

Abschlussbericht

“Umweltverträgliche Hocheffiziente Organische Solarzellen“ (UOS)

Projektverbund

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Auftraggeber

Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz
Rosenkavalierplatz 2
81925 München

Projektnehmer

1. Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
Lehrstuhl für Energieforschung
Physikalisches Institut
Julius-Maximilians Universität Würzburg

2. Prof. Dr. Christoph J. Brabec
Lehrstuhl Materialien der Elektronik und der Energietechnologie
Department Werkstoffwissenschaften
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Berichtszeitraum: 1. September 2013 bis 31. August 2016

finanziert durch
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Funktionsweise einer Organischen Solarzelle	2
3. Umweltfreundliche Tinten und ihre Anwendung in der OPV	5
3.1 Hansen Löslichkeitsparameter (HSP)	5
3.2 Klassifizierung von Additiven für organische Solarzellen.....	6
3.3 Umweltfreundliche Lösungsmittel.....	9
3.4 Untersuchung von Löslichkeitseffekten	10
3.5 Herstellung von „grünen“ Tinten für organische Solarzellen	12
4. Simulation der HSP und Berechnung der Löslichkeit	17
4.1 Software	17
4.2 Sigma-Profil	17
4.3 Künstliches neuronales Netzwerk	18
4.4 Berechnete HSP vs. gemessene HSP	19
5. Nanopartikelorganische organische Solarzellen (NP-OSZ)	22
6. Charakterisierung mikroskopischer Solarzellenparameter	26
6.1 Ladungsträgerbeweglichkeit mittels transienter Messmethode OTRACE.....	26
6.2 Ladungsträgerlebensdauer	29
6.2.1 Open Circuit Voltage Decay (OCVD).....	29
6.2.2 Transiente Photospannung (TPV) und Ladungsextraktionsexperiment (CE)	30
7. Zusammenfassung	34
8. Publikationen	36
9. Referenzen	37

1. Einleitung

Die Weltbevölkerung wächst stetig an und verlangt Jahr für Jahr nach mehr Energie, doch die Ressourcen der fossilen Brennstoffe wie etwa Erdöl, Braunkohle oder Erdgas sind nur begrenzt vorhanden und gehen langsam, aber sicher zu Ende. Zudem fördern sie die globale Erwärmung, wodurch es umso wichtiger ist nachhaltige Energiequellen zu erschließen und nutzbar zu machen. Zu der Gruppe der erneuerbaren Energien gehören die Wasserkraft, Windkraft, Erdwärme, Biomasse und Sonnenenergie. Letztere wird durch Solarthermie und Photovoltaik derzeit schon gut genutzt. Doch in Anbetracht dessen, dass pro Jahr etwa 10.000-mal so viel Energie auf die Erdoberfläche gestrahlt wird wie die Weltbevölkerung jährlich verbraucht, gibt es noch Luft nach oben.

Die organische Photovoltaik (OPV) ist eine hervorragende Alternative zu den anorganischen Solarzellentechnologien, welche z.B. auf Silizium basieren. Es ist aber nicht das Ziel die konventionellen Photovoltaiktechnologien zu verdrängen, vielmehr sollen neue Märkte und Anwendungsbereiche erschlossen werden. Organische Solarzellen (OSZ) basieren auf halbleitenden Kohlenwasserstoffverbindungen und können kostengünstig via Rolle-zu-Rolle Druckverfahren hergestellt werden. Ein Vorteil dieser Technologie ist die Herstellung bei geringen Temperaturen, auf flexiblen Trägermaterialien und mit hohem Durchsatz. Dadurch werden neue architektonische Anwendungen ermöglicht, wie z.B. das Integrieren von semitransparenten OSZ in Fensterfassaden oder das Einkleiden von gebogenen Oberflächen. Jedoch sind die Wirkungsgrade in der OPV noch nicht so hoch wie bei anderen Technologien, zudem werden OSZ bisher hauptsächlich mittels toxischer Halbleitertinten hergestellt. Diese sind nicht nur eine Belastung für Mensch und Umwelt, sondern erfordern auch aufwendige und teure Sicherheitsstandards. Daher ist es Ziel des Projekts eine Herstellung zu entwickeln, welche auf umweltfreundlichen OPV-Tinten basiert. Dadurch sollen großtechnische Druckprozesse attraktiver und die OPV näher an die industrielle Herstellung gebracht werden.

Im Rahmen des Projekts wurden folgende Bereiche untersucht:

1. Entwicklung von PV-Tinten mittels umweltfreundlichen Lösungsmitteln
2. Simulation von thermodynamischen Eigenschaften → Simulierte OPV-Tinten
3. Wasserbasierte PV-Tinten bestehend aus nanopartikulären organischen Halbleitern
4. Charakterisierung von Ladungsträgereigenschaften → toxisch vs. umweltfreundlich

2. Funktionsweise einer Organischen Solarzelle

Organische Halbleiter sind durch Synthese hergestellte Halbleitermaterialien, welche auf konjugierten Kohlenwasserstoffen basieren. Konjugation bedeutet, dass sich die π -Orbitale zweier verbundener ungesättigter Kohlenstoffatome überlappen. Dadurch sind Mehrfachbindungen, in diesem Fall Doppelbindungen, möglich. Folgen Einfachbindung und Doppelbindung alternierend aufeinander ist die Lage der Doppelbindungen zu keinem Zeitpunkt eindeutig. Durch diesen mesomeren Zustand können Ladungsträger durch das Molekül bewegt werden, indem die Doppelbindungen ihre Position ändern. Das in Abbildung 1 zu sehende Poly-(3-Hexylthiophen-2.5-diy) (P3HT) ist p-halbleitend und dient als Donatormaterial. D.h. wenn ein Photon mit ausreichender Energie auf das Molekül trifft, wird durch Absorption des Photons ein Elektron vom π -Orbital in das π^* -Orbital angeregt. Es resultiert eine negative Ladung in Form des angeregten Elektrons und eine positive Ladung (Loch) als Folge des freien Platzes im π -Orbital. Um eine Rekombination der Ladungsträger zu verhindern, werden Fullerenderivate wie das [6.6]-Phenyl-C₆₁-Butylsäuremethylester (PCBM) als Akzeptormaterialien beigemischt, welche die Elektronen aufnehmen und die Ladungsträger voneinander trennen. Die freien Ladungsträger können dann an die jeweiligen Elektroden abgeführt werden. Rekombinationsprozesse müssen so gut wie möglich minimiert werden, da durch diese die Energie entweder strahlend in Form von Licht, oder nichtstrahlend in Form von Wärme ungenutzt abgegeben wird. Um eine hohe Kontaktfläche zwischen Donator- und Akzeptorphasen zu erzeugen werden beide Materialien miteinander vermischt. Das Ergebnis ist der sogenannte Bulkheteroübergang (engl.: Bulk-Heterojunction (BHJ)), welcher eine hohe Ladungsträgertrennung und eine Steigerung des Wirkungsgrades ermöglicht.

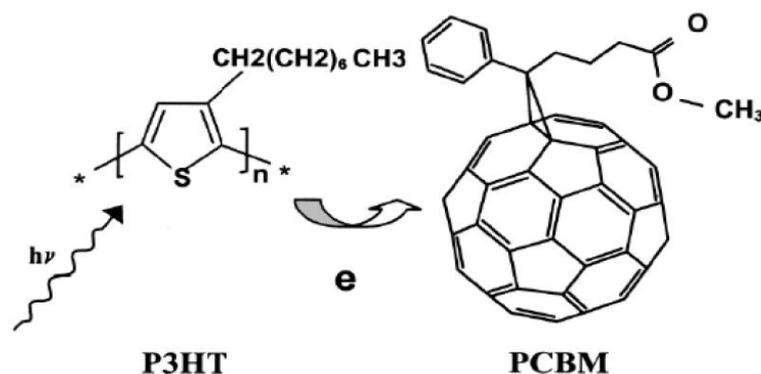


Abbildung 1: Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle. Licht ($h\nu$) wird vom Donatormaterial (P3HT) absorbiert, wodurch ein Elektron angeregt wird. Dieses wird durch das Akzeptormaterial (PCBM) von seinem Loch getrennt, wodurch die Ladungsträger frei sind und an die Elektroden abgeführt werden können [1].

In Abbildung 2a) ist der invertierte Aufbau einer organischen Solarzelle dargestellt. Als Substrat wird Glas oder Kunststoff verwendet, welche meist schon mit einer Elektrode bestehend aus Indiumzinnoxid (ITO) vorbeschichtet sind. Darauf werden mittels eines lösungsbasierten Beschichtungsverfahrens ein Elektronenleiter (EL: meist Zinkoxid (ZnO)), die aktive Schicht und ein Lochleiter (LL: meist PEDOT:PSS oder MoO₃) abgeschieden. Abgeschlossen wird die Solarzelle durch eine Gegenelektrode.

Im normalen Aufbau dagegen ist die Polung umgekehrt, was auch eine andere Anordnung der Schichten zur Folge hat (Abbildung 2b). Hier kann auf eine Elektronenleiterschicht verzichtet werden und der Lochleiter folgt direkt auf die ITO-Schicht. Bei Solarzellen ist das eingebaute Potential zwischen den beiden Elektroden entscheidend, weil dadurch die Fließrichtung der Ladungsträger bestimmt wird und die Solarzelle unabhängig von externen Spannungsquellen betrieben werden kann. Das Gegenteil wäre eine LED, bei der Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle injiziert werden und dann strahlend in Form von Licht rekombinieren.

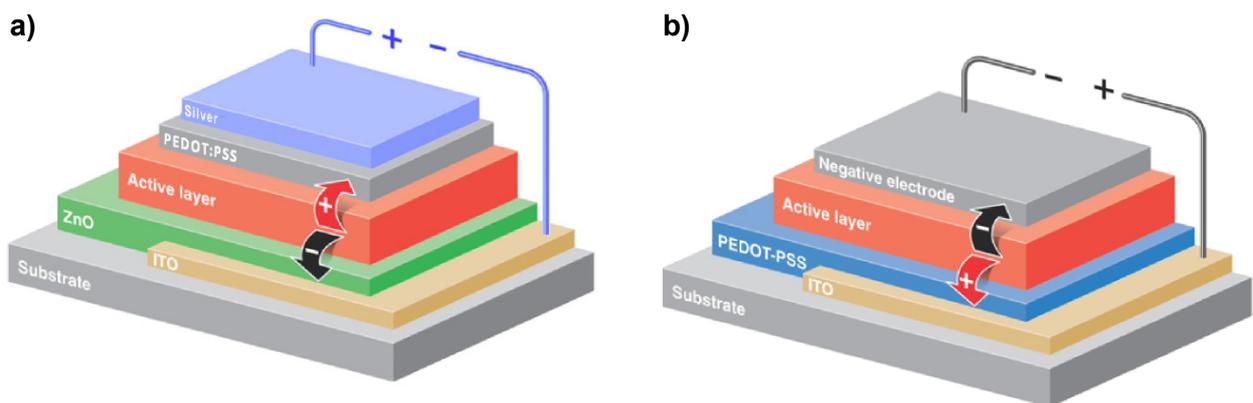


Abbildung 2: a) Invertierte Struktur und b) Normale Struktur einer organischen Solarzelle. ITO = Indiumzinnoxid, ZnO = Zinkoxid [2].

Kathode, Anode, Elektronenleiterschicht und Lochleiterschicht können schon durch wasser- und alkoholbasierte Tinten umweltfreundlich hergestellt werden. Bei der fotoaktiven Schicht sind die Anforderungen höher, weil dort die Kontrolle der Löslichkeit und des Trocknungsverhaltens entscheidender ist. Es wurden aber schon erfolgreich organische Solarzellen durch umweltfreundliche Lösungsmittel oder alkoholbasierte Dispersionen hergestellt [3,4]. Eine experimentelle, als auch eine auf Simulationen basierte Methode zur Bestimmung geeigneter umweltfreundlicher Lösungsmittel, welche im Rahmen von UOS untersucht wurden, fehlte bisher noch.

In Abbildung 3 ist die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (j-V Kennlinie) einer Solarzelle schematisch dargestellt. Wird eine Solarzelle unter Beleuchtung betrieben können durch eine äußere Spannungsquelle die einzelnen Charakterisierungspunkte angesteuert werden.

Zu diesen gehören die Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) bei 0 V Spannung, die Leerlaufspannung (V_{oc}) bei 0 mA/cm² Stromdichte und der optimale Arbeitspunkt (P_{max}), bei dem die Leistung maximal wird.

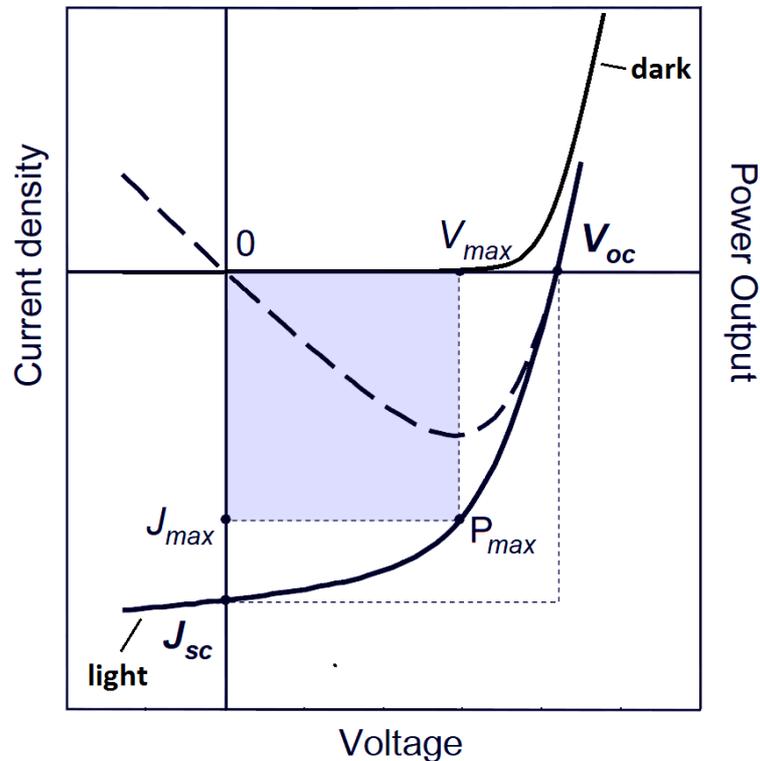


Abbildung 3: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle im Dunkeln und unter Beleuchtung [1].

Die Qualität einer Solarzelle wird durch den Füllfaktor (FF) beschrieben, welcher das Verhältnis zwischen der maximalen Leistung (innere Fläche) und der idealen Leistung (äußere Fläche) ist:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{ideal}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (2.1)$$

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle beschreibt wie viel von der eingestrahelten Lichtleistung (P_{Licht}) in elektrische Leistung umgewandelt wird. Durch Einsetzen von Gleichung (2.1) kann der Wirkungsgrad η (engl.: Power conversion efficiency (PCE)) wie folgt berechnet werden:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{Licht}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{Licht}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{Licht}} \quad (2.2)$$

Um die Solarzellen weltweit besser vergleichen zu können, werden sie unter Standardtestbedingungen charakterisiert. Zu diesen gehören eine Lampe, welche ein sonnenähnliches Lichtspektrum abgibt, die Benutzung eines 1.5 Luftmassefilters (AM1.5) und das Messen mit einer Beleuchtungsstärke von 1000 W/m² bei Raumtemperatur.

3. Umweltfreundliche Tinten und ihre Anwendung in der OPV

In der photoaktiven Schicht einer OSZ liegen Donator und Akzeptor in einem gemischten Zustand vor. Jedoch hat eine zu feine oder zu grobe Vermischung negative Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Solarzelle. Daher spielt die Kontrolle der Morphologie (Struktur) dieser Schicht eine wichtige Rolle um den optimalen Wirkungsgrad einer OSZ zu erreichen. Durch die Kombination verschiedener Lösungsmittel kann das Trocknungsverhalten so gesteuert werden, dass bestimmte Morphologien entstehen. Dabei sind der Dampfdruck der Lösungsmittel und die Löslichkeit der Materialien die wesentlichen Parameter. Durch die Hansen Löslichkeitsparameter (HSP) kann das Löslichkeitsverhalten näherungsweise vorhergesagt werden, was die Suche nach geeigneten Lösungsmitteln erheblich erleichtert.

3.1 Hansen Löslichkeitsparameter (HSP)

Der Löslichkeitsparameter δ wurde 1949 von Joel H. Hildebrand und Robert L. Scott eingeführt [5]. Er beschreibt die Energie, die nötig ist um intermolekulare Bindungen einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes zu überwinden, und ist wie folgt definiert:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V_m}} \quad (3.1)$$

Dabei ist ΔE_v die Kohäsionsenergie und V_m das molare Volumen. Im Jahr 1969 unterteilte Charles M. Hansen die Kohäsionsenergie in drei Partialenergien [6]. Einen Dispersionsanteil (London Kraft) ΔE_D , einen Polaranteil (permanente Dipole) ΔE_P und einen Wasserstoffbrückenanteil ΔE_H .

$$\Delta E_v = \Delta E_D + \Delta E_P + \Delta E_H \quad (3.2)$$

Durch Kombination von Gleichung (3.2) und Gleichung (3.1) ergeben sich die Hansen Löslichkeitsparameter (HSP) wie folgt:

$$(\delta)^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2 \quad (3.3)$$

Jedes Lösungsmittel (LM) und Material hat seine eigenen HSP, welche beschreiben wie stark jede intermolekulare Bindungsart an der Gesamtbindung beteiligt ist. Sind die HSP eines LM ähnlich zu denen des Materials, ist eine starke Wechselwirkung und folglich eine hohe Löslichkeit zu erwarten. Die Löslichkeitseigenschaften eines Feststoffes können in einem dreidimensionalen Koordinatensystem (Hansen-Raum) mit den Hansen-Löslichkeitsparametern δ_D , δ_P und δ_H als Achsen dargestellt werden (Abbildung 4). Um die HSP des Materials wird ein Löslichkeitsvolumen definiert, wobei LM mit ausreichend hoher Löslichkeit sich innerhalb des Volumens befinden. Der Radius des Volumens wird für die

jeweilige Anwendung selbst definiert. Mit Hilfe dieses Volumens können geeignete LM gefunden werden ohne vorher ihre materialspezifischen Löslichkeitseigenschaften experimentell bestimmt zu haben.

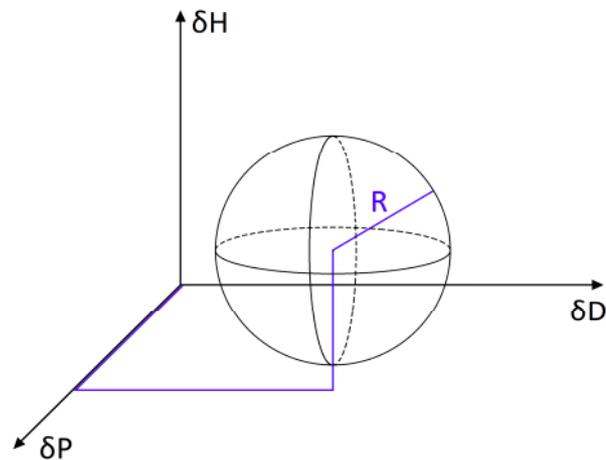


Abbildung 4: Das Löslichkeitsvolumen im dreidimensionalen Hansen-Raum [2].

Der Abstand R_a zwischen zwei Materialien im Hansen-Raum kann durch folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$R_a = \sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + (\delta_1 - \delta_2)^2 + (\delta_1 - \delta_2)^2} \quad (3.4)$$

Je geringer R_a ist, desto ähnlicher sind die intermolekularen Bindungskräfte der Materialien und desto höher ist die Löslichkeit oder Mischbarkeit.

3.2 Klassifizierung von Additiven für organische Solarzellen

Eine Methode um die Morphologie der photoaktiven Schicht zu kontrollieren, ist das Beimischen von Additiven zum Hauptlösungsmittel. Unabhängig vom Polymer können die meisten Additive als Materialien gruppiert werden, welche PCBM selektiv lösen und einen höheren Siedepunkt als das Hauptlösungsmittel haben. Verschiedene andere Gruppen haben ebenfalls den Effekt von Additiven veröffentlicht, aber eine richtige Klassifizierung fehlte bisher.

In diesem Abschnitt wird die Klasseneinteilung von Additiven, sowie deren Einfluss auf das Trocknungsverhalten und die Morphologie thematisiert. Dabei sind die Verdunstungsrate der Additive und die Löslichkeit die wesentlichen Parameter. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf eine Donator/Akzeptor Kombination aus Poly-(3-Hexylthiophen-2.5-diyl) (P3HT)/[6.6]-Phenyl-C₆₁-Butylsäuremethylester (PC₆₁BM), welches das meist benutzte Mischungssystem im Bereich der OPV ist. Die vier untersuchten Additivkategorien, bestehend aus verschiedenen Löslichkeits- und Flüchtigkeitskombinationen, sind in Abbildung 5 zusammengefasst.

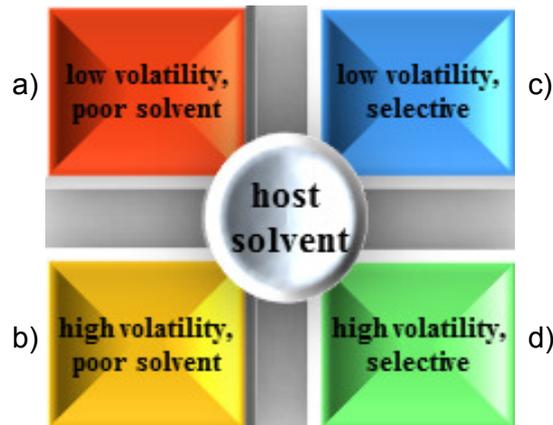


Abbildung 5: Aufgliederung einer Additivauswahl für das Hauptlösungsmittel (host solvent) entsprechend ihrer Löslichkeit (solubility) und Flüchtigkeit (volatility). a) schwerflüchtig und schlechte Löslichkeit für P3HT und PCBM; b) leichtflüchtig und schlechte Löslichkeit für P3HT und PCBM; c) schwerflüchtig mit selektiver Löslichkeit für PCBM; d) leichtflüchtig mit selektiver Löslichkeit für PCBM

Nur wenige Materialien, wie etwa 2-Chlorthiophen, welche für P3HT eine höhere Löslichkeit aufweisen als für PCBM, sind bekannt. Ein hoch selektives Lösungsmittel für P3HT wurde bisher noch nicht gefunden. Daher wurden Additive untersucht, welche entweder Nichtlösungsmittel für beide Halbleitermaterialien sind oder nur PCBM lösen können. In Tabelle 1 sind die Löslichkeiten von P3HT und PCBM in verschiedenen Lösungsmitteln sowie die Lösungsmittleigenschaften aufgelistet.

Tabelle 1. Löslichkeiten von P3HT und PCBM in den verwendeten Lösungsmitteln. T_v ist die Siedetemperatur und rel. V_r die relative Verdampfungsrate (Butylacetate = 100).

Lösungsmittel	Löslichkeit		T_v	rel. V_r
	P3HT	PCBM		
	g/L	g/L	°C	-
Chlorbenzol	15.9	59.5	131	56
Aceton	0.001	0.01	56	560
Propylencarbonat	0.0005	0.3	242	0.001
Benzol	0.3	16	80	393
4-Bromanisol	0.6	116	223	0.7
2-Chlorothiophen	>96	21.5	130	96

Stellvertretend für jede Kategorie wurden folgende Additive für das Hauptlösungsmittel CB ausgewählt:

Kategorie a) → Propylencarbonat (PC):

Kategorie b) → Aceton:

Kategorie c) → Bromoanisol (BrAni):

Kategorie d) → Benzol:

In Abbildung 6 sind die Zelleigenschaften, wie Leerlaufspannung (V_{oc}), Kurzschlussstromdichte (J_{sc}), Füllfaktor (FF) und Wirkungsgrad (PCE), der vier Kategorien in Abhängigkeit der Additivkonzentration dargestellt. Jeder Datenpunkt entspricht dabei dem Mittelwert von sechs Solarzellen.

Als leichtflüchtige Flüssigkeiten verdunsten Aceton und Benzol schon während dem Druckverfahren fast komplett, was zu einer schnellen Anreicherung von Chlorbenzol (CB) im Nassfilm führt. Daher ist bei geringen Mengen von Aceton und Benzol die Schichtbildung ähnlich wie mit reinen CB-Lösungen. Das Beimischen von mehr Aceton führt zu einem dramatischen Abfall der Löslichkeit, was aber, solange die Schichtherstellung noch möglich ist, keinen großen Einfluss auf die Effizienz hat. Wenn die Additivkonzentration zu hoch wird beginnen die gelösten Materialien auszufallen, wodurch die nanostrukturelle Schichtbildung fehlschlägt und die Zelleistung sinkt.

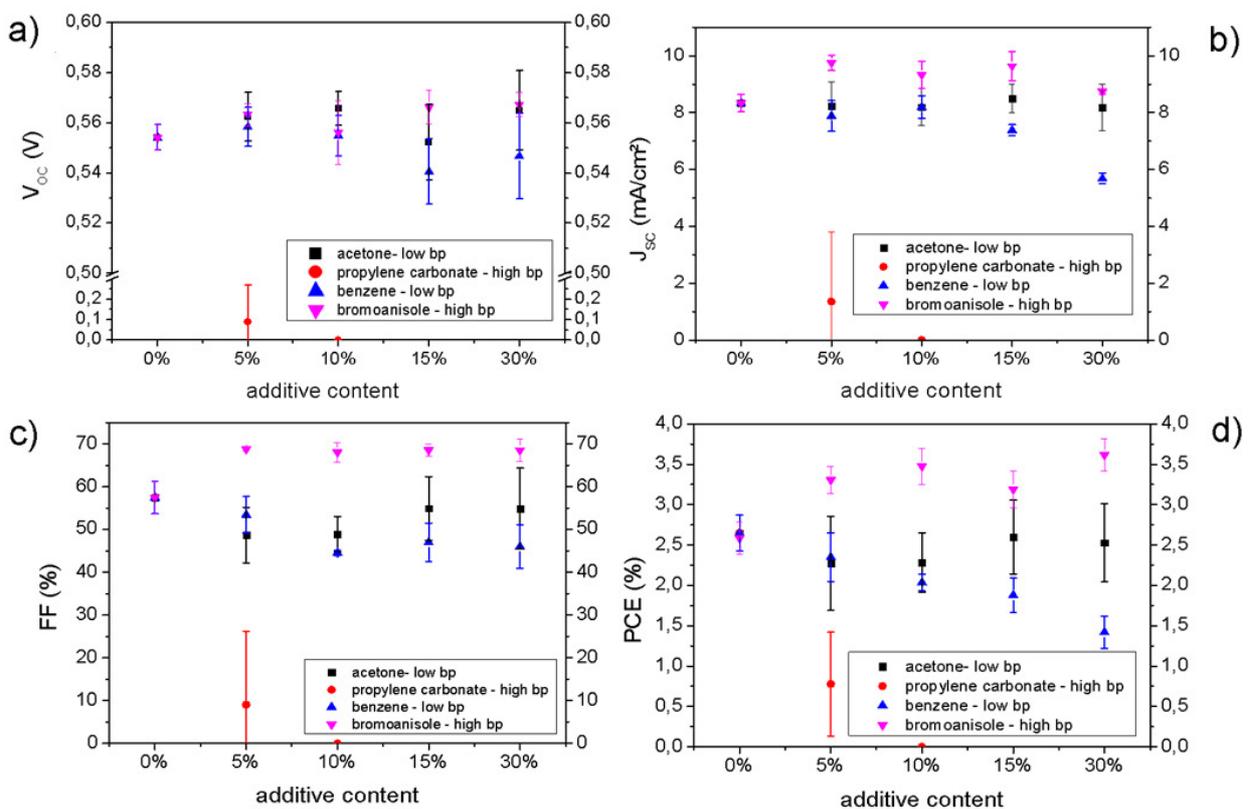


Abbildung 6: Zelleigenschaften für verschiedene Additive und Volumenanteile.

Bei der Verwendung von PC ist der Einfluss auf die Morphologie dramatischer. Hier verdunstet das Additiv langsamer als CB, wodurch bei der Trocknung die Restlösung mit PC angereichert wird. Jedoch ist die Löslichkeit von PCBM und P3HT in PC so gering, dass in der Restlösung kaum noch Halbleitermaterialien gelöst sind und PC als Abstandhalter agiert. Durch den höheren Abstand zwischen den Phasen ist der Ladungsträgeraustausch eingeschränkt, was einen starken Einbruch der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte zur Folge hat.

Durch die Benutzung von BrAni als schwerflüchtiges Additiv mit selektiver Löslichkeit für PCBM haben PCBM und P3HT während der Trocknung mehr Zeit sich zu ordnen und werden dadurch kristalliner. Wie in Abbildung 7 dargestellt sind die Halbleiter zu Beginn homogen im Nassfilm verteilt (1). Mit kontinuierlicher Verdunstung von CB werden P3HT-reiche Schichten gebildet, in welcher sich P3HT reorganisieren und eine höhere Kristallinität erreichen kann. Durch die schnellere Verdampfung von CB kommt es zu einer Anreicherung von BrAni in der Restlösung und durch die Selektivität von PCBM in BrAni auch zu einer Anreicherung von PCBM in der Restlösung (2). Das langsamere Verdampfen von BrAni (3) führt schließlich zu einer erhöhten Phasenseparation der beiden Materialien (4) und folglich zu einer Verbesserung der Solarzelleneffizienz. Mit nur 5 Vol% BrAni steigt der FF auf einen Mittelwert von 69%, was ebenfalls für höhere Volumenanteile der Fall ist. Desweiteren ist eine positive Tendenz zu höheren V_{oc} und J_{sc} zu erkennen, wodurch Wirkungsgrade von bis zu 3,5% erreicht werden können. Verglichen mit OSZ, welche aus reinem CB-Lösungen hergestellt wurden (PCE = 2,7%), konnte mit BrAni als Additiv der Wirkungsgrad absolut um 0,9% und relativ um 33% gesteigert werden.

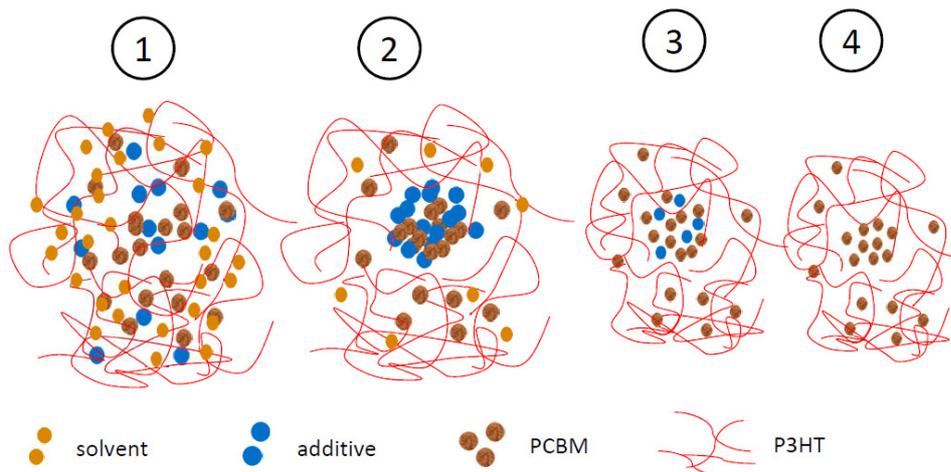


Abbildung 7: Filmentstehung durch das Hinzugeben von 5 Vol% BrAni in CB.

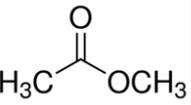
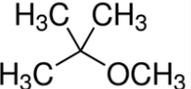
Additive der Kategorie c) zeigen vorwiegend durch die erhöhte Phasenseparation ein riesiges Potential für die Kontrolle des Mikrogefüges und sind die momentan wirksamste Methode für die Optimierung von organischen Solarzellen bestehend aus neuartigen Materialien.

3.3 Umweltfreundliche Lösungsmittel

Da eine umweltfreundliche Herstellung organischer Solarzellen in der Wissenschaftswelt bisher nur geringfügig untersucht wurde, sind in der Literatur nur wenige nicht toxische LM zu finden. Zu diesen gehören etwa Aceton, Propylencarbonat (PC), 2-Propanol (IPA),

Dimethylsulfoxid, ε-Caprolacton, Anisol und 1,3-Dioxolan. Um für jedes Materialsystem das passende LM finden zu können, musste zuerst eine Datenbank an umweltfreundlichen “grünen“ LM angelegt werden. Dabei wurden über 600 Flüssigkeiten nach ihren Gefahrenhinweisen untersucht und nur diejenigen der Datenbank hinzugefügt, welche maximal reizend (GHS07) oder leicht entzündlich (GHS02) sind. Ein Ausschnitt der Liste ist in Tabelle 2 zu sehen. Gegenwärtig befinden sich etwa 150 umweltfreundliche Flüssigkeiten in unserer Datenbank.

Tabelle 2: Datenbank von grünen LM und ihrer Materialeigenschaften.

LM	Struktur	GHS	H	P	WGK	δD	δP	δH	T _v	P _D	Dichte
						MPa ^{1/2}	MPa ^{1/2}	MPa ^{1/2}	°C	hPa	g/cm ³
Methyl Acetate		2 7	H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H315: Verursacht Hautreizungen. H319: Verursacht schwere Augenreizung.	P210: Von Hitze und anderen Zündquellen fernhalten. P261: Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol	1	15,5	7,2	7,6	58	491	0,93
2,3-Dihydrofuran		2	H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.	P210: Von Hitze, offenen Flammen fernhalten.	3	17,3	6	6,9	55	344	0,93
Methyl-t-Butyl Ether		2 7	H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H315: Verursacht Hautreizungen.	P210: Von Hitze, offenen Flammen fernhalten.	1	14,8	4,3	5	55	333	0,74

Zusätzlich zur Gefahreneinstufung wurden die Wassergefährdungsklasse WGK, die HSP, die Siedetemperatur T_v, den Dampfdruck P_D und die Dichte der jeweiligen LM in die Datenbank mit aufgenommen.

Da sich durch neue wissenschaftliche Erkenntnisse die Gefahreneinstufung stets ändern kann, ist eine erneute Prüfung der Gefahreneinstufung vor Bestellung oder Benutzung der Lösungsmittel erforderlich. Als Beispiel wurde im Jahre 2014 das Lösungsmittel p-Cymen in die Datenbank mit aufgenommen. Nach neuestem Stand ist es aber gesundheitsschädlich für den Mensch und sogar toxisch für Wasserorganismen. Das ist sehr schade, da es bis dahin ein vielversprechendes Lösungsmittel war, mit dem erfolgreich organische Solarzellen hergestellt wurden.

3.4 Untersuchung von Löslichkeitseffekten

Da sich organische Halbleiter meistens nur geringfügig in umweltfreundlichen LM lösen, wurden Verfahren zur Löslichkeitssteigerung untersucht. Jedes LM wechselwirkt mit einem bestimmten Bereich des Halbleitermoleküls (partielle Löslichkeit). Je stärker diese Wechselwirkung ist, desto mehr Material kann gelöst werden. Dies ist zum Beispiel für Chlorbenzol der Fall, da es stark mit organischen Halbleitermaterialien wechselwirkt. Desweiteren kann eine höhere Löslichkeit auch durch die Kombination von LM erreicht werden. Dabei werden mindestens zwei LM, welche mit unterschiedlichen Bereichen des

Feststoffes interagieren, miteinander gemischt. Das Resultat ist ein künstliches LM, welches eine höhere Löslichkeit ermöglicht als die an der Mischung beteiligten LM. Um dies experimentell nachzuweisen, wurden die Löslichkeiten von PCBM, LY235 (tris{4-[5''-(1,1-dicyanobut-1-en-2-yl)-2,2'-bithiophen-5-yl]phenyl}amin), P3HT und DPPT-TT in binären Lösungsmittelmischungen gemessen.

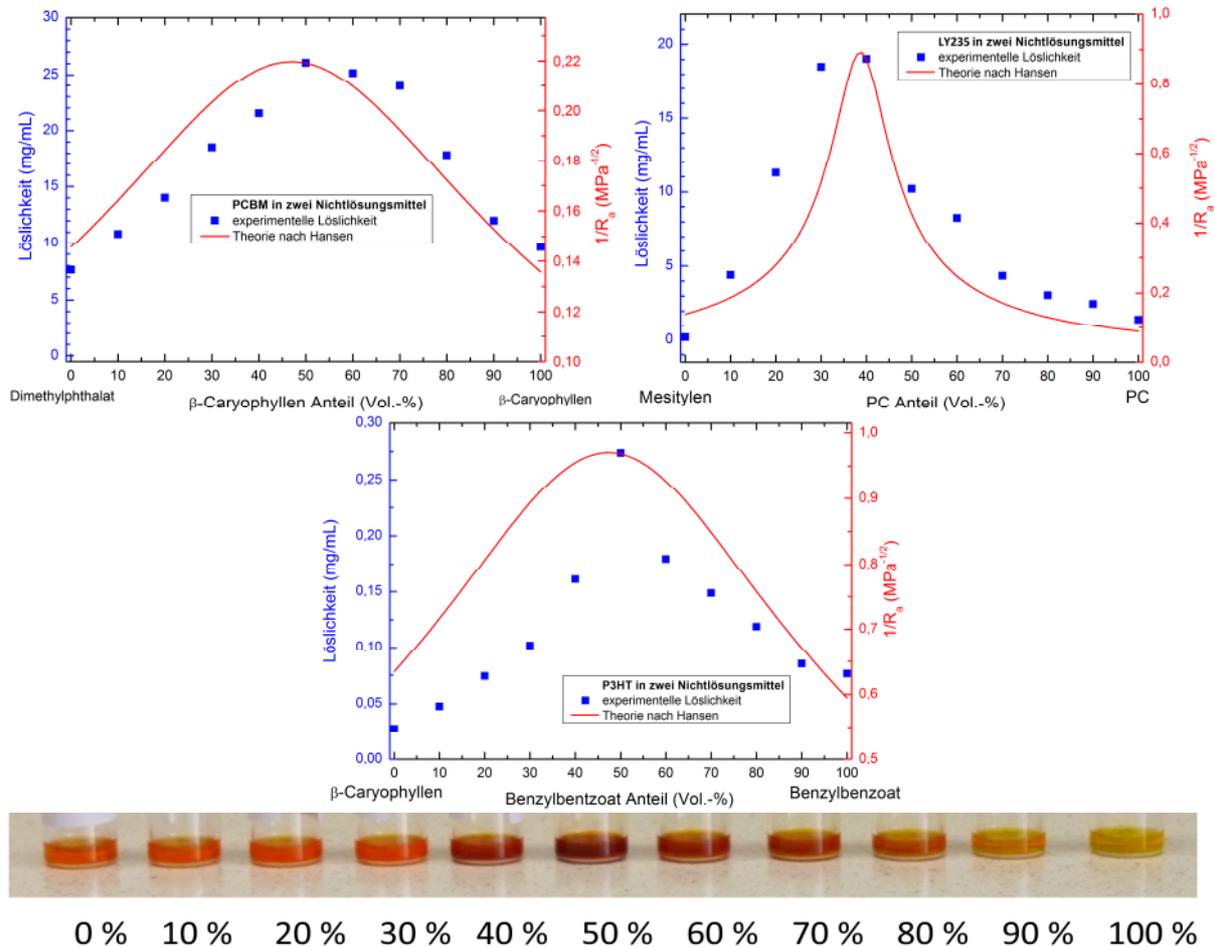


Abbildung 8: Oben: Löslichkeitsverlauf von PCBM, LY235 und P3HT in binären Flüssigkeitsmischungen. Unten: Farbverlauf von P3HT in β-Caryophyllen:Benzybenzoat. Je dunkler die Farbe, desto höher die Löslichkeit.

Bei den Materialien handelt es sich um einen Kleinmolekül-Akzeptor (PCBM), ein Polymer mit hoher Bandlücke (P3HT), ein Polymer mit niedriger Bandlücke (DPPT-TT) und einen Kleinmolekül-Donator (LY235).

Wie in Abbildung 8 zu erkennen, ist die Löslichkeit der Materialien in den Mischungen wesentlich höher als in den reinen Lösungsmitteln. Als Näherung kann die Inverse des Löslichkeitsabstands R_a (Gleichung (3.4)) nach der Theorie von Hansen verwendet werden. Dieser gibt zwar nicht den idealen Verlauf der Löslichkeit wieder, zeigt aber gute Vorhersagen für die Mischungsverhältnisse der Maximallöslichkeit. Alle Messungen wurden

bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch eine Temperaturerhöhung der Lösungen auf die Prozesstemperaturen von 60-90 °C ist eine weitere Steigerung der Löslichkeit zu erwarten. Vor allem bei Polymeren zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur. Für P3HT ist bei 60 °C eine zehnmals höhere Löslichkeit gemessen worden als bei Raumtemperatur [7].

In diesem Test ging es in erster Linie darum, den Einfluss von binären Lösungsmittelmischungen auf die Löslichkeit zu ermitteln. Daher wurden auch toxische LM, wie etwa Mesitylen oder Benzylbenzoat verwendet. Es wurden insgesamt vier Materialien in jeweils vier verschiedenen binären Lösungsmittelmischungen untersucht. Alle Messungen bestätigten den Effekt der Löslichkeitssteigerung. Ziel ist es diese Methode bei umweltfreundlichen LM anzuwenden, um mehrere Möglichkeiten zur umweltfreundlichen Herstellung generieren zu können. Wie unter Abschnitt 3.2 dargestellt, spielen aber nicht nur die Löslichkeit, sondern auch die Siedetemperaturen der Lösungsmittel eine Rolle, was die Suche nach geeigneten Lösungsmittelmischungen weiter erschwert.

3.5 Herstellung von „grünen“ Tinten für organische Solarzellen

Kleinmoleküle zeigen allgemein eine höhere Löslichkeit als Polymere wodurch mehrere LM für die lösungsbasierte Herstellung der aktiven Schicht in Frage kommen. Um binäre Lösungsmittelmischungen besser untersuchen zu können, wurden zu Beginn die Kleinmoleküle LY235 als Donator und PC₇₁BM als Akzeptor verwendet. Durch einen selbst geschriebenen Matlab-Code, welcher die besten Lösungsmittelmischungen unserer Datenbank ermittelt, wurde das System Fenchon:Pyrimidin als sehr vielversprechend vorgeschlagen. Wie zu erwarten war die Löslichkeit in der 70:30 Mischung höher als in den reinen Lösungsmitteln (siehe Tabelle 3). Schichten, welche aus dieser Mischung abgeschieden wurden, waren visuell die Besten. Mit geringerem oder höherem Anteil von Pyrimidin wurde die Homogenität der Schicht schlechter. Das Mischungsverhältnis 70:30 wurde folglich verwendet, um die ersten umweltfreundlichen „grünen“ organische Solarzellen herzustellen. Als Referenz wurde das toxische Lösungsmittel Dichlorbenzol (DCB) gewählt. Die resultierenden Solarzelleneigenschaften sind in Abbildung 9 dargestellt. Die Performance der grünen OSZ mit einem mittleren Wirkungsgrad von 0,7% ist deutlich geringer als die der Referenz mit 2,8%.

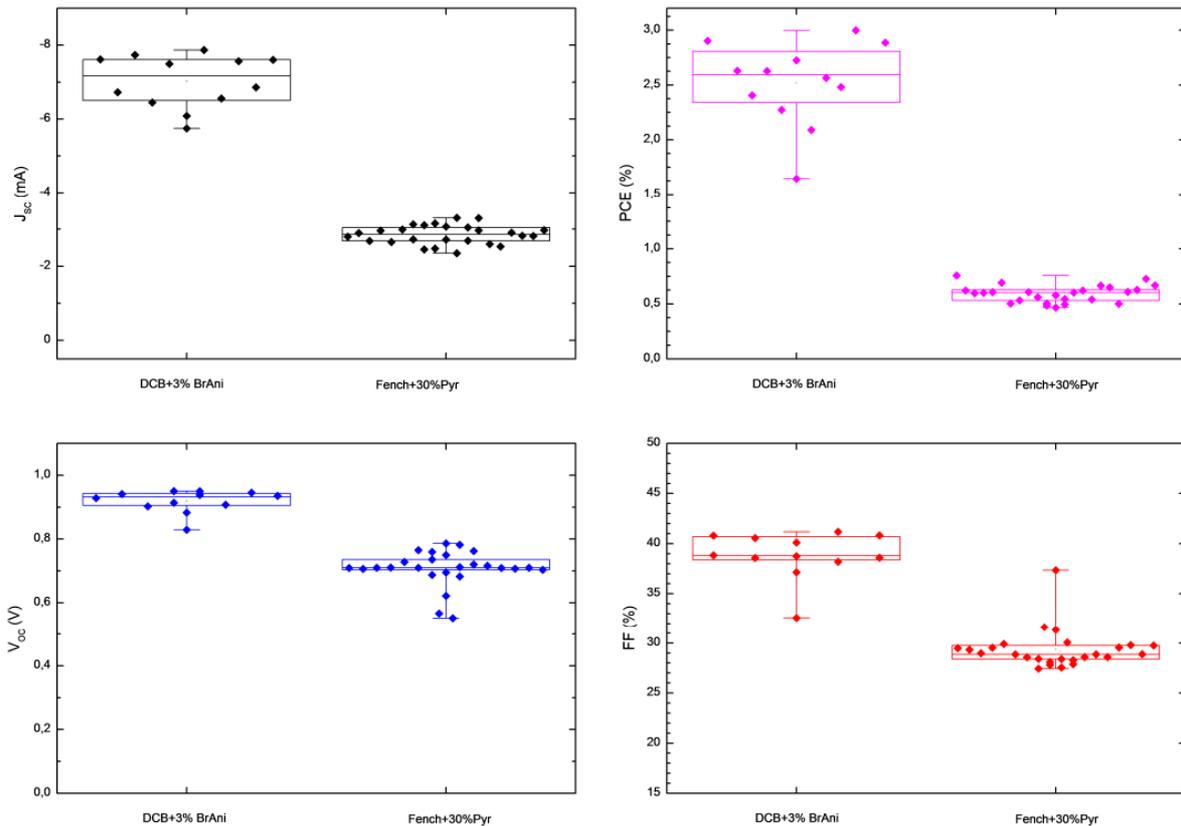


Abbildung 9: Eigenschaften von organischen Solarzellen bestehend aus LY235/PC₇₁BM, hergestellt aus einer DCB (Referenz) und einer Fenchon:Pyrimidine 70:30 Lösung.

Um den Einfluss der Lösungsmittel auf die Morphologie zu untersuchen wurde die Photolumineszenz der Schichten gemessen. In der Vergangenheit war der Trend zu erkennen, dass der Einfluss von Additiven auf die Morphologie von Materialsystemen, bestehend aus einem Kleinmolekül Akzeptor und einem Kleinmolekül Donator, eher gering ist. Für LY235 scheint dies anders zu sein. Es zeigte sich, dass es durch das Beimischen von Pyrimidin zu einer höheren Phasenseparation kommt. Dies könnte daran liegen, dass die Löslichkeit von LY235 in Pyrimidin, Fenchon und in der Mischung höher ist als die von PCBM, was bedeutet, dass der Donator später abgeschieden wird. Dies ist im Vergleich zu den untersuchten Trocknungsverhalten unter 3.2 eine neue Additivkategorie.

Es stellte sich damit heraus, dass Pyrimidin als Additiv für Fenchon nicht geeignet ist. Vielmehr wird ein Lösungsmittel benötigt, welches eine höhere Siedetemperatur als Fenchon besitzt, um gegen Ende der Trocknung die optimale Morphologie einstellen zu können. Daher wurden das vielverwendete BrAni und Farnesol als weitere Additive getestet. Farnesol hat jedoch keine so hohe selektive Löslichkeit für PCBM und zudem ist die Siedetemperatur sehr hoch. Das kann dazu führen, dass Farnesol nicht vollständig verdunstet und Restmoleküle in der Schicht verbleiben. Dadurch wäre der Kontakt zwischen den

Halbleiterphasen eingeschränkt, was einen starken Einbruch der Stromdichte zur Folge hätte. Genau dieses Verhalten ist in den Zelldaten in Abbildung 10 zu erkennen.

BrAni scheint aufgrund der geringeren Siedetemperatur das geeignetere Additiv zu sein. Jedoch kann es durch seine toxischen Eigenschaften nicht für eine umweltfreundliche Herstellung organischer Halbleiterschichten eingesetzt werden.

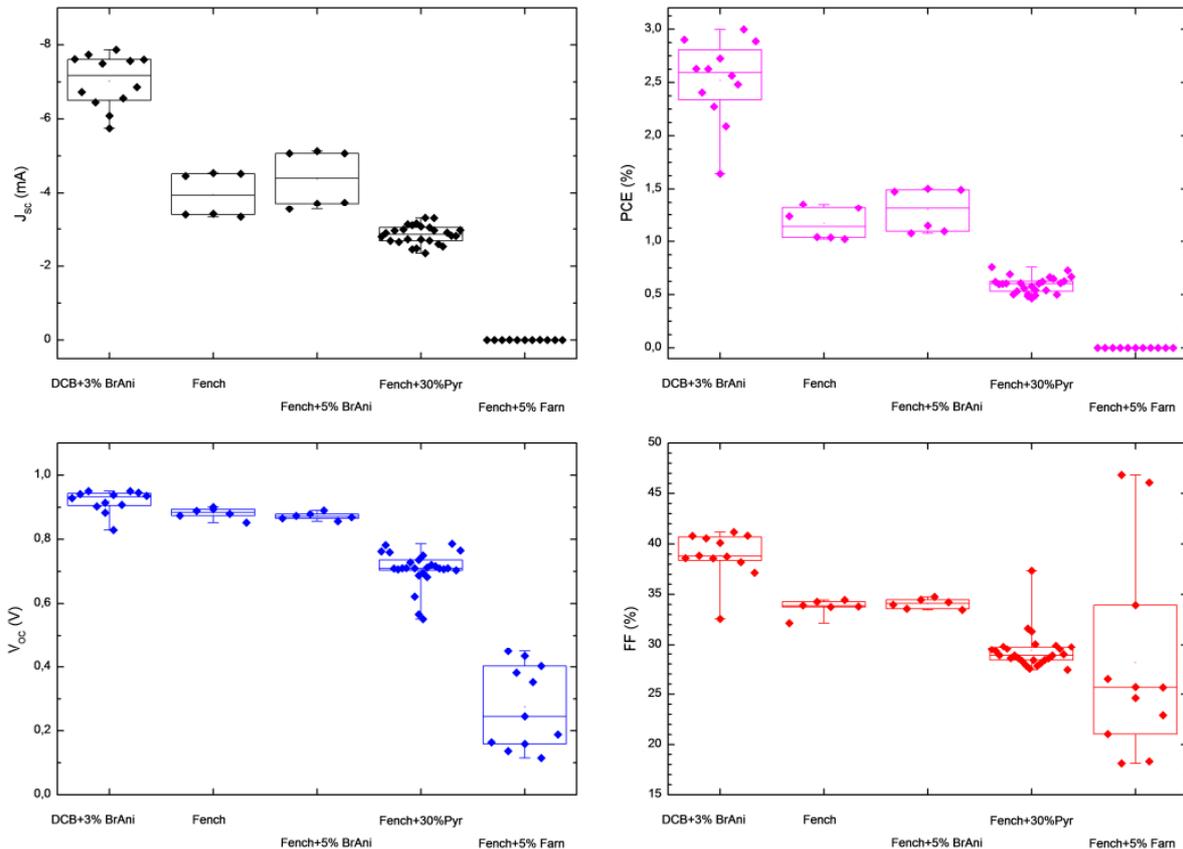


Abbildung 10: Eigenschaften von organischen Solarzellen bestehend aus LY235/PC₇₀BM, hergestellt durch verschiedene Lösungsmittelsysteme.

Normalerweise werden Lösungsmittel mit guter Löslichkeit für beide Materialien als Hauptlösungsmittel und selektive Lösungsmittel als Additive verwendet. Basierend auf diesem Gedanken ergibt sich eine weitere Möglichkeit. Nämlich das Mischen von zwei selektiven Lösungsmitteln. Ein Lösungsmittel, welches nur das Donatormaterial (LM-D) löst und ein weiteres Lösungsmittel, welches nur das Akzeptormaterial (LM-A) löst. Zusätzlich werden die Lösungsmittel so gewählt, dass LM-A eine höhere Siedetemperatur als LM-D besitzt. Nach einem Blick auf die Löslichkeitswerte in Tabelle 3, sind folgende Kombinationen möglich:

LM-D: 1,3-Dioxolan (Dioxo)

LM-A: p-Cymen; m-Diethylbenzol; 2-Methylanisol (Manisole)

Tabelle 3: Löslichkeit von LY235 und PC₇₁BM in verschiedenen toxischen und grünen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	LY235	PC ₇₁ BM	Siedetemperatur	Dampfdruck
	Löslichkeit	Löslichkeit		
	g/L	g/L		
m-Diethylbenzol	0,12	60,9	182	1,6
p-Cymene	0,08	33,5	177	2
2-Methylanisol	0,98	87	173	2,67
Farnesol	0,19	12,7	284	0,01
Fenchon (Fench)	13,3	10,1	194	1
Pyrimidin (Pyr)	>25	13,2	124	22,4
Fench:Pyr 70:30	> 40	14,7	-	-
Bromoanisol	44,3	115	223	0,1
1,3-Dioxolan	26,2	1,2	75	114

Bevor aus diesen Lösungsmittelmischungen Solarzellen gebaut werden können, muss erst untersucht werden ob die LM miteinander mischbar sind und ob die Lösung bestehend aus zwei Materialien und zwei LM stabil ist. In diesem Fall wurden beide Kriterien erfüllt, was aber keine Selbstverständlichkeit ist, da das LM jeweils das andere Material nicht löst. Es besteht auch die Wahrscheinlichkeit, dass beide LM sich gegenseitig behindern, was eine Ausfällung der Materialien schon in der Lösung zur Folge hätte.

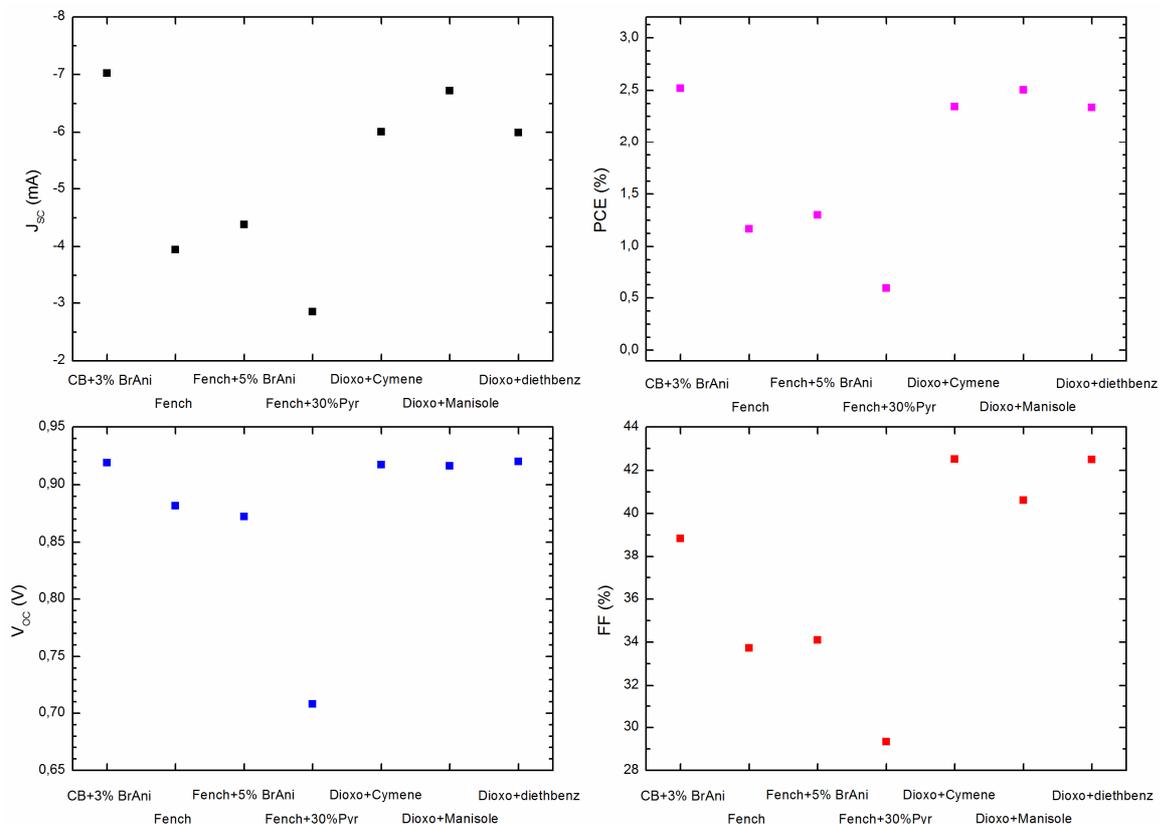


Abbildung 11: Eigenschaften von organischen Solarzellen basierend auf klassischen LM+selektiv und neu entwickelten selektiv+selektiv Lösungsmittelsystemen.

Die aus diesen Lösungsmittelsystemen hergestellten Solarzellen zeigen vergleichbare Solarzelleneigenschaften (Abbildung 11). Bei allen drei Lösungsmittelsystemen konnte im Mittel die volle Leerlaufspannung (V_{oc}) von 0,92 V und ein Füllfaktor (FF) von über 40% erreicht werden. In Abbildung 12 sind die Kennlinien der besten Solarzellen im Vergleich zu DCB dargestellt. Der Füllfaktor ist um zwei Prozentpunkte niedriger als der von DCB, was einen minimal geringeren Wirkungsgrad zur Folge hat.

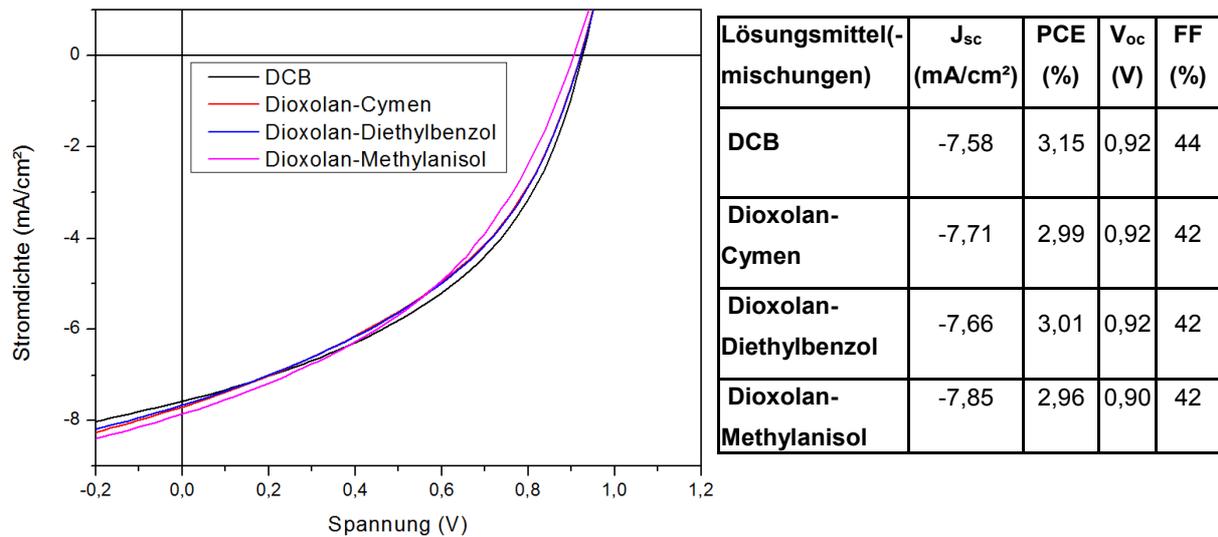


Abbildung 12: Die besten Solarzellen im Vergleich. Links: j-V-Kennlinie; Rechts: elektrische Eigenschaften der Solarzellen.

Damit wurde erfolgreich eine umweltfreundliche Herstellung von organischen Solarzellen entwickelt. Jedoch handelt es sich bei p-Cymen wie unter 3.3 schon berichtet nicht mehr um ein umweltfreundliches Lösungsmittel und ist daher auszugrenzen.

4. Simulation der HSP und Berechnung der Löslichkeit

Um die Thermodynamik und Transporteigenschaften im atomaren Bereich verstehen und vorhersagen zu können, wurden verschiedene chemische und mathematische Algorithmen verwendet. Die ursprüngliche Idee hinter diesen Algorithmen ist es, die stabilsten und gleichermaßen energetisch günstigsten Strukturen eines Moleküls zu finden. Mit diesen Strukturen werden dann Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln simuliert, wodurch Material/Flüssigkeit-Eigenschaften, wie etwa die Löslichkeit, berechnet werden können.

4.1 Software

Die computergestützten Programme, welche für die Simulation der molekularen Mechanik benutzt wurden, sind folgend erklärt:

HyperChemProfessional 7: Eine molekulare Modellierungs- und Simulationssoftware für die chemische Berechnung von Strukturen und von klassischen und quantenchemischen Vorgängen. Hiermit wurden die energetisch günstigsten Strukturen eines Moleküls, basierend auf unterschiedlichen Rotationsmöglichkeiten, gefunden.

TURBOMOLE/6.3-6.6: Ein quantenchemisches Programmpaket für die Ab-initio-Berechnung der Ladungsträgerdichte auf der Oberfläche des Moleküls. Es optimiert die konformationellen Energien um COSMOtherm Dateien zu erstellen.

COSMO-RS: Ein quantenchemisches Programm für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften mittels eines Kontinuum Modells. Es berechnet unter anderem die Verteilungswahrscheinlichkeit der Ladungsträgerdichte (Sigma-Profil) und gibt das chemische Potential μ unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) aus [8].

4.2 Sigma-Profil

Die Quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehung (QSPR) ist eine allgemeine Methode, um Eigenschaften eines Moleküls in Zusammenhang mit der chemischen Struktur zu bringen. Sie basiert auf der Annahme, dass Änderungen der molekularen Struktur zu Änderungen der makromolekularen Materialeigenschaften führen. Die Hansen Löslichkeitsparameter haben ein solches makromolekulares Verhalten und COSMO-RS (engl.: Conductor like Screening Model for Real Solvents) hat die Fähigkeit sie durch ein ab-initio-DFT Quantenmodell zu berechnen. Dafür wird eine Erweiterung der COSMO-RS Theorie verwendet, bei der die σ -Momente als QSPR Beschreiber verwendet werden. Die grundlegende Idee dieses Denkansatzes ist es, das Sigma-Profil $P_s(\sigma)$ durch eine Taylorreihe bestehend aus sechs Termen, welche eine physikalische Bedeutung haben, zu finden. Es ist wie folgt definiert:

$$P_s(\sigma) = C_0 + C_1 * M_1^X + C_2 * M_2^X + C_3 * M_3^X + C_4 * M_4^X + C_5 * M_5^X \quad (4.1)$$

Wobei M_i^X das i te σ -Moment ist und die Koeffizienten $C_0 - C_4$ durch eine multilineare Regression der σ -Momente mit experimentellen Daten abgeleitet werden können. Die physikalischen Bedeutungen der σ -Momente sind:

$$M_i^X \begin{cases} M_1^X \rightarrow \text{Fläche} \\ M_2^X \rightarrow \text{Ladung} \\ M_3^X \rightarrow \text{Verdrehung} \\ M_4^X \rightarrow \text{Wasserstoffbindung Akzeptor} \\ M_5^X \rightarrow \text{Wasserstoffbindung Donator} \end{cases}$$

Die Sigma-Profile der jeweiligen Materialien werden nun benutzt, um durch ein künstliches neurales Netzwerk (artificial neural network = ANN) die HSP dieser Materialien vorherzusagen.

4.3 Künstliches neurales Netzwerk

Ein künstliches neurales Netzwerk ist eine mathematisch rechnende Technik basierend auf der Struktur von neuronalen Zellen im Gehirn, wo jede Zelle mit den umgebenen verknüpft ist. Sie werden benutzt um Funktionen und Ergebnisse, welche eine große Dateneingabe brauchen, abzuschätzen. Dabei wird eine Menge an Daten (Sigma-Profil) eingegeben und im Hintergrund durch Gewichtungsfaktoren solange angepasst bis die Ausgabe so genau wie möglich mit dem zu erwartenden Ergebnis übereinstimmt. Ist dieses Programmtraining mittels einer großen Materialdatenbank abgeschlossen können Materialeigenschaften (HSP) von Materialien vorhergesagt werden ohne deren real gemessene Daten bestimmt zu haben. Dies erfolgt mittels des QSPR, durch das das vorherzusagende Material mit Materialien der Datenbank verglichen wird und dadurch Eigenschaften abgeleitet werden. Dabei ist das Endergebnis umso besser desto umfangreicher die Datenbank ist. Eine strukturelle Darstellung ist in Abbildung 13 zu sehen.

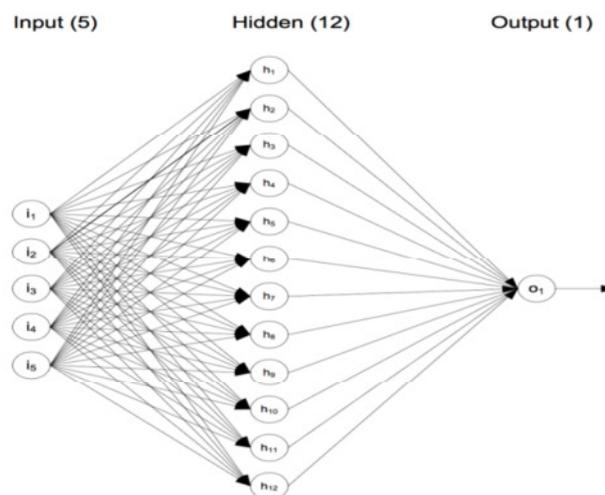


Abbildung 13: Künstliches neurales Netzwerk mit den fünf σ -Momenten als Input.[9]

4.4 Berechnete HSP vs. gemessene HSP

Viele der physikalischen, biologischen und chemischen Eigenschaften von Molekülen sind abhängig von ihrer dreidimensionalen Form. Bei organischen Halbleitern ist es nicht so einfach die Struktur zu finden, welche die makroskopischen Eigenschaften widerspiegelt, da durch Rotation um die C-C Einfachbindungen viele verschiedene Strukturen möglich sind. Daher spielen Methoden zur Energieminimierung eine wichtige Rolle, weil diese alle Strukturmöglichkeiten durchsimulieren, um die energetisch günstigste und damit stabilste Struktur zu finden.

In Abbildung 14 sind die Oberflächenladungsträgerdichte und das Sigma-Profil der stabilsten PC₆₁BM-Struktur dargestellt. Hierbei wird die Moleküloberfläche in einzelne Segmente unterteilt und für jedes Segment die Ladungsträgerdichte berechnet. Danach wird die Häufigkeit jeder Ladungsträgerdichte bestimmt und gegen die Ladungsträgerdichte selbst geplottet (Sigma-Profil). Ein passendes LM für PC₆₁BM sollte idealerweise das gegenteilige Sigma-Profil zeigen, was bedeutet, dass es zur Anziehung der beiden Moleküle kommt.

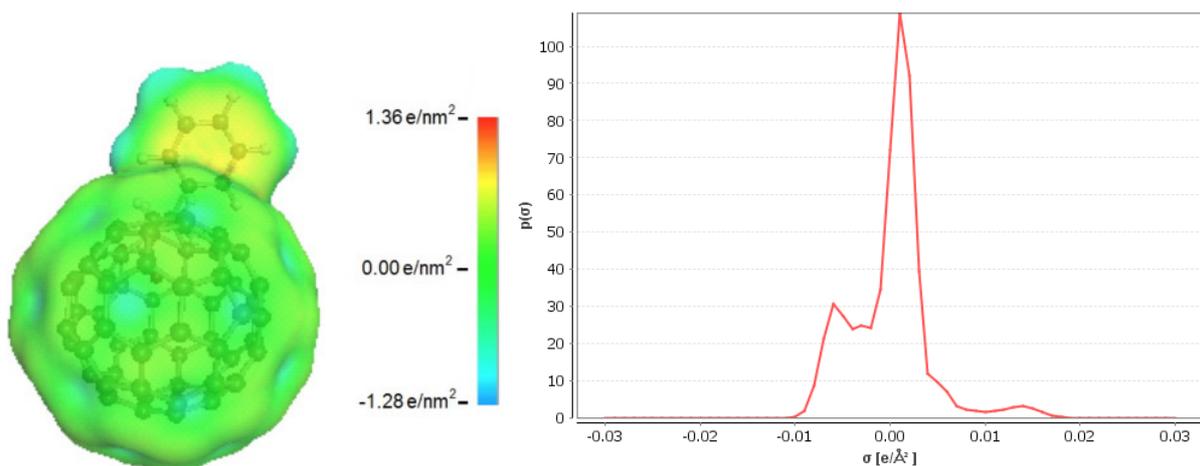


Abbildung 14: COSMO-RS Oberflächenladungsträgerdichte (links) und das Sigma-Profil (rechts) von PCBM.

Durch das QSPR-ANN Modell von Gabor et al. für die Hansen Löslichkeitsparameter wurden mit den COSMO-RS Daten als Input die HSP für verschiedene Fullerene berechnet (Tabelle 4) [9]. Da es schwer ist, den Polaranteil und den Wasserstoffbindungsanteil unabhängig voneinander zu berechnen, werden beide addiert, wodurch eine bessere Vergleichbarkeit zu den experimentellen Daten entsteht. Es ist zu erkennen, dass die berechneten HSP gut mit den experimentell durch Löslichkeitsmessungen (exp-BGM) bestimmten HSP übereinstimmen. Im Rahmen dieser Simulation sind Abweichungen von bis 20% akzeptabel.

Tabelle 4: Simulierte (DFT-ANN) und experimentell bestimmte Hansen Löslichkeitsparameter (exp-BGM). Als Vergleich sind Molekulardynamik (MD) als alternative Simulationsmethode sowie die Funktionelle-Gruppen-Additiv-Terme (FGAT) und Standard HSP-Bestimmung (exp-HSPiP) als alternative experimentelle Methode aufgelistet.

component		exp-HSPiP ²⁸	exp-BGM	exp-FGAT ³⁵	MD ^{7,36,37}	DFT-ANN
C ₆₀	δ_T	20.10				20.97
	δ_d	19.70				20.44
	$\delta_p + \delta_{hb}$	5.60				6.65
PC ₆₁ BM	δ_T		20.48		21.78	21.60
	δ_d		19.70		20.18	20.60
	$\delta_p + \delta_{hb}$		7.80		7.97	9.16
bisPC ₆₁ BM	δ_T		21.78	20.70		25.41
	δ_d		20.83	19.70		24.32
	$\delta_p + \delta_{hb}$		8.92	8.60		8.75
ICMA	δ_T		20.30		20.45	20.56
	δ_d		19.50		20.04	20.40
	$\delta_p + \delta_{hb}$		7.90		4.09	2.90
ICBA	δ_T		21.74	20.50		20.81
	δ_d		21.00	19.80		20.44
	$\delta_p + \delta_{hb}$		7.50	7.00		5.53
PC ₇₁ BM	δ_T		20.90		21.58	21.20
	δ_d		20.20		20.06	20.95
	$\delta_p + \delta_{hb}$		7.30		7.37	4.44

Die HSP weiterer Materialien werden nach dieser Methode vorhergesagt und experimentell überprüft, um eine gute Struktur-Eigenschaften Datenbank zu bekommen. Ist diese ausreichend gut, können in Zukunft Eigenschaften von organischen Halbleitern vorhergesagt werden ohne diese vorher gemessen zu haben, was Zeit und Kosten spart.

Tabelle 5: Simulierte Löslichkeitswerte von PC₆₁BM, PC₇₁BM und P3HT in halogenierten und nichthalogenierten Lösungsmitteln.

Solvents	PC ₆₁ BM	PC ₇₁ BM	P3HT
Chlorobenzene	53.12	22.02	28.33
Chloroform	32.50	4.22	45.20
o-xylene	28.71	7.90	27.17
Toluene	58.46	22.53	26.91
o-Dichlorobenzene	25.18	6.91	24.56

Ein Beispiel dafür ist die Berechnung der absoluten Löslichkeit von organischen Halbleitermaterialien in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe. Tabelle 5). Die berechneten

Werte liegen im Bereich der experimentell bestimmten Löslichkeit, jedoch gibt es noch Ungenauigkeiten von bis zu 100%, welche noch gelöst werden müssen.

5. Nanopartikeläre organische Solarzellen (NP-OSZ)

Eine weitere Methode zur umweltfreundlichen Herstellung organischer Solarzellen ist das Verwenden von halbleitenden organischen Nanopartikeln (NP). Ähnlich wie beim Elektronenleiter ZnO werden Nanopartikel synthetisiert und in einer Wasser- oder Alkohollösung dispergiert. Diese nanopartikeläre Tinte kann dann wie gewohnt für verschiedene Beschichtungsverfahren verwendet werden. Die Synthese und die Schichtformation sind hierbei die größte Herausforderung.

In Abbildung 15 ist die Synthese organischer Nanopartikel schematisch dargestellt. Zu Beginn wird eine konzentrierte Halbleiterlösung in einem möglichst umweltfreundlichen LM (bei uns zu Testzwecken aber Chloroform) angesetzt. Die Lösung wird dann durch eine Spritze in ein Nichtlösungsmittel mit einem höheren Siedepunkt (Wasser) injiziert. Durch leichtes Aufheizen der Mischung verdampft das erste LM zuerst und die Halbleiter befinden sich ungeschützt in dem zweiten LM. Da dies aber ein Nichtlösungsmittel ist erfolgt eine schnelle Ausfällung der Halbleitermaterialien in Form von Partikeln. Durch verschiedene Ausgangskonzentrationen, Injektionsmengen und Siedetemperaturen kann die Partikelgröße eingestellt werden.

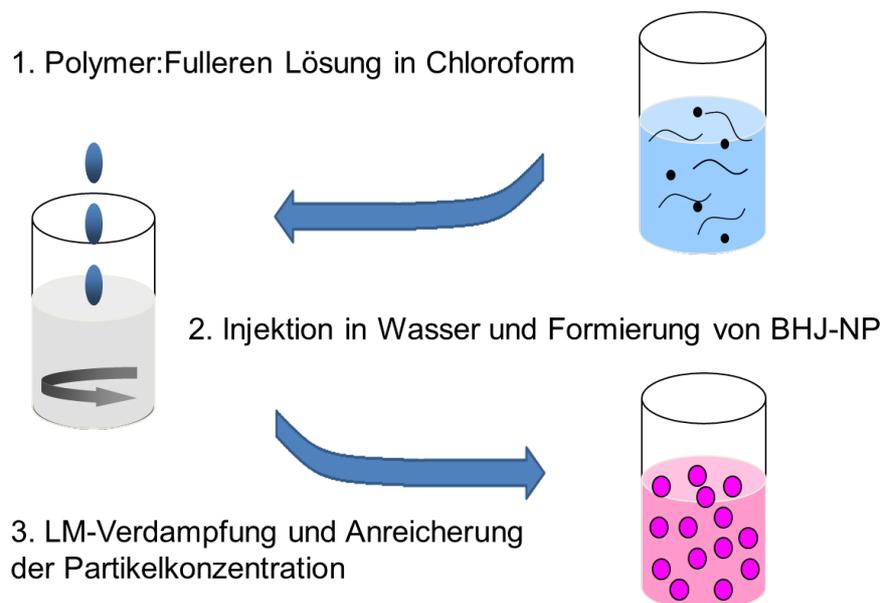


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Synthese von organischen Nanopartikeln.

Durch dynamische Lichtstreuung (DLS) kann die Partikelgrößenverteilung der Nanopartikel gemessen werden. Ein Beispiel von P3HT ist in Abbildung 16 zu sehen. Die Partikelgröße variiert zwischen 20 nm und 300 nm mit einem Mittelwert von etwa 120 nm. Für eine organische Solarzelle sind Schichtdicken von 100-300 nm üblich. Zu große Partikel können rausgefiltert werden, wodurch eine weitere Senkung der mittleren Partikelgröße möglich ist.

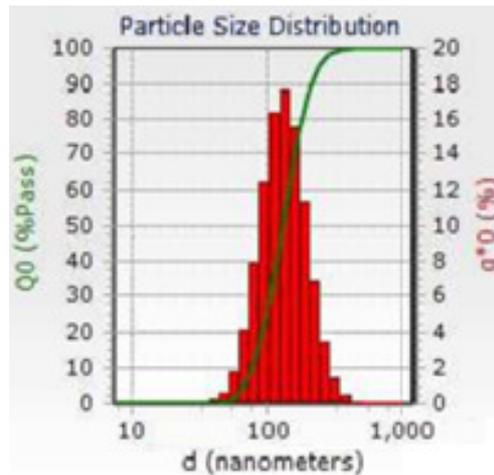


Abbildung 16: Partikelgrößenverteilung von P3HT Nanopartikel. Der Mittelwert liegt bei etwa 120 nm.

Nach der Filmabscheidung müssen beide Schichten thermisch behandelt werden. Bei dem aus CB hergestellten Film bewirkt die thermische Behandlung eine Rekristallisierung von P3HT, was zu größeren kristallinen Phasen führt. Bei der NP-Schicht sind diese kristallinen Bereiche durch die NP schon vorhanden, jedoch ist der Abstand zwischen den NP noch zu groß. Durch Hochheizen der Schicht auf 220 °C werden die NP gesintert (verdichtet) und bilden dadurch eine kompaktere Halbleiterschicht.

Um Lösung und Dispersion miteinander zu vergleichen, wurden Absorptionsspektren der Donator/Akzeptor Nanopartikelmischung in der flüssigen Dispersion und in der festen Schicht gemessen. Es fällt sofort auf, dass das Spektrum der P3HT-Nanopartikel im Vergleich zum gelösten Zustand in Chlorbenzol (CB) ins Rote verschoben ist (Abbildung 17 a)). Das liegt daran, dass P3HT bei der Injektion in Ethanol (EtOH) auskristallisiert, wodurch größere kristalline Polymerkomplexe gebildet werden. Dies hat eine geringere Bandlücke und eine Verschiebung der Absorption zu höheren Wellenlängen zur Folge.

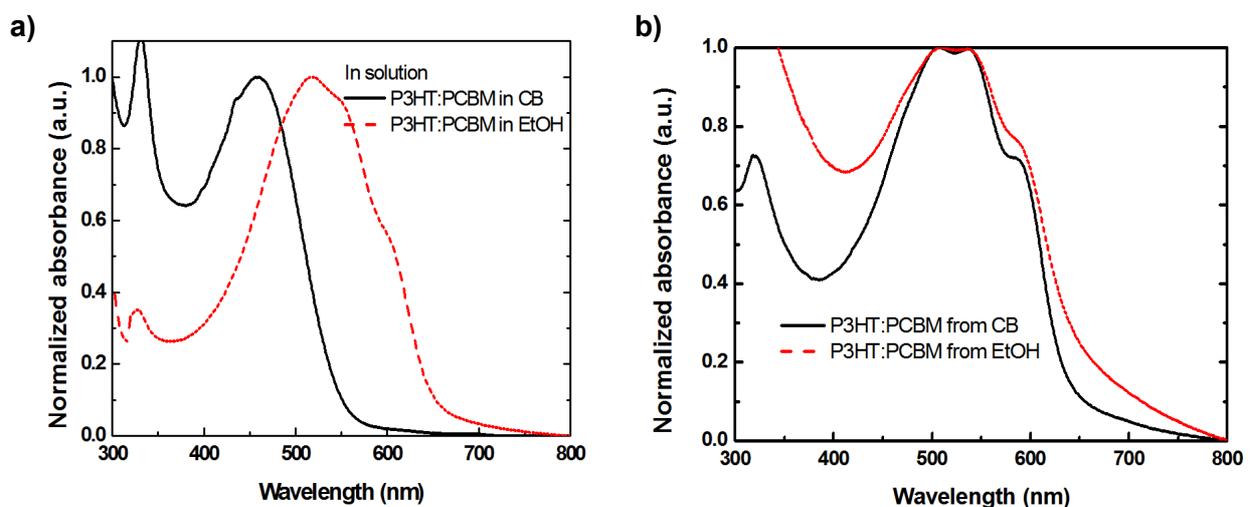


Abbildung 17: Absorbanzspektren von P3HT:PCBM Nanopartikel **a)** in Lösung und **b)** in der Schicht. Chlorbenzol wurde jeweils als Referenz verwendet.

In der Schicht dagegen sind die Spektren sehr ähnlich (Abbildung 17 b)). Da bei der CB-Lösung die Materialien erst beim Trocknen ausfallen und kristallisieren, ist auch hier eine Rotverschiebung im Vergleich zur Lösung zu erkennen. Aufnahmen von P3HT:ICBA und pDPP5T-2:PCBM Nanopartikelschichten unter dem Rasterelektronenmikroskop sind in Abbildung 18 zu sehen.

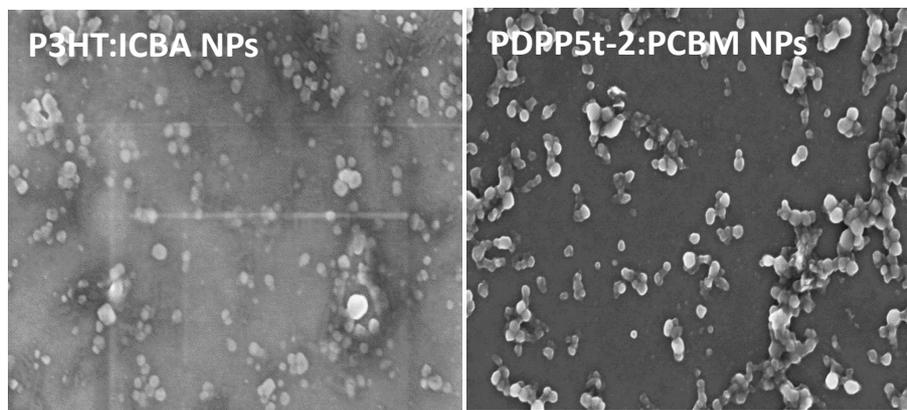


Abbildung 18: Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen von Halbleiterschichten bestehend aus P3HT:ICBA (links) und pDPP5T-2:PCBM (rechts) Nanopartikel.

Nach erfolgreicher Synthese von halbleitenden organischen NP und der Optimierung der Schicht konnten nun Solarzellen gebaut werden. Der invertierte Aufbau der Solarzelle ist in Abbildung 19 veranschaulicht. Die NP-Schicht befindet sich zwischen dem Elektronenleiter Zinkoxid (ZnO) und dem Lochleiter Molybdänoxid (MoO_3). Molybdänoxid und Silber (Ag) werden hierbei thermisch aufgedampft.

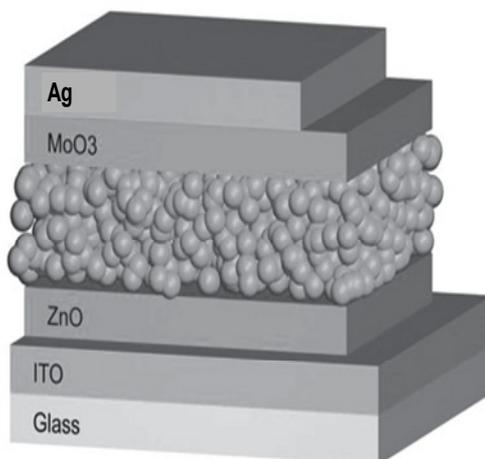


Abbildung 19: Aufbau einer nanopartikulären organischen Solarzelle in der invertierten Struktur.

Für die ersten Solarzellen wurden mit P3HT:ICBA und pDPP5T-2:PCBM zwei verschiedene Halbleiterzusammensetzungen untersucht. Die jeweils besten Solarzellen sind in Abbildung 20 und Tabelle 6 dargestellt. Die Performance der NP-OSZ ist mit 2% bzw. 2,3% für den Anfang sehr ordentlich. Durch kleinere Partikelgrößen im Bereich von 20 nm bis 50 nm, was zu kleineren Phasen und einer besseren Sinterung führt, können J_{sc} und FF noch gesteigert

werden. Jedoch neigen die Nanopartikel bei sehr geringer Partikelgröße zur Agglomeration, was wieder größere Komplexe zur Folge hat. Agglomeration kann durch Additive wie Tenside unterdrückt werden. Diese haben aber ihrerseits wieder einen Einfluss auf die Filmherstellung und können auch nach dem Ausheizen im nanopartikulärem Netzwerk verbleiben.

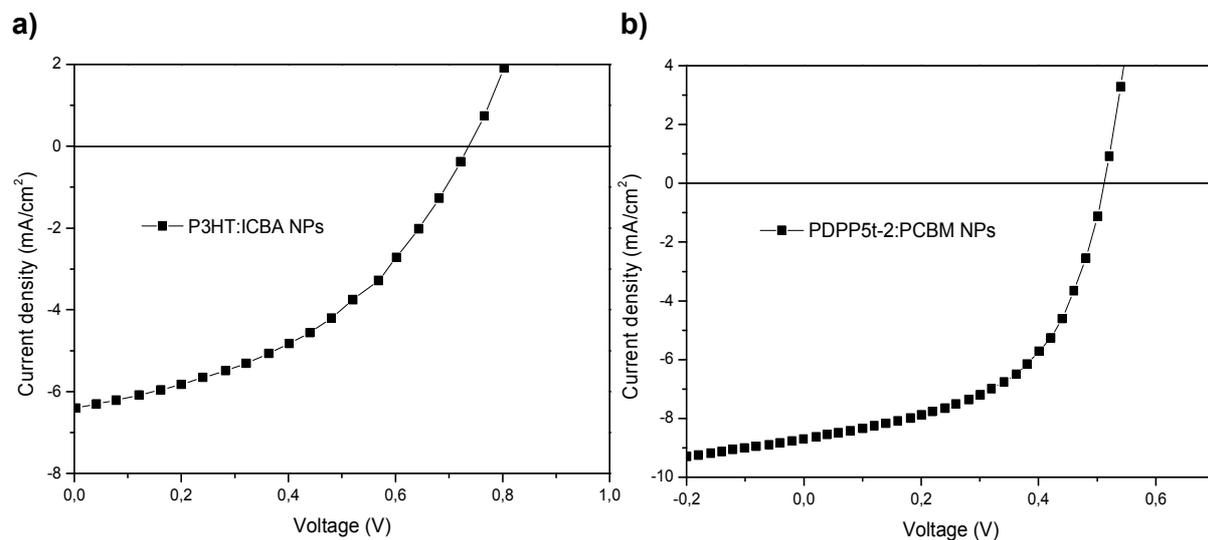


Abbildung 20: j-V Kennlinien von a) P3HT:ICBA und b) pDPP5T-2:PCBM basierten nanopartikuläre OSZ.

Tabelle 6: Elektrische Kenndaten der besten NP-OSZ.

Nanopartikel	J _{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	V _{oc} (V)	FF (%)
P3HT:ICBA	-6,4	2,02	0,72	44
pDPP5t-2:PCBM	-8,7	2,35	0,52	52

6. Charakterisierung mikroskopischer Solarzellenparameter

Durch Bestimmung mikroskopischer Parameter einer Solarzelle, wie etwa der Beweglichkeit der lichtinduzierten Ladungsträger (Elektronen und Löcher) sowie deren Lebensdauer, ist es möglich, die Funktionsweise einer Solarzelle näher zu untersuchen. Dabei sind eine hohe Lebensdauer sowie eine gute Beweglichkeit der Ladungsträger förderlich, um eine gut funktionierende Solarzelle zu erhalten. Mit anderen Worten, je länger die erzeugten Ladungsträger in der Solarzelle verweilen können ohne dabei mit einem entgegengesetzt geladenen Ladungsträger zu rekombinieren und je effizienter bzw. schneller die Ladungsträger dabei zu den äußeren Kontakten abgeführt werden können, desto mehr Leistung wird die Solarzellen generieren. Im Folgenden wurden zwei experimentelle Messmethoden verwendet, um die mikroskopischen Eigenschaften der flüssig prozessierten organischen Solarzellen näher zu untersuchen. Diese geben Rückschlüsse, inwieweit auch die Qualität der hergestellten photovoltaischen organischen Schicht durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst wird. So würde eine sehr fein durchmischte Phasenseparation zwischen dem Donator und dem Akzeptor nur wenige perkolierende Transportwege für die Ladungsträger bedeuten, was sich direkt in einer geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit sowie einer hohen Wahrscheinlichkeit an Rekombinationsereignissen und somit einer geringen Lebensdauer widerspiegeln würde. Eine zu grob durchmischte aktive Schicht aus Donator und Akzeptor dagegen hat andererseits zur Folge, dass die Trennung der erzeugten Elektronen-Loch-Paare (Exzitonen) erschwert ist. Die Phasenseparation, auch Morphologie genannt, der aktiven Schicht ist dabei unter anderem von der Wahl des Lösemittels abhängig.

6.1 Ladungsträgerbeweglichkeit mittels transienter Messmethode OTRACE

Die experimentelle Messmethode OTRACE (engl.: *open circuit voltage corrected transient charge extraction*), die am Lehrstuhl Experimentelle Physik VI zusammen mit dem ZAE Bayern in Würzburg 2011 entwickelt wurde, ermöglicht es, die Ladungsträgerbeweglichkeit sowie die Lebensdauer der lichtinduzierten Ladungsträger in einer organischen Solarzelle unter realen Arbeitsbedingungen zu bestimmen [10]. In Abbildung 21(links) ist ein Schema des angelegten Spannungspulses an die Solarzelle dargestellt, sowie die daraus resultierende Stromtransiente (Abbildung 21(rechts)).

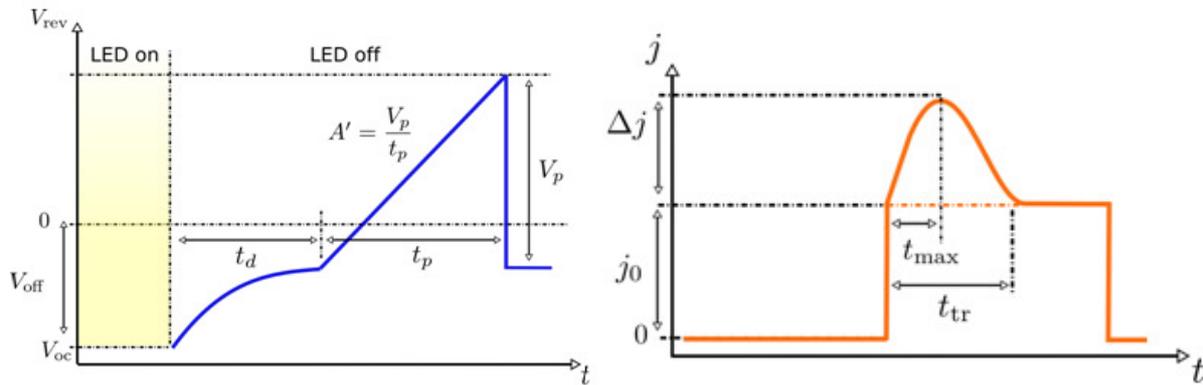


Abbildung 21: (links) Spannungspuls, der während des OTRACE Experiments an die Solarzelle angelegt wird (aus Referenz 8). (rechts) Daraus resultierende Stromtransiente mit dem charakteristischen konstanten Strom j_0 , dem kapazitiven Strom, sowie überlagert ein transienter Stromverlauf (Δj) mit einem Maximum des Stroms bei Zeit t_{max} .

Das Experiment ist dabei grob in zwei Teile aufgeteilt. Zuerst wird mittels Messung des Zerfalls der Leerlaufspannung V_{oc} (engl.: *open circuit voltage*) unter gepulstem Lichteinfall, der zeitliche Verlauf von V_{oc} ermittelt. Dadurch lässt sich zu jedem Zeitpunkt nach Ausschalten des Lichts, die noch vorhandene Leerlaufspannung an der Solarzelle bestimmen. Bei V_{oc} fließt dabei kein Strom durch die Solarzelle, alle lichtinduzierten Ladungsträger rekombinieren in ihrer spezifischen Lebensdauer. Der Abfall der Leerlaufspannungen ist dabei ein Indiz für durch Rekombination verlorene Ladungsträger. Diese Messmethode ist auch bekannt als OCVD (Abk.: engl. „*open circuit voltage decay*“). Durch Anlegen eines hohen Widerstandes (hier 1.5 GOhm) wird dabei gewährleistet, dass die Solarzelle während des gesamten OCVD Experiments unter Leerlaufbedingungen betrieben wird. Der so ermittelte zeitlich abhängige Verlauf der Leerlaufspannung $V_{oc}(t)$ wird nun als Spannungspuls an die Solarzelle angelegt, um zu garantieren, dass sich die Solarzelle an jedem Punkt während Anlegens dieses Pulses im Leerlauffall befindet. Nach einer bestimmten Zeit, die auch Delay-Zeit t_{delay} oder Verweildauer genannt wird, wird ein Dreiecksspannungspuls an die Solarzelle angelegt. Diese extrahiert die noch in der Solarzelle verweilenden (und noch nicht rekombinierten) Ladungsträger an den äußeren Kontakten. Dieser aus beweglichen extrahierten Ladungsträgern bestehende Strom Δj äußert sich in Form eines zeitlich variierenden Stromes auf dem konstanten Strom j_0 , der den kapazitiven Anteil widerspiegelt (siehe Abbildung 21 (rechts)). Das letztgenannte Experiment ist auch bekannt unter dem Synonym CELIV (Abk.: engl. „*charge carrier extraction by linearly increasing voltage*“) Methode.

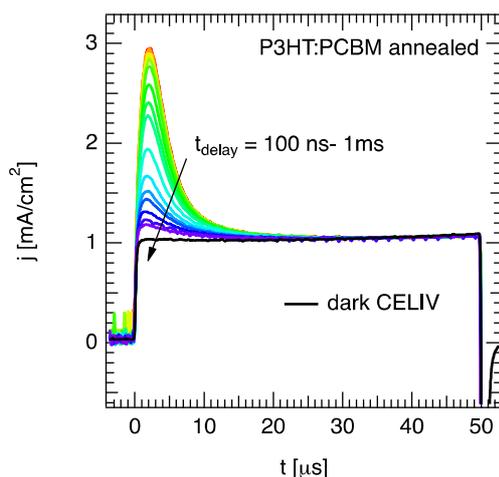


Abb. 22: Stromtransienten aus einem OTRACE Experiment an einer P3HT:PCBM Solarzelle hergestellt aus Chloroform

In Abbildung 22 sind typische Stromtransienten eines OTRACE Experiments bei variierender Delay-Zeit an einer organischen Solarzelle, hergestellt mittels der Formulierung Chloroform, gezeigt. Wie zu sehen, nimmt mit zunehmender Delay-Zeit t_{delay} , die Signalhöhe der Stromtransiente ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Zeit immer mehr Ladungsträger im Leerlauf rekombinieren und somit weniger Ladungsträger durch den Dreieckspuls extrahiert werden können. Aus der Peakposition t_{max} lässt sich dann die Beweglichkeit μ der Ladungsträger mit Hilfe folgender Formel bestimmen.[11]

$$\mu = \frac{d^2}{2At_{\text{max}}^2} \left[\frac{1}{6.2 \cdot (1 + 0.002 \frac{\Delta j}{j_0})} + \frac{1}{1 + 0.12 \frac{\Delta j}{j_0}} \right]^2 \quad (6.1)$$

Im Folgenden wurden zwei Solarzellen verglichen, eine Referenzprobe mit Chlorbenzol als Lösemittel und eine weitere Solarzelle mit Chlorbenzol und der umweltfreundlicheren Formulierung Bromanisol.

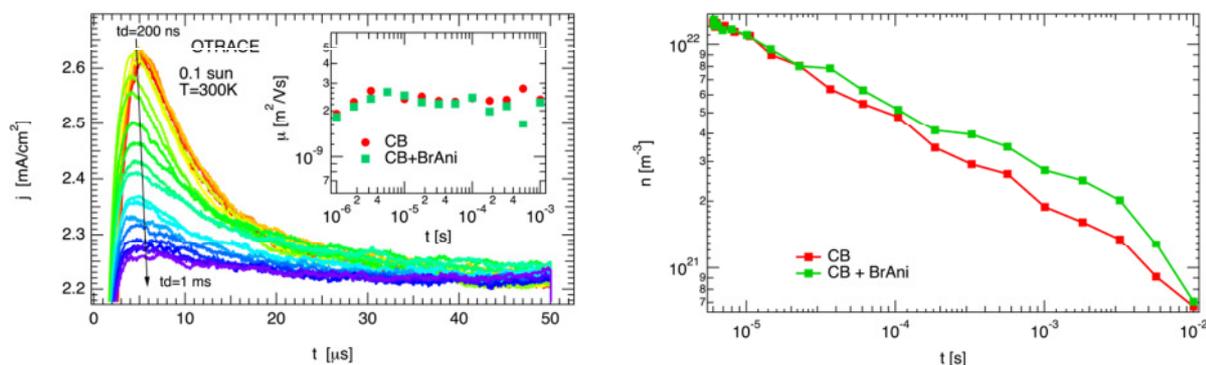


Abbildung 23:(links) Stromtransienten der Referenzsolarzelle, aus dem LM Chlorbenzol hergestellt, für verschiedene Delay-Zeiten. Im Inset sind die Beweglichkeitswerte der beiden org. Solarzellen gegen die Delay-Zeit aufgetragen; (rechts) Konzentration der mit dem Spannungspuls extrahierten Ladungsträger als Funktion der angelegten Delay-Zeit für die Solarzellen mit unterschiedlichen LM.

Es lässt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit im Bereich von $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ für beide Solarzellentypen berechnen (siehe Inset von Abbildung 23 links). Die Ladungsträgerkonzentration, die sich aus dem Integral der Stromtransienten berechnen lässt, ist in Abbildung 23 (rechts) gegen die Zeit aufgetragen. Wie auch bei der Ladungsträgerbeweglichkeit sind kaum Unterschiede zwischen den beiden Solarzellentypen erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass die Zugabe des umweltfreundlichen Brom-Anisol als Lösemittel keinerlei negativen Einfluss auf die mikroskopischen Eigenschaften der Solarzellen hat. Dies ist nicht zuletzt auch an dem vergleichbaren Wirkungsgrad der Solarzelle zu erkennen.

6.2 Ladungsträgerlebensdauer

6.2.1 Open Circuit Voltage Decay (OCVD)

Wie bereits erwähnt lässt sich durch Integration der Stromtransienten aus Abbildung 23 die Konzentration der extrahierten lichtinduzierten und noch nicht rekombinierten Ladungsträger berechnen. Mit zunehmender Delay-Zeit t_{delay} rekombinieren immer mehr Ladungsträger und die Signalhöhe der Stromtransiente nimmt an Höhe ab und somit auch die Ladungsträgerkonzentration. Daraus lässt sich eine effektive Lebensdauer für die erzeugten Ladungsträger gemäß der Gleichung

$$R = \frac{dn}{dt} = -k_{Br}n^2 = -\frac{n}{\tau_{\text{eff}}(n)} \quad (6.2)$$

mit der effektiven Lebensdauer $\tau_{\text{eff}}(n) = 1/k_{Br}n$ berechnen. Die effektive Lebensdauer ist dabei nicht konstant, sondern hängt von der Ladungsträgerdichte n ab. Dies ist typisch für organische Solarzellen, deren Rekombinationsmechanismus überwiegend durch sogenannte bimolekulare Prozesse dominiert ist, wobei die Rekombinationsrate R mit n^2 (siehe Gleichung 6.2) skaliert. Die Lebensdauer der Ladungsträger lässt sich allerdings im OTRACE Experiment auch anders bestimmen. Wie bereits oben erwähnt, ist ein großer Vorteil der OTRACE Methode, dass das Experiment aus zwei Teilen zusammengesetzt ist, der OCVD Methode und der CELIV Methode. Dabei lässt sich eben aus dem Rückgang der Leerlaufspannung nach Ausschalten der Beleuchtung die Lebensdauer der Ladungsträger direkt ermitteln. Im Leerlauf gilt allgemein Generation gleich Rekombination ($G=R$). Die Lebensdauer der Ladungsträger lässt sich aus einer V_{oc} -Transiente gemäß

$$\tau = -\frac{kT}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (6.3)$$

berechnen unter der Annahme der linearen Gleichung $R=k \cdot n$, mit dem Rekombinationskoeffizienten k und der Ladungsträgerkonzentration n [12].

In Abbildung 24 ist der Verlauf der OCVD-Spannungstransienten für die zwei untersuchten Solarzellentypen dargestellt. Im Inset ist die daraus resultierende Lebensdauer der Ladungsträger gemäß Gleichung (6.3) als Funktion der Leerlaufspannung graphisch aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, dass neben den Beweglichkeitswerten und der Konzentration der erzeugten Ladungsträger (wie oben gezeigt), auch die Lebensdauern der Ladungsträger bei beiden Solarzellentypen vergleichbar sind.

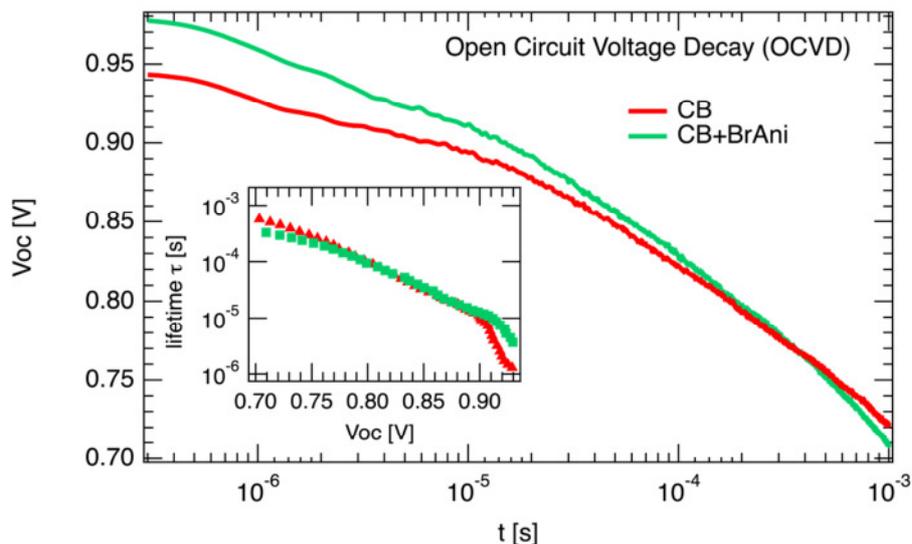


Abbildung 24: Spannungstransiente im OCVD Experiment; Inset: Ladungsträgerlebensdauer ermittelt aus der OCVD-Spannungstransiente gemäß Gleichung (6.3).

Aus den OTRACE Messungen lässt sich damit rückschließen, dass die mikroskopischen Eigenschaften der organischen Solarzellen hergestellt aus der umweltfreundlichen Formulierung Bromanisol nicht negativ beeinflusst werden und vergleichbar sind mit denen von state-of-the-art organischen Solarzellen hergestellt aus rein halogenhaltigen Lösemitteln.

6.2.2 Transiente Photospannung (TPV) und Ladungsextraktionsexperiment (CE)

Neben der OCVD Methode lässt sich die Lebensdauer aber auch mit der sogenannten *Transienten Photospannung* (TPV) ermitteln. Es handelt sich dabei um eine Kleinsignal-Messmethode bei der ähnlich der OCVD Methode eine Weißlichtquelle (z.B. Weißlicht-LED) für eine Hintergrundbeleuchtung sorgt. Zusätzlich wird die Solarzelle an einen sehr hochohmigen Eingangswiderstand am Oszilloskops angeschlossen, um die Solarzelle unter Leerlaufbedingungen (V_{oc}) zu betreiben. Im Falle der TPV Messung wird aber die Hintergrundbeleuchtung mit der Weißlichtquelle konstant gelassen und nicht wie bei OCVD ausgeschaltet und der Zerfall von V_{oc} beobachtet. Stattdessen wird mittels eines Laserpulses (wenige nJ/Puls) ein kleiner Spannungspuls in der Leerlaufspannung durch zusätzlich erzeugte Ladungsträgerpaare erzeugt (Abbildung 25). Mittels des Oszilloskops

wird nun der Zerfall der generierten Ladungsträger zeitlich aufgelöst. Diese Zerfallskurve lässt sich mit einem einfach exponentiellen Fit annähern, dessen Fitparameter direkt in der Lebensdauer der zusätzlich generierten Ladungsträger resultieren. Sie geben demnach direkt ein Maß für das Rekombinationsverhalten der freien Ladungsträger bei den durch das konstante Hintergrundweißlicht festgelegten Arbeitsbedingungen der Solarzellen unter Leerlaufbedingungen an. Durch Variation der Hintergrundbeleuchtung lässt sich die Ladungsträgerlebensdauer für verschiedene Hintergrundbeleuchtungen und somit für verschiedene Leerlaufspannungen bestimmen. Um eine Abhängigkeit der Ladungsträgerlebensdauer mit der Ladungsträgerkonzentration in der Solarzellen ermitteln zu können muss letztere mittels einer Extraktionsmessmethode ermittelt werden. Eine geeignete Methode dafür nennt sich *charge carrier extraction (CE)* und ergänzt sich sehr gut mit der TPV Methode. Dabei wird in CE die gleiche Weißlichtquelle wie auch bei TPV verwendet, um freie Ladungsträger in der Solarzelle zu erzeugen. In diesem Falle wird die Lichtquelle allerdings gepulst betrieben. Durch Ausschalten des Lichtes sowie gleichzeitigen Umschaltens vom Leerlauf in Kurzschluss (J_{SC}) werden die lichterzeugten Ladungsträger unter J_{SC} -Bedingungen extrahiert (Abbildung 6). Durch Integration der resultierenden Stromtransiente lässt sich die Ladungsträgerkonzentration bestimmen, die durch die Weißlichtquelle unter V_{oc} -Bedingungen erzeugt wurde. Durch Kombination von TPV und CE lässt sich so die Ladungsträgerlebensdauer als Funktion der Ladungsträgerkonzentration ermitteln, was wiederum wichtige Rückschlüsse für die vorherrschenden Rekombinationsmechanismen in der Solarzelle liefert.

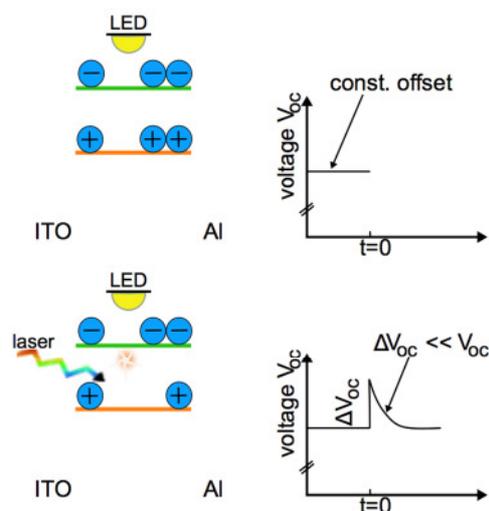


Abbildung 25: Graphische Darstellung der TPV-Messmethode; Gleichgewichtsladungsträger werden mittels einer konstanten Weißlichtquelle unter V_{oc} Bedingungen erzeugt. Zusätzlich werden freie Ladungsträger mittels eines gepulsten Lasers generiert und deren Zerfall durch Rekombination zeitlich aufgelöst. (Abb aus Ref. [Förtig, Phd, 2013])

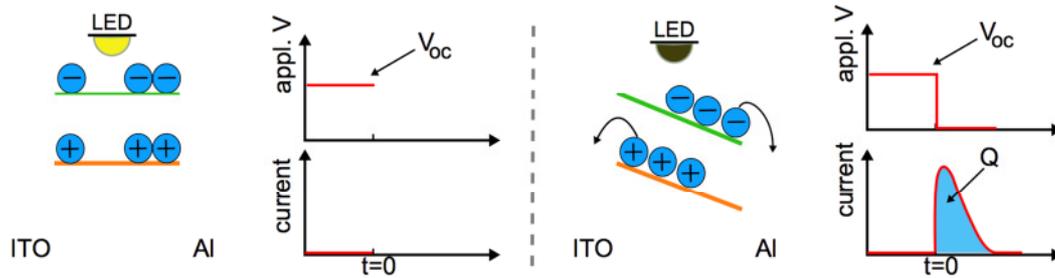


Abbildung 26: Ladungsträgerextraktionsmethode (CE): Die mit gepulster Weißlichtquelle erzeugten freien Ladungsträger werden mittels schnellen Umschaltens in den Kurzschlussfall an den Kontakten extrahiert (Abb aus Ref. [Förtig, Phd, 2013]).

Im Folgenden werden TPV bzw. CE Messungen an Kleinmolekül-Fulleren Solarzellen **LY235:PC₇₁BM 1:2**, hergestellt aus zwei unterschiedlichen grünen Lösungen gezeigt. Bei den grünen Formulierungen handelt es sich um Fenchon (Fench) sowie ortho-Methylanisol (o-MA). In Abbildung 27(links) sind die Kleinsignal-Spannungstransienten aus der TPV Messung für die beiden grünen Formulierungen sowie für eine Solarzelle, hergestellt aus dem organischen Lösemittel Chlorbenzol, als Referenz dargestellt. Die Hintergrund-Weißlichtquelle wurde dabei auf entsprechend 1 Sonne eingestellt. Dabei wird die Intensität des LED-Arrays entsprechend so eingestellt dass die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle gemessen unter dem AM1.5G Sonnensimulator (Xenon-Lampe mit AM1.5G und KG5 Filter) erreicht wird. Mittels einer Konstant-Stromquelle (Einstellen der LED-Helligkeit) als auch verschiedenen optischen Abschwächefiltern lässt sich so die Intensität der Weißlichtquelle in einem weiten Bereich variieren. Der Abfall der Transienten lässt sich mit Hilfe eines monoexponentiellen Fit annähern (siehe Abbildung 27(links) beispielhaft für o-MA). Daraus lässt sich dann die Lebensdauer der Ladungsträger ermitteln, die wiederum für den Zerfall der Leerlaufspannung **DeltaVoc** verantwortlich waren. Abhängig von der durch das Hintergrundlicht erzeugten Ladungsträgerkonzentration, die mittels CE bestimmt werden kann, variiert nun die Ladungsträgerlebensdauer in organischen Solarzellen. Dabei nimmt die Lebensdauer mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration ab. Man spricht von einem Prozess 2. Ordnung, oder auch einem bimolekularen Rekombinationsprozess, bei dem die Rekombinationsrate R proportional zu n^2 (siehe auch Gleichung 6.2) ist. Abbildung 27(rechts) zeigt die aus den monoexponentiellen Fits bestimmte Lebensdauer **tau** als Funktion der Ladungsträgerkonzentration n . Wie zu erwarten nimmt **tau** mit n ab. Für die drei unterschiedlichen Solarzellen sind die Datenpunkte bei 1 Sonne mit einem Kreis markiert. Wie zu sehen, sind die Lebensdauern für die **LY235:PC₇₁BM 1:2** Solarzellen aus o-MA Formulierungen mit denen aus dem Referenzlösemittel CB vergleichbar. Allerdings ist die Ladungsträgerdichte, die aus CE ermittelt wurde in CB um einen Faktor 4 höher. Bei dem Lösemittel Fenchon dagegen ist eine erhöhte Lebensdauer der Ladungsträger bei 1 Sonne im Vergleich zu den beiden anderen Lösemitteln zu beobachten. Zudem ist die extrahierte

Ladungsträgerdichte vergleichbar mit der aus der Referenz CB Solarzelle. Aus den Messungen lässt sich schließen, dass LY235:PC₇₁BM Solarzellen mit grünen Lösemitteln zu vergleichbar guten Solarzellen führen wie etwa mit organischen Lösemitteln. Bezüglich der Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger haben sich sogar gewisse Vorteile bei dem grünen Lösemittel Fenchon ergeben.

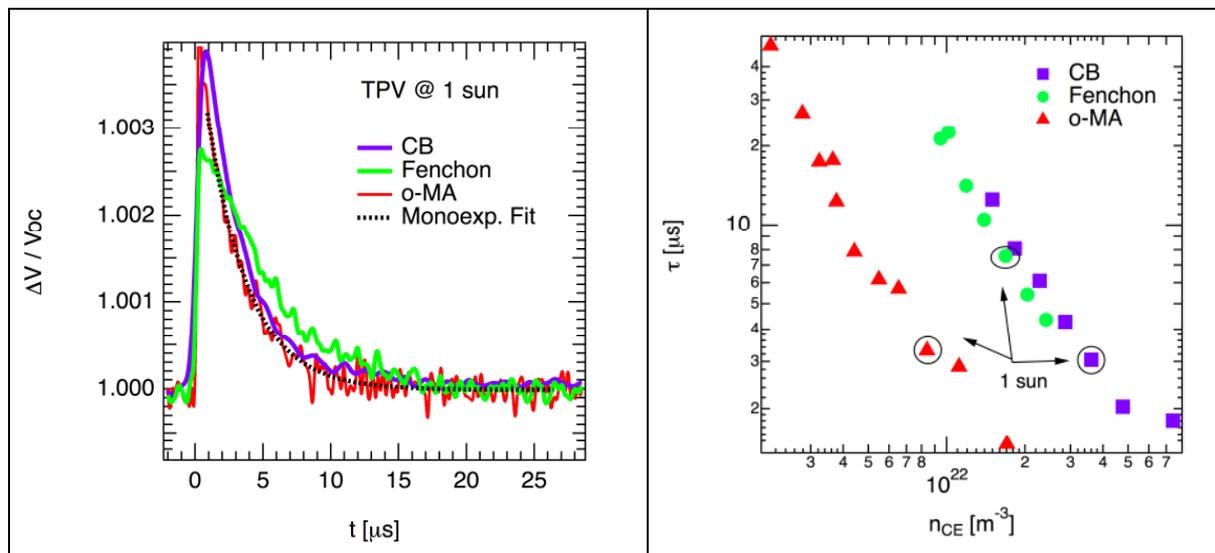


Abbildung 27: (links) TPV Signal für drei unterschiedliche Solarzellen aus jeweils 3 unterschiedlichen Lösemitteln. Für o-MA ist beispielhaft ein monoexponentieller Fit gezeigt, aus dem dann die Lebensdauer der Ladungsträger bestimmt werden kann; (rechts) Ladungsträgerlebensdauer aus TPV aufgetragen gegen die Ladungsträgerkonzentration ermittelt aus CE. Die Datenpunkte bei 1 Sonne sind mit einem Kreis markiert.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Umweltfreundliche hocheffiziente organische Solarzellen“ (UOS) wurden verschiedene Bereiche untersucht:

1. Entwicklung von PV-Tinten mittels umweltfreundlichen Lösungsmitteln
 2. Simulation von thermodynamischen Eigenschaften → Simulierte OPV-Tinten
 3. Wasserbasierte PV-Tinten bestehend aus nanopartikulären organischen Halbleitern
 4. Charakterisierung von Ladungsträgereigenschaften → toxisch vs. Umweltfreundlich
-
1. Nach der Klassifizierung von verschiedenen Additiven wurde eine Datenbank bestehend aus mehr als 150 umweltfreundlichen Lösungsmitteln (LM) angelegt, woraus mittels eines selbstgeschriebenen Matlab-Codes geeignete LM bestimmt werden können. Wenn die Löslichkeit der Halbleitermaterialien in diesen LM ausreichend hoch ist, können Solarzellen hergestellt werden. Jedoch ist die Löslichkeit in umweltfreundlichen „grünen“ Lösungsmitteln meistens zu gering, wodurch erst die Löslichkeitseigenschaften untersucht und neue Methoden entwickelt werden mussten. Als Resultat konnten erfolgreich organische Solarzellen basierend auf grünen LM hergestellt werden, welche einen vergleichbaren Wirkungsgrad aufweisen, wie auf toxischen PV-Tinten basierende Solarzellen.
 2. Es wurden thermodynamische Eigenschaften von Halbleitermaterialien im festen und gelösten Zustand mittels der quantenchemischen Software COSMO-RS simuliert. In Kombination mit einem neuronalen Netzwerk (Zusammenarbeit mit der Universität Pannonia Ungarn) konnten erfolgreich die Hansen Löslichkeitsparameter (HSP) von Fulleren-Akzeptoren berechnet werden. Das erspart nicht nur Messzeit und Materialkosten sondern kann auch als Designtool für zukünftige Moleküle genutzt werden. Des Weiteren wurden Phasendiagramme von binären Donator/Akzeptor Mischungen im festen Zustand simuliert und experimentell via Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) überprüft. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung.
 3. Als Alternative zu den umweltfreundlichen Lösungsmitteln, welche unter Bereich 1 beschrieben sind, wurde eine Herstellungsmethode basierend auf nanopartikulären PV-Tinten untersucht. Dafür wurden Donator/Akzeptor Nanopartikel synthetisiert und in Wasser oder Alkohol dispergiert. Daraus hergestellte Solarzellen zeigen noch nicht ganz die Leistung wie die lösungsmittelbasierten Solarzellen. Hier soll künftig weiter geforscht werden.

4. Um den Zustand der Halbleiterschicht und der Solarzelle als Ganzes zu verstehen wurden durch verschiedene Messmethoden Ladungsträgerbeweglichkeit und -lebensdauer gemessen. Dabei wurden umweltfreundliche oder nichthalogenierte Solarzellen mit toxischen halogenierten Solarzellen verglichen. Aus den Messungen lässt sich schließen, dass LY235:PC₇₁BM Solarzellen mit grünen Lösemitteln zu vergleichbar guten Solarzellen führen. Bezüglich der Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger haben sich sogar gewisse Vorteile bei dem grünen Lösungsmittel Fenchon ergeben. Solarzellen, dessen aktive Schicht aus OPV46: PC₇₁BM bestehen sind im Vergleich zu LY235:PC₇₁BM kaum durch Shunts beeinflusst und haben eine höhere Ladungsträgerlebensdauer.

8. Publikationen

[i] Florian Machui, Philipp Maisch, Ignasi Burgués-Ceballos, Stefan Langner, Johannes Krantz, Tayebah Ameri und Christoph J. Brabec, Classification of Additives for Organic Photovoltaic Devices, ChemPhysChem, 2015, 16, 1275-1280.

[ii] Perea, J.D., Langner, S., Salvador, M., Kontos, J., Jarvas, G., Winkler, F., Machui, F., Görling, A., Dallos, A., Ameri, T., Brabec, C.J., Combined Computational Approach Based on Density Functional Theory and Artificial Neural Networks for Predicting the Solubility Parameters of Fullerenes, Journal of Physical Chemistry B, Volume 120, Ausgabe 19, 2016, 4431-4438

[iii] J. Dario Perea, Stefan Langner, Tayebah Ameri und Christoph J. Brabec, Kapitel für das Buch "The Encyclopedia of Physical Organic Chemistry" mit dem Kapitel "Solubility and Miscibility for Diluted Polymers and their Extension to Organic Semiconductors", Wiley, im Druck, (Veröffentlichung November 2016)

[iv] Ning Li, J. Darío Perea, Stefan Langner et al., eingereicht

[v] Chaohong Zhang, Stefan Langner, J. Darío Perea et al. eingereicht

[vi] J. Dario Perea, Stefan Langner et al. In Bearbeitung

[vii] J. Dario Perea, Stefan Langner et al. In Bearbeitung

9. Referenzen

- [1] Svetlana S. van Bavel-Chevtchenko, 3D Morphology of Photoactive Layers of Polymer Solar Cells, Eindhoven University of Technology, 2009.
- [2] Sean E. Shaheen et al., SPIE, 2007.
- [3] Chen X, Liu X, Burgers MA, Huang Y, Bazan GC, Angew Chem Int Ed., 22, 53, (2014)
- [4] A. Pütz, A. Colmann, Advanced Materials 26, 6653-6657 (2014)
- [5] Hildebrand, J., Scott, R., "Solubility of Ion-Electrolytes", 3rd ed., Reinhold, New York, (1949).
- [6] Hansen, C., I & E C Product research and development, Vol. 8, No. 1, 2-11, (1969).
- [7] Machui, et al.; Solar Energy Materials and Solar Cells, 100, 138-146, (2012).
- [8] Klamt, A., Journal Physikal Chemistry, 99, 2224, (1995).
- [9] Gabor-Jarvas, Christian Quellet, and Andras Dallos, Fluid Phase Equilibria. 309, 8-14, (2011).
- [10] Baumann, A., et al., Advanced Materials, 24(32), 4381-4386, (2012).
- [11] Baumann, A., Charge Transport and Recombination Dynamics in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, in Fakultät für Physik und Astronomie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2011).
- [12] Lorrmann, J., et al., Journal of Applied Physics, 108(11), (2010).
- [13] Zaban, A., M. Greenshtein, and J. Bisquert, ChemPhysChem, 4(8), 859-864, (2003).