Beschleunigung von 300 rpm/s und einer maximalen Drehzahl von 2500 rpm für 30 s gestartet. Die so erreichten Schichtdicken der 1,4-DAAQ-SAM-Schicht befanden sich im Bereich von 100 nm.

Es wurden auch 1,4-DAAQ Schichten mittels Dropcoating hergestellt, indem die 10 mg/ml 1,4-DAAQ Lösung auf die SAM/Si-Wafer aufgetropft wurde und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampfte. Es wurden auch Schichten von 1,4-DAAQ ohne SAM hergestellt, um den Einfluss der SAMs zu untersuchen

5.2.2. Solarzellen Herstellung

Es wurden Vorversuche zur Herstellung von Homojunction-Solarzellen mit 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ durchgeführt. Jedoch war es nicht möglich Solarzellen ohne Kurschluss herzustellen. Daher wurde der Heterojunction-Aufbau weiter verfolgt.

DAAQ als sensibilisierende Zwischenschicht

Aufgrund der niedrigen HOMO/LUMO Lagen der DAAQ (siehe Kapitel 3.3.2) im Vergleich zu PSiF-DBT wurden Solarzelle mit folgendem Aufbau hergestellt: Glas/ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT:CIS/DAAQ/Al. In Abbildung 34 ist der Aufbau dieser Solarzelle schematisch dargestellt.

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

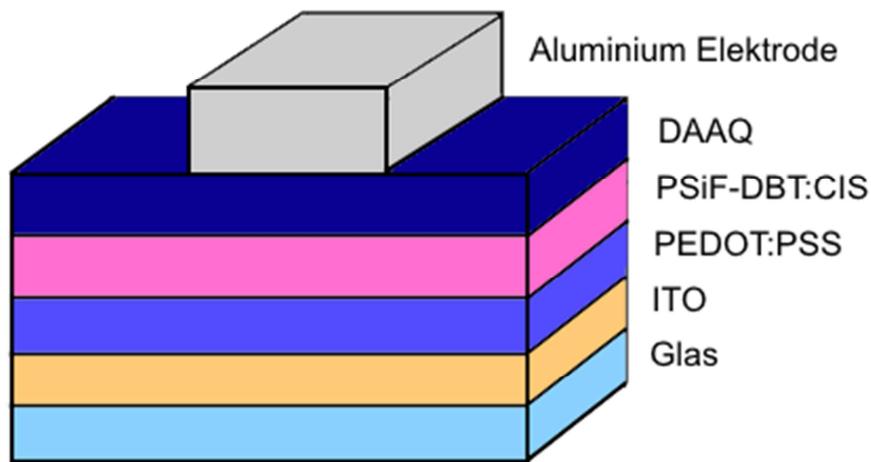


Abbildung 34: Aufbau der Bilayer DAAQ Solarzellen

DAAQ soll hier zum einen als Akzeptor dienen und des Weiteren ermöglichen dass mehr Anteile des solaren Spektrums absorbiert werden. Als Akzeptor wurde hier zusätzlich Kupfer-Indiumsulfid (CIS) Nanopartikel verwendet, da diese in Kombination mit PSiF-DBT als Donor, Solarzellen mit guten Effizienzen liefert [89]. Die CIS Partikel wurden in situ aus einem Metall-Heptylxanthat Precursor hergestellt.

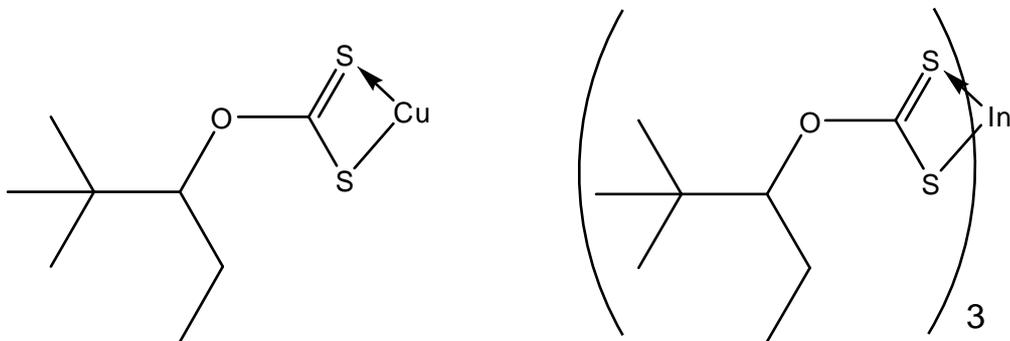


Abbildung 35 links: Kupfer-Heptylxanthat, rechts: Indium-Heptylxanthat-Precursor

Aufbringung der PSiF-DBT:Xanthat-Schicht

Ausgehend von den Glas/ITO/PEDOT:PSS-Substraten welche wie in 4.2.2 beschrieben hergestellt wurden, wurde eine PSiF-DBT-Metall-Heptylxanthat-Lösung bei unterschiedlichen Rakelgeschwindigkeiten (12.5 mm/s bzw. 15 mm/s) in der Glovebox aufgerakelt. Zur Herstellung der PSiF-DBT-Metall-Heptylxanthat-Lösung wurde zunächst das PSiF-DBT in Chlorbenzol (5 mg/mL) gelöst (ca. 12 h am Magnetrührer) und nach Zugabe der Kupfer-

Indium-Heptyl-Xanthat-Mischung (1:1.7 mol%) für weitere 15 min gerührt. Das Gewichtsverhältnis von PSiF-DBT:CIS betrug dabei 1:9 (w/w).

Thermische Umwandlung der Metall-Xanthate zu CIS

Die aufgetragenen PSiF-DBT:Xanthat-Schichten wurden bei 195°C für 30 min mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 11°C/min getempert. Dabei erfolgte die Umwandlung der Cu- und In-Xanthate zu CIS. Die Umwandlung erfolgte auf der Heizplatte wie unter Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Aufbringung der DAAQ Schicht.

Hierfür wurde auf die PSiF-DBT:CIS-Schicht eine DAAQ-Lösung (2 mg/ml) von 1,4-DAAQ bzw. 1,5-DAAQ in Tetrahydrofuran (THF) aufgerakelt. Anschließend wurde das THF auf einer Heizplatte bei 50°C für 15 min abgedampft. Als Referenz wurde eine Solarzelle ohne DAAQ-Schicht hergestellt.

Die Al-Elektrode wurde auf gleiche Weise wie unter Kapitel 4.2.2 beschrieben aufgedampft.

Bulk Heterojunction Solarzelle

Die Vorbereitung der Glas/ITO/PEDOT:PSS-Substrate erfolgte auf gleiche Weise wie für die Bilayer-Solarzelle beschrieben. Als Aktivschicht wurde PSiF-DBT:1,4-DAAQ und PSiF-DBT:1,5-DAAQ verwendet. Hierfür wurde PSiF-DBT und das jeweilige DAAQ in Massenverhältnissen PSiF-DBT:DAAQ von 1:1 bis 1:4 in Chlorbenzol gelöst und auf die Glas/ITO/PEDOT:PSS-Substrate aufgerakelt (15 mm/s). Der Aufbau ist in Abbildung 36 schematisch dargestellt.

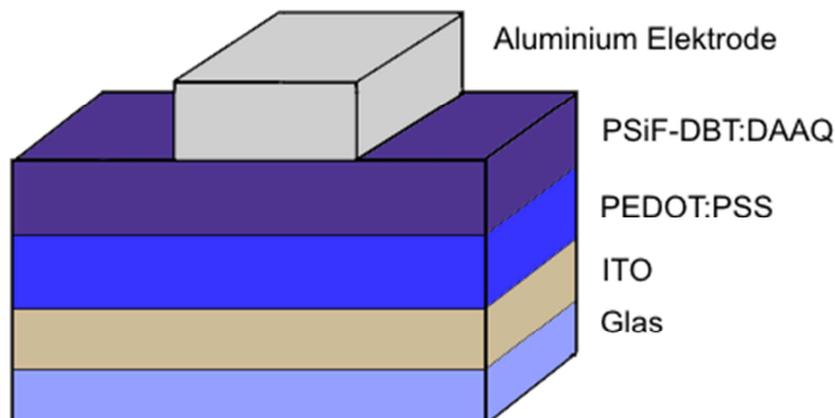


Abbildung 36: Aufbau der Bulk-Heterojunction Solarzelle

Auch hier wurde die Al-Elektrode auf gleiche Weise wie in Kapitel 4.2.2 aufgedampft. Anschließend wurden die Solarzellen bei 200°C für 30 min mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 11°/min getempert.

5.2.3. Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Solarzellen wurden I-V Kennlinien aufgenommen und die Schichtdicken/Rauigkeit wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben bestimmt. Zur Untersuchung der Solarzellen Morphologie wurden lichtmikroskopische Aufnahmen durchgeführt.

Die SAM-Schichtdicken wurden mittels Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmt. Zur Untersuchung ob sich 1,4-DAAQ symmetrisch an die SAM Schicht anordnet wurden Röntgendiffraktionsmessungen (XRD) durchgeführt. Die Messungen erfolgten am Institut für Festkörperphysik der TU-Graz und wurden von Prof. Roland Resel durchgeführt.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

5.3.1. XRD/XRR der 1,4-DAAQ/SAMs

Die XRR-Messungen der Si-Wafer mit SAM I bzw. SAM II aber ohne 1,4-DAAQ ergeben eine Schichtdicke für beide SAMs im Bereich von 1 nm. Die XRR Messung deutet darauf hin, dass es bei SAM I zu einer selbst organisierenden Monolage kommt, bei SAM II jedoch nicht. Um eine mögliche Anlagerung von 1,4-DAAQ auf die SAM zu untersuchen, wurden XRD Messungen durchgeführt. Es konnte jedoch keine höhere Kristallordnung durch die Einführung einer SAM mittels XRD gemessen werden. Wie in Abbildung 37 erkennbar, kommt es zwar zu schwachen Signalen bei den Winkeln 22,8°, 28,0° und 31,5° für eine 1,4-DAAQ/SAM I- Schicht, im Vergleich zu einer 1,4-DAAQ-Schicht ohne SAM, jedoch lässt sich keine eindeutige Aussage über höher geordnete 1,4-DAAQ-Schichten treffen. Bei den XRD-Messungen der 1,4-DAAQ-Schichten, welche mittels Spincoating auf die SAM/Si-Wafer aufgebracht wurden, kam es zu keiner höheren Ordnung der 1,4-DAAQ-Moleküle wie in Abbildung 38 erkennbar ist.

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

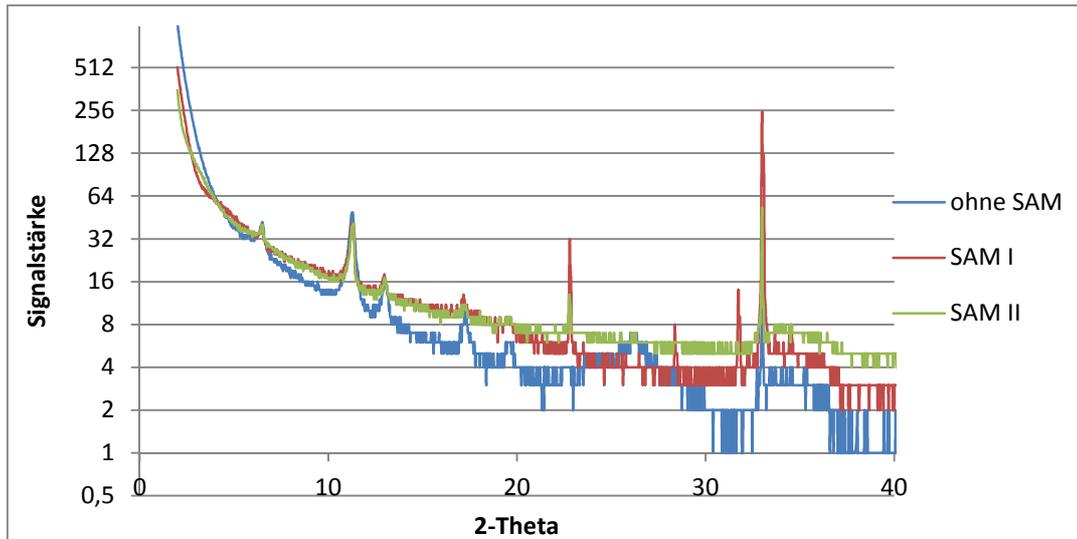


Abbildung 37: logarithmische Darstellung der XRD Signale, 1,4-DAAQ Schichten wurden mittels Dropcoating auf die SAM/Si-Wafer aufgebracht

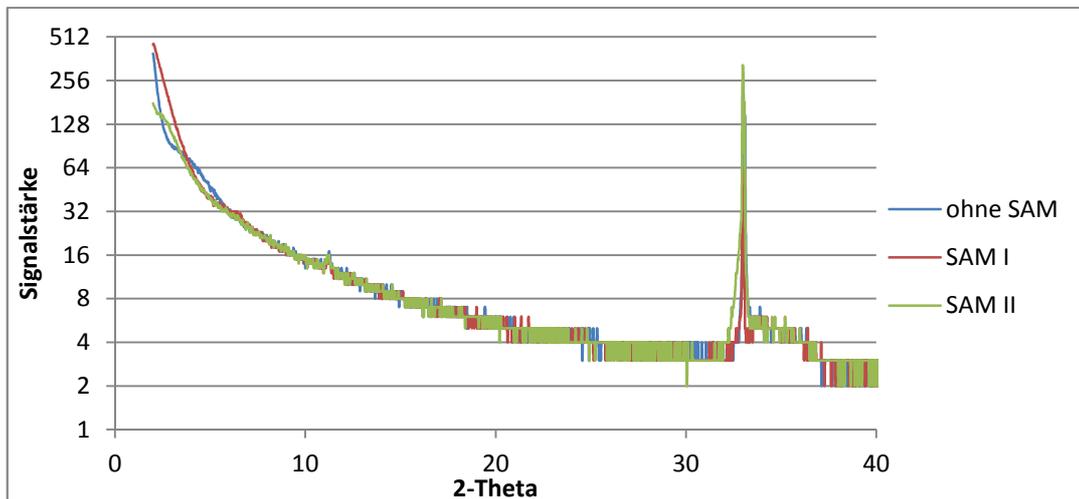


Abbildung 38: logarithmische Darstellung der XRD Signale, 1,4-DAAQ Schichten wurden mittels Spincoating auf die SAM/Si-Wafer aufgebracht

Es sollten noch weitere Versuche unternommen werden, um mittels SAM eine hoch symmetrische Kristallschicht zu erreichen. Dabei könnten Versuche mit SAMs mit aromatischen Seitenketten verwendet werden, um eine stärkere π - π Wechselwirkung zwischen SAM und 1,4-DAAQ zu erreichen. Eventuell ist auch die Kombination aus aromatischen Seitenketten und Seitenketten mit Carbonylgruppen sinnvoll, um auch die H-Brücken zwischen SAM und 1,4-DAAQ zu nutzen.

5.3.2. DAAQ als sensibilisierende Zwischenschicht

Die Solarzellen mit diesem Aufbau wurden mittels PSiF-DBT als Donor und CIS als Akzeptor hergestellt [66]. Als weiterer Akzeptor wurde eine 1,4-DAAQ- bzw. eine 1,5-DAAQ-Schicht aufgerakelt. In Abbildung 39 sind die Energielagen der einzelnen Schichten dargestellt. Die Werte für CIS wurde aus der Literatur entnommen und sind aufgrund der Teilchengröße der CIS-Nanopartikel als Bereich angegeben [90]

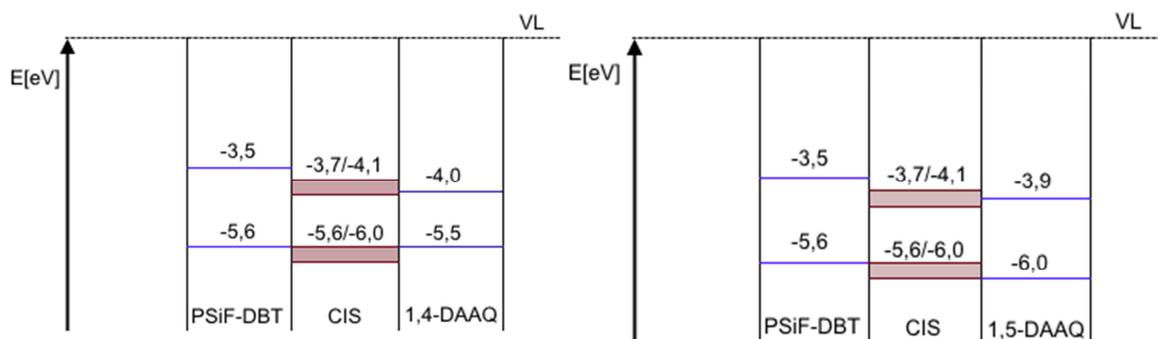


Abbildung 39: Energiediagramme der Solarzellen mit den gemessenen HOMO/LUMO Lagen von PSiF-DBT, 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ aus Kapitel 3.3.2, die HOMO/LUMO Bereiche für CIS wurden aus der Literatur entnommen [90].

Es stellte sich heraus, dass die Solarzellen mit DAAQ in THF von 2 mg/ml, wie unter Kapitel 5.2.2 beschrieben, die besten Resultate liefern. Um Schichtdicken zwischen 110 – 150 nm zu erreichen, wurden entsprechende Rakelgeschwindigkeiten gewählt. Aus den Schichtdickenmessungen geht hervor, dass die DAAQ Schichtdicken im Bereich von 30 nm liegen.

In Abbildung 40 sind die Kennlinien der Solarzellen mit einer DAAQ Schicht als Bilayer abgebildet. Die Kennlinien entsprechen einer Solarzellencharakteristik. Im Vergleich der charakteristischen Parameter mit einer Referenzsolarzelle ohne DAAQ Schicht, wie in Abbildung 41 erkennbar, führt die Einführung einer DAAQ Schicht zu einer Verschlechterung der Effizienz. Obwohl sich der V_{OC} und FF kaum verändern, sinkt der I_{SC} und somit die Effizienz. Eine mögliche Erklärung ist, dass die DAAQ Schicht zwar eine gewisse Leitfähigkeit besitzt, jedoch nicht den Ladungstransport fördert. Dies führt wiederum zu einer Rekombination der Ladungen und somit zu einer schlechten Effizienz [91].

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

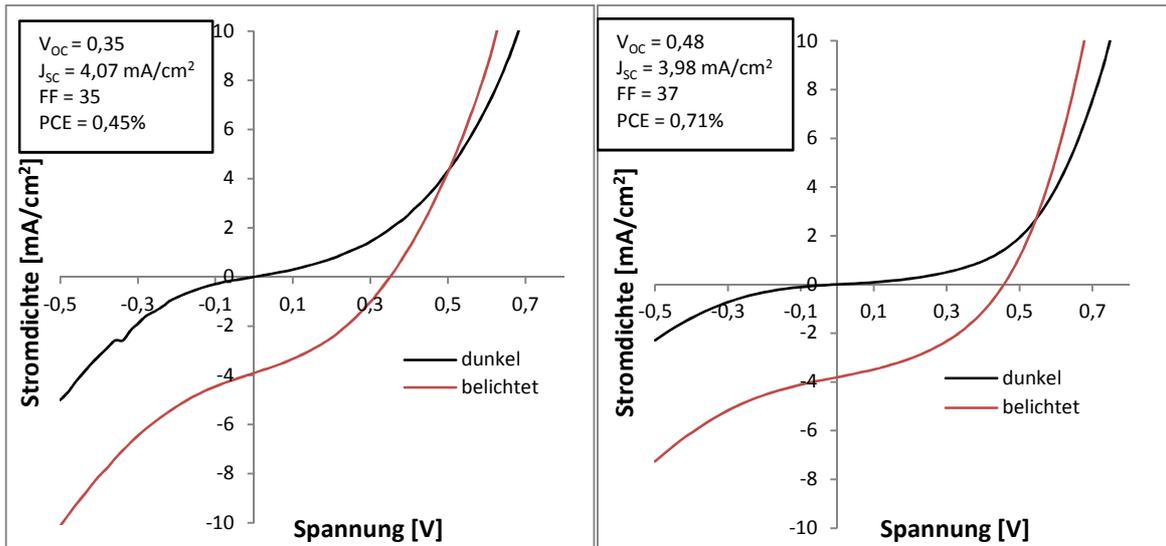


Abbildung 40: Hell- und Dunkelkennlinien der Solarzellen mit einer 1,4-DAAQ bzw. 1,5-DAAQ Akzeptor Schicht. Links 1,4-DAAQ, rechts 1,5-DAAQ

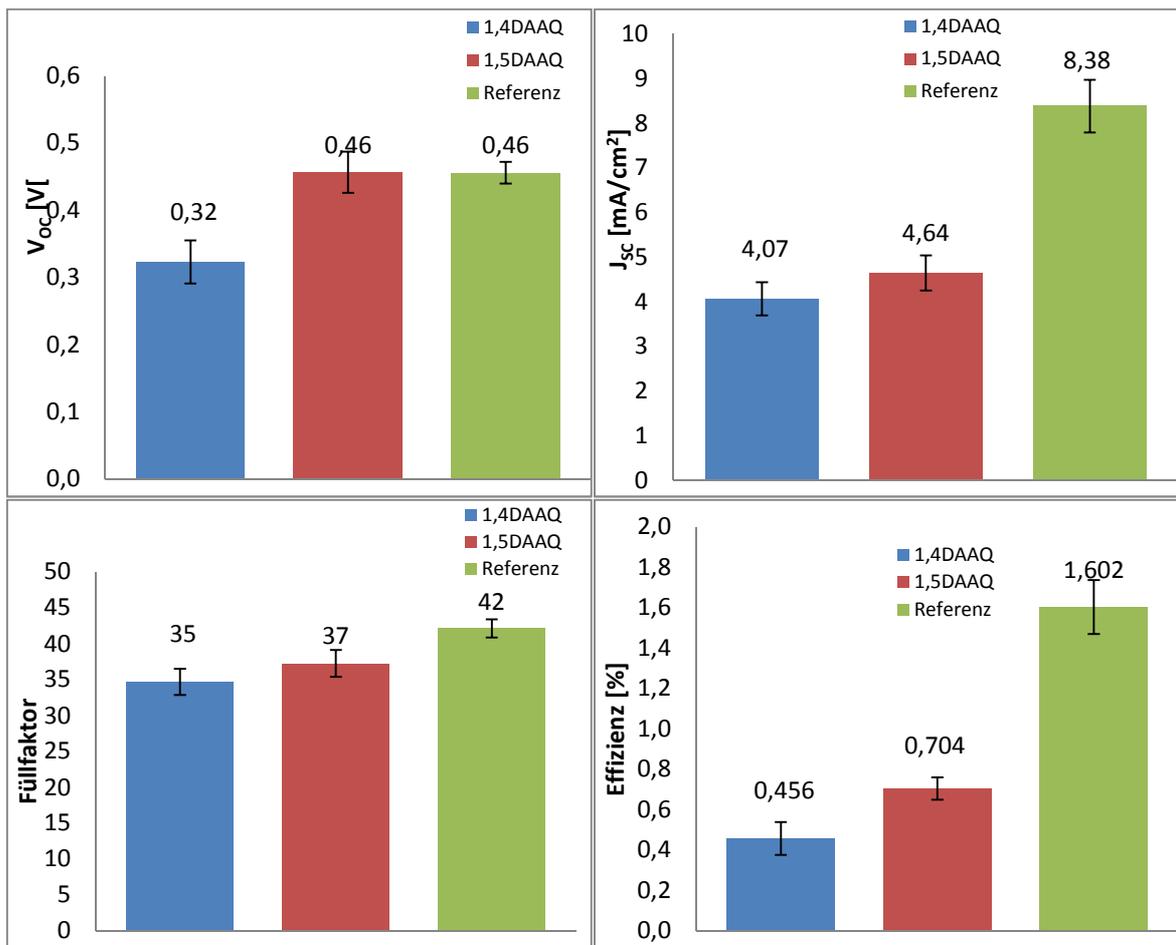


Abbildung 41: Durchschnitts Parameter der DAAQ Solarzellen, Referenzsolarzelle ohne DAAQ Zwischenschicht in grün

Durch den zusätzlichen Einbau von Farbstoffen – wie in diesem Fall von Anthrachinon-Derivaten wie 1,4-DAAQ bzw. 1,5-DAAQ – konnte keine Verbesserung des bisher bestehenden Bulk-Heterojunction-Systems ohne Farbstoff erreicht werden. Ein weiteres Problem dabei stellt u.a. die begrenzte Löslichkeit der Farbstoffe in gängigen Lösungsmitteln dar.

5.3.3. Bulk-Heterojunction-Solarzelle

Aufgrund des niedrigeren LUMO von -4,0 eV für 1,4-DAAQ und -3,9 eV für 1,5-DAAQ gegenüber -3,5 eV für PSiF-DBT wurde DAAQ als Akzeptor in einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle verwendet. Auch die HOMO-Lagen von -5,5 eV für 1,4-DAAQ und -6,0 eV für 1,5-DAAQ gegenüber -5,6 eV für PSiF-DBT, sollten eine Ladungstrennung ermöglichen.

Um das ideale m/m Verhältnis von PSiF-DBT und DAAQ zu ermitteln wurden Solarzellen mit verschiedenen m/m Verhältnissen gebaut. Es stellte sich heraus, dass ein m/m Verhältnis von 1:1 optimal ist.

In Abbildung 42 sind die Kennlinien der DAAQ:PSiF-DBT Solarzellen mit einem m/m Verhältnis von 1:1 dargestellt. Es wurden Solarzellen mit Schichtdicken von 120nm und Rauigkeiten im Bereich von 3nm hergestellt. Die Schichtdicke konnte mittels Rakelgeschwindigkeit und Konzentration der Ausgangslösungen beeinflusst werden.

Die Solarzellen mit 1,4-DAAQ lieferten Effizienzen von 0,014% aufgrund des hohen V_{OC} von 0,81 V. Die Solarzelle mit 1,5-DAAQ lieferte eine Effizienz von 0,006% und einen V_{OC} von 0,49 V. Die niedrige Effizienz der Solarzelle ist mit den relativ niedrigen J_{sc} von 44,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ für 1,5-DAAQ und 68,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ für 1,4-DAAQ zu erklären.

5. Solarzellen mit Diaminoanthrachinone

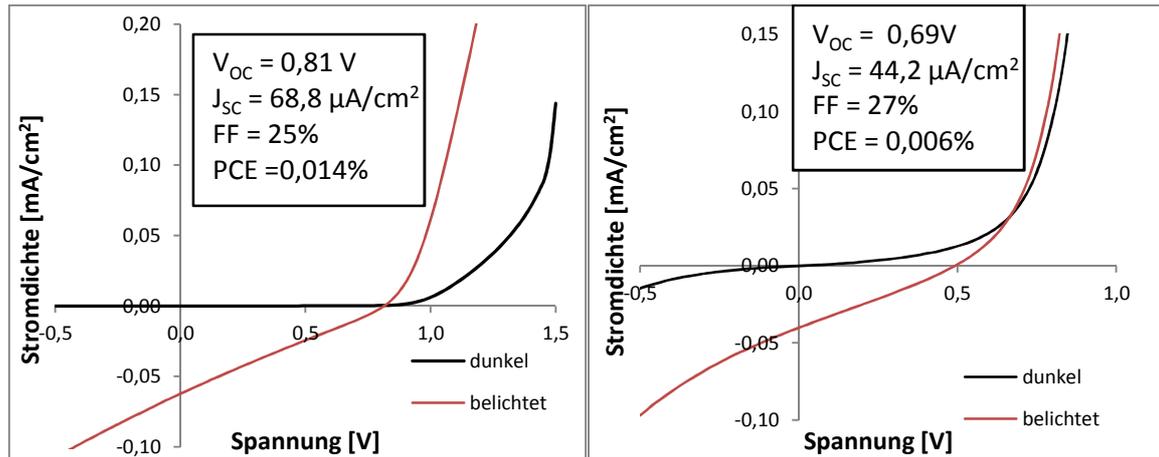


Abbildung 42: links Solarzellenkennlinie von 1,4-DAAQ:PSiF-DBT, rechts Solarzellenkennlinie von 1,5-DAAQ:PSiF-DBT

Eine Ursache der niedrigen I_{SC} der Solarzellen könnte das Polykristalline Netzwerk der DAAQ sein. Aufgrund der geringen Exzitonendiffusionslänge führt ein ungeordnetes polykristallines Netzwerk zu einer deutlichen Verschlechterung der Effizienz durch Rekombination der Ladungen [92,93]. In Abbildung 43 ist dieses Polykristallines Netzwerk einer 1,4-DAAQ:PSiF-DBT Solarzelle in einer lichtmikroskopischen Aufnahme erkennbar.

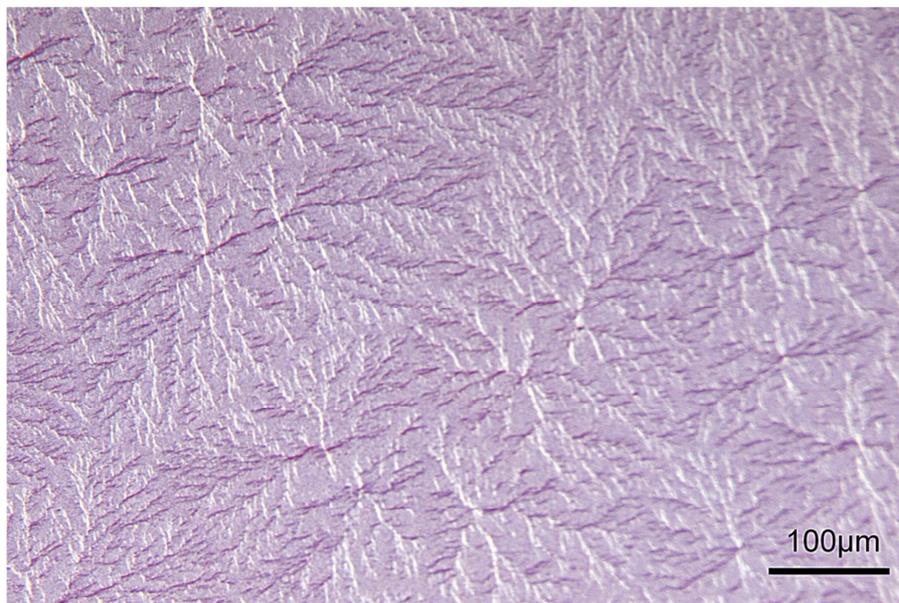


Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahme einer 1,4-DAAQ Solarzelle mit polykristallinem Netzwerk

In dieser Solarzelle fungiert DAAQ als Akzeptor und dieser ist es der maßgeblich den V_{OC} beeinflusst [94]. In der Literatur wird des Weiteren ein

6. Zusammenfassung und Ausblick

linearer Zusammenhang zwischen V_{OC} und der Differenz zwischen $HOMO_{Donor}$ und $LUMO_{Akzeptor}$ beschrieben, wie in Formel 5.1 ersichtlich [95]:

$$V_{OC} = \frac{1}{q} (|E_{HOMO,D}| - |E_{LUMO,A}| - 0,3) \quad 5.1$$

Hier ist q die Elementarladung und 0,3 ein empirisch gefundener Wert, daraus ergibt sich ein maximal erreichbarer V_{OC} für 1,4-DAAQ von 1,2 V. Für 1,5-DAAQ ergibt sich ein maximaler V_{OC} von 1,3 V. Damit lässt sich der hohe V_{OC} dieser Solarzellen erklären.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der Photovoltaik werden organische Halbleiter immer wichtiger. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber anorganischen Halbleitern sind die niedrigen Prozesstemperaturen und somit der Einsatz auf flexiblen Substraten. Aufgrund der geringen Ladungsträgermobilität und der geringen Luftstabilität ist der kommerzielle Erfolg der organischen Photovoltaik bisher ausgeblieben.

In dieser Masterarbeit wurde eine neue Klasse von organischen Halbleitern für die Anwendung in Solarzellen untersucht. Dabei wurden H-Brückenbildende Pigmente mit ambipolarer Leitfähigkeit verwendet. Dabei sollten die Pigmente in Kombination mit Polymeren in einem Heterojunction-Aufbau, sowie in einem Homojunction-Aufbau hergestellt werden. Um das HOMO und LUMO der Polymere und der Pigmente zu bestimmen, wurden diese mittels CV und UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Als Pigmente wurde Chinacridon, 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ gewählt. Chinacridon wurde gewählt, da dies bereits als Aktivmaterial in Solarzellen verwendet wurde, und gute Ergebnisse zeigte [37,64]. Der Ansatz einer Heterojunction-Solarzelle mit Chinacridon als Akzeptor und PSiF-DBT als Donor ist jedoch neu. Um die Löslichkeit des Chinacridons in apolaren Lösungsmitteln zu erhöhen, wurde eine t-BOC-Schutzgruppe eingeführt. Diese Heterojunction-Solarzelle zeigt einen guten V_{OC} von 0,6 V, jedoch ist die Effizienz mit 0,035% eher gering. Dies dürfte auf die Morphologie der Schichten zurückzuführen sein. Es sollten noch weitere Versuche durchgeführt werden, um die Morphologie positiv zu beeinflussen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Homojunction-Solarzellen mit Chinacridon wurden in einer PS-Matrix hergestellt. Dabei stellte sich heraus, dass es zu Kurzschlüssen direkt nach der Herstellung kommt. Nach einigen Stunden an Luft jedoch, verbessert sich die Kennlinie der Solarzellen deutlich. Wie in Abbildung 44 erkennbar, kommt es dabei zu einer außerordentlich hohen V_{OC} von 1,93 V und liegt somit nahe dem Bandgap von Chinacridon von 2,02 eV. Eine mögliche Erklärung ist, dass es beim Kontakt mit Luft zur Bildung einer Aluminiumoxid-Zwischenschicht kommt, welche die Kurzschlüsse verhindert und sich positiv auf den V_{OC} der Zelle auswirkt. Jedoch ist auch hier der I_{SC} sehr gering, was zu niedrigen Effizienzen führt. Dieser Aufbau konnte mittels höheren Anteilen an PS weiter optimiert werden. Dies führte zu einer Effizienz von 0,018% mit einem V_{OC} von 0,91 V und einem J_{SC} von $91,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Es sollte die Rolle des Aluminiumoxids in weiteren Versuchen aufgeklärt werden.

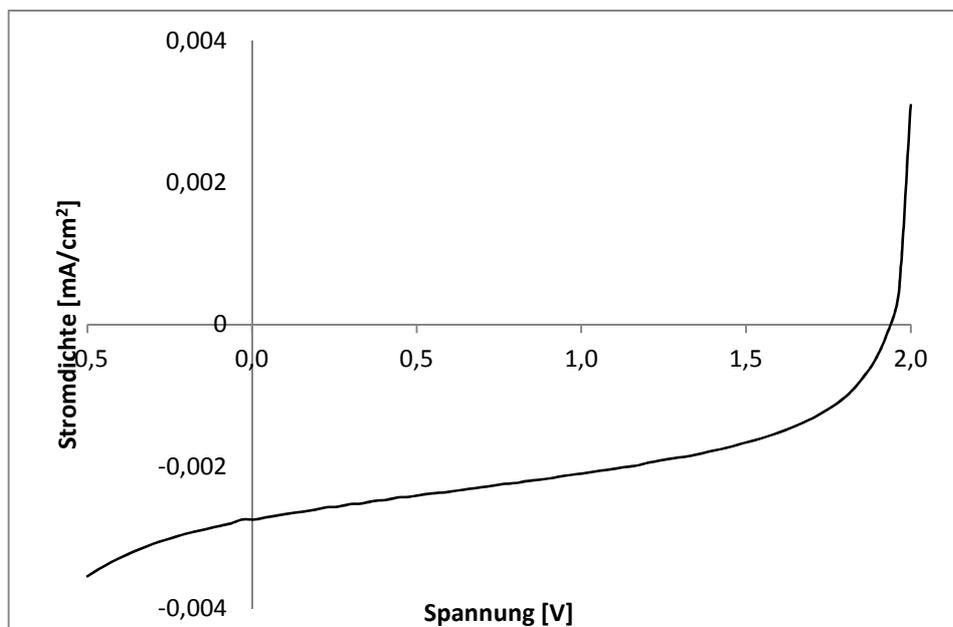


Abbildung 44: Kennlinie einer Homojunction-QA-Solarzelle unter Belichtung

Die Vorversuche mit 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ in einer Homojunction-Solarzelle zeigten kein befriedigendes Ergebnis, da es immer zu Kurzschlüssen kam. Daher wurde der Heterojunction-Aufbau weiter verfolgt. Da bei H-brückenbildenden Pigmenten die Morphologie eine große Rolle spielt, wurde versucht diese mittels einer SAM zu beeinflussen. Es zeigte sich dass die Beeinflussung der Kristallinität einer DAAQ Schicht mittels SAM sehr schwierig ist. Dies konnte mittels XRD bestätigt werden. Ein möglicher

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ausweg wäre die DAAQ Schicht mittels PVD anstatt lösungsbasierend aufzutragen, um kontrolliertere Kristallisationsbedingungen zu schaffen.

Aufgrund der passenden HOMO/LUMO Lagen von PSiF-DBT zu 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ wurden diese im Heterojunction-Aufbau verwendet. Dabei zeigen auch die Solarzellen mit DAAQ einen sehr hohen V_{OC} von bis zu 0,81V, jedoch auch sind hier auch die Photoströme eher gering, wie in Abbildung 45 dargestellt. Dies führt wiederum zu niedrigen Effizienzen im Bereich von 0,02% führt.

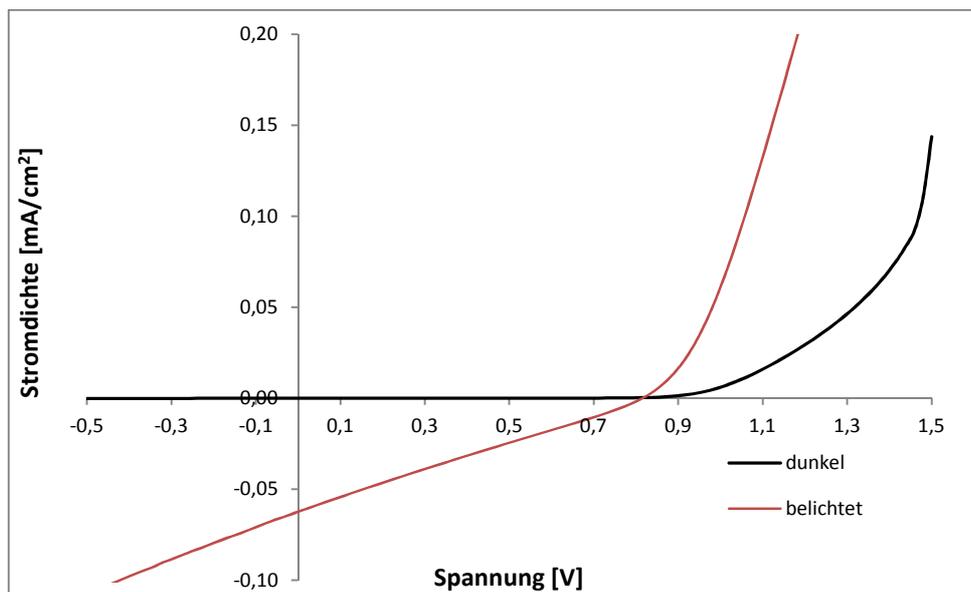


Abbildung 45: J-V Kennlinien einer 1,4-DAAQ:PSiF-DBT Solarzelle

Der in dieser Diplomarbeit gemessene hohe V_{OC} H-brückenbildenden Solarzellen sollte der Anstoß zu weiteren Versuchen mit dieser neuen Klasse von Solarzellen sein. Wenn es gelingt die Morphologien der Schichten weiter zu beeinflussen, ist es wahrscheinlich dass sich dies positiv auf die bis jetzt niedrigen Photoströme auswirkt. Vor allem der Ansatz des Homojunction-Aufbaus ist sehr interessant, da somit die Limits der Effizienz einer OPV von geschätzten 14% aufgehoben werden könnten und dadurch kostengünstige, luftstabile, effiziente Solarzellen möglich werden [13,31,33,37].

7. Literaturverzeichnis

- (1) Von Goethe, J. W. *Maximen Und Reflexionen, Poetische Werke [Band 1–16]. Berliner Ausgabe 1960.*
- (2) OECD. *ECONOMIC OUTLOOK. OECD Publ. 2013, 1.*
- (3) IEA. *Solar Energy Perspectives , Key World Energy Statistics. O. Publ. 2013, 17–44.*
- (4) Field, C.B., V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, L. L. W. *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Cambridge Univ. Press 2014, 1–32.*
- (5) Hippel, F. *The Uncertain Future of Nuclear Energy. 2010.*
- (6) IPCC Working Group III, *Climate Change, The IPCC Scientific Assessment. 1990.*
- (7) IEA. *Solar Energy Perspectives , Key World Energy Statistics. O. Publ. 2012.*
- (8) Darling, S. B.; You, F. *The Case for Organic Photovoltaics. RSC Adv. 2013, 3, 17633.*
- (9) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Solar Cell Efficiency Tables (version 39). Prog. Photovolt Res. Appl. 2012, 20, 12–20.*
- (10) Lewis, N. S. *Toward Cost-Effective Solar Energy Use. Science 2007, 315, 798–801.*
- (11) Krebs, F. C. *Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2009, 93, 394–412.*
- (12) Heliatec. [Http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-Weltrekord-Fur-Organische-Solarzellen-Heliatek-Behauptet-Sich-Mit-12-Zelleffizienz-Als-Technologiefuhrer/?lang=en](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-Weltrekord-Fur-Organische-Solarzellen-Heliatek-Behauptet-Sich-Mit-12-Zelleffizienz-Als-Technologiefuhrer/?lang=en). **2013.**
- (13) Koster, L. J. A.; Shaheen, S. E.; Hummelen, J. C. *Pathways to a New Efficiency Regime for Organic Solar Cells. Adv. Energy Mater. 2012, 2, 1246–1253.*
- (14) Petrova-Koch, V.; Hezel, R.; Goetzberger, A. *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Springer Berlin ISBN: 978–3–540–79358–8.*

7. Literaturverzeichnis

- (15) Hertz, H. Ueber Einen Einfluss Des Ultravioletten Lichtes Auf Die Elektrische Entladung. *Ann. der Phys. und Chemie* **1887**, 267, 983.
- (16) Einstein, A. Über Einen Die Erzeugung Und Verwandlung Des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **1905**, 332, 132–148.
- (17) Nobelprice.org. The Nobel Prize in Physics 1921, Adresse: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/.
- (18) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
- (19) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 44). *Prog. Photovolt Res. Appl.* **2014**, 22, 701–710.
- (20) Morel, D. L.; Ghosh, a. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. High-Efficiency Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 32, 495.
- (21) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, a J.; Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, 258, 1474–1476.
- (22) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, P. A. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science* **2002**, 295, 2425–2427.
- (23) Facchetti, A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications †. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 733–758.
- (24) Pron, A.; Rannou, P.; Synthe, Â. Processible Conjugated Polymers : From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 135–190.
- (25) Mayer, A. C.; Scully, S. R.; Hardin, B. E.; Rowell, M. W.; McGehee, M. D. Polymer-Based Solar Cells A Significant Fraction of the Cost of Solar Panels Comes from the. **2007**, 10, 28–33.
- (26) Wright, M.; Uddin, A. Organic—inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, 107, 87–111.
- (27) Koch, N. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *Chemphyschem* **2007**, 8, 1438–1455.
- (28) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells : Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science (80-)*. **1995**, 270, 1789–1791.

7. Literaturverzeichnis

- (29) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H. Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- (30) Tang, C. W. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- (31) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839–3856.
- (32) Glowacki, E. D.; Leonat, L.; Voss, G.; Bodea, M.; Bozkurt, Z.; Irimia-Vladu, M.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Natural and Nature-Inspired Semiconductors for Organic Electronics. *Org. Semicond. Sensors Bioelectron. IV* **2011**, *8118*, 81180M–81180M–10.
- (33) Irimia-Vladu, M.; Głowacki, E. D.; Troshin, P. a; Schwabegger, G.; Leonat, L.; Susarova, D. K.; Krystal, O.; Ullah, M.; Kanbur, Y.; Bodea, M. a; Razumov, V. F.; Sitter, H.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Indigo--a Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 375–380.
- (34) Głowacki, E. D.; Leonat, L.; Voss, G.; Bodea, M.-A.; Bozkurt, Z.; Ramil, A. M.; Irimia-Vladu, M.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Inverters with the Natural Material Tyrian Purple. *AIP Adv.* **2011**, *1*, 042132.
- (35) Lüttke, W.; Klessinger, M. Theoretische Und Spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2342–2357.
- (36) Baeyer, A.; Drewsen, V. Darstellung von Indigblau Aus Orthonitrobenzaldehyd. *Berichte der Dtsch. Chem. Gemeinschaft* **1882**, *15*, 2856– 2864.
- (37) Daniel Głowacki, E.; Leonat, L.; Irimia-Vladu, M.; Schwödiauer, R.; Ullah, M.; Sitter, H.; Bauer, S.; Serdar Sariciftci, N. Intermolecular Hydrogen-Bonded Organic semiconductors—Quinacridone versus Pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 023305.
- (38) Wright, M.; Uddin, A. Organic—inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *107*, 87–111.
- (39) ASTM. The Reference AM 1.5 Spectra, DOI: 10.1520/C0033-03. **2003**.
- (40) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, a. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.

7. Literaturverzeichnis

- (41) Al-Ibrahim, M.; Roth, H.-K.; Schroedner, M.; Konkin, A.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Scharff, P.; Sensfuss, S. The Influence of the Optoelectronic Properties of poly(3-Alkylthiophenes) on the Device Parameters in Flexible Polymer Solar Cells. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 65–77.
- (42) Heinze, J. Cyclic Voltammetry - "Electrochemical Spectroscopy." *Angew. Chemie* **1984**, *23*.
- (43) Andrade, B. W. D. Ö.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. Relationship between the Ionization and Oxidation Potentials of Molecular Organic Semiconductors. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 11–20.
- (44) Veldman, D.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939–1948.
- (45) Beverina, L.; Drees, M.; Facchetti, A.; Salamone, M.; Ruffo, R.; Pagani, G. a. Bulk Heterojunction Solar Cells - Tuning of the HOMO and LUMO Energy Levels of Pyrrolic Squaraine Dyes. *European J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5555–5563.
- (46) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- (47) Pavlishchuk, V. V; Addison, A. W. Conversion Constants for Redox Potentials Measured versus Different Reference Electrodes in Acetonitrile Solutions at 25°C. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- (48) Tti, S. T. The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note. **1986**, *58*, 955–966.
- (49) Tsierkezos, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289–302.
- (50) Seibold, E. A.; Sutton, L. E. Structure of Ferrocene. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1967.
- (51) Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M.C., Woodward, R. . The Structure of Iron Biscyclopentadi- Enyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- (52) Kealy, T. J.; Paulson, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **1951**, *168*.
- (53) Elsevier Sequoia, S. A. Electrochemical Formation of Stable Ferrocene Anion and the Formal Rate Constant of the Ferrocene. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 301–305.

7. Literaturverzeichnis

- (54) Buck, R. P.; Lindner, E. R. N. Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2527–2536.
- (55) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol.* **1966**, *15*, 627.
- (56) Mudryi, A. V.; Victorov, I. A.; Gremenok, V. F.; Patuk, A. I.; Shakin, I. A.; Yakushev, M. V. Optical Spectroscopy of Chalcopyrite Compounds CuInS₂, CuInSe₂ and Their Solid Solutions. *Thin Solid Films* **2003**, *432*, 197–199.
- (57) Saini, V.; Abdulrazzaq, O.; Bourdo, S.; Dervishi, E.; Petre, A.; Bairi, V. G.; Mustafa, T.; Schnackenberg, L.; Viswanathan, T.; Biris, A. S. Structural and Optoelectronic Properties of P3HT-Graphene Composites Prepared by in Situ Oxidative Polymerization. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 054327.
- (58) Previti, F.; Patanè, S.; Allegrini, M. Polymer Heterostructures with Embedded Carbon Nanotubes for Efficient Photovoltaic Cells. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 9877–9879.
- (59) Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.; Durrant, J. R. Device Annealing Effect in Organic Solar Cells with Blends of Regioregular poly(3-Hexylthiophene) and Soluble Fullerene. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063502.
- (60) Leonat, L.; Sb, G.; Br, I. V.; Cyclic, I. Cyclic Voltammetry For Energy Levels Estimation Of Organic Materials. *U.P.B. Sci. Bull.* **2013**, *75*.
- (61) Labana, S. S.; Labana, L. L. Quinacridones. *Chem. Rev.* **1967**, *67*.
- (62) Wagner, T.; Györök, M.; Huber, D.; Zeppenfeld, P.; Głowacki, E. D. Quinacridone on Ag(111): Hydrogen Bonding versus Chirality. *J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces* **2014**, *118*, 10911–10920.
- (63) Głowacki, E. D.; Voss, G.; Demirak, K.; Havlicek, M.; Sünger, N.; Okur, A. C.; Monkowius, U.; Gąsiorowski, J.; Leonat, L.; Sariciftci, N. S. A Facile Protection-Deprotection Route for Obtaining Indigo Pigments as Thin Films and Their Applications in Organic Bulk Heterojunctions. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49*, 6063–6065.
- (64) Chen, T. L.; Chen, J. J.-A.; Catane, L.; Ma, B. Fully Solution Processed P-I-N Organic Solar Cells with an Industrial Pigment – Quinacridone. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1126–1131.
- (65) Głowacki, E. D.; Irimia-Vladu, M.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Hydrogen-Bonds in Molecular Solids – from Biological Systems to Organic Electronics. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 3742.
- (66) Rath, T.; Edler, M.; Haas, W.; Fischereder, A.; Moscher, S.; Schenk, A.; Trattnig, R.; Sezen, M.; Mauthner, G.; Pein, A.; Meischler, D.; Bartl, K.; Saf, R.; Bansal, N.; Haque, S.; Hofer, F.; List, E. J. W.; Trimmel, G. A Direct

7. Literaturverzeichnis

- Route Towards Polymer/Copper Indium Sulfide Nanocomposite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1046–1050.
- (67) Nikiforov, M. P.; Lai, B.; Chen, W.; Chen, S.; Schaller, R. D.; Strzalka, J.; Maser, J.; Darling, S. B. Detection and Role of Trace Impurities in High-Performance Organic Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1513.
- (68) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
- (69) Liu, J.; Shi, Y.; Yang, Y. Solvation-Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer-Based Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 420.
- (70) Parlak, E. A. The Blend Ratio Effect on the Photovoltaic Performance and Stability of Poly (3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) and poly(3-octylthiophene):PCBM Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 174–184.
- (71) Case, L. Limits on the Open-Circuit Voltage and Efficiency. **1984**.
- (72) Schmidt, J.; Merkle, A.; Hoex, B.; Sanden, M. C. M. Van De; Kessels, W. M. M.; Brendel, R. Atomic-Layer-Deposited Aluminum Oxide For The Surface Passivation Of High-Efficiency Silicon Solar Cells. *Photovolt. Spec. Conf.* **2008**, *33*, 2–6.
- (73) Lai, T.-H.; Tsang, S.-W.; Manders, J. R.; Chen, S.; So, F. Properties of Interlayer for Organic Photovoltaics. *Mater. Today* **2013**, *16*, 424–432.
- (74) Zafar, S.; Khan, Z. H.; Khan, M. S. Experimental and Theoretical Investigations of Nonlinear Optical Properties of 1,4-Diamino-9,10-Anthraquinone. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *114*, 164–169.
- (75) Dahiya, P.; Kumbhakar, M.; Mukherjee, T.; Pal, H. Effect of the Amino and Hydroxy Substituents on the Photophysical Properties of 1,4-Disubstituted-9,10-Anthraquinone Dyes. *J. Mol. Struct.* **2006**, *798*, 40–48.
- (76) Morley, J. O.; Furlong, P. J. Synthesis and Calculated Properties of Some 1,4-Bis(amino)anthracene-9,10-Diones. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4005–4014.
- (77) Brovelli, F.; Rivas, B. L.; Bernède, J. C.; del Valle, M. A.; Díaz, F. R.; Berredjem, Y. Electrochemical and Optical Studies of 1,4-Diaminoanthraquinone for Solar Cell Applications. *Polym. Bull.* **2006**, *58*, 521–527.
- (78) Berredjem, Y.; Karst, N.; Cattin, L.; Lakhdar-Toumi, A.; Godoy, A.; Soto, G.; Diaz, F.; Del Valle, M. A.; Morsli, M.; Drici, A.; Boulmouk, A.; Gheid, A. H.;

- Khelil, A.; Bernède, J. C. The Open Circuit Voltage of Encapsulated Plastic Photovoltaic Cells. *Dye. Pigment.* **2008**, *78*, 148–156.
- (79) Jamali, M.; Berne, J. C.; Rabiller, C. Effect of the Substitution Pattern of Diaminoanthraquinone on Some Physical Properties. **1998**, *316*, 309–316.
- (80) Milić, D.; Džolić, Z.; Cametti, M.; Prugovečki, B.; Žinić, M. Supramolecular Architectures of Simple Aminoanthraquinones: Revised Structure of 1-Aminoanthraquinone. *J. Mol. Struct.* **2009**, *920*, 178–182.
- (81) Naoi, K.; Suematsu, S.; Hanada, M.; Takenouchi, H. Enhanced Cyclability of π - π Stacked Supramolecular (1,5-Diaminoanthraquinone) Oligomer as an Electrochemical Capacitor Material. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A472.
- (82) Kashino, S.; Senoo, K.; Haisa, M. Structure of 1,4-Diaminoanthraquinone Dihydrate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 1044–1046.
- (83) Zhang, J.; Liu, A.; Han, Y.; Ren, Y.; Gong, J.; Li, W.; Wang, J. Effects of Self-Assembled Monolayers on Selective Crystallization of Tolbutamide. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5498–5506.
- (84) Zhang, C.-Y.; Shen, H.-F.; Wang, Q.-J.; Guo, Y.-Z.; He, J.; Cao, H.-L.; Liu, Y.-M.; Shang, P.; Yin, D.-C. An Investigation of the Effects of Self-Assembled Monolayers on Protein Crystallisation. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 12329–12345.
- (85) Flath, J.; Meldrum, F. C.; Knoll, W. Nucleation and Growth of Semiconductor Particles on Self-Assembled Monolayers by Chemical Solution Deposition. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 506–509.
- (86) Meldrum, F. C.; Flath, J.; Knoll, W. Chemical Deposition of PbS on Self-Assembled Monolayers of 16-Mercaptohexadecanoic Acid. *Langmuir* **1997**, *13*, 2033–2049.
- (87) Aronoff, Y. G.; Chen, B.; Lu, G.; Seto, C.; Schwartz, J.; Bernasek, S. L. Stabilization of Self-Assembled Monolayers of Carboxylic Acids on Native Oxides of Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 259–262.
- (88) Gupta, S.; Gleskova, H. Dry Growth of N-Octylphosphonic Acid Monolayer for Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 354–361.
- (89) Rath, T.; Trimmel, G. In Situ Syntheses of Semiconducting Nanoparticles in Conjugated Polymer Matrices and Their Application in Photovoltaics. *Hybrid Mater.* **2014**, *1*, 15–36.
- (90) Arici, B. E.; Sariciftci, N. S.; Meissner, D. Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 1–7.

7. Literaturverzeichnis

- (91) Yi, Y.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. A Comparative Theoretical Study of Exciton-Dissociation and Charge-Recombination Processes in Oligothiophene/fullerene and Oligothiophene/perylenediimide Complexes for Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1479.
- (92) Wei, G.; Wang, S.; Renshaw, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Solution-Processed Squaraine Bulk. **2010**, *4*, 1927–1934.
- (93) Li, N.; Forrest, S. R. Tilted Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Cells Grown by Oblique Angle Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 123309.
- (94) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374–380.
- (95) Qi, B.; Wang, J. Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24315.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energie Verbrauch in Megatonnen von 1971 bis 2010, Diagramm von Key World Energy Statistics © OECD/IEA, 2013; Solar, Wind und Geothermal sind in Other zusammengefasst [3]	1
Abbildung 2: Vereinfachter Mechanismus einer Si-Solarzelle	7
Abbildung 3: Schematisches Energie Diagramm einer Bilayer-Heterojunction Solarzelle	8
Abbildung 4: links: schematischer Aufbau einer Bilayer-Solarzelle, rechts: Bulk-Heterojunction-Solarzelle	8
Abbildung 5: Struktur von PEDOT:PSS	9
Abbildung 6: Solares Spektrum bei 1,5 AM	11
Abbildung 7: Exemplarische charakteristische Parameter einer Solarzelle unter Beleuchtung, rote Linie: Leistungskennlinie, schwarze Linie: I-V Kennlinie	12
Abbildung 8: Reversible Oxidation von Ferrocen	15
Abbildung 9: Fc^+/Fc vs $Ag/AgNO_3$, aus E_{pc} und E_{pa} lässt sich $E_{1/2}$ errechnen.	15
Abbildung 10 Dreiecksförmiger Spannungsverlauf der angelegte Spannung, Beispielmessung für die Bestimmung des Oxidationspotentials	17
Abbildung 11 Versuchsaufbau für Cyclovoltammetrie	18
Abbildung 12 Optische Bandgaps aus den Absorptionsspektren von Halbleiter Polymeren in Dünnsfilm, normiert auf Absorptionsmaximum	19
Abbildung 13 Optische Bandgaps aus den Absorptionsspektren von Wasserstoffbrücken bildenden Pigmenten in Dünnsfilm, normiert auf Absorptionsmaximum	20
Abbildung 14 links: CV der Oxidation von 1,4-DAAQ im Dünnsfilm, rechts: CV der Reduktion von 1,4-DAAQ im Dünnsfilm	20
Abbildung 15 links: CV der Oxidation von 1,5-DAAQ im Dünnsfilm, rechts: CV der Reduktion von 1,5-DAAQ im Dünnsfilm	21
Abbildung 16 links: CV der Oxidation von QA im Dünnsfilm, rechts: CV der Reduktion von QA im Dünnsfilm	21
Abbildung 17: HOMO und LUMO der Pigmente und Polymere	22
Abbildung 18 Chinacridon mit intermolekularen Wasserstoffbrücken	24
Abbildung 19: „schützen“ und „entschützen“ von QA mit t-BOC	25
Abbildung 20: Aufbau der Solarzellen	26
Abbildung 21: Struktur von PSiF-DBT	27
Abbildung 22: Aufbau einer Homojunction-Solarzelle	29
Abbildung 23: Umwandlung von t-BOC-QA in QA in Film	32
Abbildung 24: Hell- und Dunkelkennlinie der Bilayer Solarzellen	33

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 25 links: J-V Kennlinien der beleuchteten Homojunction-Solarzelle mit PS:QA von 1:9 direkt nach Herstellung, rechts: selbe Zelle nach 10 Tagen an Luft	34
Abbildung 26: Hell- und Dunkelkennlinien der PS:QA 1:19 Solarzelle	35
Abbildung 27: Durchschnitts Parameter der PS:QA Solarzellen in verschiedenen Massenverhältnissen aus 10 Zellen einer Solarzelle	36
Abbildung 28: Lichtmikroskopie von PS:QA Solarzelle	37
Abbildung 29: IPCE- Spektrum der PS:QA Homojunction-Solarzelle	38
Abbildung 30: UV-VIS der Solarzellen vor und nach 10 Tagen Dauerbelichtung	38
Abbildung 31: chemische Strukturen der verwendeten DAAQ	39
Abbildung 32 Berechnete Packung von a) 1,4-DAAQ und b) 1,5-DAAQ aus kristallographischen Daten der Literatur, [81] H-Brücken sind mittels strichlierter Linie dargestellt	40
Abbildung 33: Schematische Darstellung der kovalente Bindung der SAMs auf Si-Wafer, links: 4-Phosphonobutylsäure (SAM I), rechts n-Octylphosphonsäure (SAM II)	41
Abbildung 34: Aufbau der Bilayer DAAQ Solarzellen	43
Abbildung 35 links: Kupfer-Heptylxanthat, rechts: Indium-Heptylxanthat-Precursor	43
Abbildung 36: Aufbau der Bulk-Heterojunction Solarzelle	44
Abbildung 37: logarithmische Darstellung der XRD Signale, 1,4-DAAQ Schichten wurden mittels Dropcoating auf die SAM/Si-Wafer aufgebracht	46
Abbildung 38: logarithmische Darstellung der XRD Signale, 1,4-DAAQ Schichten wurden mittels Spincoating auf die SAM/Si-Wafer aufgebracht	46
Abbildung 39: Energiediagramme der Solarzellen mit den gemessenen HOMO/LUMO Lagen von PSiF-DBT, 1,4-DAAQ und 1,5-DAAQ aus Kapitel 3.3.2, die HOMO/LUMO Bereiche für CIS wurden aus der Literatur entnommen [91].	47
Abbildung 40: Hell- und Dunkelkennlinien der Solarzellen mit einer 1,4-DAAQ bzw. 1,5-DAAQ Akzeptor Schicht. Links 1,4-DAAQ, rechts 1,5-DAAQ	48
Abbildung 41: Durchschnitts Parameter der DAAQ Solarzellen, Referenzsolarzelle ohne DAAQ Zwischenschicht in grün	48
Abbildung 42: links Solarzellenkennlinie von 1,4-DAAQ:PSiF-DBT, rechts Solarzellenkennlinie von 1,5-DAAQ:PSiF-DBT	50
Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahme einer 1,4-DAAQ Solarzelle mit polykristallinem Netzwerk	50
Abbildung 44: Kennlinie einer Homojunction-QA-Solarzelle unter Belichtung	52
Abbildung 45: J-V Kennlinien einer 1,4-DAAQ:PSiF-DBT Solarzelle	53

9. Abkürzungsverzeichnis

Formelabkürzungen:

α Absorptionskoeffizient

λ Wellenlänge

ν Frequenz

E_{red} Reduktionspotential

E_{ox} Oxidationspotential

E_g^{opt} Optische Bandlücke

E_g^{CV} elektrochemische Bandlücke

$E_{1/2}$ Halbstufenpotential

FF Füllfaktor

I_{sc} Kurzschlussstrom

I Stromstärke

J_{sc} Kurzschlussstromdichte

J_{mp} Stromdichte beim Punkt maximaler Leistung

P_{in} Leistung des einfallenden Lichtes

P_{max} maximale Leistung

P elektrische Leistung

V_{oc} Leerlaufspannung

V_{mp} Spannung am Punkt maximaler Leistung

V Spannung

c Lichtgeschwindigkeit

e Elementarladung

eV Elektronenvolt

h Plancksches Wirkungsquantum

ACN Acetonitril

AE Arbeitselektrode

AM: Luftmasse

CIS Kupfer-Indiumsulfid

CV Cyclovoltammetrie

DAAQ Diaminoanthrachinon

DCM Dichlormethan

DMAP 4-(Dimethylamino)-Pyridin

EQE Externe Quantenausbeute

9. Abkürzungsverzeichnis

- F8T2** Poly[(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-Diyl)-co-Bithiophen]
Fc Ferrocen
HOMO höchst besetzte Molekülorbital
IPCE incident photon to electron conversion efficiency
ITO Indiumzinnoxid
LB Leitungsband
LUMO niedrigstes besetztes Molekülorbital
OPV organische Photovoltaik
P3HT Poly(3-Hexylthiophen-2,5-Diyl)
PCBM Phenyl-C61-Butylsäure-Methylester
PCE Wirkungsgrad
PCD-TBT Poly[N-9'-Heptadecanyl-2,7-Carbazol-alt-5,5-(4',7'-Di-2-thienyl-2',1',3'-Benzothiadiazol)]
PEDOT:PSS Poly(3,4-Ethylenedioxythiophen)-Poly(styrenesulfonat)
PS Polystyrol
PSiF-DBT Poly[2,7-(9,9-Dioctyl-Dibenzosilol)-alt-(4,7-Di-2-Thienyl-2,1,3-Benzothiadiazol)]
PTB7 Poly({4,8-bis[(2-Ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']Dithiophene-2,6-diyl}{3-Fluoro-2-[(2-Ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})
PVD physikalische Gasphasenabscheidung
QA Chinacridon
SAM selbstorganisierende Monolage
SHE Standardwasserstoffelektrode
TBACIO₄ Tetrabutylammonium-perchlorat
t-BOC tert-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe
THF Tetrahydrofuran
UV Ultraviolett
UV-Vis Ultraviolett-Visible Spectroskopie
VB Valenzband
XRR Röntgenreflektometrie
XRD Röntgendiffraktion

10. Verwendete Geräte und Chemikalien

Geräte

Es wurden die folgenden Geräte verwendet:

- . Rotavapor: Heidolph Laborota 4001
- . Spincoater: Karl Suss CT 62
- . Plasmaätze: Diener Femto
- . UV-VIS-Spektrometer: Perkin Elmer Lambda 35
- . I-V-Messeinheit: Keithley 2400
- . Profilometer: Bruker Dektak XT
- . IPCE Messsystem: AMKO Xe-Lamp; Multimode 4-AT Grating Monochromator
- . Photodiode zur IPCE Kalibrierung: Hamatsu Photonics S1226-18BQ
- . Ultraschallbad: VWR Ultrasonic Cleaner
- . Sonnensimulator für I-V Messungen: Dedolight 400D
- . Glovebox System: MBraun LABmaster SP/DP mit eingebauter Vakuumkammer
- . Aufdampfkontrolleinheit für Vakuumkammer: Inficon SQM-160
- . Rakel: Ericksen Coatmaster 509 MC

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden bei Sigma Aldrich, ABCR oder Fluka bestellt. Die organischen Halbleiter Polymere wurden von 1-Material oder ADS Inc. bezogen. Die H-brückenbildenden Pigmente wurden von Dr. Mihai Irimia-Vladu vom Johanneum Research Forschungs GmbH zur Verfügung gestellt. Die Pigmente wurden von Dr. Miahi Irimia-Vladu durch „Train Sublimation“ gereinigt. Zur Herstellung von t-BOC-QA wurde als Ausgangsmaterial QA der Firma ABCR verwendet. Die ITO/Glas-Substrate wurden von Xin Yan Technology Limited bezogen.