

Organische Photovoltaik für Unterricht und Lehre



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Melanie Zepp

geb. in Neuwied

Wuppertal 2017

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170824-112739-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade3Ahbz3A468-20170824-1127393>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2014 bis April 2017 im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch**.

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. M. W. Tausch
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. U. Scherf

Tag der mündlichen Prüfung: 02.08.2017

Für Emma
und
Meine Eltern

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht. Weiterhin erkläre ich, dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch einer anderen Fassung einem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Wuppertal, den 27. April 2017

Melanie Zepp

"Neugier kann manchmal den Mumm aus seinem Versteck hervorlocken,
ihm vielleicht sogar einen richtigen Schubs geben.
Aber Neugier verfliegt in der Regel bald.
Mumm braucht Durchhaltevermögen."

aus *Mister Aufziehvogel* von Haruki Murakami

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. M. W. Tausch** für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die interessante Themenstellung. Ich möchte Ihm auch ganz besonders dafür danken, dass ich mich trotz immer wiederkehrender Hürden auf seine Unterstützung verlassen konnte.

Herrn **Prof. Dr. U. Scherf** danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtes.

Bei Frau **Sylwia Adamczyk** möchte ich mich ganz herzlich für die Aufnahmen der AFM-Bilder bedanken.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der **Arbeitsgruppe Chemie und Ihre Didaktik** danke ich für die schöne Zeit, die gute Unterstützung und die anregenden und immer wieder erheiternden Diskussionen. Bei Herrn **Nico Meuter** möchte ich mich ganz besonders für die immer wiederkehrende Hilfe bei allen technischen Fragen bedanken.

Ich möchte mich bei Herrn **Jun.-Prof. Dr. Amitabh Banerji** für sein Interesse an meinem Thema, sein stets offenes Ohr und für die vielen anregenden Diskussionen danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen **Eltern** für ihre Liebe und ihren festen Glauben an mich und dafür, dass sie mir immer wieder Mut gemacht haben. Ohne ihre Unterstützung und ihrer Hilfe bei der Betreuung meiner Tochter wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich möchte mich auch ganz herzlich bei **Nelly** und **Kodzo Ofori** bedanken, auf deren Unterstützung ich mich in dem letzten Jahr immer verlassen konnte.

Meinen Schwestern **Steffi** und **Valeska** sowie **Julia** und **Björn** möchte ich mich für ihr stets offenes Ohr, ihr Verständnis in stressigen Zeiten und ihre sportliche Ablenkung danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Grundlagen von Photoprozessen	3
2.1.1 Lichtabsorption und elektronisch angeregter Zustand.....	3
2.1.2 Desaktivierung eines elektronisch angeregten Zustands.....	5
2.1.2.1 Strahlende Desaktivierungsprozesse	6
2.1.2.2 Strahlungslose Desaktivierungsprozesse	7
2.2 Elektrische Leitfähigkeit in organischen Materialien	9
2.2.1 Organische Verbindungen mit konjugiertem π -Elektronensystem.....	9
2.2.2 Konjugierte Polymere und elektronische Eigenschaften	11
2.2.3 Dotierung von konjugierten Polymeren	16
2.2.4 Excitonen	18
2.2.5 Ladungstransport in organischen Halbleitern	19
2.2.5.1 Mikroskopischer Ladungstransport	19
2.2.5.2 Makroskopischer Ladungstransport.....	19
2.3 Organische Photovoltaik	21
2.3.1 Charakterisierung von Solarzellen.....	21
2.3.2 Grundaufbau einer organischen Solarzelle	24
2.3.2.1 Löcher-Kontakt (Pluspol).....	25
2.3.2.2 Elektronen-Kontakt (Minuspol).....	27
2.3.2.3 Photoaktive Schicht.....	27
2.3.2.4 Fullerene als Elektronenakzeptoren	29
2.3.2.5 Konjugierte Polymere als Elektronendonoren	31
2.3.3 Funktionsprinzip	32
2.3.4 Architekturen der photoaktiven Schicht	34
2.3.5 Zwischenschichten / Ladungstransportschichten.....	36
2.3.6 Stand der Forschung.....	38
3. Eigene Untersuchungen und Ergebnisse	40
3.1 Vorangegangene Arbeiten – Basis-OPV	40

3.2	Variation des Zellaufbaus.....	43
3.2.1	Easy-OPV.....	43
3.2.2	Messstation zur Bestimmung von U_{OC} und I_{SC}	45
3.2.3	Messstation zur Charakterisierung der Easy-OPVs.....	46
3.2.4	Vergleich Basis-OPV und Easy-OPV.....	47
3.3	Abscheidetechniken.....	48
3.3.1	Rotationsbeschichtung (spin-coating).....	48
3.3.2	Rakelbeschichtung (doctor blading).....	49
3.4	Optimierung der Easy-OPV.....	51
3.4.1	Halogenfreie Lösemittel für die P3HT:PCBM-Schicht.....	51
3.4.2	Chlorbenzol und <i>o</i> -Dichlorbenzol als Lösemittel.....	57
3.4.3	Konzentration der P3HT:PCBM-Lösung in <i>o</i> -Dichlorbenzol.....	61
3.4.4	<i>o</i> -Dichlorbenzol mit Dichlormethan-Zusatz.....	67
3.4.5	Zusammenfassung der Optimierungsschritte für die Eigenbau-OPV.....	71
3.5	Flexible OPV.....	73
3.5.1	Aufbau einer flexiblen OPV.....	73
3.5.2	Elektropolymerisation von leitfähigen Polymeren.....	74
3.5.3	Elektrochemische Abscheidung von PEDOT:PSS aus H_2O	75
3.5.4	Elektrochemische Abscheidung von PEDOT: ClO_4 aus Acetonitril.....	77
3.5.5	Zusammenfassung Flexible OPV.....	78
3.6	Didaktische Verwertung der Ergebnisse.....	79
3.6.1	Curriculare Einbindung der OPV.....	79
3.6.1.1	Einbindung der OPV in die Sekundarstufe I.....	80
3.6.1.2	Einbindung der OPV in die Sekundarstufe II.....	81
3.6.2	Interaktives Lernmodul (Flash-Animation) zur organischen Photovoltaik.....	86
3.6.2.1	Startseite der Flash-Animation.....	86
3.6.2.2	Sequenz – Aufbau der Eigenbau-Solarzelle.....	87
3.6.2.3	Sequenz – Funktionsmodell der Energieumwandlung.....	88
3.6.2.4	Sequenz – Funktionsmodell im Energieschema.....	90
3.6.2.5	Zusammenfassung der Flash-Animation.....	93
3.6.3	Praktikumsbaustein der Chemie-Labotheke.....	94

3. 6. 3. 1	Labothek-Einheit „Innovative Kunststoffe“	94
3. 6. 3. 2	Block „Organische Photovoltaik“	95
3. 6. 4	Lehr-Lern-Koffer „organic photo electronics“	99
3. 6. 4. 1	Versuchsanleitung zur Herstellung einer OPV	100
3. 6. 4. 2	Versuche und Materialien für die Sekundarstufe I	101
3. 6. 4. 3	Versuche und Materialien für die Sekundarstufe II	102
4.	Zusammenfassung	105
5.	Experimenteller Teil.....	108
5. 1	Allgemeines.....	108
5. 2	Versuchsbeschreibungen	111
5. 2. 1	Vorbereitung der FTO-Gläser und ITO-Folien.....	111
5. 2. 2	Bau einer OPV-Zelle nach der Klebebandvariante (Basis-OPV).....	111
5. 2. 3	Herstellung der Easy-OPV	114
5. 2. 4	Charakterisierung	116
5. 2. 5	Herstellung der P3HT:PCBM-Lösungen in verschiedenen Lösemitteln	117
5. 2. 6	Drehgeschwindigkeiten und Schichtdicken der P3HT:PCBM-Schichten	119
5. 2. 7	Elektrochemische Polymerisation von EDOT auf ITO-Folie.....	119
5. 2. 8	Flexible OPV.....	121
6.	Verzeichnisse	122
6. 1	Abkürzungen	122
6. 2	Abbildungen	127
6. 3	Tabellen.....	134
6. 4	Literatur.....	136
7.	Anhang.....	152
7. 1	Ermittlung der Strahlungsleistung der Ultravitaluxlampe und Beispielrechnung zur Charakterisierung einer OPV-Zelle.....	152
7. 2	Hansen-Löslichkeitsparameter.....	154
7. 3	Arbeitsblätter Chemie-Labothek „Innovative Kunststoffe	156
7. 4	Arbeitsblätter Lehr-Lern-Koffer „organic photo electronics“	160

1. Einleitung und Zielsetzung

Bis zum Jahre 2040 wird ein Anstieg der Weltbevölkerung von derzeit rund sieben Milliarden Menschen auf über 9 Milliarden geschätzt^[1]. Damit verbunden ist ein Anstieg des weltweiten Energieverbrauchs um über 50 % und der Verbrauch an Kraft- und Brennstoffen um ca. 80 %^[2]. Um diese Anforderungen bewältigen zu können, muss im Zeitalter des Klimawandels und der Verknappung fossiler Rohstoffe zunehmend auf die in der Natur vorhandenen Energien und Ressourcen, die so genannten Erneuerbaren Energien (EE) zurückgegriffen werden. Mit dem im Jahre 2010 erstmals in Kraft getretenen und bis heute stetig weiterentwickelten Erneuerbaren-Energien-Gesetz (EEG) lässt Deutschland das fossil-nukleare Energiezeitalter hinter sich und stärkt damit eine zentrale Säule der Energiewende. Neben Windenergie, Wasserkraft und Geothermie stellt die Solarstrahlung, die mit Hilfe von Photovoltaikanlagen in elektrische Energie umgewandelt werden kann, eine besonders attraktive Quelle regenerativer Energie dar und wird durch das EEG ganz speziell gefördert. Dies ist auch gerechtfertigt, wenn man bedenkt, dass die jährliche solare Strahlungsleistung, die auf die Erdoberfläche trifft, den Weltprimärenergieverbrauch statistisch gesehen um das 15.000-fache übersteigt^[3]. Lag der Anteil Erneuerbarer Energien am Bruttostromverbrauch in Deutschland im Jahre 2000 noch bei 6,2 %, betrug er im Jahre 2015 bereits 32,6 %^[4]. Davon vielen 19,6 % auf Energie aus Photovoltaikanlagen ab. Das Ziel der Bundesregierung ist es, bis zum Jahre 2050 den Anteil Erneuerbarer Energien auf mindestens 80 % auszubauen^[4]. Die gegenwärtig genutzten Solaranlagen basieren zumeist auf Silicium und verwenden Module mit monokristallinem Silicium oder poly-/multikristallinem Silicium als photoaktiven Halbleiter. Die durchschnittlichen Wirkungsgrade solcher kommerziell genutzten Module liegen aktuell bei ca. 20 %^[5] bzw. 17 %^[6]. Obwohl sich diese klassischen anorganischen Solarzellen bewährt haben und die Herstellungskosten stetig gesenkt werden, richtet sich das Forschungsinteresse zunehmend auf alternative Materialien zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Besonders attraktiv sind Solarzellen, deren photoaktive Komponenten auf halbleitenden organischen Verbindungen beruhen. Gegenüber den anorganischen Varianten bieten organische Solarzellen eine Reihe von Vorteilen: Die Produktionskosten organischer Halbleitermaterialien sind wesentlich geringer. Durch hohe Absorptionskoeffizienten werden nur sehr dünne Schichten benötigt, die durch ihr geringes Gewicht und ihre Morphologie neben der Prozessierung auf Glas auch die Herstellung auf Folie oder Papier ermöglichen^[7,8], was die Materialkosten weiter senkt. Die Verwendung von löslichen organischen Halbleitern erlauben darüber hinaus die Abscheidung photoaktiver Schichten aus der Flüssigphase. Dadurch kann die Fertigung von Solarzellen durch energiesparende Herstellungsverfahren wie Massendruck oder Rolle-zu-Rolle-Verfahren erfolgen^[9]. Durch die Nutzung von Halbleitermolekülen unterschiedlicher Farben und die Aufbringung auf flexiblen Substraten eröffnen organischen Photovoltaikzellen den Einsatz in den verschiedensten Be-

reichen. Mögliche Anwendung sind zum Beispiel die Energieversorgung von mobilen Klein-geräten und energieautarker Mikrosysteme und Sensornetzwerke^[10]. Sie können weiterhin gebäudeintegriert, beispielsweise in geschwungenen Architekturelementen, installiert werden, wo sie neben der Energieversorgung auch einen Beitrag zum farblichen Gebäudekonzept leisten. In Form von (semi)transparenten Solarzellen können sie in Glasfassaden eingearbeitet werden^[11] und somit beispielsweise Bürogebäude (zumindest teilweise) mit Strom versorgen. Die Forschung im Bereich organischer Solarzellen ist hochaktuell. Unterschiedliche Wissenschaftszweige (Synthesechemie, Materialwissenschaft, Physik, Oberflächenchemie, Elektrotechnik) arbeiten daran, neue und bessere Materialien, Bauelemente und Methoden zu entwickeln, um die organische Photovoltaik kommerziell in weiteren Bereichen nutzbar zu machen.

Organische Solarzellen und ihre Funktionsweise bergen darüber hinaus ein didaktisches Potenzial, das zur Innovation des Chemieunterrichts und der didaktischen Lehre an Hochschulen beitragen kann. Mit der Aufgabe wissenschaftlich-experimentell orientierter Fachdidaktiken, Themen aus aktueller Forschung und Entwicklung für die Lehre zu sichten und aufzubereiten, ergeben sich für diese Arbeit folgende Zielsetzungen:

- Entwicklung bzw. Weiterentwicklung eines Verfahrens zur Herstellung einer organischen Solarzelle basierend auf den beiden halbleitenden Komponenten P3HT (Poly-3-hexylthiophen) und PCBM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester) mit einfachen und kostengünstigen Methoden.
- Optimierung der Prozessierung der photoaktiven Schicht zur Effizienzsteigerung unter Berücksichtigung der für den Chemieunterricht geltenden Gefahrstoffverordnung.
- Entwicklung einer flexiblen organischen Solarzelle, die ebenfalls mit einfachen und kostengünstigen Methoden hergestellt werden kann.
- Entwicklung didaktischer Materialien in Form von Experimenten, Arbeitsblättern für den Unterricht sowie einem interaktiven Multimedia-Lerntool (Flash-Animation) zum Thema organische Photovoltaik.

Die Arbeit ist dazu wie folgt aufgebaut:

Im ersten Teil werden fachwissenschaftliche Grundlagen der für die organische Photovoltaik relevanten Themengebiete erläutert. Im Anschluss folgt die Präsentation und Diskussion der eigenen experimentellen Untersuchungen zur Herstellung und Optimierung einer organischen Solarzelle. Abschließend erfolgt die didaktische Verwertung der eigenen Untersuchungen. Dabei werden die entwickelten Versuche, Arbeitsmaterialien sowie die programmierte Flash-Animation und ein konzipierter Experimentierkoffer für die Lehre vorgestellt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen von Photoprozessen

Die Grundlage aller Photoprozesse, somit auch die des photovoltaischen Effekts in (organischen) Solarzellen, bildet die Anregung von Elektronen aus dem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand durch Absorption elektromagnetischer Strahlung. Im Folgenden werden grundlegende photophysikalische und photochemische Prozesse dargestellt und erläutert, die für die Funktionsweise organischer Solarzellen relevant sind.

2.1.1 Lichtabsorption und elektronisch angeregter Zustand

Elektromagnetische Strahlung tritt mit Materie (Moleküle, Atome, Ionen) in Wechselwirkung. Je nach Energiegehalt der Strahlung werden unterschiedliche Veränderungen in der Materie hervorgerufen. So können beispielsweise Schwingungen und Rotationen ganzer Moleküle angeregt werden oder lediglich die Zustände der Kernspins. Abbildung 1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Anregungen, die durch elektromagnetische Strahlen ausgelöst werden.

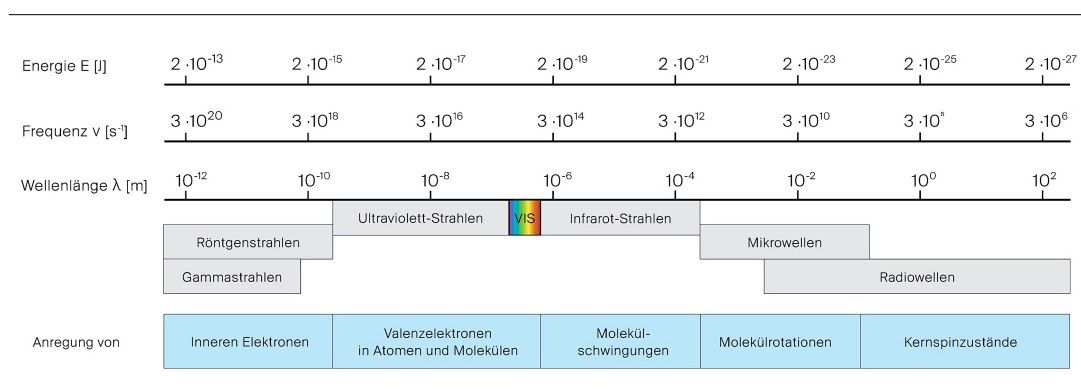


Abb. 1: Wechselwirkungsarten elektromagnetischer Strahlung mit Materie.

Der Energiegehalt von UV/Vis-Strahlung bewirkt in Molekülen¹ eine Anregung von Valenzelektronen in höher liegende unbesetzte Molekülorbitale, was mit einem Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand verbunden ist. Ein

¹ Im Folgenden wird nur noch von Molekülen gesprochen, obwohl dies z. T. auch für Atome gilt.

solcher strahlungsgekoppelte Wechsel zwischen zwei Energiezuständen ist nur dann möglich, wenn die eintreffende Strahlung bzw. das Photon die für den bestimmten Übergang im Molekül spezifische Energie besitzt. Da organische Moleküle in der Regel keine ungepaarten Elektronen aufweisen, ist ihr elektronischer Grundzustand ein Singulett-Zustand (S_0)². Nach der Multiplizitätsregel oder Spinauswahlregel³ sind von dort aus nur Übergänge in angeregte Singulett-Zustände (S_1, S_2, \dots, S_n), also Übergänge unter Spinerhalt, erlaubt^[12]. Ein Molekül besitzt innerhalb eines Energiezustandes verschiedene Schwingungszustände (v), die ihrerseits unterschiedliche Energien aufweisen. Bei Normaltemperatur führt ein Molekül praktisch nur die Nullpunktsschwingung ($v = 0$) aus. Von dort aus erfolgt die Absorption innerhalb von 10^{-15} Sekunden^[13]. Da die Absorption und somit der strahlungsgekoppelte Wechsel zwischen zwei elektronischen Zuständen im Vergleich zu einer Änderung der Kernanordnung innerhalb einer Schwingung ca. 1000 bis 10.000 mal schneller verläuft, kommt es während der Absorption praktisch zu keiner Veränderung der Kernanordnung⁴. Daraus folgt, dass die Absorption und auch die Emission (siehe Kapitel 2. 1. 2), die ebenfalls innerhalb eines Zeitfensters von 10^{-15} s stattfindet, vertikal verlaufen und in mehr oder weniger schwingungsangeregte Zustände führen (Abb. 2).

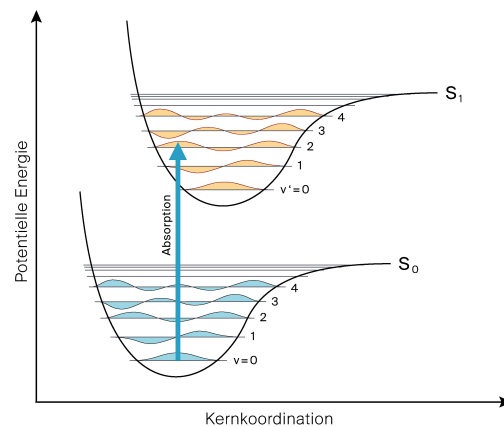


Abb. 2: Absorption Elektromagnetischer Strahlung unter Ausbildung eines elektronisch angeregten Zustands. Die Flächen der Kurven stellen die elektronischen Zustände dar, die waagerechten Linien kennzeichnen zugehörige Schwingungszustände (v).

- ² Die Bezeichnung Singulett (S) ergibt sich aus der Multiplizität $M = 1$ für Moleküle, die nur gepaarte Elektronen aufweisen. Die Multiplizität errechnet sich aus $M = 2S + 1$, mit $S =$ totale Elektronenspin-Quantenzahl.
- ³ Die Multiplizitätsregel oder Spinauswahlregel verbietet Übergänge, bei denen sich die totale Elektronenspin-Quantenzahl S ändert.
- ⁴ Dies ist eine Folge der Born-Oppenheimer-Approximation, die davon ausgeht, dass die um mehrere Zehnerpotenzen schwereren Kerne im Vergleich zu Elektronen so träge und langsam sind, dass deren momentane Bewegung für die momentane Bewegung der Elektronen keine Rolle spielt, sondern nur deren momentane Anordnung^[14].

Das Prinzip der vertikalen Übergänge zwischen elektronischen Zuständen ist als *Franck-Condon-Prinzip* bekannt^[15]. Durch die Anregung eines Elektrons in ein höheres Energieniveau verbleibt im ursprünglichen Energieniveau eine Elektronenlücke, kurz Loch. Diese Ausbildung eines Elektronen-Loch-Paares stellt den elementaren Prozess einer jeden photochemischen und photophysikalischen Reaktion dar und ist die Grundlage zur Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie.

2.1.2 Desaktivierung eines elektronisch angeregten Zustands

Der binnen 10^{-15} s gebildete elektronisch angeregte Zustand ist aufgrund des Franck-Condon-Prinzips mehr oder weniger schwingungsangeregt (siehe Kapitel 2.1.1). Auf diesen Primärschritt folgt innerhalb von 10^{-12} s eine zeitlich gesehen konkurrenzlose Kaskade aus Schwingungsrelaxationen (SR) und – im Falle von Primäranregungen in höhere elektronisch angeregte Zustände (S_2 , S_3 , ...) – isoenergetischen Übergängen (IC)⁵, die erst in der Nullpunktsschwingung (Schwingungsgrundzustand) des ersten elektronisch angeregten Zustands endet. Daraus folgt die *Regel von Kasha*, die auch als „photochemisches Dogma“ bezeichnet wird (Abb. 3).

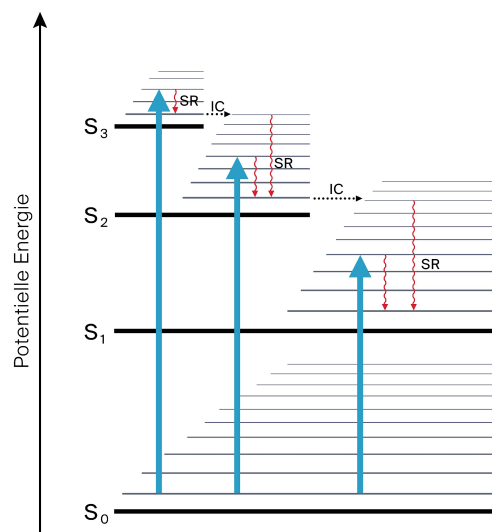


Abb. 3: Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Regel von Kasha.

Diese besagt, dass Prozesse, die sich an die Absorption anschließen, unabhängig davon, welcher elektronische und vibronische Zustand primär besetzt wurde, aus dem Schwingungs-

⁵ IC = Internal Conversion (Innere Umwandlung)

ungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands starten^[14]. Die Verweildauer eines Elektrons im Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands ist mit ca. 10^{-9} s sehr kurz. Dennoch ist sie lange genug, dass verschiedene Desaktivierungsprozesse, die letztlich alle unter Abgabe von Energie in den elektronischen Grundzustand führen, miteinander in Konkurrenz treten. Man unterscheidet zwischen strahlenden und strahlungslosen Desaktivierungsprozessen.

2.1.2.1 Strahlende Desaktivierungsprozesse

Die Desaktivierung in den elektronischen Grundzustand unter Emission von elektromagnetischer Strahlung kann, abhängig von Molekülgegebenheiten und Umgebungsbedingungen, auf unterschiedliche Weise erfolgen. Abb. 4 veranschaulicht diese Prozesse schematisch.

Fluoreszenz

Generell bezeichnet Fluoreszenz den emissiven Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Multiplizität^[16]. Nach der Regel von Kasha handelt es sich hierbei um den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ ⁶. Nach einer Lebensdauer von 10^{-9} s im S_1 -Zustand kehrt das Molekül in seinen elektronischen Grundzustand zurück und gibt Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. Die Emissionsdauer beträgt (wie die Absorptionsdauer) 10^{-15} s. Nach dem Franck-Condon-Prinzip wird auch hier zunächst ein schwingungsangeregter Zustand besetzt, der binnen 10^{-12} s thermisch zur Nullpunktsschwingung äquilibriert.

Phosphoreszenz

Unter Phosphoreszenz versteht man den emissiven Übergang zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität^[16]. Da reguläre Moleküle im Grundzustand Singulettcharakter besitzen, erfolgt die Phosphoreszenz aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand⁷ ($T_1 \rightarrow S_0$). Die Besetzung des T_1 -Zustands erfolgt nicht durch direkte Anregung in diesen (vgl. Abschnitt 2.1.1), sondern durch den Vorgang der Interkombination (ISC)⁸ aus dem S_1 -Zustand (Abb. 4). Darunter versteht man einen isoenergetischen Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 in einen schwingungsangeregten Zustand von T_1 unter Spinumkehr. Der Desaktivierungsprozess nach S_0 ist wiederum mit einer Spinumkehr verbunden und damit nach den Spinauswahlregeln ein „verbotener“ Übergang^[17]. Als Konsequenz folgt eine gegenüber dem S_1 -Zustand wesentlich längere Lebensdauer des T_1 -Zustandes im Bereich von Mikrosekunden bis Stunden. Nach der Emission wird auch hier zunächst ein schwingungsan-

⁶ Dies gilt für die Mehrheit organischer Moleküle. Ausnahmen bilden zum Beispiel Azulene und einige Metallporphyrine, bei denen man auch eine S_2 -Fluoreszenz beobachten kann^[12].

⁷ Der Name „Triplett-Zustand“ ergibt sich aus der Multiplizität $M = 3$.

⁸ ISC = Intersystem Crossing

geregter Zustand besetzt, der innerhalb von 10^{-12} s thermisch zur Nullpunktsschwingung relaxiert.

Verzögerte Fluoreszenz

Zusätzlich zur Phosphoreszenz kann der T_1 -Zustand über einen weiteren Mechanismus strahlend desaktiviert werden (ausübersichtlichen Gründen nicht in Abb. 4 dargestellt). Besteht zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand eine geringe Energielücke (<40 kJ/mol), so kann der S_1 -Zustand thermisch aus dem T_1 -Zustand in einem ISC-Prozess wiederbesetzt werden. Die von dort aus startende Emission wird als verzögerte Fluoreszenz bezeichnet und hat die Lebensdauer des Triplett-Zustandes, spektral gesehen stimmt sie aber mit der direkten Fluoreszenz überein^[18]

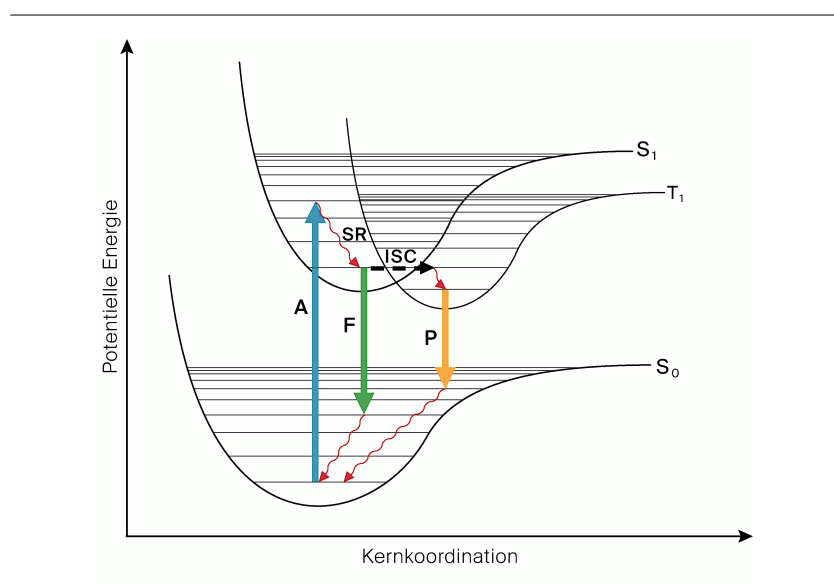


Abb. 4: Schema der strahlenden Desaktivierungsprozesse aus dem elektronisch angeregten Zustand. A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, SR = Schwingungsrelaxation, ISC = Intersystem Crossing

Die emittierte Strahlung ist sowohl im Falle der Fluoreszenz als auch im Falle der Phosphoreszenz langwelliger als die absorbierte Strahlung. Die Ursache liegt im Franck-Condon-Prinzip und wird als Stokes-Shift bezeichnet^[19].

2.1.2.2 Strahlungslose Desaktivierungsprozesse

Die strahlungslose Desaktivierung kann sowohl aus dem S_1 - als auch aus dem T_1 -Zustand erfolgen. Bei geeigneter Molekülstruktur kann der angeregte S_1 -Zustand isoenergetisch in

einen hoch angeregten Schwingungszustand von S_0 übergehen (IC) und von dort aus thermisch zur Nullpunktsschwingung relaxieren (SR). Aus dem T_1 -Zustand kann ein isoenergetischer Wechsel mit Spinumkehr (ISC) in einen hoch schwingungsangeregten Zustand von S_0 erfolgen. Die Energieabgabe erfolgt dann ebenfalls durch Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand von S_0 (vgl. Abb. 5).

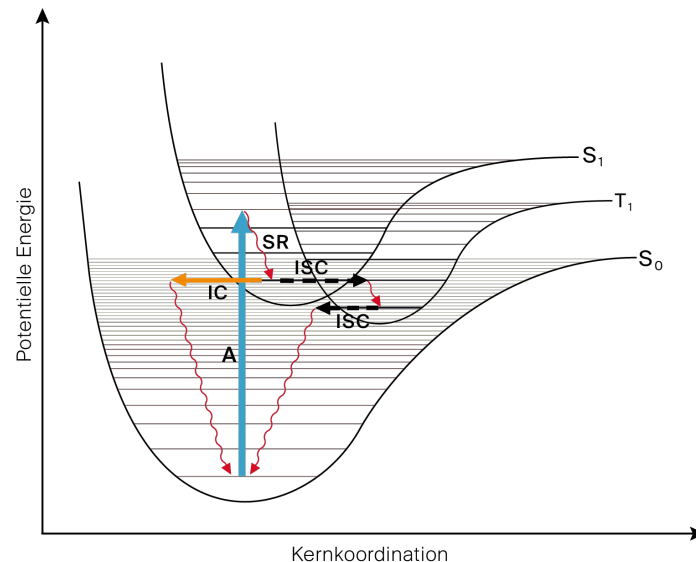


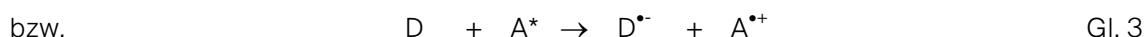
Abb. 5: Schematische Darstellung einiger strahlungslosen Desaktivierungsprozesse aus dem elektronisch angeregten Zustand. A = Absorption, SR = Schwingungsrelaxation, ISC = Intersystem Crossing

Die Desaktivierung eines elektronisch angeregten Zustandes kann auch mit chemischen Reaktionen verbunden sein. So kann die Anregungsenergie beispielsweise auf ein anderes Molekül, das in diesem Falle als Akzeptor (A) dient, übertragen werden. Das primär angeregte Molekül (Donor, D^*) geht dabei in seinen elektronischen Grundzustand über (D), das Akzeptor-Molekül wird elektronisch angeregt (A^*) (Gl. 1).



Neben der reinen Energieübertragung können auch lichtinduzierte Elektronenübertragungen (PET⁹) stattfinden. Dies ist eine Folge aus z. T. stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen elektronischem Grund- und angeregtem Zustand^[14].

⁹ PET = photoinduzierter Elektronentransfer



Neben den beschriebenen Energie- und Elektronenübertragungsreaktionen stellt der elektronisch angeregte Zustand Ausgangspunkt für zahlreiche weitere Reaktionen dar, die im elektronischen Grundzustand nicht ablaufen würden. So können sich beispielsweise intermolekulare Komplexe, sog. Exiplexe, bilden, die nur im angeregten Zustand existieren. Olefine können durch Einwirkung von Licht isomerisieren und cyclisieren, es kann zu Umlagerungsreaktionen kommen und Teilchen können zerfallen. Auf diese Reaktionen soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

2.2 Elektrische Leitfähigkeit in organischen Materialien

Im vorangegangenen Kapitel wurden grundlegende photophysikalische Prozesse beschrieben, die essentiell für das Verständnis und die Funktionsweise photovoltaischer Systeme auf der Basis organischer (und auch anorganischer) Materialien sind. Diese Materialien müssen die Fähigkeit haben, Licht aus dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu absorbieren und Ladungsträger zu generieren und sie sollten in der Lage sein, diese Ladungsträger zu transportieren, um letztlich Lichtenergie in elektrische Energie umzuwandeln. Um diese Voraussetzung erfüllen zu können, müssen organische Verbindungen ein ganz bestimmtes Strukturmerkmal aufweisen: *ein ausgedehntes, konjugiertes π -Elektronensystem*. Dieses wird im Folgenden zuerst vorgestellt und erklärt. Anschließend werden weitere damit verknüpfte und für optoelektronische Anwendungen wichtige Eigenschaften an spezifischen Beispielen erläutert.

2.2.1 Organische Verbindungen mit konjugiertem π -Elektronensystem

Unter einem konjugierten π -Elektronensystem versteht man die alternierende Abfolge von σ - und π -Bindungen über die gesamte Länge des Moleküls. Durch die Bindungsalternanz sind alle am Konjugationssystem beteiligten Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und liegen in einer Ebene. Die zu der Molekülebene senkrecht stehenden p_z -Orbitale kombinieren linear zu π - bzw. π^* -Molekülorbitalen. Abbildung 6 zeigt die Linearkombination schematisch am

Beispiel des einfachsten konjugierten Moleküls, dem 1,3-Butadien¹⁰. Vier p-Atomorbitale lassen sich auf vier verschiedene Weisen miteinander linearkombinieren. Als Folge davon entstehen vier π -Molekülorbitale, die in ihren Energien aufspalten.

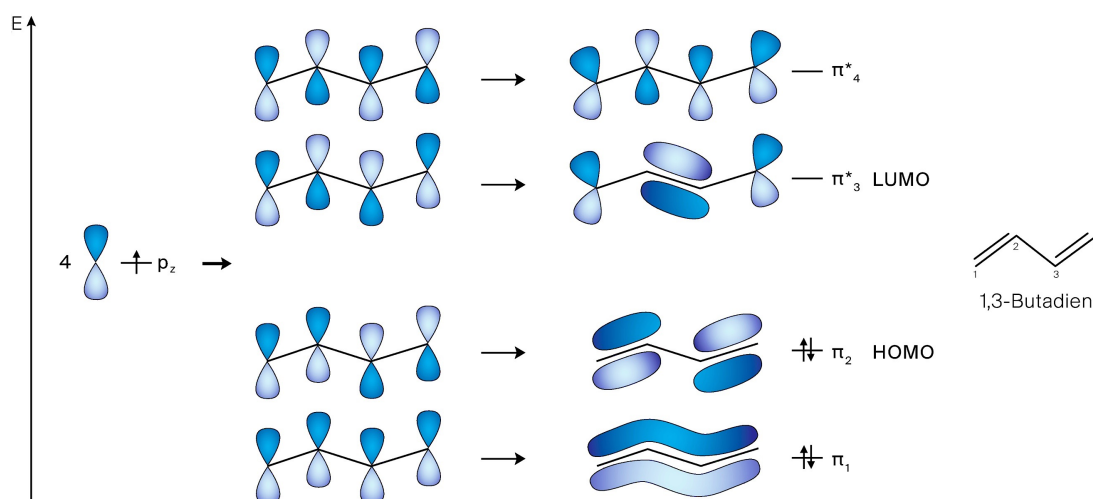


Abb. 6: Schematische Darstellung der Linearkombination der p_z -Orbitale im 1,3-Butadienmolekül.

Das energetisch am niedrigsten liegende Molekülorbital (π_1) entsteht durch ausschließliche gleichphasige¹¹ Kombination der p-Orbitale und besitzt somit bindende Wechselwirkungen über die gesamte Molekülebene. Das energetisch darüber liegende Molekülorbital (π_2) besitzt einen Phasensprung zwischen C_2 und C_3 , was zu einer Knotenebene und somit anti-bindenden Wechselwirkungen zwischen diesen beiden C-Atomen führt. Die bindenden Wechselwirkungen zwischen C_1 und C_2 und zwischen C_3 und C_4 überwiegen hier jedoch. π_1 und π_2 werden somit insgesamt zu bindenden Molekülorbitalen. Mit steigender Anzahl an Phasensprüngen (Knotenebenen) steigt die Anzahl antibindender Wechselwirkungen und damit die potentielle Energie der Molekülorbitale (vgl. Abb. 6). Die vier Elektronen aus den p-Orbitalen besetzen nach der Hund'schen Regel und unter Erhaltung des Pauli-Prinzips die neuen Molekülorbitale^[21]. Dadurch wird π_2 zum höchsten mit Elektronen besetzten Molekül-

¹⁰ Für Systeme mit konjugierten Doppelbindungen und planarer Struktur gilt die Regel, dass σ - und π -Molekülorbitale nicht miteinander wechselwirken. Da die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften konjugierter Moleküle durch die π -Molekülorbitale bestimmt werden, genügt es, zur Beschreibung solcher Moleküle ausschließliche die Orbitale zu betrachten, die durch die Überlappung der p-Orbitale entstehen^[20].

¹¹ Um die verschiedenen Phasen der beiden Lappen des p-Orbitals zu kennzeichnen, wird eine Phase durch Blaufärbung, die andere mit entgegengesetztem Vorzeichen durch Graufärbung gekennzeichnet.

orbital (HOMO¹²), π_3 wird zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO¹³). Das HOMO entspricht der wichtigsten Resonanzstruktur in der Beschreibung der VB-Theorie¹⁴. Darin sind die π -Elektronen entlang der beiden endständigen C,C-Bindungen lokalisiert (wie auch in Abb. 6 rechts dargestellt). Tatsächlich erhält aber auch die Bindung zwischen C₂ und C₃ partiell Charakter einer π -Bindung, was eine Auswirkung der Überlappung der p-Orbitale über alle vier Zentren ist und sich unter anderem in den Bindungslängen widerspiegelt (vgl. Abb. 7). Die Länge der „Einfachbindung“ zwischen C₂ und C₃ liegt mit 148 pm zwischen den Werten einer gesättigten C,C-Bindung (154 pm) und einer isolierten C,C-Doppelbindung (134 pm). Die Doppelbindungen im Butadien werden hingegen leicht geschwächt und sind mit 137 pm etwas länger als in nicht-konjugierten Systemen^[22].

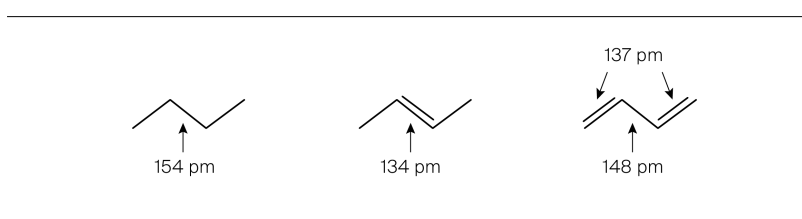


Abb. 7: Vergleich der C,C-Bindungslängen von Einfachbindungen, isolierten Doppelbindungen und konjugierten Doppelbindungen.

Für alle photochemischen und photophysikalischen Reaktionen sind nun das höchste besetzte und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital, die auch als Grenzorbitale bezeichnet werden, von besonderer Bedeutung, da zwischen diesen photoinduzierte Elektronenübergänge stattfinden. Sowohl ihre relativen potentiellen Energien, als auch der energetische Abstand zwischen ihnen bestimmen die Reaktivität und optoelektronischen Eigenschaften der entsprechenden Moleküle sowie deren Anwendungsmöglichkeiten.

2. 2. 2 Konjugierte Polymere und elektronische Eigenschaften

Mit zunehmender Anzahl konjugierter π -Bindungen und damit steigender Anzahl wechselwirkender p-Orbitale, bilden sich entsprechend mehr π -Molekülorbitale aus. Energetisch rücken diese mit wachsender Konjugation immer weiter zusammen, bis es schließlich in konjugierten Polymeren zu einer annähernden Verschmelzung der bindenden und antibindenden

¹² HOMO (*engl.*: highest occupied molecular orbital) = Höchstes besetztes Molekülorbital

¹³ LUMO (*engl.*: highest unoccupied molecular orbital) = Höchstes unbesetztes Molekülorbital

¹⁴ VB-Theorie (Valence-Bond-Theorie) = Quantenmechanisches Näherungsverfahren zur Beschreibung chemischer Bindungen.

den Molekülorbitale und somit zur Ausbildung bandähnlicher Strukturen kommt. Dabei wird der Energieabstand (E_g)¹⁵ zwischen dem HOMO und dem LUMO immer kleiner (vgl. Abb. 8).

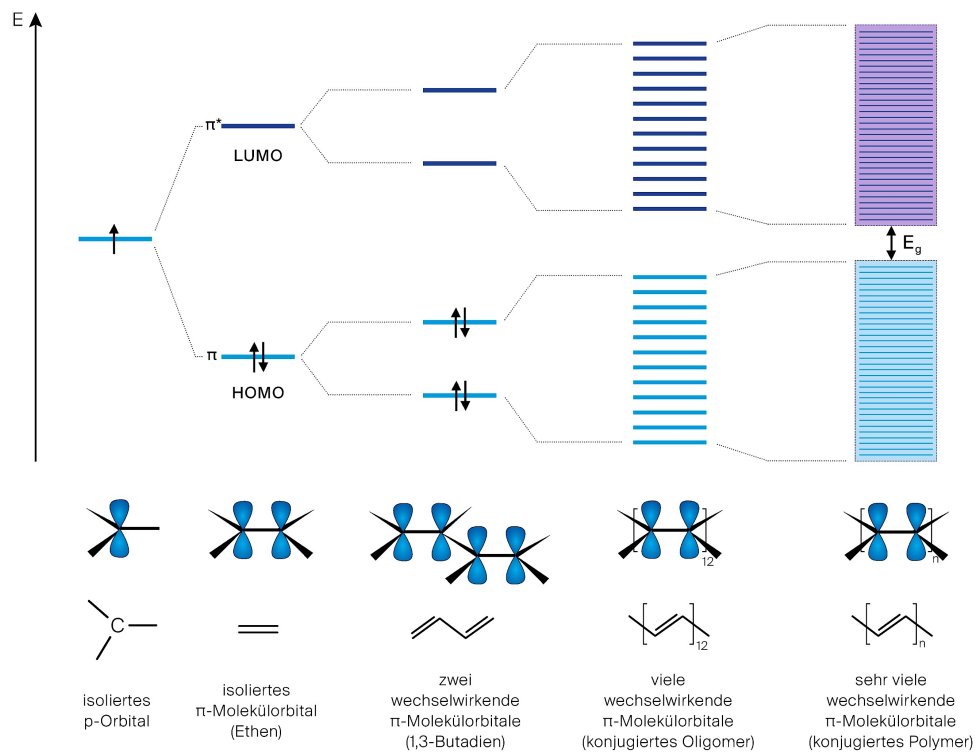


Abb. 8: Ausbildung von bandähnlicher Strukturen in konjugierten Polymeren, verändert nach [23]

In Anlehnung an das Bändermodell für metallische Leiter spricht man auch von der Bandlücke und im Falle der verschmelzenden Molekülorbitale von Valenzband (π -Band) und Leitungsband (π^* -Band)^[23]. Man könnte annehmen, dass die Bandlücke ab einer bestimmten Länge des Konjugationssystems gänzlich verschwindet und sich π - und π^* -Band überlappen. Dies wäre eine Folge eines über das gesamte Polymergerüst delokalisierten π -Elektronensystems, dem immer gleichlange C,C-Bindungen zugrunde liegen^[24]. Es würde also ein synthetisches Metall entstehen. Schon frühe Studien zu Polyacetylen^[25] konnten zeigen, dass dem nicht so ist. Die Leitfähigkeiten der synthetisierten Polymere lagen im Bereich von $\sigma = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ S cm} - 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, womit sie allenfalls schlechte Halbleiter sind^[23,25]. Eine Bandlücke zwischen HOMO und LUMO bleibt also bestehen. Ursache dafür ist die von

¹⁵ E_g = Energy gap (Energieslücke bzw. Bandlücke)

Peierls nachgewiesene Instabilität eindimensionaler Metalle, die sogenannte *Peierls-Instabilität* (oder *Peierls-Verzerrung*)^[23]. Sie ist die Folge einer Kopplung der Wellenfunktionen der π -Bindungen mit Gitterschwingungsmoden (Phononen). Man versteht darunter eine Überstruktur des Gitters der eindimensionalen Kette, in der je zwei Atome zusammen- bzw. auseinanderrücken^{16[26]}. Das heißt, dass die π -Elektronen in konjugierten Polymeren in Einfach- und Doppelbindungen lokalisiert sind und eben nicht über das gesamte Polymer delokalisiert vorliegen.

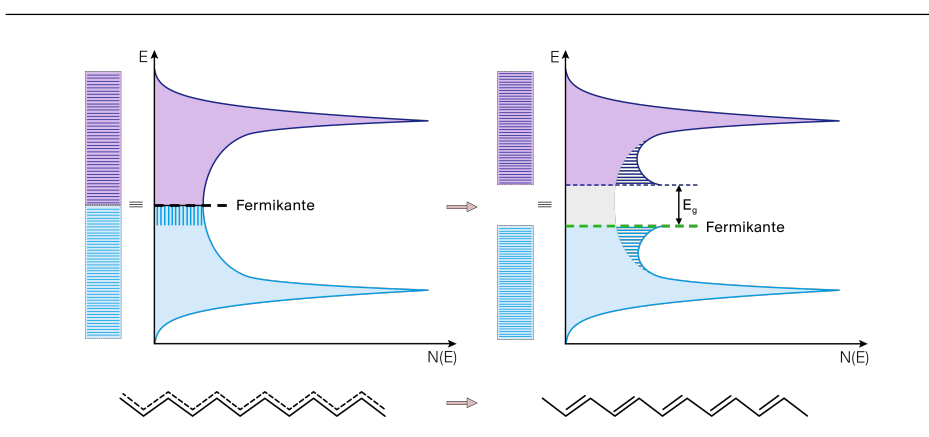


Abb. 9: Entstehung einer Bandlücke durch Elektron-Phonon-Kopplung, verändert nach [23].
Auftragung der Elektronenenergie E gegen die Zustandsdichte $N(E)$ für delokalisierte (links) bzw. lokalisierte (rechts) Elektronen.

Abbildung 9 zeigt die energetischen Folgen des Aufhebens der Identität der Bindungslängen zugunsten alternierender Einfach- und Doppelbindungen. In der Nähe der Fermikante¹⁷ werden Zustände entfernt (grauer Bereich in der rechten Graphik) und gleichmäßig bei höheren und tieferen Energien angesiedelt (quer schraffierte Bereiche in der rechten Graphik). Die Energiebilanz für diese Umschichtung ist insgesamt positiv, da nur energetisch tiefer liegende Zustände mit Elektronen besetzt werden. Die Fermikante wird also energetisch abgesenkt und es entsteht eine Lücke zwischen einem voll besetzten π -Band (Valenzband) und einem leeren π^* -Band (Leitungsband)^[28]. Der damit verbundene Energiegewinn überkompensiert den Verlust an Konjugationsenergie^[23].

Die Bandlücke in konjugierten Polymeren nimmt Werte im Bereich von 1,5 eV – 3 eV^[29,30] an, womit sie im Bereich typischer anorganischer Halbleiter (1,5 eV – 4 eV)^[31] liegen und deshalb

¹⁶ Die entsprechende Erscheinung der Peierls-Verzerrung für Moleküle ist der Jahn-Teller-Effekt, bei dem ebenfalls ein Energiegewinn durch Verringerung der Molekülsymmetrie herbeigeführt wird (z.B. durch Stauchung oder Streckung eines oktaedrischen Komplexes)^[27].

¹⁷ Die Fermikante (auch Fermienergie) bezeichnet das Energieniveau, das im elektronischen Grundzustand die höchstenergetischen Elektronen enthält^[23].

als *organische Halbleiter* bezeichnet werden. In Abbildung 10 sind einige Beispiele dieser Verbindungsklasse dargestellt. Auf einzelne der gezeigten Polymere wird im weiteren Verlauf der Arbeit intensiver eingegangen.

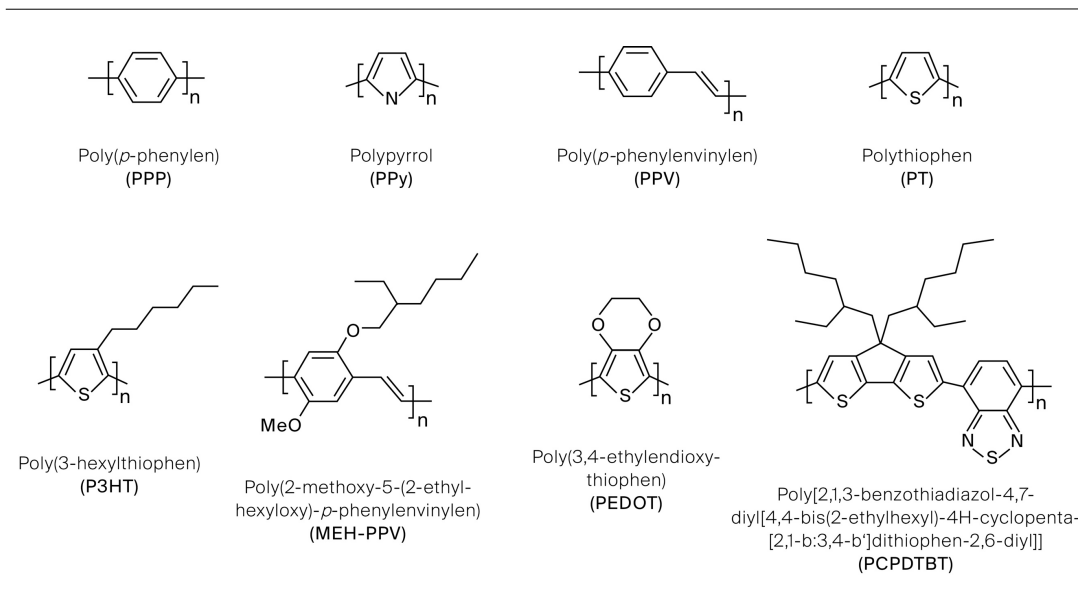


Abb. 10: Beispiele konjugierter Polymere

Das Vorliegen einer Bandlücke zwischen HOMO und LUMO im Bereich weniger eV ist neben der energetischen Lage der Grenzorbitale (vgl. Kapitel 2. 3. 2) wesentliche Voraussetzungen zur Verwendung solcher Polymere als photoaktive Materialien in optoelektronischen Bauelementen wie organischen Leuchtdioden (OLEDs¹⁸), organischen Feldeffekttransistoren (OFETs¹⁹) und organischen Solarzellen (OPVs²⁰). Die Größe der Bandlücke bestimmt die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Polymere und ist stark von ihrer chemischen Struktur abhängig. Insbesondere im Bereich der organischen Photovoltaik werden möglichst kleine Bandlücken benötigt, um einen hohen Anteil der Solarstrahlung zu verwerten. Der erste Schritt zur Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie besteht nämlich in der Absorption von Licht durch die photoaktiven Materialien. (Zur genaueren Beschreibung der Funktionsweise organischer Solarzellen siehe Kapitel 2. 3. 3.) Polythiophen beispielsweise besitzt eine Bandlücke von $E_g = 2 \text{ eV}$ ^[32]. Die Absorption ist damit auf Wellenlängen $< 650 \text{ nm}$ limitiert, was gerade einmal etwas mehr als 20 % des Sonnenspektrums entspricht^[33]. Ideal wären Energieabstände $< 1,7 \text{ eV}$, um die maximale Strahlungsleistung der

¹⁸ OLED = Organic light emitting diode (organische lichtemittierende Diode)

¹⁹ OFET = Organic field effect transistor (organischer Feldeffekttransistor)

²⁰ OPV = Organic photovoltaic cell (Organische Photovoltaizelle)

Sonne bei ca. 700 nm und den roten und nahen IR-Bereich ausnutzen zu können^[32]. Es existieren verschiedene Strategien, um die Bandlücke in konjugierten Polymeren zu verkleinern^[24,31,34]. Eine generelle Design-Strategie zur Kontrolle und zur Verringerung der Bandlücke betrifft das Grundgerüst polyaromatischer konjugierter Polymere und wird im Folgenden vorgestellt.

Die Grundzustände polyaromatischer konjugierter Polymere können durch zwei nicht entartete Resonanzstrukturen beschrieben werden: eine aromatische und eine chinoid. Abbildung 11 zeigt diese Strukturen an den Beispielen Poly(*p*-phenylen) (PPP), Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV), Polythiophen (PT) und Polyisothianaphthen (PITN).

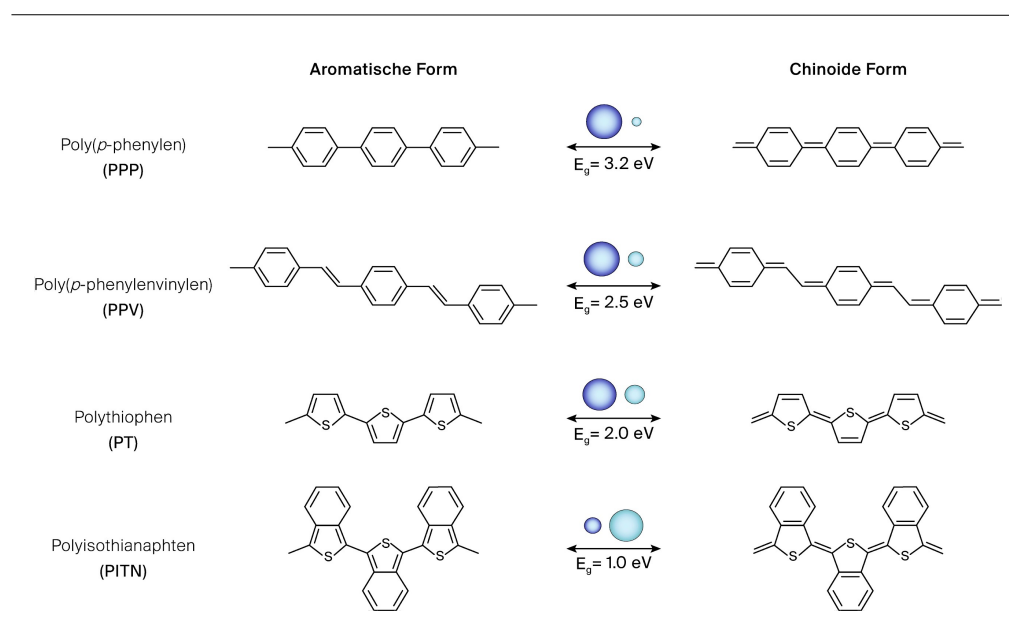


Abb. 11: Aromatische und chinoiden Resonanzformen von Poly(*p*-phenylen), Poly(*p*-phenylenvinylen), Polythiophen und Polyisothianaphthen, nach [32]. Der relative Anteil der jeweiligen Grenzstruktur an der tatsächlichen Elektronenverteilung ist durch die Größe der Kreise über dem Mesomeriepfeil dargestellt.

Die relativen Anteile der aromatischen und chinoiden Grenzstrukturen an der tatsächlichen Elektronenverteilung der jeweiligen Polymere sind durch die Größe der farbigen Kreise über den Mesomeriepfeilen dargestellt. Die chinoiden Grenzform ist aufgrund der geringeren aromatischen Stabilisierungsenergie energiereicher als die aromatische und zeigt einen geringeren HOMO-LUMO-Abstand. Die Folge davon ist, dass die Bandlücke eines Polymers mit steigendem chinoiden Charakter kleiner wird. Der Vergleich zwischen Poly(*p*-phenylen) und Polythiophen macht dies deutlich. Benzol weist einen stark aromatischen Charakter auf, die chinoiden Struktur trägt im PPP nur in sehr geringem Maße zur tatsächlichen Elektronen-

verteilung bei. Die Bandlücke des Polymers ist mit 3,2 eV^[32] entsprechend groß. Die Aromatizität des Thiophens ist weniger stark ausgeprägt als die des Benzols^[35]. Im Polythiophen nimmt die chinoide Resonanzformel einen höheren Anteil ein als im PPP. Dies spiegelt sich in einer wesentlich kleineren Bandlücke von 2 eV^[32] wider. Ziel der Design-Strategie ist also, die Aromatizität der aromatischen Einheiten in der konjugierten Hauptkette herabzusetzen, um den chinoiden Charakter der tatsächlichen Elektronenverteilung zu erhöhen. Durch das Einbringen einer Doppelbindung zwischen die Benzol-Einheiten im PPP wird die Aromatizität etwas geschwächt und führt im PPV zu einer Bandlücke von 2,4 eV^[32]. Im Polyisothianaphten (vgl. Abb. 11) sind Benzoleinheiten direkt an Thiopheneinheiten kondensiert. Durch die höhere aromatische Stabilisierungsenergie des Benzols gegenüber Thiophen, liegt die konjugierte Thiophen-Hauptkette vorwiegend in der chinoiden Struktur vor, um den aromatischen Charakter der Benzol-Einheiten zu erhalten. Dies führt zu einer sehr kleinen Bandlücke im PITN von 1 eV^[36,32].

Diese Beispiele zeigen, dass die Bandlücke konjugierter Polymere durch gezieltes Moleküldesign verändert und eingestellt werden kann. Neben der vorgestellten gibt es noch weitere Strategien, um die elektronische Struktur zu beeinflussen. Beispielsweise die Synthese von Co-Polymeren aus elektronenreichen und elektronenarmen Monomeren (D-A Co-Polymere) oder das Einbringen von elektronenziehenden Substituenten wie Carbonylgruppen oder Fluoratomen. All diese Synthesestrategien werden unter dem Begriff *bandgap engineering* zusammengefasst. Für weitere Informationen wird auf [24, 32, 34] verwiesen.

2. 2. 3 Dotierung von konjugierten Polymeren

Behandelt man konjugierte Polymere mit starken Oxidations- oder Reduktionsmitteln oder auf elektrochemischen Wege, so treten Veränderungen in der elektronischen Struktur des Polymers auf. Diese werden im Absorptionsspektrum des Feststoffs sichtbar. Abbildung 12 zeigt dies beispielhaft an der Oxidation von Polyacetylen mit Iod. Während im unbehandelten Polymer nur eine starke Absorptionskante²¹ vorliegt, die der Größe der Bandlücke entspricht^[26], zeigt sich in dem mit Iod behandelten Polymer eine weitere starke Absorption im deutlich längerwelligen Bereich, die auf neue elektronische Zustände zurückzuführen ist. Durch die Oxidation, die auch als chemische Dotierung²² bezeichnet wird, entstehen positive Ladungen auf den Polymerketten. Die eingebrachten Ladungsträger führen aus energeti-

²¹ Die Absorptionskante bezeichnet einen sprunghaften Übergang von schwacher zu stärkerer Absorption im Absorptionsspektrum.

²² In Anlehnung an die Dotierung anorganischer Halbleiter mit Fremdatomen bezeichnet man die Einwirkung von Oxidations- und Reduktionsmitteln und die damit verbundene Einbringung von Ladungen auf Polymere auch als Dotierung, obwohl es sich dabei um eine chemische Reaktion handelt^[23,37].

schen Gründen zu einer Änderung von Bindungslängen und -winkel und somit zu einer Verzerrung der umliegenden Molekülstruktur. Diese Einheit aus Ladungsträger und umgebender Verzerrungsstruktur bildet ein Quasiteilchen und wird als Polaron bezeichnet^[15], in diesem Falle genauer als positives Polaron²³. Polaronen zählen zu den wichtigsten Ladungsträgern in organischen Halbleitern. Die molekulare Umstrukturierung führt dazu, dass die Peierls-Verzerrung lokal unterdrückt wird. Die Ladungen sind durch π -Konjugation über einen größeren Abschnitt (im Falle von Polyacetylen über ca. 15 CH-Einheiten^[23]) delokalisiert (Abb. 13 D) und es entstehen dort wieder elektronische Zustände, wo sie vor der Peierls-Verzerrung waren: in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband (vgl. Abb. 13 A-C). Diese Zustände werden als Midgap-Zustände bezeichnet und dehnen sich mit steigendem Dotierungsgrad aus. Bei einer sehr hohen Ladungsdichte (Dotierungsgrad von ca. 15-30%^[38,39]) überbrücken sie die Bandlücke vollständig und die Polymere werden zu elektrischen Leitern^[40,41,26]. Solche hochdotierten elektrisch leitende Polymere spielen eine wichtige Rolle in der organischen Elektronik. Das in Abbildung 10 (S. 14) dargestellte Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) weist in dotierter Form eine extrem hohe Leitfähigkeit auf^[42] und wird beispielsweise in OLEDs und organischen Solarzellen als Ladungstransportschicht eingesetzt. In Kapitel 2. 3. 5 wird näher auf dieses Polymer und dessen Funktion in Solarzellen eingegangen.

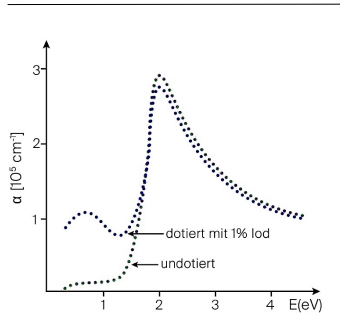


Abb. 12: Absorptionsspektrum von *trans*-Polyacetylen, verändert nach [26]. Dargestellt als Funktion des Extinktionskoeffizienten α in Abhängigkeit der Quantenenergie. Die beim Dotieren entstehenden Midgap-Zustände sind im Spektrum deutlich sichtbar.

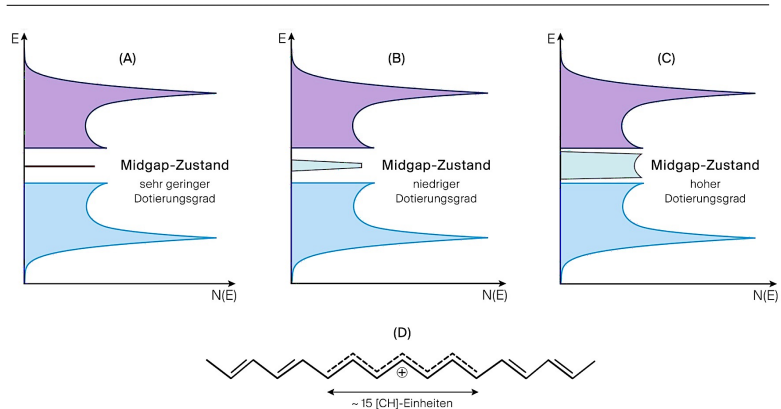


Abb. 13: Änderung der Bandstruktur in konjugierten Polymeren durch chemische Dotierung, verändert nach [23,26]. Auftragung der Elektronenenergie E gegen die Zustandsdichte $N(E)$ für konjugierte Polymere mit sehr geringem (A), niedrigem (B) und hohem (C) Dotierungsgrad. Mit steigendem Dotierungsgrad dehnen sich die Midgap-Zustände aus und überbrücken bei einem sehr hohen Dotierungsgrad die Bandlücke vollständig.

²³ Wird ein konjugiertes Polymer reduziert, bezeichnet man das entstehende Quasiteilchen entsprechend als negatives Polaron.

2.2.4 Excitonen

Neben den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Polaronen zählen Excitonen²⁴ ebenfalls zu wichtigen Ladungsträgern bzw. Ladungsträgervorstufen in organischen Halbleitern. Excitonen bezeichnen nach außen hin elektrisch neutrale Elektronen-Loch-Paare und sind somit auch Quasiteilchen. Diese entstehen durch einen Elektronenübergang vom HOMO ins LUMO (bzw. vom Valenzband ins Leitungsband) infolge der Absorption elektromagnetischer Strahlung. Sie sind somit elementare Anregungsprodukte von Festkörpern. Im Allgemeinen wird, abhängig vom Abstand der beiden Ladungsträger (Bindungsradius), zwischen Frenkel-Exciton, Wannier-Mott-Exciton und Charge-Transfer-Komplex unterschieden (Abb. 14)^[43,15].

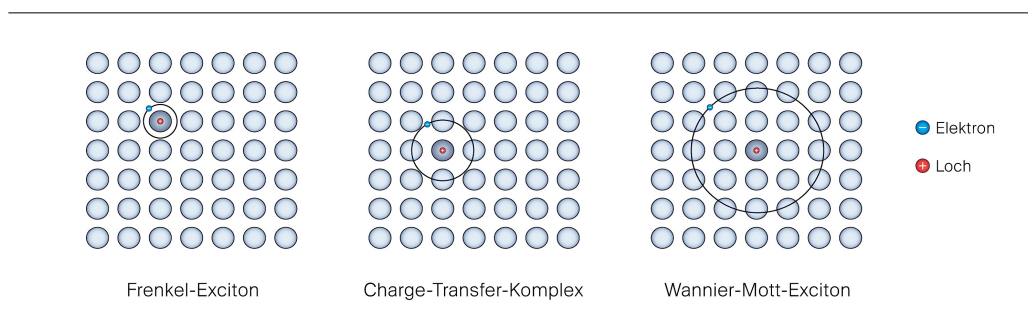


Abb. 14: Die verschiedenen Typen von Excitonen in organischen und anorganischen Halbleitern.

Zwischen den Ladungsträgern (Elektron und Loch) wirken Coulomb-Kräfte, deren Ausmaß stark von der relativen Dielektrizitätskonstante des Materials abhängig ist. In organischen Halbleitern ist die Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon = 2-4$ ^[44,45] relativ klein. Die Coulomb-Kräfte wirken dadurch sehr stark, was zur Folge hat, dass Excitonen auf einzelnen Molekülen lokalisiert sind. Die so entstehenden Frenkel-Excitonen (vgl. Abb. 14) besitzen einen kleinen Excitonenradius (in der Größenordnung einer Molekülabmessung) und eine relativ hohe Excitonenbindungsenergie von etwa $0,1 - 1,4 \text{ eV}$ ^[46,47,29] wodurch sie nicht direkt in freie Ladungsträger dissoziieren können. Dies stellt einen entscheidenden Unterschied zu anorganischen Halbleitermaterialien (z.B. Silicium, GaAs) dar. In diesen ist die Bindung zwischen den beiden Ladungsträgern des Excitons aufgrund der großen intermolekularen Wechselwirkung innerhalb des kovalent gebundenen Festkörpers recht schwach. Solche Wannier-Mott-Excitonen (vgl. Abb. 14) besitzen Bindungsenergien von ca. 26 meV ^[44] und Bindungsradien von etwa 10 nm ^[43]. Somit sind sie praktisch schon bei Raumtemperatur in freie Ladungsträger getrennt. Wannier-Mott-Excitonen sind in organischen Halbleitern nicht zu finden. Zwischen der Größenordnung von Frenkel- und Wannier-Mott-Excitonen befindet sich der Charge-

²⁴ Exciton = *engl.* excited electron

Transfer-Komplex (CT-Komplex). Dieser bezeichnet den Zustand, in dem die Polaronen (Elektron und Loch) auf zwei benachbarten Molekülen lokalisiert sind oder nur wenige Moleküle zwischen ihnen liegen, aber immer noch gebunden vorliegen^[15]. Diese Art von Komplex ist in organischen Materialien von großer Bedeutung und spielt eine entscheidende Rolle bei verschiedenen elektronischen Prozessen. In Kapitel 2. 3. 3 wird genauer auf die Rolle von Frenkel-Excitonen und CT-Komplexen bei der Funktionsweise organischer Solarzellen eingegangen.

2. 2. 5 Ladungstransport in organischen Halbleitern

Um die Mechanismen, die den Transport von Ladungsträgern in organischen Halbleitern ermöglichen, beschreiben zu können, ist es notwendig zwischen einem mikroskopischen (intramolekularen) und einem makroskopischen (intermolekularen) Ladungstransport zu differenzieren^[48]. Der mikroskopische Ladungstransport beschreibt die Bewegungen von Ladungsträgern innerhalb eines Polymermoleküls, der makroskopische Ladungstransport bezeichnet den Transport von Ladungen zwischen den einzelnen Polymermolekülen.

2. 2. 5. 1 Mikroskopischer Ladungstransport

Der Ladungstransport entlang einer Polymerkette kann grundsätzlich durch zwei Mechanismen beschrieben werden. Zum einen kann sich ein Ladungsträger aufgrund einer freien Verschiebbarkeit entlang der konjugierten Polymerkette bewegen. Dieser Ladungstransport erfolgt schnell, ist aber durch Defekte (Knicke, Verdrehungen) innerhalb der Polymerkette auf die so genannte effektive Konjugationslänge begrenzt und umfasst etwa 5-15 Monomereinheiten^[49,50]. Daneben kann der Ladungstransport durch Hüpfprozesse (engl. *hopping*) zwischen den angeregten Zuständen innerhalb einer Polymerkette vonstattengehen (siehe Abb. 15).

2. 2. 5. 2 Makroskopischer Ladungstransport

Die makroskopische Leitfähigkeit ist durch die amorphe bzw. teilkristalline Struktur und die damit verbundene Unordnung im Festkörper geringer als die mikroskopische Leitfähigkeit^[51]. Der Ladungstransport zwischen den Polymermolekülen (Abb. 15) wird häufig im Rahmen des Hüpf- und des Tunnelmodells beschrieben.

Die Ladungsträger in organischen Halbleitern sind zunächst auf einem Molekül lokalisiert. Dies resultiert aus der Tatsache, dass der Ladungsträger die umgebende Molekülstruktur polarisiert und umstrukturiert, wobei eine Potentialmulde entsteht, die den Ladungsträger festhält (vgl. Kap. 2. 2. 3). Um zum nächsten Polymermolekül zu gelangen, muss eine Ener-

giebarriere überwunden werden, deren Höhe von der Überlappung der beteiligten Molekülorbitale und damit vom Ordnungsgrad der Polymerketten abhängt. Je größer die Überlappung, desto niedriger sind die Energiebarrieren. Während im Hüpfmodell der Ladungsträger in einen Zustand angeregt wird, der oberhalb der Potentialmulde liegt und von dort aus auf den nächsten Platz hüpfert, wechselt der Ladungsträger im Tunnelmodell seinen Platz von einer in die nächste Potentialmulde, indem er die Energiebarriere durchtunnelt, statt zu überspringen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist zum einen von der Höhe der Potentialbarriere und zum anderen von der Masse und Energie des Teilchens abhängig. Mit wachsender Breite des Potentialberges nimmt sie schnell ab^[52]. Da der Tunnelprozess im Vergleich zum Hüpfprozess weniger thermische Energie benötigt, überwiegt der Anteil der Tunnelprozesse bei niedrigen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen dominieren dagegen die Hüpfprozesse^[48].

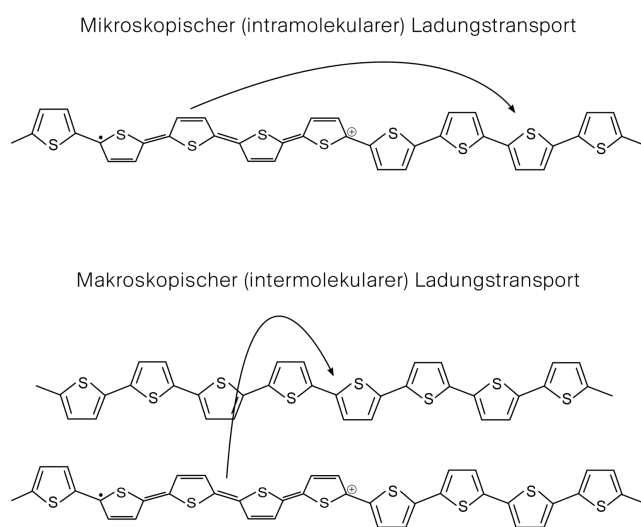


Abb. 15: Mikroskopischer (intramolekularer) und makroskopischer (intermolekularer) Ladungstransport in organischen Halbleitern.

Das Hüpf- und das Tunnelmodell führen zu einem sehr ähnlichen Verhalten des Ladungstransports in organischen Halbleitern. Häufig wird das Tunnelmodell nicht als eigenständiges Modell beschrieben, sondern als Ergänzung des Hüpfmodells betrachtet. Eine wichtige Gemeinsamkeit beider Modelle ist, dass der intermolekulare Ladungstransport thermisch aktiviert ist und eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist. Bei tiefen Temperaturen ist er praktisch nicht vorhanden^[48,52]. Neben dem Beschriebenen existieren weitere, verfeinerte Modelle zur Hüpfleitung, wie das „nearest neighbour hopping“^[53] oder das „variable range hopping“^[53]. Darauf wird jedoch an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

2.3 Organische Photovoltaik

Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden die ersten Studien über eine Photoleitung in organischen Materialien veröffentlicht^[54,55]. Im Jahre 1959 entdeckten *Kallmann* und *Pope* den photovoltaischen Effekt in einem Anthracen-Einkristall und stellten damit ein erstes Solarzellen-Konzept basierend auf einer organischen Verbindung vor. Die Zellen zeigten eine Photospannung von ca. 200 mV. Die Effizienzen blieben jedoch mit < 0,1 % sehr gering^[56]. Weitere Jahre Forschung an solchen Einschicht-Solarzellen, in denen die organische Verbindung als photoaktive Schicht eingebettet zwischen zwei metallischen Elektroden liegt, zeigten, dass mit diesem Konzept organischer Photovoltaiksysteme keine Wirkungsgrade > 0,1 % erreicht werden können^[55]. Der Grund dafür liegt in der in Kapitel 2.2.4 bereits beschriebenen starken Coulomb-Bindung der durch Lichtabsorption primär gebildeten Excitonen, die eine Dissoziation in freie Ladungsträger verhindert^[57]. Einen entscheidenden Durchbruch erzielte *C. W. Tang* mit seinem im Jahre 1986 erschienenen Artikel „Two-layer organic photovoltaic cell“^[58]. Mit seinen Arbeiten zeigte er, dass die Effizienz organischer Solarzellen um ein Vielfaches steigt, wenn ein Elektronen-Donor und ein Elektronen-Akzeptor gemeinsam in einer Zelle vorliegen. Er entwickelte somit die erste Zweischicht-Solarzelle bestehend aus Kupferphthalocyanin (als Donor) und einem Perylenderivat (als Akzeptor) und erreichte damit einen Wirkungsgrad von ca. 1 %. Mit dieser Entdeckung wurde der Weg für die heutige organische Photovoltaik geebnet. Die Idee hinter diesem Zweikomponenten-System liegt darin, zwei Materialien mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten und Ionisationspotentialen zu verwenden, an deren Grenzfläche ein Potential entsteht, das eine Trennung der Excitonen ermöglicht^[57]. Materialien mit hoher Elektronenaffinität (relativ tief liegendes LUMO^[44]) können leicht reduziert werden und dienen als Elektronen-Akzeptoren, Materialien mit niedrigem Ionisationspotential (relativ hoch liegendes HOMO^[44]) können leicht oxidiert werden und dienen als Elektronen-Donoren. Bis heute sind viele verschiedene Materialien und Solarzellarchitekturen entwickelt worden, doch dieser von *Tang* erstmals beschriebene Heteroübergang und der dadurch entstehende photoinduzierte Elektronentransfer^[59] von einem Donor zu einem Akzeptor ist und bleibt das Herzstück aller organischen Photovoltaiksysteme. In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Charakterisierung von Solarzellen gegeben. Anschließend wird der allgemeine Aufbau und das Funktionsprinzip organischer Solarzellen vorgestellt, gefolgt von einem Überblick über verschiedene Solarzellkonzepte und Zellarchitekturen. Abschließend wird auf den aktuellen Stand der Forschung im Bereich organischer Photovoltaik eingegangen.

2.3.1 Charakterisierung von Solarzellen

Der entscheidende makroskopische Parameter, der jede Solarzelle charakterisiert, ist der Wirkungsgrad η (oder Power Conversion Efficiency, PCE). Er beschreibt das Verhältnis zwi-

schen eingestrahler Leistung (P_{in}) und von der Solarzelle abgegebener elektrischer Leistung (P_{out}). Die eingestrahle Leistung P_{in} ergibt sich aus der Intensität des einfallenden Lichts und beträgt unter Standardmessbedingungen (AM 1,5)²⁵ 100 mW/cm^2 ^[60].

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad \text{Gl. 4}$$

Um den Wirkungsgrad bestimmen zu können, werden Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J-U-Kennlinien) im Dunkeln und unter Beleuchtung aufgenommen (Abb. 16), aus denen sich die folgenden charakteristischen Größen ableiten lassen.

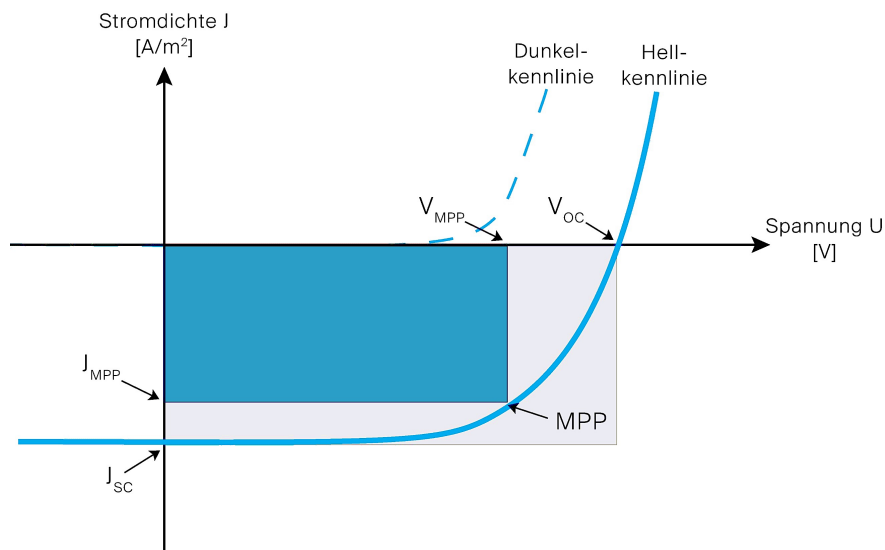


Abb. 16: Schematische Darstellung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle (Hell- und Dunkelkennlinie) mit den daraus ermittelbaren Größen. MPP = Punkt maximaler Leistung (Maximum Power Point), V_{MPP} = Spannung am Punkt maximaler Leistung, J_{MPP} = Stromdichte am Punkt maximaler Leistung, V_{OC} = Leerlaufspannung, J_{SC} = Kurzschlussstromdichte

Leerlaufspannung (V_{OC})

Die Leerlaufspannung V_{OC} bezeichnet die elektrische Spannung der Solarzelle, die ohne Verbraucher gemessen wird. Sie ist somit die maximale (Photo)spannung, die eine Solarzelle erreichen kann. Ihr Wert kann direkt aus der Hellkennlinie abgelesen werden^[61]. V_{OC} hängt

²⁵ AM (englisch: *airmass*): Maß für die Intensität und das Spektrum der einfallenden Strahlung. AM 1,5 entspricht einer globalen Strahlungsleistung von 100 mW/cm^2 bei einem Einfallswinkel von $48,2^\circ$ ^[61].

von den Energieniveaus der Grenzorbitale der organischen Materialien ab, d. h. sie wird von der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors bestimmt^[62]. Meist fällt der Wert allerdings kleiner aus, da die Leerlaufspannung durch die Morphologie der photoaktiven Schicht und der Ladungsträger-Extraktion an den Elektroden beeinflusst wird^[30]. Für organische Solarzellen ergibt sich somit näherungsweise folgende Leerlaufspannung^{26 [63,64,65]}:

$$V_{OC} \approx \frac{1}{e} \cdot (E_{HOMO (Donor)} - E_{LUMO (Akzeptor)}) - 0,3 \text{ V} \quad \text{Gl. 5}$$

Einige Veröffentlichungen weisen darauf hin, dass dies eine nur sehr vereinfachte Beschreibung von V_{OC} ist und dass der CT-Zustand (vgl. Kapitel 2. 3. 3) eine wichtige Rolle bei der Beschreibung der Leerlaufspannung spielt^[66,67,68].

Kurzschlussstromdichte (J_{SC})

Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} ist die maximale (Photo)stromdichte, die in einer Solarzelle erhalten werden kann. Es handelt sich dabei um die Stromdichte, die man erhält, wenn beide Pole ohne jeglichen Widerstand miteinander verbunden sind. Sie kann ebenfalls direkt aus der Hellkennlinie abgelesen werden. Zusätzlich ist J_{SC} abhängig von weiteren Parametern der photoaktiven Schicht (Solarzellendicke, Oberfläche, Ladungsträgermobilität der organischen Komponenten)^[69].

Maximum Power Point (MPP)

Der Maximum Power Point bezeichnet den Punkt der Hellkennlinie, an dem das Produkt aus Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung, also die Leistung der Solarzelle, am größten ist. Der MPP ist durch das größte Rechteck gegeben, welches sich in die Hellkennlinie einpassen lässt^[61] und findet sich an dem Punkt, an dem die untere rechte Ecke des Rechtecks die Kennlinie berührt. Die zugehörigen Werte für die Spannung und die Stromdichte werden mit V_{MPP} und J_{MPP} bezeichnet.

$$\text{MPP} = V_{MPP} \cdot J_{MPP} \quad \text{Gl. 6}$$

Füllfaktor (FF)

Der Füllfaktor ist ein Maß für die Krümmung der Hellkennlinie und beschreibt damit die Qualität der Solarzelle. Er ist gegeben durch den Quotienten aus der maximalen Leistung

²⁶ e = Elementarladung ($e = 1,6021766208 \cdot 10^{-19}$ C), 0,3V = Korrekturfaktor für effiziente Ladungstrennung^[63].

(Abb. 16, blaues Rechteck) und dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte (Abb. 16, graues Rechteck)^[70].

$$FF = \frac{MPP}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad \text{Gl. 7}$$

Externe Quantenausbeute (EQE)

Die Effizienz η gibt die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle lediglich auf einen Wert komprimiert an. Will man den Wirkungsgrad spektral aufgelöst untersuchen, kann man die Externe Quanteneffizienz (EQE) betrachten. Diese gibt nach Wellenlängen aufgelöst an, welcher Anteil eingestrahelter Photonen in Elektronen-Loch-Paare umgewandelt und aus der Solarzelle extrahiert wird.

$$EQE(\lambda) = \frac{n_{\text{Ladungsträger}}}{n_{\text{Photonen}}} = \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda} \cdot \frac{I(\lambda)}{A \cdot E(\lambda)} \quad \text{Gl. 8}$$

In diese fließen neben den Naturkonstanten h (Planck-Konstante), e (Elementarladung) und c (Lichtgeschwindigkeit) die Wellenlänge λ , die Fläche der Solarzelle A , die spektrale Lichtintensität $E(\lambda)$ und der Strom der Zelle $I(\lambda)$ ein. Speziell für organische Solarzellen spielt die Externe Quanteneffizienz eine große Rolle, da hierbei z. B. durch verschiedene Absorbiermaterialien und -schichtdicken große Unterschiede bei verschiedenen Wellenlängen auftreten^[70,71].

2.3.2 Grundaufbau einer organischen Solarzelle

Organische Solarzellen sind im Wesentlichen aus drei Schichten aufgebaut. Das Herzstück der Solarzelle bildet die photoaktive Schicht, bestehend aus einem Elektronen-Donor und einem Elektronen-Akzeptor. Diese liegt eingebettet zwischen einer transparenten und einer meist metallischen Elektrode mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten²⁷. Die gesamte Zelle wird auf einem Trägermaterial (Substrat) aufgebaut. Es existieren verschiedene Aufbauarten von organischen Solarzellen, die in Abb. 17 vorgestellt werden. Man unterscheidet zum einen, je nach Lage der Elektronen-Kontaktschicht (Minuspol), zwischen einem *normalen* und einem *invertierten* Aufbau^[73]. Bei einem normalen Aufbau bildet der Elektronen-Kontakt die Topielektrode, bei einem invertierten Aufbau liegt die Elektronen-Kontaktschicht auf der

²⁷ Unter der Austrittsarbeit versteht man die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Fermi-Niveau in das Vakuum-Niveau zu überführen.

Substratseite und die Zelle wird auf ihr aufgebaut. Weiterhin differenziert man OPVs nach der Lage der transparenten Elektrode zwischen *top-absorbierend* und *bottom-absorbierend*^[74]. In dieser Arbeit wird der normale, bottom-absorbierende Aufbau verwendet. Darin ist die transparente Elektrode auf einem Glas- oder Kunststoffträger aufgebracht und bildet den Löcher-Kontakt (Pluspol). Die weiteren Komponenten der Zelle werden darauf schichtweise abgeschieden.

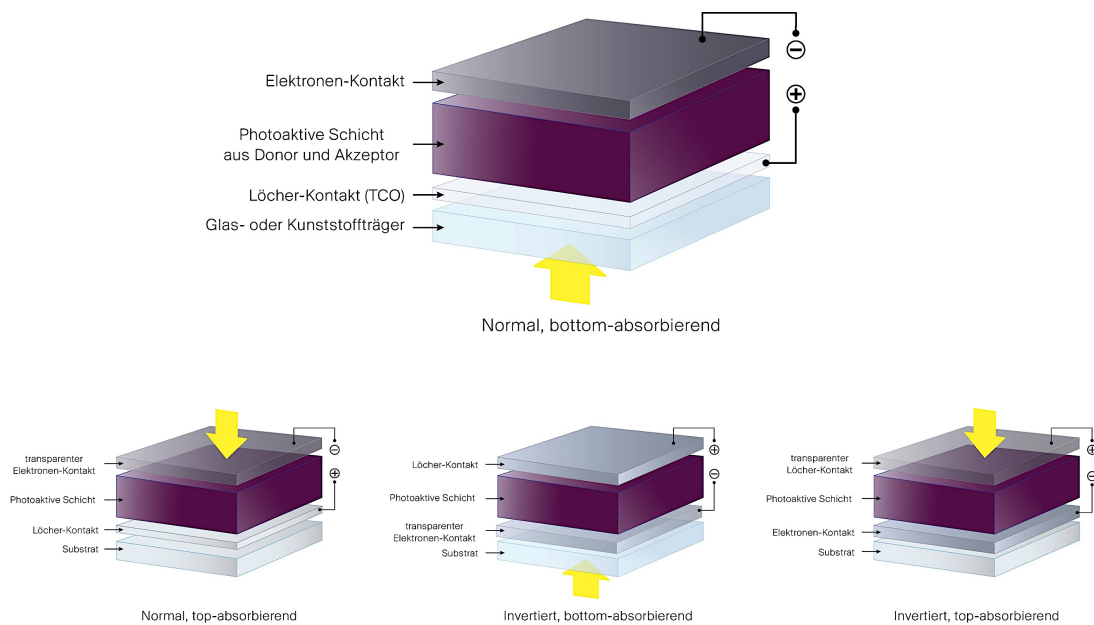


Abb. 17: Grundlegende Aufbauarten organischer Solarzellen. Die photoaktive Schicht aus Donor und Akzeptor liegt eingebettet zwischen zwei Elektroden, die gesamte Zelle wird auf einem Trägermaterial aufgebaut.

2.3.2.1 Löcher-Kontakt (Pluspol)

Als Löcher-Kontakt²⁸ (Pluspol) dient in der Regel ein transparentes, leitfähiges Oxid (transparent conductive oxide – TCO), das in einer dünnen Schicht (ca. 150 nm^[73]) auf einem Glas-

²⁸ Die Elektrode, die in dieser Arbeit „Löcher-Kontakt“ genannt wird, wird in der Literatur, bis auf wenige Ausnahmen^[75], als Anode bezeichnet. Definitionsgemäß ist eine Anode eine Elektrode, die Elektronen aufnimmt, z. B. aus einem Elektrolyten durch Entladung von Anionen oder durch Erzeugung von Kationen. Anoden fungieren also als Elektronenakzeptoren und sind somit immer der Ort, an dem Oxidationsreaktionen stattfinden. In der OPV werden an dieser Elektrode aber Löcher aus der Polymerschicht extrahiert, was gleichbedeutend ist mit einer Elektronenabgabe von der Elektrode an die organische Schicht. Formal findet also hier eine Reduktion und keine Oxidation statt, weshalb die Bezeichnung Anode im chemischen Sinne nicht korrekt ist. Aus chemisch-didaktischer Sicht müsste diese Elektrode also als Kathode bezeichnet werden. Um diese Begriffsproblematik zu umgehen, wird in dieser Arbeit auf die Bezeichnungen „Anode“ und „Kathode“ verzichtet.

oder Kunststoffträger aufgebracht ist. Das am häufigsten verwendete TCO ist Indiumzinnoxid (ITO – *indium tin oxide*), ein entarteter (degenerierter) Halbleiter mit einem Zinnoxid dotierten In_2O_3 -Gitter^[76]. Die Dotierung führt zur Bildung neuer elektronischer Zustände in der Bandlücke des In_2O_3 , die mit zunehmendem Dotierungsgrad mit dem Leitungsband überlappen. Der Halbleiter wird damit zu einem Quasimetall^[77]. Polykristalline ITO-Schichten überzeugen mit sehr hohen elektrischen Leitfähigkeiten von ca. 10^4 S/cm ^[76]. Aufgrund steigender Indium-Preise wird immer häufiger auf Alternativen wie FTO (Fluor dotiertes Zinnoxid, $\text{SnO}_2:\text{F}$) oder ATO (Antimon dotiertes Zinnoxid, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$) zurückgegriffen oder sogar gänzlich auf oxidische, transparente Elektroden verzichtet. Stattdessen werden hochleitfähige Polymere als transparente bzw. opake Kontaktschicht eingesetzt^[78,79,80]. In dieser Arbeit werden mit FTO beschichtete Glassubstrate und mit ITO beschichtete Kunststoff-Folien verwendet. Sowohl ITO als auch FTO zeichnen sich durch eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich aus (90 % Transmissivität für ITO^[76] und ca. 85-90 % für FTO^[81,82,83]). Die elektrische Leitfähigkeit von FTO ist generell geringer als die von ITO^[84], kann aber abhängig von der Abscheidetechnik und der Schichtdicke bis zu 149 S/cm (Flächenwiderstand von $6,71 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) betragen^[83]. FTO weist auf der anderen Seite eine höhere chemische und thermische Stabilität im Vergleich zu ITO auf^[85].

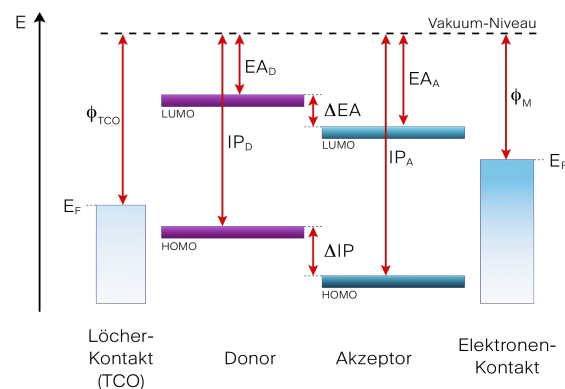


Abb. 18: Energieniveau-Diagramm einer organischen Solarzelle, verändert nach [89]. E_F = Fermi-Niveau, ϕ_{TCO} = Austrittsarbeit des TCOs, ϕ_M = Austrittsarbeit des Metalls, $EA_{D/A}$ = Elektronenaffinität des Donors/Akzeptors, $IP_{D/A}$ = Ionisationspotential des Donors/Akzeptors, ΔEA = Energiedifferenz zwischen den Elektronenaffinitäten des Donors und Akzeptors, ΔIP = Energiedifferenz zwischen den Ionisationspotentialen des Donors und Akzeptors.

Die Aufgabe des FTOs bzw. des ITOs in der Solarzelle besteht in der Extraktion von Löchern aus der photoaktiven Schicht, genauer gesagt aus dem HOMO der Donorkomponente. Die Extraktion von Löchern ist gleichbedeutend mit der Injektion von Elektronen in die photoaktive Schicht. Damit dieser Prozess effektiv ablaufen kann, muss die Austrittsarbeit des

verwendeten TCOs energetisch so mit dem Ionisationspotential²⁹ des Elektronen-Donors abgestimmt sein, dass das Fermi-Niveau des TCOs leicht über dem HOMO des Donors liegt^[73] (vgl. Abb. 18). Die Austrittsarbeit von ITO beträgt 4,7 eV^[86,76], die von FTO beträgt je nach Literatur zwischen 4,4 eV und 4,8 eV^[82,76,87]. Die Fermi-Niveaus beider TCOs liegen damit über den HOMO-Niveaus vieler für OPVs verwendeten Donor-Materialien (vgl. Lit. [88]).

2.3.2.2 Elektronen-Kontakt (Minuspol)

Den Elektronen-Kontakt³⁰ (Minuspol) bildet meist eine dünne Metallschicht. Wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit, hohem Reflexionsvermögen und seiner geringen Austrittsarbeit wird Aluminium ($\phi = 4,28 \text{ eV}^{[90]}$) sehr oft als Kontaktschicht verwendet. Besonders die Reflexionseigenschaften der Al-Schicht vergrößern durch Rückstreuung den erzeugten Photostrom und die Effizienz^[91]. Um eine möglichst dünne (ca. 100 nm^[92]) und gleichmäßige Schicht zu erzeugen, wird das Metall in der Regel durch thermisches Verdampfen im Vakuum auf der photoaktiven Schicht abgeschieden. Der Elektronen-Kontakt extrahiert Elektronen aus dem LUMO der Akzeptor-Komponente. Um einen möglichst effektiven Elektronen-Übergang zu erzielen, muss das Fermi-Niveau der Elektrode energetisch unter dem LUMO-Niveau des Akzeptors liegen^[73] (vgl. Abb. 18). Die Lage des LUMO-Niveaus wird durch die Elektronenaffinität³¹ (EA) des organischen Halbleiters bestimmt.

2.3.2.3 Photoaktive Schicht

Die photoaktive Schicht besteht aus einem Elektronen-Donor und einem Elektronen-Akzeptor (p- und n-Halbleiter). In dieser Schicht findet die Lichtabsorption und die Generierung von Ladungsträgern statt (siehe Kapitel 2.3.3). Organische polymere Halbleiter weisen im Vergleich zu anorganischen Halbleitern eine nur sehr geringe Ladungsträgerbeweglichkeit auf^[93,44]. Die Lochmobilitäten liegen für kristalline konjugierte Polymere im Bereich von $\mu_h = 0,6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[94] (Silizium: $\mu_h = 450 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), die Elektronenmobilitäten (μ_e) sind mit $\leq 0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[94] noch geringer (Silizium: $\mu_e \approx 1400 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Dies limitiert die Dicke der

²⁹ Als Ionisationspotential (IP) wird die Energie bezeichnet, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Molekül zu entfernen und damit ein positives Molekülion zu bilden. In neutralen, konjugierten Polymeren beschreibt das IP somit die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem HOMO in das Vakuum-Niveau zu überführen.

³⁰ Die Elektrode, die als „Elektronen-Kontakt“ bezeichnet wird, wird in der Literatur fast ausnahmslos als Kathode dargestellt. Definitionsgemäß gehen an der Kathode Elektronen in/auf das umgebende Medium über. Die Kathode ist also der Ort, an dem eine Reduktionsreaktion stattfindet. In der OPV werden an dieser Elektrode aber Elektronen von der organischen Schicht an die Elektrode abgegeben. Es findet somit eine Oxidation statt und die Elektrode müsste chemisch korrekt als Anode bezeichnet werden (vgl. Fußnote 28).

³¹ Die Elektronenaffinität (EA) ist ein Maß dafür, wie gut ein Material als Elektronenakzeptor dienen kann und wird als Energiedifferenz zwischen LUMO-Niveau und Vakuumniveau beschrieben^[89].

photoaktiven Schicht auf nur wenige hundert Nanometer. Durch die hohen Absorptionskoeffizienten organischer Halbleiter im UV/Vis-Bereich (ca. 10^5 cm^{-1} [95]) reicht jedoch eine Schichtdicke von etwa 50 – 200 nm für eine effektive Absorption aus [94,44,69]. Photovoltaik-Systeme können in Abhängigkeit der Art der verwendeten Donor- und Akzeptormaterialien in verschiedene Klassen unterteilt werden. So unterscheidet man Solarzellen, in denen sowohl Donor als auch Akzeptor auf konjugierten Polymeren basieren, von solchen, in denen die beiden Komponenten aus niedermolekularen Verbindungen (*Small Molecules*) bestehen und auch von solchen, in denen ein konjugiertes Polymer die Donor-Komponente und ein Fullerene bzw. ein Fullerenderivat Akzeptor-Komponente bildet [96]. Die Verwendung von entweder niedermolekularen Verbindungen oder Polymeren führt zu unterschiedlichen Abscheidungsverfahren der organischen Schichten. Niedermolekulare Verbindungen werden zumeist im Vakuum bei hohen Temperaturen aufgedampft, Polymerschichten werden in der Regel aus Lösung abgeschieden [30]. Diese Arbeit konzentriert sich auf lösungsprozessierte Polymer/Fulleren-Solarzellen. Für eine effiziente Ladungsträgergenerierung die letztlich zu einem hohen Wirkungsgrad der Zelle führt, müssen die elektronischen Verhältnisse von Donor und Akzeptor aufeinander abgestimmt sein. Abbildung 19 zeigt im Energieschema die HOMO- und LUMO-Niveaus von Donor und Akzeptor und veranschaulicht wichtige Parameter, die durch die relative Lage der Energieniveaus zueinander bestimmt werden.

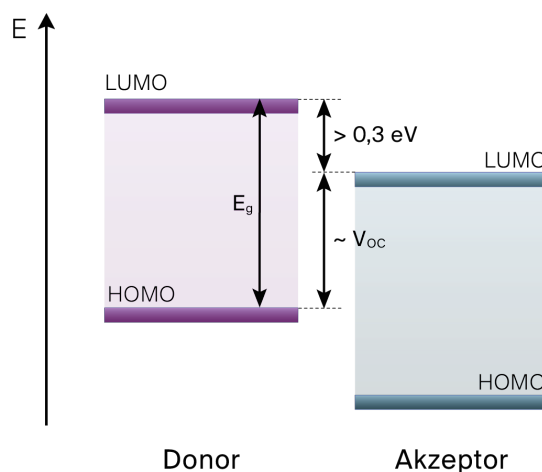


Abb. 19: Energieniveau-Diagramm von Donor und Akzeptor. Der HOMO-LUMO-Abstand (E_g) im Donor bestimmt die Absorptionseigenschaften der Solarzelle, der Energieunterschied zwischen Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO korreliert mit der maximal erreichbaren Leerlaufspannung (V_{oc}). Zwischen Donor-LUMO und Akzeptor-LUMO muss ein Energieunterschied von mindestens 0,3 eV gegeben sein, um eine Exzitonentrennung zu ermöglichen.

Die Größe der Bandlücke (E_g) im Donor bestimmt den Wellenlängenbereich, der zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie genutzt werden kann. Da die theoretisch maximale Kurzschlussstromdichte (J_{SC}) proportional zum Produkt aus Absorptionsbreite und Absorptionsintensität der photoaktiven Schicht ist^[97], sollte die Bandlücke möglichst klein sein (vgl. Kapitel 2. 2. 2). Die Verkleinerung der Bandlücke im Donor alleine ist allerdings nicht ausreichend, um die Effizienz einer Solarzelle zu erhöhen, da diese von dem Produkt aus Stromstärke und Spannung abhängt. Die maximal erreichbare Leerlaufspannung (V_{OC}) ist abhängig von dem Energieunterschied zwischen Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO (vgl. Kapitel 2. 3. 1). Die Verkleinerung der Bandlücke im Donor durch Erhöhung des HOMO-Niveaus würde zwar zu einer besseren Absorption führen, aber gleichzeitig auch zu einer Verringerung von V_{OC} . Auf der anderen Seite muss das LUMO-Niveau des Donors um mindestens 0,3 eV höher liegen als das LUMO-Niveau des Akzeptors (Fulleren). Dieser Energieunterschied überkompensiert die Excitonenbindungsenergie und stellt somit die energetische Triebkraft des Elektronentransfers vom Polymer zum Fulleren dar^[98,99]. Eine Senkung des LUMO-Niveaus des Donors zur Verringerung der Bandlücke kann somit dazu führen, dass diese Triebkraft nicht mehr gegeben ist. Eine vorsichtige Feinabstimmung der Energielevel von Donor- und Akzeptormaterialien (Fullerenen) ist also notwendig, um eine optimale Balance zwischen Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung zu erreichen, da die Maximierung eines Faktors in der Verringerung des anderen resultieren würde. Neben diesen elektronischen Anforderungen spielen noch weitere Faktoren, die die Morphologie der Zelle betreffen, eine wichtige Rolle zur Optimierung der Effizienz von Polymer-Fulleren-Solarzellen. Diese werden an anderer Stelle diskutiert (siehe Kapitel 3. 1 und 3. 4). Im Folgenden werden Fullerene als Akzeptormaterialien und konjugierte Polymere als Donormaterialien näher vorgestellt.

2. 3. 2. 4 Fullerene als Elektronenakzeptoren

Der Einsatz von Fullerenen in organischen Solarzellen als Akzeptorkomponente ist eine der bedeutsamsten Entwicklungen in der organischen Photovoltaik und geht auf die Arbeiten von *Sariciftci* und *Heeger* zurück und. Im Jahre 1992 berichteten diese erstmals über einen ultraschnellen Elektronentransfer von einem konjugierten Polymer (MEH-PPV) auf ein Fulleren (C_{60})^[100] (siehe Abb. 20). Zeitaufgelöste Messungen zeigten, dass dieser Ladungstransfer in einer Zeitskala von < 50 fs erfolgen kann^[101]. Damit ist der Elektronentransfer von einem konjugierten Polymer auf ein Fulleren so schnell, dass damit konkurrierende elektronische Prozesse, wie beispielsweise die Rekombination unter Emission von Licht (Photolumineszenz) praktisch nicht stattfinden (siehe Abb. 21). Die Löschung der im reinen Polymer

auftretenden Photolumineszenz unter Zusatz eines Fulleren(derivat)s kann somit aus einem intermolekularen Ladungstransfer zwischen Polymer und Fulleren resultieren³² (vgl. Abb. 22).

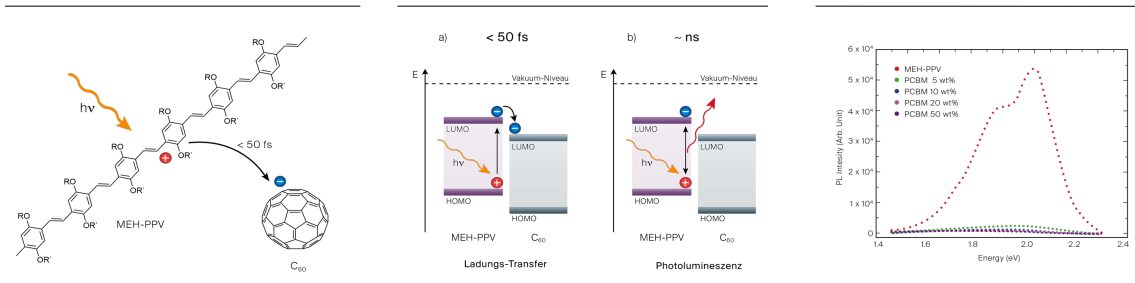


Abb. 20: Photoinduzierter Elektronen-transfer von einem Donor (MEH-PPV) auf ein Fulleren (C₆₀) als Akzeptor, verändert nach [102]. Das durch Lichtabsorption im Polymer entstehende Exziton wird an der Grenzfläche zum Fulleren (Akzeptor) durch einen ultraschnellen (<50 fs) Elektronentransfer getrennt.

Abb. 21: Vergleich der Zeitskalen zwischen Ladungstransfer auf ein Fulleren und Photolumineszenz, verändert nach [103]. Der Ladungstransfer vom Polymer auf ein Fulleren erfolgt wesentlich schneller als die konkurrierende Rekombination des Excitons unter Emission von Licht (Photolumineszenz).

Abb. 22: Emissionsspektrum von reinem MEH-PPV und MEH-PPV:PCBM-Mischungen in verschiedenen Gewichtsanteilen, verändert nach [104]. Bereits bei einem geringen Zusatz eines Fullerenderivats (5% PCBM) wird die im reinen MEH-PPV auftretende PL gelöscht.

Neben dem ultraschnellen Elektronentransfer zeichnen sich Fullerene durch hohe Elektronenbeweglichkeiten (bis zu $6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [105]), tief liegende LUMO-Niveaus und eine gute Stabilisierung negativer Ladungen aus. Sie sind damit sowohl kinetisch als auch thermodynamisch besonders geeignet und gelten bis heute als ideale Akzeptormaterialien^[106]. Andere Akzeptoren (Small Molecules, konjugierte Polymere, anorganische Materialien) zeigen in vergleichbaren Zellen geringere Effizienzen^[107-111]. Das bekannteste Fullerenderivat ist Phenyl-C₆₁-Butansäuremethylester (PC₆₁BM³³) (Abb. 23). Es besitzt unter anderem eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln aus hat sich in der Photovoltaiktechnologie als vielverwendeter Akzeptor durchgesetzt. Um die Leistungen in Polymer/Fulleren-Solarzellen weiter zu steigern werden immer neue Fullerenderivate synthetisiert. Zwei vielversprechende Beispiele (PC₇₁BM und IC₆₀BA) sind ebenfalls in Abb. 23 dargestellt. PC₇₁BM absorbiert im Gegensatz zu PC₆₁BM auch im VIS-Bereich und kann damit über einen Lochtransfer zum Donor zum Photostrom beitragen^[112]. ICBA besitzt ein im Vergleich zu PC₆₁BM höher liegen-

³² Die Photolumineszenz(PL)-Löschung alleine ist allerdings kein Beweis dafür, dass wirklich ein Ladungstransfer stattgefunden hat: Es gibt auch den Mechanismus des Energietransfers, was äquivalent durch eine Reabsorption der PL durch die zweite Komponente (z. B. Fulleren) beschrieben werden kann. Der eigentliche Beweis für die Trennung der beiden Ladungen kann in eindeutiger Weise durch Kombination mehrerer Methoden - lichtinduzierter ESR, photoinduzierter Absorption (PIA) und PL-Löschung - erbracht werden.

³³ Im Folgenden wird PC₆₁BM mit PCBM abgekürzt.

des LUMO-Niveau. Dadurch können mit diesem Fullerenderivat potentiell höhere Leerlaufspannungen erreicht werden^[113].

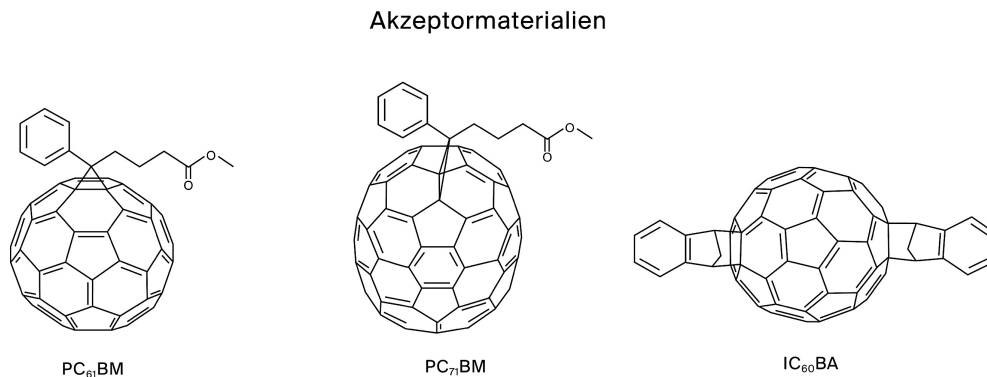


Abb. 23: Beispiele für in Polymer:Fulleren-Solarzellen verwendete Akzeptormaterialien. PC₆₁BM = [6,6]-Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester, PC₇₁BM = [6,6]-Phenyl-C₇₁-butansäuremethylester, IC₆₀BA = Inden-C₆₀-bisaddukt

2.3.2.5 Konjugierte Polymere als Elektronendonoren

Das Hauptaugenmerk zur Steigerung der Leistungen in organischen Solarzellen liegt bis heute in der Entwicklung neuer Donor-Polymere. Das bekannteste und am häufigsten verwendete Donor-Polymer ist Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) (Abb. 24). Es zeichnet sich unter anderem durch eine hohe Ladungsträgermobilität und gute Verarbeitungseigenschaften aus und kann darüber hinaus relativ einfach synthetisiert werden. Polymer/Fulleren-Solarzellen mit hoch regioregulärem³⁴ P3HT (RR-P3HT) als Donormaterial erreichten bereits vor über zehn Jahren Wirkungsgrade zwischen 4 und 5 %^[114,115]. Bis heute konnten die Effizienzen von P3HT-basierten Solarzellen durch verschiedenen Modifikationen (Zellarchitektur, Morphologie, Akzeptorkomponente) auf bis zu 7% gesteigert werden^[116,117]. Obwohl P3HT viele Vorteile als Donorkomponente bietet, sind seine Grenzen für das Erreichen höherer Wirkungsgrade in Solarzellen durch eine relativ große Bandlücke (1,9-2,0 eV^[118].) und ein hoch liegendes HOMO-Niveau (5,2 eV^[119].) gegeben. Diese Eigenschaften führen zu einer begrenzten Absorption (< 650 nm) und einer relativ geringen Leerlaufspannung in Kombination mit gängigen Akzeptormaterialien.

³⁴ Als regioregulär bezeichnet man die identische Verknüpfung der durch den Alkylrest asymmetrischen Monomere.

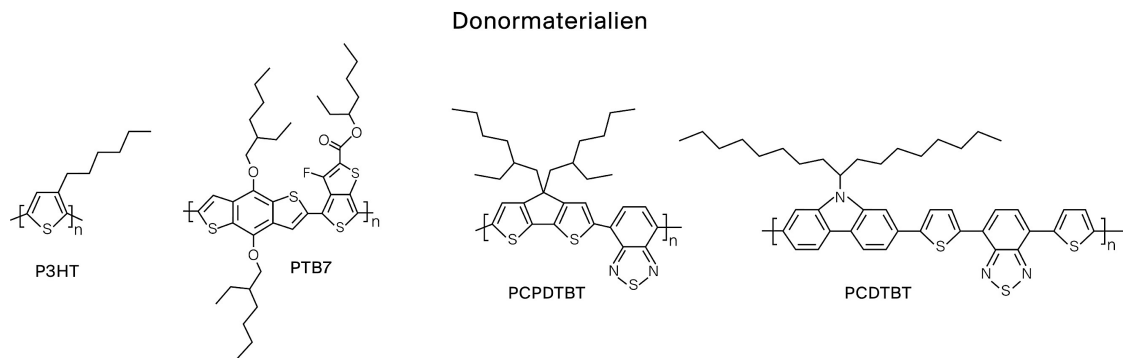


Abb. 24: Beispiele für in Polymer:Fulleren-Solarzellen verwendete Donormaterialien. **P3HT** = Poly(3-hexylthiophen), **PTB7**=Poly([4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-di-yl){[3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)-carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl)}, **PCPTBT**= Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)], **PCDTBT**= Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzo-thiadiazol)],Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophendiyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophen-diyl]

Abbildung 24 zeigt neben P3HT einige Beispiele für neuartige Donormaterialien, die nach den in Kap. 2. 2 vorgestellten Designstrategien synthetisiert wurden und potentiell höhere Leistungen in OPVs erreichen können. PTB7 und PCPTBT zählen zu den low-Bandgap Polymeren (1,6 eV bzw. 1,5 eV) und zeigen dadurch ein besseres Absorptionsverhalten^[44]. PCDTBT zeichnet sich durch ein tief liegendes HOMO-Niveau von 5,5 eV aus und erreicht damit in Kombination mit Fullerenen hohe Leerlaufspannungen im Bereich von 0,9 V^[120].

2. 3. 3 Funktionsprinzip

Der Mechanismus der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in organischen Solarzellen besteht nach einem allgemeinen Mechanismus aus vier Teilschritten und wird in Abbildung 25 schematisch dargestellt:

1. Photoabsorption und Excitonenbildung
2. Excitonendiffusion zur D/A-Grenzfläche
3. Ladungstrennung an der D/A-Grenzfläche
4. Ladungstransport und Ladungsextraktion an den entsprechenden Elektroden

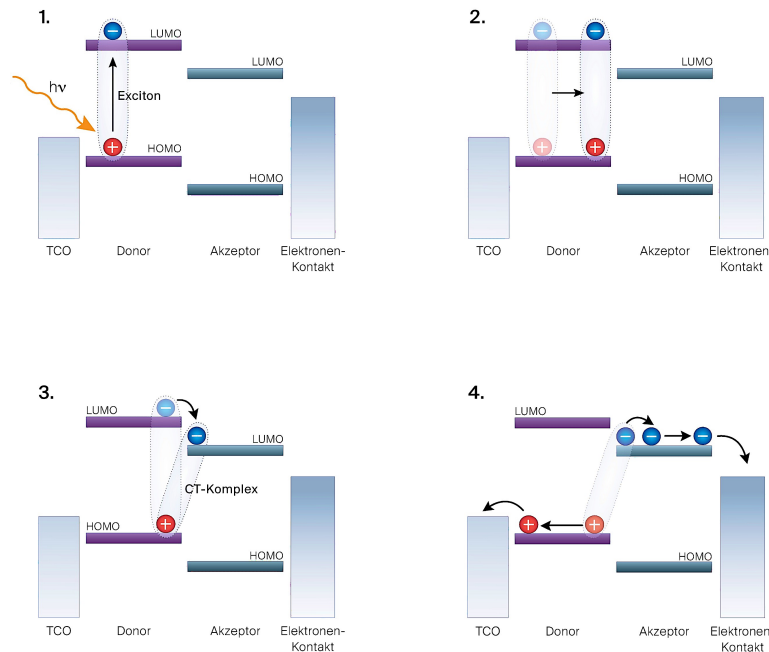


Abb. 25: Funktionsprinzip der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in organischen Solarzellen. (1) Photoabsorption und Excitonenbildung, (2) Excitondiffusion zur D/A-Grenzfläche, (3) Ladungstrennung an der D/A-Grenzfläche unter Ausbildung eines CT-Komplexes, (4) Ladungstransport und Ladungsextraktion an den entsprechenden Elektroden.

Im ersten Schritt erfolgt die Absorption eines Photons geeigneter Energie durch die Donor-Komponente und die damit verbundene Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO. Das dabei entstehende Exciton ist, wie bereits in Kapitel 2. 2. 4 beschrieben, aufgrund der niedrigen Dielektrizitätskonstanten organischer Halbleiter relativ stark durch Coulomb-Kräfte gebunden. Um freie Ladungsträger zu bilden, muss das Exciton im zweiten Schritt an die Donor/Akzeptor-Grenzfläche „wandern“. Die Bewegung des Excitons zur D/A-Grenzfläche wird oft als Diffusionsprozess beschrieben^[121], tatsächlich ist aber noch unklar, ob es sich dabei wirklich um einen Diffusionsprozess, oder um einen Energietransfer handelt^[44]. Unabhängig von der Art des Prozesses muss das Exciton die Grenzfläche innerhalb seiner Lebensdauer erreichen, die eine Excitondiffusionslänge von ca. 5-10 nm^[122,123] erlaubt (in manchen Quellen wird auch eine Diffusionslänge von bis zu 20 nm angegeben^[30,124]). Excitonen, die in einem größeren Abstand zu der D/A-Grenzfläche gebildet werden, rekombinieren vorzeitig und die Anregungsenergie geht verloren. Erreicht das Exciton die Grenzfläche, so kommt es in Schritt 3 zu einem Elektronenübergang vom LUMO des Donors auf das LUMO des Akzeptors. Dieser Schritt verläuft allerdings nur unter der Voraussetzung, dass der Energieunterschied der LUMO-Niveaus (LUMO/LUMO-Offset, ΔEA , vgl. Abb. 19, S. 28) größer ist, als die Excitonenbindungsenergie^[44,125]. Das Loch verbleibt bei dem Übergang im HOMO des

Donors. Die beiden Ladungsträger befinden sich nun getrennt auf den beiden Komponenten, sind aber immer noch über Coulomb-Kräfte miteinander verbunden. Dieser Zustand wird als Charge-Transfer(CT)-Komplex bezeichnet^[121]. Von diesem CT-Komplex aus werden im vierten Schritt freie Ladungsträger gebildet. Die Trennung des CT-Komplexes wird thermisch und durch das intrinsische elektrische Feld des Bauelements unterstützt^[119]. Die freien Ladungsträger wandern dann durch die jeweiligen Komponenten (das Elektron über Akzeptor-LUMOs, das Loch über Donor-HOMOs) zu den entsprechenden Elektroden, werden von diesen extrahiert und gelangen unter Erzeugung eines Photostroms in einen äußeren Stromkreis.

2.3.4 Architekturen der photoaktiven Schicht

Zu den limitierenden Faktoren organischer Solarzellen zählt unter anderem die Rekombination der solar erzeugten Excitonen. Für eine hohe Effizienz muss die Diffusion des Excitons zur Grenzschicht und die Abgabe des Elektrons an den Akzeptor (Schritt 2 und 3 im Funktionsprinzip) schneller erfolgen, als die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand. Aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen kurzen Lebensdauer und der damit verbundenen begrenzten Diffusionslänge von Excitonen bedeutet dies, dass nur solche Excitonen tatsächlich zur Stromerzeugung beitragen können, die in unmittelbarer Nähe der D/A-Grenzschicht gebildet werden. Um einer vorzeitigen Rekombination entgegenzuwirken, gilt es also die Entfernung zwischen Donor- und Akzeptor-Schicht zu minimieren. Im Jahre 1995 wurde durch die Arbeiten von Yu^[126] und Halls^[127] das Konzept des Bulk-Heteroübergangs (*bulk heterojunction, BHJ*) entwickelt. Konzeptionell versteht man darunter ein nanostrukturiertes, bikontinuierliches Donor/Akzeptor-Komposit mit Domänengrößen im Bereich der Excitonendiffusionslänge^[128] (Abb. 26d). Yu *et al.* konnten zeigen, dass ein Vermischen von Donor (MEH-PPV) und Akzeptor (C₆₀) und das Auftragen in einer gemeinsamen Schicht, die Effizienz im Vergleich zu den konventionellen Zellen mit einem Planar-Heteroübergang (oder Zweischicht-Übergang (*bilayer*)) (Abb. 26b) um ein Vielfaches steigert. Sie führten dies auf die wesentlich größere interne Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor in dem so genannten interpenetrierenden phasenseparierten D/A-Netzwerk zurück. Bis heute ist noch nicht vollkommen klar, wie die ideale Nanomorphologie eines Bulk-Heteroübergangs aussieht. Die Kontrolle über die Ausbildung der Struktur der BHJ-Morphologie ist ein dominierendes Forschungsgebiet der letzten Jahre^[129,130]. Eine sehr fein verteilte Mischung aus Donor- und Akzeptormolekülen (Abb. 26a) würde zwar zu einer effizienten Ladungstrennung führen, der anschließende Ladungstransport ist jedoch stark eingeschränkt. Ein idealer Ladungstransport zu den kontaktierenden Elektroden kann durch einen Planar-Heteroübergang erreicht werden (Abb. 26b). Der Nachteil dieser Architektur liegt aber, wie bereits beschrieben, in der sehr kleinen internen D/A-Grenzfläche, die zu einer geringen

Excitontrennung führt. Berechnungen und theoretische Simulationen der BHJ-Morphologie zeigen, dass die Anordnung aus Abb. 26c ideal ist und zu einer hohen Leistung führt^[131].

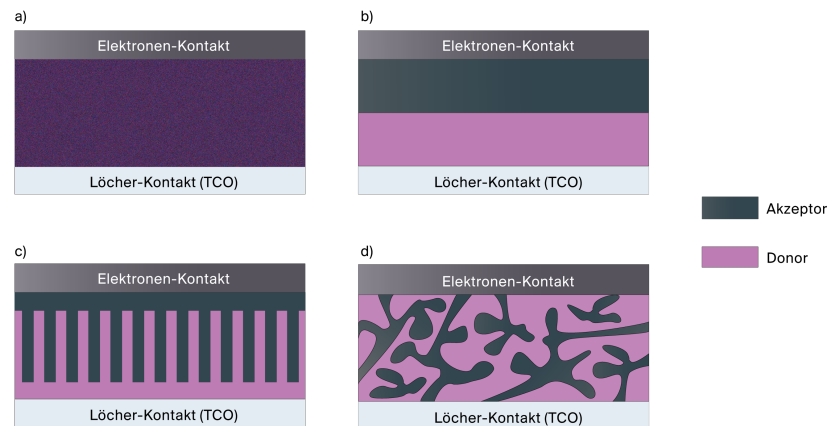


Abb. 26: Schematisch dargestellte Querschnitte verschiedener Nanomorphologien von BHJ-Solarzellen. (a) Sehr fein verteilte Donor und Akzeptormoleküle, (b) Planar-Heteroübergang (bilayer), (c) ideale Morphologie einer BHJ-Solarzelle, (d) typische Morphologie einer lösungsprozessierten BHJ-Solarzelle.

Wohlgeordnete Donor- und Akzeptor-Phasen erlauben einen idealen Ladungstransport zu den entsprechenden Elektroden und eine Domänengröße, die der doppelten Excitondiffusionslänge entspricht, führt gleichzeitig zu einer hohen Wahrscheinlichkeit der Excitontrennung an der D/A-Grenzfläche. Diese Art von nanostrukturierter Morphologie ist sehr schwer zu realisieren und zu kontrollieren, da die Phasenseparation des Donor- und Akzeptormaterials spontan während des Filmbildungsprozesses erfolgt^[132]. Abb. 26d zeigt einen schematischen Querschnitt eines „echten“ Bulk-Heteroübergangs, der durch Abscheiden eines Polymer/Fulleren-Gemisches aus Lösung entsteht. Es bilden sich miteinander verbundene Phasen der einzelnen Komponenten aus, die einen Durchmesser im Bereich von einigen zehn Nanometer aufweisen. Gleichzeitig lösen sich kleine Mengen des Akzeptor-Materials in den Donorphasen und umgekehrt^[133,134]. Heute stehen diverse Methoden zur Verfügung, um die Grenzfläche zwischen den Donor- und Akzeptorphasen zu optimieren. Für einige Materialien hat sich eine zusätzliche Wärmebehandlung der photoaktiven Schicht als vorteilhaft erwiesen^[135]. Die Wahl des Lösemittels spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle für die Ausbildung einer optimalen Nanostruktur zwischen Donor und Akzeptor^[136]. In einigen Fällen führt der Zusatz von Additiven (z.B. 1,8-Diiodoctan oder Alkanedithiole) zu einer verbesserten Morphologie und damit zu einer Verbesserung der Zellleistung^[137].

2.3.5 Zwischenschichten / Ladungstransportschichten

Die Effizienz einer Solarzelle hängt nicht nur von den Eigenschaften der photoaktiven Schicht ab, sondern auch von der Qualität der Ladungsextraktion an den entsprechenden Elektroden. Um eine möglichst effiziente Extraktion der photogenerierten Ladungsträger an den entsprechenden Kontakten zu erzielen, werden häufig ladungsselektive Transportschichten zwischen der photoaktiven Schicht und den beiden Elektroden aufgebracht (Abb. 27). Die Aufgaben dieser Schichten sind sehr vielfältig. Sie minimieren unter anderem die Energiebarriere zur Ladungsextraktion an den entsprechenden Kontakten und geben durch ihre Ladungsselektivität die Polarität der Zelle vor. Sie unterdrücken unerwünschte Reaktionen zwischen den Komponenten der photoaktiven Schicht und Elektrodenmaterialien und können die Oberfläche insbesondere der unteren Elektrode so modifizieren, dass die photoaktive Schicht, die auf dieser abgeschieden wird, eine verbesserte Morphologie aufweist^[138].

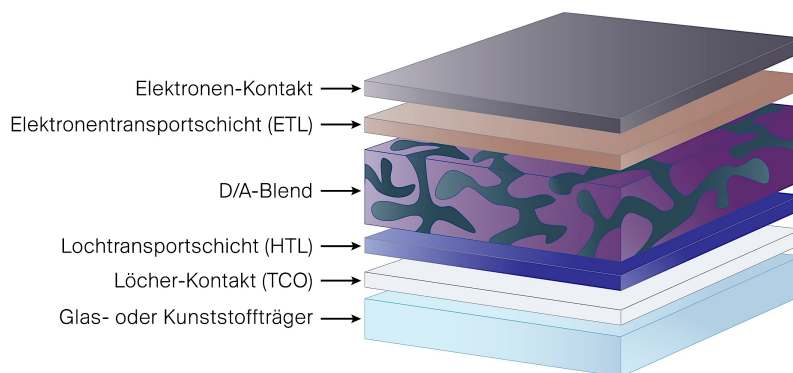


Abb. 27: Schematische Darstellung einer BHJ-Solarzelle mit Elektronen- und Lochtransportschicht. Die Elektronentransportschicht (ETL, *electron transport layer*) befindet sich zwischen Elektronen-Kontakt und photoaktiver Schicht, die Lochtransportschicht (HTL, *hole transport layer*) liegt zwischen photoaktiver Schicht und dem Löcher-Kontakt.

Elektronentransportschicht (ETL)

Die Elektronentransportschicht (ETL, *electron transport layer*) zeichnet sich durch eine hohe Elektronenaffinität und eine hohe Elektronenmobilität aus. Diese Eigenschaften erlauben einen Elektronentransport aus der photoaktiven Schicht zum Elektronenkontakt, während Löcher an dieser Schicht blockiert werden. Eines der ersten und am weitesten verbreiteten Materialien, das als ETL genutzt wird, ist Lithiumfluorid (LiF). Eine sehr dünne Schicht von etwa 0,5 – 1,0 nm führt zu einer verbesserten Elektronenextraktion, was sich in der Steigerung der Zelleistung äußert^[139,140]. Neben LiF haben sich auch andere Materialien, wie

Cs_2CO_3 , ZnO , TiO_2 oder mit Cäsium dotiertes TiO_2 ($\text{TiO}_2:\text{Cs}$) als Elektronentransport- bzw. Elektronenextraktionsschicht bewährt^[138].

Lochtransportschicht (HTL)

Zwischen Löcherkontakt (TCO) und photoaktiver Schicht befindet sich eine so genannte Lochtransportschicht (HTL, *hole transport layer*). Materialien, die als HTL genutzt werden zeichnen sich durch ein hohes Ionisationspotential (tief liegendes HOMO-Niveau) und eine hohe Lochmobilität aus und ermöglichen somit eine effiziente Lochextraktion aus der photoaktiven Schicht, während Elektronen an dieser Schicht blockiert werden. Das am häufigsten verwendete HTL-Material ist PEDOT:PSS (Abb. 28). Es handelt sich dabei um ein polymeres Salz aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) und Polystyrolsulfonat (PSS), das in dünnen Schichten eine hohe Transparenz aufweist.

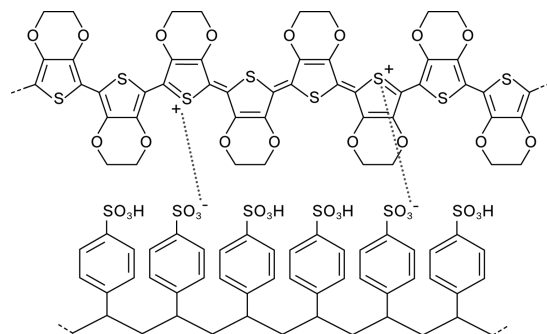


Abb. 28: Chemische Struktur von PEDOT:PSS

PEDOT ist ein hoch dotiertes konjugiertes Polymer und damit die elektrisch leitfähige Komponente des Polymer-gemisches. Der Poly-elektrolyt PSS dient zum einen als Gegenion und garantiert somit Ladungsneutralität. Zum anderen wird das Polymergemisch durch PSS in Wasser, nicht aber in organischen Lösemitteln löslich. Eine dünne PEDOT:PSS-Schicht wird somit nicht durch die darüber aus organischen Lösemitteln abgeschiedene photoaktive Schicht angegriffen bzw. gelöst. Neben der Funktion als Lochextraktionsschicht glättet PEDOT:PSS die Oberfläche des TCOs und verringert somit die Gefahr von Kurzschlüssen^[30]. Neben diesen leistungsverbessernden Faktoren erweist sich PEDOT:PSS aufgrund seiner aciden Natur als hemmender Faktor bezüglich der Langzeitstabilität von organischen Solarzellen. Insbesondere bei der Kombination ITO/PEDOT:PSS zeigen sich Degradationsprozesse durch in die PEDOT:PSS-Schicht hineindiffundierende Indium-Atome^[141]. *Shrotriya et al.* konnten die PEDOT:PSS-Schicht erfolgreich durch die Übergangsmetalloxide V_2O_5 und

MoO₃ ersetzen^[146]. Weitere alternative Lochtransportmaterialien sind WO₃^[143], NiO^[144] und Graphenoxid^[145], die sich bisher allerdings nur in der invertierten Solarzellarchitektur bewährt haben.

2.3.6 Stand der Forschung

Die Entwicklung der organischen Photovoltaik ist rasant. Im Jahre 2001 stellten *Shaheen et al.* eine Rekorderffizienz von 2,5 % vor^[139]. Zehn Jahre später lagen die Effizienzen für polymerbasierte Solarzellen bereits bei über 8 %^[146]. Durch die Synthese neuer Polymere und Fulleren-Derivate, die Entwicklung effizienter Zwischenschichten, neuer Zellarchitekturen, sowie Prozessieretechniken konnte in den letzten Jahren die magische 10%-Hürde, die für eine Kommerzialisierung organischer Solarmodule notwendig ist, erreicht und sogar überschritten werden. Abb. 29 zeigt die Entwicklung der Rekorderffizienzen in den letzten zehn Jahren. Die Daten stammen aus den „*Solar cell efficiency tables*“, die in *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* publiziert wurden^[146-156].

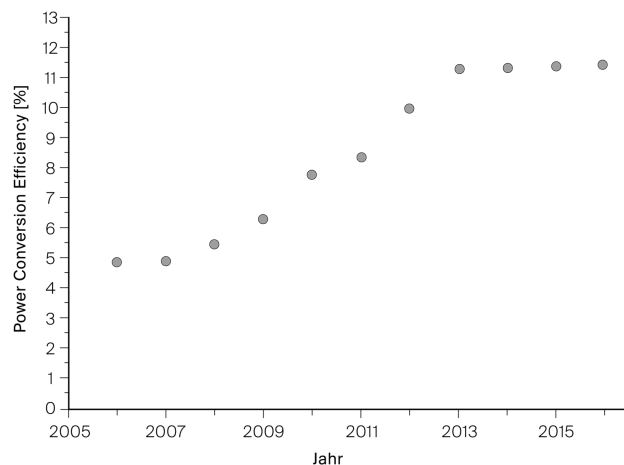


Abb. 29: Entwicklung der Rekorderffizienzen von organischen Solarzellen mit einfacher Donor/ Akzeptor-Architektur (single junction). Die Daten wurden in *Progress of Photovoltaics* publiziert^[146-156].

Insbesondere im Bereich der Zellarchitekturen geht die Entwicklung hin zu Tandem- und Multischicht-Solarzellen, in denen zwei oder mehr Subzellen, die jeweils unterschiedliche Bereiche des solaren Spektrums nutzen, übereinanderliegen. Im Jahre 2015 veröffentlichten *Yusoff et al.* die bis dato höchsten Effizienzen für Polymer-Fulleren basierte Solarzellen in einer Tandem-Architektur (10,4 %, Abb. 30a) und einer Solarzelle mit dreifachem Donor/ Akzeptor-Übergang (11,83 %, Abb. 30b)^[157].

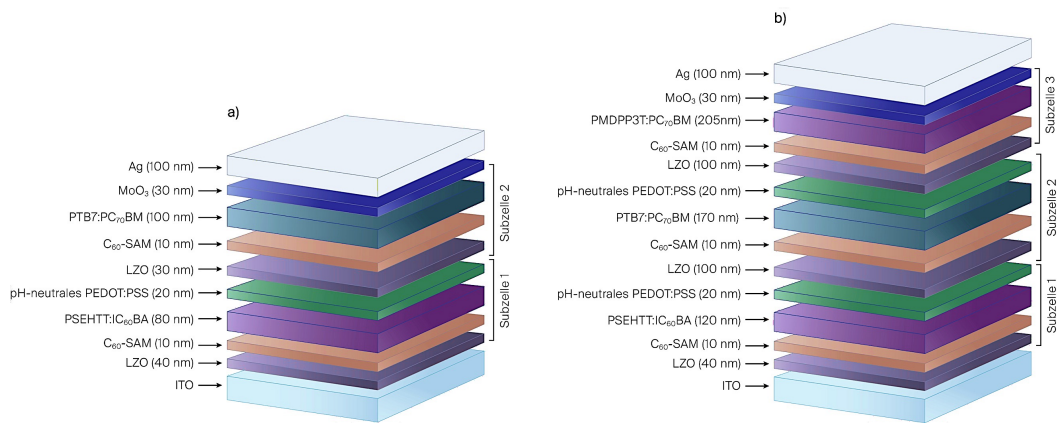


Abb. 30: Schematische Darstellung einer Tandem-Zelle (a) und einer Solarzelle mit dreifachem Donor/Akzeptor-Übergang (b) basierend auf polymeren Donoren und Fullerenakzeptoren, nach [157].

Noch höhere Wirkungsgrade können mit Solarzellen erzielt werden, die vakuumprozessiert sind und auf kleinen Molekülen und Oligomeren basieren. Die Firma Heliatek erzielte Anfang 2016 mit einer Multistack-Zelle, basierend auf kleinen Molekülen, eine Weltrekordeffizienz von 13,2 %^[158]. Auch im Bereich flexibler und transparenter Solarzellen zeigt sich die Firma Heliatek marktführend. In Laborzellen konnten bereits unterschiedlich farbige organische Solarfolien mit bis zu 50 % Transparenz und Wirkungsgraden von > 6 % erreicht werden^[159,160]. Die Anwendung organischer Solarzellen, sowohl als zentrales Element, beispielsweise in Häuserfassaden, aber auch dezentralisiert als mobilen Kleingeräten ist keine Zukunftsvision mehr. So wurde Mitte 2016 die Fassade einer Biogasanlage in Deutschland mit organischen Solarfolien ausgestattet^[161]. Mobile Solar-Ladefolien für Handys sind bereits käuflich erwerblich^[162].

3. Eigene Untersuchungen und Ergebnisse

Der experimentelle Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf die Weiterentwicklung und Optimierung einer Eigenbau-Bulk-Heterojunction-Solarzelle basierend auf Poly(3-hexylthiophen) als Elektronendonator und Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester (PCBM) als Elektronenakzeptor, die im Rahmen einer Examensarbeit^[163] entwickelt wurde. Das Ziel der Optimierung ist, ein einfaches, schnelles und didaktisch prägnantes Experiment zu entwickeln, das das Themenfeld „Organische Photovoltaik“ sowohl konzeptionell als auch experimentell für die Lehre zugänglich macht. Zunächst wird die Solarzelle vorgestellt, auf der die Optimierungsschritte erfolgten (Kapitel 3. 1). Im Anschluss wird eine Weiterentwicklung des Zellaufbaus vorgestellt (Kapitel 3. 2), gefolgt von der Beschreibung der verwendeten Abscheidetechniken (Kapitel 3. 3). Anschließend werden die Ergebnisse aller Optimierungsschritte präsentiert und diskutiert (Kapitel 3. 4). In Kapitel 3. 5 werden die Arbeiten zur elektrochemischen Polymerisation und Abscheidung von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) vorgestellt, die Voraussetzung für die angestrebte Entwicklung einer flexiblen Solarzelle sind. Die didaktische Verwertung der experimentellen Ergebnisse erfolgt in Kapitel 3. 6.

3.1 Vorangegangene Arbeiten – Basis-OPV

Im Rahmen einer vorangegangenen Examensarbeit wurde eine organische BHI-Solarzelle entwickelt, die mit einfachen Methoden und Techniken im Eigenbau hergestellt werden kann^[163]. Abb. 31 zeigt ein Schema der Solarzelle in der in Anlehnung an die in [164] entwickelten „Klebebandvariante“. Diese wird im Folgenden als „Basis-OPV“ bezeichnet.

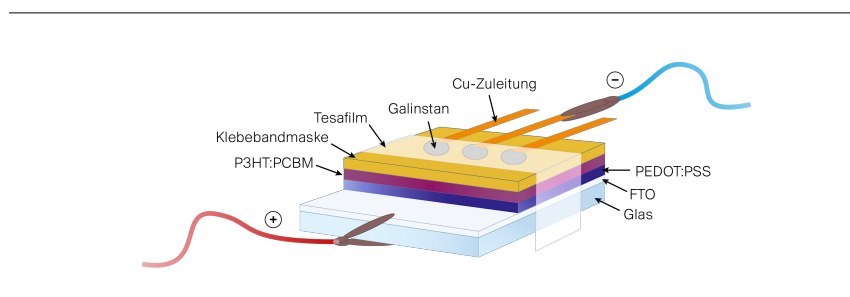


Abb. 31: Schematische Darstellung der Basis-OPV (Klebebandvariante).

Den Löcherkontakt in der Basis-OPV bildet ein FTO-Glas (3,5 x 3,5 cm). Auf dieses wird eine dünne PEDOT:PSS-Schicht als Lochleiter aufgebracht (vgl. Abb. 31). Die Abscheidung erfolgt aus wässriger Suspension mit Hilfe des Rakelverfahrens (vgl. Kap. 3. 3). Die photoaktive

Schicht besteht aus einem 1:1-Gemisch aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) als Donor und Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester (PCBM) als Akzeptor (vgl. Abb. 32) und wird aus einer Chlorbenzol/Chloroform-Lösung (Volumenverhältnis 1:1) mittels Rotationsbeschichtung (*spin coating*) (vgl. Kap. 3. 3) aufgebracht.

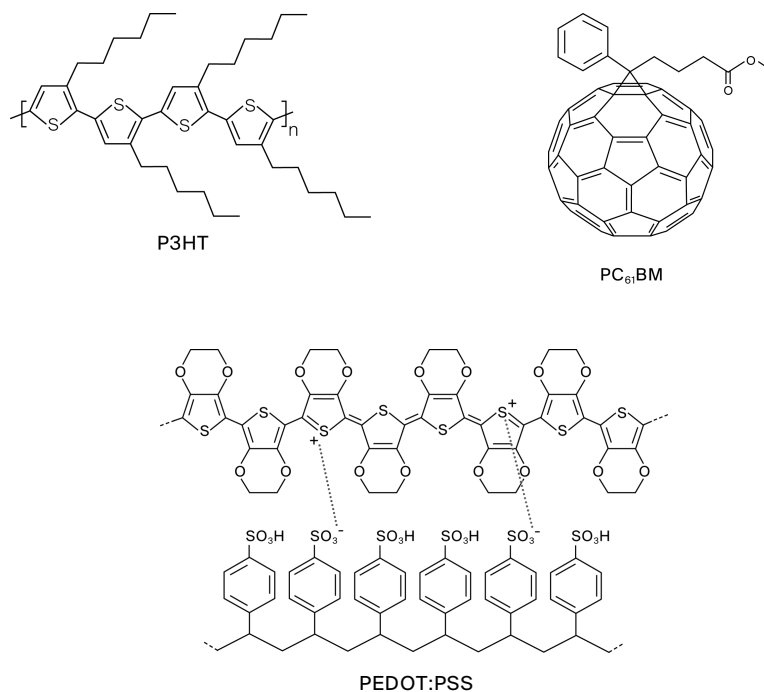


Abb. 32: Chemische Strukturen der in der Eigenbau-Solarzelle eingesetzten Komponenten. P3HT und PCBM (oben) bilden gemeinsam die photoaktive Schicht. PEDOT:PSS (unten) wird als Lochleiterschicht eingesetzt.

Die Zusammensetzung der P3HT:PCBM-Lösung und Konzentration von 16 mg/mL (1,2 Gew.-%) wurde aus [165] übernommen und im Rahmen der vorangegangenen Arbeit beibehalten. Das beschichtete Substrat wird anschließend im Trockenschrank für 10 Minuten bei 110°C ausgeheizt. Im nächsten Schritt erfolgt das Aufbringen des Elektronenkontakts. Dieser bildet in der Eigenbau-Solarzelle die flüssige Legierung Galinstan. Galinstan ist ein Eutektikum bestehend aus Gallium (w = 68,5 %), Indium (w = 21,5 %) und Zinn (w = 10 %)^[166], das normalerweise als Quecksilberersatz in Thermometern genutzt wird^[167]. Bis auf die Arbeiten zu organischen Leuchtdioden von Banerji^[164] konnten keine weiteren Veröffentlichungen gefunden werden, in denen Galinstan als Elektrode in optoelektronischen Bauelementen verwendet wird. *Hu et al.* zeigten allerdings in einer Studie, dass Galinstan sehr gut als elektronischer Kontakt in flexiblen Hautsensoren genutzt werden kann^[168]. Neben einer relativ hohen Viskosität zeichnet es sich durch eine gute thermische und elektrische Leitfähigkeit aus^[166]. Um

ein Verlaufen des Galinstans zu verhindern und um eine Kontaktierung zu ermöglichen, wird eine Maske aus doppelseitigem Klebeband, in die drei Hohlräume gestanzt wurden, auf die P3HT:PCBM-Schicht aufgebracht. Die Kontaktierung erfolgt über Zuleitungen aus Kupferfolie, die auf die Maske geklebt werden und jeweils in einen Hohlraum hineinragen. Das Galinstan wird in die Hohlräume eingespritzt und diese werden anschließend mit einem Tesafilmstreifen versiegelt. Die so erhaltene OPV-Zelle hat drei photoaktive Flächen mit einer Größe von jeweils $0,283 \text{ cm}^2$ (siehe Abb. 33).

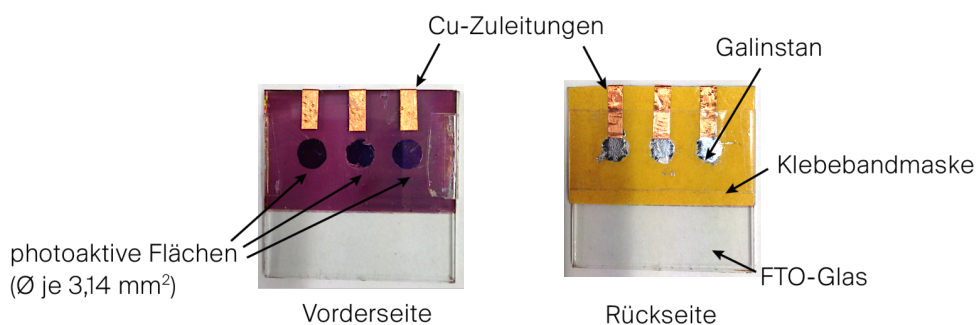


Abb. 33: Vorder- und Rückseite der Basis-OPV-Zelle (Klebebandvariante).

Mit dieser Basis-OPV kann sowohl eine Photospannung als auch ein Photostrom gemessen werden. Abb. 34 zeigt die I/U -Kennlinien³⁵ von drei hergestellten Basis-OPV-Zellen. Die Spannungs- und Stromwerte der photoaktiven Flächen verschiedener Zellen aber auch innerhalb einer Zelle unterliegen oft großer Schwankungen bis hin zu Kurzschlüssen (siehe Probe 3 in Abb. 34). Die wahrscheinlichsten Ursachen für diese Kurzschlüsse liegen in der Abscheidetechnik der Galinstanelektrode. Zum einen besteht durch das Einspritzen des Galinstans mit einer Injektionsnadel die Gefahr, die photoaktive Schicht zu verletzen, zum anderen kann die dünne organische Schicht alleine durch das Gewicht des Galinstans Fehlstellen erleiden. Darüber hinaus können mikroskopische Lufteinschlüsse zwischen organischer Schicht und Galinstan nicht ausgeschlossen werden, was zu einer unzureichenden Kontaktierung führt. Auch die Form der aufgenommenen I/U -Kennlinien („S-Shape“) ist nach *Ahlwede et al.* eine Folge von Schäden, die durch die Abscheidung des Elektronenkontakts verursacht werden^[169]. Nach *Wang et al.* deutet eine S-Form der Kennlinie auf eine Barrierebildung und Akkumulation von Elektronen an der Absorber/Metall-Grenzfläche hin^[170].

³⁵ Die Charakterisierung der Eigenbau-Solarzellen erfolgten in der Arbeitsgruppe Elektrotechnik, Prof. Riedl, Bergische Universität Wuppertal.

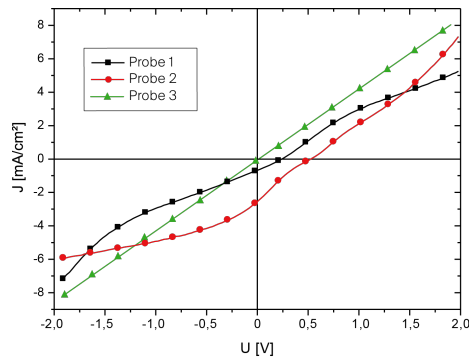


Abb. 34: J/U-Kennlinien von drei Basis-OPV-Zellen unter Standard-Bedingungen (AM 1,5, 100 mW/cm²).

	PCE [%]	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]
Probe 1	0,04	0,24	0,7	27
Probe 2	0,27	0,53	2,5	20,5
Probe 3	0,00	0,00	0,1	0,0

Tab. 1: Kenngrößen der drei Basis-OPV-Zellen, zugehörig zu den in Abb. 34 dargestellten J/U-Kennlinien.

Um diese möglichen Fehlerquellen und die daraus entstehenden Ungleichmäßigkeiten und Kurzschlüsse zu vermeiden, wurde im ersten Schritt der Optimierung der Zellaufbau hin zur „Easy-OPV“ verändert.

3.2 Variation des Zellaufbaus

3.2.1 Easy-OPV

In der Easy-OPV wird auf eine Klebebandmaske und das dadurch bedingte Ein- bzw. Aufspritzen des Galinstans verzichtet. Die Zelle wird im Prinzip aus zwei Bauteilen zusammengesetzt, was in Abbildung 35 schematisch dargestellt wird. Eine detaillierte Anleitung zum Bau der Easy-OPV findet sich im experimentellen Teil (Kap. 5. 2. 2).

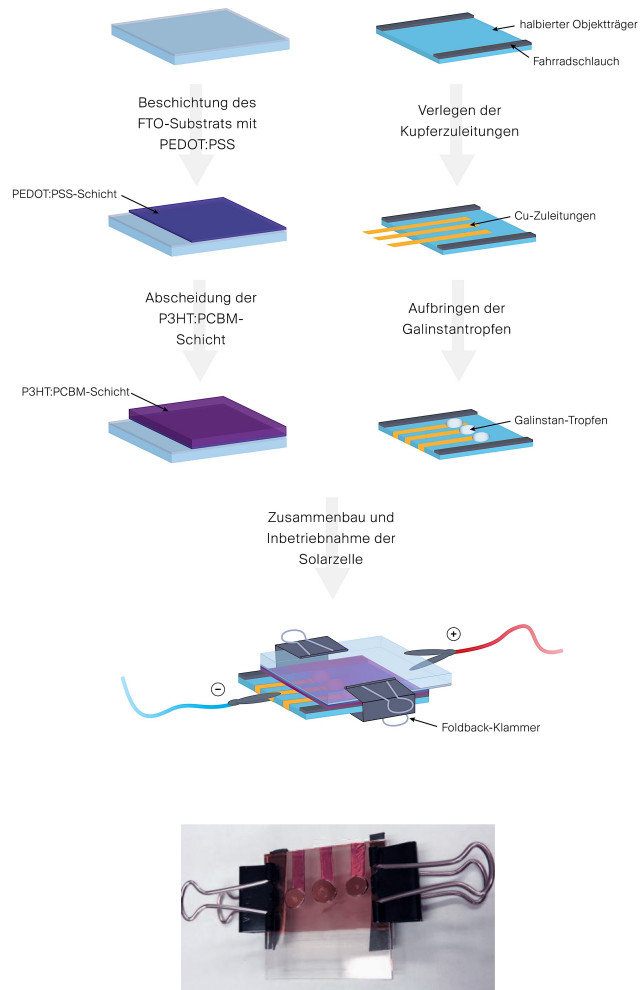


Abb. 35: Schematische Darstellung des Zusammenbaus der Easy-OPV (oben) und fertige Easy-OPV (unten).

Das erste Bauteil wird fertigungstechnisch analog zur Basis-OPV zusammengesetzt. Es erfolgt zunächst die Beschichtung des FTO-Glases mit PEDOT:PSS, gefolgt von der Abscheidung der P3HT:PCBM-Schicht und nachfolgender Wärmebehandlung. Statt der Klebebandmaske wird nun ein zweites Bauteil, die so genannte Galinstanelektrodenfassung gefertigt. Diese besteht aus einem Glasplättchen (halbierter Objektträger, ca. 2,5 x 3,5 cm), auf das an zwei gegenüberliegenden Seiten ein schmales Stück Fahrradschlauch geklebt wird. Die Kupferzuleitungen werden auf dem Glasplättchen verlegt (vgl. Abb. 35). Anschließend wird

auf jede Zuleitung ein Tropfen Galinstan³⁶ aufgebracht und das erste Bauteil (FTO-Glas) wird mit der beschichteten Seite nach unten auf die Galinstanelektrodenfassung gelegt, sodass ein Kontakt zwischen organischer Schicht und Galinstan hergestellt wird. Die Zelle wird mit zwei Foldback-Klammern fixiert. Durch diese Bauweise wird zum einen verhindert, dass die organische Schicht durch die Injektionsnadel verletzt wird und zum anderen lastet nicht das gesamte Gewicht des Galinstan-Tropfens auf der dünnen photoaktiven Schicht. Auch das Einschließen von Luftbläschen zwischen Organik und Metall wird in dieser Variante minimiert.

3.2.2 Messstation zur Bestimmung von U_{OC} und I_{SC}

Zur ersten groben Ermittlung³⁷ der Leerlaufspannung (U_{OC}) und der Kurzschlussstromstärke (I_{SC}) und auch aus didaktischen Zwecken (näheres dazu in Kapitel 3.6.3) wurde die in Abb. 36 (a) dargestellte Messstation verwendet. Die Solarzelle befindet sich auf einem Laborboy, über dem eine Lichtquelle (Taschenlampe, LiteXpress, X-Tactical 103) senkrecht mit Hilfe eines Stativs eingespannt wird. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Solarzelle beträgt 2,5 cm. Die Messungen von U_{OC} und I_{SC} erfolgten mit Hilfe eines Multimeters.

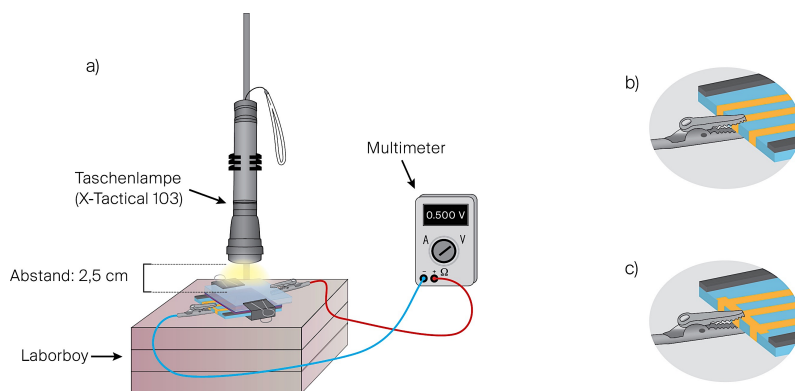


Abb. 36: Messstation zur Bestimmung von U_{OC} und I_{SC} (a) von jeweils einer photoaktiven Fläche (b) und von allen drei photoaktiven Flächen zusammen (c).

Um die jeweils einzelnen photoaktiven Flächen einer Zelle zu vermessen, wird die Spannung bzw. der Strom der entsprechenden Kupferzuleitung mit einer Krokodilklemme abgegriffen

³⁶ Durch das Auftropfen des Galinstans ergibt sich keine einheitliche Größe der photoaktiven Fläche. Diese muss bei jeder Solarzelle neu vermessen werden.

³⁷ Die verwendete Taschenlampe (x-Tactical 103) erzeugt einen relativ hohen Lichtstrom (ca. 160 lm) und führt zu relativ hohen Spannungs- und vor allem hohen Stromwerten der Solarzellen. Die damit erhaltenen Messwerte dienen einer ersten groben Einschätzung der Funktion der Solarzellen, können aber nur untereinander und nicht mit anderen Beleuchtungsmitteln verglichen werden.

(Abb. 36b). Um alle drei photoaktiven Flächen einer Zelle gemeinsam zu vermessen, wird vor Abgreifen der Spannung bzw. des Stroms ein Stück Kupferfolie quer über die Kupferzuleitungen gelegt (vgl. Abb. 36c). Die Messungen erfolgten immer so, dass zuerst die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromstärke jeder einzelnen Fläche gemessen wurde, anschließend wurden die entsprechenden Werte für die gesamte photoaktive Fläche einer Zelle aufgenommen.

3. 2. 3 Messstation zur Charakterisierung der Easy-OPVs

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Solarzellen mit der in Abb. 37 dargestellten Messstation charakterisiert. Als Lichtquelle dient eine Ultravitaluxlampe. Eine genaue Beschreibung der Aufnahme der I/U -Kennlinien findet sich in Kap. 4. 2. 4. Die so durchgeführten Messungen erfolgen nicht unter Standardbedingungen (100 mW/cm^2 , AM 1,5, vgl. Kap. 2. 3. 1). Die Strahlungsleistung der eingesetzten Ultravitaluxlampe wird auf ca. 55 Prozent der Standardbedingungen geschätzt (vgl. Kapitel 7. 1, S. 150). Diese Annahme beruht auf einem Vergleich mit einer unter Standardbedingungen charakterisierten Easy-OPV. Die erhaltenen Messergebnisse sind somit als grobe Orientierungswerte zu sehen und dienen lediglich dem internen Vergleich.

Hinweis:

Die Ultravitaluxlampe emittiert eine hohe Wärmestrahlung, wodurch die Solarzellen während der Messung sehr heiß werden. Dies führt bei den hergestellten Easy-OPVs zu einer verminderten Leistung nach der Messung.

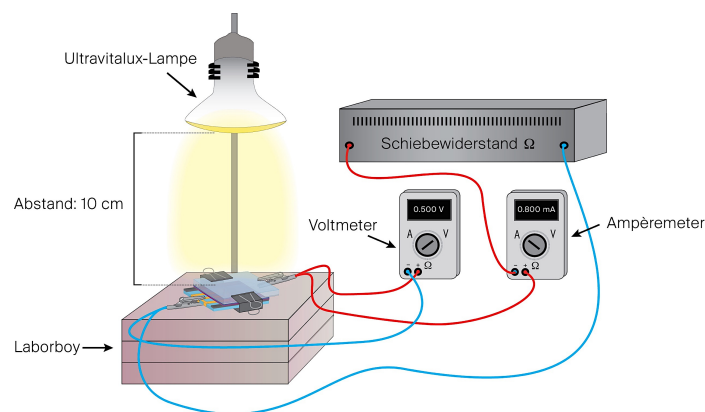


Abb. 37: Eigenbau-Messstation zur Aufnahme einer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie.

3.2.4 Vergleich Basis-OPV und Easy-OPV

Die beiden folgenden Tabellen (Tab. 2 und 3) zeigen je drei exemplarische U_{oc} - und J_{sc} -Werte (Beleuchtung mit X-Tactical 103) der Basis-OPV und der Easy-OPV. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Uneinheitlichkeiten innerhalb einer Zelle (vgl. Basis-OPV 1, Tab. 2) bei der Easy-OPV kaum noch vorhanden sind. Die Messwerte der Easy-OPV Zellen sind durchweg homogener. Darüber hinaus weist die Easy-OPV insgesamt eine etwas höhere Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte auf.

Basis-OPV 1	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
1	258	0,03
2	291	1,11
3	301	0,89
Basis-OPV 2	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
1	487	2,28
2	495	3,25
3	401	1,54
Basis-OPV 3	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
1	512	2,14
2	490	1,25
3	478	3,00

Tab. 2: Exemplarische Werte der Leerlaufspannung (U_{oc}) und der Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) für die Basis-OPV.

Easy-OPV 1	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
1	483	1,86
2	479	2,24
3	501	2,06
Easy-OPV 2	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
1	495	2,26
2	523	2,40
3	508	2,18
Easy-OPV 3	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
1	520	2,10
2	523	2,40
3	508	2,18

Tab. 3: Exemplarische Werte der Leerlaufspannung (U_{oc}) und der Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) für die Easy-OPV.

Die Homogenität der Messwerte und die kaum noch vorhandenen Kurzschlüsse der Easy-OPV sind vor allem darauf zurückzuführen, dass die photoaktive Schicht nicht mehr durch eine Injektionsnadel verletzt wird. Aber auch das Eigengewicht des Galinstans lastet in der Easy-Variante nicht mehr auf der organischen Schicht, was dadurch bedingte Fehlstellen vermindert. Die höheren Kurzschlussströme weisen auf einen verbesserten Kontakt zwischen photoaktiver Schicht und Galinstan hin.

3.3 Abscheidetechniken

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Techniken verwendet, um dünne Schichten aus Lösung abzuscheiden. Im Folgenden werden die Grundprinzipien dieser beiden Techniken, sowie die apparativen Aufbauten, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, kurz vorgestellt.

3.3.1 Rotationsbeschichtung (spin-coating)

Die Rotationsbeschichtung (engl. *spin-coating*) ist eine sehr verbreitete Technik, um dünne und gleichmäßige Schichten bzw. Filme auf einem Substrat abzuscheiden. Mit diesem Verfahren lassen sich Schichtdicken im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern erzeugen. Abb. 38 zeigt schematisch den spin-coating-Prozess.

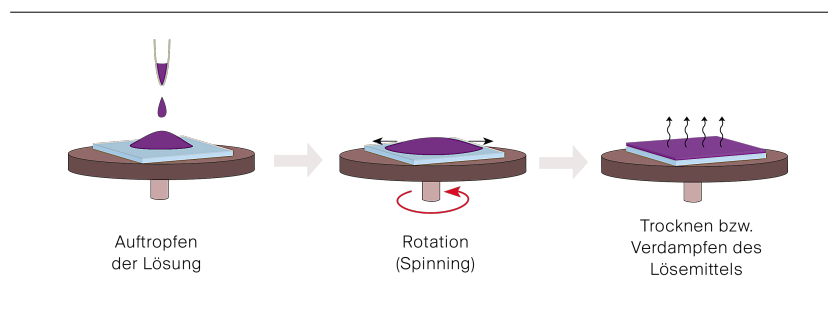


Abb. 38: Schema der Rotationsbeschichtung (spin-coating).

Das Substrat wird mit der Unterseite auf einem Drehteller fixiert. Mit einer Dosiereinrichtung (Pipette) wird die gewünschte Menge an Lösung mittig auf dem Substrat aufgebracht. Durch eine schnelle Rotation des Drehtellers verteilt sich die Lösung gleichmäßig über die Substratoberfläche. Überschüssiges Material wird von der Oberfläche abgeschleudert und der größte Teil des Lösemittels verdampft bereits während des Beschichtungsprozesses. Die Schichtdicke wird für eine gegebene Lösung über die Beschleunigung, Enddrehzahl und Zeit bestimmt.

In dieser Arbeit wurde die photoaktive Schicht durch das spin-coating-Verfahren aufgetragen. Dabei kamen zwei verschiedene Varianten eines „low-cost“-Spincoaters zum Einsatz. Der erste Spincoater wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Flad & Flad entwickelt (Abb. 39). Die Drehgeschwindigkeit wird durch die angelegte Spannung eingestellt und über ein Netzteil geregelt (vgl. Tab. 4). Die Messung der Drehgeschwindigkeit erfolgte über ein optisches Drehzahlmessgerät (PCE-DT62).

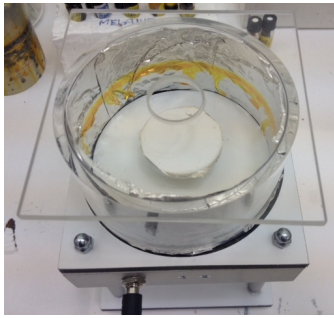


Abb. 39: Spincoater der Firma Flad & Flad.

Angelegte Spannung [V]	Drehgeschwindigkeit [U/min]
1,0	687
1,5	1115
2,0	1550
2,5	1875
3,0	2380
3,5	3140
4,0	3670
4,5	4245
5,0	4960

Tab. 4: Einstellbare Drehgeschwindigkeiten des Spincoaters der Firma Flad & Flad.

Der zweite Spincoater, der zum Abscheiden der photoaktiven Schicht benutzt wurde, besteht aus einem PC-Lüfter (Abb. 40). Dieser wurde mit doppelseitigem Klebeband auf einer Stativplatte befestigt und ebenfalls mit einem Netzteil betrieben. Die einstellbaren Drehgeschwindigkeiten wurden ebenfalls mit einem optischen Drehzahlmesser gemessen und sind in Tabelle 5 aufgeführt.

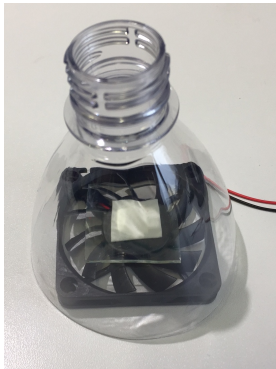


Abb. 40: Spincoater aus einem PC-Lüfter mit einer abgeschnittenen PET-Flasche als Spritzschutz.

Angelegte Spannung [V]	Drehgeschwindigkeit [U/min]
4,0	635
4,5	854
5,0	960
5,5	1150
6,0	1570
6,5	1780
7,0	2060
7,5	2480
8,0	2890
8,5	3560
9,0	4030

Tab. 5: Einstellbare Drehgeschwindigkeiten des PC-Lüfters als Spincoater.

3.3.2 Rakelbeschichtung (doctor blading)

Die Rakelbeschichtung (engl. *doctor blading*) ist dem technischen Siebdruckverfahren nachempfunden. Dabei wird eine geringe Menge der abzuscheidenden Lösung auf das Substrat aufgetropft und mit einem Rakel gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Die überschüssige Lösung wird von dem Substrat abgestreift. Diese Technik profitiert von einem äußerst geringen Materialbedarf und einer schnellen Handhabung.

In dieser Arbeit dient die Rakeltechnik zur Abscheidung der PEDOT:PSS-Schicht. Abbildung 41 zeigt schematisch die Vorgehensweise dieser Beschichtungsweise.

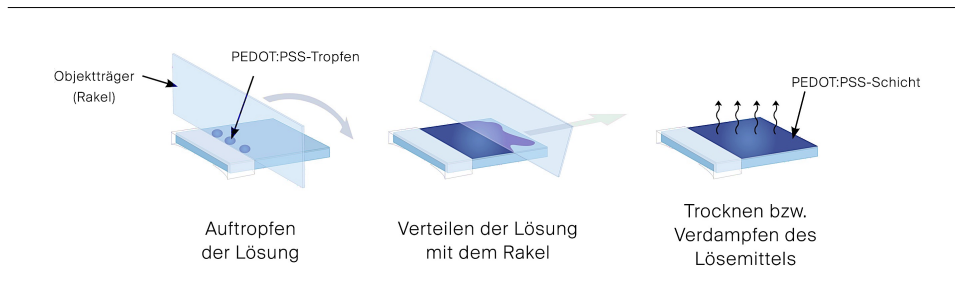


Abb. 41: Schema der Rakelbeschichtung des FTO-Glases mit PEDOT:PSS.

Als Rakel wird ein Objektträger benutzt. Mit diesem werden wenige Tropfen der PEDOT:PSS-Lösung zügig und homogen mit der Kante des Objektträgers auf dem Substrat (FTO-Glas) verteilt. Anschließend wird der Film im Trockenschrank oder auf einer Heizplatte getrocknet. Die Dicke der erhaltenen PEDOT:PSS-Schicht beträgt ca. 40 nm und wurde durch eine von *Palma-Cando et al.* entwickelten optischen Methode bestimmt^[17]. Abb. 42a zeigt das Absorptionsspektrum der gerakelten PEDOT:PSS-Schicht. Mit Hilfe von Gleichung 9 und der Absorption bei 700 nm lässt sich die Schichtdicke (L) berechnen.

$$A^{700nm} = -0,0011 + 0,0031 \cdot L \quad \text{Gl. 9}$$

Um die Homogenität der Schicht zu bestimmen, wurde die Rauigkeit über den R_q -Wert mit Hilfe des AFM bestimmt (vgl. Abb. 42b). Diese beträgt für die PEDOT:PSS-Schicht 15,7 nm.

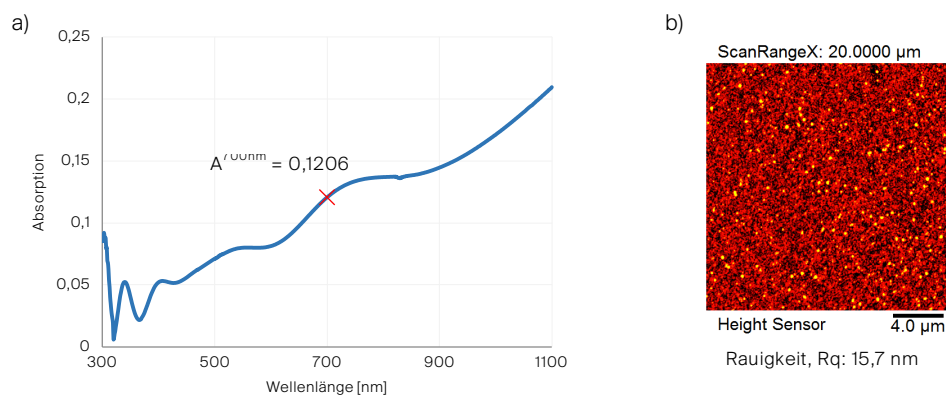


Abb. 42: a) Absorptionsspektrum einer gerakelten PEDOT:PSS-Schicht mit einer Dicke von ca. 40 nm. b) AFM-Aufnahme (tapping mode) der gerakelten Schicht.

3. 4 Optimierung der Easy-OPV

Im Folgenden werden die Ergebnisse verschiedener Optimierungsschritte vorgestellt, die insbesondere die Wahl des Lösemittels bzw. die Lösemittelzusammensetzung für die photoaktive Schicht aus P3HT und PCBM betreffen. Das Zelldesign, die verwendeten Techniken und die eingesetzten Grundkomponenten (FTO-Glas, PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, Galinstan) der Easy-OPV wurden konstant gehalten³⁸ (vgl. Kap. 3. 2. 1).

In Kapitel 2. 3. 4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Ausbildung der Nanomorphologie des Bulk-Heteroübergangs einen wichtigen aber auch kritischen Aspekt für die resultierende Leistung einer BHJ-Solarzelle darstellt. Die Strukturbildung erfolgt in erster Linie durch Selbstorganisation (*self assembly*), kann aber durch einige Parameter indirekt kontrolliert und gesteuert werden^[129,130]. Dazu zählt neben der chemischen Komposition und den Nachbehandlungsmethoden auch die Wahl des verwendeten Lösemittels für das Donor/Akzeptor-Gemisch. *Shaheen et al.* demonstrierten erstmals welche Auswirkung ein Wechsel des Lösemittels für die photoaktiven Komponenten haben kann. Sie konnten die Leistung ihres verwendeten MDMO-PPV:PCBM-Systems um das Dreifache steigern^[139]. Bei der Wahl des Lösemittels müssen mehrere Parameter berücksichtigt werden. Zum einen müssen sie die einzelnen Komponenten, in diesem Falle P3HT und PCBM, in ausreichendem Maße lösen, sie müssen für die gewählte Abscheidetechnik passende Fließeigenschaften und Trocknungsgeschwindigkeiten aufweisen und die entscheidende Morphologiebildung unterstützen. Darüber hinaus sollten sie nicht-toxisch, umweltfreundlich und recyclebar sein. Insbesondere der letzte, gesundheitliche Aspekt stellt den Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Substitution des ursprünglich verwendeten Chlorbenzol:Chloroform-Lösemittelgemisches dar. Da das Ziel der Entwicklung der Eigenbau-Solarzelle ihr experimenteller Einsatz sowohl in der universitären als auch in der schulischen Lehre ist und in der Schule ein absolutes Verwendungsverbot für Chloroform besteht^[172] musste ein alternatives Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch gefunden werden.

3. 4. 1 Halogenfreie Lösemittel für die P3HT:PCBM-Schicht

Zunächst wurden Untersuchungen mit halogenfreien Lösemitteln durchgeführt. In Anlehnung an [173] und [174] wurden P3HT:PCBM-Lösungen in Toluol und in *o*-Xylol hergestellt. Des Weiteren wurde eine Lösung der photoaktiven Komponenten mit Anisol als Lösemittel hergestellt. Das Gewichtsverhältnis von P3HT zu PCBM betrug in allen Fällen 1:1. Tabelle 6

³⁸ Da die Optimierungen der Easy-OPV im Hinblick auf den Einsatz insbesondere in der schulischen Lehre erfolgten, wurden die Grundkomponenten beibehalten, da sie für diese Zwecke kommerziell und dazu relativ kostengünstig erhältlich sind.

fasst einige Eigenschaften der Lösemittel, sowie die Konzentrationen der entsprechenden Lösungen zusammen.

Lösemittel	Siedepkt. [°C] ^{a)}	Dichte [g/mL] ^{a)}	Löslichkeit P3HT [mg/mL] ^{b)}	Löslichkeit PCBM [mg/mL]	Konzentration P3HT:PCBM-Lösung
Toluol	110,6	0,862	0,7	9 - 15,6 ^{d)}	1,5 Gew.-%
<i>o</i> -Xylol	144,4	0,875	2,7	5 - 22,1 ^{d)}	1,5 Gew.-%
Anisol	153,6	0,994	0,3 ^{c)}	25,6 ^{c)}	1,5 Gew.-%

Tab. 6: Eigenschaften der verwendeten halogenfreien Lösemittel für das P3HT:PCBM-Gemisch und Konzentrationen der hergestellten Lösungen. a) Daten aus Ref. [175], b) Daten aus Ref. [176], c) Daten aus Ref. [177], d)

Nach 24-stündigem Rühren bei 60°C und Filtern (0,45µm, PTFE-Spritzenfilter) erscheinen alle Lösungen sehr hell und dünnflüssig. Damit unterscheiden sie sich deutlich von der ursprünglich verwendeten Chlorbenzol:Chloroform-Lösung, die intensiv dunkel-orange gefärbt ist. Die Messergebnisse (Maximalwerte) der mit diesen Lösungen hergestellten Easy-OPV-Zellen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Zellen, in denen die photoaktive Schicht aus Anisol abgeschieden wurde zeigten bei keiner Probe eine messbare Stromstärke. Auch die Leerlaufspannung blieb mit max. 68 mV weit unter dem ursprünglich erreichten Wert. Die OPV-Zellen, in denen die P3HT:PCBM-Schicht aus Toluol und *o*-Xylol abgeschieden wurden, zeigten lediglich maximale Stromstärken im Bereich einiger Mikroampère. Auch hier blieben die Leerlaufspannungen mit 136 mV für die Toluol-Zellen und 301 mV für die *o*-Xylol-Zellen sehr gering.

Lösemittel	U _{oc} (max) [mV]	J _{sc} (max) [mA/cm ²]
Toluol	136	0,0005
<i>o</i> -Xylol	301	0,012
Anisol	68	-

Tab. 7: Messergebnisse der hergestellten Easy-OPVs mit abgeschiedener photoaktiver Schicht aus Toluol, *o*-Xylol und Anisol.

Die geringen Leerlaufspannungen deuten nach *Ruderer et al.* darauf hin, dass in den Blends eine nur geringe Durchmischung der beiden Komponenten stattgefunden hat^[173]. Dies ist vor allem auf die sehr geringen Löslichkeiten von P3HT in den einzelnen Lösemitteln zurückzuführen (vgl. Tab. 6). Bei allen Lösungen wurde nach dem Lösungsprozess eine relativ große Menge an Feststoffpartikeln abfiltriert. Dabei handelte es sich wahrscheinlich größtenteils um nichtgelöstes P3HT. Lichtmikroskopische Aufnahmen der via Spincoating auf FTO-Glas abgeschiedenen und ausgeheizten P3HT:PCBM-Filme zeigen insgesamt sehr inhomogene Schichten mit teilweise sehr großen Feststoffpartikeln, die nach dem Ausheizen mit bloßem Auge sichtbar sind (Abb. 43).

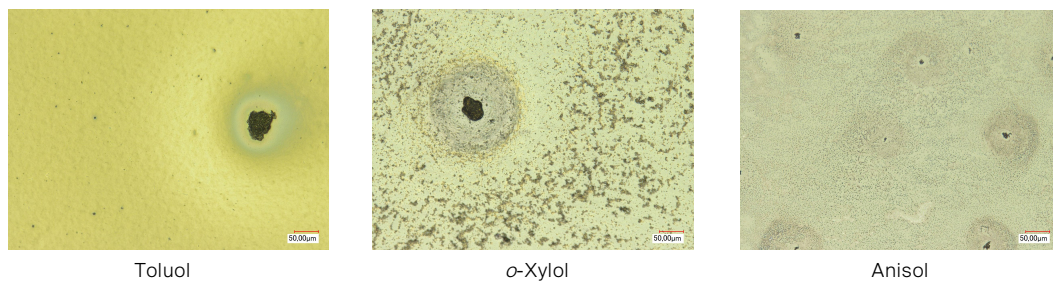


Abb. 43: Lichtmikroskopische Aufnahmen der photoaktiven Schicht abgeschieden aus den Lösemitteln Toluol, *o*-Xylol und Anisol, jeweils 500-fache Vergrößerung. Die Schichten sind allesamt sehr inhomogen und zeigen nach dem Ausheizen deutlich erkennbare Partikel, die auf eine PCBM-Cluster-Bildung zurückzuführen sind. Mit sinkender Löslichkeit für PCBM (Anisol > *o*-Xylol > Toluol) werden die Partikel größer.

Der Literatur nach handelt es sich dabei vermutlich um PCBM-Cluster, die sich insbesondere in schlechten Lösemitteln ausbilden^[102,129,139,173] und mit sinkender Löslichkeit größer werden. Dies stimmt beim Vergleich der Löslichkeiten aus Tab. 6 mit den Mikroskopaufnahmen aus Abb. 43 überein. Eine Aggregation von PCBM-Molekülen zu Clustern im Mikrometerbereich verhindert die Ausbildung des gewünschten nanoskalierten bikontinuierlichen Zweikomponentensystems und verhindert damit eine effektive Ladungstrennung und einen effektiven Ladungstransport durch die gesamte photoaktive Schicht. Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse wurde das Abscheiden der photoaktiven Komponenten in reinen halogenfreien Lösemitteln nicht weiterverfolgt.

Neben reinen Lösemitteln werden häufig, wie auch bei der entwickelten Basis-OPV, Lösemittelgemische verwendet. Lösemittelgemische eröffnen die Möglichkeit die Morphologie der photoaktiven Schicht durch unterschiedliche Löslichkeiten der einzelnen Komponenten in den verschiedenen Lösemitteln einzustellen und zu kontrollieren^[179,180]. *Park et al.* bei-

spielsweise nutzten die so genannten Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP, *hansen solubility parameter*), um ein halogenfreies Lösemittelgemisch für P3HT und PCBM zu finden^[181]. Die Hansen-Löslichkeitsparameter sind dreidimensionale Löslichkeitsparameter und beruhen darauf, dass die totale kohäsive Energie (E), also die Energie eines Materials, die notwendig ist, um alle Atome und Moleküle voneinander zu trennen, durch drei Anteile beschrieben wird: einem dispersen Anteil (E_D), einem Anteil für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (E_P) und einem Anteil für Wasserstoffbrückenbindungen (E_H). Die Löslichkeitsparameter (δ) ergeben sich aus der Quadratwurzel der kohäsiven Energie-dichte (E/V)^{[182] 39}.

$$\delta_T = \sqrt{\frac{E_D}{V}} + \sqrt{\frac{E_P}{V}} + \sqrt{\frac{E_H}{V}} \quad \text{Gl. 10}$$

$$\delta_T = \delta_D + \delta_P + \delta_H \quad \text{Gl. 11}$$

Für Lösemittel ist in der Literatur eine große Datenmenge an experimentell bestimmten HSP vorhanden^[183]. *Park et al.* entwickelten auf Grundlage von HSP ein Lösemittelgemisch aus Mesitylen und Acetophenon, das den Löslichkeitsparametern von *o*-Dichlorbenzol, einem sehr guten Lösemittel für die P3HT:PCBM-Blend, näherungsweise entspricht. Mit einem Volumenanteil von 80% Mesitylen und 20% Acetophenon für die P3HT:PCBM-Lösung (1,5 wt.-%) konnten sie Solarzellen herstellen, die vergleichbare Wirkungsgrade zu den aus *o*-DCB abgeschiedenen P3HT:PCBM-Solarzellen zeigten. Die Autoren weisen darauf hin, dass bei diesem Gemisch nicht die Ausgangs-HSP-Werte denen von *o*-DCB gleichen, sondern erst die einer 30%:70%-Mischung, die während des Trocknungsprozesses aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte entsteht. In Anlehnung an diese Arbeiten wurde ebenfalls eine P3HT:PCBM-Lösung (1,5 wt.-%) in Mesitylen:Acetophenon (80%:20%), sowie in zwei weiteren Lösemittelgemischen (jeweils 1,5 wt.-%) aus Toluol:Propylencarbonat (80%:20%) und Toluol:Cyclohexanon (80%:20%) hergestellt, untersucht und in Easy-OPV-Zellen getestet. Die beiden weiteren Lösemittelgemische wurden aufgrund ähnlicher HSP-Parameter zu der Mesitylen:Acetophenon-Mischung bzw. zu *o*-Dichlorbenzol ausgewählt. Die HSP-Parameter der Lösemittelgemische, sowie die von *o*-DCB als Vergleich sind in Tab. 8 aufgelistet.

³⁹ Eine Herleitung und Beschreibung der HSP findet sich im Anhang (Kap. 7. 2)

Lösemittel / Substanz	δ_D [MPa ^{1/2}]	δ_D [MPa ^{1/2}]	δ_D [MPa ^{1/2}]	Ref.
o-DCB	19,2	6,3	3,3	[181]
Mesitylen : Acetophenon (80% : 20%)	18,32	1,71	1,22	[184]
Mesitylen : Acetophenon (30% : 70%)	19,12	6,02	2,77	[184]
Toluol : Propylencarbonat (80% : 20%)	18,4	4,7	2,4	[185]
Toluol : Propylencarbonat (30% : 70%)	19,4	13,0	3,5	[185]
Toluol : Cyclohexanon (80% : 20%)	18,0	2,8	2,6	[185]
Toluol : Cyclohexanon (30% : 70%)	17,9	6,3	4,2	[185]

Tab. 8: Hansen-Löslichkeitsparameter für die verwendeten Lösemittel- bzw. Lösemittelgemische. Die in grauer Farbe aufgelisteten LM-Gemische wurden nicht hergestellt, sondern dienen zur Veranschaulichung, wie sich die Lösemittelzusammensetzung und damit auch die HSP-Parameter während des Trocknungsprozesses verändern.

Nach dem Lösungsprozess (24h, 75°C) enthielten alle Mischungen noch sehr viele Feststoffpartikel, die mit einem PTFE-Spritzenfilter (0,45µm) abgetrennt wurden. Ähnlich wie die untersuchten reinen halogenfreien P3HT:PCBM-Lösungen zeigten sich alle Lösungen als sehr hell und dünnflüssig und damit auch nicht mit der CB:CF-Lösung zu vergleichen. Die OPV-Zellen, in denen die P3HT:PCBM-Schicht aus der Mesitylen:Acetophenon-Mischung abgeschieden wurden, zeigten eine maximale Leerlaufspannung von 395 mV und eine maximale Kurzschlussstromdichte von 0,012 mA/cm². Unter den drei Lösemittelgemischen konnten damit zwar die besten Werte erreicht werden, jedoch liegen diese weit unter denen, die für die ursprünglich verwendete CB:CF-Mischung erreicht wurden. In den Toluol:Propylencarbonat-Zellen konnte weder eine Spannung noch eine Stromstärke gemessen werden. Die OPVs in denen die photoaktive Schicht aus dem Toluol:Cyclohexanon-Gemisch abgeschieden wurde, zeigten eine maximale Leerlaufspannung von 115 mV und eine vernachlässigbare maximale Kurzschlussstromdichte von 0,005 mA/cm². In den meisten Proben war keine Stromstärke messbar.

Lösemittelgemisch (Vol.-%)	U_{oc} (max) [mV]	J_{sc} (max) [mA/cm ²]
Mesitylen : Acetophenon (80% : 20%)	395	0,012
Toluol : Propylencarbonat (80% : 20%)	-	-
Toluol : Cyclohexanon (80% : 20%)	115	0,005

Tab. 9: Messergebnisse der hergestellten Easy-OPVs mit abgeschiedener photoaktiver Schicht aus Mesitylen:Acetophenon, Toluol:Propylencarbonat und Toluol:Cyclohexanon.

Wie bereits erwähnt weisen *Park et al.* darauf hin, dass erst eine veränderte Mesitylen-Acetophenon-Lösemittelzusammensetzung von 70% : 30% die aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte der beiden Komponenten während des Trocknungsprozesses entsteht, vergleichbare HSP-Parameter zu *o*-DCB aufweisen. Im Falle der Toluol:Propylencarbonat-Lösungen liegen die Siedepunkte der beiden Lösemittel sehr weit auseinander (vgl. Tab. 10). Toluol verdampft wesentlich schneller als Propylencarbonat. Die beiden photoaktiven Komponenten (P3HT und PCBM) reichern sich also in Propylencarbonat an, in dem beide eine extrem geringe Löslichkeit aufweisen (vgl. Tab. 6). In Tabelle 8 sind die HSP-Parameter einer hypothetischen 70%:30%-Mischung aufgeführt. Man sieht hierbei, dass der δ_D -Parameter mit dieser Zusammensetzung stark von dem des *o*-DCBs abweicht. Die HSP der beiden anderen Mischungen zeigen allerdings bei einer 70%:30%-Zusammensetzung sehr ähnliche Werte zu *o*-DCB. Dennoch konnte keine der Lösemittelgemische zufriedenstellende Ergebnisse liefern.

Lösemittel	Siedepkt. [°C] ^{a)}	Dichte [g/mL] ^{a)}	Löslichkeit P3HT [mg/mL] ^{b)}	Löslichkeit PCBM [mg/mL] ^{b)}
Toluol	110,6	0,862	0,7	9 - 15,6 ^{e)}
Cyclohexanon	155,4	0,948	0,2	23,6
Propylencarbonat	241,6	1,204	$0,5 \cdot 10^{-3}$ ^{c)}	0,5 ^{c)}
Mesitylen	164,7	0,862	0,5 ^{c)}	22,5 ^{c)}
Acetophenon	202,1	1,028	0,05 ^{d)}	10 ^{d)}

Tab. 10: Eigenschaften der verwendeten halogenfreien Lösemittel für Lösemittelgemische.

a) Daten aus Ref. [185], b) Daten aus Ref. [179], c) Daten aus Ref. [177], d) Daten aus Ref. [181], e) Daten aus [178]

Abbildung 44 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der auf FTO-Glas abgeschiedenen und ausgeheizten (140°C, 10 Min.) P3HT:PCBM-Schichten. Alle Schichten zeigen sich als sehr inhomogen mit deutlicher Aggregatbildung. Da alle Lösemittel eine sehr geringe Löslichkeit für P3HT aufweisen (vgl. Tab. 10), wurde wahrscheinlich ein Großteil des P3HTs beim Filtern abgetrennt und die Lösungen enthielten einen wesentlich höheren PCBM-Anteil. Daher handelt es sich bei den Aggregaten vermutlich, wie bei den reinen halogenfreien Lösemitteln, um PCBM-Cluster, bzw. -Aggregate^[186].

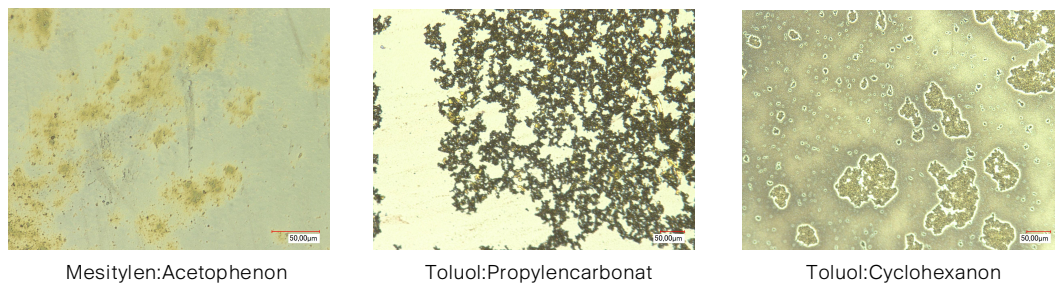


Abb. 44: Lichtmikroskopische Aufnahmen der photoaktiven Schicht abgeschieden aus den Lösemittelgemischen Mesitylen:Acetophenon (80:20), Toluol:Propylencarbonat (80:20) und Toluol:Cyclohexanon (80:20), jeweils 1000-fache Vergrößerung. Die Schichten zeigen nach dem Ausheizen eine deutliche Aggregatbildung, die auf die geringen Löslichkeiten der Komponenten in den jeweiligen LM zurückzuführen ist.

Die Untersuchungen zu halogenfreien Lösemitteln für die P3HT:PCBM-BHI-Schicht haben insgesamt keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern können. Weder konnten die Ergebnisse aus der Literatur für reine halogenfreie Lösemittel^[173,174] noch für Lösemittelgemische^[181] reproduziert werden. Diese und die selbst gewählten Lösemittel und -gemische für die photoaktiven Komponenten führten zur Solarzellen mit sehr geringen Leerlaufspannungen und Kurzschlussströmen. Die Löslichkeit der beiden photoaktiven Komponenten ist in diesen Lösemitteln insgesamt zu gering, als dass eine homogene Mischung entsteht, die während des Trocknungsprozesses das gewünschte nanostrukturierte, phasen-separierte Zweikomponentensystem ausbildet.

3. 4. 2 Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol als Lösemittel

Der Literatur nach stellen chlorierte Lösemittel wie Chloroform, Chlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol und 1,2,5-Trichlorbenzol, die beste Wahl für das P3HT:PCBM-Gemisch dar^[174,178,179,187]. Da, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, keine halogenfreie Alternative gefunden werden konnte, wurde für den Bau der Easy-OPV auf das ursprünglich verwendete Lösemittel Chlorbenzol, allerdings ohne den toxischen Chloroformzusatz, zurückgegriffen. Des Wei-

teren wurde *o*-Dichlorbenzol als Lösemittel für P3HT und PCBM untersucht. Es wurden jeweils Lösungen mit einer Konzentration von 1,5 Gew.-% und einem Gewichtsverhältnis von 1:1 für P3HT und PCBM hergestellt. Die Fertigung der Solarzellen erfolgt analog zu der in Abschnitt 3. 2. 1 beschriebenen Bauweise. Die Temperatur der thermischen Nachbehandlung wurde in Anlehnung an *Kim et al.* von 110°C auf 140°C erhöht^[188]. Die Schichtdicken der CB- und *o*-DCB-Filme wurden mit einem Profilometer gemessen und betragen in beiden Fällen 60-70 nm⁴⁰. Abbildung 45 zeigt die mit der in Kap. 3. 2. 3 vorgestellten Messstation aufgenommenen *J/U*-Kennlinien der hergestellten Easy-OPVs. Die zugehörigen Messgrößen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

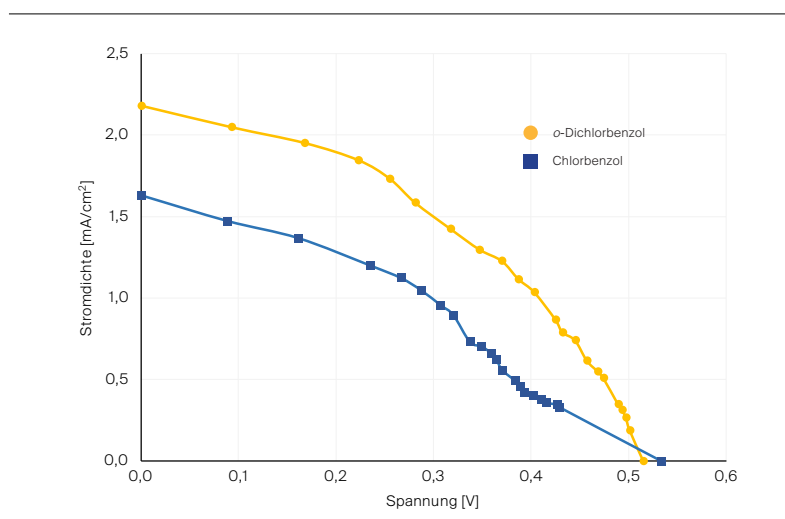


Abb. 45: *J/U*-Kennlinien von Easy-OPV-Zellen mit P3HT:PCBM-Schichten aus Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol. Die Kennlinien wurden mit der Eigenbau-Charakterisierungs-Station aufgenommen.

Lösemittel	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
Chlorbenzol	533	1,63	34,6	0,547
<i>o</i> -Dichlorbenzol	515	2,18	40,5	0,827

Tab. 11: Messergebnisse der hergestellten Easy-OPVs mit abgechiedener photoaktiver Schicht aus CB und *o*-DCB. Die Daten beziehen sich auf die mit der Eigenbau-Charakterisierungs-Station aufgenommenen *J/U*-Kennlinien.

⁴⁰ Die Schichten wurden mit einer Drehgeschwindigkeit von ca. 1000 rpm für 30 s gespincoated (Flad&Flad-Spincoater, 1,3 V).

Die *o*-DCB-Zelle weist im Vergleich zu der CB-Zelle eine höhere Kurzschlussstromdichte (I_{SC}), einen höheren Wirkungsgrad (PCE) und einen größeren Füllfaktor (FF) auf. Die Leerlaufspannung (V_{OC}) ist dagegen etwas niedriger als in der CB-Zelle. Abbildung 46 zeigt die Absorptionsspektren der P3HT:PCBM-Filme, die aus CB und *o*-DCB abgeschieden wurden (jeweils nach dem Ausheizen bei 140°C für 10 Min.). Die PCBM-Absorption (< 400 nm) erweist sich als relativ unabhängig vom verwendeten Lösemittel. Die P3HT-Absorption zeigt dagegen einen deutlichen Unterschied zwischen der CB- und *o*-DCB-Lösung. Insgesamt ist die Absorption der *o*-DCB-Schicht stärker und das Absorptionsmaximum ist zu größeren Wellenlängen verschoben ($\lambda_{max}(CB) = 518 \text{ nm}$, $\lambda_{max}(o\text{-DCB}) = 521 \text{ nm}$). Diese Rotverschiebung ist auf eine Erhöhung der effektiven Konjugationslänge der P3HT-Moleküle zurückzuführen, die durch eine stärker geordnete Struktur bzw. durch die Ausbildung kristalliner Bereiche entsteht. Darüber hinaus zeigt das Spektrum der *o*-DCB-Probe ausgeprägtere vibronische Schultern bei 560 und 610 nm, die ebenfalls auf einen höheren Kristallisationsgrad schließen lassen^[173,189]. Die reduzierte Leerlaufspannung (V_{OC}) der *o*-DCB-Zelle verglichen mit der CB-Zelle lässt sich durch diese Ergebnisse erklären. Typischerweise wird V_{OC} durch den energetischen Abstand zwischen Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO bestimmt (vgl. Kap. 2. 3. 2. 3, S. 28). Die beschriebene Erhöhung der Konjugationslänge führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke des P3HTs. Das P3HT-HOMO wird also energetisch angehoben, während das P3HT-LUMO abgesenkt wird. Durch die energetische Anhebung des Donor-HOMOs verringert sich somit auch der Abstand zwischen diesem und dem Akzeptor-LUMO, was eine geringere Leerlaufspannung zur Folge hat.

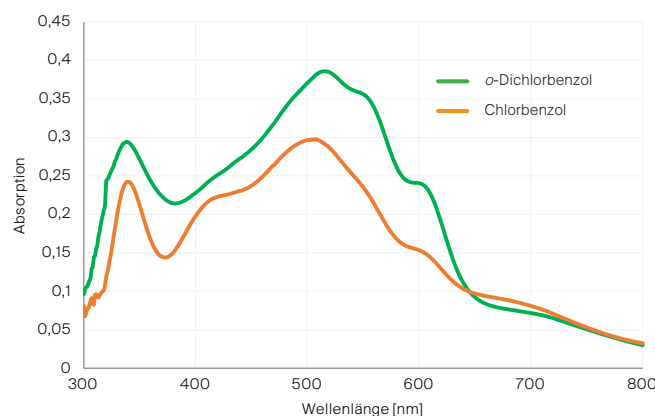


Abb. 46: Absorptionsspektren der P3HT:PCBM-Filme, abgeschieden aus CB und *o*-DCB, jeweils nach dem Ausheizen bei 140° für 10 Minuten.

Die gezeigten Unterschiede zwischen CB und *o*-DCB lassen sich in Anlehnung an *Kim et al.* auf die unterschiedlich hohen Siedepunkte der beiden Lösemittel (CB = 132°C, *o*-DCB =

180,4°C) und der damit bedingten unterschiedlichen Verdampfungsgeschwindigkeit während des Spincoatings zurückzuführen^[188]. Der höhere Siedepunkt des *o*-DCB führt dazu, dass das Lösemittel langsamer verdampft, was die Selbstorganisation und die Ausbildung geordneter Strukturen aus gestapelten, planaren Hauptketten der P3HT-Moleküle unterstützt^[190]. Eine stärker geordnete Struktur der P3HT-Moleküle führt zu einer besseren Lochleitung, was sich letztlich in einer Erhöhung der Kurzschlussstromdichte äußert. Dies stimmt mit den Messergebnissen der Solarzellen überein. Mikroskop- und AFM-Aufnahmen der photoaktiven Schichten (Abb. 47) weisen deutliche Unterschiede zwischen den beiden Lösemitteln auf. In beiden Schichten ist eine Kristallbildung zu beobachten, die jedoch in der *o*-DCB-Schicht wesentlich ausgeprägter ausfällt. Die AFM-Aufnahme der *o*-DCB-Probe zeigt die Ausbildung von faserartigen Strukturen, die in der CB-Probe nicht zu erkennen sind. Dieses Ergebnis unterstützt die Interpretation der Absorptionsspektren und erklärt die erhöhten Kurzschlussstromdichten der *o*-DCB-Zellen.

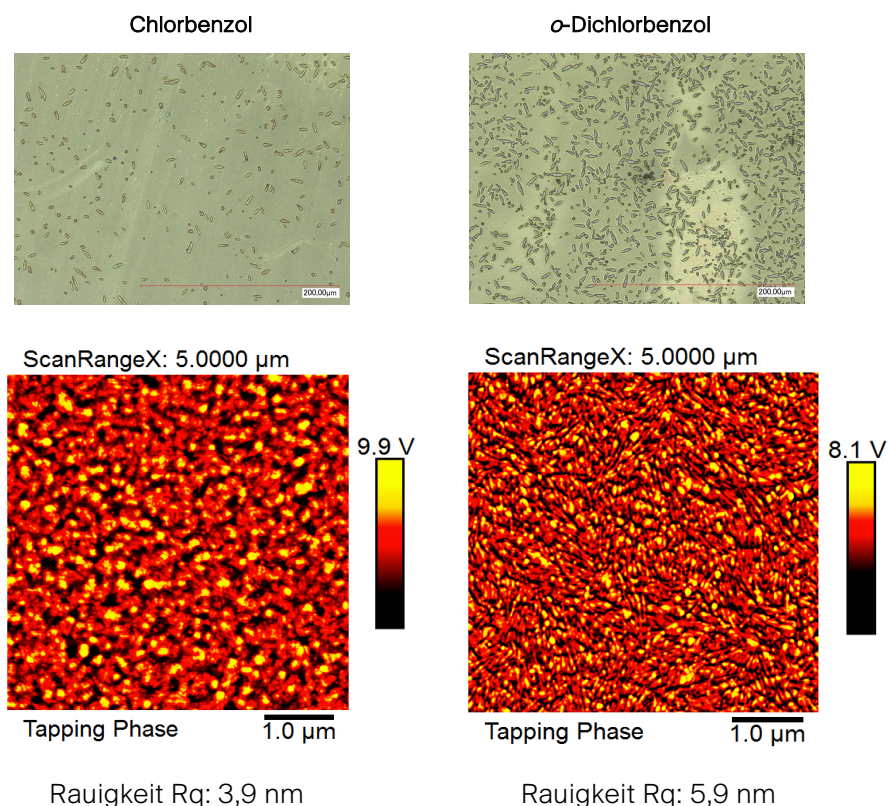


Abb. 47: Lichtmikroskopische Aufnahmen (1000-fachen Vergrößerung) und AFM-Aufnahmen (Phasenbilder) der photoaktiven Schichten nach dem Ausheizen, abgeschieden aus Chlorbenzol (links) und *o*-Dichlorbenzol (rechts).

Ein weiterer Aspekt, der für die unterschiedlichen Ergebnisse in Betracht gezogen werden kann, bezieht sich auf die Löslichkeit des PCBM in den beiden untersuchten Lösemitteln. *Troshin et al.* konnten in einer Studie zeigen, dass die Kurzschlussstromdichte und der Füllfaktor von Solarzellen ein Maximum erreichen, wenn die Löslichkeit des Fullerenderivats zwischen 20 und 40 mg/mL liegt^[191]. Eine höhere Löslichkeit führt dagegen zu einer Verschlechterung der beiden Parameter, was durch eine zu starke Durchmischung der PCBM-Moleküle mit den P3HT-Ketten erklärt wird, die zu einer gehemmten Phasenseparation und somit zu einer verschlechterten Leistung führt. Chlorbenzol weist eine deutlich höhere Löslichkeit für PCBM auf als *o*-DCB (vgl. Tab. 12). Neben dem niedrigeren Siedepunkt lassen sich die schwächeren Ergebnisse der CB-Zellen somit auch auf die höhere Löslichkeit für PCBM zurückführen.

Lösemittel	Löslichkeit P3HT [mg/mL]	Löslichkeit PCBM [mg/mL]
Chlorbenzol	15,9	59,5
<i>o</i> -Dichlorbenzol	14,7	42,1

Tab. 12: Löslichkeiten für P3HT und PCBM in Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol. Daten aus Ref. [179]

3. 4. 3 Konzentration der P3HT:PCBM-Lösung in *o*-Dichlorbenzol

Neben der Wahl des Lösemittels spielt auch die Konzentration der Lösung der photoaktiven Komponenten eine Rolle für die resultierenden Filmeigenschaften bzw. Leistungen der Solarzellen^[192,119]. Um den Einfluss der P3HT:PCBM-Konzentration in *o*-DCB für die Easy-OPV zu untersuchen, wurden vier Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (1,0 wt.-%, 1,5 wt.-%, 2,0 wt.-%, 2,5 wt.-%) hergestellt, die jeweils mit unterschiedlicher Drehgeschwindigkeit (ca. 600 rpm für 1,0 wt.-%, ca. 1000 rpm für 1,5 wt.-%, ca. 1500 rpm für 2,0 wt.-%, ca. 2400 rpm für 2,5 wt.-%) abgeschieden wurden, um eine einheitliche Schichtdicke von 60-80 nm zu erzielen⁴¹. Abb. 48 zeigt die aufgenommenen J/U-Kennlinien der mit diesen Lösungen hergestellten Easy-OPVs, die zugehörigen Messgrößen sind in Tab. 13 aufgeführt.

⁴¹ Die Schichtdicken wurden mit einem Profilometer gemessen und betragen für die 1,0 wt.-% Lösung ca 60 nm, für die 1,5 wt.-% Lösung 60-70 nm, für die 2,0 wt.-% Lösung 60-80 nm und für die 2,5 wt.-% Lösung ebenfalls 60-80 nm.

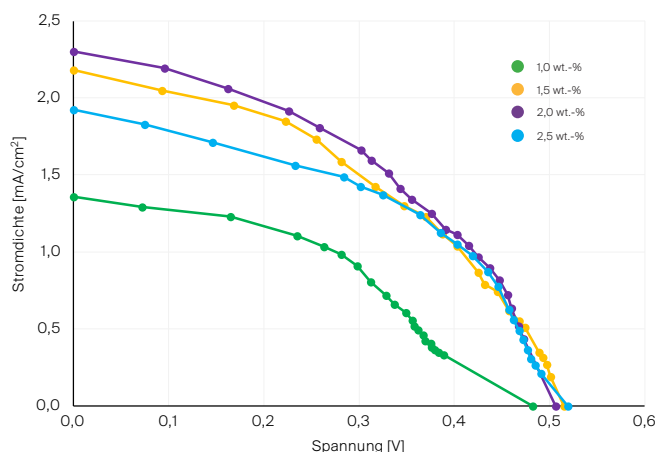


Abb. 48: J/U-Kennlinien von Easy-OPV-Zellen mit P3HT:PCBM-Schichten aus σ -Dichlorbenzol mit unterschiedlichen Konzentrationen. Die Kennlinien wurden mit der Eigenbau-Charakterisierungsstation aufgenommen.

Konzentration von P3HT:PCBM in σ -DCB	U _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
1,0 Gew.-%	482	1,36	42,2	0,504
1,5 Gew.-%	515	2,18	40,5	0,827
2,0 Gew.-%	506	2,30	42,9	0,911
2,5 Gew.-%	519	1,92	45,3	0,822

Tab. 13: Messgrößen der Easy-OPVs hergestellt aus unterschiedlich konzentrierten P3HT:PCBM-Lösungen in σ -DCB. Die Daten beziehen sich auf die mit der Eigenbau-Charakterisierungsstation aufgenommenen J/U-Kennlinien.

Trotz annähernd gleicher Schichtdicken zeigen sich deutliche Unterschiede in den Kurzschlussstromstärken und Wirkungsgraden der Zellen mit unterschiedlich konzentrierten photoaktiven Schichten. Die Zelle mit einer P3HT:PCBM-Konzentration von 1,0 Gew.-% zeigt mit Abstand die geringste Stromdichte ($1,36 \text{ mA/cm}^2$) und die geringste Effizienz (0,504 %). Mit steigender Konzentration der P3HT:PCBM-Lösung steigen sowohl die Kurzschlussstromdichten als auch die Effizienzen der Solarzellen. Die höchsten Werte konnten mit der Zelle erreicht werden, in der die photoaktive Schicht aus einer 2,0 Gew.-% Lösung abgeschieden wurde ($J_{sc} = 2,30 \text{ mA/cm}^2$, PCE = 0,911 %). Eine höhere Konzentration (2,5 Gew.-%) führt dagegen bei den hergestellten Easy-OPVs zu einer Verschlechterung der Parameter. Um die unterschiedlichen Ergebnisse zu erklären, wurden die photoaktiven Schichten sowohl spektroskopisch als mikroskopisch untersucht. Abb. 49 zeigt die Absorptionsspektren

der entsprechenden P3HT:PCBM-Filme (jeweils nach dem Ausheizen für 10 Minuten bei 140°C).

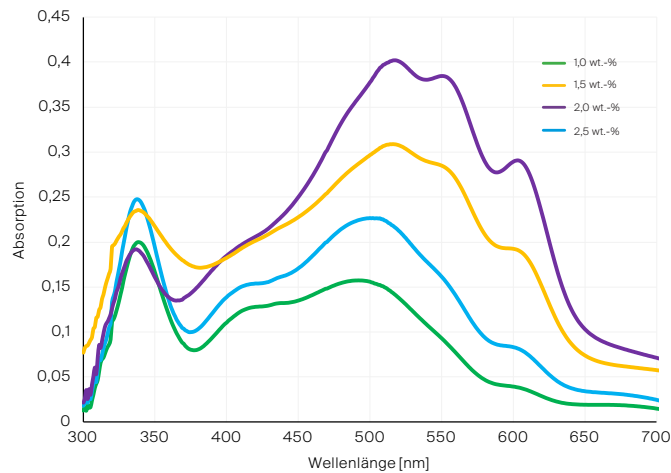


Abb. 49: Absorptionsspektren der P3HT:PCBM-Schichten aus *o*-Dichlorbenzol nach dem Ausheizen mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Während sich die Absorption des PCBM (~ 330 nm) als relativ unabhängig von der Konzentration erweist, zeigt die Absorption des P3HTs deutliche Unterschiede. Bis zu einer Konzentration von 2,0 Gew.-% steigt die Intensität der P3HT-Absorption stark an, begleitet von einer leichten Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen. Dabei zeigen sich in gleicher Reihenfolge immer ausgeprägtere vibronische Schultern in den Absorptionsspektren um 560 nm und 610 nm, die, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, auf einen hohen Ordnungs- und damit Kristallisationsgrad der P3HT-Moleküle hinweisen und zu einer Vergrößerung der Konjugationslänge führen^[189]. Die mit steigender Konzentration erhöhte Aufschleudergeschwindigkeit und die damit einhergehende Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösemittels, führt offenbar bis zu einer P3HT:PCBM-Konzentration von 2,0 Gew.-% zu einer Erhöhung der Kristallinität des P3HTs. Die Probe mit der höchsten Konzentration (2,5 Gew.-%) folgt nicht diesem Trend. Im Absorptionsspektrum zeigt sie gegenüber der 2,0 Gew.-%-Probe eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenlängen und wenig ausgeprägte vibronische Schultern. Dies deutet auf eine schwach ausgeprägte Kristallisation und Erhöhung von Konformationsdefekten hin, die zu einer Verkleinerung der Konjugationslänge führen. Die reduzierte Leerlaufspannung der 2,0 Gew.-%-Zelle verglichen mit den Zellen aus 1,5 und 2,5-Gew.-% P3HT:PCBM-Lösungen (vgl. Tab. 13) kann auch hierbei wieder, im vorangegangenen Kapitel, mit der reduzierten Bandlücke des P3HTs als Folge eines höheren

Kristallisationsgrades und der damit einhergehenden Verringerung des Abstandes zwischen Donor-HOMO und Ak-zeptor-LUMO erklärt werden. Mikroskopaufnahmen der photoaktiven Schichten (Abb. 50) stehen im Einklang mit den Ergebnissen der optischen Untersuchungen. Die P3HT:PCBM-Schicht mit der geringsten Konzentration zeigt so gut wie keine Kristallbildung an der Oberfläche. Mit steigender Konzentration (1,5 Gew.-% und 2,0 Gew.-%) lässt sich eine stärker werdende Ausbildung kristalliner Strukturen beobachten. Die Probe mit der höchsten Konzentration weist dagegen eine deutlich reduzierte Kristallisation auf.

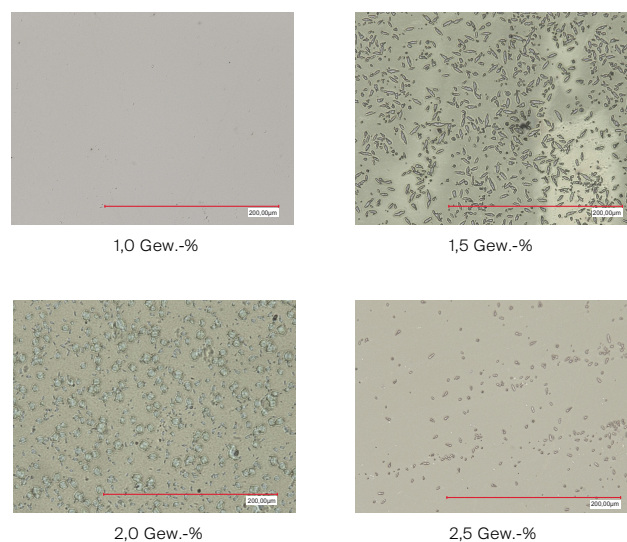


Abb. 50: Mikroskopaufnahmen der P3HT-PCBM-Schichten nach dem Ausheizen aus σ -DCB mit unterschiedlichen Konzentrationen, jeweils 1000-fache Vergrößerung.

Auch die AFM-Aufnahmen (Abb. 51) zeigen nur in den 1,5- und 2,0 %-Proben die bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen faserartigen Strukturen, die auf die Kristallisation der P3HT-Moleküle zurückzuführen ist. Interessant ist allerdings, dass die Rauigkeit der beiden anderen Proben (1,0 % und 2,5%) wesentlich geringer ist (1,2 und 1,7 nm), als die Rauigkeiten der 1,5%- und 1%-Proben (5,0 und 5,5 nm). *Li et al.* weisen darauf hin, dass eine raue Oberfläche ein Hinweis auf die Selbstorganisation des Komposits sein kann, was wiederum die Ausbildung einer geordneten Struktur fördert^[114]. Diese Theorie stützt ebenfalls die Ergebnisse der spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen und steht damit in Einklang mit den Leistungsparametern der Zellen.

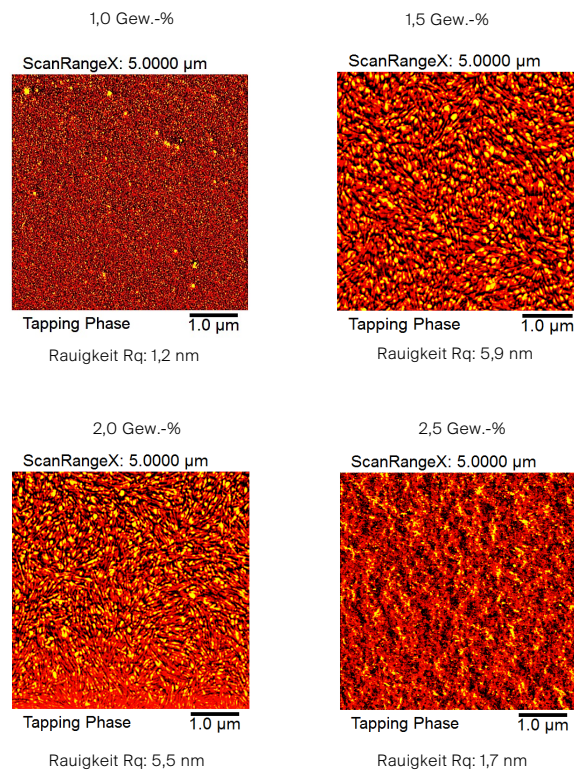


Abb. 51: AFM-Aufnahmen der P3HT-PCBM-Schichten nach dem Ausheizen aus α -DCB mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Morphologie und damit Zelleistung und die charakteristischen Größen der Easy-OPV von der eingesetzten Blendkonzentration abhängig ist. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Daten aus der Literatur fällt relativ schwer, da es zum einen nur wenige Untersuchungen gibt und diese sich in ihren Ergebnissen unterscheiden. In einer Studie von *Beak et al.*^[192] wurde ein gegenläufiger Trend beobachtet. P3HT:PCBM-Zellen aus niedrig konzentrierten Lösungen zeigten hier die besten Parameter. Mit steigender Blendkonzentration nahmen die Leistungen der Zellen ab. Auf der anderen Seite konnten *Ourida et al.*^[193] einen ähnlichen Trend wie in den durchgeführten Untersuchungen bezüglich der P3HT:PCBM-Konzentration beobachten. Die Autoren erreichten allerdings erst bei einer sehr viel höheren Konzentration und mit einem P3HT:PCBM-Verhältnis von 1:0,8 ein Optimum für die resultierenden Zellparameter. Für die Easy-OPV scheint es ein Optimum für die P3HT:PCBM-Konzentration in α -Dichlorbenzol bei 2,0 Gew.-% zu geben. Bei dieser Zusammensetzung liegt ein für die Easy-OPV optimales Verhältnis zwischen Konzentration der Komponenten, Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösemittels und damit Kristallisationszeit vor.

Die optimierten Solarzellen wurden zusätzlich mit einem Sonnensimulator unter Standardbedingungen (AM 1,5, 100 mW/cm²) charakterisiert. Tabelle 14 zeigt die erhaltenen Messgrößen, Abbildung 52 die Kennlinien von drei Easy-OPV-Zellen.

Easy-OPV	U _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
Zelle 1	521	2,582	60,681	0,817
Zelle 2	505	2,738	61,371	0,865
Zelle 3	489	2,427	60,964	0,723

Tab. 14: Messgrößen von drei Easy-OPVs (P3HT:PCBM aus *o*-DCB, 2 Gew.-%) unter Standardbedingungen (AM 1,5, 100 mW/cm²), aufgenommen mit einem Sonnensimulator (Arbeitsgruppe Riedl).

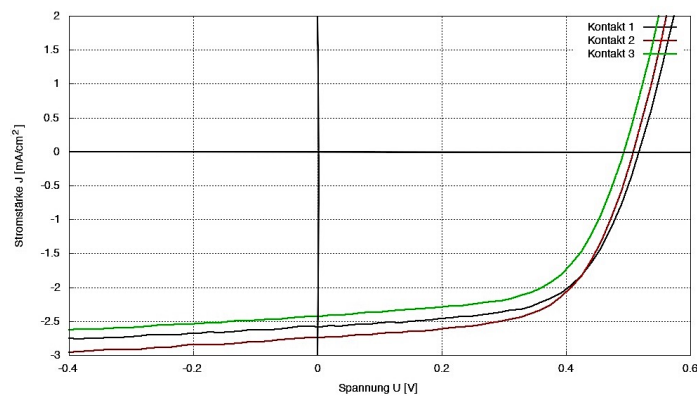


Abb. 52: J/U-Kennlinien von drei Easy-OPVs (P3HT:PCBM aus *o*-DCB, 2 Gew.-%) unter Standardbedingungen (AM 1,5, 100 mW/cm²), aufgenommen mit einem Sonnensimulator (Arbeitsgruppe Riedl).

Die Zelleleistungen liegen alle knapp unter 1,0 %. Verglichen mit den Werten, die durch die Eigenbau-Charakterisierungsstation aufgenommen wurden (vgl. Tabelle 13, S. 62), zeigen die Zellen sogar leicht höhere Kurzschlussstromdichten und deutlich höhere Füllfaktoren von rund 60 %.

3. 4. 4 *o*-Dichlorbenzol mit Dichlormethan-Zusatz

Einige Studien weisen darauf hin, dass in P3HT:PCBM-Solarzellen während des Abscheidungs- und Trocknungsprozesses eine unerwünschte vertikale Trennung der beiden Komponenten auftritt, bei der sich PCBM im unteren Bereich der photoaktiven Schicht und damit in der Nähe des Löcherkontakts anreichert^[194,195]. Um diesem Problem entgegenzuwirken, stellten *Tremolet de Villers et al.* eine Möglichkeit vor, indem sie eine zusätzliche, sehr dünne PCBM-Schicht aus Dichlormethan (DCM) auf die photoaktive Schicht abschieden^[195]. Eine weitere Möglichkeit wurde von *Xiao et al.* beschrieben^[196]. Sie setzten dem Hauptlösemittel eine bestimmte Menge an DCM zu und konnten damit eine Effizienzsteigerung erreichen. Dichlormethan verhält sich orthogonal zu *o*-Dichlorbenzol, was bedeutet, dass die beiden Lösemittel eine selektive Löslichkeit für unterschiedliche Materialien aufweisen. In diesem Falle bedeutet dies, dass DCM eine sehr geringe Löslichkeit für P3HT aufweist, PCBM dagegen mit ca. 10 mg/mL löst. In einem Gemisch aus *o*-DCB und DCM reichert sich P3HT also in *o*-DCB an, während PCBM in beiden Lösemitteln vorliegt. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Siedepunkte (39,8°C für DCM und 180,4°C für *o*-DCB), verdampft DCM sehr viel schneller während des Abscheidungs- und Trocknungsprozesses und sollte PCBM mit an die Oberfläche tragen, um dort PCBM-reiche Phasen zu bilden. Um zu überprüfen, ob sich ein DCM-Zusatz⁴² zu *o*-DCB auch leistungssteigernd auf die Easy-OPV auswirkt, wurden in Anlehnung an *Xiao et al.* P3HT:PCBM-Lösungen in *o*-DCB mit unterschiedlichen DCM-Anteilen hergestellt⁴³. Die Zusammensetzungen der Lösungen, sowie die Kenngrößen der daraus hergestellten Easy-OPVs sind in Tab. 15 zusammengefasst. Abb. 53 zeigt die entsprechenden *I/U*-Kennlinien.

DCM-Zusatz	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
100 % <i>o</i> -DCB	501	2,76	34,6	0,869
<i>o</i> -DCB + 5 % DCM	481	3,62	37,8	1,198
<i>o</i> -DCB + 10 % DCM	490	3,48	35,4	1,098
<i>o</i> -DCB + 15 % DCM	505	2,67	40,8	0,851
<i>o</i> -DCB + 20 % DCM	482	2,19	24,7	0,471
<i>o</i> -DCB + 25 % DCM	508	1,65	29,8	0,455
<i>o</i> -DCB + 30 % DCM	465	1,22	26,2	0,296

Tab. 15: Messgrößen der Easy-OPVs hergestellt aus P3HT:PCBM-Lösungen in *o*-DCB mit unterschiedlichem DCM-Zusatz. Die Daten beziehen sich auf die mit der Eigenbau-Charakterisierungs-Station aufgenommenen *I/U*-Kennlinien.

⁴² Dichlormethan ist im Gegensatz zu Trichlormethan, das in der Basis-OPV benutzt wurde, als nicht toxisch eingestuft und kann in der Schule auch im Schülerexperiment eingesetzt werden^[197].

⁴³ Ein Teil der experimentellen Arbeiten zum DCM-Zusatz wurde im Rahmen einer von der Verfasserin dieser Arbeit betreuten Master-Arbeit durchgeführt^[198].

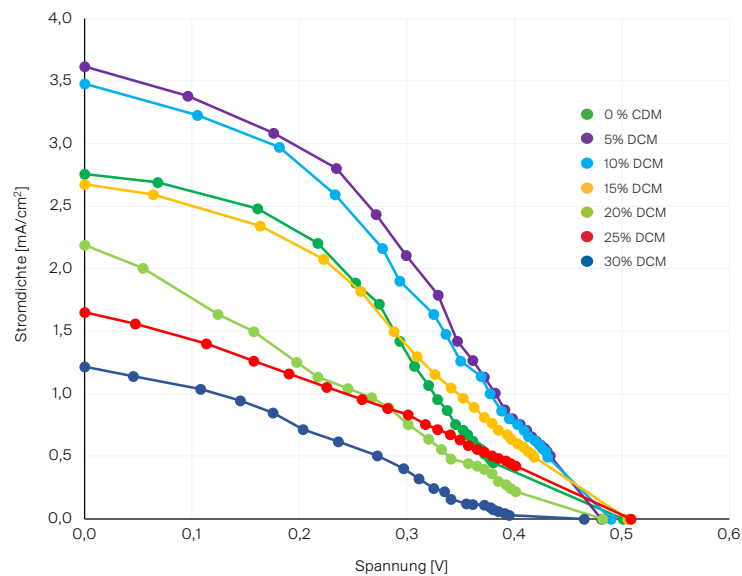


Abb. 53: I/U -Kennlinien von Easy-OPV-Zellen mit unterschiedlichem Dichlormethan-Zusatz zur P3HT:PCBM-Lösung in σ -Dichlorbenzol. Die Kennlinien wurden mit der Eigenbau-Charakterisierungs-Station aufgenommen.

Ein Zusatz von Dichlormethan zu dem Hauptlösemittel σ -DCB zeigt deutliche Auswirkungen auf die Leistungen der Solarzellen. Im Vergleich zu reinem σ -DCB zeigen die Easy-OPVs mit einem DCM-Zusatz von 5 % und 10 % deutlich höhere Kurzschlussstromdichten und Wirkungsgrade (vgl. Tab 15). Anders als von *Xiao et al.* beschrieben, die eine sukzessive Leistungssteigerung bis zu einem DCM-Gehalt von 30 % beobachten konnten, wirkt sich ein DCM-Zusatz > 10 % dagegen leistungsmindernd auf die Easy-OPVs aus. Sowohl die Kurzschlussstromdichten, die Füllfaktoren als auch die Wirkungsgrade sinken mit steigendem DCM-Gehalt. Abbildung 54 zeigt AFM-Aufnahmen (Topographie und Phasenbild) einer photoaktiven Schicht aus reinem σ -DCB, aus σ -DCB + 5 % DCM und aus σ -DCB + 30 % DCM. Die faserartige Struktur, die bereits in Kapitel 3. 4. 2 beschrieben wurde, ist nur in der reinen σ -DCB-Probe zu erkennen. Durch den DCM-Zusatz verschwindet diese Struktur, die auf P3HT-Kristalle bzw. -Fasern zurückzuführen ist an der Oberfläche. Dies ist, wie einleitend bereits beschrieben, vermutlich damit zu erklären, dass DCM lediglich PCBM löst, durch seinen geringen Siedepunkt und hohen Dampfdruck schneller verdampft als σ -DCB und dabei PCBM an die Oberfläche trägt, wodurch die P3HT-Kristallstrukturen nicht mehr sichtbar sind. Mikroskopaufnahmen der Proben (Abb. 55) unterstützen diese Annahme.

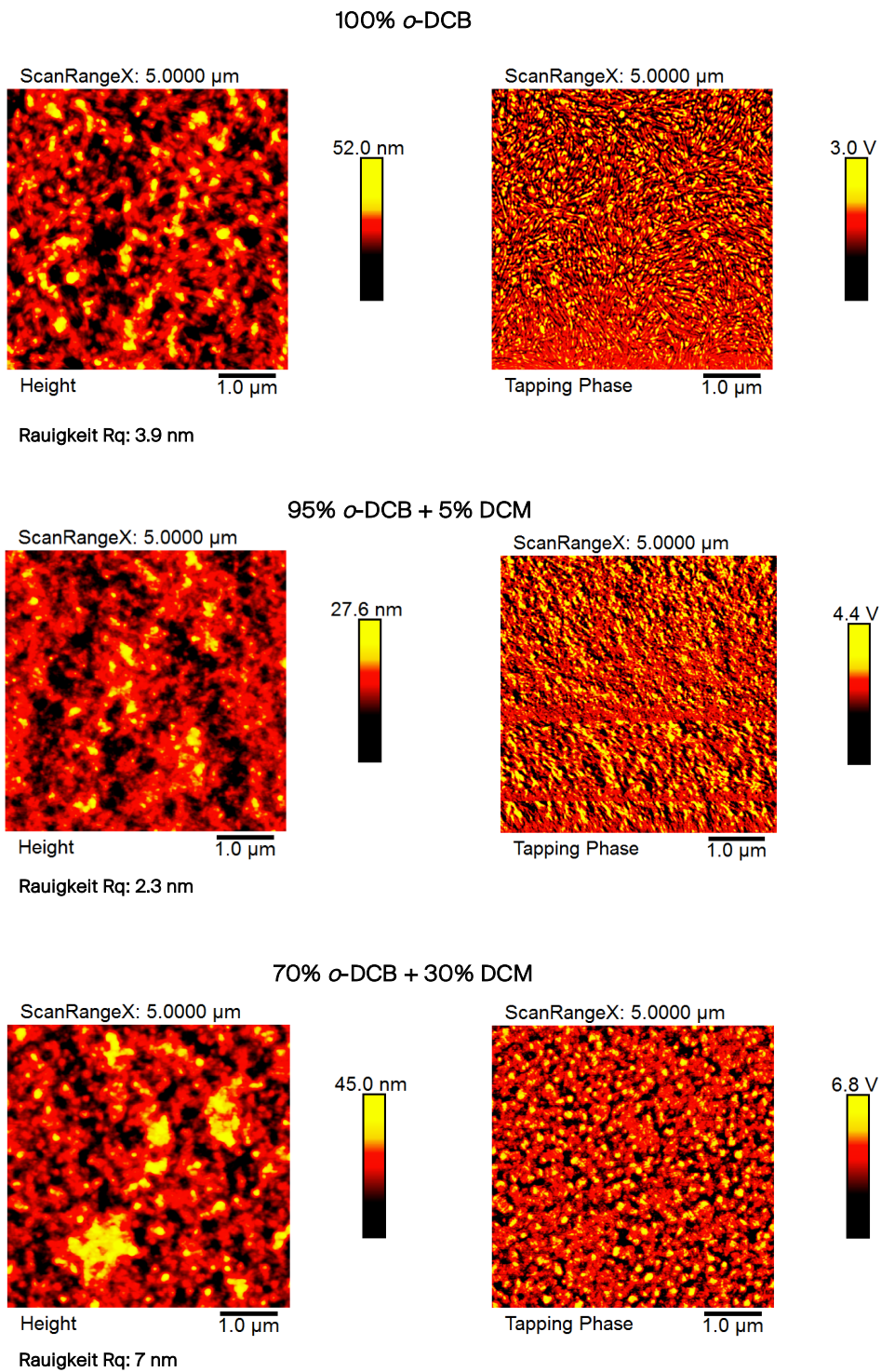


Abb. 54: AFM-Messungen (Topographie links und Phasenbilder rechts) der photoaktiven Schicht nach dem Ausheizen, abgeschieden aus 100% α -DCB, 95% α -DCB + 5% DCM und 75% α -DCB + 25% DCM.

Während in der Probe aus reinem *o*-DCB eine homogene Oberfläche mit einer feinen Struktur- bzw. Kristallbildung zu beobachten ist, zeigen die Proben mit DCM-Zusatz eine deutlich veränderte Oberfläche. Es werden gröbere Strukturen sichtbar, die sich mit steigendem DCM-Gehalt zu deutlichen Aggregaten entwickeln. Bei der Probe mit 5 % und 10 % DCM-Zusatz handelt es sich dabei vermutlich um kleine PCBM-Aggregate, die durch eine Anreicherung von PCBM-Molekülen an der Oberfläche entstehen. Die Rauigkeit der 5 %-Probe ist mit 2,3 nm etwas geringer als die der Probe aus reinem *o*-DCB (3,9 nm).

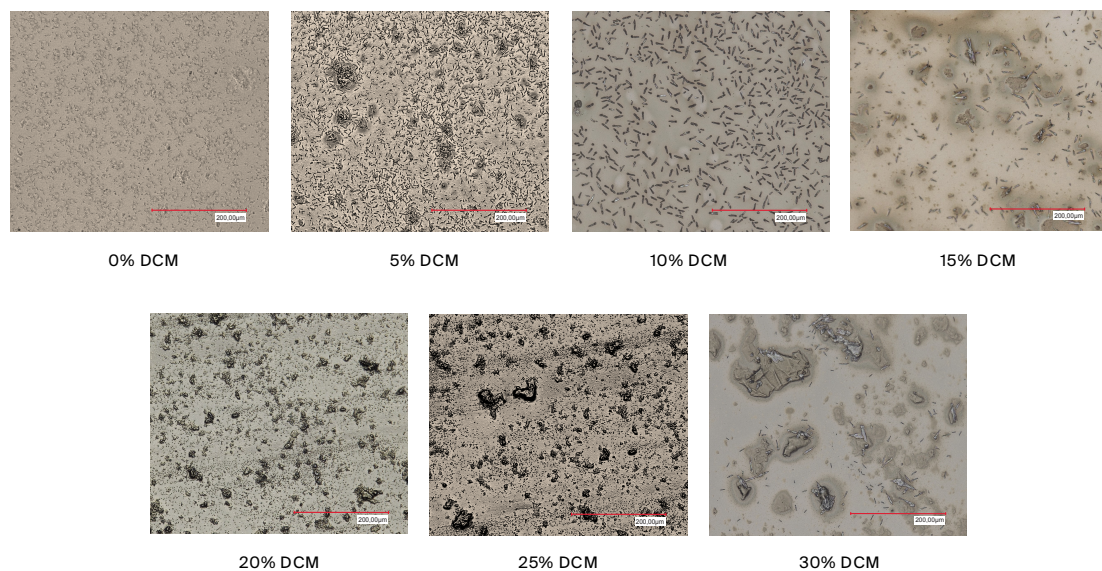


Abb. 55: Mikroskopaufnahmen der photoaktiven Schicht nach dem Ausheizen, abgeschieden aus *o*-DCB mit unterschiedlichen DCM-Anteilen, jeweils 500-fache Vergrößerung.

Die Probe mit 30 % DCM-Zusatz zeigt eine sehr stark ausgeprägte Aggregatbildung und weist eine deutlich höhere Rauigkeit von 7 nm auf. Unter Betracht der Tatsache, dass die OPV mit dieser P3HT:PCBM-Schicht eine sehr geringe Leistung aufweist, können zwei Erklärungen herangezogen werden. Zum einen ist es möglich, dass durch die hohe Menge an DCM sehr viel PCBM aus dem Zweikomponentensystem herausgelöst wurde, das an der Oberfläche große PCBM-Aggregate bildet. Auf der anderen Seite sinkt mit steigendem DCM-Anteil das *o*-DCB-Volumen. Da P3HT nur in *o*-DCB löslich ist und die Konzentration konstant gehalten wurde, wird die Löslichkeit von P3HT an einem bestimmten Punkt eine Sättigung erreichen. Nimmt man eine Löslichkeit von P3HT in *o*-DCB von 14,7 mg/mL^[176] an, dann kann ab einem DCM-Zusatz von 15 % die eingesetzte P3HT-Menge nicht mehr komplett gelöst werden. Überschüssiges P3HT aggregiert während des Trocknungsprozesses zu großen

Partikeln, die die höhere Rauigkeit verursachen können. Vergleicht man die Absorptionsspektren der unterschiedlichen P3HT:PCBM-Schichten (Abb. 56), so wird deutlich, dass die Intensität, sowie die vibronischen Schultern, die auf eine wohl geordnete, kristalline P3HT-Struktur hindeuten, ab einem DCM-Zusatz > 10 % zunehmend schwächer werden. Dies stützt die Annahme, dass es sich bei den großen Partikeln um P3HT-Aggregate handelt, die die höhere Rauigkeit und sinkende Zelleistung verursachen.

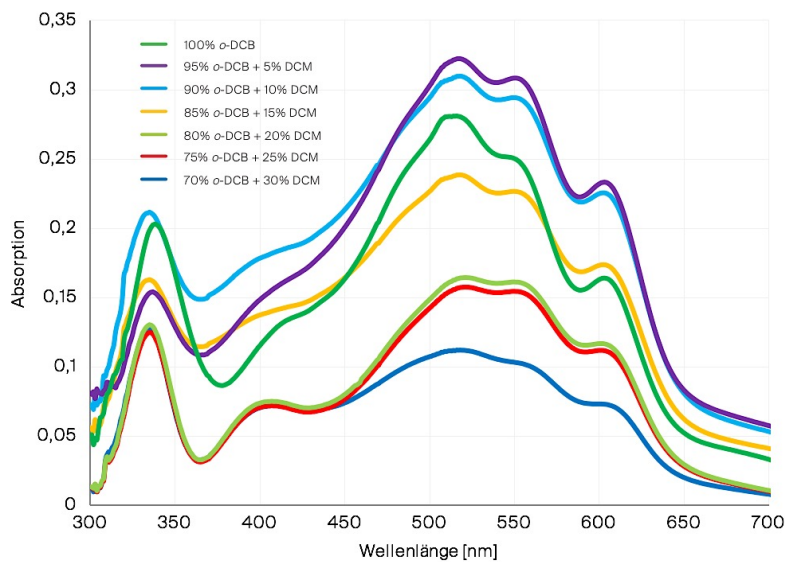


Abb. 56: Absorptionsspektren der P3HT:PCBM-Filme, abgeschieden aus o-DCB mit unterschiedlichen DCM-Zusätzen, jeweils nach dem Ausheizen bei 140°C für 10 Minuten.

Die Absorptionsspektren der 5 %- und 10 %-Probe zeigen dagegen eine deutlich stärkere Absorption verglichen mit der Probe aus reinem o-DCB (vgl. Abb. 56). Neben einer höheren Intensität zeigen die beiden Schichten auch stärker ausgeprägte Absorptionsschultern um 560 nm und 610 nm, was auf einen höheren Kristallisationsgrad von P3HT schließen lässt^[173].

3. 4. 5 Zusammenfassung der Optimierungsschritte für die Eigenbau-OPV

Durch verschiedene Schritte konnte die Herstellung der Eigenbau-Solarzelle im Hinblick auf den Fertigungsprozess als auch im Hinblick auf die Leistung der Zellen verbessert werden. Die Bauvariante „Easy-OPV“ reduziert verglichen mit der „Basis-OPV“ (Klebebandvariante) die Gefahr von Kurzschlüssen innerhalb einer Solarzelle und erhöht damit die Stabilität und die Reproduzierbarkeit der Leistungen. Darüber hinaus ist die Easy-Variante fertigungs-

technisch einfacher, schneller und sicherer herzustellen als die Basis-OPV, was ein klarer Vorteil für den Einsatz als Schulexperiment ist. Die ursprünglich verwendeten Lösemittel für die photoaktiven Komponenten, Chlorbenzol und Chloroform im Verhältnis 1:1, konnten erfolgreich durch weniger gesundheitsgefährdende bzw. weniger toxische Lösemittel ersetzt werden. So wurde zunächst auf Chloroform verzichtet und im Folgenden Chlorbenzol durch *o*-Dichlorbenzol substituiert. Durch Optimierung der Nachbehandlungsbedingungen (Anpassung der Temperatur des Temperprozesses) sowie der Konzentration des P3HT:PCBM-Gemisches in *o*-DCB konnten die Kurzschlussstromstärken und die Effizienzen der Easy-OPV-Zellen sogar gesteigert werden. Die Leistungssteigerung ist vor allem auf eine erhöhte Kristallisation der P3HT-Moleküle und einer damit verbundenen verbesserten Nanomorphologie der photoaktiven Schicht zurückzuführen. Weiterhin wurde untersucht, inwiefern sich die Kombination von Dichlormethan und *o*-Dichlorbenzol als Lösemittelgemisch auf die Zelleistungen auswirkt. Sowohl die Kurzschlussstromstärken als auch die Zelleistungen der Easy-OPV konnten durch einen Zusatz von 5 - 10 % DCM zum Hauptlösemittel *o*-DCB weiter erhöht werden. Diese Leistungssteigerung ist auf eine günstigere vertikale Verteilung der Komponenten in der photoaktiven Schicht und einer damit verbundenen Verbesserung des Ladungstransports zu den jeweiligen Elektroden zurückzuführen. Die nachfolgende Tabelle zeigt zusammenfassend, wie die Zellparameter der Easy-OPVs im Laufe der Untersuchungen gesteigert werden konnten.

Easy-OPV	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
Chlorbenzol	533	1,63	34,6	0,547
<i>o</i> -Dichlorbenzol	501	2,76	34,6	0,869
<i>o</i> -DCB + 10 % DCM	490	3,48	35,4	1,098
<i>o</i> -DCB + 5 % DCM	481	3,62	37,8	1,198

Tab. 16: Zusammenfassung durchschnittlicher Messgrößen der durch Variation des Lösemittels für P3HT:PCBM optimierten Easy-OPVs.

Die Kurzschlussstromdichte und Effizienz konnten bis zur optimalen Variante (*o*-DCB + 5 % DCM) um mehr als das Doppelte erhöht werden. Auch der Füllfaktor der Easy-OPVs konnte leicht gesteigert werden. Die Leerlaufspannung der Zellen nimmt sukzessive mit steigender Stromstärke und Effizienz leicht ab, was auf eine in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Kristallinitätserhöhung der P3HT-Moleküle und der damit verbundenen Verkleinerung der Bandlücke zurückzuführen ist.

3.5 Flexible OPV

Neben der Optimierung der Easy-OPV wurde als weiteres Ziel dieser Arbeit die Entwicklung einer flexiblen Solarzelle gesetzt, die in ähnlich einfacher und schneller Weise hergestellt werden kann. Im Folgenden wird der Aufbau, sowie durchgeführte Entwicklungsschritte zur Herstellung einer flexiblen Solarzelle beschrieben.

3.5.1 Aufbau einer flexiblen OPV

Für den Bau einer flexiblen OPV wurde zunächst das für die Easy-OPV verwendete FTO-Glas durch eine ITO-beschichtete PET-Folie (Widerstand ca. $20 \Omega/\text{sq}$) ersetzt. Die Schichtenfolge wurde analog zur Easy-OPV beibehalten, allerdings musste die Kontaktierung des Galinstans für das Foliensubstrat verändert werden, da dieses mechanisch zu instabil ist, um eine Galinstanelektrodenfassung mittels Foldbackklammern zu fixieren (vgl. Kap. 3.2.1). Für den Aufbau der flexiblen OPV wurde auf eine Abwandlung der Klebebandmaske, die in Kap. 3.1 beschrieben wurde, zurückgegriffen. Abb. 57 zeigt den Aufbau der veränderten Variante.

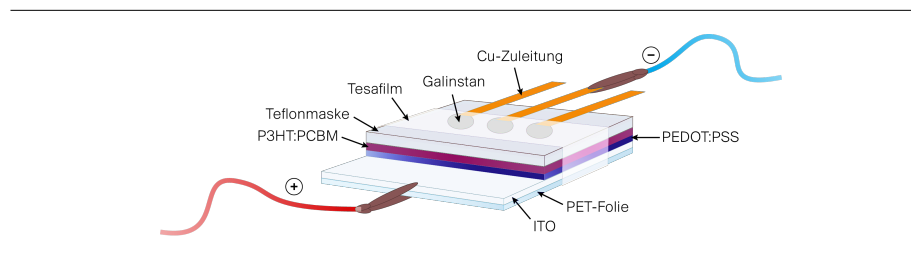


Abb. 57: Schematischer Aufbau der flexiblen OPV.

Auf das beschichtete Foliensubstrat wird eine Teflonmaske, in die drei Hohlräume ($\varnothing = 6 \text{ mm}$) gestanzt wurden, mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband fixiert. Im Anschluss werden Kupferzuleitungen auf die Teflonmaske gelegt und das Galinstan wird vorsichtig in die Hohlräume gespritzt. Die Zelle wird mit einem Tesafilmstreifen versiegelt.

Die Beschichtung der ITO-Folie analog zum FTO-Glas stellte sich als problematisch dar. Die wässrige PEDOT:PSS-Lösung konnte weder durch Aufrakeln noch durch Spincoaten auf der ITO-Folie abgeschieden werden, da sie durch eine hohe Oberflächenspannung sofort abperlte. Auch ein Zusatz organischer Lösemittel (2-Propanol) führte zu keiner Verbesserung. Um dennoch eine Lochextraktionsschicht abzuscheiden, wurde versucht PEDOT durch eine elektrochemische Polymerisation von EDOT direkt auf der ITO-Folie abzuscheiden. Im Folgenden wird die elektrochemische Polymerisation von leitfähigen Polymeren allgemein be-

geschrieben. Im Anschluss daran werden zwei durchgeführte Varianten vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert.

3.5.2 Elektropolymerisation von leitfähigen Polymeren

Die wichtigste elektrochemische Methode, um leitfähige Polymere herzustellen, ist die anodische Oxidation der entsprechenden Monomere. Der Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation ist noch nicht vollständig geklärt, wird aber meist durch die in Abbildung 58 dargestellten Reaktionsschritte beschrieben.

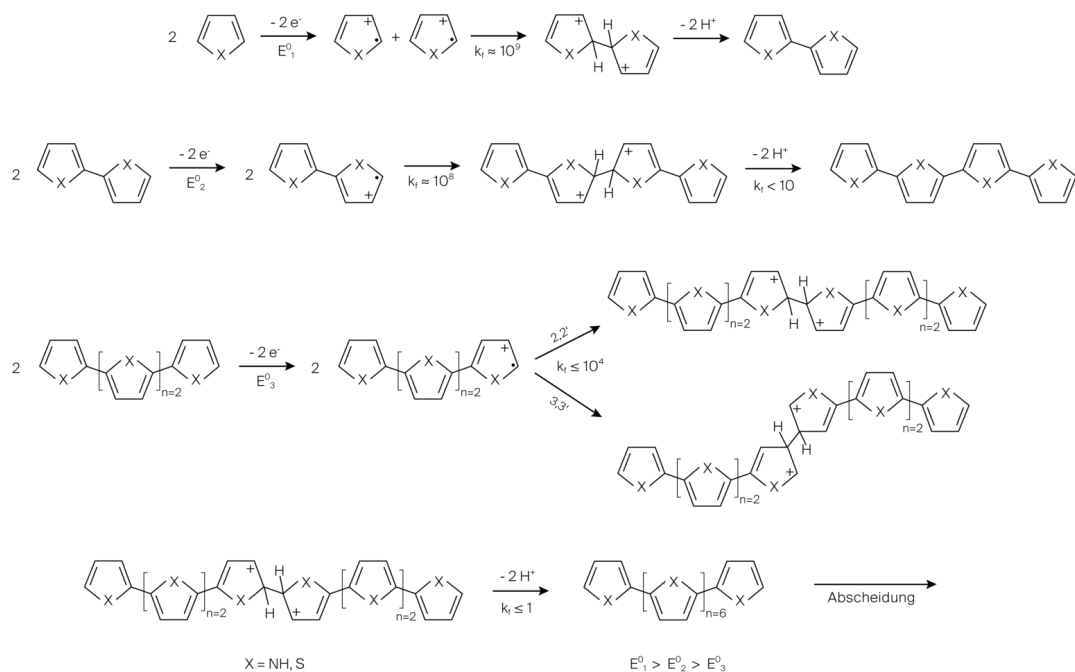


Abb. 58: Schema der elektrochemischen Polymerisation von leitenden Polymeren, verändert nach [199].

Die Polymerisierung bzw. Oligomerisierung leitender Polymere startet in Lösung und findet bevorzugt als sukzessiver Dimerisierungsprozess statt^[199]. Zunächst werden aus den Monomer-Molekülen durch anodische Oxidation Radikalkationen gebildet. Diese monomeren Radikalkationen vereinen sich zu Dimer-Dikationen, die anschließend durch Abspaltung zweier Protonen elektrisch neutrale Dimere bilden. Die Dimere werden im weiteren Verlauf an der Anode zu Dimer-Radikal-Kationen oxidiert, kuppeln untereinander und bilden durch Abspaltung von H⁺-Ionen Tetramere. Ab einer Kettenlänge von acht Monomereinheiten scheiden sich die Oligomere auf der Elektrode ab. *Heinze et al.* weisen darauf hin, dass die

Länge der auf der Elektrode abgeschiedenen Oligomere/Polymere stark von der chemischen Zusammensetzung und Reaktivität der Elektrode (z.B. ITO, FTO, Pt) abhängt. Die Polymerisation und die Dotierung des Produkts erfolgen simultan. Am Ende der Elektropolymerisation ist jede dritte bis vierte Monomereinheit dotiert^[199].

3. 5. 3 Elektrochemische Abscheidung von PEDOT:PSS aus H₂O

Für die elektrochemische Polymerisation von EDOT wurde in Anlehnung an *Scherf*^[200] und *Yang*^[201] eine wässrige Lösung aus EDOT (c= 1 mmol/L) und PSS (c=0,02 mmol/L) als Leitsalz und Gegenion verwendet. Als Arbeitselektrode (Pluspol) wurde ein Stück ITO-Folie (3,5 x 3,5 cm) benutzt, als Gegenelektrode (Minuspol) diente eine Edelstahlplatte (3,5 x 3,5 cm). Der Elektrodenabstand beträgt 1 cm und wurde konstant gehalten. Ein Schema der Versuchsanordnung ist in Abbildung 59 dargestellt.

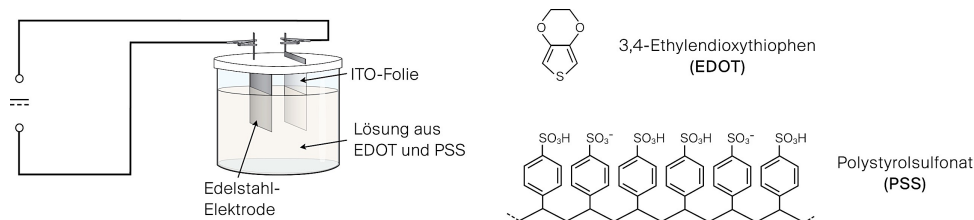


Abb. 59: Schematischer Aufbau der Elektrolysezelle zur Polymerisation von EDOT (links) und chemische Formeln des eingesetzten Monomers EDOT und des Leitsalzes bzw. Gegenions PSS (rechts).

Um Kurzschlüsse zu vermeiden, sollte die Lochtransportschicht in organischen Solarzellen eine möglichst geringe Rauigkeit aufweisen. Zur Bestimmung der Rauigkeit der durch Elektropolymerisation abgeschiedenen PEDOT:PSS-Schichten, wurden zunächst ITO-Folien bei konstantem Elektrodenabstand (1 cm) und konstanter Elektrolysezeit (2 Min.) bei unterschiedlichen Spannungen (2,0 V, 2,5 V, 3,0 V, 3,5 V) beschichtet. Bei allen Proben konnte die Abscheidung einer hellblauen Schicht auf der Folie beobachtet werden. Abbildung 60 zeigt AFM-Aufnahmen der jeweiligen Schichten. Bei einer Spannung von 3,5 V (Elektrolysezeit: 2 Minuten, Elektrodenabstand: 1 cm) wies die PEDOT:PSS-Schicht mit 18,2 nm die geringste Rauigkeit auf. Die Schichtdicken (ebenfalls durch AFM bestimmt) liegen bei allen Proben allerdings über 150 nm. Für effiziente Solarzellen sollte die Schichtdicke der Lochtransportschicht im Bereich von 60 nm liegen^[202].

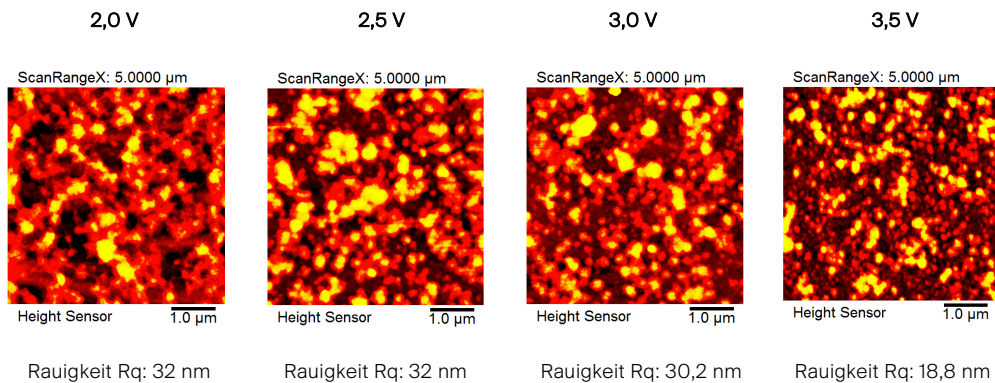


Abb. 60: AFM-Aufnahmen (tapping mode) der elektrochemisch abgeschiedenen PEDOT:PSS-Schichten auf ITO-Folie bei unterschiedlichen Spannungen.

Um die Schichtdicke zu reduzieren, wurden im nächsten Schritt die Elektrolysezeit variiert. ITO-Folien wurden bei konstanter Spannung von 3,5 V und konstantem Elektrodenabstand (1 cm) für 10, 20, 30, 40, 50 und 60 s beschichtet. Die Schichtdicken der PEDOT:PSS-Filme sollten mit Hilfe einer *Palma-Cando*^[77] entwickelten optischen Methode bestimmt werden, die auf einer Absorptionsschulter oxidierter PEDOT-Schichten bei 700 nm beruht (vgl. Kap. 3. 3. 2). Abbildung 61 zeigt die Absorptionsspektren der abgeschiedenen PEDOT:PSS-Filme und die Absorptionsspektren von PEDOT in unterschiedlichen Redoxzuständen^[203]. Die hergestellten PEDOT:PSS-Schichten zeigen ein Absorptionsverhalten, wie es für neutrale, nicht dotierte und damit nicht leitfähige PEDOT-Schichten typisch ist.

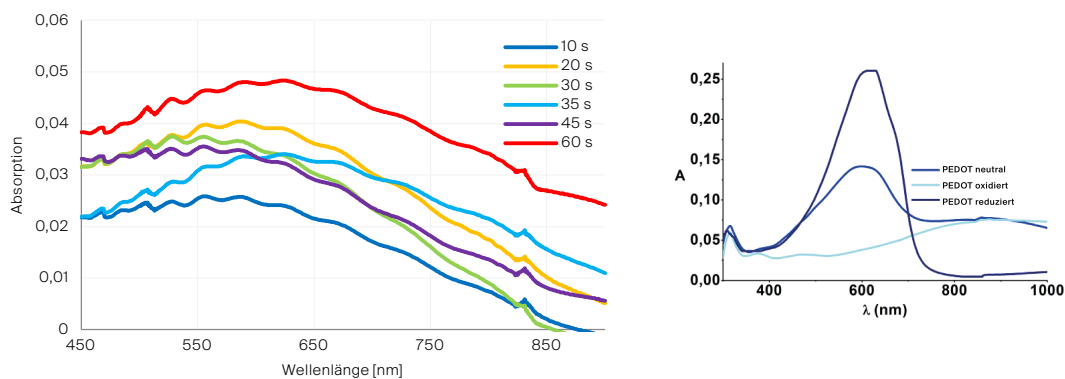


Abb. 61: Absorptionsspektren der abgeschiedenen PEDOT:PSS-Schichten bei unterschiedlicher Elektrolysezeit (links) und Absorptionsspektren von PEDOT in unterschiedlichen Redoxzuständen (rechts), verändert nach [203]

Solarzellen, die mit den beschichteten ITO-Folien hergestellt wurden, zeigten weder eine messbare Spannung, noch einen messbaren Stromfluss. Widerstandsmessungen der abgechiedenen PEDOT-PSS-Schichten ergaben Werte von einigen $k\Omega$, was die Abscheidung nicht oxidiertes und damit nicht leitfähiger PEDOT:PSS-Filme bestätigt. In der Solarzelle blockiert diese Schicht somit den Ladungstransport, statt ihn zu verbessern. Eine nachträgliche Oxidation der PEDOT:PSS-Schicht durch wiederholte Anlegung einer Spannung in der elektrochemischen Zelle gelang nicht.

3. 5. 4 Elektrochemische Abscheidung von PEDOT:ClO₄ aus Acetonitril

In Anlehnung an Rendón Enríquez^[203], die in ihren Arbeiten oxidierte, leitfähige PEDOT-Schichten mit Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) als Leitsalz aus organischem Medium auf FTO-Glas abscheiden konnte, wurde versucht, diese Abscheidung auf ITO-Folie zu übertragen. Die Elektropolymerisation erfolgte mit der gleichen Versuchsanordnung, die für die PEDOT:PSS-Abscheidung verwendet wurde (Abb. 62). EDOT wurde wieder mit einer Konzentration von 1 mmol/L eingesetzt, die Konzentration von TBAP betrug 0,1 mol/L. Als Lösemittel wurde Acetonitril verwendet.

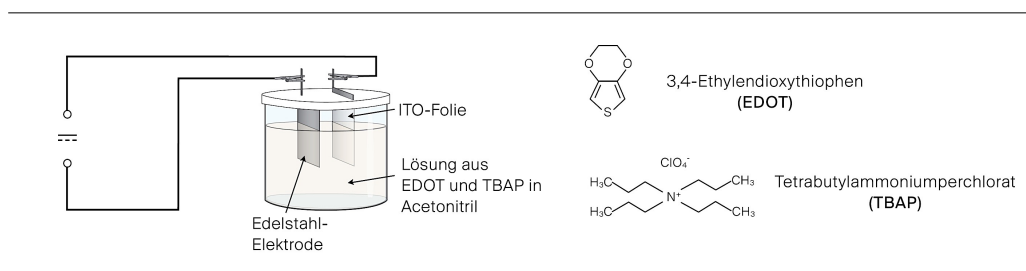


Abb. 62: Schematischer Aufbau der Elektrolysezelle zur Polymerisation von EDOT (links) und chemische Formeln des eingesetzten Monomers EDOT und des TBAP (rechts).

Um eine optimale Abscheidungsspannung zu ermitteln wurden ITO-Folien bei konstanter Elektrolysezeit (1 Minute) und konstantem Elektrodenabstand (1 cm) bei unterschiedlichen Spannungen beschichtet (2,0 V, 2,5 V, 3,0 V). Auf keiner der Folien konnte eine Abscheidung der erwarteten leicht bläulichen Schicht beobachtet werden. Wird die Abscheidung dagegen analog auf FTO-Gläsern durchgeführt, scheidet sich eine leitfähige, oxidierte PEDOT-Schicht ab. Widerstandsmessungen der Folien zeigen auch hier wieder Werte im $k\Omega$ -Bereich, was in diesem Falle allerdings nicht auf eine undotierte PEDOT-Schicht zurückzuführen ist, sondern vielmehr auf eine nicht mehr vorhandene ITO-Schicht. Abbildung 63 zeigt eine ITO-Folie und

ein FTO-Glas nach der Beschichtung, sowie eine Mikroskopaufnahme der beschichteten ITO-Folie bei 500-facher Vergrößerung.

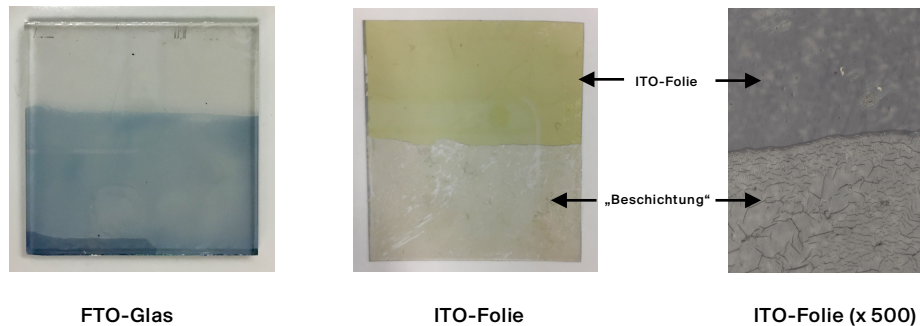


Abb. 63: FTO-Glas (links), ITO-Folie (mitte) und Mikroskopaufnahme der ITO-Folie (rechts) nach der Elektropolymerisation von EDOT mit TBAP als Leitsalz aus Acetonitril. Auf dem FTO-Glas zeigt sich eine deutliche Abscheidung einer PEDOT-Schicht, während die ITO-Folie unter denselben Reaktionsbedingungen zerstört wurde.

Die Mikroskopaufnahmen zeigen deutlich, dass sich während der Elektropolymerisation keine zusätzliche Schicht auf der Folie abgeschieden hat, sondern die ITO-Schicht vielmehr abgetragen bzw. zerstört wurde. Es wird vermutet, dass dies auf das Lösemittel zurückzuführen ist.

3. 5. 5 Zusammenfassung Flexible OPV

Das Ziel der Herstellung einer flexiblen organischen Solarzelle mit einfachen Mitteln und Methoden konnte in dieser Arbeit nicht erreicht werden. Das einfache Ersetzen des FTO-Glassubstrats durch ein ITO-PET-Foliensubstrat war nicht möglich, da die Lochextraktionsschicht aus PEDOT:PSS nicht durch die herkömmlicher Weise verwendeten Methoden (Rakeln und Spincoating) auf der Folie abgeschieden werden konnten. Als Alternative wurde versucht eine leitfähige PEDOT-Schicht direkt durch elektrochemische Polymerisation auf der ITO-Folie abzuscheiden. Dazu wurden zwei verschiedene Varianten untersucht. Durch die erste, in der PEDOT:PSS aus wässriger Lösung elektropolymerisiert wurde, konnten keine leitfähigen Schichten hergestellt werden. In der zweiten Variante wurde versucht PEDOT aus einem organischen Lösemittel (Acetonitril) mit TBAP als Leitsalz elektrochemisch auf der ITO-Folie abzuscheiden. Es zeigte sich, dass diese Methode, die auf FTO-Glas leitfähige Schichten erzeugt, auf ITO-Folie nicht angewendet werden kann, weil die ITO-Schicht dabei abgetragen bzw. zerstört wird.

3. 6 Didaktische Verwertung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die didaktische Verwertung der experimentellen Arbeiten zur Herstellung einer organischen Solarzelle sowie der daraus entwickelten Materialien vorgestellt. Dabei werden insbesondere drei didaktische Projekte beschrieben, die auf Grundlage der in den vorangegangenen Kapiteln geschilderten Arbeiten entstanden sind. Nach einer Beschreibung der curricularen Einbindung der OPV, wird ein interaktives Lernmodul in Form einer Flash-Animation vorgestellt, gefolgt von dem Einsatz dieser Animation zusammen mit der experimentellen Erschließung der OPV als Praktikumsbaustein in der Wuppertaler Chemie-Labothek. Abschließend wird ein in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. A. Banerji und der Universität zu Köln entwickelter Lern-Lehr-Koffer „organic photo electronics“ mitsamt dafür entwickelter Experimente und Materialien zur organischen Photovoltaik vorgestellt.

3. 6. 1 Curriculare Einbindung der OPV

Im Hinblick auf einen geforderten kontextorientierten und experimentellen Chemieunterricht ist es Aufgabe der chemischen Fachdidaktik, durch curriculare Innovationsforschung nach Themen zu suchen, die sich auf aktuelle und zukunftssträchtige Bereiche der Wissenschaft und Technik konzentrieren und diese in den Unterricht zu integrieren^[204]. Neben der Sichtung neuer Themen gehört zur curricularen Innovationsforschung ebenfalls, diese Themen auf ihr didaktischen Potenzial hin zu bewerten und inhaltlich gegebenenfalls zu reduzieren, um sie dem Wissensstand der Lernenden anzupassen. Dabei werden Experimente entwickelt und in ein didaktisches Konzept eingebunden, das durch Arbeitsmaterialien wie Aufgabenblätter, Modelle sowie elektronische Medien unterstützt wird. Die curriculare Innovationsforschung verlangt abschließend, dass die entwickelten Experimente und Materialien in Lehr- bzw. Unterrichtssituationen getestet, evaluiert und optimiert werden. Bei der Beurteilung des didaktischen Potenzials der organischen Photovoltaik sind grundsätzlich die für den Chemieunterricht zugrundeliegenden Vorgaben wie die Bildungsstandards^[205], die länderspezifischen Vorgaben in den Lehrplänen sowie die Sicherheitsbestimmungen wie die Gefahrstoffverordnungen^[197] zu berücksichtigen. In dieser Arbeit werden in erster Linie die Kernlehrpläne des Landes NRW^[206,207] hinzugezogen, wobei sich alle zentralen Inhalte auch in den Lehrplänen anderer Bundesländer wiederfinden^[205].

Voraussetzung für eine curriculare Einbindung der OPV ist, dass sie zur Vermittlung der in den Lehrplänen geforderten fachlichen Inhalte beitragen kann. Dazu müssen die mit der organischen Photovoltaik verknüpften Themengebiete den Inhaltsfeldern und Basiskonzepten der Lehrpläne zugeordnet werden können. *Inhaltsfelder* bilden den obligatorischen thematischen Zusammenhang, in dem Schülerinnen und Schüler fachliche Kompetenzen entwickeln. Den Inhaltsfeldern sind inhaltliche Schwerpunkte zugeordnet, die in einem größeren

Zusammenhang stehen. Sie knüpfen an Erfahrungen und an das Vorwissen der Schülerinnen und Schüler an und strukturieren die Inhalte unter verschiedenen, sich ergänzenden Perspektiven auf Anwendungsbereiche. Die Lehrpläne fordern die Vernetzung von chemischem Wissen über *Basiskonzepte*. Basiskonzepte haben wichtige strukturierende und orientierende Funktionen. Sie sind grundlegende, für den Unterricht eingrenzende und für Schülerinnen und Schüler nachvollziehbare Ausschnitte fachlicher Konzepte und Leitideen. Sie stellen elementare Prozesse, Gesetzmäßigkeiten und Theorien der naturwissenschaftlichen Fächer strukturiert und vernetzt dar. Sie beinhalten zentrale, aufeinander bezogene naturwissenschaftliche Begriffe, erklärende Modellvorstellungen und Theorien, die sich zur Beschreibung elementarer Phänomene und Prozesse als relevant herausgebildet haben. Basiskonzepte bauen innerhalb des schulischen Werdegangs aufeinander auf und werden schrittweise erweitert. So wird das Basiskonzept *Struktur und Materie* aus der Sekundarstufe I in der Sekundarstufe II zu dem Basiskonzept *Struktur – Eigenschaft* erweitert. Das Basiskonzept *Chemische Reaktionen* der Sek. I wird in die beiden Basiskonzepte *Donator – Akzeptor* und *Chemisches Gleichgewicht* ausdifferenziert. Das Basiskonzept *Energie* ist in beiden Sekundarstufen vertreten.

3. 6. 1. 1 Einbindung der OPV in die Sekundarstufe I

Im Kernlehrplan NRW der Sekundarstufe I^[206] lässt sich die OPV zu zwei Inhaltsfeldern zuordnen und deckt dabei zwei Basiskonzepte der Sek I ab (vgl. Tab. 17).

Inhaltsfeld	Inhaltliche Schwerpunkte	Basiskonzepte
Energie aus chemischen Reaktionen	<ul style="list-style-type: none"> Strom ohne Steckdose 	<ul style="list-style-type: none"> Energie
Organische Chemie	<ul style="list-style-type: none"> Moderne Kunststoffe 	<ul style="list-style-type: none"> Struktur und Materie Energie

Tab. 17: Einordnung der OPV in die Inhaltsfelder und Basiskonzepte des KLP NRW der Sekundarstufe I^[206].

Am besten lässt sich die OPV im Inhaltsfeld „Organische Chemie“ am Ende der Sekundarstufe I verorten. Obwohl eine Zuordnung in den Kernlehrplan möglich ist, müssen die Inhalte der Organischen Photovoltaik reduziert werden und sich weitestgehend auf die phänomenologische Ebene beschränken. Weder das Energiestufenmodell, noch das Bändermodell sind Inhalte der Sekundarstufe I. Gleiches gilt für die Quantifizierung der Energie und die molekularen Strukturen der photoaktiven Komponenten. Dennoch ist es möglich, mit geeigneten

Experimenten und Modellen, die ausführlich in Kapitel 3. 6. 4. 2 beschrieben werden, die Funktionsweise organischer Solarzellen zu behandeln.

3. 6. 1. 2 Einbindung der OPV in die Sekundarstufe II

Der Kernlehrplan NRW für die Sekundarstufe II^[207] sieht vier Inhaltsfelder vor. Die organische Photovoltaik lässt sich zu drei dieser Inhaltsfelder zuordnen und deckt dabei drei der vier Basiskonzepte für die Sekundarstufe II ab (vgl. Tab. 18).

Inhaltsfeld	Inhaltliche Schwerpunkte	Basiskonzepte
Inhaltsfeld 1: Kohlenstoffverbindungen und Gleichgewichtsreaktionen	<ul style="list-style-type: none"> Organische und anorganische Kohlenstoffverbindungen Nanochemie des Kohlenstoffs 	<ul style="list-style-type: none"> Struktur – Eigenschaft Donator – Akzeptor
Inhaltsfeld 3: Elektrochemie	<ul style="list-style-type: none"> Mobile Energiequellen 	<ul style="list-style-type: none"> Donator – Akzeptor Energie
Inhaltsfeld 4: Organische Produkte – Werkstoffe und Farbstoffe	<ul style="list-style-type: none"> Organische Werkstoffe Farbstoffe und Farbigkeit 	<ul style="list-style-type: none"> Struktur – Eigenschaft Energie

Tab. 18: Einordnung der OPV in die Inhaltsfelder und Basiskonzepte des KLP NRW der Sekundarstufe II^[207].

In Abbildung 64 wird aufgezeigt, welche mit der OPV in Zusammenhang stehenden Themeninhalte den drei Basiskonzepten zugeordnet werden können.

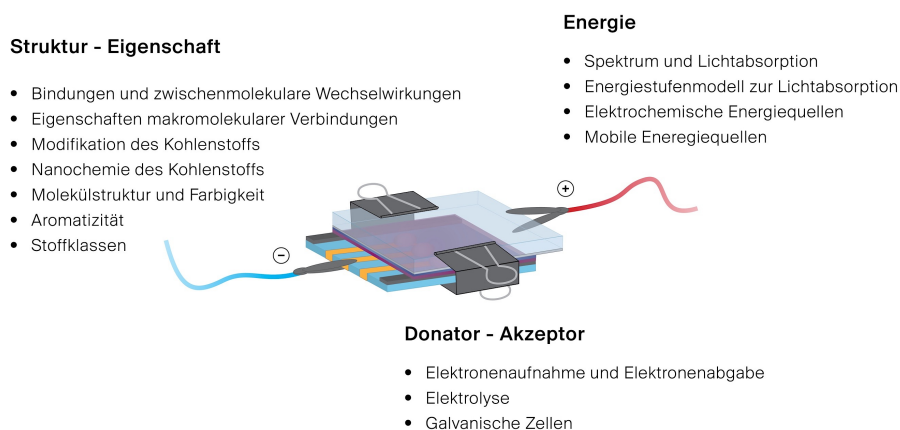


Abb. 64: Basiskonzepte des KLP NRW der Sekundarstufe II^[207] und damit verbundene Kontexte.

Im Inhaltsfeld 1 „Kohlenstoffverbindungen und Gleichgewichtsreaktionen“ zu Beginn der Oberstufe ist die Nanochemie des Kohlenstoffs obligatorischer Fachinhalt. Mit der Verwendung von Fullerenen als photoaktive Komponente bietet sich die OPV als innovatives Anwendungsbeispiel an. Dabei kann über das Basiskonzept Struktur – Eigenschaft ein Vergleich mit anderen Kohlenstoffmodifikationen angestellt werden und die Besonderheiten von Fullerenen aufgezeigt werden. Auch das Donator-Akzeptor-Konzept kann hier bereits im Sinne der Elektronenabgabe und -aufnahme in der photoaktiven Schicht der OPV thematisiert werden. Abbildung 65 zeigt einen Ausschnitt aus einem entwickelten Arbeitsblatt zum Thema „Nano-Materialien“. Weitere Arbeitsmaterialien werden in Kapitel 3. 6. 4. 3 beschrieben und finden sich im Anhang (Kap. 7. 4).

Aufgabe & Information

Nano-Materialien

Was bedeutet „nano“ und was sind Nanomaterialien?
Der Begriff „nano“ kommt aus dem Griechischen und bedeutet „Zwerg“. Ein Nanometer (nm) ist ein Milliardstel eines Meters ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Ein DNS-Strang ist beispielsweise 2,5 nm breit, ein Proteinmolekül 5 nm. Ein rotes Blutkörperchen weist einen Durchmesser von ca. 7000 nm auf und ein menschliches Haar hat einen Durchmesser von ca. 80.000 nm! Als nanostrukturierte Materialien oder Kurz Nano-Materialien bezeichnet man Stoffe, deren Teilchen in mindestens einer räumlichen Ausdehnung kleiner als 100 nm sind. Ihr Verhalten wird stark durch die Nanostruktur beeinflusst.

Aufgabe 1
Abbildung 6 zeigt die Strukturen von drei Kohlenstoff-Modifikationen, die zu den Nanomaterialien gehören. Vergleichen Sie die Modifikationen und entscheiden Sie, in wie vielen und in welchen Dimensionen der Begriff „nano“ für die einzelnen Materialien zutrifft! Führe gegebenenfalls auch eine Internetrecherche zu diesen Materialien durch!

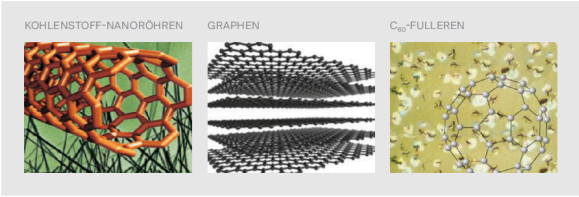


Abbildung 6 zeigt drei Nano-Modifikationen des Kohlenstoffs: Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphen und C₆₀-Fulleren.

Abb. 6: Nano-Modifikationen des Kohlenstoffs

Abb. 65: Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt für die Sekundarstufe II zum Thema „Nano-Materialien“

Das Inhaltsfeld 3 „Elektrochemie“ behandelt den Aufbau und die chemischen Reaktionen mobiler Energiequellen. Grundlegend für das Verständnis ist dabei das Donator-Akzeptor-Konzept. Obligatorische Inhalte sind hier u. a. die Funktionsweise von galvanischen Zellen und Elektrolysezellen. Die OPV kann in diesem Zusammenhang als weiteres Beispiel einer mobilen Energiequelle behandelt werden und unter dem Aspekt ‚Oxidation und Reduktion‘ mit galvanischen Zellen und Elektrolysezellen verglichen werden (Laufen die Reaktionen freiwillig ab oder handelt es sich um erzwungene Reaktionen?, Wo findet die Oxidation, wo die Reduktion statt?). Dies kann, wenn die chemischen Vorkenntnisse noch nicht vorhanden

sind, auch ohne die Verwendung des Energiestufenmodells, nur anhand eines schematischen Querschnitts der OPV, geschehen (vgl. Abb. 66).

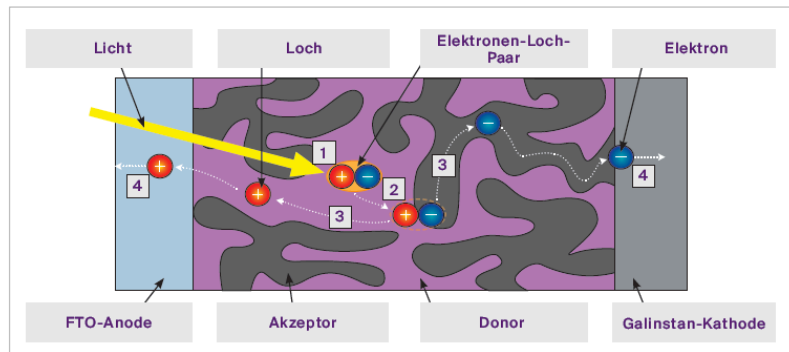


Abb. 66: Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt zur Veranschaulichung des Funktionsprinzips der organischen Solarzelle. Die Zahlen in der Graphik stehen für die vier Elementarschritte der Energieumwandlung und stammen aus einer Aufgabe des Arbeitsblatts.

Bei den behandelten ‚klassischen‘ mobilen Energiequellen wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Unter dem Basiskonzept Energie kann die OPV dazu beitragen, alternative, regenerative und damit zukunftssträchtige Energiequellen aufzuzeigen. Auch die Quantifizierung der gewonnenen Energie in Form von Spannungs- und Strommessungen und das Aufnehmen einer I/U-Kennlinie sowie das Berechnen der Energieeffizienz der OPV kann in diesem Zusammenhang behandelt werden.

Am besten lässt sich die OPV im Inhaltsfeld 4 „Organische Produkte – Werkstoffe und Farbstoffe“ einordnen. In diesem Inhaltsfeld ist die Behandlung sowohl von organischen Farbstoffen als auch von Makromolekülen obligatorisch. Die organische Photovoltaik vernetzt genau diese beiden Themengebiete durch die verwendeten Hauptkomponenten der Solarzellen. Unter dem Basiskonzept Struktur – Eigenschaft können auf der einen Seite Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen klassischen Kunststoffen und den eingesetzten konjugierten Polymeren hergestellt werden und auf der anderen Seite die farbgebenden Strukturmerkmale von organischen Farbstoffen auf die Halbleiterkomponenten übertragen werden. Ein Arbeitsblatt dazu wird in Kapitel 3. 6. 4. 3 (S. 103) näher vorgestellt.

Mit Hilfe des Energiestufenmodells und dem Konzept vom elektronischen Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand kann das Funktionsprinzip organischer Solarzellen theoretisch detailliert erarbeitet werden. Zur Erklärung der Halbleitereigenschaften der verwendeten Materialien muss das Energiestufenmodell „kleiner“ Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen (z. B. klassische Farbstoffe) auf Makromoleküle mit ausgedehntem, konjugierten

Doppelbindungssystem erweitert werden. Abbildung 67 zeigt einen Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt, in dem diese modelltheoretische Klammer zwischen herkömmlichen Farbstoffmolekülen und halbleitenden Makromolekülen geschaffen wird.

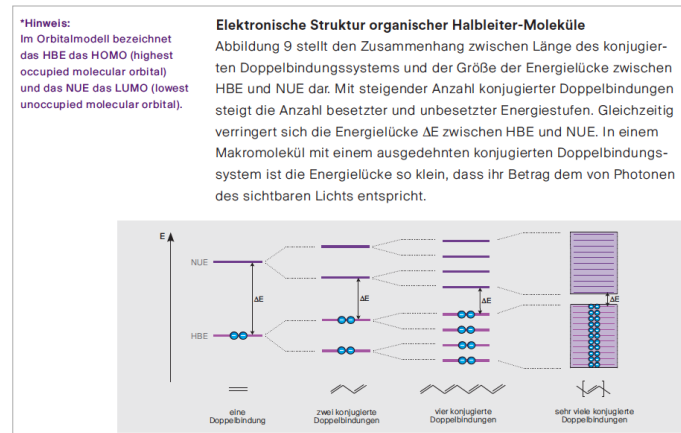


Abb. 67: Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt der Sek II zur modelltheoretischen Erweiterung des Energiestufenmodells für Makromoleküle mit konjugiertem Doppelbindungssystem.

Mit Hilfe des erweiterten Energiestufenmodells kann dann die Funktionsweise organischer Solarzellen sowohl im Strukturmodell als auch anhand eines Energieschemas betrachtet und erarbeitet werden (Abb. 68). Hierbei spielen neben dem Struktur-Eigenschafts-Konzept auch das Basiskonzept Energie (relative Lage der Energiestufen und die damit verbundene Richtung des Elektronenflusses) und Donator-Akzeptor (Elektronenabgabe und -aufnahme) eine wichtige Rolle.

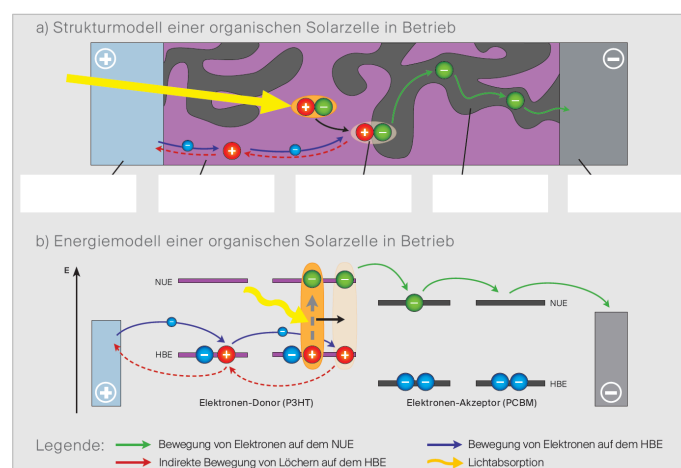


Abb. 68: Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt zur Veranschaulichung des Funktionsprinzips der organischen Solarzelle (a) im Strukturmodell und (b) im Energiemodell.

Unter dem Basiskonzept Energie ist das Spektrum elektromagnetischer Strahlung und Lichtabsorption als auch das Energiestufenmodell zur Lichtabsorption obligatorischer Gegenstand des Inhaltsfeldes. Die OPV kann auch hier dazu beitragen diese Themeninhalte kontextorientiert zu erarbeiten. Mit geeigneten Experimenten (z. B. Bestrahlung der OPV mit unterschiedlichen Lichtquellen, verschieden farbigen LEDs) und Materialien (Absorptions- und Emissionsspektren) lassen sich sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über das Absorptionsverhalten der photoaktiven Schicht und der damit verbundenen Effizienz der Solarzelle treffen (vgl. Abb. 69).

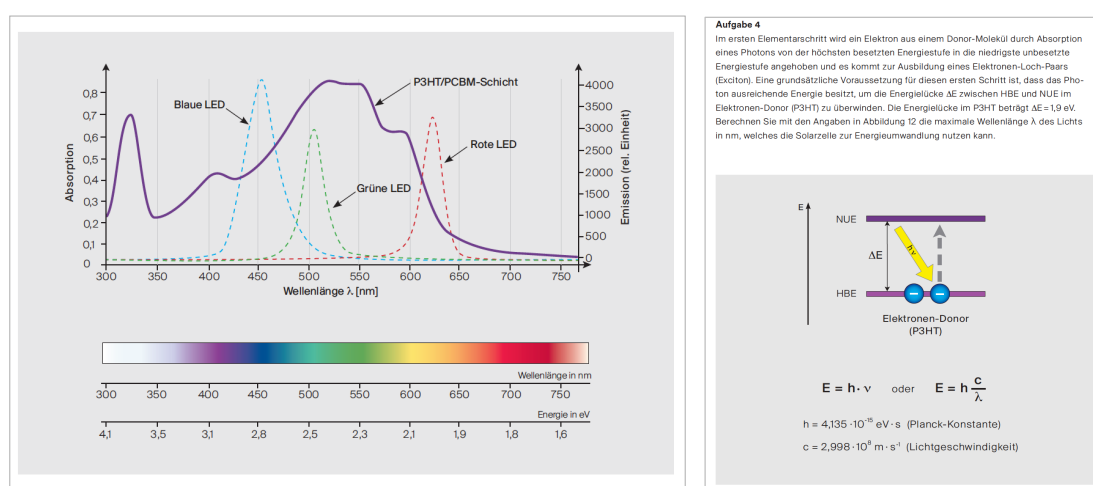


Abb. 69: Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt zum Absorptionsverhalten der P3HT:PCBM-Schicht (links) und Aufgabe zur Berechnung der maximalen Wellenlänge, die die Solarzelle zur Energieumwandlung nutzen kann (rechts).

Die organische Photovoltaik bietet darüber hinaus viele Anknüpfungspunkte zu anderen Fächern, insbesondere zur Physik. Die entwickelten Experimente und Materialien, die in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden, eignen sich damit auch für einen fächerübergreifenden Unterricht sowie Projektkurse, Jugend-forscht-Arbeiten und Facharbeiten.

3. 6. 2 Interaktives Lernmodul (Flash-Animation) zur organischen Photovoltaik

Für die Beschreibung und Veranschaulichung dynamischer chemischer Vorgänge, die wie im Falle des photovoltaischen Effekts auf submikroskopischer Ebene ablaufen, bieten Multimedia-Anwendungen in Form von Computeranimationen eine Möglichkeit die Fachinhalte für Lernende zugänglich zu machen. Eine interaktive Animation ersetzt dabei nicht die Durchführung eines realen Experiments, sondern begleitet den Lernenden vielmehr von der makroskopischen Ebene bei der Durchführung des Versuchs auf die submikroskopische Ebene zur Erklärung der gemachten Beobachtungen^[208]. Die im Folgenden vorgestellte interaktive Flash-Animation „Organische Photovoltaik – Solarzellen mit photoaktiver Schicht aus organischen Materialien“ wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Lehre an Schulen (Sekundarstufe I & II) sowie an Hochschulen konzipiert, programmiert und dort bereits erprobt und eingesetzt (vgl. Kap. 3. 6. 3). Darüber hinaus wurde sie inzwischen in sechs Sprachen übersetzt und steht auf der Homepage der Chemiedidaktik der Universität Wuppertal^[209] kostenlos zur Verfügung.

3. 6. 2. 1 Startseite der Flash-Animation

Das Lernmodul gliedert sich in drei Sequenzen, die jeweils von der Startseite (siehe Abb. 70) zugänglich sind. Diese beinhalten den Aufbau einer organischen Solarzelle, die Visualisierung der Elementarprozesse in einem vereinfachten Modell, sowie die Darstellung der Elementarprozesse im Energiediagramm.



Abb. 70: Startbildschirm der Flash-Animation.

Inhaltlich sowie kognitiv bauen die Sequenzen in dieser Reihenfolge aufeinander auf. Sie können jedoch, je nach Vorwissen und Bedarf, jede für sich sofort einzeln angesteuert werden. Bei der Konzeption und Programmierung wurde darauf geachtet, dass die Animation möglichst intuitiv bedient werden kann. So geben sich alle Schaltelemente zu erkennen, sobald mit dem Mauszeiger darübergefahren wird. Von der Startseite (und auch von jeder anderen Seite) gelangt man über den Info-Button in der rechten oberen Ecke zu einem Informationsregister, in dem sich neben allgemeinen Informationen zur organischen Photovoltaik Hinweise zur Bedienung der Animation sowie eine Legende, ein Glossar und ein Abkürzungsverzeichnis befinden (Abb. 71).

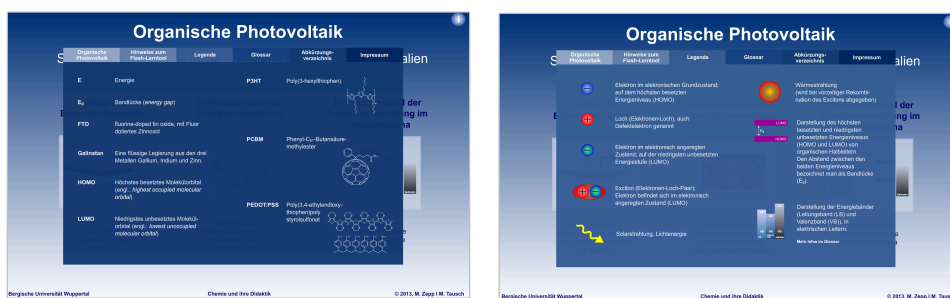


Abb. 71: Glossar (links) und Legende (rechts) im Allgemeinen Informationsfenster der Flash-Animation.

3. 6. 2. 2 Sequenz – Aufbau der Eigenbau-Solarzelle

In dieser Sequenz erfolgt schematisch der schrittweise Aufbau der Eigenbau-BHI-Solarzelle. Der Benutzer hat hier die Möglichkeit jede einzelne Schicht virtuell abzuschneiden und erhält dabei in einem separaten Textfeld nähere Informationen über die jeweilige(n) Komponente(n) und deren Funktion in der Solarzelle. Abschließend kann in der Animation ein Verbraucher (kleiner Motor) an die Solarzelle angeschlossen und Licht durch das FTO-Glas eingestrahlt werden. Die Solarzelle wandelt die Lichtenergie in elektrische Energie um und der Motor beginnt sich zu drehen.

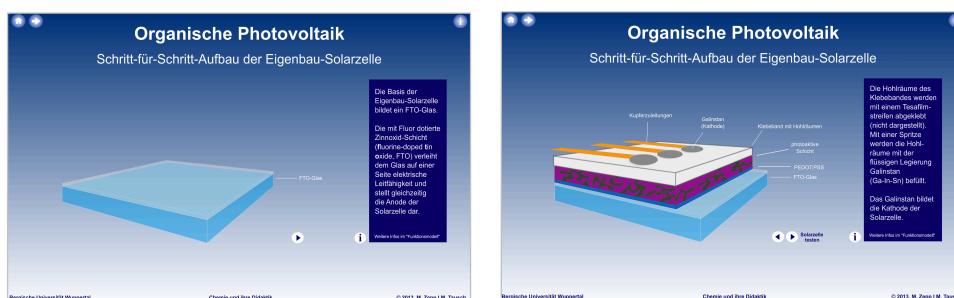


Abb. 72: Schematischer Schritt-für-Schritt-Aufbau der Eigenbau-Solarzelle von der ersten Schicht (links) bis zur fertigen Solarzelle (rechts).

Diese makroskopische Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise einer organischen BHJ-Solarzellen kann dem Nutzer sowohl zur Vor- als auch zur Nachbereitung des eigentlichen Experiments dienen.

3. 6. 2. 3 Sequenz – Funktionsmodell der Energieumwandlung

Das Hauptelement dieser Sequenz ist die schematische Darstellung der BHJ-Solarzelle im Querschnitt (Abb. 73) und stellt somit den Übergang von der makroskopischen auf die submakroskopische Ebene dar. Die Dicke der photoaktiven Schicht wurde dabei überproportional groß gewählt, um dem Nutzer die Elementarschritte der Energieumwandlung, die in dieser Schicht ablaufen, so detailliert wie möglich darstellen zu können.



Abb. 73: Schematische Darstellung der Elementarprozesse der Energieumwandlung im Querschnitt einer BHJ-Solarzelle.

Durch wiederholtes Betätigen des Play-Buttons werden nacheinander die folgenden vier Elementarschritte⁴⁴ der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in der photoaktiven Schicht animiert visualisiert:

1. Lichtabsorption und Bildung eines Excitons
2. Diffusion des Excitons zur D/A-Grenzfläche
3. Ladungstrennung an der D/A-Grenzfläche
4. Ladungstransport und Erzeugung eines Photostroms

⁴⁴ Aus Gründen der didaktischen Reduktion wurde in der Animation auf die Ausbildung eines intermediären CT-Komplexes verzichtet.

Bei jedem Elementarschritt erhält der Nutzer in einem nebenstehenden Informationsfeld eine Beschreibung des ablaufenden Prozesses und kann sich so in seinem individuellen Tempo durch die Animation arbeiten. Zusätzlich stehen dem Nutzer auf der linken Seite weitere, tieferegehende Informationsmöglichkeiten zur Verfügung, in denen der Übergang von der submikroskopischen Ebene auf die molekulare Ebene geschaffen wird. Über die als Fragen formulierten Info-Buttons öffnen sich neue Fenster, in denen diese Fragen mit Hilfe von Texten, Teilanimationen und molekularen Strukturen beantwortet werden. Die folgende Abbildung zeigt eine Auswahl dieser Informationsfenster.

Informationen

- Was bedeutet „BHJ“?
- Was ist FTO und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?
- Was ist PEDOT:PSS und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?
- Woraus besteht die photoaktive Schicht?
- Was passiert in der photoaktiven Schicht?
- Was ist Gallinstan und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?

Vergleich zwischen einem BHJ- und einem Bi-Layer-Aufbau

BHJ-Aufbau

Beim BHJ-Aufbau ist die Grenzfläche zwischen P3HT und PCBM maximal. Fast jedes Exziton kann innerhalb seiner Lebensdauer einen Donor/Akzeptor-Übergang erreichen und in freie Ladungsträger dissoziieren.

Bi-Layer-Aufbau

Beim Bi-Layer-Aufbau ist die Grenzfläche zwischen P3HT und PCBM relativ klein. Exzitionen, die in einem zu großen Abstand zum Donor/Akzeptor-Übergang gebildet werden, rekombinieren vorzeitig und geben die Anregungsenergie in Form von Wärme ab.

Was bedeutet „BHJ“?

In diesem Info-Fenster wird der Begriffes „bulk heterojunction“ erklärt und seine Bedeutung im Zusammenhang mit einer organischen Polymer/Fulleren-Solarzelle aufgezeigt. In einer kurzen Teilanimation wird, wieder im schematischen Querschnitt, ein Vergleich zwischen einer Solarzelle mit BHJ-Aufbau und einer Solarzelle mit Bi-Layer-Aufbau gezogen, der dem Nutzer die Vorteile einer BHJ-Architektur deutlich macht.

Informationen

- Was bedeutet „BHJ“?
- Was ist FTO und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?
- Was ist PEDOT:PSS und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?
- Woraus besteht die photoaktive Schicht?
- Was passiert in der photoaktiven Schicht?
- Was ist Gallinstan und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?

Woraus besteht die photoaktive Schicht?

Die photoaktive Schicht einer organischen Solarzelle besteht in der Regel aus zwei „Halbschicht“-Komponenten, einem p-Halbleiter (Elektronen-Donor) und einem n-Halbleiter (Elektronen-Akzeptor). Häufig dienen als Donor-Komponenten spezielle Polymere. In unserem Falle handelt es sich dabei um das Polymer Poly(3-hexylthiophen) (P3HT). Als Akzeptor-Komponente werden meist Derivate von Fullerenen eingesetzt, wie beispielsweise Phenyl-C₆₁-Bisadditionsetheryl-ester (PCBM).

P3HT **PCBM**

Woraus besteht die photoaktive Schicht?

Der Nutzer erhält hier nähere Informationen über die Eigenschaften und chemischen Strukturen der eingesetzten Komponenten. Nach einer allgemeinen Erklärung, der Zusammensetzung der photoaktiven Schicht in einer organischen Solarzelle, können tiefere Informationen zu den einzelnen Verbindungen (P3HT und PCBM), z. T. als kurze Animationen (hier nicht dargestellt), erworben werden.

Informationen

- Was bedeutet „BHJ“?
- Was ist FTO und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?
- Was ist PEDOT:PSS und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?
- Woraus besteht die photoaktive Schicht?
- Was passiert in der photoaktiven Schicht?
- Was ist Gallinstan und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?

Was passiert in der photoaktiven Schicht?

Die P3HT-Moleküle absorbieren Photonen der einfallenden Strahlung. Dabei werden Elektronen auf ein höheres Energieniveau angeregt und hinterlassen im ursprünglichen Energieniveau ein Loch. Es entsteht ein Elektron-Loch-Paar (Exziton). Das Exziton kann eine begrenzte Strecke durch die P3HT-Moleküle diffundieren. Erreicht das Exziton die Grenzfläche zwischen P3HT und PCBM, also einen Donor/Akzeptor-Übergang, kommt es zur Ladungstrennung. Das angeregte Elektron wandert auf den Akzeptor PCBM übertragen und wandert über dessen zur Kathode. Das Loch verbleibt im P3HT und wandert zur Anode.

Was passiert in der photoaktiven Schicht?

Mit Hilfe einer kleinen Animation werden hier die Elementarschritte der Energieumwandlung auf molekularer Ebene visualisiert. Es wird dargestellt, wie durch Lichtabsorption in einem P3HT-Molekül ein Exziton generiert wird und dieses dann durch das Molekül diffundiert, bevor es an Grenze zu einem PCBM-Molekül in freie Ladungsträger dissoziiert. Abschließend wandern die Ladungsträger getrennt durch die jeweiligen Komponenten.

Abb. 74: Auswahl der in der Sequenz „Funktionsmodell der Energieumwandlung“ enthaltenen Zusatzinformationen und entsprechende Erläuterungen. Nicht dargestellt sind die Zusatzinfos: „Was ist FTO und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?“, „Was ist PEDOT:PSS und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?“, „Was ist Gallinstan und welche Aufgabe hat es in der Solarzelle?“.

3. 6. 2. 4 Sequenz – Funktionsmodell im Energieschema

In dieser Sequenz werden die Elementarschritte der Energieumwandlung im Energieschema visualisiert und animiert. In dem zentralen Element der Sequenz (siehe Abb. 75) werden die einzelnen Komponenten der OPV durch ihre relevanten Energieniveaus und deren relativer Lage zueinander abgebildet. Für die organischen Halbleiter der photoaktiven Schicht (P3HT und PCBM) heißt das, dass sie jeweils durch ihr HOMO- und LUMO-Niveau dargestellt werden, die intrinsisch leitfähigen Komponenten (FTO, PEDOT:PSS und Gallinstan) werden jeweils durch ihr Fermi-Niveau illustriert. Der Übersicht halber wurden die photoaktiven Komponenten jeweils nur durch ein HOMO-LUMO-Paar dargestellt.

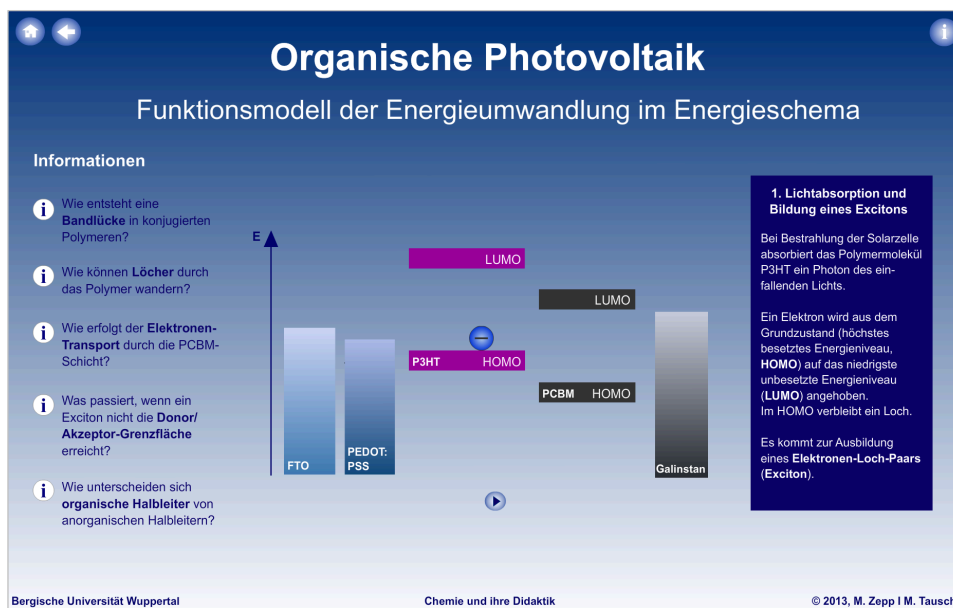
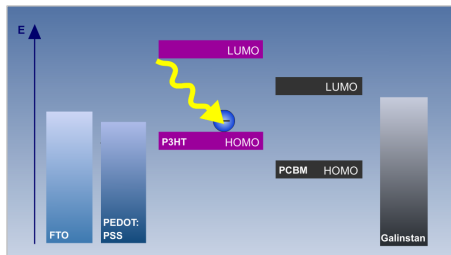


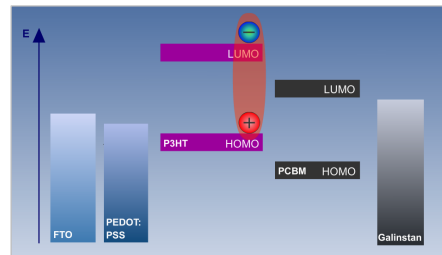
Abb. 75: Startbildschirm der Sequenz: Funktionsmodell der Energieumwandlung im Energieschema.

Auch hier werden durch wiederholtes Betätigen des Play-Buttons nacheinander die bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen vier Elementarschritte der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in Form eines dynamischen Prozesses im Energiediagramm dargestellt. In einem rechts daneben platzierten Informationsfeld wird jeder Schritt zusätzlich in Textform beschrieben. Der Nutzer hat also wieder die Möglichkeit sich in seinem eigenen Tempo durch die Animation zu arbeiten. Abbildung 76 zeigt vier Ausschnitte der Animation mit Erläuterung der gewählten Darstellung.



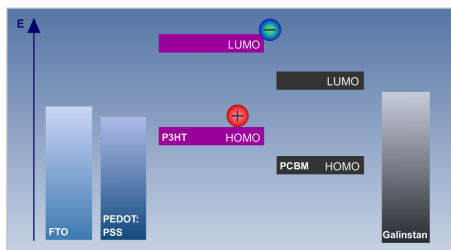
1. Lichtabsorption und Bildung eines Excitons.

Die auf die Solarzelle eintreffende Strahlung wird in Form eines geschwängelten gelben Pfeils dargestellt. Dieser trifft auf ein einzeln dargestelltes Elektron auf dem HOMO-Niveau des Donors. Der Übersicht halber wurde hier auf die Abbildung eines zweiten Elektrons verzichtet, obwohl das HOMO mit zwei Elektronen besetzt ist. Die Absorption der Lichtenergie durch das P3HT-Molekül wird zum einen durch den Übergang des Elektrons vom HOMO ins LUMO dargestellt, zum anderen auch durch einen Farbwechsel des Elektrons von blau nach blau-grün.



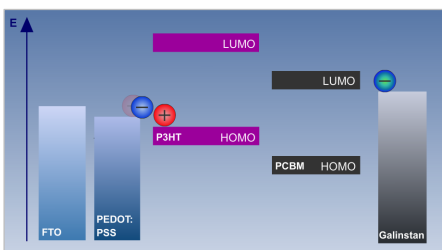
2. Diffusion des Excitons an die D/A-Grenzfläche.

Das Exciton wird durch eine elliptische Form, die das angehobene Elektron und das Loch umschließt, dargestellt. Damit soll die hohe Bindungsenergie des Excitons demonstriert werden. Die Diffusion zur D/A-Grenze wird durch eine Wanderung an das rechte Ende der P3HT-Energieniveaus demonstriert. Hierbei wird aus übersichtlichen Gründen vernachlässigt, dass neben einem intramolekularen Transport auch eine Diffusion bzw. ein Ladungstransport zwischen jeweils benachbarten P3HT-Molekülen stattfindet.



3. Ladungstrennung an der D/A-Grenzfläche.

Ist das Exciton an der Grenze zwischen Donor und Akzeptor angelangt, verschwindet die elliptische Form um das Elektron und Loch. Im Anschluss daran wird die Ladungstrennung durch den Übergang des Elektrons vom P3HT-LUMO auf das PCBM-LUMO dargestellt. Hierbei wird zum ersten Mal in der gesamten Animation die energetische Triebkraft der Excitonentrennung veranschaulicht. Der Elektronenübergang ist nur dadurch möglich, weil das PCBM-LUMO energetisch tiefer liegt als das P3HT-LUMO. Graphisch vernachlässigt wird hier allerdings auch wieder, dass das HOMO des PCBM-Moleküls vollständig mit zwei Elektronen besetzt ist.



4. Ladungstransport und Erzeugung eines Photostroms.

Der Transport der freien Ladungsträger wird durch eine Wanderung dieser zu den entgegengesetzten Enden der entsprechenden Energieniveaus dargestellt. Auch hier wird übersichtshalber auf den intermolekularen Ladungstransport verzichtet. Das Elektron geht vom PCBM-LUMO auf das Fermi-niveau des Galinstans über. Dass der Lochtransport eigentlich indirekt, in Form eines in entgegengesetzter Richtung stattfindenden Elektronentransport erfolgt, wird an der Grenze zur FTO/PEDOT:PSS-Elektrode deutlich. Hier wird der Lochtransport durch Elektronenübergänge von den Elektroden-Fermi-niveaus auf das Polymer-HOMO visualisiert.

Abb. 76: Ausschnitte der Animation „Funktionsmodell der Energieumwandlung in Energieschema“ mit Erläuterungen zu den ablaufenden Mechanismen und deren Wahl der Darstellung.

Wie auch in der vorangegangenen Sequenz stehen dem Nutzer neben der Hauptanimation weiterführende Informationsmöglichkeiten zur Verfügung. Diese sind auf der linken Seite der

Animation in Form von Fragen formuliert. Durch Ansteuern der Info-Buttons öffnen sich neue Fenster, in denen die Fragen in Form von Texten, Graphiken und kleinen Animationen beantwortet werden. Neben eher allgemeinen Fragen, wie der nach der Entstehung einer Bandlücke in konjugierten Molekülen und der nach dem Unterschied zwischen organischen und anorganischen Halbleitern, werden spezifische Fragen zu der Hauptanimation geklärt. Beispielsweise werden die dort sehr reduziert und vereinfacht dargestellten Abläufe des Ladungstransports (vgl. Erläuterungen in Abb. 76, S. 91) in kleinen Teilanimationen detailliert beschrieben. Die folgende Abbildung zeigt Ausschnitte aus diesen weiterführenden Informationen und beschreibt die thematisierten Inhalte.

Informationen

- Wie entsteht eine Bandlücke in konjugierten Polymeren?
- Wie können Löcher durch das Polymer wandern?
- Wie erfolgt der Elektronentransport durch die PCBM-Schicht?
- Was passiert, wenn ein Exziton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht?
- Wie unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen Halbleitern?

Wie entsteht eine Bandlücke in konjugierten Polymeren?

Bei konjugierten Polymeren ($n > 30$) sind die einzelnen Energieniveaus so weit zusammengerückt, dass man auch von "Energiebändern" spricht. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO, die nun sehr klein ist, wird deshalb auch Bandlücke (E_g , energy gap) genannt. Hinweis: Auch bei einem unendlich langen (ungeketteten) konjugierten Polymer bleibt immer noch eine kleine Bandlücke bestehen.

Wie entsteht eine Bandlücke in konjugierten Polymeren?

Hier kann der Nutzer die Entstehung einer Energielücke in einem konjugierten Polymer (am Beispiel Polyacetylen) nachvollziehen. In einem Energiediagramm wird in vier Schritten die Aufspaltung der Energieniveaus und die Annäherung von HOMO und LUMO bei der Erweiterung des konjugierten π -Elektronensystems dargestellt. Neben einer bildlichen Erklärung werden die einzelnen Schritte in Textform beschrieben.

Informationen

- Wie entsteht eine Bandlücke in konjugierten Polymeren?
- Wie können Löcher durch das Polymer wandern?
- Wie erfolgt der Elektronentransport durch die PCBM-Schicht?
- Was passiert, wenn ein Exziton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht?
- Wie unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen Halbleitern?

Wie können Löcher durch das Polymer wandern?

An der Donor/Akzeptor-Grenzfläche wird das angeregte Elektron aus dem LUMO des Donors (P3HT) in das LUMO des Akzeptors (PCBM) übertragen. Im HOMO des Donors verbleibt das Loch.

Intramolekularer Lochtransport
Das Loch kann durch das Polymer wandern, indem es durch ein Elektron einer benachbarten Doppelbindung aufgefüllt wird.

Intermolekularer Lochtransport
Zwischen zwei Polymermolekülen erfolgt die Lochwanderung durch das so genannte "Hole-Hopping". Ein Elektron aus dem HOMO des Nachbarmoleküls füllt das Loch und ermöglicht somit den Lochtransport zwischen den Molekülen.

Wie können Löcher durch das Polymer wandern?

Diese Teilanimation erklärt im Detail den Transport bzw. die Wanderung von Elektronenlöchern durch ein konjugiertes Polymer. Die in der Hauptanimation vernachlässigte indirekte Lochwanderung sowie die Unterscheidung zwischen intra- und intermolekularem Ladungstransport wird hier in Textform und als animierte Graphik dargestellt.

Informationen

- Wie entsteht eine Bandlücke in konjugierten Polymeren?
- Wie können Löcher durch das Polymer wandern?
- Wie erfolgt der Elektronentransport durch die PCBM-Schicht?
- Was passiert, wenn ein Exziton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht?
- Wie unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen Halbleitern?

Wie erfolgt der Elektronentransport in der PCBM-Schicht?

Bei der Ladungsströmung an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche wird das angeregte Elektron in das LUMO des PCBM übertragen.

Intramolekularer Elektronentransport
Innerhalb eines PCBM-Moleküls kann sich das Elektron im LUMO frei bewegen.

Intermolekularer Elektronentransport
Zwischen den PCBM-Molekülen erfolgt der Elektronentransport durch Hüpfbewegungen von einem LUMO in das LUMO des Nachbarmoleküls (Elektronen-Hopping).

Wie erfolgt der Elektronentransport in der PCBM-Schicht?

In diesem Informationsfenster wird der Elektronentransport durch die PCBM-Schicht detailliert beschrieben. Auch hierbei wird die in der Hauptanimation vernachlässigte Unterscheidung zwischen intra- und intermolekularem Ladungstransport erläutert und illustriert. Anhand eines Energieschemas und einer Moleküldarstellung kann eine Teilanimation abgespielt werden, die dem Nutzer mehrere

Aspekte verdeutlichen soll: Zum einen sind hier drei PCBM-Moleküle dargestellt, die verdeutlichen sollen, dass der Elektronentransport über mehrere Moleküle hinweg erfolgt (intermolekularer Ladungstransport). Im Energieschema sind die HOMO-Niveaus jeweils mit zwei Elektronen besetzt. Somit wird klar, dass das auf ein PCBM-Molekül übertragene Elektron nur das LUMO besetzen kann. Wie auch in der Hauptanimation wird farblich zwischen den Elektronen im HOMO und im LUMO unterschieden. Ebenfalls farblich unterschieden wird parallel zwischen den PCBM-Molekülen, je nachdem, ob sie sich gerade ein zusätzliches Elektron im LUMO befindet oder nicht. Diese farbliche Unterscheidung soll deutlich machen, dass sich das gesamte Molekül in einem angeregten Zustand befindet.

Informationen

- 1 Wie entsteht eine Bandlücke in konjugierten Polymeren?
- 2 Wie können Löcher durch das Polymer wandern?
- 3 Wie erfolgt der Elektronen-Transport durch die PCBM-Schicht?
- 4 Was passiert, wenn ein Exciton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht?
- 5 Wie unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen Halbleitern?

Was passiert, wenn ein Exciton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht?

Diffusion des Excitons und vorzeitige Rekombination

Das Exciton hat nur eine begrenzte Lebensdauer und kann somit auch nur eine begrenzte Strecke innerhalb des Polymer zurücklegen. Erreicht das Exciton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche, bevor es zu einer vorzeitigen Rekombination. Das angeregte Elektron fällt in das Grundzustandsniveau und gibt Energie in Form von Wärme ab. Die Energie des absorbierten Photons kann demnach in elektrische Energie umgewandelt werden.

Was passiert, wenn ein Exciton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht?

In allen Hauptanimationen bleibt ungeklärt, was passiert, wenn ein Exciton nicht die D/A-Grenzfläche erreicht. Lediglich in einer Teilanimation der zweiten Sequenz wird beim Vergleich zwischen BHI- und Bi-Layer-Aufbau (vgl. Abb. 74, S. 89) dieses Problem angesprochen. Hier findet der Nutzer Antwort auf diese wichtige Frage, da sie mitunter die begrenzte Excitonendiffusionslänge thematisiert. In einer

Teilanimation, ähnlich zu der Hauptanimation dieser Sequenz, wird dargestellt, wie ein Exciton, das in zu weitem Abstand von der Grenzfläche gebildet wurde (hier stark vereinfacht als Abstand auf einem P3HT-Molekül) vorzeitig rekombiniert. Das heißt, das auf das LUMO angehobene Elektron fällt wieder auf das ursprüngliche Energieniveau (HOMO) zurück und gibt dabei seine Anregungsenergie in Form von Wärme (hier als orange-rote „Energiekugel“ dargestellt) ab.

Informationen

- 1 Wie entsteht eine Bandlücke in konjugierten Polymeren?
- 2 Wie können Löcher durch das Polymer wandern?
- 3 Wie erfolgt der Elektronen-Transport durch die PCBM-Schicht?
- 4 Was passiert, wenn ein Exciton nicht die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht?
- 5 Wie unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen Halbleitern?

Wie unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen Halbleitern?

Organische Halbleiter

- 1 In organischen Halbleitern existiert bei der Anregung eines Elektronen von HOMO in LUMO ein Elektronen-Loch-Paar (Exciton).
- 2 Durch die engeren Packungsabstände organischer Halbleiter dissoziiert das Elektronen-Loch-Paar nicht so leicht Ladungsträger sondern erst durch Coulombkräfte relativ stark gebunden. Die Spalten kann sich über die Quasimoleküle mit einer begrenzten Lebensdauer durch das Polymer bewegen.

Anorganische Halbleiter

- 1 In anorganischen Halbleitern (z.B. Silizium) werden Elektronen von Valenzband in Leitungsband angeregt und hinterlassen im Valenzband ein Loch. Im Gegensatz zu organischen Halbleitern sind die Ladungsträger in anorganischen Halbleitern Molekülen wesentlich weniger stark gebunden und können sich unabhängig voneinander in Kristallgitter bewegen.

Wie unterscheiden sich organische Halbleiter von anorganischen Halbleitern?

In diesem Info-Fenster wird dem Nutzer aufgezeigt, wie sich organische und anorganische Halbleiter bezüglich ihrer energetischen Strukturen unterscheiden und welche Auswirkungen dies auf die Funktionsweise als photoaktives Material in Solarzellen hat, insbesondere bei der Bildung von Elektronen-Loch-Paaren. In zwei Energiediagrammen wird verdeutlicht, dass organische HL diskrete Energieniveaus

besitzen, während in anorganischen HL diese Energieniveaus zu Bändern verschwimmen. Die Folge davon zeigen zwei kleine Teilanimationen, in denen Excitonen entstehen. Im organischen HL bleibt das Exciton gebunden, während es im anorganischen Halbleiter sofort in freie Ladungsträger dissoziiert.

Abb. 77: Ausschnitte der in der Sequenz „Funktionsmodell der Energieumwandlung im Energieschema“ enthaltenen Zusatzinformationen und entsprechende Erläuterungen.

3.6.2.5 Zusammenfassung der Flash-Animation

Die Flash-Animation wurde für die Lehre an Schulen und Hochschulen konzipiert. Sie soll den Lernenden eine unterstützende Hilfe für das Verständnis der organischen Photovoltaik im Zusammenhang mit der experimentellen Erschließung dieser bieten. Die einzelnen Funktionsmodelle der Animation erfordern unterschiedliche Vorkenntnisse der Lernenden. So kann das einfache Funktionsmodell im Querschnitt der OPV bereits in der Sekundarstufe I eingesetzt werden. Dort wird weitestgehend auf molekulare Strukturen verzichtet und weder das Energiestufenmodell noch das Orbitalmodell verwendet. Auch wenn die Erklärungen dadurch nicht vollständig sind, schafft dieses Modell den Übergang von der makroskopischen auf die submikroskopische Ebene. Das zweite Funktionsmodell im Energieschema beschreibt inhaltlich die Funktionsweise einer organischen Solarzelle am detailliertesten, erfordert aber auch das meiste Vorwissen des Nutzers. Somit ist es vor allem für die Lehre an Hochschulen aber auch für die Sekundarstufe II geeignet, wenn dort die entsprechenden Vorkenntnisse bereits erarbeitet wurden (Grundkenntnisse der organischen Chemie, Energiestufenmodell, Orbitalmodell, Bändermodell).

3. 6. 3 Praktikumsbaustein der Chemie-Labothek

Die Wuppertaler Chemie-Labothek ist ein Kooperationsprojekt zwischen der Didaktik der Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal und Schulen aus der Wuppertaler Umgebung. Es wird durch das zdi.-Netzwerk (Zukunft durch Innovation) finanziert, das vom Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert wird. In der Chemie-Labothek haben Schulklassen bzw. Chemiekurse der Oberstufe die Möglichkeit, den Schulstoff übergreifende Fachinhalte sowohl in experimentellen als auch in theoretischen Phasen zu erarbeiten und anschließend zu präsentieren. Die Schülergruppen werden dabei von Studierenden der Bergischen Universität betreut. Neben den Labothek-Einheiten „Photochemie“ und „Photoelektrochemie“ besteht seit 2012 die Einheit „Innovative Kunststoffe“. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Einheit überarbeitet, weiterentwickelt und um die experimentelle und theoretische Erschließung der organischen Photovoltaik erweitert. Im Folgenden wird die gesamte Einheit kurz vorgestellt, gefolgt von einer genaueren Beschreibung des Experimentierblocks „Organische Photovoltaik“ mitsamt der dafür entwickelten Materialien.

3. 6. 3. 1 Labothek-Einheit „Innovative Kunststoffe“

Die Labothek-Einheit „Innovative Kunststoffe“ gliedert sich in die folgenden vier Versuchsblöcke:

Block 1: Der klassische Kunststoff – ein Isolator

Block 2: Elektrisch leitfähige Polymere

Block 3: Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden

Block 4: Organische Photovoltaik

Die Einheit wurde so konzipiert, dass die einzelnen Blöcke inhaltlich aufeinander aufbauen. So wird zuerst ein klassischer Kunststoff (PMMA-Scheibe) hergestellt und auf seine elektrischen bzw. vielmehr auf seine elektrisch isolierend wirkenden Eigenschaften hin untersucht. Darüber hinaus wird ein Fluoreszenzfarbstoff in die PMMA-Scheibe eingearbeitet, durch den zum einen die Wechselwirkung von Licht mit Materie und zum anderen die Eigenschaftsbeziehung ‚Struktur und Farbigkeit‘ thematisiert wird. Im zweiten Versuchsblock wird eine elektrisch leitfähige Polypyrrolfolie durch anodische Elektropolymerisation synthetisiert und in weiterführenden Versuchen auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. So wird beispielsweise eine U/I-Kennlinie aufgenommen, die die Charakteristika eines elektrischen Leiters aufweist. Bei der theoretischen Auseinandersetzung des Versuchs wird speziell auf die strukturellen Gegebenheiten des Polypyrrols im Vergleich zu klassischen Kunststoffen bzw. Polymeren eingegangen und dabei das für die elektrische Leitfähigkeit grundlegende Struk-

turmerkmal (ausgedehntes, konjugiertes π -Elektronensystem und partielle Dotierung in Form von positiven Ladungen im Polymer) erarbeitet. Der dritte Block beschäftigt sich mit der Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden. Durch den Bau einer OLED auf Basis des organischen Halbleiters Superyellow[®] (PPV-Derivat) und verschiedenen Untersuchungen dieser OLED (u. A. Antrieb, Verschaltung in einem Modell-Display, Aufnahme einer U/I-Kennlinie) wird hier ein direkter Anwendungs- und Alltagsbezug eines innovativen Kunststoffes geschaffen. Bei der theoretischen Auseinandersetzung des Versuchs wird neben der Funktionsweise einer OLED auch der strukturelle Unterschied zwischen einem organischen Halbleiters und eines organischen Leiters (aus Block 2) erarbeitet. Eine Verknüpfung mit den Inhalten des ersten Blocks findet über die Eigenschaftsbeziehung ‚Struktur und Farbigkeit‘ statt, indem die Größe der Energielücke in verschiedenen konjugierten Polymeren mit der resultierenden Emissionsfarbe einer OLED in Verbindung gebracht wird. Im letzten Block der Labothek-Einheit „Innovative Kunststoffe“ wird die in dieser Arbeit entwickelte und optimierte organische Solarzelle (Easy-OPV) hergestellt und in verschiedener Weise untersucht. Dieses Experiment und dessen theoretische Aufarbeitung rundet die gesamte Einheit dahingehend ab, als dass (fast) alle in den vorangegangenen Blöcken erarbeiteten fachlichen Inhalte in der OPV zusammenfließen. So beinhaltet die Solarzelle sowohl ein intrinsisch leitfähiges Polymer (PEDOT), das ganz ähnlich zu dem in Block 2 hergestellten Polypyrrol aufgebaut ist, als auch ein ‚klassisches‘, elektrisch isolierend wirkendes Polymer (PSS), das in Kombination mit PEDOT die Lochtransportschicht der OPV bildet. Ein polymerer organischer Halbleiter (P3HT), mit ähnlichen Eigenschaften zu dem in Block 3 verwendeten Superyellow[®], stellt in Kombination mit einem weiteren organischen Halbleiter (PCBM) die photoaktive Schicht der OPV dar und führt zu einem genau umgekehrten Energieumwandlungsprozess verglichen mit der OLED. Eine nähere Betrachtung der entwickelten Versuche und Materialien rund um die OPV soll im nächsten Kapitel erfolgen.

3. 6. 3. 2 Block „Organische Photovoltaik“

Für den Versuchsblock „Organische Photovoltaik“ im Rahmen der Chemie-Labothek „Innovative Kunststoffe“ wurden Materialien entwickelt, die die Schüler und auch die Studierenden⁴⁵ während der experimentellen und theoretischen Phase der Labothek anleiten und unterstützen sollen. Neben einer detaillierten Versuchsvorschrift (vgl. Abb. 78) wurden Anleitungen zu weiterführenden Experimenten mit der selbst gebauten OPV-Zelle ausgearbeitet sowie Arbeitsaufträge die unter Verwendung des entwickelten Flash-Lerntools bearbeitet

⁴⁵ Einleitend zu diesem Kapitel wurde erwähnt, dass Studierende die Schülergruppen in die Chemie-Labothek betreuen. Damit sie die nötigen experimentellen und fachinhaltlichen Kenntnisse erwerben können, besuchen die Studierenden im Vorfeld ein Fachseminar der Chemiedidaktik, in dem sie selbst in Form eines Praktikums die einzelnen Labothek-Einheiten durchlaufen.

werden sollen. Im Folgenden werden einzelne Versuche und Arbeitsaufträge des Versuchsblocks vorgestellt. Das komplette Material findet sich im Anhang (Kap. 7. 3).

**Chemie-Labothek
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe**

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

Versuch 1 Herstellung einer Plastik-Solarzelle

Sicherheitshinweise

- Schutzbrille!
- Abzug!

Das Arbeiten mit der P3HT:PCBM-Lösung (in Dichlorbenzol) muss im Abzug erfolgen! Galinstan kann schwarze Flecken hinterlassen, die sich aber leicht mit Wasser und Seife abwischen lassen!

Chemikalien

- PEDOT:PSS in H₂O
- P3HT/PCBM in o-Dichlorbenzol
- Galinstan
- Kupferfolie
- Aceton

Material

- FTO-Glas
- Objektträger mit Gummilüfchen
- 2 Foldebackklammern
- Spincoater mit Spritzschutz
- 1 ml. Einwegspritzen mit Kanülen
- Pipette
- Tesafilm
- Reinigungswischer
- Objektträger
- Pinzette
- Heizplatte

Versuch 1.1 Vorbereiten des FTO-Glases (Anode)

- Reinigen Sie das FTO-Glas mit Aceton. Vermeiden Sie von hieran, die FTO-Flächen mit den Fingern zu berühren.
- Messen Sie den elektrischen Widerstand beider Glassseiten, indem Sie die Kabelenden des Multimeters in einem Abstand von 1 cm auf die Glasoberfläche halten. Die leitfähige Seite sollte einen Wert von ca. 20-40 Ω anzeigen.
- Kleben Sie eine Kante der leitfähigen Seite bündig mit einem Tesafilmstreifen ab (Abb. 1).

Versuch 1.2 Auftragen der Lochextraktionsschicht (PEDOT:PSS)

- Legen Sie das vorbereitete FTO-Glas auf ein Papierstück und geben Sie drei Tropfen der PEDOT:PSS-Lösung an die Kante des Tesafilmstreifens.
- Stellen Sie nun einen sauberen Objektträger an die Kante und kippen Sie den Objektträger langsam auf das FTO-Glas, so dass sich die Lösung zwischen den Glasrändern gleichmäßig verteilt (siehe Abb. 2).
- Ziehen Sie den Objektträger langsam über das FTO-Glas zu der nicht abgeklebten Seite hin weg. Es sollte eine hauchdünne Schicht der PEDOT:PSS-Lösung auf dem FTO-Glas zurückbleiben.

Abb. 2: Beschichtung des FTO-Glases mit PEDOT:PSS

Abb. 3: Spincoating der P3HT/PCBM-Schicht

Abb. 4: Vorbereitung der Galinstan-Elektrode

Abb. 5: Fertige Solarzelle

1/8

**Chemie-Labothek
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe**

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

Versuch 1.3 Spincoating der P3HT/PCBM-Schicht

- Fixieren Sie das FTO-Glas (beschichtete Seite nach oben) mit doppelseitigem Klebeband mittig auf dem Drehteller des Spincoaters und stülpen Sie den Spritzschutz über.
- Tropfen Sie mit der Spritze ca. 0,15 ml. der P3HT/PCBM-Lösung mittig auf das FTO-Glas und starten Sie den Spincoater für etwa 20 Sekunden. Auf Ihrem Glas sollte sich eine gleichmäßige und dünne Schicht abgeschieden haben (Abb. 3).
- Entfernen Sie den Tesafilm-Streifen und heizen Sie das beschichtete Glas erneut auf der Heizplatte bei 140 °C für 10 Minuten aus. Beginnen Sie in der Wartzeit mit Versuch 1.4.
- Lassen Sie das Glas anschließend abkühlen.

Versuch 1.4 Vorbereitung der Galinstan-Elektrode (Kathode)

- Schneiden Sie von der Kupferfolie drei schmale Streifen ab (Länge ca. 3 cm), entfernen Sie die Schutzfolien und kleben Sie die Kupferstreifen so auf den Objektträger mit den Gummilüfchen, dass sie auf beiden Glassseiten bis zur Hälfte der Glasflächen aufliegen.
- Legen Sie die vorbereitete Fassung auf ein Papierstück (Gummilüfchen nach oben) und arzenzogen Sie auf jedem Kupferstreifen einen Streichholzkopf-großen Galinstan-Tropfen (Abb. 4).

Versuch 1.5 Zusammenbau der organischen Solarzelle

- Nehmen Sie das beschichtete FTO-Glas und legen Sie es mit der beschichteten Seite nach unten auf die Galinstan-Fassung, sodass es zu einem engen Kontakt zwischen der organischen Schicht und dem Galinstan kommt. Achten Sie darauf, dass der unbeschichtete Teil des FTO-Glases auf der gegenüberliegenden Seite der Kupferstreifen herausragt.
- Nehmen Sie das Bauteil vorsichtig in die Hand und fixieren Sie es mit Hilfe der beiden Foldebackklammern (Abb. 5).

2/8

Abb. 78: Anleitung zum Bau einer organischen Solarzelle, entwickelt und entworfen für die Chemie-Labothek.

Zunächst erfolgt der Bau der Easy-OPV nach der in Abb. 78 gezeigten Anleitung. Im Gegensatz zu dem im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Vorgehen, wurden an einigen Stellen leichte Vereinfachungen gemacht. So müssen die FTO-Gläser nicht dem in Kapitel 5. 2. 1 vorgestellten Reinigungsprozess unterzogen werden. Für eine akzeptable Leistung der Zellen reicht es völlig aus, die Gläser mit Aceton abzuwischen und damit (grob) zu reinigen. Auch das Ansetzen der P3HT:PCBM-Lösung entfällt für die Schüler. Nachdem die OPV-Zelle zusammengebaut ist, sollen die Leerlaufspannung sowie die Kurzschlussstromstärke der jeweils einzelnen photoaktiven Flächen und der gesamten, zusammengeschalteten photoaktiven Fläche unter dem Einfluss verschiedener Lichtquellen bzw. Bestrahlungsstärken (durch Variation des Abstandes) gemessen und verglichen werden. Hierbei lernen die Schüler, dass U_{OC} und I_{SC} beide von der Strahlungsleistung abhängen und dass die Größe der photoaktiven Fläche einen entscheidenden Einfluss auf die Stromstärke der Solarzelle hat, die Leerlaufspannung dabei aber annähernd gleichbleibt. Desweiteren soll die OPV mit Hilfe einer LED-Taschenlampe, mit der einzelne Farbmodi eingestellt werden können, mit weißem und farbigem Licht (rot, grün, blau) bestrahlt werden. Dabei soll auch wieder jeweils der Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung gemessen und notiert werden. Mit den Messer-

gebnissen und unter Zuhilfenahme der in Abb. 79 gezeigten Aufgabe erarbeiten die Schüler, welchen Anteil des sichtbaren Lichts die Solarzelle nutzen kann, und welcher Anteil der normalerweise genutzten Sonnenstrahlung für die Energieumwandlung verloren geht. Die Aufgabe (Abb. 79) dient außerdem dazu, mit Hilfe des gezeigten Absorptionsspektrums der photoaktiven Schicht die Größe der Energielücke des P3HTs abzuschätzen. Damit können Diskussionen angeregt werden, welche Eigenschaften ein Donor-Polymer haben müsste, um bessere Effizienzen einer entsprechenden Solarzelle zu liefern (*low-bandgap-Polymer*).

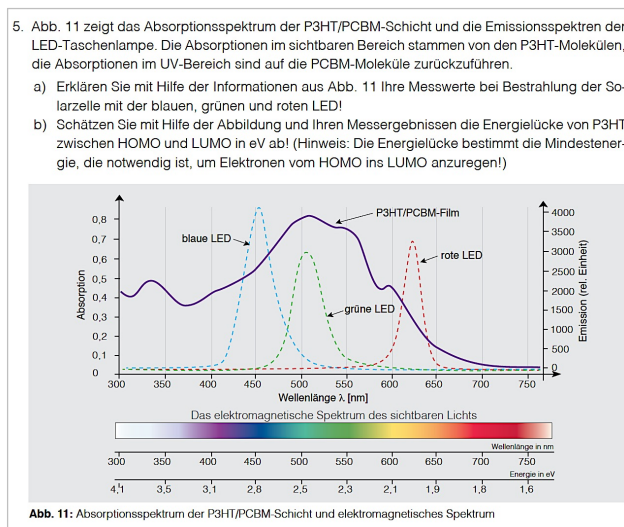


Abb. 79: Arbeitsauftrag für Schüler zur OPV im Versuchsblock „Organische Photovoltaik“.

Im weiteren Verlauf der Experimentierphase sollen die Schüler mit der in Kap. 3. 2. 3 vorgestellten Charakterisierungsstation eine *J/U*-Kennlinie der Eigenbau-OPV aufnehmen und mit Hilfe einer vorbereiteten Excel-Tabelle (Abb. 80) die charakteristischen Größen (MPP, FF, PCE) ermitteln.

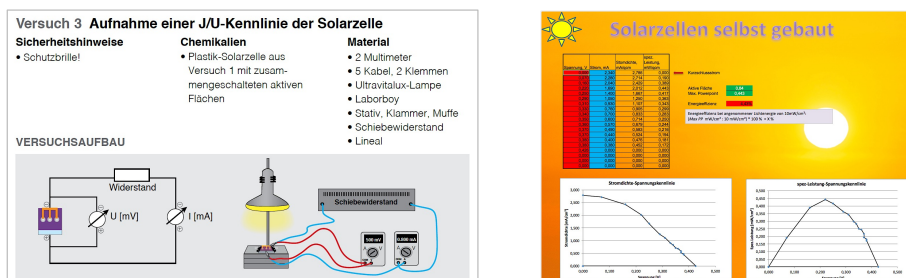


Abb. 80: Versuchsanleitung (Ausschnitt) für Schüler zur Aufnahme einer *J/U*-Kennlinie der Eigenbau-OPV im Versuchsblock „Organische Photovoltaik“ (links) und Ausschnitt der Auswertungs-Exceltabelle (rechts).

Für die Theoriephase, die die Schüler auf eine abschließende Präsentation ihres Versuchsblocks vorbereiten soll, wurden auf der einen Seite Aufgaben entwickelt, die direkt mit Hilfe der Arbeitsblätter bearbeitet werden können. Beispielsweise solche, die auf strukturellen Eigenschaften der verwendeten Komponenten (P3HT, PCBM, PEDOT:PSS) und der damit verbundenen Aufgabe in der Solarzelle eingehen oder die die Architektur der BHJ-Zelle mit einer Bi-Layer-Zelle vergleicht. Auf der anderen Seite wurden Aufgaben entwickelt, die unter Verwendung des Flash-Lerntools „Organische Photovoltaik“ bearbeitet werden müssen. Abbildung 81 zeigt ein Beispiel einer solchen Aufgabe. Hier werden die Schüler angewiesen die beiden Funktionsmodelle der Animation im Hinblick auf die vier Elementarschritte der Energieumwandlung zu erkunden, um die gestellte Aufgabe bearbeiten zu können. Weitere Beispiele finden sich im Anhang (Kap. 7. 3).

3. Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in organischen Solarzellen kann in vier Elementarschritte unterteilt werden. Erkunden Sie die beiden Funktionsmodelle in der Flash-Animation „Organische Photovoltaik“ und kennzeichnen Sie die Elementarschritte in beiden Modelldarstellungen der Abb 9. mit „1“ bis „4“.

ELEMENTARSCHRITTE

1.	3.
2.	4.

STRUKTURMODELL

ENERGIEMODELL

Abb. 9: Die vier Elementarschritte der Energieumwandlung im Strukturmodell und im Energiemodell

Abb. 81: Arbeitsauftrag für Schüler zur Erarbeitung der Elementarschritte der Energieumwandlung in einer organischen Solarzelle unter Zuhilfenahme des Flash-Lerntools.

In der Präsentationsphase der Labothek-Einheit stellen die Schüler mit einer vorbereiteten PowerPoint-Präsentation (hier nicht gezeigt) ihre Versuchsdurchführung und Ergebnisse der Untersuchung der OPV vor und erklären die erarbeiteten Elementarschritte der Energieumwandlung sowie grundlegende Funktionsprinzipien (z.B. Loch- und Elektronentransport in den jeweiligen Komponenten) mit Hilfe ausgewählter Sequenzen der Flash-Animation.

3. 6. 4 Lehr-Lern-Koffer „organic photo electronics“

In einem Kooperationsprojekt zwischen der Chemiedidaktik der Universität Wuppertal (*Prof. Dr. M. W. Tausch*) und der Chemiedidaktik der Universität zu Köln (*Jun.-Prof. Dr. A. Banerji*) wurde der Experimentierkoffer „organic photo electronics“ (Abb. 82) konzipiert und entwickelt. Der Koffer enthält experimentelles Equipment und didaktische Materialien für die Erschließung von OLEDs (*organic light emitting diodes*) und OPVs (*organic photovoltaic cells*) und ist sowohl für Schulen als auch für Chemiedidaktiken an Universitäten geeignet. Mit den ausgearbeiteten Experimenten und Materialien wurden die zwei ineinander verzahnten Themengebiete der elektrisch (halb-)leitenden Kunststoffe und der funktionellen Farbstoffe anhand innovativer Anwendungen für den Unterricht und die universitäre Lehre didaktisch aufbereitet^[210,211].

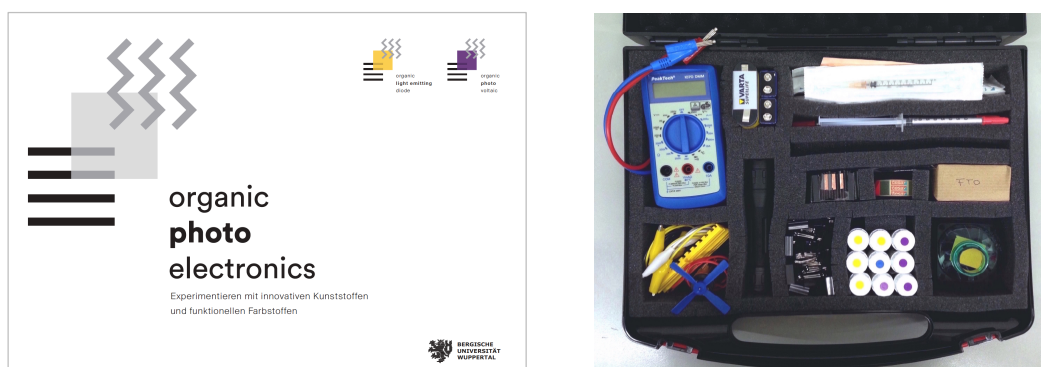


Abb. 82: Logo des entwickelten Experimentier-Koffers „organic photo electronics“ (links) und Inhalt (rechts).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Experimente und didaktischen Materialien zur organischen Photovoltaik differenziert für den Einsatz in der Sekundarstufe I und II konzipiert, entwickelt und ausgearbeitet. Die Experimente und Materialien zur OLED stammen von *A. Banerji* und Mitarbeiter (Universität zu Köln) und werden an dieser Stelle nicht weiter thematisiert. Bevor ausgewählte Materialien zur OPV vorgestellt werden, soll im Folgenden ein kurzer Überblick über den Experimentierkoffer und die darin enthaltenen Materialien gegeben werden.

Der Koffer beinhaltet fast alle wesentlichen Geräte, Materialien und Chemikalien, die für den Bau von organischen Solarzellen (und OLEDs) und für weiterführende Experimente erforderlich sind. Lediglich Großgeräte wie eine Heizplatte und ein Magnetrührer sowie Kabel mit Klemmen müssen von dem Anwender zusätzlich gestellt werden. Außerdem sind aus Sicherheitsgründen keine Lösemittel in dem Koffer vorhanden. Die Komponenten für die pho-

toaktive Schicht der OPV und für die lichtemittierende Schicht der OLED sind abgewogen als Feststoffe in kleinen Schraubdeckgläschen im Koffer vorhanden und müssen vor Ort mit dem entsprechenden Lösemittel versetzt werden. Mit den vorhandenen Materialien lassen sich mindestens 30 Bauteile⁴⁶ herstellen. Daneben enthält der Koffer ein Begleitheft, in dem neben den Versuchsanleitungen und Arbeitsblättern weitere Zusatzinformationen zu den eingesetzten Verbindungen und Materialien sowie didaktische Informationen und Gefährdungsbeurteilungen der Experimente zusammengetragen wurden.

3. 6. 4. 1 Versuchsanleitung zur Herstellung einer OPV

Für den Experimentierkoffer wurde eine detaillierte Versuchsanleitung zur Herstellung einer organischen Eigenbau-Solarzelle entwickelt (Abb. 83). Wie auch in der Versuchsanleitung der

The image shows a multi-page experimental manual for building an organic solar cell. The pages contain detailed instructions in German, including material lists, safety warnings, and step-by-step procedures for preparing FTO glass, depositing PEDOT:PSS, spin-coating the active layer, and assembling the cell. The manual is organized into numbered sections (38, 39, 40, 41) corresponding to different stages of the process. Each page includes a title, a list of materials and chemicals, safety instructions, and a numbered list of steps. Illustrations and diagrams are used to clarify the procedures, such as the preparation of FTO glass, the deposition of PEDOT:PSS, the spin-coating of the active layer, and the final assembly of the solar cell.

Abb. 83: Versuchsanleitung zur Herstellung einer Eigenbau-Solarzelle mit dem OPE-Koffer.

⁴⁶ Der Koffer enthält 30 FTO-Gläser. Werden die Gläser nach Gebrauch gereinigt, können (mit Effizienzverlusten) entsprechend mehr Bauteile gefertigt werden.

Chemie-Labothek erfolgten an einigen Stellen Vereinfachungen, verglichen mit den im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Versuchsanleitungen. Die mehrschrittige Reinigung der FTO-Gläser, wie in Kap. 5. 2. 1 beschrieben, entfällt und wird durch ein Abwischen der Gläser mit in Aceton getränkten Papiertüchern ersetzt. Auch das Herstellen der Galinstan Elektrodenfassung entfällt. Diese sind bereits fertig im Koffer vorhanden. Es müssen lediglich die Galinstantropfen aufgebracht werden.

3. 6. 4. 2 Versuche und Materialien für die Sekundarstufe I

In den Arbeitsmaterialien⁴⁷ für die Sekundarstufe I wird die Thematik „Organische Photovoltaik“ didaktisch reduziert behandelt. Bei der Auswertung der Experimente stehen zunächst die phänomenologischen Beobachtungen im Vordergrund. So sollen die Schüler beispielsweise die Solarzelle mit verschiedenfarbigem Licht (weiß, rot, grün, blau) bestrahlen und beobachten, ob und wie schnell sich ein angeschlossener Solarmotor dreht. Die Leistung der Solarzelle wird damit zunächst qualitativ untersucht. Mit den erhaltenen Ergebnissen und weiteren Informationen zum Thema „Licht und Energie“, die den Schülern auf einem Arbeitsblatt (Abb. 84) bereitgestellt werden, lernen die Schüler zum einen, dass Licht eine Form von Energie ist und dass jede Lichtfarbe einen unterschiedlichen Energiegehalt aufweist. Zum anderen lernen sie, dass die Solarzelle nur einen gewissen Anteil des sichtbaren Lichts zur Energieumwandlung nutzen kann.



Abb. 84: Ausschnitt eines Arbeitsblattes für die Sek I zur Erarbeitung des für die OPV nutzbaren Anteil des sichtbaren Lichts.

⁴⁷ Alle Arbeitsblätter für die Sekundarstufe I finden sich im Anhang (Kapitel 7. 4).

In den Arbeitsmaterialien für die Sekundarstufe I wird weder das Energiestufenmodell noch das Bändermodell verwendet. Gleiches gilt für die molekularen Strukturen der Verbindungen, die die photoaktive Schicht der Solarzelle bilden. Um dennoch die in der Solarzelle ablaufenden Prozesse auf der Teilchenebene in Modellen darzustellen und zu erklären, wurden solche Modelle aufgegriffen, die im Chemie- und Physikunterricht der Sekundarstufe I bereits etabliert sind. Dazu zählt das Elektronengasmodell der elektrischen Leitung in Metallen und der bipolare Leitungsmechanismus durch Ionen in Lösung. Durch behutsame Erweiterung dieser Modelle wurde der elektrische Leitungsmechanismus in Halbleitern und die Absorption von Licht durch Moleküle modelltheoretisch angepasst (vgl. Abb. 85).

Information **Organische Halbleiter im Vergleich zu anorganischen Halbleitern und Metallen**

Das Herzstück der organischen Solarzelle - die photoaktive Schicht - besteht aus organischen Halbleitern. Die Halbleiter-Eigenschaft ist wesentliche Voraussetzung dafür, dass Lichtenergie in elektrische Energie umgewandelt werden kann und dass letztlich ein elektrischer Strom fließt. Abbildung 3 vergleicht modellhaft den Transport elektrischer Ladung in einem metallischen Leiter, in einem anorganischen Halbleiter und in einem organischen Halbleiter.

Metallischer Leiter
Die Atome eines Metalls liegen geordnet in Form von positiv geladenen Metallatomrümpfen in einem Metallgitter vor. Die Außenelektronen sind losgelöst von ihren jeweiligen Metallatomen und bilden zusammen ein Elektronengas aus freien Elektronen. Diese Elektronen können sich über das Metallgitter bewegen. Wird das Metall mit einem äußeren Stromkreis verbunden, so fließen die freien Elektronen in Richtung Plus-Pol. Damit das Metall nach außen hin elektrisch neutral bleibt, rücken vom Minus-Pol Elektronen in das Metall nach.

Anorganischer Halbleiter
Die Atome eines anorganischen Halbleiters (Halbmetall) sind durch Elektronenpaarbindungen miteinander verbunden. Durch Energiezufuhr, z.B. durch Lichtenergie, kann sich ein Elektron von seinem Atom bzw. aus der Elektronenpaarbindung lösen und zum Plus-Pol wandern. Es bleibt eine Elektronenfehlstelle (ein positives Loch) zurück. Diese wird durch den Übergang eines Elektrons vom Nachbaratom aufgefüllt. Das Loch verschiebt sich dabei in Richtung Minus-Pol. Vom Minus-Pol rücken weitere Elektronen nach, die sich über die Löcher in Richtung Plus-Pol bewegen. Die positiv geladenen Löcher wandern somit indirekt zum Minus-Pol.

Organischer Halbleiter
Organische Halbleiter bestehen aus Molekülen, in denen die einzelnen Atome durch Elektronenpaarbindungen miteinander verknüpft sind. Innerhalb dieser Moleküle sind einige Elektronen frei beweglich. Durch Energiezufuhr, z.B. durch Lichtenergie, kann sich ein Elektron aus einem Halbleiter-Molekül herauslösen und zum benachbarten Molekül überspringen (Hopping-Prozess). Es wandert durch dieses Molekül in Richtung Plus-Pol. In dem ursprünglichen Molekül ist nach dem Elektronen-Hopping eine positiv geladene Elektronenfehlstelle (ein Loch) entstanden. Das positive Loch wandert in der ange deuteten Weise in Richtung Minus-Pol.

Legende

- positiv geladener Metallatomrumpf
- Elektron
- Elektronenfehlstelle / Loch
- Atom eines anorganischen Halbleiters
- Molekül eines organischen Halbleiters
- Licht

Abb. 85: Ausschnitt eines Arbeitsblattes für die Sek I zur Erarbeitung des Ladungstransports in organischen Halbleitern.

3. 6. 4. 3 Versuche und Materialien für die Sekundarstufe II

In den Arbeitsmaterialien für die Sekundarstufe II wird der Aufbau und die Funktionsweise der organischen Solarzelle detaillierter betrachtet. Die Experimente und Arbeitsblätter eignen

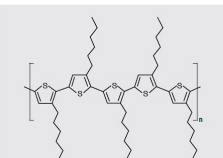
sich für die vernetzende Erschließung obligatorischer Fachinhalte aus den Themengebieten Farbstoffe, Kunststoffe, Nanomaterialien und mobile Energiequellen und können dabei zu drei der vier Inhaltsfelder der gymnasialen Oberstufe in NRW^[207] zugeordnet werden. Darüber hinaus werden in den Versuchen mit der OPV physikalische Parameter untersucht, die den Wirkungsgrad der Zelle beeinflussen womit diese Versuche auch fächerübergreifend im Physikunterricht einsetzbar sind⁴⁸.

Neben der qualitativen und quantitativen Untersuchung der Funktionsweise der organischen Solarzelle werden auch die chemischen Strukturen der photoaktiven Komponenten betrachtet (Abb. 86). Mit den gestellten Arbeitsaufträgen lassen sich wichtige Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und den damit zusammenhängenden Eigenschaften (Farbigkeit und elektrische Leitfähigkeit) erschließen. Auch andere physikalische Eigenschaften wie die Löslichkeit werden thematisiert und können aufgrund der chemischen Strukturen und der den damit verbundenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen vorhergesagt werden. Weiterhin werden bekannte klassische Kunststoffe auf molekularer Ebene betrachtet und über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen mit den konjugierten, halbleitenden Polymeren verglichen (Abb. 86).

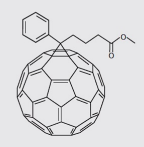
Aufgabe **Komponenten der photoaktiven Schicht / Organische Halbleiter**

Abbildung 3 zeigt die Strukturen des Elektronen-Donors P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) und des Elektronen-Akzeptors PCBM (Phenyl-C₆₀-butansäuremethylester). Diese beiden Verbindungen gehören zur Klasse der organischen Halbleiter. Ein Gemisch aus P3HT und PCBM (Donor & Akzeptor) bildet die photoaktive Schicht der Solarzelle.

Aufgabe 1
Organische Halbleitermaterialien bestehen aus Molekülen, deren gemeinsames strukturelles Merkmal ein ausgedehntes konjugiertes Doppelbindungssystem ist. Darunter versteht man ein Gerüst aus Atomen, die über Einfach- und Doppelbindungen im Wechsel verknüpft sind. In konjugierten Doppelbindungssystemen haben die Elektronen der Doppelbindungen keinen festen Platz im Molekül. Man spricht daher auch von einem delokalisierten Elektronensystem. Markieren Sie die konjugierten Doppelbindungssysteme in den Strukturen von P3HT und PCBM in Abb. 3 mit einem Textmarker.



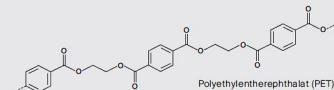
P3HT
Poly(3-hexylthiophen)
Elektronen-Donor



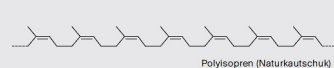
PCBM
Phenyl-C₆₀-butansäuremethylester
Elektronen-Akzeptor

Aufgabe **Innovative Kunststoffe**

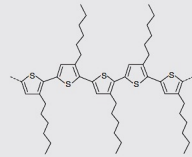
Aufgabe 1
Vergleichen Sie die Struktur des Polymers P3HT aus der organischen Solarzelle mit den Strukturen der Makromoleküle in Polyethylenterephthalat (PET), Polyisopren (Naturkautschuk) und Polyethen (PE) (Abb. 4). Nennen Sie den wichtigsten Unterschied und erläutern Sie, welche für die OPV wesentliche Eigenschaft darauf zurückzuführen ist!



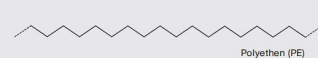
Polyethylenterephthalat (PET)



Polyisopren (Naturkautschuk)



Poly(3-hexylthiophen) (P3HT)



Polyethen (PE)

Abb. 86: Ausschnitte von zwei Arbeitsblättern für die Sek II zur chemischen Struktur der verwendeten organischen Halbleiter sowie zu chemischen Strukturen weiterer Polymere.

Das Funktionsprinzip organischer Solarzellen wird auf Grundlage des Energiestufenmodells für Moleküle erarbeitet. Um dieses Funktionsprinzip erschließen zu können, ist es notwendig,

⁴⁸ Alle Arbeitsblätter für die Sekundarstufe II finden sich im Anhang (Kapitel 7. 4).

das Energiestufenmodell für „kleine“ Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen, wie es vielleicht von Farbstoffen bereits bekannt ist, auf Makromoleküle mit ausgedehntem, konjugierten Doppelbindungssystem zu erweitern. Die damit einhergehende Verkleinerung der Energielücke zwischen höchster besetzter Energiestufe und niedrigster unbesetzter Energiestufe führt zu der Ausbildung der halbleitenden und photoaktiven Eigenschaften der verwendeten Materialien. Diese modelltheoretische Klammer wird mit Hilfe der Arbeitsblätter (Abb. 87) und der Flash-Animation, die zur Erarbeitung und Auswertung mitverwendet wird, gefestigt.

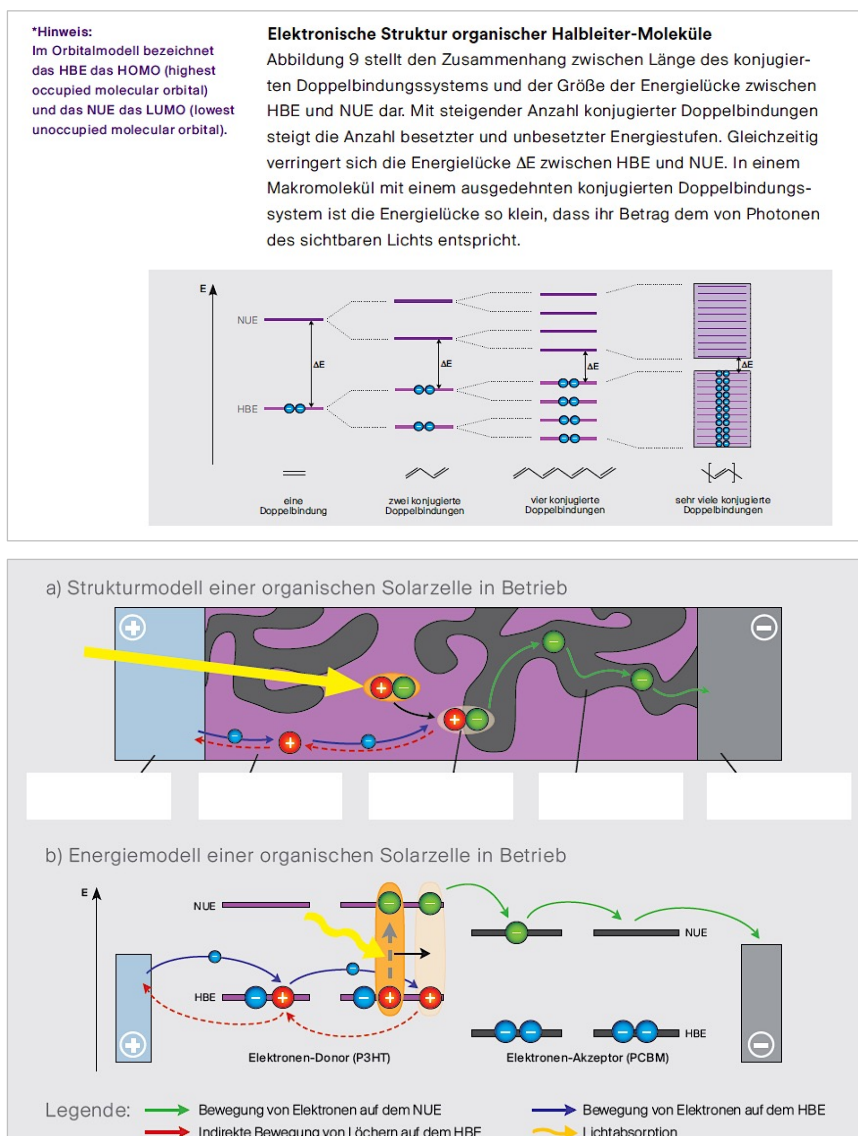


Abb. 87: Ausschnitte aus zwei Arbeitsblättern für die Sek II zur Erarbeitung des Energiestufenmodells für konjugierte Polymere (oben) und zur Erschließung des Funktionsprinzips der OPV (unten).

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte ausgehend von dem gegenwärtig aktuellen Stand der wissenschaftlichen Forschung eine organische Solarzelle, basierend auf den Halbleiterkomponenten Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butansäuremethylester (PCBM), entwickelt und optimiert werden, die den experimentellen sowie konzeptionellen Zugang zum Themengebiet ‚Organische Photovoltaik‘ für die Lehre ermöglicht. Grundlage für diese Arbeiten war eine bereits im Rahmen einer Examensarbeit entwickelte Form einer solchen Solarzelle. Die Optimierungen sollten dahingehend erfolgen, dass die Eigenbau-Solarzelle zum einen schnell und mit einfachen Materialien und Methoden herzustellen ist, zum anderen, dass sie reproduzierbare Leistungen erbringt und damit einen kleinen Verbraucher versorgen kann. Darüber hinaus sollten die eingesetzten Chemikalien unbedenklich für den Einsatz in Schülerexperimenten sein und damit den aktuellen Gefahrstoffverordnungen entsprechen. Die Ergebnisse der eigenen experimentellen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Das Herstellungsverfahren der Eigenbau-Solarzelle konnte von der „Klebebandvariante“ hin zur „Easy-OPV“ vereinfacht werden. Durch diese Variation des Zellaufbaus kann auf ein Auf- bzw. Einspritzen der flüssigen Legierung Galinstan, die als Elektronenkontakt genutzt wird, verzichtet werden. Damit wird die Gefahr reduziert, dass die photoaktive Schicht mit der Injektionsnadel verletzt wird Kurzschlüsse verursacht werden. In der Easy-OPV wird die Galinstanelektrode separat gefertigt und das mit den photoaktiven Komponenten beschichtete FTO-Glas wird auf diese Elektrode aufgelegt. Diese Variante bietet weiterhin den Vorteil, dass das Eigengewicht der Galinstantropfen nicht mehr auf der dünnen organischen Schicht lastet, was ebenfalls eine Gefahrenquelle für Kurzschlüsse darstellt. Die Zelleleistungen konnten dadurch stabilisiert und sogar erhöht werden. Insbesondere die Kurzschlussstromstärke wurde erhöht, was auf einen verbesserten Kontakt zwischen photoaktiver Schicht und Galinstan hinweist.
2. Die ursprünglich verwendeten Lösemittel für die photoaktiven Komponenten, Chlorbenzol und Chloroform im Verhältnis 1:1, konnten erfolgreich durch weniger gesundheitsgefährdende bzw. weniger toxische Lösemittel ersetzt werden. So wurde zunächst auf Chloroform verzichtet und im Folgenden Chlorbenzol durch *o*-Dichlorbenzol ersetzt. Durch Optimierung der Nachbehandlungsbedingungen sowie der Konzentration des P3HT:PCBM-Gemisches in *o*-DCB konnten die Kurzschlussstromstärken und die Effizienzen der Easy-OPV-Zellen sogar gesteigert werden. Die Leistungssteigerung ist vor allem auf eine erhöhte Kristallisation der P3HT-Moleküle

- und einer damit verbundenen verbesserten Nanomorphologie der photoaktiven Schicht zurückzuführen.
3. Die Zelleleistungen konnten weiter gesteigert werden, indem eine Kombination aus Dichlormethan und *o*-Dichlorbenzol als Lösemittelgemisch für die P3HT:PCBM-Lösung eingesetzt wurde. Sowohl die Kurzschlussstromstärken als auch die Effizienzen der Easy-OPV konnten durch einen Zusatz von 5 - 10 % DCM zum Hauptlösemittel *o*-DCB weiter erhöht werden. Diese Leistungssteigerung ist auf eine günstigere vertikale Verteilung der Komponenten in der photoaktiven Schicht und einer damit verbundenen Verbesserung des Ladungstransports zu den jeweiligen Elektroden zurückzuführen.
 4. Das Ziel der Herstellung einer flexiblen Eigenbau-OPV konnte in dieser Arbeit nicht erreicht werden. Das einfache Ersetzen des FTO-Glassubstrats durch ein ITO-PET-Foliensubstrat war nicht möglich, da die Lochextraktionsschicht aus PEDOT:PSS nicht durch die herkömmlicher Weise verwendeten Methoden (Rakeln und Spincoating) auf der Folie abgeschieden werden konnten. Eine direkte elektrochemische Polymerisation von PEDOT auf der ITO-Folie wurde in zwei verschiedenen Varianten untersucht, führte aber in keiner der beiden zu einem Erfolg. Durch die erste, in der PEDOT:PSS aus wässriger Lösung elektropolymerisiert wurde, konnten keine dotierten, leitfähigen PEDOT-Schichten hergestellt werden, sondern nur neutrale, nicht leitfähige. In der zweiten Variante wurde PEDOT aus einem organischen Lösemittel (Acetonitril) mit TBAP als Leitsalz elektrochemisch auf der ITO-Folie abzuscheiden. Es zeigte sich, dass diese Methode, die auf FTO-Glas leitfähige Schichten erzeugt, auf ITO-Folie nicht angewendet werden kann, weil die ITO-Schicht dabei abgestragen bzw. zerstört wird.

Die gewonnenen fachwissenschaftlichen Ergebnisse bilden die Grundlage für die Umsetzung und Integration des Themas ‚Organische Photovoltaik‘ in die Lehre. Die didaktische Verwertung der Ergebnisse lässt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Thematik Organische Photovoltaik bietet die Möglichkeit einer vielfältigen Anknüpfung an schulrelevante Inhalte im Chemieunterricht. Sowohl in der Sekundarstufe I als auch in der Sekundarstufe II lassen sich organische Solarzellen unter verschiedenen Basiskonzepten (Sek. I: *Energie* und *Struktur & Materie*, Sek. II: *Struktur – Eigenschaft*, *Energie und Donator – Akzeptor*) den obligatorischen Inhaltsfeldern zuordnen und ermöglichen die Vernetzung von chemischem Wissen anhand eines aktuellen und innovativen Themas.

2. Das Herstellungsverfahren der Solarzelle konnte soweit optimiert werden, dass es schnell, mit einfachen Mitteln und sicher durchzuführen ist. Die eingesetzten Chemikalien erlauben den Einsatz des Experimentes ab der Jahrgangsstufe 5 als Schülerexperiment.
3. Die Experimente und Arbeitsmaterialien wurden differenziert für die Sekundarstufe I und II entwickelt. Zur Beschreibung des Funktionsprinzips organischer Solarzellen wurden dabei Modelle aufgegriffen, die in der jeweiligen Jahrgangsstufe bereits bekannt sind und so erweitert, dass sie die Lernenden fachlich nicht überfordern aber immer noch wissenschaftlich konsistent sind.
4. Die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und programmierte Flash-Animation zum Thema ‚Organische Photovoltaik‘ ermöglicht die dynamische Darstellung der Vorgänge in einer organischen Solarzelle auf submikroskopischer Ebene. Damit stellt sie ein wichtiges Medium zur Unterstützung des Lehrenden und des Lernenden dar. Das Funktionsprinzip der Energieumwandlung in organischen BHJ-Solarzellen wird in der Animation in zwei unterschiedlichen Modellen dargestellt – auf Teilchenebene in einem schematischen Querschnitt der Solarzelle und in einem Energieschema. Damit kann auch die Flash-Animation in beiden Sekundarstufen eingesetzt werden. Daneben enthält das Lerntool umfangreiche Erläuterungen zu den Eigenschaften und Funktionen der eingesetzten Materialien.
5. Mit dem Lehr-Lern-Koffer ‚organic photo electronics‘ wurde ein Experimentierset konzipiert und entwickelt, das materielles Equipment und umfangreiche didaktische Materialien bereithält, um organische Solarzellen (und OLEDs) herzustellen, zu untersuchen und deren Funktionsweise konzeptionell zu erschließen. Die didaktischen Materialien (Experimentiervorschriften, Arbeitsaufträge und Aufgabenblätter, Flash-Lerntool) wurden jeweils dem Niveau der Sekundarstufe I und II angepasst und bieten die Möglichkeit, ausgehend von den Grundversionen einzelner Experimente, in forschend-entwickelnder Vorgehensweise weitere Experimente zur Überprüfung eigener Hypothesen vorzuschlagen und durchzuführen.
6. Die Experimente zur Organischen Photovoltaik sowie die Flash-Animation wurden als Experimentierblock in die Einheit „Innovative Kunststoffe“ der Wuppertaler Chemie-Labothek integriert. Damit wurde die Thematik bereits in die universitäre didaktische Lehre eingebunden und durch Schüler und Lehrer positiv evaluiert.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Experimenten und didaktischen Materialien, die als Service für Lehrende online jederzeit frei verfügbar sind (Flash-Animation, Experimentieranleitungen und Aufgaben der Chemie-Labothek), sowie der Darstellung der Einsatzmöglichkeiten in einem experimentorientierten Chemieunterricht soll ein Beitrag zur curricularen Innovation geleistet werden.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

In den nachfolgenden Tabellen sind alle Materialien, Geräte und Chemikalien aufgelistet, die in dieser Arbeit für die Durchführung und Auswertung der Experimente verwendet wurden.

Materialien und Geräte

Gerät	Marke / Modell	Verwendet für	Bezugsquelle
Atomkraftmikroskop (AFM)	Bruker, diInnova	AFM-Aufnahmen	Bruker, Scherf-Group
Automatische Pipette	Eppendorf, 2-20µL	Abmessen	www.eppendorf.com
Digital-Mikroskop	Keyence – VHX-1000, Objektiv VH-Z100R	Mikroskopaufnahmen	Keyence Germany
Doppelseitiges Klebeband	Tesa Doppelseitiges Klebeband universal	Klebebandmaske	z.B. Staples,...
Hand-Multimeter	Peak-Tech 3330	U/I-Messungen	www.peaktech.de
Heizplatte	neoLab® D-6010	Ausheizen	www.neolab.de
LED-Taschenlampe	Litexpress X-Tactical 103	Bestrahlung	z.B. www.amazon.de
Optisches Drehzahlmessgerät	PCE-DT62	Drehgeschwindigkeit Spincoater	www.pce-instruments.com
PC-Lüfter	PC-Gehäuse-Lüfter AVC F12025 (BxHxT) 120x120x25 mm	Beschichtung (spin-coating)	z.B. www.conrad.de
Präzisionstuch	KIMTECH® Science Präzisionstücher	Reinigung	z.B. www.laborversand.de
Regelbare Spannungsquelle	PeakTech® DC Power Supply 6080	Spincoater, elektrochemische Abscheidung	www.peaktech.de
Schiebewiderstand	Schiebewiderstand 1000Ω	Aufnahme J/U-Kennlinie	z.B. www.lehrmittel-xxl.de
Spincoater	Prototyp der Firma Flad&Flad	Beschichtung (spin-coating)	k. A.

Ultraschallbad	EMAG Technologies, Emmi-16	Reinigung	EMAG Technologies
Ultravitalux-Lampe	Osram – Ultravitalux 700 W	Bestrahlung	z.B. www.amazon.de
UV/Vis-Spektrometer	Analytic Jena – Specord 200 plus	UV/Vis-Spektren	www.analytik-jena.de

Tab. 19: Verwendete Materialien und Geräte.

Chemikalien

Material	Spezifikation	Bezugsquelle (CAS, MDL,...)
1,2-Dichlorbenzol	Chromasolv, 99%	Sigma Aldrich, CAS: 95-50-1
Aceton	Technische Qualität	Universität Wuppertal
Acetonitril	HPLC grade	Fischer Chemical
Acetophenon	analytical standard	Sigma Aldrich, CAS: 98-86-2
Anisol	anhydrous, 99,7%	Sigma Aldrich, CAS: 100-66-3
Chlorbenzol	anhydrous, 99,8%	Sigma Aldrich, CAS: 108-90-7
Chloroform	Reagent Grade, $\geq 99,8\%$	Riedel-de-Haen, CAS: 67-66-3
Cyclohexanon	puriss. p. a., $\geq 99,5\%$	Sigma Aldrich, CAS: 108-94-1
Dichlormethan	$\geq 99,5\%$	Sigma Aldrich, CAS: 75-09-2
EDOT	3,4-Ethylenedioxythiophen, 97%	TCI, CAS: 126212-50-3
Ethanol	Technische Qualität	Universität Wuppertal
FTO-Glas	Tec 15 – 12-14 Ω/sq (3,5 x 3,5 x 0,23 cm)	Hartford Glass Co, Inc. 735 E. Water St. P. P. Box 613, Hartford City, Indiana, 47348-0613 (USA)
Galinstan	Fluid 4 N	www.geratherm.de
ITO-PET-Folie	10-15 Ω/sq (20cm x 30cm x 0,175mm)	www.xumatic.com

Kupferfolie	PB Fastener - Selbstklebende Cu-Folie - 150 x 30 x 0,035 mm	Conrad Electronics 529532 - 62
Mesitylen	analytical standard	Sigma Aldrich, CAS: 108-67-8
P3HT	SOL4106, RR = 93-95%, M _w = 50.000-70.000 g/mol	www.solarischem.com
PCBM	Solenne BV, Purity > 99%	www.solennebv.com, CAS:160848-22-6
PEDOT:PSS	Heraeus - Clevios™ P VP Al 4083	www.osilla.com, CAS: 155090-83-8
Propylencarbonat	99%	Alfa Aesar, CAS: 108-32-7
PSS	Poly(4-styrolsulfonsäure) Natriumsalz, M _w ~ 70.000 g/mol	Sigma Aldrich, CAS: 25704-18-1
TBAP (Tetrabutylammonium- perchlorat)	≥ 99,0%, electrochemical analysis	Sigma Aldrich, CAS: 1923-70-2
Toluol	anhydrous, 99.8%	Sigma Aldrich, CAS: 108-88-3
Triton™ X-100	Polyethylene glycol tert-octyl- phenyl ether, laboratory grade	FLUKA, CAS: 9002-03-1
o-Xylol	anhydrous, 97 %	Sigma-Aldrich, CAS: 95-47-6

Tab. 20: Verwendete Chemikalien.

5.2 Versuchsbeschreibungen

5.2.1 Vorbereitung der FTO-Gläser und ITO-Folien

Soweit nicht anders beschrieben wurden die FTO-Gläser und ITO-Folien nach dem folgenden Schema vorbereitet bzw. gereinigt:

1. Um die Gläser bzw. Folien von grobem Staub zu befreien, werden diese unter fließendem Wasser abgewaschen.
2. Anschließend werden die FTO-Gläser bzw. ITO-Folien im Ultraschallbad für 10 Minuten mit Triton X-100 Detergent behandelt. Nachfolgend werden die Substrate gründlich mit VE-Wasser abgespült.
3. Die Substrate werden für weitere 10 Minuten im Ultraschallbad in VE-Wasser gereinigt.
4. Eine letzte Ultraschall-Behandlung wird für 10 Minuten in Ethanol durchgeführt.
5. Abschließend werden die Substrate mit einem Präzisionstuch trockengetupft und für eine spätere Verwendung in solchen eingewickelt.

5.2.2 Bau einer OPV-Zelle nach der Klebebandvariante (Basis-OPV)

V. 1.1: Herstellung der P3HT:PCBM-Lösung

Je 12 mg P3HT und PCBM werden abgewogen und in 1,5 mL eines 1:1-Gemischs aus Chlorbenzol und Chloroform gelöst. Die zunächst erhaltene Suspension wird mit einem Magnetrührer über Nacht (mind. 12 Stunden) bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung kann verschlossen bei RT aufbewahrt werden.

V. 1.2: Präparation des FTO-Glassubstrats

Die leitfähige Seite des FTO-Glases wird zunächst durch eine Widerstandsmessung mit einem Multimeter identifiziert und anschließend mit einem Präzisionstuch und Aceton gereinigt, um Staubpartikel und Fett zu entfernen. Anschließend wird ein ca. 1 cm breiter Rand der 3,5 x 3,5 cm großen, leitfähigen Fläche mit einem Tesafilmstreifen abgeklebt.

Hinweis:

Nach der Reinigung des FTO-Glases muss darauf geachtet werden, die gereinigte Seite nicht mehr zu berühren.

V. 1. 3: Beschichtung des FTO-Glases mit PEDOT:PSS nach dem Rakelverfahren

Das präparierte FTO-Glas wird an der inneren Kante des Tesafilmstreifens mit wenigen Tropfen der PEDOT:PSS-Lösung beträufelt (Abb. 88 (1)). Mit einem Objektträger als Rakel wird die Lösung nun so über das FTO-Glas gezogen, dass ein hauchdünner Film der PEDOT:PSS-Lösung auf dem Substrat verbleibt (Abb. 88 (2)). Die überschüssige Lösung wird mit einem Zellstofftuch aufgefangen. Anschließend wird die Schicht ca. 10 Minuten im Trockenschrank bei 110°C getrocknet um das Lösemittel zu vertreiben.

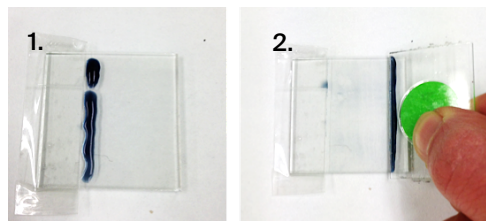


Abb. 88: Abscheidung der PEDOT:PSS-Schicht nach dem Rakelverfahren.

V. 1. 4: Abscheiden der P3HT:PCBM-Schicht durch Spincoating

Das mit PEDOT:PSS beschichtete und getrocknete FTO-Glas wird an der Unterseite mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband mittig auf dem Drehteller des low-cost-Spincoaters fixiert. Ein Spritzschutz wird angebracht und anschließend werden 0,1 - 0,2 mL der P3HT:PCBM-Lösung mittig auf das Substrat aufgetropft. Hierbei muss unbedingt darauf geachtet werden, dass die beschichtete Fläche nicht mit der Dosiereinrichtung (Pipette, Injektionsspritze) berührt wird. Das FTO-Glas wird nun für 30 Sekunden gespinoatet. Anschließend wird der Tesafilmstreifen entfernt.

V. 1. 5: Ausheizen der organischen Schicht (Tempern)

Das Ausheizen erfolgt im Trockenschrank. Das FTO-Glas wird mit der beschichteten Seite nach oben in einen Trockenschrank gelegt und für 10 Minuten bei 110°C getempert. Anschließend lässt man das Glassubstrat an der Luft abkühlen.

V. 1. 6: Fertigung einer Klebebandmaske und Aufbringung der Maske auf das FTO-Glas

Aus doppelseitigem Klebeband werden drei ca. 2,5 x 2 cm Stücke zurechtgeschnitten, von denen zunächst zwei übereinander geklebt werden (1). Auf einer Seite wird die Schutzfolie

entfernt und das dritte Stück Klebeband aufgebracht, so dass man ein verstärktes Stück doppelseitiges Klebeband mit Schutzfolien auf beiden Seiten erhält.

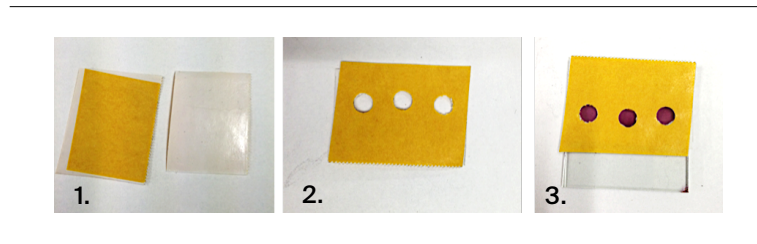


Abb. 89: Herstellung der Klebebandmaske.

Auf diesem Klebebandstück werden mittig drei Punkte nebeneinander mit einem Abstand von ca. 1 cm gekennzeichnet. Der Stanzbolzen eines Lochers, dem zuvor der Boden entfernt wurde, wird mit Aceton beträufelt. Mit diesem werden nun die drei markierten Punkte auf dem Klebeband ausgestanzt (2). Auf einer Seite wird die Schutzfolie entfernt. Die so erhaltene Maske wird auf die beschichtete Seite des FTO-Glases geklebt (3). Hier sollte darauf geachtet werden, dass der unbeschichtete Rand nicht vom Klebeband bedeckt wird.

V. 1.6 Aufbringung der Galinstanelektrode

Die Löcher in der Klebebandmaske dienen dazu, dass das Galinstan nicht verläuft. Um das Galinstan als Elektronenkontakt zu verschalten, müssen Zuleitungen gelegt werden. Dazu werden ca. 2 cm lange und ca. 2-3 mm breite Streifen einer selbstklebenden Kupferfolie zurechtgeschnitten und so auf der Klebebandmaske befestigt, dass etwa 2 mm jedes Kupferstreifens in eines der Löcher hineinragt (1). Die anderen Enden der Kupferstreifen sollten auf der gegenüberliegenden Seite des blanken FTO-Glases über das Bauteil hinausragen.

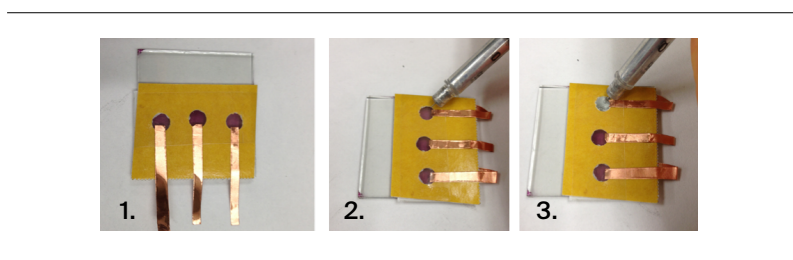


Abb. 90: Einspritzen des Galinstans in die Klebebandmaske.

Anschließend werden die Löcher mit einem Tesafilmstreifen verschlossen. Das Galinstan wird nun vorsichtig mit einer Injektionsnadel durch den Tesafilm in die Aushöhlungen gespritzt (2, 3). Dabei muss unbedingt darauf geachtet werden, dass die Nadelspitze nicht die Beschichtung verletzt. Um dem entgegenzuwirken, kann die Nadelspitze bis auf wenige Millimeter gekürzt werden. Sind alle Löcher mit Galinstan gefüllt, wird ein weiterer Streifen Tesafilm über die Löcher geklebt.

V. 1. 7: Verschaltung und Messung von U_{OC} und I_{SC}

Die hergestellte Solarzelle wird mit Hilfe von Krokodilklemmen mit einem Multimeter verschaltet. Dabei wird der Pluspol an das FTO-Glas geklemmt, der Minuspol an die Kupferzuleitungen. Eine detaillierte Beschreibung des Messaufbaus findet sich in Kapitel 3. 2. 2.

5. 2. 3 Herstellung der Easy-OPV

Hinweis:

Die Herstellung der P3HT:PCBM-Lösung erfolgte zunächst analog zu V. 1. 1. Im Laufe der Arbeit wurde die Zusammensetzung sowie die Konzentration verändert. Dies wird in Kap. 5. 2. 5 detailliert beschrieben. Ebenso erfolgte die Vorbereitung des FTO-Glases zunächst wie in V. 1. 2 beschrieben. Die Vorbereitung und Reinigung der Substrate wurde ebenfalls verändert und wird in Kap. 5. 2. 4 beschrieben. Die Abscheidung der PEDOT:PSS-Schicht, sowie das Abscheiden der P3HT:PCBM-Schicht erfolgten analog V. 1. 2 und V. 1. 4. Das Ausheizen der organischen Schicht wurde im Laufe der Arbeit von 10 Min bei 110°C im Trockenschrank auf 10 Min bei 140°C auf einer Heizplatte verändert (vgl. Kap. 3. 4. 1. 2). Das Trocknen der PEDOT:PSS-Schicht im Trockenschrank wurde ebenfalls durch das Ausheizen auf einer Heizplatte (140°C, 10 Minuten) ersetzt.

V. 2. 1 Präparation der Galinstanelektrodenfassung

Ein Objektträger (7,2 x 2,6 cm) wird mit einem Glasschneider halbiert (Abb. 91 (1)). Ein Stück Fahrradschlauch wird bündig auf doppelseitiges Klebeband geklebt und von diesem werden

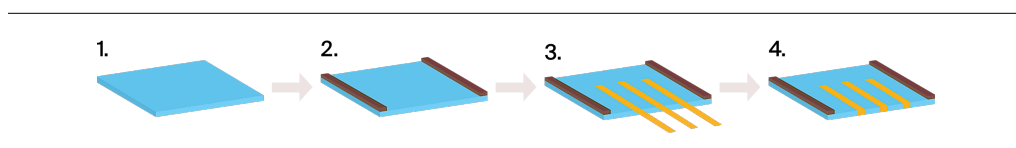


Abb. 91: Präparation der Galinstanelektrodenfassung.

ca. 3 mm breite Streifen abgeschnitten. Nun werden zwei dieser Streifen auf die beiden gegenüberliegenden kürzeren Seiten des halbierten Objektträgers fixiert (Abb. 91 (2)).

Drei schmale Streifen der selbstklebenden Kupferfolie (ca. 3 mm breit und 3 cm lang) werden so auf den Objektträger mit den Gummifüßchen geklebt, dass sie auf beiden Glasseiten etwa bis zur Mitte der Glasflächen aufkleben (Abb. 91 (3) und (4)). Die Kupferstreifen sollten sich nicht berühren.

V. 2. 2 Auftragen der Galinstanelektrode

Die vorbereitete Galinstanelektrodenfassung wird mit den Gummifüßchen nach oben auf ein Papiertuch oder Zellstofftuch gelegt. Mithilfe einer Spritze wird auf jedem Kupferstreifen ein Streichholzkopf großer Galinstantropfen erzeugt (Abb. 92).

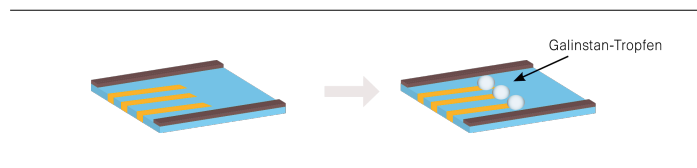


Abb. 92: Auftragen der Galinstanelektrode.

V. 2. 3 Zusammenbau der Easy-OPV

Das beschichtete FTO-Glas wird mit der beschichteten Seite nach unten auf die Galinstanelektrodenfassung gelegt, sodass es zu einem engen Kontakt zwischen organischer Schicht und Galinstan kommt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass der unbeschichtete Teil des FTO-Glases auf der gegenüberliegenden Seite der Kupferstreifen herausragt. An den Seiten mit den Gummifüßchen wird das Bauteil jeweils mit einer Foldbackklammer fixiert.

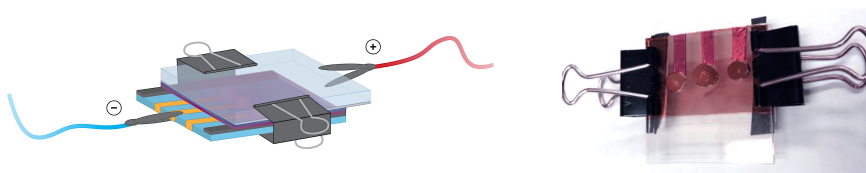
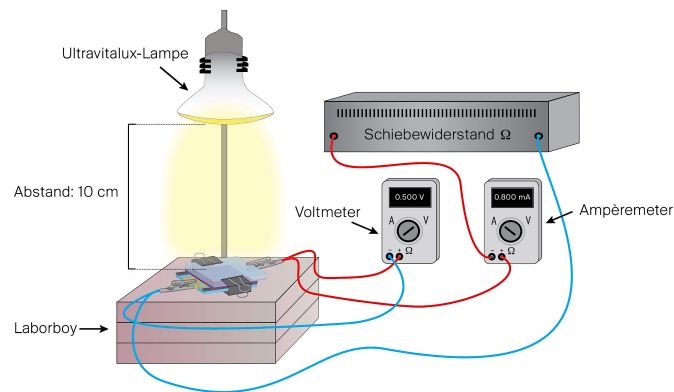


Abb. 93: Fertige Easy-OPV.

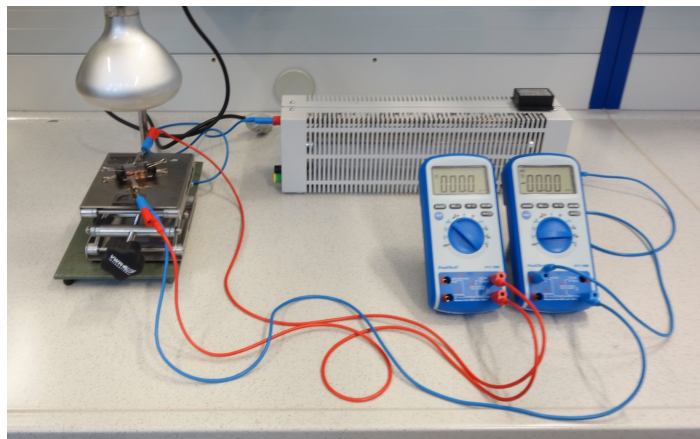
5.2.4 Charakterisierung

V. 3: Aufnahme einer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie

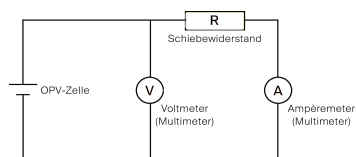
Für die Aufnahme der J/U -Kennlinien werden eine Lichtquelle (Ultravitalux-Lampe), zwei Multimeter, ein Schiebewiderstand und eine OPV-Zelle benötigt. Der Aufbau der Messstation (Bild und Skizze) und das Schaltbild sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



a) Skizze der Eigenbau-Messstation



b) Eigenbau-Messstation



c) Schaltskizze

Abb. 94: Eigenbau-Messstation zur Aufnahme einer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (a) Skizze, (b) Photo und (c) entsprechende Schaltskizze.

Zunächst werden die drei Kupferzuleitungen mit einem weiteren Kupferstreifen verbunden, so dass alle photoaktiven Flächen gemeinsam vermessen werden können. Die OPV-Zelle wird nun mit einem Multimeter verschaltet (Pluspol: FTO-Glas, Minuspol: Kupferzuleitung (Galinstan)), um die Leerlaufspannung ($R = \infty$) und den Kurzschlussstrom ($R = 0$) zu messen. Dann wird die Zelle in die Messstation eingebracht, der Schiebewiderstand auf den höchsten Wert (1000Ω) eingestellt und die zugehörigen Strom- und Spannungswerte aufgenommen. Anschließend wird der Widerstand in kleinen Schritten bis zum geringsten Wert erniedrigt. Die jeweiligen Strom- und Spannungswerte werden dabei notiert. Mit der Kenntnis der Größe der photoaktiven Fläche können die zugehörigen Stromdichten [mA/cm^2] und spezifischen Leistungen [mW/cm^2] berechnet werden. Eine Beispielrechnung findet sich im Anhang (Kapitel 7.1, S. 150).

Hinweis:

Die so durchgeführten Messungen erfolgen nicht unter Standardbedingungen ($100\text{mW}/\text{cm}^2$, AM 1,5, vgl. Kap. 2.3.1). Die Strahlungsleistung der eingesetzten Ultravitaluxlampe wird auf ca. 55 Prozent der Standardbedingungen geschätzt. Diese Annahme beruht auf einem Vergleich einer unter Standardbedingungen vermessenen Easy-OPV-Zelle (vgl. Kap. 7.1, S. 150). Die Ultravitaluxlampe emittiert zudem eine hohe Wärmestrahlung, wodurch die Solarzellen während der Messung sehr warm werden. Die Leistung sinkt bereits während der Messung. Die erhaltenen Messergebnisse sind somit als grobe Orientierungswerte zu sehen und dienen lediglich dem internen Vergleich.

5.2.5 Herstellung der P3HT:PCBM-Lösungen in verschiedenen Lösemitteln

Für die Herstellung der untersuchten und verwendeten P3HT:PCBM-Lösungen wurden die in Tabelle 21 angegebenen Mengen der Substanzen abgewogen und gemeinsam mit der entsprechenden Menge Lösemittel versetzt. Die zunächst erhaltenen Suspensionen 1, 8-18 wurden mit einem Magnetrührer über Nacht (mind. 24 h) bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspensionen 2-4 wurden in gleicher Weise bei 60°C , die Suspensionen 5-7 bei 75°C gerührt. Die Lösungen 2-7 wurden anschließend mit einem Spritzenfilter ($0,45 \mu\text{m}$, PTFE) gefiltert. Alle Lösungen wurden, wenn nicht sofort verwendet, verschlossen bei Raumtemperatur aufbewahrt.

	Lösemittel	Einwaage P3HT	Einwaage PCBM	Volumen Lösemittel	Konzentration
1	Chlorbenzol : Chloroform (50% : 50%)	16 mg	16 mg	2,0 mL	1,2 Gew.-%
2	Anisol	7,5 mg	7,5 mg	1,0 mL	1,5 Gew.-%
3	Toluol	6,6 mg	6,6 mg	1,0 mL	1,5 Gew.-%
4	Xylol	6,6 mg	6,6 mg	1,0 mL	1,5 Gew.-%
5	Toluol : Cyclohexanon (80% : 20%)	6,7 mg	6,7 mg	0,8 mL Toluol + 0,2 mL Cyclohexanon	1,5 Gew.-%
6	Toluol : Propylencarbonat (80% : 20%)	7,1 mg	7,1 mg	0,8 mL Toluol + 0,2 mL Propylencarbonat	1,5 Gew.-%
7	Mesitylen : Acetophenon (80% : 20%)	6,7 mg	6,7 mg	0,8 mL Mesitylen + 0,2 mL Acetophenon	1,5 Gew.-%
8	Chlorbenzol	17 mg	17 mg	2,0 mL	1,5 Gew.-%
9	<i>o</i> -Dichlorbenzol	13 mg	13 mg	2,0 mL	1,0 Gew.-%
10	<i>o</i> -Dichlorbenzol	20 mg	20 mg	2,0 mL	1,5 Gew.-%
11	<i>o</i> -Dichlorbenzol	26,4 mg	26,4 mg	2,0 mL	2,0 Gew.-%
12	<i>o</i> -Dichlorbenzol	33,4 mg	33,4 mg	2,0 mL	2,5 Gew.-%
13	<i>o</i> -Dichlorbenzol : Dichlormethan (95% : 5%)	26,4 mg	26,4 mg	1,9 mL <i>o</i> -DCB + 0,1 mL DCM	2,0 Gew.-%
14	<i>o</i> -Dichlorbenzol : Dichlormethan (90% : 10%)	26,4 mg	26,4 mg	1,8 mL <i>o</i> -DCB + 0,2 mL DCM	2,0 Gew.-%
15	<i>o</i> -Dichlorbenzol : Dichlormethan (85% : 15%)	26,4 mg	26,4 mg	1,7 mL <i>o</i> -DCB + 0,3 mL DCM	2,0 Gew.-%
16	<i>o</i> -Dichlorbenzol : Dichlormethan (80% : 20%)	26,4 mg	26,4 mg	1,6 mL <i>o</i> -DCB + 0,4 mL DCM	2,0 Gew.-%
17	<i>o</i> -Dichlorbenzol : Dichlormethan (75% : 25%)	26,4 mg	26,4 mg	1,5 mL <i>o</i> -DCB + 0,5 mL DCM	2,0 Gew.-%
18	<i>o</i> -Dichlorbenzol : Dichlormethan (70% : 30%)	26,4 mg	26,4 mg	1,4 mL <i>o</i> -DCB + 0,6 mL DCM	2,0 Gew.-%

Tab. 21: Zusammensetzung der verschiedenen P3HT:PCBM-Lösungen.

5.2.6 Drehgeschwindigkeiten und Schichtdicken der P3HT:PCBM-Schichten

Je nach Konzentration der P3HT:PCBM-Lösung wurden unterschiedliche Drehgeschwindigkeiten für die Schleuderbeschichtung gewählt. Die folgende Tabelle fasst die Geschwindigkeiten, die Wahl des eingesetzten Spincoaters sowie die erhaltenen Schichtdicken zusammen.

Lösung	Drehgeschwindigkeit	Dauer	Spincoater	Schichtdicke
1	~ 1500 rpm	30 s	Flad & Flad	~ 100 nm ^{a)}
2 - 7	~ 1000 rpm	30 s	Flad & Flad	nicht gemessen
8, 10	~ 1000 rpm	30 s	Flad & Flad	~ 60-70 nm ^{a,b)}
11, 13-18	~ 1500 rpm	30 s	Flad & Flad	~ 60-80 nm ^{a,b)}
9	~ 600 rpm	30 s	PC-Lüfter	~ 60 nm ^{a)}
12	~ 2400 rpm	30 s	Flad & Flad	~ 60-80 nm ^{a)}

Tab. 22: Drehgeschwindigkeiten und erhaltene Schichtdicken der P3HT:PCBM-Lösungen, a) gemessen mit einem Profilometer, b) gemessen mit einem AFM.

5.2.7 Elektrochemische Polymerisation von EDOT auf ITO-Folie

V. 4: Elektrochemische Abscheidung von PEDOT:PSS aus H₂O auf ITO-Folie

Für die elektrochemische Polymerisation von EDOT mit PSS als Leitsalz und Gegenion wurde zunächst eine wässrige EDOT-Lösung mit einer Konzentration $c(\text{EDOT}) = 1 \text{ mmol/L}$ hergestellt. Dazu wurden mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette 10 μL EDOT abgemessen und in 100 mL H₂O unter Rühren gelöst. 0,14 g NaPSS ($M_w = 70000 \text{ g/mol}$) wurden mit einer Analysenwaage abgewogen und zu der wässrigen EDOT-Lösung gegeben, sodass die NaPSS-Konzentration der Lösung 0,02 mmol/L betrug. Die gesamte Lösung wurde ca. 10 Minuten bei RT gerührt.

Für die Polymerisation wurde die in Abb. 95 dargestellte, von *I. Réndon* entwickelte, elektrochemische Zelle verwendet, die mit 30 mL der hergestellten EDOT/NaPSS-Lösung befüllt wurde. Die Gegenelektrode (GE) bildete eine Edelstahlplatte, als Arbeitselektrode (AE) wurde ein Stück ITO-Folie (3,5 x 3,5 cm) mit Hilfe eines kleinen Stücks Gummischlauchs in die Vorrichtung eingespannt. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt 1 cm. Die Referenzelektrode (RE) wurde nicht verwendet. Für die Reaktion wurde die Gegenelektrode mit dem Minuspol, die Arbeitselektrode mit dem Pluspol einer Spannungsquelle verbunden. Ein Elek-

trollytansatz wurde für die Beschichtungen von max. fünf ITO-Folien verwendet. Nach der jeweiligen Elektropolymerisationsreaktion wurden die Folien aus dem Elektrolyten entnommen und mit einem Fön für ca. 60 s getrocknet.

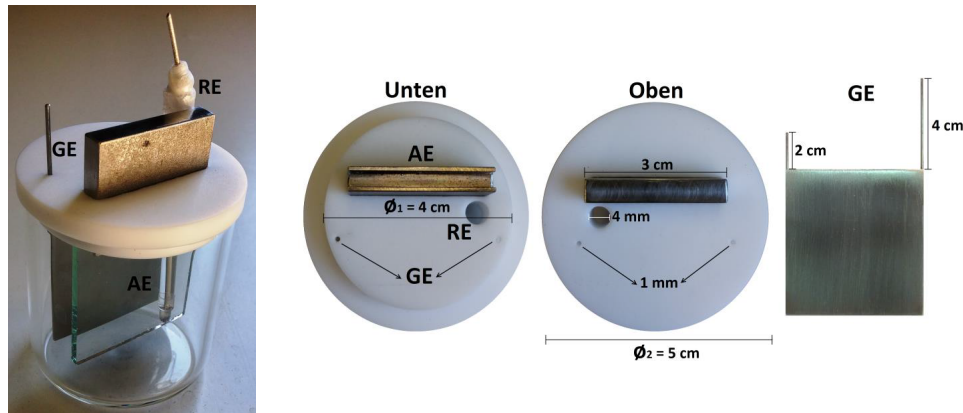


Abb. 95: Elektrochemische Zelle zur Polymerisation von EDOT. Für die durchgeführten Polymerisationen wurde nur die Arbeitselektrode (AE) und die Gegenelektrode (GE) verwendet. Als Arbeitselektrode wurde ein Stück ITO-Folie in die Vorrichtung eingespannt.

- Zur Bestimmung der optimalen Abscheidespannung wurden zunächst Folien bei unterschiedlichen Spannungen (2,0 V, 2,5 V, 3,0 V, 3,5 V) für jeweils 2 Minuten beschichtet. Die Rauigkeiten (Rq-Werte) der abgeschiedenen PEDOT:PSS-Filme wurden mit Hilfe eines AFMs bestimmt.
- Zur Ermittlung der Schichtdicke wurde anschließend die Beschichtungszeit der Folien unter konstanter Spannung (3,5 V) variiert (10 s, 20 s, 30 s, 45 s, 60 s).
- Für den Bau der Solarzellenzellen wurden drei Folien für 60 s unter einer Spannung von 3,5 V beschichtet.

V. 5: Elektrochemische Abscheidung von PEDOT:ClO₄ aus Acetonitril auf ITO-Folie

Für die elektrochemische Polymerisation von EDOT mit TBAP als Leitsalz wurde dieselbe Versuchsanordnung verwendet wie in V. 4 beschrieben. Zur Herstellung der Elektrolytlösung wurde zunächst eine Stammlösung von EDOT ($c=0,1$ mol/L) durch Lösen von 0,1 mL EDOT in 9 mL Acetonitril (ACN) hergestellt. Für die Herstellung von 30 mL der Probelösung mit einer Konzentration von $c(\text{EDOT}) = 1$ mmol/L wurden 0,3 mL der Stammlösung mit 30 mL ACN verdünnt. Anschließend wurde in dieser Lösung 1 g TBAP gelöst, um eine Konzentration von $c(\text{TBAP}) = 0,1$ mol/L zu erreichen. Ein Elektrolytansatz wurde für die Beschichtung von max. fünf ITO-Folien verwendet.

- Um die optimale Abscheidespannung zu ermitteln wurden Folien mit unterschiedlichen Spannungen (2,0 V, 2,5 V, 3,0 V) jeweils für 60 s beschichtet.
- Zum Vergleich wurde ein FTO-Glas für 60 s unter einer Spannung von 2 V beschichtet.

Nach der jeweiligen Polymerisationsreaktion wurden die Folien aus dem Elektrolyten entnommen und mit einem Fön für ca. 60 s getrocknet.

5.2.8 Flexible OPV

V. 6.1: Präparation der ITO-Folie für den Bau einer flexiblen OPV

Das Abscheiden der PEDOT:PSS-Schicht auf ITO-Folie erfolgte wie in V. 4 und V. 5 beschrieben. Das Auftragen der P3HT:PCBM-Schicht wurde analog V. 1. 4 durchgeführt. Das Ausheizen der photoaktiven Schicht entfällt bei der flexiblen Variante, da die ITO-Folie gegenüber den hohen Temperaturen nicht stabil ist und die abgeschiedene Schicht abblättert. Stattdessen wird die abgeschiedene Schicht für 10 Minuten bei RT trocknen gelassen.

V. 6.2: Fertigung einer Teflonmaske für die Galinstanelektrode

Ein ca. 2,5 x 2 cm großes Stück Teflonfolie wurde mit einem gleich großen Stück doppelseitigem Klebeband beklebt. Mit Hilfe eines Lochers wurden nebeneinander drei Löcher in die Teflonmaske gestanzt.

V. 6.3: Zusammenbau der Easy-OPV und Einspritzen der Galinstanelektrode

Die präparierte Teflonmaske wurde mit der Klebebandseite auf die beschichtete ITO-Folie geklebt. Drei schmale Steifen (ca. 3mm breit und 3 cm lang) selbstklebende Kupferfolie wurden so auf die Teflonmaske gelegt, dass jeweils ein Ende des Kupfersteifens in die Stanzlöcher der Teflonmaske hineinragt. Die Löcher wurden anschließend mit einem Stück Tesafilmstreifen abgeklebt. Das Galinstan wurde anschließend vorsichtig mit einer Spritze durch den Tesafilm in die Stanzlöcher gespritzt bis die gesamten Hohlräume befüllt waren. Abschließend wurden die Löcher mit einem weiteren Stück Tesafilm versiegelt.

V. 6.4: Verschaltung und Vermessung der Solarzellen

Die Verschaltung und Vermessung der Solarzellen erfolgte analog zu V. 1. 7.

6. Verzeichnisse

6.1 Abkürzungen

Allgemein:

A	Absorption
A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
CT	Charge-Transfer
D	Donor
EQE	Externe Quanteneffizienz
ESR	Elektronen Spin Resonanz
et al.	et alii („und andere)
ETL	Electron transport layer / Elektronentransportschicht
F	Fluoreszenz
FF	Füllfaktor
Gl.	Gleichung
HOMO	highest occupied molecular orbital
HTL	Hole transport layer / Lochtransportschicht
IC	Internal Conversion (Innere Umwandlung)
ISC	Intersystem Crossing
Lit.	Literatur
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Multiplizität
MO	Molekülorbital
MPP	Maximum Power Point
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische lichtemittierende Diode
OPV	Organische Photovoltaizelle / Organische Photovoltaik
org.	organisch
P	Phosphoreszenz
PCE	Power Conversion Efficiency

PL	Photolumineszenz
Ref.	Referenz
RT	Raumtemperatur
S	Elektronenspin-Quantenzahl
S	Siemens
S _{0,1,2, ...}	Singulett-Zustand (0 = Grundzustand, 1 = erster angeregter Zustand, 2 = zweiter angeregter Zustand, ...)
sog.	so genannt
SR	Schwingungsrelaxation
T ₁	erster angeregter Triplettzustand
Tab.	Tabelle
UV	Ultraviolett
v	Schwingungszustand
VB	Valence-Bond
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
vgl.	vergleiche
VIS	visible, sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
wässr.	wässrig
WW	Wechselwirkung
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Einheiten:

%	Prozent
°C	Grad Celsius
A	Ampère
cm	Centimeter
eV	Elektronenvolt
fs	Femtosekunde
g	Gramm

Gew.-%	Gewichtsprozent
J	Joule
kJ	Kilojoule
L	Liter
meV	Millielektronenvolt
mg	Miligramm
Min.	Minute
mL	Milliliter
mV	Millivolt
mW	Milliwatt
nm	Nanometer
pm	Picometer
rpm	revolution per minutes (Umdrehungen pro Minute)
s	Sekunde
S	Siemens
V	Volt
wt.-%	weight percent (Gewichtsprozent)
Ω	Ohm

Formelzeichen:

λ	Wellenlänge
AM	airmass
c	Konzentration
e	Elementarladung
E	Energie
EA	Elektronenaffinität
E_F	Ferminiveau
E_g	Energy gap (Bandlückenenergie)
IP	Ionisationspotential
I_{sc}	Kurzschlussstrom (<i>short circuit</i>)

J	Stromdichte
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
N	Stoffmenge
Ø	Durchmesser
P	Elektrische Leistung (<i>power</i>)
PD	Polydispersität
T	Temperatur
U	Spannung
U_{oc}	Leerlaufspannung (<i>open circuit voltage</i>)
ϕ	Austrittsarbeit
λ_{max}	Absorptionsmaximum
ν	Frequenz

Verbindungen und Verbindungsklassen:

ACN	Acetonitril
ATO	Antimon dotiertes Zinnoxid
Ca_2CO_3	Cäsiumcarbonat
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid
IC ₆₀ BA	Inden-C ₆₀ -bisaddukt
ITO	Indiumzinnoxid (<i>indium tin oxide</i>)
LiF	Lithiumfluorid
MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)- <i>p</i> -phenylenvinylen)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PC ₆₀ BM/PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -butansäuremethylester
PC ₇₀ BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -butansäuremethylester
PCDTBT	Poly[<i>N</i> -9'-heptadecanyl-2,7-carbazol- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)], Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diy]l]-2,5-thiophendiyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diy]l-2,5-thiophendiyl]

PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7(2,1,3-benzothiadiazol)]
PCPDTBT	Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl]]
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxy-thiophen)
PITN	Polyisothianaphten
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PPy	Polypyrrol
PSS	Polystyrolsulfonat
PT	Polythiophen
PTB7	Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4- <i>b</i>]thiophenediyl})
TBPA	Tetrabutylammoniumperchlorat
TCO	transparent conductive oxide
TiO ₂	Titandioxid
ZnO	Zinkoxid

6.2 Abbildungen

Abb. 1:	Wechselwirkungsarten elektromagnetischer Strahlung mit Materie.	3
Abb. 2:	Absorption Elektromagnetischer Strahlung unter Ausbildung eines elektronisch angeregten Zustands.	4
Abb. 3:	Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Regel von Kasha.	5
Abb. 4:	Schema der strahlenden Desaktivierungsprozesse aus dem elektronisch angeregten Zustand.	7
Abb. 5:	Schematische Darstellung einiger strahlungslosen Desaktivierungsprozesse aus dem elektronisch angeregten Zustand.	8
Abb. 6:	Schematische Darstellung der Linearkombination der p_z -Orbitale im 1,3-Butadienmolekül.	10
Abb. 7:	Vergleich der C,C-Bindungslängen von Einfachbindungen, isolierten Doppelbindungen und konjugierten Doppelbindungen.	11
Abb. 8:	Ausbildung von bandähnlicher Strukturen in konjugierten Polymeren.	12
Abb. 9:	Entstehung einer Bandlücke durch Elektron-Phonon-Kopplung.	13
Abb. 10:	Beispiele konjugierter Polymere.	14
Abb. 11:	Aromatische und chinoide Resonanzformen von Poly(<i>p</i> -phenylen), Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen), Polythiophen und Polyisothianaphthen.	15
Abb. 12:	Absorptionsspektrum von <i>trans</i> -Polyacetylen.	17
Abb. 13:	Änderung der Bandstruktur in konjugierten Polymeren durch chemische Dotierung.	17
Abb. 14:	Die verschiedenen Typen von Excitonen in organischen und anorganischen Halbleitern.	18
Abb. 15:	Mikroskopischer (intramolekularer) und makroskopischer (intermolekularer) Ladungstransport in organischen Halbleitern.	20
Abb. 16:	Schematische Darstellung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle (Hell- und Dunkelkennlinie) mit den daraus ermittelbaren Größen.	22
Abb. 17:	Grundlegende Aufbauarten organischer Solarzellen.	25

Abb. 18:	Energieniveau-Diagramm einer organischen Solarzelle.	26
Abb. 19:	Energieniveau-Diagramm von Donor und Akzeptor.	28
Abb. 20:	Photoinduzierter Elektronentransfer von einem Donor (MEH-PPV) auf ein Fulleren (C ₆₀) als Akzeptor.	30
Abb. 21:	Vergleich der Zeitskalen zwischen Ladungstransfer auf ein Fulleren und Photolumineszenz.	30
Abb. 22:	Emissionsspektrum von reinem MEH-PPV und MEH-PPV:PCBM-Mischungen in verschiedenen Gewichtsanteilen.	30
Abb. 23:	Beispiele für in Polymer:Fulleren-Solarzellen verwendete Akzeptormaterialien.	31
Abb. 24:	Beispiele für in Polymer:Fulleren-Solarzellen verwendete Donormaterialien.	32
Abb. 25:	Funktionsprinzip der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in organischen Solarzellen.	33
Abb. 26:	Schematisch dargestellte Querschnitte verschiedener Nanomorphologien von BHJ-Solarzellen.	35
Abb. 27:	Schematische Darstellung einer BHJ-Solarzelle mit Elektronen- und Lochtransportschicht.	36
Abb. 28:	Chemische Struktur von PEDOT:PSS.	37
Abb. 29:	Entwicklung der Rekorderffizienzen von organischen Solarzellen mit einfacher Donor/Akzeptor-Architektur (single junction).	38
Abb. 30:	Schematische Darstellung einer Tandem-Zelle (a) und einer Solarzelle mit dreifachem Donor/ Akzeptor-Übergang (b) basierend auf polymeren Donoren und Fullerenakzeptoren.	39
Abb. 31:	Schematische Darstellung der Basis-OPV (Klebebandvariante).	40
Abb. 32:	Chemische Strukturen der in der Eigenbau-Solarzelle eingesetzten Komponenten.	41
Abb. 33:	Vorder- und Rückseite der Basis-OPV-Zelle (Klebebandvariante).	42
Abb. 34:	I/U-Kennlinien von drei Basis-OPV-Zellen unter Standard-Bedingungen (AM 1,5, 100 mW/cm ²).	43

Abb. 35:	Schematische Darstellung des Zusammenbaus der Easy-OPV (oben) und fertige Easy-OPV (unten).	44
Abb. 36:	Messstation zur Bestimmung von U_{OC} und I_{SC} (a) von jeweils einer photoaktiven Fläche (b) und von allen drei photoaktiven Flächen zusammen (c).	45
Abb. 37:	Eigenbau-Messstation zur Aufnahme einer Stromdichte-Spannungskennlinie.	46
Abb. 38:	Schema der Rotationsbeschichtung (spin-coating).	48
Abb. 39:	Spincoater der Firma Flad & Flad.	49
Abb. 40:	Spincoater aus einem PC-Lüfter mit einer abgeschnittenen PET-Flasche als Spritzschutz.	49
Abb. 41:	Schema der Rakelbeschichtung des FTO-Glases mit PEDOT:PSS.	50
Abb. 42:	a) Absorptionsspektrum einer gerakelten PEDOT:PSS-Schicht mit einer Dicke von ca. 40 nm. b) AFM-Aufnahme (tapping mode) der gerakelten Schicht.	50
Abb. 43:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der photoaktiven Schicht abgeschieden aus den Lösemitteln Toluol, <i>o</i> -Xylol und Anisol, jeweils 500-fache Vergrößerung.	53
Abb. 44:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der photoaktiven Schicht abgeschieden aus den Lösemittelgemischen Mesitylen:Acetophenon (80:20), Toluol:Propylencarbonat (80:20) und Toluol:Cyclohexanon (80:20), jeweils 1000-fache Vergrößerung.	57
Abb. 45:	I/U -Kennlinien von Easy-OPV-Zellen mit P3HT:PCBM-Schichten aus Chlorbenzol und <i>o</i> -Dichlorbenzol.	58
Abb. 46:	Absorptionsspektren der P3HT:PCBM-Filme, abgeschieden aus CB und <i>o</i> -DCB, jeweils nach dem Ausheizen bei 140° für 10 Minuten.	59
Abb. 47:	Lichtmikroskopische Aufnahmen (1000-fachen Vergrößerung) und AFM-Aufnahmen (Phasenbilder) der photoaktiven Schichten nach dem Ausheizen, abgeschieden aus Chlorbenzol (links) und <i>o</i> -Dichlorbenzol (rechts).	60
Abb. 48:	I/U -Kennlinien von Easy-OPV-Zellen mit P3HT:PCBM-Schichten aus <i>o</i> -Dichlorbenzol mit unterschiedlichen Konzentrationen.	62

Abb. 49:	Absorptionsspektren der P3HT:PCBM-Schichten aus <i>o</i> -Dichlorbenzol nach dem Ausheizen mit unterschiedlichen Konzentrationen.	63
Abb. 50:	Mikroskopaufnahmen der P3HT-PCBM-Schichten nach dem Ausheizen aus <i>o</i> -DCB mit unterschiedlichen Konzentrationen, jeweils 1000-fache Vergrößerung.	64
Abb. 51:	AFM-Aufnahmen der P3HT-PCBM-Schichten nach dem Ausheizen aus <i>o</i> -DCB mit unterschiedlichen Konzentrationen.	65
Abb. 52:	<i>I/U</i> -Kennlinien von drei Easy-OPVs (P3HT:PCBM aus <i>o</i> -DCB, 2 Gew.-%) unter Standardbedingungen (AM 1,5, 100 mW/cm ²), aufgenommen mit einem Sonnensimulator (Arbeitsgruppe Riedl).	66
Abb. 53:	<i>I/U</i> -Kennlinien von Easy-OPV-Zellen mit unterschiedlichem Dichlormethan-Zusatz zur P3HT:PCBM-Lösung in <i>o</i> -Dichlorbenzol.	68
Abb. 54:	AFM-Messungen (Topographie links und Phasenbilder rechts) der photoaktiven Schicht nach dem Ausheizen, abgeschieden aus 100% <i>o</i> -DCB, 95% <i>o</i> -DCB + 5% DCM und 75% <i>o</i> -DCB + 25% DCM.	69
Abb. 55:	Mikroskopaufnahmen der photoaktiven Schicht nach dem Ausheizen, abgeschieden aus <i>o</i> -DCB mit unterschiedlichen DCM-Anteilen, jeweils 500-fache Vergrößerung.	70
Abb. 56:	Absorptionsspektren der P3HT:PCBM-Filme, abgeschieden aus <i>o</i> -DCB mit unterschiedlichen DCM-Zusätzen, jeweils nach dem Ausheizen bei 140°C für 10 Minuten.	71
Abb. 57:	Schematischer Aufbau der flexiblen OPV.	73
Abb. 58:	Schema der elektrochemischen Polymerisation von leitenden Polymeren.	74
Abb. 59:	Schematischer Aufbau der Elektrolysezelle zur Polymerisation von EDOT (links) und chemische Formeln des eingesetzten Monomers EDOT und des Leitsalzes bzw. Gegenions PSS (rechts).	75
Abb. 60:	AFM-Aufnahmen (tapping mode) der elektrochemisch abgeschiedenen PEDOT:PSS-Schichten auf ITO-Folie bei unterschiedlichen Spannungen.	76
Abb. 61:	Absorptionsspektren der abgeschiedenen PEDOT:PSS-Schichten bei unterschiedlicher Elektrolysezeit (links) und Absorptionsspektren von PEDOT in unterschiedlichen Redoxzuständen (rechts).	76

Abb. 62:	Schematischer Aufbau der Elektrolysezelle zur Polymerisation von EDOT (links) und chemische Formeln des eingesetzten Monomers EDOT und des TBAP (rechts).	77
Abb. 63:	FTO-Glas (links), ITO-Folie (mitte) und Mikroskopaufnahme der ITO-Folie (rechts) nach der Elektropolymerisation von EDOT mit TBAP als Leitsalz aus Acetonitril.	78
Abb. 64:	Basiskonzepte des KLP NRW der Sekundarstufe II ^[207] und damit verbundene Kontexte.	81
Abb. 65:	Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt für die Sekundarstufe II zum Thema „Nano-Materialien“.	82
Abb. 66:	Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt zur Veranschaulichung des Funktionsprinzips der organischen Solarzelle.	83
Abb. 67:	Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt der Sek II zur modelltheoretischen Erweiterung des Energiestufenmodells für Makromoleküle mit konjugiertem Doppelbindungssystem.	84
Abb. 68:	Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt zur Veranschaulichung des Funktionsprinzips der organischen Solarzelle (a) im Strukturmodell und (b) im Energiemodell.	84
Abb. 69:	Ausschnitt aus einem Arbeitsblatt zum Absorptionsverhalten der P3HT:PCBM-Schicht (links) und Aufgabe zur Berechnung der maximalen Wellenlänge, die die Solarzelle zur Energieumwandlung nutzen kann (rechts).	85
Abb. 70:	Startbildschirm der Flash-Animation.	86
Abb. 71:	Glossar (links) und Legende (rechts) im Allgemeinen Informationsfenster der Flash-Animation.	87
Abb. 72:	Schematischer Schritt-für-Schritt-Aufbau der Eigenbau-Solarzelle von der ersten Schicht (links) bis zur fertigen Solarzelle (rechts).	87
Abb. 73:	Schematische Darstellung der Elementarprozesse der Energieumwandlung im Querschnitt einer BHI-Solarzelle.	88
Abb. 74:	Auswahl der in der Sequenz „Funktionsmodell der Energieumwandlung“ enthaltenen Zusatzinformationen und entsprechende Erläuterungen.	89

Abb. 75:	Startbildschirm der Sequenz: Funktionsmodell der Energieumwandlung im Energieschema.	90
Abb. 76:	Ausschnitte der Animation „Funktionsmodell der Energieumwandlung in Energieschema“ mit Erläuterungen zu den ablaufenden Mechanismen und deren Wahl der Darstellung.	91
Abb. 77:	Ausschnitte der in der Sequenz „Funktionsmodell der Energieumwandlung im Energieschema“ enthaltenen Zusatzinformationen und entsprechende Erläuterungen.	93
Abb. 78:	Anleitung zum Bau einer organischen Solarzelle, entwickelt und entworfen für die Chemie-Labothek.	96
Abb. 79:	Arbeitsauftrag für Schüler zur OPV im Versuchsblock „Organische Photovoltaik“.	97
Abb. 80:	Versuchsanleitung (Ausschnitt) für Schüler zur Aufnahme einer J/U-Kennlinie der Eigenbau-OPV im Versuchsblock „Organische Photovoltaik“ (links) und Ausschnitt der Auswertungs-Excelltabelle (rechts).	97
Abb. 81:	Arbeitsauftrag für Schüler zur Erarbeitung der Elementarschritte der Energieumwandlung in einer organischen Solarzelle unter Zuhilfenahme des Flash-Lerntools.	98
Abb. 82:	Logo des entwickelten Experimentier-Koffers „organic photo electronics“ (links) und Inhalt (rechts).	99
Abb. 83:	Versuchsanleitung zur Herstellung einer Eigenbau-Solarzelle mit dem OPE-Koffer.	100
Abb. 84:	Ausschnitt eines Arbeitsblattes für die Sek I zur Erarbeitung des für die OPV nutzbaren Anteil des sichtbaren Lichts.	101
Abb. 85:	Ausschnitt eines Arbeitsblattes für die Sek I zur Erarbeitung des Ladungstransports in organischen Halbleitern.	102
Abb. 86:	Ausschnitte von zwei Arbeitsblättern für die Sek II zur chemischen Struktur der verwendeten organischen Halbleiter sowie zu chemischen Strukturen weiterer Polymere.	103
Abb. 87:	Ausschnitte aus zwei Arbeitsblättern für die Sek II zur Erarbeitung des Energiestufenmodells für konjugierte Polymere (oben) und zur Erschließung des Funktionsprinzips der OPV (unten).	104

Abb. 88:	Abscheidung der PEDOT:PSS-Schicht nach dem Rakelverfahren.	112
Abb. 89:	Herstellung der Klebebandmaske.	113
Abb. 90:	Einspritzen des Galinstans in die Klebebandmaske.	113
Abb. 91:	Präparation der Galinstanelektrodenfassung.	114
Abb. 92:	Auftragen der Galinstanelektrode.	115
Abb. 93:	Fertige Easy-OPV.	115
Abb. 94:	Eigenbau-Messstation zur Aufnahme einer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (a) Skizze, (b) Photo und (c) entsprechende Schaltskizze.	116
Abb. 95:	Elektrochemische Zelle zur Polymerisation von EDOT.	120
Abb. 96:	Beispielrechnung zur Charakterisierung der Eigenbau-OPVs.	150

6.3 Tabellen

Tab. 1:	Kenngößen der drei Basis-OPV-Zellen, zugehörig zu den in Abb. 34 dargestellten I/U -Kennlinien.	43
Tab. 2:	Exemplarische Werte der Leerlaufspannung (U_{OC}) und der Kurzschlussstromdichte (I_{SC}) für die Basis-OPV.	47
Tab. 3:	Exemplarische Werte der Leerlaufspannung (U_{OC}) und der Kurzschlussstromdichte (I_{SC}) für die Easy-OPV.	47
Tab. 4:	Einstellbare Drehgeschwindigkeiten des Spincoaters der Firma Flad & Flad.	49
Tab. 5:	Einstellbare Drehgeschwindigkeiten des PC-Lüfters als Spincoater.	49
Tab. 6:	Eigenschaften der verwendeten halogenfreien Lösemittel für das P3HT:PCBM-Gemisch und Konzentrationen der hergestellten Lösungen.	52
Tab. 7:	Messergebnisse der hergestellten Easy-OPVs mit abgeschiedener photoaktiver Schicht aus Toluol, o -Xylol und Anisol.	52
Tab. 8:	Hansen-Löslichkeitsparameter für die verwendeten Lösemittel- bzw. Lösemittelgemische.	55
Tab. 9:	Messergebnisse der hergestellten Easy-OPVs mit abgeschiedener photoaktiver Schicht aus Mesitylen:Acetophenon, Toluol:Propylencarbonat und Toluol:Cyclohexanon.	56
Tab. 10:	Eigenschaften der verwendeten halogenfreien Lösemittel für Lösemittelgemische.	56
Tab. 11:	Messergebnisse der hergestellten Easy-OPVs mit abgeschiedener photoaktiver Schicht aus CB und o -DCB.	58
Tab. 12:	Löslichkeiten für P3HT und PCBM in Chlorbenzol und o -Dichlorbenzol.	61
Tab. 13:	Messgrößen der Easy-OPVs hergestellt aus unterschiedlich konzentrierten P3HT:PCBM-Lösungen in o -DCB.	62
Tab. 14:	Messgrößen von drei Easy-OPVs (P3HT:PCBM aus o -DCB, 2 Gew.-%) unter Standardbedingungen (AM 1,5, 100 mW/cm ²), aufgenommen mit einem Sonnensimulator (Arbeitsgruppe Riedl).	66

Tab. 15:	Messgrößen der Easy-OPVs hergestellt aus P3HT:PCBM-Lösungen in α -DCB mit unterschiedlichem DCM-Zusatz.	67
Tab. 16:	Zusammenfassung durchschnittlicher Messgrößen der durch Variation des Lösemittels für P3HT:PCBM optimierten Easy-OPVs.	72
Tab. 17:	Einordnung der OPV in die Inhaltsfelder und Basiskonzepte des KLP NRW der Sekundarstufe I ^[206] .	80
Tab. 18:	Einordnung der OPV in die Inhaltsfelder und Basiskonzepte des KLP NRW der Sekundarstufe II ^[207] .	81
Tab. 19:	Verwendete Materialien und Geräte.	108
Tab. 20:	Verwendete Chemikalien.	109
Tab. 21:	Zusammensetzung der verschiedenen P3HT:PCBM-Lösungen.	117
Tab. 22:	Drehgeschwindigkeiten und erhaltene Schichtdicken der P3HT:PCBM-Lösungen.	119
Tab. 23:	Messgrößen von drei Easy-OPVs unter Standardbedingungen, aufgenommen mit einem Sonnensimulator (Arbeitsgruppe Riedl).	150
Tab. 24:	Aufgenommene Spannungen und Stromstärken der Zelle 2 mit der Eigenbau-Charakterisierungsstation.	151

6.4 Literatur

- [1] www.statista.com/statistik/daten/studie/1717/umfrage/prognose-zur-entwicklung-der-weltbevoelkerung, Zugriff: 24.03.2017
- [2] D. Wöhrle, *Was Licht bewirken kann - Photonen, Licht, Stoff- und Energieumwandlungen*. Chemie in Unserer Zeit, 50 (4), S. 385-401, **2016**
- [3] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Organische Solarzellen*. ChiuZ, 44 (3), S- 174-189, **2010**
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Erneuerbare Energien in Deutschland. Daten zur Entwicklung im Jahr 2015*. München **2016**
- [5] P. K. Nayak, D. Cahen, *Updated Assessment of Possibilities and Limits for Solar Cells*. Advanced Materials, 26 (10), S. 1622-1628, **2014**
- [6] Fraunhofer ISE. *Photovoltaics Report* (2016). www.ise.fraunhofer.de, Zugriff: 29.03.2017
- [7] M. C. Barr, J. A. Rowehl, R. R. Lunt, J. Xu, A. Wang, C. M. Boyle, S.G. Im, V. Bulovic, K. K. Gleason, *Direct Monolithic Integration of Organic Photovoltaic Circuits on Unmodified Paper*. Advanced Materials, 23 (31), S. 3500-3505, **2011**
- [8] A. Hübler, B. Trnovec, T. Zillger, M. Ali, N. Wetzold, M. Mingebach, A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov, *Printed Paper Photovoltaic Cells*. Advanced Energy Materials, 1 (6), S. 1018-1022, **2011**
- [9] F. C. Krebs, *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 (4), S. 394-412, **2009**
- [10] www.solarserver.de/solar-magazin/solar-report/farbstoff-solarzellen-und-organische-photovoltaik.html, Zugriff: 29.03.2017
- [11] www.solarserver.de/solar-magazin/solar-report/gebäudeintegrierte-photovoltaik-ein-neuer-markt-eroeffnet-perspektiven-und-potenziale.html, Zugriff: 29.03.2017
- [12] B. Röder, *Einführung in die molekulare Photobiophysik*. Springer Verlag, Wiesbaden **1999**
- [13] M. Tausch, D. Paterkiewicz, *Phosphoreszenz und Fluoreszenz*. PdN – ChidS, 37 (1), **1988**
- [14] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Strohrer, *Photochemie – Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VHC, Weinheim **1998**
- [15] H. Lin, F. Bai, *Electronic Processes in Organic Solids*. In: W. Hu (Hrsg.), *Organic Optoelectronics*. WILEY-VCH, Bamberg **2013**

-
- [16] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2009**
- [17] R. G. Mortimer, *Physical Chemistry*. 3. Aufl., Elsevier, London **2008**
- [18] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH-Verlag, New York **1995**
- [19] D. Meschede, *Gerthsen Physik*. 24. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg **2010**
- [20] H. P. Latscha, U. Kazmeier, H. A. Klein, *Organische Chemie. Chemie-Basiswissen II*. 6. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg **2008**
- [21] B. Schrader, P. Rademacher, *Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie*. 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin **2009**
- [22] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*. 6. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart **2009**
- [23] M. Rehahn, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe*. Chemie in Unserer Zeit, 37 (1), S. 18-30, **2003**
- [24] J. Roncali, *Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications*. Macromolecular Rapid Communications, 28 (17), S. 1761-1775, **2007**
- [25] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Electrical Properties of Polyacetylene with Various Cis-Trans Compositions*. Makromol. Chem., 179, S. 1565-1573, **1978**
- [26] K. Menke, S. Roth, *Metallisch leitfähige Polymere II*. Chemie in Unserer Zeit, 20 (2), S. 33-43, **1986**
- [27] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel: Moderne Anorganische Chemie*. 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **2012**
- [28] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie: Eine Einführung*. 2. Auflage, Teubner, Stuttgart **1992**
- [29] W. Brütting, W. Rieß, *Grundlagen der organischen Halbleiter*. Physik Journal, 7 (5), S. 33-38, **2008**
- [30] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*. Chemical Reviews, 107 (4), S. 1324-1338, **2007**
- [31] A. F. Hollemann, E. & N. Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin **2007**
- [32] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications*. Chemical Reviews, 109 (11), S. 5868-5923, **2009**

-
- [33] G. Chidichimo, L. Filippelli, *Organic Solar Cells: Problems and Perspectives*. International Journal of Photoenergy, 2010, S. 1-11, **2010**
- [34] J. Roncali, *Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems*. Chem. Rev. 97 (1), S. 173-205, **1997**
- [35] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications*. 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2003**
- [36] J. L. Brédas, A. J. Heeger, F. Wudl, *Towards organic polymers with very small intrinsic band gaps. I. Electronic structure of polyisothianaphthene and derivatives*. J. Phys. Chem., 85 (8), S. 4673-4680, **1986**
- [37] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2014**
- [38] M. S. Freund, B. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*. Wiley-Verlag, West-Sussex **2007**
- [39] P. Kar, *Doping in Conjugated Polymers*. Wiley-Verlag, Hoboken, New Jersey **2013**
- [40] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x*. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 16, S. 578-580, **1977**
- [41] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. Phys. Chem. Rev., 39 (17), S. 1098-1101, **1977**
- [42] Z. Li, Y. Liang, Z. Zhong, J. Qian, G. Liang, K. Zhao, H. Shi, S. Zhong, Y. Yin, W. Tian, *A low-work-function, high-conductivity PEDOT:PSS electrode for organic solar cells with a simple structure*. Synthetic Metals, 210 (B), S. 363-366, **2015**
- [43] A. Kammoun, *Organische Leuchtdioden aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen für großflächige OLED-Anzeigen*. Cuvillier Verlag, Göttingen **2008**
- [44] L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street, Y. Yang, *25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research*. Advanced Materials, 25 (46), S. 6642-6671, **2013**
- [45] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, M. D. McGehee, *Polymer-based solar cells*. Materials Today, 10 (11), S. 28-30, **2007**
- [46] W. C. H. Choy, *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*. Springer, London **2013**
- [47] M. Knupfer, *Exciton binding energies in organic semiconductors*. Applied Physics A, 77, S. 623-626, **2003**
- [48] H. Naarmann, *Elektrisch leitfähige organische Materialien*. In: H. Schaumburg (Hrsg.), *Polymere*. Teubner Verlag, Stuttgart **1997**

-
- [49] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Effective conjugation length and UV/Vis spectra of oligomers*. Acta Polymer, 48, S. 379-384, **1997**
- [50] T. Kobayashi, J. Hamazaki, H. Kunugita, K. Ema, *Distribution of the effective conjugation length of polythiophene determined by its absorption and $I_x^{(3)}$ spectra*. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 9 (1), S. 55-61, **2000**
- [51] P. Bätz, D. Schmeißer, W. Göpel, *Polaron-Induced Metallic Polypyrrole*. Solid State Comm., 74 (6), S. 461-464, **1990**
- [52] H. Batzer, *Polymere Werkstoffe – Band I. Chemie und Physik*. Thieme Verlag, Stuttgart **1985**
- [53] K. Morigaki, *Physics of Amorphous Semiconductors*. World Scientific, London **1999**
- [54] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 83 (2), S. 125-146, **2004**
- [55] H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, Y. Kim, *Organic solar cells based on conjugated polymers: History and recent advances*. Korean J. Chem. Eng., 31 (7), S. 1095-1104, **2014**
- [56] H. Kallmann, M. Pope, *Photovoltaic Effects in Organic Crystals*. J. Chem. Phys., 30 (2), S. 585-586, **1959**
- [57] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L.J. A. Koster, D. E. Markov, *Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*. Advanced Materials, 19 (12), S. 1551-1566, **2007**
- [58] C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 48 (2), S. 183-185, **1986**
- [59] A. J. Heeger, *Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag)*. Angew. Chem. 113 (14), S. 2660-2682, **2001**
- [60] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Concepts and Realizations*. Springer Verlag, Berlin **2003**
- [61] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Organische Solarzellen*. ChiuZ, 44 (3), S. 174-189, **2010**
- [62] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Origin of Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 11 (5), S. 374-380, **2001**
- [63] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Kopper, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells – Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency*. Advanced Materials, 18 (6), S. 798-794, **2006**

-
- [64] M. C. Scharber, N. S. Sariciftici, *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*. Progress in Polymer Science, 38 (12), S. 1929-1940, **2013**
- [65] F. He, L. Yu, *How far can Polymer Solar Cells Go? In Need of a Synergistic Approach*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2 (24), S. 3102-3113, **2011**
- [66] D. Veldman, S. C. Meskers, R. A. J. Janssen, *The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insights into the Energy Losses in Organic Solar Cells*. Adv. Funct. Mater., 19 (12), S. 1939-1948, **2009**
- [67] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. Van Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, J. V. Manca, *The relation between open-circuit voltage and the onset of photocurrent generation by charge-transfer absorption in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells*, Adv. Funct. Mater., 18 (4), S. 2064-2070, **2008**
- [68] C. Piliago, M. A. Loi, *Charge transfer state in highly efficient polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells*, J. Mater. Chem., 22 (10), S. 4141-4150, **2012**
- [69] A. Mishra, P. Bäuerle, *Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch: Ausblick auf künftige Solartechniken*. Angewandte Chemie, 124 (9), S. 2060-2109, **2012**
- [70] C. Deibel, V. Dyakonov, *Sonnenstrom aus Plastik*. Physik Journal, 7 (5), S. 51-54, **2008**
- [71] C. Schwarz, *Ladungsträgertrennung in organischen Donor-Akzeptor-Solarzellen*. Dissertation, Universität Bayreuth **2014**
- [72] H. W. Schock, *Photovoltaik-Praktikum: Herstellung einer Solarzelle*, Praktikumsanleitung Helmholtz Zentrum Berlin **2012**
- [73] S. Yoo, J.-Y. Lee, H. Kim, J. Lee, *Electrodes in Organic Photovoltaics*. In: B. P. Rand, H. Richter (Hrsg.), *Organic Solar Cells. Fundamentals, Devices, and Upscaling*. Taylor & Francis Group, Washington **2014**
- [74] M. C. Barr, R. M. Howden, R. R. Lunt, V. Bulovic, K. K. Gleason, *Top-illuminated Organic Photovoltaics on a Variety of Opaque Substrates with Vapor-printed Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Top Electrodes and MoO₃ Buffer Layer*. Adv. Energ. Mater., 2 (11), S. 1404,1409, **2012**
- [75] T. L. Benanti, D. Venkataraman, *Organic Solar Cells: An overview focusing on active layer morphology*. Photosynthesis Res., 87 (1), S. 73-81, **2006**
- [76] D. C. Paine, H.-Y. Yeom, B. Yaglioglu, *Transparent Conducting Oxide Materials and Technology*. In: G. P. Grawford (Hrsg.), *Flexible flat panel displays*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2005**
- [77] J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, *X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films*. J. Appl. Phys., 48 (8), **1977**

-
- [78] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, D.-Y. Kim, *Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Usind Highly Conductive Polymer Anodes*. Adv. Mater., 20 (21), S. 4061-4067, **2008**
- [79] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, K. Leo, *Highly conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*. Adv. Funct. Mater., 21 (6), S. 1076-1081, **2011**
- [80] B. Muhsin, R. Roesch, G. Gobsch, H. Hoppe, *Flexible ITO-free polymer solar cells based on highly conductive PEDOT:PSS and a printed silver grid*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 130, S. 551-554, **2014**
- [81] A. E. Rakhshani, Y. Makdisii, H. A. Ramazaniyan, *Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films*. J. Appl. Phys., 83 (2), S. 1049-1057, **1998**
- [82] A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo, W. R. Salaneck, *Fluorine Tin Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide in Polymer LEDs*. Advanced Materials, 10 (11), S 859-863, **1998**
- [83] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West, J. Boardman, *Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering*. Coatings, 4, S. 732-746, **2014**
- [84] S. H. Brewer, S. Franzen, *Optical properties of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency with conductivity*. Journal of Alloys and Compounds, 338, S. 73-79, **2002**
- [85] A. E. Hassanien, H. M. Hashem, G. Kamel, A. M. Moustafa, M. Hammam, A. A. Ramadan, *Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices*. Int. J. Tin Films Sci. Tec., 5 (1), S. 55-65, **2016**
- [86] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, *Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 68 (19), S. 2699-2671, **1996**
- [87] M. G. Helander, M. T. Greiner, Z. W. Wang, M. W. Tang, Z. H. Zu, *Work function of fluorine doped tin oxide*, J. Vac. Sci. Technol. A, 29 (1), S. 011019, **2011**
- [88] H. Dong, H. Zhu, Q. Meng, X. Gong, W. Hu, *Organic photoresponse materials and devices*. Chem. Soc. Rev. 41 (5), S. 1754-1808, **2012**
- [89] K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *The future of organic photovoltaics*. Chemical Society Reviews, 44 (1), S. 78-90, **2014**
- [90] H. B. Michaelson, *The work function of the elements and ist periodicity*. J. Appl. Phys. 48 (11), S. 4729-4733, **1977**

-
- [91] S.-H. Lee, D.-H. Kim, J.-H. Kim, G.-S. Lee, J.-G. Park, *Effect of Metal-Reflection and Surface-Roughness Properties on Power Conversion Efficiency for Polymer Photovoltaic Cells*. J. Phys. Chem. C, 113 (52), S. 21915-21920, **2009**
- [92] S.-I. Na, S.-H. Oh, S.-S. Kim, D.-Y. Kim, *Efficient organic solar cells with polyfluorene derivatives as a cathode interfacial layer*. Organic Electronics, 10 (3), S. 496-500, **2009**
- [93] H. Sirringhaus, *Device physics of solution-processed organic field-effect transistors*. Adv. Mater., 17 (20), S. 2411-2415, **2005**
- [94] T. Kietzke, *Recent Advances in Organic Solar Cells*, Advances in OptoElectronics, Article-ID 40285, **2007**
- [95] W. Brütting (Hrsg.), *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim **2005**
- [96] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Polymer Solar Cells*. Nature Photonics, 6, S. 153-161, **2012**
- [97] E. Bundgaard, F. Krebs, *Low bandgap polymers for organic photovoltaics*, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 91, S. 954-985, **2007**
- [98] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Appl. Phys. Lett., 88 (9), S. 093511-1 (-3), **2006**
- [99] C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *A Low-Bandgap Semiconducting Polymer for Photovoltaic Devices and Infrared Emitting Diodes*. Adv. Func. Mater., 12 (10), S. 709-712, **2002**
- [100] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. Science, 258, S. 1474-1476, **1992**
- [101] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, S. Sariciftci. *Tracing Photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time*. Chem. Phys. Lett., 340 (3), S. 232-236, **2001**
- [102] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Organic Solar Cells: An Overview*. J. Mater. Res., 19 (7), S. 1924-1945, **2004**
- [103] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Polymer Solar Cells*. Adv. Polym. Sci., 214, S. 1-86, **2008**
- [104] <http://www.slideserve.com/teneil/ch-4-polymer-solar-cells-photoinduced-charge-transfer>, Zugriff 30.11.2016
- [105] T. B. Singh, N. Marjanovic, G. J. Matt, S. Günes, N. S. Sariciftci, A. Montaigne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödauer, S. Bauer, *Enhanced Mobility of Organic Field-*

- Effect Transistors with Epitaxially Grown C₆₀ Film by in-situ Heat Treatment of the Organic Dielectric*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 871E, **2005**
- [106] Y. He, *Acceptor Materials for Solution-Processed Solar Cells*. In: B. P. Rand, H. Richter (Hrsg.), *Organic Solar Cells. Fundamentals, Devices, and Upscaling*. Taylor & Francis Group, Washington **2014**
- [107] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. Janssen, *Efficient methno[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells*. Angew. Chemie Int. Ed., 42 (29), S. 3371-3375, **2003**
- [108] C. R. McNeill, N. C. Greenham, *Conjugated-Polymer Blends for Optoelectronics*. Adv. Mater., 21 (38-39), S. 3840-3850, **2009**
- [109] E. Zhou, J. Cong, Q. Wie, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *All-polymer solar cells from perylene diimide based copolymers: material design and phase separation control*. Angew. Chem. Int. Ed., 50 (12), S. 2799-2803, **2011**
- [110] D. Mori, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, K. Miyake, *Polymer/polymer blend solar cells improved by using high-molecular-weight fluorene-based copolymer as electron acceptor*. Appl. Mater. & Interf., 4 (7), S. 3325-3334, **2012**
- [111] P. Sonar, J. P. F. Lim, K. L. Chan, *Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics*. Energy Environ. Sci., 4 (5), S. 1558-1574, **2011**
- [112] S. D. Dimitrov, C. B. Nielsen, S. Shoaee, P. S. Tuladhar, J. Du, I. McCulloch, J. D. Durant, *Efficient charge photogeneration by the dissociation of PC₇₀BM excitons in polymer/ fullerene solar cells*. J. Phys. Chem. Lett., 3 (1), S. 140-144, **2012**
- [113] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, Y. Li, *Indene-C₆₀ Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells*. J. Am. Chem. Soc., 132 (4), S. 1377-1382, **2010**
- [114] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. Nature Materials, 4, S. 864-868, **2005**
- [115] Y. K. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells*. Nat. Mater., 5, S. 197-203, **2006**
- [116] C.-Y. Chang, C.-E. Wu, S.-Y. Chen, C. Cui, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, Y.-L. Wang, Y. Li, *Enhanced Performance and Stability of a Polymer Solar Cell by Incorporation of Vertically Aligned, Cross-Linked Fullerene Nanorods*. Angew. Chem. Int. Ed., 50 (40), S. 9368-9390, **2011**
- [117] S. H. Liao, Y. L. Li, T. H. Jen, Y. S. Cheng, S. A. Chen, *Multiple functionalities of polyfluorene grafted with metal ion-intercalated crown ether as an electron transport layer for bulk-heterojunction polymer solar cells: optical interference, hole*

- blocking, interfacial dipole, and electron conduction.* IACS, 134 (35), S. 14271-14274, **2012**
- [118] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films.* Chem. Phys. Lett., 411 (1-3), S. 138-143, **2005**
- [119] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Polymer-Fulleren-Solarzellen.* Angewandte Chemie, 120 (1), S. 62-82, **2008**
- [120] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High Performance Solar Cells.* Adv. Mater., 19 (17), S. 2295-2300, **2007**
- [121] B. Kippelen, J. L. Brédas, *Organic photovoltaics.* Energy & Environmental Science, 2 (3), S. 241-332, **2009**
- [122] B. Kannan, K. Castelino, A. Majumdar, *Design of Nanostructured Heterojunction Polymer Photovoltaic Devices.* Nano Letters, 3 (12), S. 1729-1733, **2003**
- [123] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, D. Vanderzande, *Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 (7), S. 753-760, **2008**
- [124] W. A. Hamed, R. Yahya, A. L. Bola, H. Mahmud, *Recent Approaches to Controlling the Nanoscale Morphology of Polymer-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells.* Energies, 6, S. 5847-5868, **2013**
- [125] E. R. Brittner, J. G. S. Ramon, S. Karabunarliev, *Exciton dissociation dynamics in model donor-acceptor polymer heterojunctions. I. Energies and spectra.* J. Chem. Phys., 122 (21), S. 214719-1-9, **2005**
- [126] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions.* Science, 279 (5243), S. 1789-1791, **1995**
- [127] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Maregla, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks.* Nature, 276, S. 498-500, **1995**
- [128] B. C. Thompson, P. P. Khlyabich, B. Burkhardt, A. E. Aviles, A. Rudeneko, G. V. Shultz, C. F. Ng, L. B. Mangubat, *Polymer-based solar cells: State-of-the-art principles for the design of active layer components,* Green, 1, S. 29-54, **2011**
- [129] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells.* J. Mater. Chem., 16 (1), S. 45-61, **2006**
- [130] X. Yang, J. Loos, *Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control.* Macromolecules, 40 (5), S. 1353-1362, **2007**

-
- [131] P. K. Watkins, A. B. Walker, G. L. B. Verschoor, *Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology*. nano Lett., 5 (9), S. 1814-1818, **2005**
- [132] J. S. Moon, C. J. Takacs, Y. Sun, A. J. Heeger, *Spontaneous Formation of Bulk Heterojunction Nanostructures: Multiple Routes to Equivalent Morphologies*. Nano Letters, 11 (3), S. 1036-1039, **2011**
- [133] C. Müller, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J. M. Frost, D. D. C. Bradley, P. Smith, N. Stigelin-Stutzmann, J. Nelson, *Binary Organic Photovoltaic Blends: A Simple Rationale for Optimum Compositions*. Adv. Mater., 20 (8), S. 3510-3515, **2008**
- [134] N. C. Miller, E. Cho, R. Gysel, C. Risko, V. Coropceanu, C. E. Miller, S. Sweetnam, M. Heeney, I. McCullough, J.-L. Brédas, M. F. Toney, M. D. McGehee, *Factors Governing Intercalation of Fullerenes and Other Small Molecules Between the Side Chains of Semiconducting Polymers Used in Solar Cells*. Adv. Ener. Mater., 2 (10), S. 1208-1217, **2012**
- [135] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells*. Adv. Funct. Mater., 13, S. 85-88. **2003**
- [136] M. T. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, L. Hirsch, *Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (12), S. 3408-3418, **2011**
- [137] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols*. Nat. Mater. 6, S.497-500, **2007**
- [138] L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong, Y. Yang, *Interface investigation and engineering - achieving high performance polymer photovoltaic devices*. J. Mater. Chem., 20 (13), S. 2575-2598, **2010**
- [139] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *2,5% efficient organic plastic solar cells*. Appl. Phys. Letters, 78 (6), S. 841-843, **2001**
- [140] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, *Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells*. Applied Physical Letters, 80 (7), S. 1288-1290, **2002**
- [141] Y.-H. Kim, S.-H. Lee, J. Noh, S.-H. Han, *Performance and stability of electroluminescent device with self-assembled layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) and polyelectrolytes*. Thin Solid Films, 510, S. 305-310, **2006**
- [142] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells*. Appl. Phys. Lett, 88 (7), S. 073508, **2006**

- [143] S. Schumann, R. Da Campo, B. Illy, A. C. Cruickshank, M. A. McLachlan, M. P. Ryan, D. J. Riley, D. W. McComb, T. S. Jones, *Inverted organic photovoltaic devices with high efficiency and stability based on metal oxide charge extraction layers*. J. Mater. Chem., 21 (7), S. 2381-2386, **2011**
- [144] D. C. Lim , Y. T. Kim , W. H. Shim , A. Y. Jang , J. H. Lim , Y. D. Kim , Y. Jeong , Y. D. Kim , K. H. Lee, *Wet-Chemically Prepared NiO Layers as Hole Transport Layer in the Inverted Organic Solar Cell*. Bull. of the Kor. Chem. Soc., 32 (3), 1067, **2011**
- [145] J. Liu, Y. Xue, Y. Gao, D. Yu, M. Durstock, L. Dai, *Hole and electron extraction layers based on graphene oxide derivatives for high-performance bulkheterojunction solar cells*. Adv. Mater., 24 (17), S. 2228-2233, **2012**
- [146] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 31)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16, S. 61-67, **2008**
- [147] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 28)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 14, S. 455-461, **2006**
- [148] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 30)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 15, S. 425-430, **2007**
- [149] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 34)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17, S. 320-326, **2009**
- [150] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 35)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 18, S. 144-150, **2010**
- [151] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 37)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19, S. 84-92, **2011**
- [152] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 39)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20, S. 12-20, **2012**
- [153] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 41)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, S. 1-11, **2013**
- [154] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 44)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 22, S. 701-710, **2014**

-
- [155] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 47)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 24, S. 3-11, **2016**
- [156] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 48)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 24, S. 905-913, **2016**
- [157] A. R. b. M. Yusoff, D. Kim, H. P. Kim, F. K. Shneider, W. J. de Silva, J. Jang, *High efficiency solution processed polymer inverted triple-junction solar cell exhibiting conversion efficiency of 11.83 %*. Energ. Environ. Sci., 8 (1), S. 303-316, **2015**
- [158] www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/heliatek-erreicht-neuen-organischen-photovoltaik-weltrekord-mit-einer-effizienz-von-132, Zugriff: 09.03.2017
- [159] www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/heliatek-erzielt-effizienzrekord-mit-40-transparenten-organischen-solarzellen, Zugriff: 30.03.2017
- [160] www.heliatek.com/de/heliasfilm/unique, Zugriff: 30.03.2017
- [161] www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/rwe-installiert-organische-solarfolien-von-heliatek-an-biogasanlage, Zugriff: 30.03.2017
- [162] www.infinitypv.com/products/heli-on, Zugriff: 30.03.2017
- [163] M. Zepp, *Solarzellen mit photoaktiver Schicht aus organischen Verbindungen – Experimente und theoretische Grundlagen*. Examensarbeit, Wuppertal **2013**
- [164] A. Banerji, *Vom Plexiglas® zum OLED-Display – Konjugierte Polymere in der curricularen Innovation*. Dissertation, Wuppertal **2012**
- [165] S. Trost, *Untersuchung invertierter organischer Solarzellen mit flüssigprozessierten funktionellen Metalloxid-Schichten*. Masterthesis, Wuppertal **2011**
- [166] T. Liu, P. Sen, C.-J. Kim, *Characterization of Nontoxic Liquid-Metal Alloy Galinstan for Applications in Microdevices*. J. Microelectromechanical Syst., 21 (2), S. 443-450, **2012**
- [167] http://www.rgmd.com/thermometer_faq.html, Zugriff: 11.01.2017
- [168] H. Hu, K. Shaikh, C. Liu, *Super flexible sensor skin using liquidmetal as interconnect*. IEEE SENSORS, Conference, **2007**
- [169] E. Ahlweide, J. Hanisch, M. Powalla, *Influence of cathode sputter deposition on organic solar cells*. Appl. Phys. Lett. 90 (6), S. 063513-3, **2012**
- [170] J. C. Wang, X. C. Ren, S. Q. Shi, C. W. Leung, P. K. L. Chan, *Charge accumulation induced S-shape J-V curves in bilayer heterojunction organic solar cells*. Organic Electronics, 12 (5), S. 880-885, **2011**

-
- [171] A. U. Palma-Cando, B. A. Frontana-Urbe, J. L. Maldonado, M. R. Hernández, *Control of thickness of PEDOT electrodeposits on Glass/ITO electrodes from organic solutions and its use as anode in organic solar cells*. Proc. Chem., 12, S. 92-99, **2014**
- [172] <http://www.brd.nrw.de/lerntreffs/chemie/pages/gefahrstoff/downloads/verwendungsverbote.pdf>
- [173] M. A. Ruderer, S. Guo, R. Meier, H.-Y. Chiang, V. Körstgens, J. Wiedersich, J. Perlich, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum, *Solvent-Induced Morphology in Polymer-Based Systems for Organic Photovoltaics*. Advanced Functional Materials, 21 (17), S. 3382-3391, **2011**
- [174] M. T. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, L. Hirsch, *Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (12), S. 3408-3418, **2011**
- [175] W. M. Haynes (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 96th Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group **2015**
- [176] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbot, C. J. Brabec, *Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 100, S. 138-146, **2012**
- [177] F. Machui, *Formulation of Semiconducting Solutions for Organic Photovoltaic Devices*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg **2014**
- [178] U. Vongsaysy, D. M. Bassani, L. Servant, B. Pavageau, G. Wantz, H. Aziz, *Formulation strategies for optimizing the morphology of polymeric bulk heterojunction organic solar cells: a brief review*. Journal of Photonics for Energy, 4 (1), S. 040998-1 – 22, **2014**
- [179] F. Machui, C. J. Brabec, *Solubility, Miscibility, and the Impact on Solid-State Morphology*. In: X. Yang (Hrsg.), *Semiconducting Polymer Composites. Principles, Morphologies, Properties and Applications*. WILEY-VCH, Weinheim **2012**
- [180] W. A. Hammed, R. Yahya, A. L. Bola, H. Mahmud, *Recent Approaches to Controlling the Nanoscale Morphology of Polymer-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells*. Energies, 6, S. 5847-5868, **2013**
- [181] C.-D. Park, T. A. Fleetham, J. Li, B. D. Vogt, *High Performance bulk-heterojunction organic solar cells fabricated with non-halogenated solvent processing*. Organic Electronics, 12 (9), S. 1465-1470, **2011**
- [182] C. M. Hansen, *The universality of the solubility parameter*. Product R & D, 8 (1), S. 2-11, **1969**
- [183] C. M. Hansen, *Hansen Solubility parameters. A User's Handbook*. CRC Press, Boca Raton, Florida **2000**

-
- [184] B. D. Vogt, J. Li, C.-D. Park, *Methods for fabricating bulk heterojunctions using solution processing techniques*. United States Patent Application Publication, Pub.-No.: US 2014/0147996A1, **2014**
- [185] <http://www.hansen-solubility.com/HSP-science/solvent-blends.php>, Zugriff: 06.02.2014
- [186] I. Cardinaletti, J. Kesters, S. Bertho, B. Conings, F. Piersimoni, J. D'Haen, L. Lutsen, M. Nesladek, B. Van Mele, G. Van Assche, K. Vandewal, A. Salleo, D. Vanderzande, *Toward bulk heterojunction polymer solar cells with thermally stable active layer morphology*. *Journ. Phot. Energy*, 4, S. 040997-1(-12), **2014**
- [187] H. S. Marsh, O. G. Reid, G. Barnes, M. Heeney, N. Stingelin, G. Rumbles, *Control of Polythiophene Film Microstructure and Charge Carrier Dynamics Through Crystallization Temperature*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 52 (10), S. 700-707, **2014**
- [188] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, *Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene*. *Applied Physics Letters*, 86 (6), S. 063502, **2005**
- [189] K. Tremel, S. Ludwigs, *Morphology of P3HT Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties*. In: S. Ludwigs (Hrsg.): *P3HT Revisited – from Molecular Scale to Solar Cell Devices*. Springer-Verlag, Heidelberg **2014**
- [190] A. Keawprajak, P. Piyakulawat, A. Klamchuen, P. Iamraksa, *Influence of crystallizable solvent on the morphology and performance of P3HT:PCBM bulk-heterojunction solar cells*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (3), S. 531-536, **2010**
- [191] P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov, *Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells*. *Adv. Func. Mater.*, 19 (5), S. 779-788, **2009**
- [192] W.-H. Baek, H. Yang, T.-S. Yoon, C. J. Kang, H. H. Lee, Y.-S. Kim, *Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (8), S. 1263-1267, **2009**
- [193] O. Ourida, B. M. Said, *Influence of the Blend Concentration of P3HT:PCBM in the Performances of BHJ Solar Cells*. *SATRESET*, 1 (3), S. 90-92, **2011**
- [194] Z. Xu, L.-M. Chen, G. Yang, C.-H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C.-S. Hsu, Y. Yang, *Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene):Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells*. *Adv. Funct. Mater.*, 19 (8), S. 1227-1234, **2009**

- [195] B. Tremelet de Villers, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Improving the Reproducibility of P3HT:PCBM Solar Cells by Controlling the PCBM/Cathode Interface*. J. Phys. Chem. C Lett., 113, S. 18978-18982, **2009**
- [196] Y. Xiao, S. Zhou, Y. Su, H. Wang, L. Ye, S.-W. Tsang, F. Xie, J. Xu, *Enhanced efficiency of organic solar cells by mixed orthogonal solvents*. Organic Electronics, 15 (9), S. 2007-2013, **2014**
- [197] *Richtlinie zur Sicherheit im Unterricht (RiSU)*, Empfehlung der Kultusministerkonferenz, Fassung vom 26. Februar **2016**
- [198] A. Wesser, *Flexible Organische Photovoltaizellen für die Lehre*. Masterarbeit, Universität Wuppertal, **2017**
- [199] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers – Persistent Models and New Concepts*. Chem. Rev., 110 (8), S. 4724-4771, **2010**
- [200] D. Scherr, *Plastiksolarzellen – ein Experiment für die Schule?*. Chemkon, 21 (1), S. 31-36, **2014**
- [201] H. Yang, Q. Song, Z. Lu, Y. Guo, C. Gong, W. Hu, C. M. Li, *Electrochemically polymerized nanostructured poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) buffer layer for a high performance polymer solar cell*. Energy Environ. Sci, 3, S. 1580-1586, **2010**
- [202] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, *Effect of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells*. Organic Electronics, 10 (1), S. 205-209, **2009**
- [203] I. N. Rendón Enríquez, *Elektrochemische Abscheidung und Charakterisierung von Polymeren auf FTO beschichteten Gläsern*. Dissertation, Wuppertal **2016**
- [204] M. W. Tausch, *7 Thesen zur Forschung in der Didaktik*. Chemie in Unserer Zeit, 37 (3), S. 210-211, **2003**
- [205] Sekretariat der Ständigen Konferenz der Kultusminister der Länder in der Bundesrepublik Deutschland (Hrsg.), *Bildungsstandards im Fach Chemie für den Mittleren Schulabschluss*. www.kmk.org/fileadmin/Dateien/veroeffentlichungen_beschluesse/2004/2004_12_16-Bildungsstandards-Chemie.pdf, Zugriff: 28.03.2017
- [206] Ministerium f. Schule und Weiterbildung des Landes NRW, *Kernlehrplan für das Gymnasium – Sekundarstufe I in Nordrhein-Westfalen - Chemie*. www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/upload/lehrplaene_download/gymnasium_g8/gym8_chemie.pdf, Zugriff: 28.03.2017
- [207] Ministerium f. Schule und Weiterbildung des Landes NRW, *Kernlehrplan für die Sekundarstufe II Gymnasium / Gesamtschule in Nordrhein-Westfalen – Chemie*. 1. Aufl. **2013**

- [208] M. Zepp, M. W. Tausch, *Organische Photovoltaik: Eigenbau-Plastiksolarzelle mit interaktiver Flash-Lernanimation*, PdN ChiS, 64 (1), **2015**
- [209] <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/>, Zugriff: 10.03.2017
- [210] M. Zepp, M. W. Tausch, J. Dörschelln, A. Banerji, *organic photo electronics – Experimentieren mit innovativen Kunststoffen und funktionellen Farbstoffen*. Begleitheft zum Experimentierkoffer „organic photo electronics“, **2015**
- [211] J. Dörschelln, A. Banerji, M. Zepp, M. W. Tausch, *organic photo electronics: Didaktisches Kofferset zu organischen LEDs und Solarzellen*. PdN ChiS, 65 (1), **2016**
- [212] H. Mollet, A. Grubenmann, *Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*. Wiley-VCH, Weinheim **2000**

7. Anhang

7.1 Ermittlung der Strahlungsleistung der Ultravitaluxlampe und Beispielrechnung zur Charakterisierung einer OPV-Zelle

Die unter Standardbedingungen charakterisierten Easy-OPVs lieferten folgende Messgrößen:

Easy-OPV	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
Zelle 1	521	2,582	60,681	0,817
Zelle 2	505	2,738	61,371	0,865
Zelle 3	489	2,427	60,964	0,723

Tab. 23: Messgrößen von drei Easy-OPVs unter Standardbedingungen, aufgenommen mit einem Sonnensimulator (Arbeitsgruppe Riedl).

Zur Ermittlung der Strahlungsleistung der Ultravitaluxlampe der Eigenbau-Charakterisierungsstation wurde **Zelle 2** mit dieser ebenfalls vermessen und die damit erhaltenen Messgrößen mit der Effizienz unter Standardbedingungen verglichen.

Tabelle 24 führt die mit der Eigenbau-Charakterisierungsstation aufgenommenen U/I-Wertepaare der **Zelle 2** auf. Der MPP wird als die höchste erhaltende spezifische Leistung identifiziert und beträgt in diesem Falle $MPP \approx 0,478 \text{ mW/cm}^2$.

Durch Einsetzen der Effizienz der Zelle unter Standardbedingungen in folgende Gleichung wurde die Strahlungsleistung der Ultravitaluxlampe eingeschätzt.

$$\eta = \frac{MPP}{P_{in}} \Leftrightarrow P_{in} = \frac{MPP}{\eta} = \frac{0,478 \text{ mW/cm}^2}{0,865} = 0,552 \text{ mW/cm}^2$$

Für alle in dieser Arbeit aufgenommenen Kennlinien wurde eine Strahlungsleistung von 55 mW/cm^2 angenommen. Abb. 96 zeigt, wie die jeweiligen FF und Effizienzen berechnet wurden.

Spannung [V]	Stromstärke [mA]	Stromdichte [mA/cm ²]	spez. Leistung [mW/cm ²]
0,000	2,340	2,759	0,000
0,068	2,280	2,688	0,183
0,161	2,104	2,480	0,399
0,217	1,869	2,203	0,478
0,252	1,600	1,886	0,475
0,274	1,456	1,717	0,470
0,293	1,205	1,421	0,416
0,307	1,034	1,219	0,374
0,320	0,905	1,067	0,341
0,328	0,812	0,957	0,314
0,337	0,736	0,868	0,292
0,345	0,640	0,755	0,260
0,352	0,600	0,707	0,249
0,356	0,570	0,672	0,239
0,361	0,530	0,625	0,226
0,365	0,490	0,578	0,211
0,369	0,470	0,554	0,204
0,372	0,440	0,519	0,193
0,376	0,420	0,495	0,186
0,378	0,400	0,472	0,178
0,380	0,380	0,448	0,170
0,420	0,209	0,246	0,103
0,501	0,000	0	0

Tab. 24: Aufgenommene Spannungen und Stromstärken der Zelle 2 mit der Eigenbau-Charakterisierungsstation.

Aktive Fläche = 0,848 cm²

Leerlaufspannung (V_{OC}) = 0,501 V

Kurzschlussstrom (I_{SC}) = 2,759 mA

$$FF = \frac{MPP}{V_{OC} \cdot J_{SC}} = \frac{0,478 \text{ mW/cm}^2}{0,501 \text{ V} \cdot 2,759 \text{ mA/cm}^2} = 0,34585 = 34,585 \%$$

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}} = \frac{0,501 \text{ V} \cdot 2,759 \text{ mA/cm}^2 \cdot 34,585}{55 \text{ mW/cm}^2} = 0,869 \%$$

Abb. 96: Beispielrechnung zur Charakterisierung der Eigenbau-OPVs.

7.2 Hansen-Löslichkeitsparameter

Löslichkeitsparameter werden verwendet, um Voraussagen über das Verhalten von Substanzen sowohl bei der Herstellung von Lösungen als auch unter Applikationsbedingungen zu machen^[212]. Der erste Löslichkeitsparameter wurde von *Hildebrand* und *Scott* eingeführt. Dabei handelt es sich um den Hildebrand- bzw. absoluten Löslichkeitsparameter δ_T . Dieser wird als Wurzel aus der Kohäsiven-Energiedichte c beschrieben (Gl. 12). Die Kohäsive Energiedichte eines Materials ist die Energie, die notwendig ist, um alle Atome oder Moleküle dieses Materials vollständig voneinander zu trennen. Dabei wird von der Verdampfungsenthalpie ΔH das Produkt aus Gaskonstante R und Temperatur T abgezogen und durch das molare Volumen V geteilt.

$$\delta_T = \sqrt{c} = \sqrt{\frac{E}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V}} \quad \text{Gl. 12}$$

Ursprünglich entwickelt, um die Thermodynamik der Mischungen von Nichtelektrolyten zu erfassen, wurde das Konzept von *Hildebrand* auf die Löslichkeit von Gasen und Feststoffen in Lösemitteln, die Mischbarkeit von Flüssigkeiten, metallische Lösungen, Polymerlösungen, u. a. angewandt^[212]. Da dieser Parameter jedoch nur für unpolare Stoffe geeignet ist, wurde der absolute Löslichkeitsparameter von *Hansen* in drei Parameter aufgeteilt, die den Einsatz auch für polare Stoffe zulassen^[182].

Die Hansen-Löslichkeitsparameter ergeben sich durch das Aufteilen der Energie, die für den Zusammenhalt der Atome und Moleküle eines Materials verantwortlich sind in einen dispersen Anteil (E_D), einen polaren Anteil (E_P) und einen Anteil für Wasserstoffbrückenbindungen (E_H):

$$E = E_D + E_P + E_H \quad \text{Gl. 13}$$

Die Löslichkeitsparameter (δ) ergeben sich dann durch die Bildung der Quadratwurzel der Energiedichten:

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad \text{Gl. 14}$$

$$\delta_T = \delta_D + \delta_P + \delta_H \quad \text{Gl. 15}$$

Dabei gilt für den dispersen Anteil:

$$\delta_D = \sqrt{\frac{E_D}{V}} \quad \text{Gl. 16}$$

Für den polaren Anteil gilt:


$$\delta_P = \sqrt{\frac{E_P}{V}} \quad \text{Gl. 17}$$

Für den Wasserstoffbrücken-Anteil gilt:

$$\delta_H = \sqrt{\frac{E_H}{V}} \quad \text{Gl. 18}$$

Für Lösemittel ist in der Literatur eine große Datenbank an experimentell ermittelten HSP-Werten vorhanden^[183]. Um die HSP für Polymere zu bestimmen, wurde 1969 von *Hansen* eine Methode vorgeschlagen, die darauf basiert, das zu lösende Polymer in Kontakt mit einer Vielzahl unterschiedlicher Lösemittel zu bringen^[182]. Lösemittel die ähnliche HSP-Werte aufweisen, wie das zu bestimmende Polymer, sollten mit diesem besser interagieren, als solche, die davon weit entfernte HSP-Werte aufweisen. Durch verschiedene Parameter (z.B. Volumen- und Gewichtszunahme, vollständige Lösung einer bestimmten Konzentration, ...) werden die Lösemittel in zwei Gruppen eingeteilt: in Lösemittel und Nichtlösemittel. Anhand dieser Einteilung können die HSP des Polymers graphisch oder mit Hilfe eines Computerprogramms bestimmt werden.

7.3 Arbeitsblätter Chemie-Labotheke „Innovative Kunststoffe



**Chemie-Labotheke
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe**

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

Versuch 1 Herstellung einer Plastik-Solarzelle

Sicherheitshinweise

- Schutzbrille!
- Abzug!

Das Arbeiten mit der P3HT-PCBM-Lösung (in Dichlorbenzol) muss im Abzug erfolgen! Gallinstan kann schwarze Flecken hinterlassen, die sich aber leicht mit Wasser und Seife abwaschen lassen!

Chemikalien


- PEDOT:PSS in H₂O
- P3HT/PCBM in o-Dichlorbenzol
- Gallinstan
- Kupferfolien
- Aceton

Material

- FTO-Glas
- Objektträger mit Gummiflächen
- 2 Foldebackklammern
- Spinncoater mit Spritzschutz
- 1 ml Einwegspritzen mit Kanülen
- Pipette
- Tesafilm
- Reinigungslücher
- Objektträger
- Pinzette
- Heizplatte

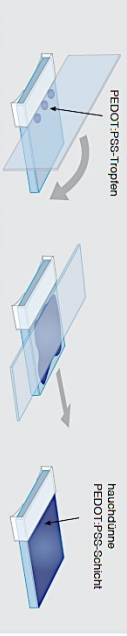
Versuch 1.1 Vorbereiten des FTO-Glases (Anode)

- Reinigen Sie das FTO-Glas mit Aceton. Vermieden Sie von hieran, die FTO-Flächen mit den Fingern zu berühren.
- Messen Sie den elektrischen Widerstand beider Glasseiten, indem Sie die Kabelenden des Multimeters in einem Abstand von 1 cm auf die Glasoberfläche halten. Die leitfähige Seite sollte einen Wert von ca. 20-40 Ω anzeigen.
- Kleben Sie eine Kante der leitfähigen Seite bündig mit einem Tesafilmstreifen ab (Abb. 1).

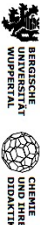


Versuch 1.2 Auftragen der Lochextraktionsschicht (PEDOT:PSS)

- Legen Sie das vorbereitete FTO-Glas auf ein Papiertuch und geben Sie drei Tropfen der PEDOT:PSS-Lösung an die Kante des Tesafilmstreifens.
- Stellen Sie nun einen sauberen Objektträger an die Kante und kippen Sie den Objektträger langsam auf das FTO-Glas, so dass sich die Lösung zwischen den Glasträgern gleichmäßig verteilt (siehe Abb. 2).
- Ziehen Sie den Objektträger langsam über das FTO-Glas zu der nicht abgeklebten Seite hin weg. Es sollte eine hauchdünne Schicht der PEDOT:PSS-Lösung auf dem FTO-Glas zurückbleiben.



Block 4 © M. Zepp, R. Krämer 1/8



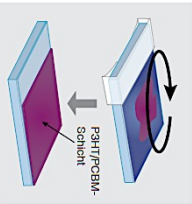
**Chemie-Labotheke
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe**

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

- Legen Sie das Glas mit der beschichteten Seite nach oben für ca. 5-10 Minuten auf eine 140°C heiße Heizplatte, um das Lösemittel zu vertreiben. Das Ende mit dem Tesafilm-Streifen sollte über die Heizplatte hinausragen, damit das Klebeband nicht schmilzt.
- Nehmen Sie das Glas anschließend mit einer Pinzette von der Heizplatte und lassen Sie es abkühlen.


Versuch 1.3 Spinncoating der P3HT/PCBM-Schicht

- Fixieren Sie das FTO-Glas (beschichtete Seite nach oben) mit doppelseitigem Klebeband mittig auf dem Drehteller des Spinncoaters und stülpen Sie den Spritzschutz über.
- Tropfen Sie mit der Spritze ca. 0,15 ml der P3HT/PCBM-Lösung mittig auf das FTO-Glas und starten Sie den Spinncoater für etwa 20 Sekunden. Auf Ihrem Glas sollte sich eine gleichmäßige und dünne Schicht abgeschieden haben (Abb. 3).
- Entfernen Sie den Tesafilm-Streifen und heizen Sie das beschichtete Glas erneut auf der Heizplatte bei 140 °C für 10 Minuten aus. Beginnen Sie in der Wartezeit mit Versuch 1.4.
- Lassen Sie das Glas anschließend abkühlen.



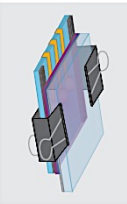
Versuch 1.4 Vorbereitung der Gallinstan-Elektrode (Kathode)

- Schneiden Sie von der Kupferfolie drei schmale Streifen ab (Länge ca. 3 cm), entfernen Sie die Schutzfolien und kleben Sie die Kupferstreifen so auf den Objektträger mit den Gummiflächen, dass Sie auf beiden Glassseiten bis zur Hälfte der Glasflächen aufkleben.
- Legen Sie die vorbereitete Fassung auf ein Papiertuch (Gummiflächen nach oben) und erzeugen Sie auf jedem Kupferstreifen einen Stielholzspindel-großen Gallinstan-Tropfen (Abb. 4).




Versuch 1.5 Zusammenbau der organischen Solarzelle

- Nehmen Sie das beschichtete FTO-Glas und legen Sie es mit der beschichteten Seite nach unten auf die Gallinstan-Fassung, sodass es zu einem engen Kontakt zwischen der organischen Schicht und dem Gallinstan kommt. Achten Sie darauf, dass der unbeschichtete Teil des FTO-Glases aus der gegenüberliegenden Seite der Kupferstreifen herausragt.
- Nehmen Sie das Bauteil vorsichtig in die Hand und fixieren Sie es mit Hilfe der beiden Foldebackklammern (Abb. 5).



Block 4 © M. Zepp, R. Krämer 2/8



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**

**Chemie-Labotheke
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe**

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

- Bestrahlen Sie die Solarzelle (alle drei aktiven Flächen verbunden) mit der LED-Taschenlampe. Stellen Sie die Taschenlampe auf den höchsten Leuchtmodus ein. Messen Sie die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom.
- Wechseln Sie in den Farbmodus der Taschenlampe und messen Sie jeweils U_{oc} und I_{sc} bei Bestrahlung mit blauem Licht, mit grünem Licht und mit rotem Licht. Notieren Sie Ihre Messwerte in der nebenstehenden Tabelle.

LED-TASCHENLAMPE	
U_{oc} [mV]	I_{sc} [mA]
1-3 WEISS	
1-3 BLAU	
1-3 GRÜN	
1-3 ROT	

Versuch 2.3 Antrieb eines Motors

- Klemmen Sie das Messgerät von der Solarzelle ab und ersetzen Sie dieses durch einen Solar-motor. Klemmen Sie diesen mit Hilfe der Krokodilklemmen an die beiden Pole der Solarzelle an. (Hierbei spielt die Polung keine Rolle!)
- Bestrahlen Sie nun die Solarzelle mit verschiedenen Lichtquellen (und Farben) und versuchen Sie den Motor anzutreiben. Vergleichen Sie auch die Drehgeschwindigkeit des Ventilators bei den unterschiedlichen Lichtquellen!

Versuch 3 Aufnahme einer J/U-Kennlinie der Solarzelle

Sicherheitshinweise

- Schutzbrille!

Chemikalien

- Plastik-Solarzelle aus Versuch 1 mit zusammen geschalteten aktiven Flächen

Material

- 2 Multimeter
- 5 Kabel, 2 Klemmen
- Ultravitalux-Lampe
- Laborboy
- Stativ, Klammer, Muffe
- Schiebewiderstand
- Lineal

VERSUCHSAUFBAU

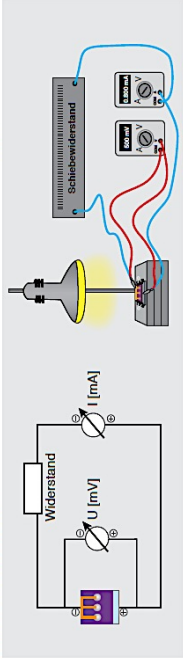



Abb. 6: Schaltskizze (links) und Versuchsaufbau (rechts) zur Aufnahme einer J/U-Kennlinie

- Legen Sie Ihre Solarzelle (Kupfereleitungen verbunden) auf einen Laborboy und richten Sie eine Ultravitalux-Lampe so aus, dass sie die Solarzelle aus einem Abstand von ca 10 cm bestrahlt.

Block 4

© M. Zepp, R. Krämer

4/8



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**

**Chemie-Labotheke
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe**

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

Versuch 2 Messungen & Antrieb eines Motors

Sicherheitshinweise

- Schutzbrille!

Chemikalien

- Plastik-Solarzelle aus Versuch 1
- Kupferfolie

Material

- Multimeter
- 2 Kabel mit 4 Klemmen
- Ultravitalux-Lampe
- Stativ, Klammer, Muffe
- Taschenlampe mit farbigen LEDs
- Solarmotor
- Foldbackklammer

Versuch 2.1 Verschaltung der Solarzelle und Messungen bei Raumbeleuchtung

- Verschalten Sie die Solarzelle zur Messung der Spannung und Stromstärke mit einem Multimeter. Klemmen Sie hierzu den Plus-Pol des Messgeräts an das freilegende FTO-Glas und den Minus-Pol an eine der Kupfereleitungen.
- Schalten Sie das Messgerät auf Spannungsmessung und messen Sie die Leerlaufspannung (U_{oc}) von jeder aktiven Fläche bei Raumbeleuchtung.
- Messen Sie anschließend den Kurzschlussstrom (I_{sc}) von jeder aktiven Fläche bei Raumbeleuchtung und notieren Sie alle Werte.
- Schalten Sie nun alle drei aktiven Flächen zusammen, indem sie die Kupfereleitungen mit einem weiteren Stück Kupferfolie und einer Foldbackklammer verbinden. Messen Sie nun U_{oc} und I_{sc} für die Gesamtfläche.

Versuch 2.2 Messungen mit verschiedenen Lichtquellen

- Bestrahlen Sie nun die Solarzelle mit der Ultravitalux-Lampe. Legen Sie dazu die Solarzelle auf einen Laborboy und stellen Sie den Abstand zur Lichtquelle auf 20 cm ein.
- Messen Sie auch hier die Leerlaufspannung (U_{oc}) und den Kurzschlussstrom (I_{sc}) für jede aktive Fläche analog zu Versuch 2.1. Notieren Sie Ihre Messwerte!
- Messen Sie auch hier U_{oc} und I_{sc} für die Gesamtfläche.
- Verringern Sie den Abstand zur Ultravitalux-Lampe auf 10 cm und wiederholen Sie die Messungen zur Leerlaufspannung und zum Kurzschlussstrom für die einzelnen aktiven Flächen und die Gesamtfläche. Notieren Sie auch hier Ihre Messwerte.

	RAUMBELEUCHTUNG		ULTRAVITALUX (20cm)		ULTRAVITALUX (10cm)	
	U_{oc} [mV]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	I_{sc} [mA]
1						
2						
3						
1-3						

Block 4

© M. Zepp, R. Krämer

3/8

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

- Messen Sie mit Hilfe eines Multimeters die Leerlaufspannung (U_{sc}) und den Kurzschlussstrom (I_{sc}) der Solarzelle bei Bestrahlung mit der Ultravialampe. Notieren Sie die Werte!

$$U_{sc} =$$

$$I_{sc} =$$

- Erweitern Sie Ihren Versuchsaufbau mit einem Schiebewiderstand und einem zweiten Multimeter gemäß der Schaltskizze in Abb. 6. Achten Sie darauf, dass das Multimeter, welches mit der Solarzelle in Reihe geschaltet ist, als Amperemeter dient und das zweite, dass parallel zur Solarzelle geschaltet ist, als Voltmeter.
- Regeln Sie den Widerstand auf 50Ω und notieren Sie die entsprechenden Messwerte für die Spannung und die Stromstärke (siehe nachfolgenden Tabelle).
- Erhöhen Sie nun schrittweise den Widerstand entlang der vorgegebenen Markierungen und notieren Sie jeweils die zugehörigen Spannungs- und Stromstärke-Messwerte!

R [Ω]	U [V]	I [mA]	R [Ω]	U [V]	I [mA]
0	_____	$I_{sc} =$ _____	550	_____	_____
50	_____	_____	600	_____	_____
100	_____	_____	650	_____	_____
150	_____	_____	700	_____	_____
200	_____	_____	750	_____	_____
250	_____	_____	800	_____	_____
300	_____	_____	850	_____	_____
350	_____	_____	900	_____	_____
400	_____	_____	950	_____	_____
450	_____	_____	1000	_____	_____
500	_____	_____	∞	$U_{sc} =$ _____	_____

- Berechnen Sie die Größe Ihrer vermessenen photoaktiven Fläche, tragen Sie alle Messwerte in der vorbereitete Excel-Tabelle ein und bestimmen Sie den Wirkungsgrad Ihrer Plastiksolarzelle!

Abbau der Solarzelle

- Lösen Sie beide Glaser voneinander und saugen Sie das Gallinstan in die separate „Abfallspritze“.
- Reinigen Sie alle Glaser unter fließendem Leitungswasser und entleeren Sie die Reste der organischen Schicht mit Aceton.
- Entfernen Sie die Kupferstreifen und entsorgen Sie diese in den Hausmüll.

Block 4

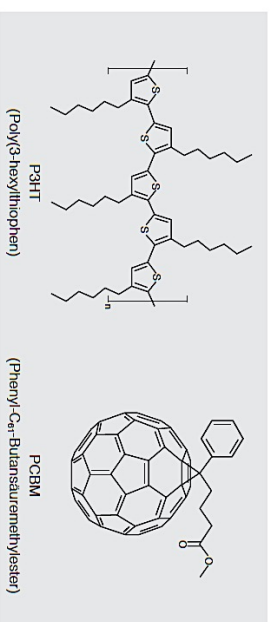
© M. Zepp, R. Kramer

5/8

Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

AUSWERTUNGSFRAGEN

- Abbildung 7 zeigt die Strukturen der Verbindungen P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) und PCBM (Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester), die gemeinsam die photoaktive Komponente der Solarzelle bilden.
 - Ordnen Sie die unterschiedlichen Namenstragmente von P3HT und PCBM den Strukturen in Abb. 4 zu. Verwenden Sie hierfür unterschiedliche Farben oder nummerieren Sie.
 - Eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz in organischen Solarzellen ist, dass die Verbindungen Halbleiter-Eigenschaften aufweisen. Diese Eigenschaft wird durch ein ausgedehntes konjugiertes Doppelbindungssystem (eine abwechselnde Abfolge von C-C-Einfachbindungen und C=C-Doppelbindungen) hervorgerufen. Markieren Sie dieses Doppelbindungssystem in den Strukturen von P3HT und PCBM in Abb. 4 mit einem Textmarker.
 - Die organischen Seitenketten der Moleküle, die nicht Teil des konjugierten Doppelbindungssystems sind, tragen zwar nicht zu den elektrischen Eigenschaften bei, haben aber dennoch eine wichtige Funktion. Entwickeln Sie eine Vermutung wozu diese Funktion besteht! (Hinweis: Die Verbindungen werden aus einer Lösung verarbeitet!)



- Abb. 8 zeigt einen Strukturanschnitt der Verbindung PEDOT:PSS. Es handelt sich dabei um ein Polymergemisch der beiden Ionomere PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)) und PSS (Polystyrolsulfonat). (Als Ionomer bezeichnet man ein Makromolekül, in dem ein kleiner aber signifikanter Anteil der Monomereinheiten ionisch vorliegt.) Zusammen bilden sie ein makromolekulares Salz.

- Ordnen Sie den beiden Polymeren (Ionomeren) in Abb. 8 die entsprechenden Namen zu!
- Markieren Sie die Ladungen in den beiden Strukturen.

Block 4

© M. Zepp, R. Kramer

6/8

Chemie-Labotheke
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe



Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

PEDOT:PSS zählt zu der Klasse der leitfähigen Polymere bzw. Polymergemische. Eine wesentliche Voraussetzung für eine elektrische Leitfähigkeit in organischen Verbindungen ist ein System aus konjugierten Doppelbindungen, das sich über das gesamte Molekül erstreckt (ausgedehntes, konjugiertes Doppelbindungssystem).

c) Entscheiden Sie, durch welche der beiden Komponenten die elektrische Leitfähigkeit hervorgerufen wird, indem Sie das ausgedehnte konjugierte Doppelbindungssystem farblich markieren!

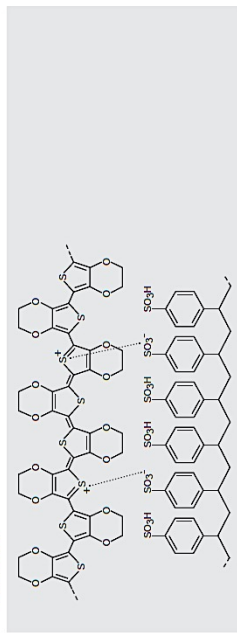


Abb. 8: Strukturanschnitt des Polymergemische PEDOT:PSS

d) Erkunden Sie das Flash-Lerntool „Organische Photovoltaik“ bezüglich der PEDOT:PSS-Schicht und nennen sie zwei wichtige Funktionen, die sie in der Solarzelle besitzt!

3. Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in organischen Solarzellen kann in vier Elementarschritte unterteilt werden. Erkunden Sie die beiden Funktionsmodelle in der Flash-Animation „Organische Photovoltaik“ und kennzeichnen Sie die Elementarschritte in beiden Modell-darstellungen der Abb.9. mit „1“ bis „4“.

ELEMENTARSCHRITTE

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.



Abb. 9: Die vier Elementarschritte der Energieumwandlung im Strukturmodell und im Energiemodell

Block 4 © M. Zepp, R. Krämer 7/8

Chemie-Labotheke
Innovative Kunststoffe &
Funktionelle Farbstoffe



Block 4
Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

4. Die Erzeugung von freien Ladungsträgern kann nur an der Grenzfläche zwischen Donor (P3HT) und Akzeptor (PCBM) stattfinden. Die durch Lichtabsorption in der Donor-Komponente gebildeten Elektronen-Loch-Paare (Excitonen) haben aber nur eine begrenzte Lebensdauer von etwa 10 ns und rekombinieren durch ihre schlechte Beweglichkeit innerhalb der P3HT-Moleküle schon nach etwa 10 nm. Die absorbierte Lichtenergie steht dann nicht mehr zur Erzeugung von elektrischer Energie zur Verfügung und geht als Wärmeenergie verloren. Erklären Sie mit Hilfe dieser Informationen und Abb. 10, warum sich die Bulk-Heterojunction(BHJ)-Bauweise als vorteilhaft gegenüber der Bilayer-Bauweise erweist!

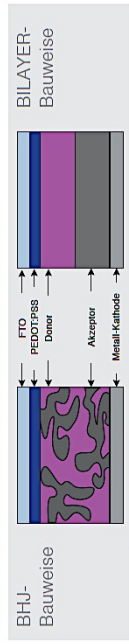


Abb. 10: Vergleich zwischen Bulk-Heterojunction- und Bilayer-Bauweise

5. Abb. 11 zeigt das Absorptionsspektrum der P3HT/PCBM-Schicht und die Emissionsspektren der LED-Taschenlampe. Die Absorptionen im sichtbaren Bereich stammen von den P3HT-Molekülen, die Absorptionen im UV-Bereich sind auf die PCBM-Moleküle zurückzuführen.

- a) Erklären Sie mit Hilfe der Informationen aus Abb. 11 Ihre Messwerte bei Bestrahlung der Solarzelle mit der blauen, grünen und roten LED!
- b) Schätzen Sie mit Hilfe der Abbildung und Ihren Messergebnissen die Energielücke von P3HT zwischen HOMO und LUMO in eV ab! (Hinweis: Die Energielücke bestimmt die Mindestenergie, die notwendig ist, um Elektronen vom HOMO ins LUMO anzuregen!)

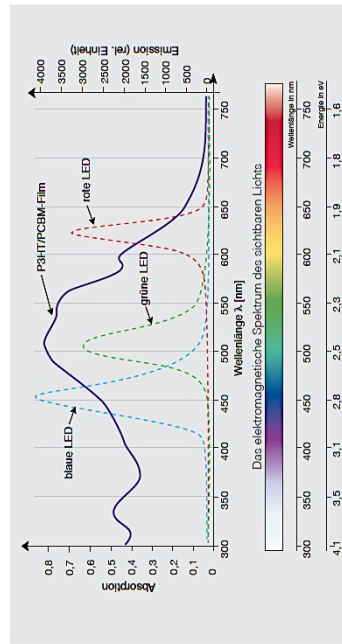


Abb. 11: Absorptionsspektrum der P3HT/PCBM-Schicht und elektromagnetisches Spektrum

Block 4 © M. Zepp, R. Krämer 8/8

7.4 Arbeitsblätter Lehr-Lern-Koffer „organic photo electronics“

38	organic photo electronics	Organic Photovoltaic (OPV)	Herstellung einer Plastik- solarzelle
----	---------------------------------	----------------------------------	--

Herstellung einer Plastik-Solarzelle

Chemikalien

- PEDOT:PSS in H_2O ⚠
- P3HT/PCBM (Poly(3-hexylthiophen) / Phenyl-C₆₁-Buttersäure-methylester) in 1,2-Dichlorbenzol * ⚠
- Galmstan
- Kupferfolien
- Aceton * ⚠

Material

- FTO-Glas
- Objektträger mit Gummiflächen und Kupferstreifen (Kathodentastung)
- Spinncoater (FC-Lüfte) mit Spritzschutz
- 1 ml Einwegspritze mit Kanüle
- 3 Folddackklammern
- 4,5 V Flachbatterie
- 2 Krokodilklemmen-Kabel
- Pipette *
- Tesafilm
- Reinigungstücher *
- Objektträger
- Pinzette *
- Heizplatte *
- Föhn *

Hinweise

Die Chemikalien „gelbeschmelzenden“ sind nicht im Koffer enthalten!

Eine Anleitung zur Herstellung der P3HT/PCBM-Lösung findet sich in der Zusammenfassung in diesen Heft auf Seite 67.

Sicherheitshinweise

→ Schutzbrille!

→ Abzug!

Das Arbeiten mit der P3HT-PCBM-Lösung (in 1,2-Dichlorbenzol) muss im Abzug erfolgen! Gelbstein kann schwarze Flecken hinterlassen, die sich aber leicht mit Wasser und Seife abwuschen lassen!

Abb. 1: Vorbereitetes FTO-Glas

Abb. 2: Beschichtung des FTO-Glases mit PEDOT:PSS

40

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV)

Herstellung einer Plastik-solarzelle

41

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV)

Herstellung einer Plastik-solarzelle

42

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV)

43

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV)

- d. Trocknen Sie die aufgetragene PEDOT:PSS-Schicht mit Hilfe eines Föns für ca. 1 Minute. Achten Sie hierbei darauf, dass sie PEDOT:PSS-Schicht nicht berührt wird.
- e. Lassen Sie das Glas anschließend abkühlen.

3. Spincoating der P3HT/PCBM-Schicht

Hinweis:

Für die Abscheidung der P3HT/PCBM-Schicht muss der Spincoater mit einer 4,5 V-Batterie betrieben werden. Eine Anleitung zur Benutzung des low-cost-Spincoaters findet sich in den Zusatzinformationen in diesem Heft auf S. 68.

Da beim Spincoaten 1,2-Dichlorbenzol verdunstet, sollte dieser Schritt unter dem Abzug erfolgen!

- a. Fixieren Sie das FTO-Glas (beschichtete Seite nach oben) mit doppelseitigem Klebeband mittig auf dem Drehteiler des Spincoaters und stützen Sie den Spritzschutz über.
- b. Tropfen Sie mit der Spritze ca 0,15 mL der P3HT/PCBM-Lösung mittig auf das FTO-Glas und lassen Sie die Lösung auf dem Glas verlaufen.
- c. Starten Sie den Spincoater für ca. 20 Sekunden. Auf dem Glas sollte sich eine gleichmäßige, dünne Schicht abgeschieden haben (Abb. 3).
- d. Entfernen Sie den Tesafilm-Streifen und heizen Sie das beschichtete Glas auf der Heizplatte bei 140°C für 10 Minuten aus. Die beschichtete Seite zeigt dabei nach oben!
- e. Beginnen Sie in der Wartezeit mit Versuch 1.4.
- f. Lassen Sie das Glas anschließend abkühlen.



Abb. 3: Spincoating der P3HT/PCBM-Schicht

4. Vorbereitung der Gallinstanlektrode (Kathode)

Hinweis:

Eine Anleitung zur Fertigung der Gallinstanlektroden-Fassung findet sich in den Zusatzinformationen auf S. 70.

- Legen Sie die Kathodenfassung vor sich, so dass die schwarzen Gummistreifen nach oben blicken (s. Abb. 4). Diese dienen als Abstandhalter. Erzeugen Sie nun auf jedem Kupferstreifen einen Gallinstan-Tropfen in der Größe eines Stecknadelkopfes (mind. So hoch wie die Abstandshal-

- ter). Die Tropfen können breiter sein als die Kupferstreifen, sollten jedoch nicht ineinander verlaufen.

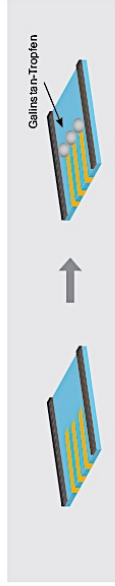


Abb. 4: Vorbereitung der Gallinstanlektrode

5. Zusammenbau der organischen Solarzelle

- a. Nehmen Sie das beschichtete FTO-Glas und legen Sie es mit der beschichteten Seite nach unten auf die Gallinstan-Fassung, sodass es zu einem engen Kontakt zwischen der organischen Schicht und dem Gallinstan kommt (Abb. 5). Legen Sie die Gläser etwas versetzt aufeinander, sodass die Kupferstreifen mit einer Krokodellklemme kontaktiert werden können.
- b. Nehmen Sie das Bauteil vorsichtig in die Hand und fixieren Sie es mit Hilfe der beiden Foldbackklammern (Abb. 5).

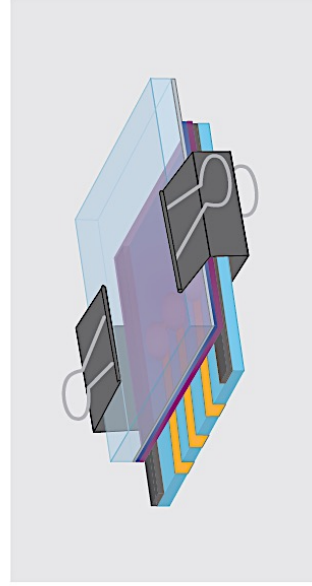


Abb. 5: Fertige Solarzelle

42 organic photo electronics Organic Photovoltaic (OPV) Sek I Versuche + Aufgaben

Arbeitsmaterialien Sekundarstufe I

Versuche und Aufgaben

- Material
- Multimeter
 - 2 Kabel mit Krokodilklemmen *
 - Solarmotor
 - LED-Taschenlampe

Hinweis:
Die mit einem * gekennzeichneten Chemikalien & Materialien sind nicht im Koffer enthalten!

Hinweise

Die Arbeitsmaterialien für die Sekundarstufe I behandeln die Thematik „Organische Photovoltaik“ in didaktisch stark reduzierter Weise. Die Aufgaben beziehen sich hauptsächlich auf die Phänomenebene. Tiergehende Kenntnisse im Bereich der organischen Chemie, beispielsweise über konjugierte Doppelbindungen werden nicht vorausgesetzt. Grundlagen von organischen Verbindungen, beispielsweise ihr molekularer Aufbau, sind jedoch hilfreich. Auf Strukturformeln organischer Moleküle wird verzichtet.

Für die Erklärung der Stromleitung in organischen Materialien wurden einfache Funktionsmodelle entwickelt und in den Arbeitsblättern eingesetzt. Dabei wurde auf das Energiestufenmodell verzichtet. Entprechend werden auch in der Flash-Animation im Teil „Funktionsmodell der Energiewandlung“ die Elementarprozesse so dargestellt, dass die Schülerinnen und Schüler auch die Aufgaben auf Arbeitsblatt 7 lösen können. Weitergehende didaktische Hinweise zum Einsatz der Versuche und Arbeitsblätter in der Sek I finden sich auf Seite 85.

(Die Bezeichnung der Elektroden erfolgt in Anlehnung an die Fachliteratur: FTO = Anode, Galinstan = Kathode)

43 organic photo electronics Organic Photovoltaic (OPV) Sek I Blatt 1/7 Versuche + Aufgaben

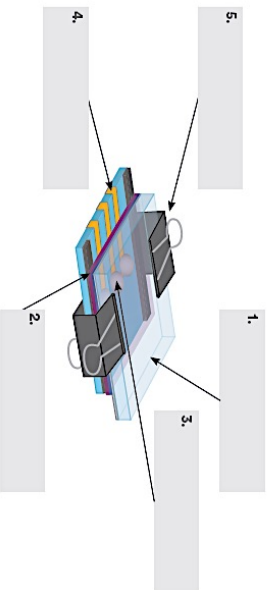
Aufgabe

Bestandteile der Solarzelle und ihre Funktionen

Aufgabe 1

Ordne die folgenden Begriffe den einzelnen Bestandteilen in dem Schema der Solarzelle zu:

FTO-Glas Galinstan-Tropfen Folddack-Klammer
P3HT/PCBM-Schicht Kupferstreifen



Aufgabe 2

Beschreibe die Funktion der einzelnen Bestandteile der Solarzelle in kurzen Sätzen. Verwende dabei die unten stehenden, fettgedruckten Begriffe.
Hinweis: In dem Modul „Aufbau der Eigenbau-Solarzelle“ der Flash-Animation „Organische Photovoltaik“ findest du Informationen zu den jeweiligen Funktionen!

Kathode	lichtdurchlässig	zusammenhalten	Metallegemisch	Anode
photoaktive Schicht	Stromleiter zur Kathode	flüssig	stromleitend	
1.	_____	_____	_____	_____
2.	_____	_____	_____	_____
3.	_____	_____	_____	_____
4.	_____	_____	_____	_____
5.	_____	_____	_____	_____

44

organic
photo
electronicsVersuche +
AufgabenSek I
Blatt 2/7Organic
Photovoltaic
(OPV)

Versuch

Untersuchungen der Solarzelle mit verschiedenen Lichtquellen und Antrieb eines Motors

Versuch 1

- Verschalte die fertige Solarzelle mit einem Solarmotor. Klemme dazu mit Hilfe der Krokodil einen Kontakt des Motors an das freiliegende FTO-Glas (Plus-Pol) der Solarzelle an, den anderen Kontakt an eine der Kupferzuleitungen (Minus-Pol).
- Halte die Solarzelle in das Sonnenlicht (am besten bei offenem Fenster) und beobachte, ob sich der Motor dreht.
- Untersuche die beiden anderen photoaktiven Flächen der Solarzelle in der gleichen Weise. Klemme dazu den Motor an die entsprechende Kupferzuleitung an.
- Verbinde nun alle drei Kupferzuleitungen mit einem Stück Kupferfolie und klemme die zusammengeschalteten photoaktiven Flächen an den Solarmotor an. Beobachte die Drehgeschwindigkeit des Motors.

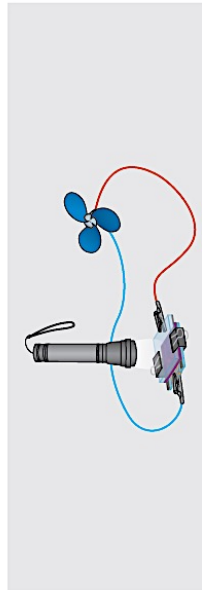


Abb. 1: Schema zum Aufbau von Versuch 1-3

Versuch 2

- Verbinde nun wieder nur eine photoaktive Fläche der Solarzelle mit dem Motor und bestreue sie mit dem weißen Licht der LED-Taschenlampe. Variiere dabei den Abstand der Taschenlampe zur Solarzelle und beobachte, ob und wann sich der Motor dreht.
- Untersuche so auch die beiden anderen photoaktiven Flächen.
- Verbinde nun wieder alle drei Kupferzuleitungen mit einem weiteren Stück Kupferfolie und klemme diese an den Motor an. Variiere den auch hier den Abstand der Taschenlampe zur Solarzelle und beobachte die Drehgeschwindigkeit des Motors.

Hinweis:
In den Zusatzinformationen in diesem Heft auf S. 71 finden Sie eine Anleitung zum Gebrauch der LED-Taschenlampe.

Versuch 3

- Wiederhole Versuch 2, bestreue die Solarzelle aber nun mit den farbigen LEDs der Taschenlampe (blau, grün, rot) in immer gleichem Abstand. Beobachte hier genau, bei welchem Licht sich der Motor dreht. Achte dabei auch auf die Drehgeschwindigkeit

45

organic
photo
electronicsVersuche +
AufgabenSek I
Blatt 3/7Organic
Photovoltaic
(OPV)Aufgabe &
Information

Untersuchungen der Solarzelle mit verschiedenen Lichtquellen und Antrieb eines Motors

Licht, das von der Sonne abgestrahlt wird, nehmen wir als weißes Licht wahr. Fällt dieses weiße Sonnenlicht durch ein Prisma entsteht ein kontinuierliches Spektrum (Abb. 2). Weißes Licht ist also eine Mischung aus einer Vielzahl von Einzelfarben. Der Grund für die Auftrennung in diese einzelnen Spektralfarben liegt in dem unterschiedlichen Energiegehalt des Lichts. Je energiereicher das Licht, desto stärker wird es gebrochen. Blaues Licht ist sehr energiereich und wird stark gebrochen. Rotes Licht dagegen ist energiearm und wird nur leicht an dem Prisma gebrochen. Dazwischen gibt es etwa 300 verschiedene Abstufungen.

Abbildung 2 zeigt neben dem Spektrum des Sonnenlichts auch die Spektren der weißen, der blauen, der grünen und der roten LED-Taschenlampe.

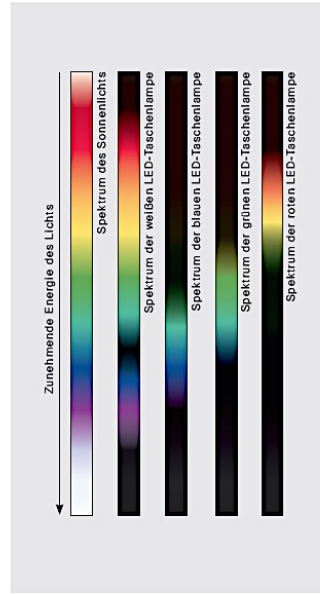


Abb. 2: Spektren der verschiedenen Lichtquellen

Aufgabe 1

Diskutiere mit deinem Partner die Beobachtungen aus den Versuchen 1-3 aus dem Arbeitsblatt 2 unter Verwendung der Informationen aus Abbildung 2.

Aufgabe 2

Leite aus den experimentellen Ergebnissen ab, welches Licht für die Solarzelle nutzbar ist.

Aufgabe 3

Stelle eine Hypothese auf, von welchen Faktoren ein erfolgreicher (schneller) Antrieb des Motors mit der Solarzelle abhängt.

46

organic photo electronics	Organic Photovoltaic (OPV)	Sak I Blatt 4/7	Versuche 4 Aufgaben
---------------------------	----------------------------	-----------------	---------------------

Strom- und Spannungsmessung mit verschiedenen Lichtquellen

Versuch 8 Aufgabe

Versuch 1 - Messung der elektrischen Spannung U

- Verschalte die Solarzelle zur Messung der Spannung mit einem Multimeter, Kontaktiere dazu zunächst nur eine photoaktive Fläche (Plus-Pol = FTO-Glas, Minus-Pol = Gallinstan bzw. Kupferzuleitung). Miss die erzeugte Spannung bei Raumbeleuchtung.
- Untersuche die beiden anderen photoaktiven Flächen der Solarzelle in der gleichen Weise. Notiere alle Messergebnisse in der nachfolgenden Tabelle!
- Verbinde nun alle drei Kupferzuleitungen mit einem Stück Kupferfolie und miss die erzeugte Spannung der vergrößerten photoaktiven Fläche.
- Wiederhole diese Spannungs-Messreihe (jeweils bei Bestrahlung der Zelle mit der weißen LED-Taschenlampe, sowie mit den farbigen LEDs der Lampe (blau, grün, rot). Halte den Abstand der Lampe konstant und notiere alle Messwerte!

Versuch 2 - Messung der elektrischen Stromstärke I

- Schalte das Multimeter nun auf Stromstärke-Messung und wiederhole alle Messreihen aus Versuch 1. Notiere auch hier alle Werte in der Tabelle!

Raumlicht	Weiße LED			Blaue LED			Grüne LED			Rote LED		
	U [mV]	I [mA]	U [mV]	I [mA]	U [mV]	I [mA]	U [mV]	I [mA]	U [mV]	I [mA]	U [mV]	I [mA]
1												
2												
3												
1-3												

Aufgabe 1

Kreuze mit Hilfe deiner Beobachtungen aus Versuch 1 und 2 die richtigen Aussagen an:

- Je größer die photoaktive Fläche, desto größer wird die erzeugte Spannung.
- Die Spannung ist annähernd unabhängig von der Größe der photoaktiven Fläche.
- Je größer die photoaktive Fläche, desto größer wird die erzeugte Stromstärke.
- Die Stromstärke ist annähernd unabhängig von der Größe der photoaktiven Fläche.

Aufgabe 2

Plane gemeinsam mit deinem Partner und einer weiteren Schülergruppe eine Experimentieranordnung, mit der die Spannung erhöht werden kann. (Hinweis: Man benötigt eine zweite Solarzelle.) Überprüfe deinen Experimentvorschlag!

Aufgabe 3

Überprüfe, inwiefern die Messergebnisse aus Versuch 1 & 2 mit den Beobachtungen mit dem Motor aus Versuch 2 & 3 (Arbeitsblatt 2, S. 44) übereinstimmen!

47

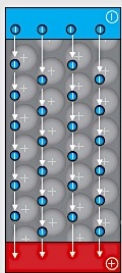
organic photo electronics	Organic Photovoltaic (OPV)	Sak I Blatt 5/7	Versuche 4 Aufgaben
---------------------------	----------------------------	-----------------	---------------------

Organische Halbleiter im Vergleich zu anorganischen Halbleitern und Metallen

Information

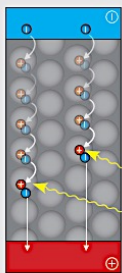
Das Herzstück der organischen Solarzelle – die photoaktive Schicht – besteht aus organischen Halbleitern. Die Halbleiter-Eigenschaft ist wesentliche Voraussetzung dafür, dass Lichtenergie in elektrische Energie umgewandelt werden kann und dass letzten Endes ein elektrischer Strom fließt. Abbildung 3 vergleicht modellhaft den Transport elektrischer Ladung in einem metallischen Leiter, in einem anorganischen Halbleiter und in einem organischen Halbleiter.

Metallischer Leiter



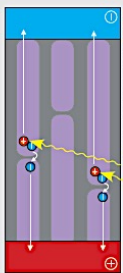
Die Atome eines Metalls liegen geordnet in Form von positiv geladenen Atomrümpfen in einem Metallgitter vor. Die Außenreaktionen sind losgelöst von ihnen. Jeweiligen Metallatomen und bilden zusammen ein Elektronengas aus freien Elektronen. Diese Elektronen können sich über das Metallgitter bewegen. Wird das Metall mit einem äußeren Stromkreis verbunden, so fließen die freien Elektronen in Richtung Plus-Pol. Damit das Metall nach außen hin elektrisch neutral bleibt, rücken vom Minus-Pol Elektronen in das Metall nach.

Anorganischer Halbleiter



Die Atome eines anorganischen Halbleiters (Halbleiters) sind durch Elektronenbindungen miteinander verbunden. Durch Energiezufuhr bzw. aus der Elektronenbindung lösen und zum Plus-Pol wandern. Es bleibt eine Elektronenleiste (ein positives Loch) zurück. Dieses wird durch den Übergang eines Elektrons vom Nachbaratom aufgefüllt. Das Loch verschiebt sich dabei in Richtung Minus-Pol. Vom Minus-Pol rücken weitere Elektronen nach, die sich über die Lücken in Richtung Plus-Pol bewegen. Die positiv geladenen Löcher wandern somit indirekt zum Minus-Pol.

Organischer Halbleiter



Organische Halbleiter bestehen aus Molekülen, in denen die einzelnen Atome durch Elektronenpaarbindungen miteinander verknüpft sind. Innerhalb dieser Moleküle sind einige Elektronen frei beweglich. Durch Energiezufuhr, z. B. durch Lichtenergie, kann sich ein Elektron aus einem Halbleiter-Molekül herauslösen und zum benachbarten Molekül überlagern (Hopping-Prozess). Es wandert durch dieses Molekül in Richtung Plus-Pol. In dem ursprünglichen Molekül ist nach dem Elektronen-Hopping eine positiv geladene Elektronenleiste (ein Loch) entstanden. Das positive Loch wandert in der angelegten Weise in Richtung Minus-Pol.

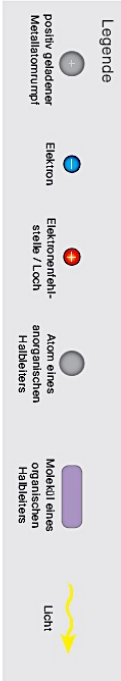


Abb. 3: Modell des Ladungstransports in Metallen, anorganischen Halbleitern und organischen Halbleitern

48

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV) Sek I Blatt 6/7 Versuche + Aufgaben

Aufgabe

Organische Halbleiter im Vergleich zu anorganischen Halbleitern und Metallen

Aufgabe 1

Ordne den folgenden Aussagen mit Hilfe der Informationen aus Arbeitsblatt 5 die richtige Materialklasse zu. Eine Mehrfachnennung ist in einigen Fällen auch möglich.

- | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| Metall | <input type="checkbox"/> | Anorganischer Halbleiter | <input type="checkbox"/> | Durch Lichtbestrahlung erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit des Materials. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Organischer Halbleiter | <input type="checkbox"/> | Das Material zeigt bereits bei normalen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Raumlicht) gute elektrische Leitfähigkeit. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | Elektronen können sich ohne Energiezufuhr frei in dem Material bewegen. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | In dem Material können positiv geladene Elektronenfehlstellen (Löcher) auftreten. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | Nachdem ein Elektron vom Atomrumpf abgelöst wurde, bewegt es sich sofort in Richtung Plus-Pol. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | Lichtzufuhr bewirkt, dass sich ein Elektron aus einem Molekül herauslöst und auf ein benachbartes Molekül überspringt. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | Positive Ladungsträger (Elektronenlöcher) wandern zum Minus-Pol. |

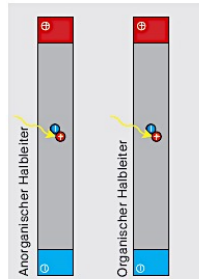


Abb. 4: Modell des Ladungstransports in anorganischen und organischen Halbleitern

Aufgabe 2

Die Erzeugung von Ladungsträgern durch Lichtenergie und der Ladungstransport verläuft in anorganischen und organischen Halbleitern sehr ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Materialien liegt in der Teilchenart, in denen die Ladungsträger erzeugt und transportiert werden. Zeichne in Abbildung 4 die entsprechenden Teilchenmodelle ein und beschrifte die Teilchen. Nutze dabei die Informationen und Modelldarstellungen von Seite 47.

49

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV) Sek I Blatt 7/7 Versuche + Aufgaben

Aufgabe

Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie - Elementarschritte im Modell

Aufgabe 1

Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in der Solarzelle kann in vier Elementarschritte unterteilt werden. Erkunde das „Funktionsmodell der Energieumwandlung“ in der Flash-Animation „Organische Photovoltaik“ bezüglich der vier unten genannten Elementarschritte und beschreibe die Vorgänge unter Verwendung von Fachbegriffen aus der Animation.

1. Lichtabsorption und Bildung von Exzitonen (Elektronen/Loch-Paaren).
2. Exzitonendiffusion zur Donor/Akzeptor-Grenzfläche.
3. Ladungstrennung an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche und Erzeugung freier Ladungsträger.
4. Überführung der Ladungsträger in einen äußeren Stromkreis.

Aufgabe 2

Abbildung 5 zeigt im Modell einen Querschnitt durch die organische Solarzelle, in der die vier Elementarschritte der Energieumwandlung dargestellt sind.

- Beschrifte in den grauen Rechtecken die einzelnen Elemente der Abbildung. Verwende dabei die folgenden Begriffe: **Elektron** • **Galinstan-Kathode** • **Donor** • **Licht** • **Akzeptor** • **FTO-Anode** • **Elektronen-Loch-Paar** • **Loch**
- Kennzeichne in den weissen Quadraten die vier Elementarschritte aus Aufgabe 1 mit den Nummern 1-4 (Mehrfachnennung möglich).

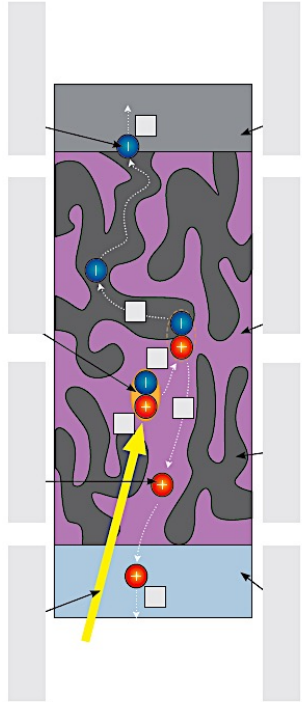


Abb. 6: Modelldarstellung der Elementarschritte im Querschnitt der organischen Solarzelle

50 organic photo electronics Organic Photovoltaic (OPV) Sek II Versuche + Aufgaben

Arbeitsmaterialien Sekundarstufe II

Versuche und Aufgaben

- Material
- Multimeter
 - 2 Kabel mit Krokodilklemmen *
 - Solarmotor
 - LED-Taschenlampe

Hinweis:
Die mit einem * gekennzeichneten Chemikalien & Materialien sind nicht im Koffer enthalten!

Hinweise

Die Arbeitsmaterialien für die Sekundarstufe II vernetzen oligatorische Fachinhalte aus den Themengebieten Kunststoffe, Farbstoffe und Nanomaterialien am Anwendungsbeispiel „Organische Photovoltaik“ (OPV). Bei den Versuchen mit der OPV werden Parameter untersucht, die den Wirkungsgrad der Zelle beeinflussen.
Die Grundlage für die theoretische Erarbeitung des Funktionsprinzips organischer Solarzellen bildet das Energiestufenmodell für Moleküle. Um dieses Funktionsprinzip zu erschließen, ist es notwendig das Energiestufenmodell für „kleine“ Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen auf Makromoleküle mit ausgedehntem, konjugiertem Doppelbindungssystem zu erweitern. Damit geht eine Verschmelzung konkreter Energiestufen zu kontinuierlichen Energiebändern und eine Verringerung der Energieeffizienz zwischen höchster besetzter und niedrigster unbesetzter Energiestufe einher und das Material wird photoaktiv und halbleitend. Diese modelltheoretische Klammer zwischen herkömmlichen Farbstoffmolekülen und halbleitenden Makromolekülen wird in den Arbeitsblättern und in der Flash-Animation gefestigt. Weitergehende didaktische Hinweise zum Einsatz der Versuche und Arbeitsblätter in der Sek II finden sich auf Seite 86-87.
(Die Bezeichnung der Elektroden erfolgt in Anlehnung an die Fachliteratur: FTO = Anode, Gallinstan = Kathode)

51 organic photo electronics Organic Photovoltaic (OPV) Sek II Versuche + Aufgaben

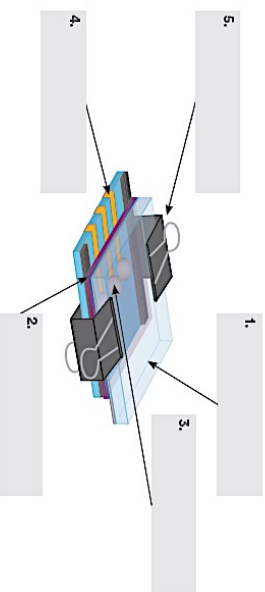
Aufgabe

Bestandteile der Solarzelle und ihre Funktionen

Aufgabe 1

Ordnen Sie die folgenden Begriffe den einzelnen Bestandteilen in dem Schema der Solarzelle zu:

FTO-Glas Gallinstan-Tropfen Folddack-Klammer
P3HT/PCBM-Schicht Kupferstreifen



Aufgabe 2

Beschreiben Sie die Funktion der einzelnen Bestandteile der Solarzelle in kurzen Sätzen. Verwenden Sie dabei die unten stehenden, fettgedruckten Begriffe.
Hinweis: In dem Modul „Aufbau der Eigenbau-Solarzelle“ der Flash-Animation „Organische Photovoltaik“ finden Sie Informationen zu den jeweiligen Funktionen!

Kathode	lichtdurchlässig	zusammenhalten	Metallgemisch	Anode
photoaktive Schicht	Stromleiter zur Kathode	flüssig	stromleitend	
1.	_____	_____	_____	_____
2.	_____	_____	_____	_____
3.	_____	_____	_____	_____
4.	_____	_____	_____	_____
5.	_____	_____	_____	_____

52

organic
photo
electronicsOrganic
Photovoltaic
(OPV)Sekt II
Blatt 2/13Versuche +
Aufgaben

Versuch

Untersuchungen der Solarzelle mit verschiedenen Lichtquellen und Antrieb eines Motors

Versuch 1

- Verschalten Sie die fertige Solarzelle mit einem Solarmotor. Klemmen Sie dazu mit Hilfe der Krokokabel einen Kontakt des Motors an das freiliegende FTO-Glas (Plus-Pol) der Solarzelle an, den anderen Kontakt an eine der Kupferzuleitungen (Minus-Pol).
- Halten Sie die Solarzelle in das Sonnenlicht (am besten bei offenem Fenster) und beobachten Sie, ob sich der Motor dreht.
- Untersuchen Sie die beiden anderen photoaktiven Flächen der Solarzelle in der gleichen Weise. Klemmen Sie dazu den Motor an die entsprechende Kupferzuleitung an.
- Verbinden Sie nun alle drei Kupferzuleitungen mit einem Stück Kupferfolie und klemmen Sie die zusammengeschalteten photoaktiven Flächen an den Solarmotor an. Beobachten Sie die Drehgeschwindigkeit des Motors.

Versuch 2

- Verbinden Sie nun wieder nur eine photoaktive Fläche der Solarzelle mit dem Motor und bestrahlen Sie mit dem weißen Licht der LED-Taschenlampe. Variieren Sie dabei den Abstand der Taschenlampe zur Solarzelle und beobachten Sie, ob und wann sich der Motor dreht.
- Untersuchen Sie die beiden anderen photoaktiven Flächen in der gleichen Weise.
- Verbinden Sie nun wieder alle drei Kupferzuleitungen mit einem weiteren Stück Kupferfolie und klemmen Sie diese an den Motor an. Variieren Sie auch hier den Abstand der Taschenlampe zur Solarzelle und beobachten Sie die Drehgeschwindigkeit des Motors.

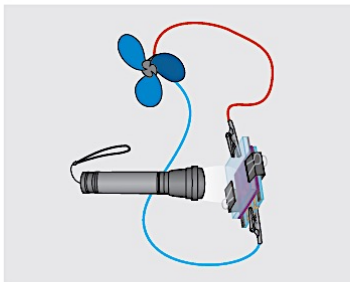


Abb. 1: Schema zum Aufbau von Versuch 1-3

Versuch 3

- Wiederholen Sie Versuch 2, bestrahlen Sie die Solarzelle aber nun mit den farbigen LEDs der Taschenlampe (blau, grün, rot) bei gleichem Abstand.
- Beobachten Sie dabei genau, bei welchem Licht sich der Motor dreht. Achten Sie auch auf die Drehgeschwindigkeit der LED-Taschenlampe.

Hinweis:
In den Zusatzinformationen in diesem Heft auf S. 71 finden Sie eine Anleitung zum Gebrauch der LED-Taschenlampe.

53

organic
photo
electronicsOrganic
Photovoltaic
(OPV)Sekt II
Blatt 3/13Versuche +
AufgabenAufgabe &
Information

Einfluss verschiedener Lichtquellen auf die Leistung der Solarzelle

Licht, das von der Sonne ausgestrahlt wird, nehmen wir als weißes Licht wahr. Fällt dieses weiße Sonnenlicht durch ein Prisma entsteht ein kontinuierliches Spektrum (Abb. 2). Weißes Licht ist also eine Mischung aus einer Vielzahl von Einzelfarben. Der Grund für die Auftrennung in diese einzelnen Spektralfarben liegt in den verschiedenen Wellenlängen (λ) und somit dem unterschiedlichen Energiegehalt des Lichts. Je kleiner die Wellenlänge λ , desto energiereicher das Licht und desto stärker wird es gebrochen. Blaues Licht hat kurze Wellenlängen und ist sehr energiereich. Rotes Licht gehört zum langwelligeren Licht und ist energiearm. Dazwischen gibt es etwa 300 verschiedene Abstufungen, die unser Auge als verschiedene Farben wahrnimmt. Abbildung 2 zeigt neben dem Spektrum des Sonnenlichts auch die Spektren der weißen, der blauen, der grünen und der roten LED-Taschenlampe.

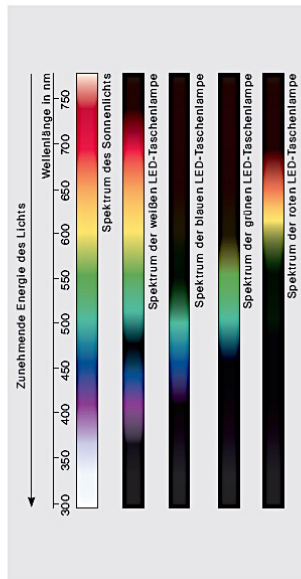


Abb. 2: Spektren der verschiedenen Lichtquellen

Aufgabe 1

Diskutieren Sie mit Ihrem Partner die Beobachtungen aus den Versuchen 1-3 aus dem Arbeitsblatt 2 unter Verwendung der Informationen aus Abbildung 2.

Aufgabe 2

Leiten Sie aus den experimentellen Ergebnissen ab, welches Licht für die Solarzelle nutzbar ist.

Aufgabe 3

Stellen Sie eine Hypothese auf, von welchen Faktoren ein erfolgreicher (schneller) Antrieb des Motors mit der Solarzelle abhängt.

54 organic photo electronics
 Organic Photovoltaic (OPV)
 Sek II Blatt 4/13
 Versuche + Aufgaben

Strom- und Spannungsmessungen mit verschiedenen Lichtquellen

Versuch & Information

Zwei wichtige Kenngrößen von Solarzellen sind die Leerlaufspannung V_{oc} (open circuit voltage) und die Kurzschlussstromstärke I_{sc} (shortcut current). Die Leerlaufspannung bezeichnet die Spannung, die ohne Verbraucher gemessen wird. Sie ist die maximale Spannung, die die Solarzelle aufbauen kann. Die Kurzschlussstromstärke wird gemessen, wenn beide Pole ohne jeglichen Widerstand miteinander verbunden sind. Sie bezeichnet also die maximale Stromstärke, die die Solarzelle unter gegebener Bestrahlung liefern kann.

Versuch 1 - Messung der Leerlaufspannung V_{oc}

- Verschalten Sie eine photoaktive Fläche der Solarzelle mit einem Multimeter.
- Messen Sie die erzeugte Spannung bei Raumbeleuchtung.
- Untersuchen Sie die beiden anderen photoaktiven Flächen der Solarzelle in der gleichen Weise und notieren Sie alle Messergebnisse in der nachfolgenden Tabelle!
- Verbinden Sie nun alle drei Kupferzuleitungen mit einem Stück Kupferfolie und messen Sie die erzeugte Spannung der vergrößerten photoaktiven Fläche.
- Wiederholen Sie diese Messreihe jeweils bei Bestrahlung der Zelle mit Sonnenlicht, mit der weißen LED-Taschenlampe, sowie mit den farbigen LEDs der Lampe. Variieren Sie zunächst den Abstand der Lampe und beobachten Sie die Auswirkung auf die Messwerte. Einigen Sie sich auf einen konstanten Abstand und notieren Sie die Werte!

Versuch 2 - Messung der Kurzschlussstromstärke I_{sc}

- Schalten Sie das Multimeter nun auf Stromstärke-Messung und wiederholen Sie alle Messreihen aus Versuch 1. Notieren Sie auch hier alle Werte in der Tabelle!

	Raumlucht	Sonnenlicht	Weisse LED
	V_{oc} [mV]	V_{oc} [mV]	V_{oc} [mV]
	I_{sc} [mA]	I_{sc} [mA]	I_{sc} [mA]
1			
2			
3			
1-3			
	Blaue LED	Grüne LED	Rote LED
	V_{oc} [mV]	V_{oc} [mV]	V_{oc} [mV]
	I_{sc} [mA]	I_{sc} [mA]	I_{sc} [mA]
1			
2			
3			
1-3			

55 organic photo electronics
 Organic Photovoltaic (OPV)
 Sek II Blatt 5/13
 Versuche + Aufgaben

Einfluss verschiedener Lichtquellen auf die Leerlaufspannung und Kurzschlussstromstärke

Aufgabe

Aufgabe 1
 Kreuzen Sie mit Hilfe Ihrer Beobachtungen aus Versuch 1 und 2 aus Arbeitsblatt 4 die richtigen Aussagen an:

- Je größer die kontaktierte photoaktive Fläche, desto größer wird die erzeugte elektrische Spannung.
- Die elektrische Spannung ist annähernd unabhängig von der Größe der kontaktierten photoaktiven Fläche.
- Je größer die kontaktierte photoaktive Fläche, desto größer wird die erzeugte Stromstärke.
- Die Stromstärke ist annähernd unabhängig von der Größe der kontaktierten photoaktiven Fläche.
- Die elektrische Spannung ist unabhängig von der Intensität des einstrahlenden Lichts.
- Je intensiver die einfallende Strahlung, desto größer wird die erzeugte Stromstärke.
- Die Stromstärke ist abhängig von der Wellenlänge des Lichts, mit dem die Solarzelle bestrahlt wird.
- Die Stromstärke ist unabhängig von der Wellenlänge des Lichts und nur von der Intensität der Strahlung abhängig.
- Die Stromstärke ist von der Wellenlänge und von der Intensität des Lichts abhängig.

Hinweis:

Die Strahlungsintensität wird unter anderem durch den Abstand der Lichtquelle zur photoaktiven Fläche bestimmt. Für die Taschenlampe gilt: Je näher die Lichtquelle, desto höher die Intensität der Strahlung.

Aufgabe 2

Planen Sie gemeinsam mit Ihrem Partner und einer weiteren Schülergruppe eine Experimentieranordnung, mit der die von Ihnen maximal erreichte Spannung noch weiter erhöht werden kann. (Hinweis: Man benötigt eine zweite Solarzelle). Überprüfen Sie Ihren Experimentiervorschlag!

Aufgabe 3

Überprüfen Sie, inwiefern die Messergebnisse aus Versuch 1 & 2 mit den Beobachtungen mit dem Motor aus Versuch 2 & 3 (Arbeitsblatt 2) übereinstimmen!

56

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV)

Sek II Blatt 6/13

Versuche + Aufgaben

Aufgabe

Komponenten der photoaktiven Schicht / Organische Halbleiter

Abbildung 3 zeigt die Strukturen des Elektronen-Donors P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) und des Elektronen-Akzeptors PCBM (Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester). Diese beiden Verbindungen gehören zur Klasse der organischen Halbleiter. Ein Gemisch aus P3HT und PCBM (Donor- & Akzeptor) bildet die photoaktive Schicht der Solarzelle.

Aufgabe 1

Organische Halbleitermaterialien bestehen aus Molekülen, deren gemeinsames strukturelles Merkmal ein ausgedehntes konjugiertes Doppelbindungssystem ist. Darunter versteht man ein Gerüst aus Atomen, die über Einfach- und Doppelbindungen im Wechsel verknüpft sind. In konjugierten Doppelbindungssystemen haben die Elektronen der Doppelbindungen keinen festen Platz im Molekül. Man spricht daher auch von einem delokalisierten Elektronensystem. Markieren Sie die konjugierten Doppelbindungssysteme in den Strukturen von P3HT und PCBM in Abb. 3 mit einem Textmarker.

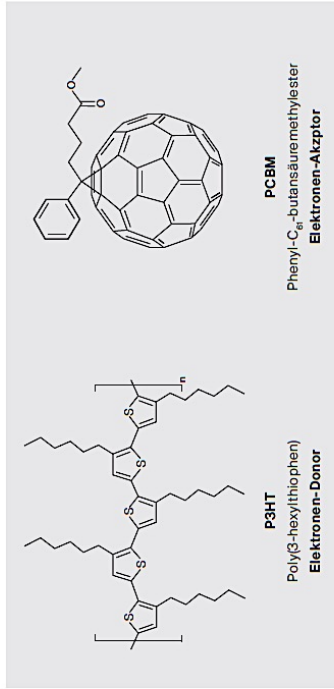


Abb. 3: Strukturausschnitt des Polymers P3HT und Strukturformel des Fullerenderivats PCBM

Aufgabe 2

Die organischen Seitenketten der P3HT- und PCBM-Moleküle, die nicht Teil des konjugierten Doppelbindungssystems sind, tragen zwar nicht zu den Halbleiter-Eigenschaften bei, haben aber dennoch eine wichtige Funktion. Ordnen Sie den Seitenketten die entsprechenden Namensfragmente (Abb. 3) zu und entwickeln Sie eine Vermutung, worin die Funktion der Seitenketten besteht! (Hinweis: Die Verbindungen werden aus einer Lösung verarbeitet)

57

organic photo electronics

Organic Photovoltaic (OPV)

Sek II Blatt 7/13

Versuche + Aufgaben

Aufgabe

Innovative Kunststoffe

Aufgabe 1

Vergleichen Sie die Struktur des Polymers P3HT aus der organischen Solarzelle mit den Strukturen der Makromoleküle in Polyethylenterephthalat (PET), Polyisopren (Naturkautschuk) und Polyethen (PE) (Abb. 4).

Nennen Sie den wichtigsten Unterschied und erläutern Sie, welche für die OPV wesentliche Eigenschaft darauf zurückzuführen ist!

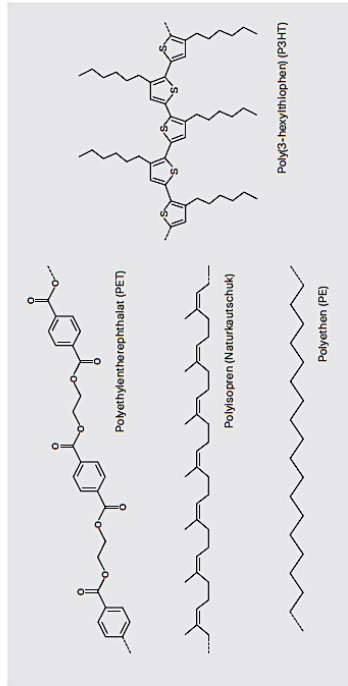


Abb. 4: Strukturausschnitte der Polymere PET, Naturkautschuk, PE und P3HT

Aufgabe 2

Ein Gemisch aus dem Polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) PEDOT und Poly(styrolsulfonat) PSS (Abb. 5) befindet sich in der organischen Solarzelle zwischen der photoaktiven Schicht und der FTO-Anode. PEDOT:PSS verbessert den Lochtransport zur FTO-Schicht. Über welchen Polymeranteil erfolgt der Transport der Löcher? Begründen Sie Ihre Entscheidung.

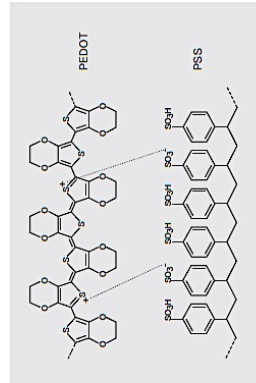


Abb. 5: Strukturausschnitt von PEDOT:PSS

58
organic
photo
electronics

Organic
Photovoltaic
(OPV) Sek II
Blatt 6/73 Versuche +
Aufgaben

**Aufgabe &
Information**

Nano-Materialien

Was bedeutet „nano“ und was sind Nanomaterialien?

Der Begriff „nano“ kommt aus dem Griechischen und bedeutet „Zwerg“. Ein Nanometer (nm) ist ein Milliardstel eines Meters ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Ein DNS-Strang ist beispielsweise 2,5 nm breit, ein Proteinmolekül 5 nm. Ein rotes Blutkörperchen weist einen Durchmesser von ca. 7000 nm auf und ein menschliches Haar hat einen Durchmesser von ca. 80.000 nm! Als nanostrukturierte Materialien oder Kurz Nano-Materialien bezeichnet man Stoffe, deren Teilchen in mindestens einer räumlichen Ausdehnung kleiner als 100 nm sind. Ihr Verhalten wird stark durch die Nanostruktur beeinflusst.

Aufgabe 1

Abbildung 6 zeigt die Strukturen von drei Kohlenstoff-Modifikationen, die zu den Nanomaterialien gehören. Vergleichen Sie die Modifikationen und entscheiden Sie, in wie vielen und in welchen Dimensionen der Begriff „nano“ für die einzelnen Materialien zutrifft! Führe gegebenenfalls auch eine Internetsuche zu diesen Materialien durch!



Abb. 6: Nano-Modifikationen des Kohlenstoffs

Aufgabe 2

Aus C_{60} -Fullerenen werden Komponenten für organische Solarzellen hergestellt, u. a. das sogenannte PCBM (Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester). Begründen Sie, warum in der chemischen Bezeichnung von PCBM „C₆₀“ und nicht „C₆₆“ vorkommt!

Aufgabe 3
Stellen Sie eine begründete Vermutung darüber auf, ob PCBM hydrophil oder lipophil ist!

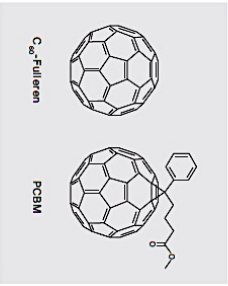


Abb. 7: Strukturen von C₆₀ und PCBM

59
organic
photo
electronics

Organic
Photovoltaic
(OPV) Sek II
Blatt 9/73 Versuche +
Aufgaben

Information

Photovoltaischer Effekt und elektronische Struktur organischer Halbleiter

Photovoltaischer Effekt in organischen Halbleitern

Auf molekularer Ebene ist ein ausgedehntes, konjugiertes Doppelbindungssystem ein wesentliches Merkmal organischer Halbleiter-Moleküle (vgl. S. 56) und die wichtigste Voraussetzung für den photovoltaischen Effekt in organischen Solarzellen. Der photovoltaische Effekt bezeichnet die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Damit verbunden ist die Fähigkeit solcher Moleküle, Lichtquanten (Photonen) aus dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen

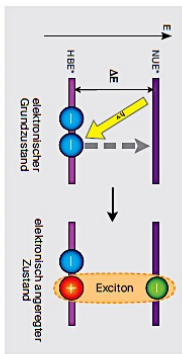


Abb. 8: Photovoltaischer Effekt organischer Halbleiter-Moleküle

Elektronische Struktur organischer Halbleiter-Moleküle

Abbildung 9 stellt den Zusammenhang zwischen Länge des konjugierten Doppelbindungssystems und der Größe der Energielücke zwischen HBE und NUF dar. Mit steigender Anzahl konjugierter Doppelbindungen steigt die Anzahl besetzter und unbesetzter Energiestufen. Gleichzeitig verringert sich die Energielücke ΔE zwischen HBE und NUF. In einem Makromolekül mit einem ausgedehnten konjugierten Doppelbindungssystem ist die Energielücke so klein, dass ihr Betrag dem von Photonen des sichtbaren Lichts entspricht.

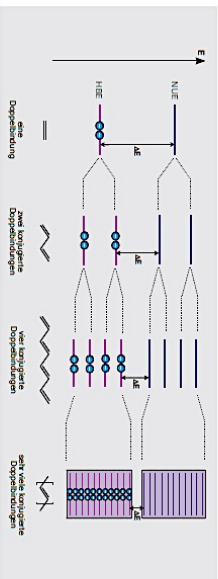


Abb. 9: Vergleich von konjugierten Doppelbindungs-Systemen im Energieschema

60 **organic photo electronics** **Organic Photovoltaic (OPV)** **Sek II Blatt 10/13** **Versuche + Aufgaben**

Information **Elementarschritte der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie**

Sobald die organische Solarzelle mit Licht geeigneter Energie bestrahlt wird und mit einem Verbraucher (z.B. einem kleinen Motor) verbunden ist, erzeugt sie elektrische Energie. Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie kann in vier Elementarschritte unterteilt werden (Abb. 10 a) und b))

Trifft ein Photon geeigneter Energie auf ein P3HT-Molekül (Elektronen-Donor), wird dieses Photon absorbiert und dabei ein Elektron aus dem höchsten besetzten Energielevel (HBE) in das niedrigste unbesetzte Energielevel (NUE) angehoben. Im HBE verbleibt eine Elektronenleiste (positives Loch). Das angeregte Elektron und das positive Loch zerfallen sich aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung relativ stark an und es entsteht ein Elektronen-Loch-Paar (Exciton). Das Elektronen-Loch-Paar ist ein nach außen hin elektrisch neutrales "Quasi-Teilchen" und hat eine sehr kurze Lebensdauer. Während seiner Lebensdauer kann es sich jedoch über eine sehr kurze Distanz von ca. 10 nm innerhalb der Donor-Moleküle bewegen (diffundieren). Im Idealfall erreicht es innerhalb dieser Distanz die Grenzfläche zwischen P3HT-Molekülen und PCBM-Molekülen (Donor/Akzeptor-Grenzfläche). An der Donor/Akzeptor-Grenzfläche kommt es zur Trennung des Elektronen-Loch-Paars und somit zur Bildung von freien Ladungsträgern. Dabei wird das Elektron aus der NUE des Donors in das NUE des Akzeptors übertragen. In dem HBE des Donors verbleibt das positive Loch.

Die so entstandenen freien Ladungsträger können nun über die jeweiligen Komponenten zu den entsprechenden Elektroden wandern und über diese in einen äußeren Stromkreis überführt werden. Die Elektronen bewegen sich innerhalb des NUE der Akzeptor-Moleküle (PCBM-Moleküle) in Richtung Galinstan-Kathode, zwischen zwei Akzeptor-Molekülen findet eine Elektronenübertragung durch Hoppingprozesse (Elektronen-Hopping) statt. Die Löcher bewegen sich indirekt über das HBE der Donor-Moleküle (P3HT-Moleküle) in Richtung FTO-Anode. Der Ladungstransport zwischen zwei Donor-Molekülen findet auch hier über Hoppingprozesse statt (Loch-Hopping). An den Elektroden werden die jeweiligen Ladungen extrahiert.

61 **organic photo electronics** **Organic Photovoltaic (OPV)** **Sek II Blatt 11/13** **Versuche + Aufgaben**

Aufgabe **Elementarschritte der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie**

Aufgabe 1
Lesen Sie sich den Informationstext zu Abb. 12 (S. 60) durch und ordnen Sie die Begriffe „Elektronen-Donor“, „Elektronen-Akzeptor“, „Exciton“, „FTO-Anode“ und „Galinstan-Kathode“ der Abb. 12 a) zu.

Aufgabe 2
Vervollständigen Sie die untere Tabelle mit den Details zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie und benennen Sie die beteiligten Energiestufen.

a) Strukturmodell einer organischen Solarzelle in Betrieb

b) Energiemodell einer organischen Solarzelle in Betrieb

Legende:
→ Bewegung von Elektronen auf dem NUE
→ Indirekte Bewegung von Löchern auf dem HBE
→ Lichtabsorption

Abb. 10: Modelldarstellung einer organischen Solarzelle in Betrieb. a) Strukturmodell, b) Energiemodell

