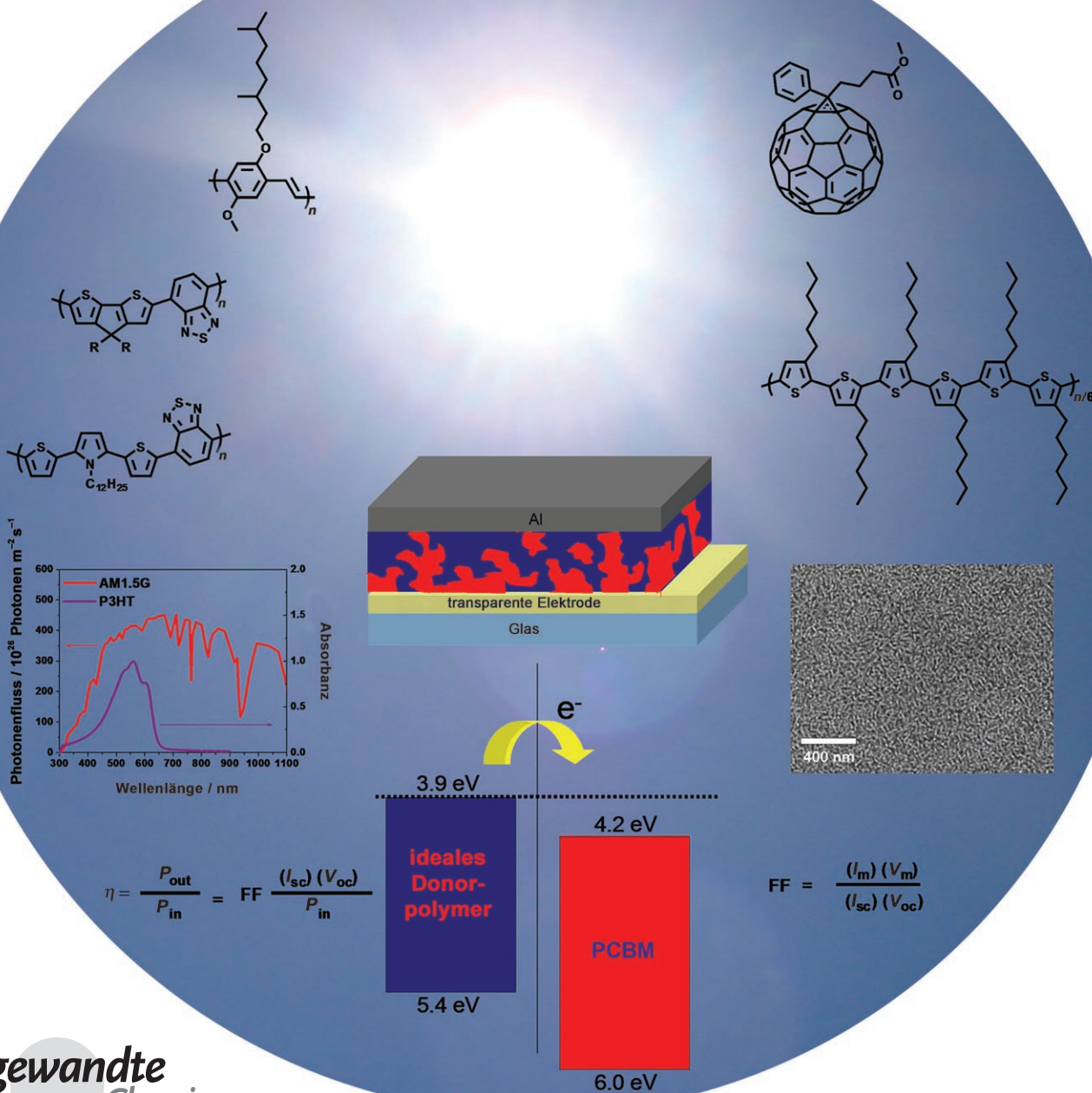


Polymer-Fulleren-Solarzellen

Barry C. Thompson und Jean M. J. Fréchet*

Stichwörter:

Elektronentransfer ·
Energieumwandlung · Fullerene ·
Polymere · Solarzellen



Nichtfossile Energien wie die Sonnenenergie stehen zunehmend im Mittelpunkt unterschiedlichster Forschungsfelder. Vielversprechende Perspektiven für die Entwicklung preiswerter und leichter Photovoltaikeinheiten bieten organische Polymere, die eine einfache Fertigung der aktiven Schichten durch Verfahren in Lösung ermöglichen. Die Funktion derartiger excitonischer Solarzellen beruht auf dem photoinduzierten Elektronentransfer von einem Donor zu einem Akzeptor. Ein mittlerweile sehr verbreitetes Akzeptormaterial sind Fullerene, die sich durch eine hohe Elektronenaffinität und einen effizienten Ladungstransport auszeichnen. Am effektivsten sind solche Solarzellen als bikontinuierliches Polymer-Fulleren-Komposit, auch als Heteroübergang bezeichnet. Die zurzeit besten derartigen Solarzellen erreichen einen Wirkungsgrad von etwa 5 %; um anwendungs- und marktaugliche Systeme zu erhalten, muss jedoch erst das komplexe Wechselspiel zwischen der Morphologie der aktiven Schicht und ihren elektronischen Eigenschaften deutlich besser verstanden werden.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	63
2. Optimierung von organischen Solarzellen anhand mechanistischer Prinzipien	64
3. Elektronische Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen	65
4. Morphologie	69
5. Überlegungen zur Optimierung von Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen	75
6. Zusammenfassung und Ausblick	80

1. Einleitung

Organische Solarzellen gehören zu einer als excitonische Solarzellen bezeichneten Klasse von Photovoltaiksystemen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie nach Anregung mit Licht stark gebundene Elektron-Loch-Paare (Excitonen) bilden.^[1] Der Grund für das Auftreten dieser Excitonen sind die niedrigen Dielektrizitätskonstanten der organischen Komponenten, die nicht ausreichen, um eine direkte Dissoziation des Elektron-Loch-Paares zu bewirken, wie es bei den stark dielektrischen anorganischen Photovoltaikmaterialien üblicherweise der Fall ist. In excitonischen Solarzellen findet die Dissoziation der Excitonen fast ausschließlich an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien unterschiedlicher Elektronenaffinitäten (und/oder Ionisationspotentiale) statt: dem Elektronendonator (oder einfach Donor) und dem Elektronenakzeptor (oder einfach Akzeptor). Um in organischen Solarzellen wirksam Photostrom zu erzeugen, müssen ein geeignetes Donor-Akzeptor-Paar und eine dazu passende Solarzellarchitektur gewählt werden.

In den mehr als zwanzig Jahren seit der bahnbrechenden Arbeit von Tang^[2] sind organische Solarzellen schrittweise verbessert worden und erreichen heute Energieumwandlungseffizienzen (η , siehe Abbildung 1) von ca. 5 %.^[3–8] Zur Entwicklung anwendungstauglicher Funktionseinheiten wurden hauptsächlich zwei Konstruktionsprinzipien untersucht: die Donor-Akzeptor-Doppelschicht,^[8–10] die gewöhnlich durch Abscheiden molekularer Komponenten im Vakuum erzeugt wird,^[11] und der Heteroübergang (bulk heterojunction, BHJ),^[12,13] bei dem es sich im Idealfall um ein bikontinuierliches Komposit aus Donor- und Akzeptorphase handelt, in dem die entscheidende Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor maximiert ist. Polymerbasierte Photovoltaikzellen, die aus Lösungen erzeugt werden können und zumeist als BHJ-Systeme gefertigt werden, kommen der Vision von organischen Solarzellen als billige, leichte und mechanisch biegsame Bauelemente am nächsten. Bei BHJ-

Systemen besteht der Vorteil einer Fertigung aus Lösung gegenüber der Vakuumabscheidung darin, dass die aktive Kompositschicht in einem einzigen Schritt erzeugt werden kann. Hierzu steht eine Reihe von Techniken zur Verfügung, z. B. Tintenstrahldrucken, Schleuderbeschichten oder Walzengießen (roller casting). Unabhängig von der jeweiligen Bauweise ist allen Klassen von organischen Solarzellen die fast ausschließliche Verwendung von Fullerenen als Elektronenakzeptorkomponente gemeinsam. Die hohe Elektronenaffinität und das überlegene Ladungstransportvermögen machen Fullerene zur besten derzeit verfügbaren Akzeptorkomponente für solche Bauelemente.

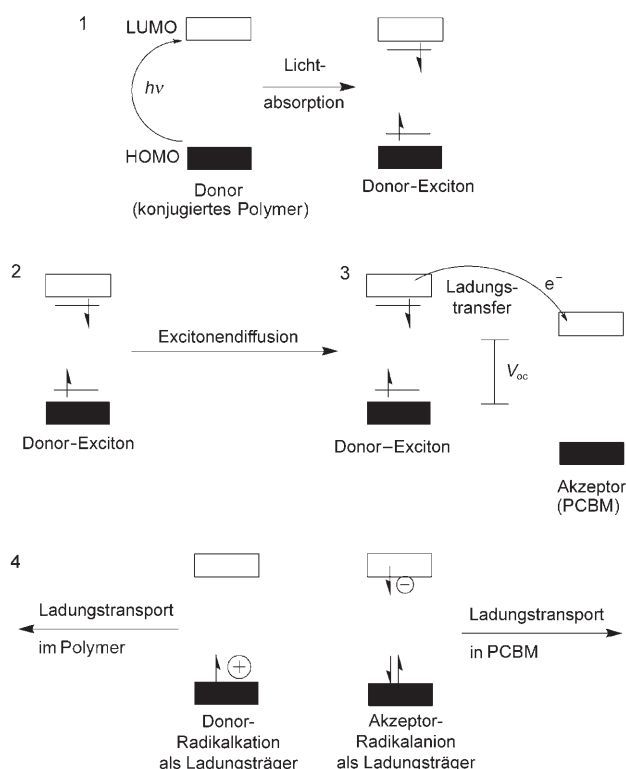
Den aktuellen Stand der Technik im Bereich der organischen Photovoltaik repräsentieren BHJ-Solarzellen aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und dem Fullenderivat [6,6]-Phenyl-C61-buttersäuremethylester (PCBM) mit reproduzierbaren Wirkungsgraden von rund 5 %.^[3,4] Um zu Wirkungsgraden von vielleicht 10 % zu gelangen, müssen die grundlegenden elektronischen Wechselwirkungen zwischen den polymeren Donoren und den Fulleren-Akzeptoren sowie das komplexe Wechselspiel zwischen der Zellarchitektur, der Morphologie der aktiven Schicht, dem Verarbeitungsverfahren und den fundamentalen elektronischen Prozessen besser verstanden sein. In diesem Aufsatz fassen wir jüngste Fortschritte bei der Optimierung von organischen Polymer-Fulleren-Solarzellen mit Heteroübergang zusammen und untersuchen, wie diese Erkenntnisse zu einem besseren Verständ-

[*] Dr. B. C. Thompson, Prof. J. M. J. Fréchet
Department of Chemistry
University of California, Berkeley
und
Division of Materials Sciences
E.O. Lawrence Berkeley National Laboratory
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-643-3079
E-Mail: frechet@berkeley.edu
Homepage: <http://socrates.berkeley.edu/~jfrechet/>

nis der an der Energieumwandlung beteiligten Vorgänge und auch zu Verbesserungen der Leistungsdaten geführt haben.

2. Optimierung von organischen Solarzellen anhand mechanistischer Prinzipien

Ansätze zur Optimierung organischer Solarzellen sollten sich immer an den grundlegenden Wirkmechanismen orientieren. Schema 1 zeigt den Mechanismus, mit dem excitoni-



Schema 1. Allgemeiner Mechanismus für die Umwandlung von Lichtenergie in excitonischen Solarzellen.

sche Solarzellen Lichtenergie in elektrische Energie umwandeln. Nach dem allgemein akzeptierten Mechanismus besteht der Prozess aus vier Teilschritten:^[14] 1) Absorption von Licht unter Erzeugung von Excitonen, 2) Diffusion der

Excitonen, 3) Dissoziation der Excitonen unter Erzeugung von Ladungen und 4) Ladungstransport und Ladungssammlung. Abbildung 1 zeigt den Aufbau einer typischen BHJ-Solarzelle mit den an den jeweiligen Prozessen beteiligten Komponenten sowie eine Strom-Spannungs-Kurve mit den für die Leistung einer Solarzelle entscheidenden Größen.

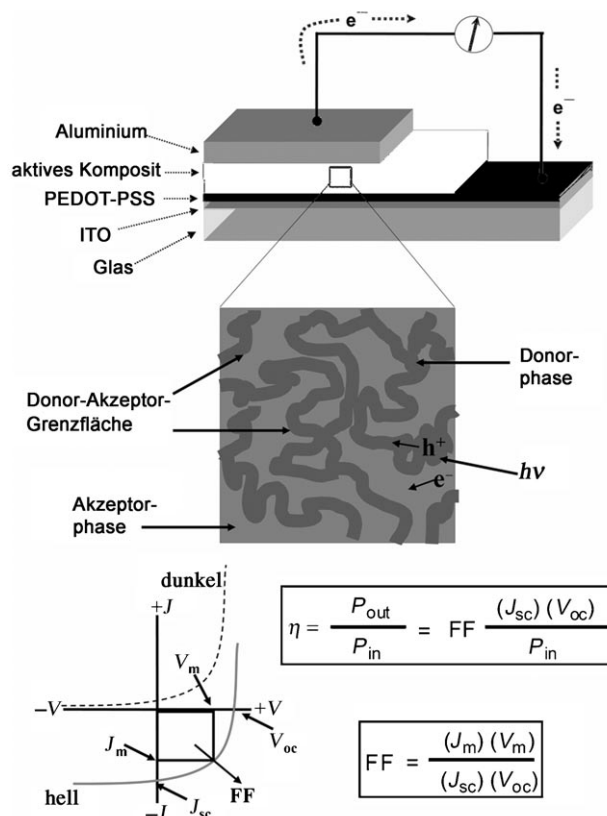


Abbildung 1. Aufbau einer Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzelle. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die bicontinuierliche Morphologie der aktiven Schicht. ITO ist Indiumzinnoxid und PEDOT-PSS ist Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-polystyrolsulfonat. Das Diagramm mit typischen Strom-Spannungs-Kennlinien für Hell- und Dunkelstrom in einer Solarzelle verdeutlicht die wichtigsten Parameter einer solchen Funktionseinheit: J_{sc} ist die Kurzschlussstromdichte, V_{oc} ist die Leerlaufspannung, J_{m} und V_{m} sind der Strom bzw. die Spannung am Punkt maximaler Leistung, und FF ist der Füllfaktor. Die Umwandlungseffizienz η ist sowohl vereinfacht als das Verhältnis von Ausgangs- (P_{out}) zu Eingangsenergie (P_{in}) als auch mithilfe der Parameter, die sich aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ableiten, definiert.

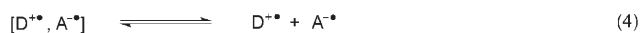


Barry C. Thompson wurde 1977 in Milwaukee, Wisconsin, geboren. Er studierte Chemie und Physik an der Universität von Rio Grande in Ohio (BSc 2000) und promovierte 2005 bei Prof. John R. Reynolds an der Universität von Florida über die Synthese und elektronische Charakterisierung von elektroaktiven Polymeren. Zurzeit ist er Postdoc bei Prof. Jean M. J. Fréchet an der Universität von Kalifornien in Berkeley und forscht über organische Solarzellen.



Jean M. J. Fréchet ist Professor für organische Chemie (Rapoport Chair) an der Universität von Kalifornien in Berkeley und Direktor der Abteilung Molecular Foundry am Lawrence Berkeley National Laboratory. Seine Forschungen liegen an der Schnittstelle zwischen der organischen und der Polymerchemie und gelten insbesondere der Entwicklung, der Synthese und den Anwendungen funktioneller Makromoleküle.

Die elementaren Reaktionsschritte von der Photoanregung bis zur Bildung freier Ladung sind in Schema 2 angegeben.^[15,16] Der Prozess kann ganz analog auch unter Anregung des Akzeptors stattfinden, und die Details dieses Me-



Schema 2. Elementarschritte der photoinduzierten Ladungstrennung mit einem Donor (D) und einem Akzeptor (A): 1) Photoanregung des Donors; 2) Diffusion eines Excitons und Bildung eines Stoßkomplexes; 3) Elektronentransfer innerhalb des Stoßkomplexes unter Bildung eines Zwillingspaares; 4) Ladungstrennung.

chanismus wurden in der Literatur ausführlich beschrieben.^[16] Wichtig ist, dass der Elektronentransfer um einiges komplizierter ist als in Schema 1 gezeigt. Der Prozess muss energetisch begünstigt sein, damit das Zwillingspaar (geminate pair) in Schritt 3 von Schema 2 gebildet werden kann, und es muss eine energetische Triebkraft geben, um dieses über Coulomb-Kräfte verbundene Elektron-Loch-Paar zu trennen.

Es ist offensichtlich, dass sich die Wahl des Donor-Akzeptor-Komposits in der aktiven Schicht auf den gesamten Mechanismus auswirkt, mit Ausnahme der Ladungssammlung, die an der elektronischen Schnittstelle zwischen der aktiven Schicht und der Elektrode stattfindet. Ausführliche Beschreibungen der Verfahrensschritte, die für die Fertigung der Bauelemente verwendet werden, finden sich in der Literatur.^[17] Neben den gezeigten mechanistischen Schritten wird auch die Leerlaufspannung (V_{oc}) von den energetischen Beziehungen zwischen dem Donor und dem Akzeptor bestimmt, d.h., V_{oc} hängt nicht von den Arbeitsfunktionen von Kathode und Anode ab, wie man es bei einer vereinfachten Betrachtung dieses Diodenaufbaus annehmen sollte. Insbesondere wird beobachtet, dass die Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors eng mit der Leerlaufspannung korreliert ist (Schema 1).^[18,19]

Es scheint daher klar, dass die Wahl der Komponenten in der aktiven Schicht wie auch deren Morphologie, die die physikalische Wechselwirkung zwischen dem Donor und dem Akzeptor festlegt, über das Leistungsverhalten des Bauelements entscheiden. Daher liegt der Schwerpunkt im Folgenden auf der Beschreibung von Ansätzen zur Optimierung der elektronischen und physikalischen Wechselwirkungen zwischen polymeren Donoren und Fulleren-Akzeptoren in BHJ-Solarzellen. Modifizierungen in der Bauweise (etwa die Verwendung einer Pufferschicht) oder die Wahl der Elektroden sind ebenfalls wichtige Aspekte, sollen jedoch im Rahmen unserer Diskussion nur von untergeordneter Bedeutung sein.

3. Elektronische Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen

Im Prinzip beruht die Optimierung von Polymer-Fulleren-Solarzellen auf der Feinabstimmung der elektronischen Ei-

genschaften und Wechselwirkungen der Donor- und Akzeptorkomponenten, mit dem Ziel, möglichst gute Lichtabsorptionseigenschaften zu erzielen, möglichst viele freie Ladungen bei minimalem Energieverlust zu erzeugen und die Ladungen möglichst schnell und mit minimaler Rekombination zu den Elektroden zu transportieren. Ein solcher Ansatz, der ausschließlich die elektronischen Merkmale der Einzelkomponenten berücksichtigt (Absorptionskoeffizient, Ladungsträgerbeweglichkeit usw.), vernachlässigt jede Art von morphologischen Aspekten, die aber ebenfalls von entscheidender Bedeutung sind und in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Dennoch ist es notwendig, die idealen elektronischen Merkmale kennenzulernen, über die jede Komponente verfügen sollte, um verbesserte, hocheffiziente Photovoltaiksysteme entwerfen zu können.

Die beiden Komponenten, die es zu optimieren gilt, sind ein lösliches Fulleren (im Allgemeinen ein C_{60} -Derivat) als Akzeptor und ein polymerer Donor, der in Lösung verarbeitet werden kann. Fullerene werden derzeit aus mehreren Gründen als das ideale Akzeptormaterial für organische Solarzellen gesehen. Zunächst einmal haben sie ein energetisch tief liegendes LUMO,^[20] das ihnen eine sehr hohe Elektronenaffinität relativ zu den zahlreichen in Frage kommenden organischen Donoren verleiht. Wegen seines dreifach entarteten LUMO kann C_{60} außerdem reversibel und durch bis zu sechs Elektronen reduziert werden, was seine Fähigkeit zur Stabilisierung negativer Ladungen illustriert. Von Bedeutung ist hierbei, dass man eine Reihe von Blends aus Fulleren und konjugierten Polymeren kennt, die einen ultraschnellen photoinduzierten Ladungstransfer eingehen (ca. 45 fs), bei einem um Größenordnungen langsameren Rücktransfer.^[21] Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass C_{60} eine sehr hohe Elektronenbeweglichkeit von bis zu $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Feldeffekttransistoren (FETs) aufweist.^[22]

Es sind diese grundlegenden Merkmale – zusammen mit der Eigenschaft löslicher Fullerenderivate, in dicht gepackten Strukturen zu kristallisieren, die einen effizienten Ladungstransport ermöglichen^[23] –, die Fullerene zu den wichtigsten Akzeptormaterialien für BHJ-Solarzellen gemacht haben. Die elektronische Struktur der Fullerene wird durch chemische Funktionalisierung, wie sie gewöhnlich zur Solubilisierung vorgenommen wird, praktisch nicht verändert: Bei den meisten funktionalisierten Fullerenen variiert das erste Reduktionspotential nur um $\pm 100 \text{ mV}$ relativ zu dem von C_{60} .^[18,24,25] Daher kann man leicht ableiten, welche Randbedingungen und Anforderungen die Elektronenbandstruktur eines idealen polymeren Donors erfüllen muss. Die Verhältnisse sind in Abbildung 2 am Beispiel von MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen]-alt-(vinyl)) und P3HT, zwei der häufigsten Donorpolymere, veranschaulicht.

Die erste Randbedingung ist, dass der Donor bei Lichtanregung einen Ladungstransfer zum Fulleren ausführen muss (siehe Schema 1). Damit dieser Prozess begünstigt ist, wird eine energetische Triebkraft benötigt, die höher ist als die Bindungsenergie des Excitons. Diese Bindungsenergie ist die Coulomb-Anziehung des gebundenen Elektron-Loch-Paares im Donor; als typische Werte werden 0.4 bis 0.5 eV geschätzt.^[26] Die energetische Triebkraft bewirkt die Disso-

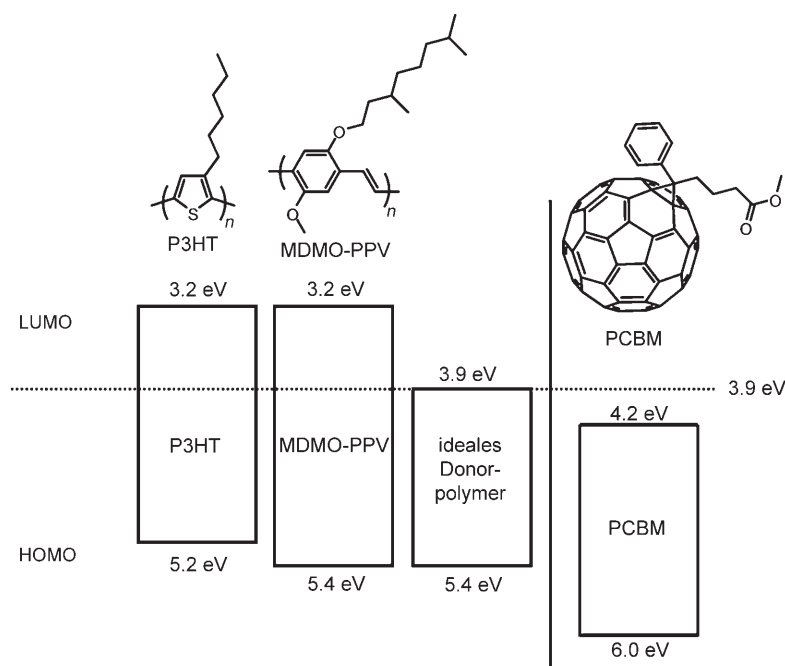


Abbildung 2. Bandstrukturdiagramm, das die HOMO- und LUMO-Energien von P3HT, MDMO-PPV und einem „idealen“ Donor relativ zur Bandstruktur von PCBM verdeutlicht.

ziation des Excitons unter Bildung eines Zwillingspaares (Schritt 3 in Schema 2). Eine zusätzliche energetische Triebkraft wird dann benötigt, um dieses durch Coulomb-Kräfte verbundene Zwillingspaar zu trennen und so freie Ladungsträger zu erzeugen. Dieser Prozess wird sowohl thermisch als auch durch das intrinsische elektrische Feld des Bauelements unterstützt.

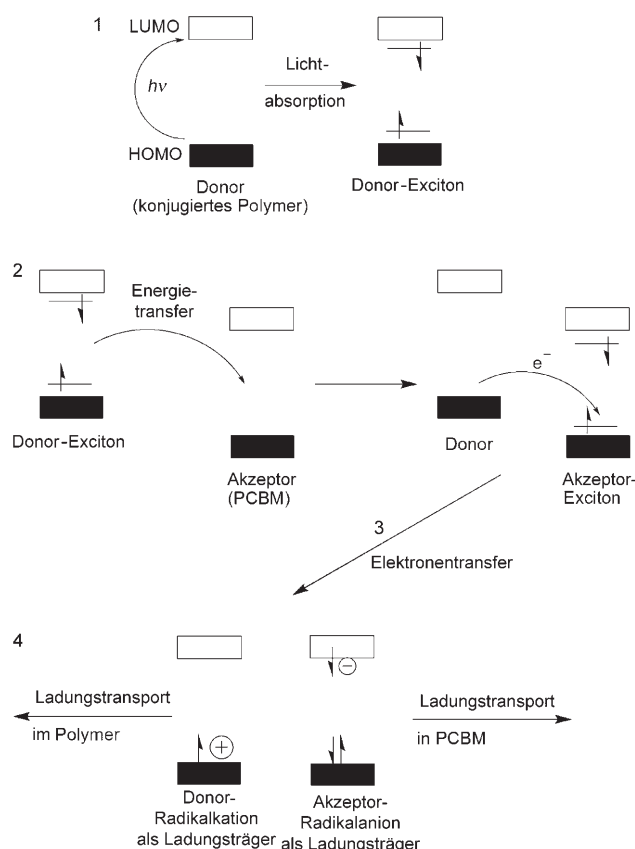
In der Literatur finden sich detaillierte Ausführungen darüber, welche energetischen Anforderungen für einen photoinduzierten Elektronentransfer im Festkörper erfüllt sein müssen. Ganz allgemein gilt, dass die Umwandlung zweier neutraler Spezies in zwei getrennte geladene Spezies exergon sein muss.^[16,27] Als Erfahrungswert gilt, dass die energetische Gesamttriebkraft des Elektronentransfers vom Donor zum Akzeptor der Energiedifferenz (dem Offset) zwischen dem LUMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors entspricht. Es scheint, dass diese Energiedifferenz mindestens 0.3 eV betragen muss, um die Excitonspaltung und die Ladungsdissoziation zu bewirken.^[28,29] Zugleich jedoch bringt eine größere Differenz zwischen den LUMOs offenbar keine Vorteile mit sich und bedeutet letztlich nur die Verschwendung von Energie, ohne dass ein Beitrag zur Solarzelleistung erzielt wird.^[30] Das ideale Polymer sollte also so ausgelegt sein, dass genau die Minstdifferenz zwischen den LUMOs resultiert; auf diese Weise würde bei der Excitonspaltung keine Energie verschwendet werden, und zugleich könnte man die Bandlücke des Polymers möglichst klein halten, um so eine möglichst hohe Lichtabsorption zu erzielen. Das LUMO eines idealen Polymers befände sich bei etwa 3.9 eV, wenn man eine LUMO-Energie von 4.2 eV für PCBM, das am häufigsten und erfolgreichsten eingesetzte Fullerenderivat, zugrunde legt.

Um die optimale HOMO-Energie zu bemessen, muss man Überlegungen zur Bandlücke des Polymers und dementsprechend zur Lichtabsorption anstellen und außerdem den Einfluss der Leerlaufspannung V_{oc} berücksichtigen. Je niedriger das HOMO liegt, desto höher ist die theoretisch erreichbare Leerlaufspannung, doch desto größer ist auch die Bandlücke, was die spektrale Überlappung mit dem Photonenfluss der Sonne verringert, der sein Maximum bei 1.8 eV (ca. 700 nm) hat. Ein Kompromiss lässt sich finden, wenn man bedenkt, dass eine Bandlücke von ca. 1.5 eV ein optimaler Wert für einen polymeren Absorber ist.^[31] Hieraus ergibt sich eine HOMO-Energie von ca. 5.4 eV, entsprechend einer maximal erreichbaren Leerlaufspannung V_{oc} von 1.2 V. Der optimale Wert von 1.5 eV geht aus einer detaillierten Analyse hervor, die den erreichbaren V_{oc} -Wert und die Bandlücke des Donors gegeneinander abwägt.^[32] Weitere Kriterien für ein ideales System sind eine breite Absorptionsbande des Polymers zwischen 4.1 und 1.5 eV und ein hoher Absorptionskoeffizient von mindestens 10^5 cm^{-1} . Ebenfalls gefordert ist eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, die dem Wert von PCBM entsprechen sollte ($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, gemessen unter raumladungsbegrenzten Bedingungen,^[33] oder $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, gemessen in einer FET-Anordnung^[34]); auf Einzelheiten der Ladungsträgerbeweglichkeit werden wir erst in den folgenden Abschnitten eingehen.

Es wurden mehrere Studien beschrieben, in denen auf der Grundlage des in Schema 1 gezeigten Solarzellmechanismus – und ganz analog zu den obigen Überlegungen – der theoretische oder empirische Entwurf eines optimal passenden Donorpolymers für PCBM versucht wurde.^[30,32,35] In jüngster Zeit kamen spezielle Überlegungen bezüglich der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Fulleren hinzu, die auf neuen, detaillierten Erkenntnissen zum Photoumwandlungsprozess beruhen und die den vereinfachten Mechanismus in Schema 1 in Frage stellen.

Der erste Vorgang, den man betrachten muss, ist die genaue Abfolge der Ereignisse, die – nach der Lichtabsorption und der Bildung des Excitons – zur Ladungstrennung im polymeren Donor führen. Nach dem allgemein akzeptierten Mechanismus findet ein direkter Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor statt, der sich an die Diffusion des Excitons zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche anschließt. Ein anderer möglicher Mechanismus (Schema 3) umfasst einen resonanten Förster-Energietransfer (FRET) vom Donor zum Akzeptor (nach vorheriger Anregung), der ein Exciton im Akzeptor erzeugt. Ein Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor durch Oxidation des Donors durch den angeregten Akzeptor führt dann zu einem freien Elektron und einem freien Elektronenloch, sofern sich die HOMOs der beiden Komponenten hinreichend unterscheiden, um eine Triebkraft für den Ladungstransfer bereitzustellen. Dieser Prozess wurde in kovalenten Oligomer-Fulleren-Dyaden in Lösung^[36] und bei Fullerenen im Festkörperzustand nachgewiesen.^[37]

In letzterem Fall wurde ein Farbstoff (Nilrot) mit PCBM in einer Polystyrolmatrix verblendet. Die kleinen Farbstoffmoleküle ahmen näherungsweise die Absorptions- und



Schema 3. FRET-Mechanismus der Sonnenenergieumwandlung.

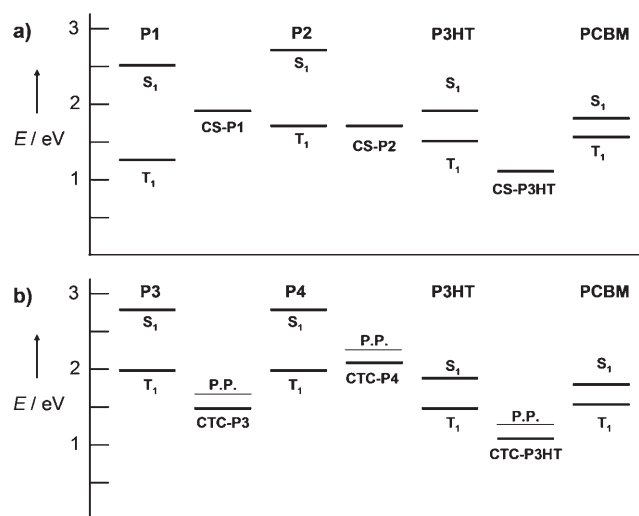
Emissionscharakteristik eines typischen konjugierten Polymers nach, liegen dabei aber räumlich getrennt von den PCBM-Molekülen in der Polymermatrix vor. Die Emission des Farbstoffs überlappt gut mit der schwachen Absorption von PCBM zwischen 500 und 700 nm (eine Voraussetzung für resonanten Energietransfer). In den zu Filmen verarbeiteten Blends wurde eine beträchtliche Fluoreszenzlöschung beobachtet, was als klarer Beleg für einen resonanten Energietransfer von Nilrot zu PCBM gewertet wurde. Die wichtige Schlussfolgerung aus solchen Studien ist, dass ein resonanter Energietransfer die Diffusionslänge der Excitonen in konjugierten Polymeren über den Grenzwert von ca. 5 nm hinaus vergrößern kann.^[38] Andernfalls wären Domänengrößen von ca. 10 nm erforderlich, um zu vermeiden, dass die Diffusion der Excitonen zum leistungsbegrenzenden Faktor wird. Ein weiterer Aspekt ist, dass Donor-Akzeptor-Paare, die einen wirkungsvollen resonanten Energietransfer mit anschließendem Ladungstransfer eingehen, in der Lage sein sollten, stabilisierte Excitonen auf niederenergetischen Positionen einzufangen. Es sei darauf hingewiesen, dass polymere Donoren mit Bandlücken unter 1.8 eV eine Emission erzeugen, die nicht mit der Absorption von C₆₀ überlappt, weshalb in diesem Fall der RET-Mechanismus auszuschließen ist.

Das letztendliche Resultat der beiden in Schema 1 und Schema 3 gezeigten Mechanismen ist im Wesentlichen das gleiche, dennoch kann der Grad, zu dem entweder der eine oder der andere Mechanismus am Gesamtprozess beteiligt ist, ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung neuartiger

Photovoltaikmaterialien sein, je nachdem, in welchem Ausmaß ein RET-Mechanismus die Diffusionslänge der Excitonen in einem Polymer vergrößern könnte. Darüber hinaus hat ein solcher Mechanismus zur Folge, dass auch die Energiedifferenz der HOMOs von Donor und Akzeptor ein relevanter Parameter wird und nicht einfach nur die LUMO-Differenz zu beachten ist. Die Voraussetzungen, die ein effektives Donor-Akzeptor-Paar für resonanten Energietransfer erfüllen muss, sind eine hohe Photolumineszenzausbeute des Donors und eine starke Überlappung zwischen der Emission des Donors und der Absorption des Akzeptors.

Es gibt noch einen weiteren Aspekt, der beim Entwurf konjugierter Polymere für eine Verwendung mit Fulleren-Akzeptoren zu beachten ist und der weit über das vereinfachte HOMO-LUMO-Diagramm in Schema 1 hinausgeht. Die energetischen Verhältnisse von Donor-Akzeptor-Paaren sind sehr viel komplexer als die einfachen Überlegungen zur LUMO-Differenz zwischen Donor und Akzeptor suggerieren. In einer kürzlich vorgestellten Studie^[39] wurden zwei Alkylthiophenpolymere, die niedrigere HOMO-Energien als P3HT aufweisen, mit PCBM verblendet, und die Energie- und Ladungstransferprozesse wurden untersucht und denen des P3HT/PCBM-Systems gegenübergestellt.

Für Polymer 1 (P1 in Schema 4a), das das niedrigste HOMO aufwies (5.6 eV; wobei anzumerken ist, dass in dieser Arbeit für PCBM ein LUMO von 3.7 eV angenommen wurde), wurde im PCBM-Blend die Bildung eines Triplett-



Schema 4. a) Energieniveaudiagramm, das den Einfluss der Energien der CS- und der Triplettzustände in einem Polymer-Fulleren-Paar auf die Wahrscheinlichkeit der Bildung freier Ladungsträger verdeutlicht. Die Energie des CS-Zustands von P1 (CS-P1), die durch die Differenz $E_{\text{LUMO}}(\text{Akzeptor}) - E_{\text{HOMO}}(\text{Donor})$ bestimmt ist, beträgt im P1/PCBM-Paar 1.9 eV; bei P2 beträgt sie 1.7 eV und bei P3HT ca. 1 eV. Die näherungsweise Singulett- (S_1) und Triplettenergien (T_1) der Komponenten sind dargestellt; für T_1 von PCBM ergeben sich ca. 1.55 eV. b) Ein analoges Energieniveaudiagramm, das den Einfluss der CTC- und der T_1 -Energien in einem Polymer-PCBM-Paar auf die Wahrscheinlichkeit der Bildung freier Ladungsträger verdeutlicht. Die CTC-Energien von P3, P4 und P3HT werden analog zu den CS-Energien auf etwa 1.5, 2.1 bzw. 1 eV geschätzt. Beim P3/PCBM-Paar ist der CTC der Zustand niedrigster Energie, beim P4/PCBM-Paar ist es der T_1 -Zustand von PCBM.

zustands nachgewiesen (anhand der photoinduzierten Absorption), während im Blend von P2, das ein HOMO von 5.4 eV aufwies, PCBM im Triplettzustand vorlag. Die Ergebnisse können durch Betrachtung der Energien der Triplettzustände der beteiligten Materialien und der ladungsgetrennten Zustände (CS-Zustände) der Donor-Akzeptor-Paare erklärt werden (Schema 4a). Die Energie des CS-Zustands wird als die Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors genommen und kann durch das in Schema 2 gezeigte Zwillingspaar repräsentiert werden. Hierbei ist anzumerken, dass der CS-Zustand durch Relaxation des Zwillingspaars die Form eines Exciplex annehmen kann (ein Exciplex ist ein Donor-Akzeptor-Paar, bei dem sich eine der Komponenten im angeregten Zustand befindet und das einen partiellen Ladungstransfer eingehen kann).^[40] Nach Anregung des Donors ergibt ein Ladungstransfer einen CS-Zustand, der auf unterschiedliche Weise weiterreagieren kann, je nachdem, wie seine Energie relativ zu den Triplettenergien von Donor und Akzeptor liegt. Wenn der CS-Zustand energetisch tiefer liegt als beide Triplettzustände (wie es bei P3HT und PCBM der Fall ist), kann er zur Bildung freier Ladungsträger führen. Liegt er dagegen höher als verfügbare Triplettzustände (wie es bei P1 und P2 der Fall ist; Schema 4a), kommt es bevorzugt zu einem Intersystem-Crossing innerhalb des CS-Zustands mit anschließendem Energietransfer, wobei keine freien Ladungen erzeugt, sondern vielmehr die verfügbaren Triplettzustände besetzt werden. Diese Studie unterstreicht, wie wichtig es ist, sämtliche Energieniveaus im betrachteten Donor-Akzeptor-Paar zu berücksichtigen.

Es gibt jedoch jüngste Hinweise darauf, dass bei der Auswahl eines effektiven polymeren Donors auch noch andere intermediäre Grenzflächenzustände betrachtet werden sollten. Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung^[41] liefert Belege für die Existenz eines Ladungstransferkomplexes (CTC) im Grundzustand, der durch die Wechselwirkung des Donors mit dem Akzeptor erzeugt wird. Der CTC ist ebenfalls so definiert, dass seine Energie gleich der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors ist. Der Hauptunterschied liegt darin, dass der CTC-Zustand ein Grundzustand ist, der Licht absorbieren und emittieren kann. Er ähnelt sehr stark einem Exciplex, nur dass ein Exciplex prinzipiell im angeregten Zustand vorliegt und nicht mit dem Grundzustand gekoppelt ist.^[42] Die Existenz eines CTC in Polymer-Fulleren-Kompositen wurde durch photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) (zur Messung der Absorbanz im Grundzustand) und durch Photolumineszenzspektroskopie (zur Messung der Emission) nachgewiesen. Der CTC ist im Wesentlichen ein ungeladener energetischer Zustand, der sich durch eine Grundzustandskopplung des Donor-HOMO und des Akzeptor-LUMO definiert, der aber keine im Grundzustand befindliche Ladungstransferspezies bildet.

Schema 4b verdeutlicht, wie die Existenz eines CTC den Prozess der Photoenergieumwandlung beeinflussen sollte, und zeigt außerdem ein komplexes Wechselspiel von energetischen Ereignissen auf, die beim Entwurf neuer polymerer Donoren berücksichtigt werden müssen. Im Beispiel von Schema 4b sind die Singulett- und Triplettenergien von drei

Polymeren – P3, P4 und P3HT – sowie von PCBM in Relation zu den Energien der CTCs und der Polaronpaare (P.P.; auch als Zwillingspaare bezeichnet) gezeigt. Das Energieniveau des Polaronpaares ist jeweils etwas über dem des CTC platziert, um anzudeuten, dass seine Erzeugung aus dem CTC Energie benötigt, obwohl das freie, relaxierte Polaronpaar eine niedrigere Energie als der CTC haben kann.

Je nach den relativen Lagen des CTC- und anderer verfügbarer Energieniveaus kann die Photoanregung zweierlei Folgen haben. Der CTC von P3 (einem Copolymer aus Fluoren und Triphenylamin) hat eine Energie von 1.5 eV und liegt damit unter allen anderen Zuständen (der T_1 -Zustand von PCBM befindet sich knapp oberhalb bei ca. 1.55 eV). Als Folge davon zeigt P3 eine starke Photolumineszenzlöschung in Blends mit PCBM und ermöglicht eine wirksame Photostromerzeugung in Solarzellen. Im Fall von P4 (Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl); PFO), dessen CTC bei 2.1 eV liegt, führt die Photoanregung eines Blends mit PCBM zur Emission aus dem PCBM-Singulettzustand (ca. 1.7 eV), ohne dass photovoltaische Aktivität auftritt. In diesem Fall folgt auf die Anregung des Donors ein Energietransfer zu PCBM, das dann entweder fluoreszieren kann (beobachtet) oder ein Intersystem-Crossing eingeht (nicht beobachtet). Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse für drei unterschiedliche Polymere sprechen klar für die Existenz eines CTC und untermauern dessen Rolle in den Ladungs- und Energietransferprozessen. Weitere Untersuchungen werden sicherlich mehr Details über die Eigenschaften der CTCs und deren Funktion in Polymer-Fulleren-Solarzellen aufdecken. Man beachte ferner, dass in Schema 4a und 4b das energetische Verhältnis von P3HT-CS und P3HT-CTC zu PCBM ideal für die Erzeugung von Zwillingspaaren ist.

Interessanterweise haben der RET-Mechanismus aus Schema 3 und der Mechanismus aus Schema 4 einige gemeinsame Aspekte, in denen sie sich zugleich vom einfachen Mechanismus in Schema 1 unterscheiden. Im Rahmen der RET-, CS- und CTC-Modelle hat die HOMO-Energie des Donorpolymers nicht nur einen entscheidenden Einfluss auf den V_{oc} -Wert, sie ist außerdem maßgeblich dafür, ob Photostrom erzeugt wird oder nicht. Diese Studien weisen auch darauf hin, dass das HOMO des Polymers wohl eine Mindestenergie aufweisen muss, damit im Komposit mit PCBM eine effiziente Bildung von Ladungsträgern stattfinden kann. Liegt das HOMO zu niedrig, dann wird der CS-Zustand (oder der CTC) eine hohe Energie aufweisen und eventuell über dem S_1 - und/oder dem T_1 -Zustand von PCBM liegen, sodass ein weiterer Verlustmechanismus auftreten kann. Wenn wir die LUMO-Energie von PCBM bei 4.2 eV und seinen T_1 -Zustand bei 1.55 eV annehmen (basierend auf der berichteten T_1 -Energie von C_{60}),^[43] dann muss der CS-Zustand oder der CTC bei 1.5 eV oder darunter liegen, wodurch das niedrigste HOMO des Donors bei 5.7 eV platziert wird. Offenbar legt dieser Sachverhalt auch eine Obergrenze für die in Polymer-PCBM-Solarzellen erreichbaren V_{oc} -Werte fest. Legt man die oben diskutierte ideale Bandstruktur eines Donorpolymers zugrunde, würde die HOMO-Energie von 5.4 eV einen CS-Zustand (und einen CTC) mit einer Energie von 1.2 eV ergeben, die deutlich unter der des T_1 -Zustands von PCBM (ca. 1.55 eV) liegt.

Letztendlich könnte die Photoenergieumwandlung auf einem der drei hier beschriebenen Mechanismen oder aber auf einer Kombination aller drei beruhen, wobei der jeweils vorherrschende Mechanismus von Polymer zu Polymer ein anderer sein könnte. Weitere Studien sind nötig, um diese Frage beantworten zu können.

4. Morphologie

Selbst wenn die elektronischen Verhältnisse von Donor und Akzeptor ideal sind, hängt die Leistung einer BHJ-Solarzelle immer noch von der physikalischen Wechselwirkung der Donor- und Akzeptorkomponenten ab, wie sie von der Morphologie des Komposits bestimmt wird. Die ideale BHJ-Solarzelle definiert sich als ein bikontinuierliches Komposit aus Donor und Akzeptor mit maximaler Grenzfläche für eine möglichst effiziente Dissoziation der Excitonen und einer mittleren Domänengröße, die der Diffusionslänge der Excitonen entspricht (5–10 nm). Die beiden Komponenten sollten phasensegregiert vorliegen (mit passender Längenskala), um eine möglichst hohe Ordnung in jeder Phase zu erreichen, sodass ein effektiver Ladungstransport entlang kontinuierlicher Transferwege zu den Elektroden möglich ist und die Rekombination freier Ladungen minimiert wird. Das Komposit sollte außerdem aus Lösung hergestellt werden können und durch Selbstorganisation zu seiner bevorzugten Morphologie kommen. Eine solche Synthese erfordert nur wenig Eingriff von außen und liefert gewöhnlich das Produkt mit der höchsten Langzeitstabilität. Diese Anforderungen bedingen, dass man die richtige Balance zwischen Mischen und Entmischen der beiden Komponenten herstellen kann.

Die Morphologie der aktiven Schicht hängt vom Wechselspiel zwischen mehreren intrinsischen und extrinsischen Variablen ab. Zu den intrinsischen Eigenschaften gehören solche, die unmittelbar dem Polymer und dem Fulleren innewohnen, sowie die fundamentalen Wechselwirkungsparameter zwischen den beiden Komponenten. Beispiele sind der Kristallzustand der beiden Materialien und ihre relative Mischbarkeit. Zu den extrinsischen Faktoren zählen alle externen Einflüsse, die mit der Fertigung des Bauelements einhergehen, z.B. die Wahl des Lösungsmittels, die Gesamtkonzentration der Blendkomponenten, die Abscheidungstechnik (Rotationsbeschichten, Tintenstrahldrucken, Walzengießen usw.), die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und Temperbedingen. Es ist klar, dass es eine immense Zahl an Faktoren gibt, die die Morphologie der aktiven Schicht beeinflussen, und dass diese je nach Polymer-Fulleren-Paar unterschiedliche Auswirkungen haben. Im Folgenden werden diese Faktoren am Beispiel der beiden prototypischen BHJ-Solarzellen MDMO-PPV/PCBM und P3HT/PCBM diskutiert.

Was die Morphologie betrifft, ist das MDMO-PPV/PCBM-Paar eines der am besten untersuchten Donor-Akzeptor-Paare für BHJ-Solarzellen, und die Ergebnisse wurden in aktuellen Übersichten zusammengefasst.^[44,45] Auf eine detaillierte Behandlung wollen wir darum verzichten und uns auf einige Schlüsselaspekte beschränken, aus denen sich all-

gemeine Rückschlüsse auf BHJ-Morphologien und Polymer-Fulleren-Wechselwirkungen ziehen lassen.

Ein erster wichtiger Punkt betrifft die Wahl des Lösungsmittels und dessen Einfluss auf die Morphologie der aktiven Schicht und die Solarzelleistung. Durch Abscheidung der aktiven Schicht aus Toluol wurden bei einem Polymer-Fulleren-Gewichtsverhältnis von 1:4 Umwandlungseffizienzen von etwa 0.9% erhalten. Bei Verwendung von Chlorbenzol als Lösungsmittel stieg die Effizienz drastisch auf 2.5%.^[46] Spektroskopische Studien belegten, dass dieser Unterschied rein morphologische Ursachen hat. In den aus Toluol abgeschiedenen Filmen wurden mikrometergroße PCBM-Cluster nachgewiesen, die in einer „Haut“ aus Polymer eingebettet sind.^[47] Dadurch resultiert ein nicht bikontinuierlicher Blend, in dem die Fulleren-Photolumineszenz nicht vollständig durch das Polymer gelöscht wird, was die makroskopische Phasensegregation belegt. In den aus Chlorbenzol abgeschiedenen Filmen wurden dagegen in einem deutlich homogenen und bikontinuierlicheren Komposit PCBM-Cluster mit Größen unter 100 nm beobachtet.

Bezüglich der besseren Leistungsmerkmale der aus Chlorbenzol erhaltenen Filme können zwei Ursachen ausgemacht werden: 1) Die Längenskala der Phasensegregation ist von der gleichen Größenordnung wie die Diffusionslänge der Excitonen, und 2) die Filme verfügen über stärker ausgeprägte bikontinuierliche Eigenschaften, was den Ladungstransport erleichtert. Die großen Unterschiede in der Morphologie können in erster Linie der unterschiedlichen Löslichkeit von PCBM in Chlorbenzol und in Toluol zugeschrieben werden, wobei Chlorbenzol das deutlich höhere Lösungsvermögen hat (4.2 gegenüber ca. 1 Gew.-%).^[44] Die Folge ist, dass in Toluol-Lösungen schon sehr früh eine Clusterbildung einsetzt, sodass bei der Abscheidung des Films relativ große Cluster wachsen können.

Das obige Beispiel macht deutlich, wie wichtig die Wahl des Lösungsmittels für die Erzeugung homogener Lösungen ist. Ein ebenfalls entscheidendes Kriterium ist die inhärente Mischbarkeit der beiden Komponenten, da diese die Film-morphologie bestimmt. Dies hat zur Folge, dass die Morphologie von der Zusammensetzung abhängt und dass es eine optimale Zusammensetzung gibt, bei der eine maximale Solarzelleistung erreicht wird. Die inhärente Mischbarkeit wird durch die Thermodynamik der Polymer-Fulleren-Wechselwirkung bestimmt, die zudem von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. Beim MDMO-PPV/PCBM-System ist es offenbar so, dass sich die beiden Komponenten bei Zusammensetzungen, die für die Solarzellerstellung relevant sind, im nichtmischbaren Bereich befinden und somit Phasensegregation auftritt. Hinweise darauf ergeben sich aus der Tatsache, dass ein hoher Gewichtsanteil an Fulleren relativ zum Polymer benötigt wird, um ein Durchdringungsnetzwerk zu erzeugen. Eine geringe Mischbarkeit wird insbesondere beim Tempern zum Problem, da sie dazu führt, dass selbst bei kurzen Temperzeiten und unterhalb der Glas-temperatur T_g des Polymers eine makroskopische Phasentrennung auftritt.^[48] Diese Ergebnisse stützen den Befund, dass ein Polymer-Fulleren-Blend mit nanoskalig phasengetrenten Domänen thermodynamisch instabil ist und nur durch kinetisch

kontrolliertes Abfangen der bevorzugten Morphologie erzeugt werden kann (indem man ein Lösungsmittel verwendet, in dem beide Komponenten gut löslich sind, und die Geschwindigkeit der Lösungsmittelverdampfung kontrolliert).

Um Vergleiche mit anderen Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen anstellen zu können, seien hier die Parameter der MDMO-PPV/PCBM-Solarzelle zusammengefasst. Filme, die durch Schleuderbeschichtung aus Chlorbenzol erhalten wurden, sind durch die Parameter $V_{oc} = 0.82$ V, $J_{sc} = 5.25$ mA cm⁻² und FF = 0.61 charakterisiert, was unter AM1.5-Bedingungen bei 80 mW cm⁻² (bei einem Faktor 0.753 für die spektrale Fehlanpassung) zu einer Umwandlungseffizienz von 2.5 % führt.^[46] Um technisch korrekt zu sein, sollten AM1.5-Messungen bei 100 mW cm⁻² ausgeführt und um spektrale Fehlanpassungen korrigiert werden, die durch die Lichtquelle oder die Kalibrierung der Lichtquelle induziert werden. Das technische Vorgehen zur Sammlung akkurater Daten wurden bereits beschrieben.^[49,50] In diesem Aufsatz beziehen wir alle Effizienzen auf AM1.5-Bedingungen mit Intensitäten von 80–100 mW cm⁻², unabhängig davon, ob eine spektrale Fehlanpassung korrigiert wurde oder nicht.

Die effektivste Polymer-Fulleren-Kombination für BHJ-Solarzellen ist das P3HT/PCBM-System, mit Wirkungsgraden von 4 bis 5 % und darüber.^[3–5,51–53] Werte über 5 % konnten bislang allerdings nicht allgemein reproduziert werden, Werte nahe der 5 % dagegen werden immer mehr zum Standard für P3HT/PCBM-Solarzellen. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, ist die elektronische Wechselwirkung zwischen diesen zwei Komponenten generell günstig. Der Faktor aber, der bei dieser Art von Solarzelle letztendlich über die Leistung entscheidet, ist die Morphologie der aktiven Schicht (sowie die Fähigkeit, diese gezielt einstellen zu können).

Die effizienteste Variante der P3HT/PCBM-BHJ-Solarzellen hat mehrere Optimierungsstufen durchlaufen. Die erste betraf das Gewichtsverhältnis der beiden Materialien. Während beim MDMO-PPV/PCBM-System aus Mischbarkeitsgründen ein Polymer-Fulleren-Blend im Verhältnis 1:4 verwendet werden musste, erwiesen sich hier Polymer-Fulleren-Verhältnisse von 1:1^[4] oder 1:0.8^[3,5] als optimal. In einigen Studien wurden auch bei niedrigeren Verhältnissen wie 1.0:0.6 oder 1.0:0.43 optimierte Leistungsdaten erzielt.^[51,54] Diese Befunde sprechen dafür, dass die Mischbarkeit von P3HT und PCBM viel höher ist als die von MDMO-PPV und PCBM. Als Lösungsmittel wird im Allgemeinen Chlorbenzol verwendet,^[3,5] das sowohl PCBM als auch P3HT sehr gut löst. Vergleichbare Leistungsdaten wurden jedoch auch mit 1,2-Dichlorbenzol erzielt.^[4,57]

Die besten Solarzellen^[3] wurden mit einer Lösung aus 10 mg mL⁻¹ P3HT und 8 mg mL⁻¹ PCBM in Chlorbenzol erhalten, die nach Schleuderbeschichtung einen relativ homogenen Kompositfilm lieferte, der oberhalb einer Längenskala von einigen Nanometern keine oder nur geringe Phasensegregation zeigte. Für solche unbehandelten Filme beschrieben Ma et al. Energieumwandlungsausbeuten von <1 % unter AM1.5-Bedingungen,^[3] während andere Arbeitsgruppen auch Ausbeuten von >2 % angeben. Die Unterschiede können auf unterschiedliche Filmfertigungstechniken zurückgeführt werden, wie wir weiter unten noch diskutieren werden. Die schwache Umwandlungsausbeute der

frisch abgeschiedenen Filme wird im Allgemeinen einer gering ausgeprägten Morphologie zugeschrieben, denn statt eines bikontinuierlichen Netzwerks mit gut ausgebildeten und geordneten Leitungsbahnen, wie sie für einen effizienten Ladungstransport benötigt werden, erhält man zunächst ein innig vermischtes Komposit aus Donor und Akzeptor. Die homogene Morphologie der frisch abgeschiedenen Filme wurde durch 2D-NMR-Techniken bestätigt, die ein hohes Ausmaß an Wechselwirkungen zwischen den Hexylseitenketten des Polymers und den Fullerenkäfigen belegen.^[55]

Die innige und homogene Vermischung der Komponenten in diesen durch Schleuderbeschichtung aufgetragenen Filmen bestätigt, dass P3HT und PCBM eine stärkere, günstigere Wechselwirkung eingehen als MDMO-PPV und PCBM. Es kann außerdem gefolgert werden, dass die kinetisch kontrollierte Morphologie, die anfangs erhalten wird, instabil gegen Phasensegregation ist, da die beiden Komponenten die starke Tendenz haben, unabhängig zu kristallisieren. Durch überlegte Anwendung einer externen Einflussgröße, z. B. Wärme oder Lösungsmitteldampf, kann die Phasensegregation von P3HT und PCBM hin zur Bildung bikontinuierlicher Domänen gelenkt werden.

Eine Vielzahl an Methoden wurde genutzt, um die Morphologie des aktiven Films im Hinblick auf die Solarzelleistung zu optimieren. Die häufigste Technik beruht auf einem Temperprozess, der erstmals von Padinger et al. beschrieben wurde.^[56] Die Wärmebehandlung der aktiven Schicht bei Temperaturen oberhalb der Glastemperatur T_g von P3HT (dafür wurden 110 °C angegeben,^[57] allerdings wird kein scharfer Übergang beobachtet, sodass der exakte Wert umstritten ist) führt dazu, dass 1) die Polymerketten sich neu ausrichten können und 2) die Fullerenmoleküle frei im Komposit diffundieren und sich in einer thermodynamisch günstigeren Weise anordnen können. Die durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erhaltenen Aufnahmen in Abbildung 3 veranschaulichen diese Veränderungen in der Morphologie. Die Abbildungen 3a und b zeigen einen 1:1-Blend aus P3HT (Rieke Metals) und PCBM vor bzw. nach dem Tempern. Die Aufnahmen belegen die Bildung eines nanoskaligen phasenetrennten bikontinuierlichen Netzwerks. Die Abbildungen 3c und d zeigen einen Fall, bei dem die Temperprozedur zur Phasentrennung und zur Bildung von makroskopischen Domänen in einem 1:1-Blend aus P3HT und PCBM geführt hat. Die Beziehung zwischen der Struktur des P3HT und der thermischen Stabilität des Komposits werden weiter unten diskutiert.

In einer anderen Studie, in der TEM und Feinbereichsbeugung (SAED) als Analysenmethoden genutzt wurden,^[58] wurde die Bildung großer Kristallfasern aus P3HT beobachtet, die aus den kleinen fasrigen Strukturen entstehen, die bei der Schleuderbeschichtung erzeugt werden. Die Fasern wachsen in Richtung der zwischen den Ketten verlaufenden π -Achse des Polymers. P3HT kristallisiert schneller und bereitwilliger als PCBM, allerdings wird das thermisch induzierte Wachstum der kristallinen P3HT-Domänen von einer freien Diffusion der Fullerenmoleküle im Kompositfilm begleitet, was zur Aggregation von PCBM in langsamer kristallisierenden Domänen führt. Mithilfe einer ausgeklügelten Temperprozedur, bei der Heizdauer und Temperatur sorg-

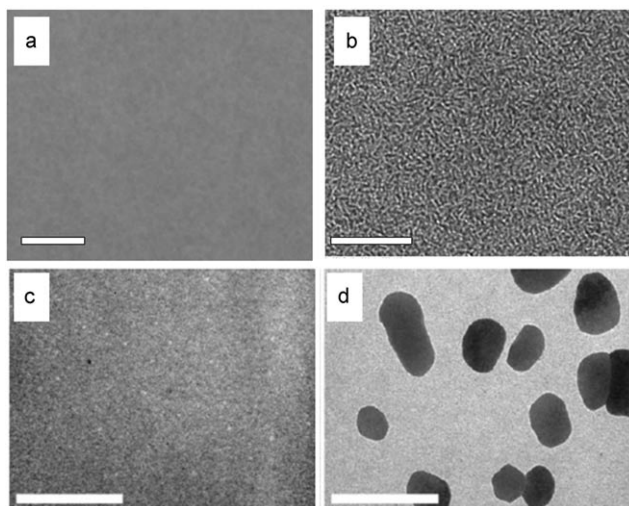


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von P3HT/PCBM-Kompositen. a) Unbehandelter 1:1-Blend aus Rieke-P3HT (Regioregularität = 92 %) und PCBM (Maßstab 0.5 µm); b) die gleiche Probe nach 30 min Tempern bei 150 °C (Maßstab 0.5 µm). (Wiedergabe mit Genehmigung aus *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13 988–13 989.) c) Unbehandelter 1:1-Blend aus P3HT (Regioregularität > 96 %) und PCBM (Maßstab 2 µm); d) die gleiche Probe nach 1 h Tempern bei 140 °C (Maßstab 2 µm). (Wiedergabe mit Genehmigung aus *Adv. Mater.* **2006**, 18, 206–210.)

fältig geregelt werden, wurde ein bikontinuierliches Netzwerk mit nanoskaliger Phasensegregation erhalten. Dass es gelingt, die Domänengröße in kurzen Heizphasen zu steuern – dies ist beim MDMO-PPV/PCBM-System nicht der Fall –, wird dem Umstand zugeschrieben, dass das sich rasch bildende Netzwerk aus P3HT-Fasern die Diffusion der PCBM-Moleküle bremst und auf diese Weise den Grad der Phasensegregation kontrolliert. Die hochgeordneten bikontinuierlichen Netzwerke aus P3HT und PCBM, die aus einer solchen Temperbehandlung resultieren, führen zu deutlich höheren Wirkungsgraden von 4 bis 5 %, die dem heutigen Stand der Technik entsprechen. Abbildung 4 illustriert die Auswirkungen einer Temperbehandlung auf die Strom-Spannungskennlinie und die externe Quantenausbeute (EQE, auch IPCE = incident photon-to-current efficiency; Verhältnis (in %) zwischen geflossenen Elektronen und auftreffenden Photonen bei einer einzelnen Wellenlänge) für typische P3HT/PCBM-Solarzellen. Die Daten zeigen, dass eine Temperbehandlung in einer deutlich verbesserten Quantenausbeute über das gesamte Absorptionsspektrum des Komposits resultiert.

Die genauen Empfehlungen zur Temperbehandlung weichen von Bericht zu Bericht ab, was die Tatsache widerspiegelt, dass sich experimentelle Parameter wie die Art der Polymerprobe, Abscheidungsbedingungen und das Polymer-Fulleren-Verhältnis stark auf die Morphologie direkt nach der Schleuderbeschichtung auswirken und infolgedessen auch den Verlauf der Temperbehandlung bestimmen. Gängige Temperprozeduren verwenden Temperaturen zwischen 100 und 150 °C über Zeiträume von 1 min bis 2 h. Generell gilt, dass die Temperbehandlung nach dem Abscheiden der Kathode (im Allgemeinen Aluminium) vorgenommen werden sollte, da ansonsten schlechtere Geräteleistungen resultie-

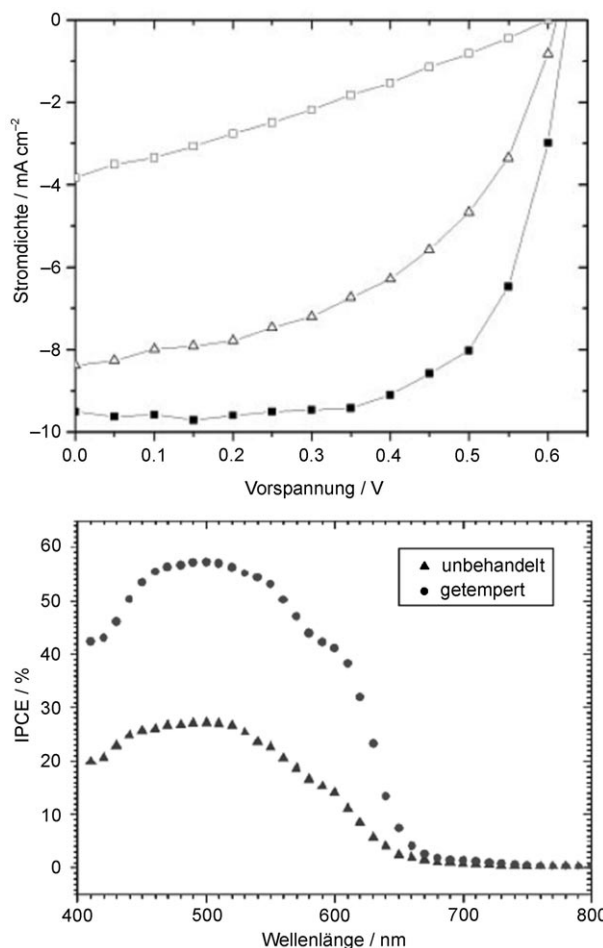


Abbildung 4. Oben: Strom-Spannungs-Kurven für eine P3HT/PCBM-Solarzelle vor dem Tempern (□, $\eta = 0.82\%$), nach 30 min Tempern bei 70 °C (△, $\eta = 3.2\%$) und nach 30 min Tempern bei 150 °C (■, $\eta = 5\%$). (Wiedergabe mit Genehmigung aus *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617–1622.) Unten: EQE-Spektrum einer P3HT/PCBM-Solarzelle vor (▲) und nach dem Tempern (●). (Wiedergabe mit Genehmigung aus *Nano Lett.* **2005**, 5, 579–583.)

ren.^[59–61] Ursache sind geometrische Einschränkungen, die eine Verkleinerung der Längenskala und die Verringerung der Phasensegregation bewirken.

Ähnliche Verbesserungen der Solarzelleistung wurden auch mit anderen Techniken wie dem Lösungstempern oder der kontrollierten Lösungsmittelverdampfung erzielt. Yang und Mitarbeiter leisteten bahnbrechende Arbeiten zur kontrollierten Lösungsmittelverdampfung bei der Filmbildung in P3HT/PCBM-Solarzellen.^[4,62] Bei der Herstellung von 1:1-Blends aus P3HT und PCBM durch Schleuderbeschichtung aus 1,2-Dichlorbenzol wirkte sich die Geschwindigkeit der Lösungsmittelverdampfung (die vor dem Abscheiden der Kathode vorgenommen wurde) stark auf die resultierende Solarzelleistung aus. Wenn der abgeschiedene Film vor der Al-Abscheidung 20 min in einer abgedeckten Petri-Schale getrocknet wurde (ohne weitere Temperbehandlung), resultierte eine Energieumwandlungseffizienz von 3.52 %. Wurde der gleiche Film 3 min im Stickstoffstrom getrocknet, betrug die Energieumwandlungseffizienz nur noch 2.80 %. Eine beschleunigte Lösungsmittelverdampfung durch Erwärmen des

Substrats auf 50 oder 70 °C führte zu noch kleineren Effizienzen von 2.10 bzw. 1.36 %. Dieses Experiment verdeutlicht, dass sowohl die Gegenwart als auch die Verweilzeit der Lösungsmittelmoleküle einen Einfluss auf die Phasenumbildung haben – mit den in etwa gleichen Resultaten wie bei einer Temperbehandlung.

In weiteren Experimenten wurde gefunden, dass die durch Lösungsmittelverdampfung optimierte Effizienz von 3.52 % durch eine anschließende Temperprozedur (110 °C, 10 min) auf 4.37 % gesteigert werden konnte. Dies könnte bedeuten, dass entweder die 20-minütige Verdampfungszeit nicht ausreichend war, um eine optimale Umbildung der Morphologie zu gewährleisten, oder dass Tempern eine wirksamere Triebkraft für die Filmbildung ist. Längere Temperzeiten führten zu einer geringeren Maximaleffizienz in dieser Funktionseinheit, was wohl daraus resultiert, dass die Phasensegregation auf einer größeren als der optimalen Längenskala stattfindet. Ähnliche Ergebnisse wurden auch erhalten, wenn ein echtes Lösungstempern vorgenommen wurde.^[63]

Andere Arbeiten lassen den Schluss zu, dass durch Lösungstempern bessere Leistungsdaten erzielt werden könnten als durch Tempern der Filme. Ein 1:1-Film aus P3HT und PCBM, der aus Chloroform abgeschieden und 4 min bei 110 °C getempert wurde, ergab einen Wirkungsgrad von 3.1 %, während ein aus dem gleichen Blend bestehender Film, der aus einer Dichlorbenzollösung durch 12-stündiges Verdampfen des Lösungsmittels in einer verschlossenen Petri-Schale erzeugt wurde, einen Wirkungsgrad von 3.7 % ergab.^[64] Die Filmdicke scheint ebenfalls eine wichtige Variable zu sein, denn in der gleichen Studie wurde gezeigt, dass die optimale Filmdicke von durch schnelles Verdampfen erhaltenen Filmen ca. 100 nm betrug, während für die durch Lösungstempern erzeugten Filme ca. 300 nm optimal waren.

Dieses ungleiche Verhalten könnte unmittelbar mit Unterschieden in den Ladungsträgerbeweglichkeiten innerhalb der aktiven Schichten zusammenhängen. Für die aus Chloroform abgeschiedenen und bei 110 °C getemperten Filme wurden raumladungsbegrenzte Lochbeweglichkeiten von $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen, bei den dickeren Filmen, die durch langsames Verdampfen von Dichlorbenzol erzeugt wurden, betrug dieser Wert $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einer Erhöhung der Lochbeweglichkeit um den Faktor 45, die einer günstigeren Umordnung von P3HT während der langsamen Lösungsmittelverdampfung zugeschrieben wird. Die höhere Beweglichkeit ließ die Verwendung eines dickeren Films zu, was wiederum eine stärkere Absorption und demzufolge einen höheren Photostrom (bis zum Erreichen der Raumladungsgrenze) ermöglichte. An der Raumladungsgrenze verläuft die Bildung von Löchern in der aktiven Schicht schneller als ihr Abtransport aus dem Film. Der Aufbau von Raumladung vermindert den Füllfaktor und den Gerätewirkungsgrad.

Die oben diskutierten Befunde zeigen, dass ein Temper-schritt benötigt wird, damit sich die Polymerketten in einer Weise ausrichten, die eine maximale Ladungsträgerbeweglichkeit zulässt. Gleichermäßen wichtig ist die Optimierung der Filmdicke, die wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die Wahl der Temperbedingungen hat. Zum Beispiel be-

richteten Li et al.^[60] dass 1:1-Blends von P3HT und PCBM ihr optimales Leistungsverhalten (4 %) bei einer Filmdicke von 63 nm nach 10 min Tempern bei 110 °C erzielen. 155 nm dicke Filme führten unter denselben Bedingungen zu Wirkungsgraden von nur etwa 2 %. In Anbetracht der sehr unterschiedlichen Polymerstrukturen (Regioregularität, Molekulargewicht, Polydispersität usw.) und Herstellungsbedingungen scheint es insgesamt schwierig, allgemeine Aussagen über den optimalen Wert bestimmter Parameter zu machen.

Die obigen Ergebnisse geben zwar keine eindeutige Auskunft darüber, ob nun ein Lösungstempern oder das Tempern des abgeschiedenen Films die generell bessere Methode ist, zumindest aber zeigt sich, dass hocheffiziente Solarzellen nur hergestellt werden können, wenn die Morphologie der aktiven Schicht präzise eingestellt werden kann. Eine Temperbehandlung führt unmittelbar zu einem stärkeren Lichtabsorptionsvermögen, da die größere Ordnung sowohl im Polymerrückgrat als auch zwischen den Polymermolekülen zu einer Rotverschiebung der Absorptionskante (und dadurch zu einer Verbreiterung des Absorptionsspektrums) und demzufolge zu einer Erhöhung des Absorptionskoeffizienten des Polymers führt.^[65,66] Im untersuchten P3HT/PCBM-Fall wurde beobachtet, dass der getemperte Blend 60 % mehr Photonen absorbiert als nichtgetemperte Blends. Ein zweiter Effekt des Temperns ist ein Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit in den geordneten Filmen, wie es oben beschrieben wurde.

Ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von organischen Photovoltaikzellen hat die „molekulare“ Optimierung der beiden in der aktiven Schicht eingesetzten Komponenten gespielt. Mit PCBM wurden bislang die besten Ergebnisse erzielt; allerdings gibt es kaum systematische Untersuchungen über alternative Fullerenstrukturen, und es ist unklar, ob PCBM irgendeinen inhärenten Vorteil gegenüber anderen möglichen Fullerenen hat. Tatsächlich ergaben jüngste Untersuchungen löslicher Fullenderivate in Kombination mit P3HT Wirkungsgrade von ungefähr 4.5 % unter AM1.5-Bedingungen, ohne dass man größere Optimierungen vorgenommen hätte.^[67] Dies lässt vermuten, dass die weitere Feinabstimmung der Fullerenstruktur auf die Vorgaben des polymeren Donors zu leistungsfähigeren Kompositfilmen führen könnte.

In die Optimierung der Polymerkomponente wurde dagegen ein beträchtlicher Forschungsaufwand investiert, der letztendlich zur weiten Verbreitung von P3HT als Solarzellkomponente geführt hat. Die wichtigsten Variablen bei diesem Polymertyp sind das Molekulargewicht und die Regioregularität (RR; definiert als der Prozentanteil der Kopf-Schwanz-Verknüpfungen im Polymer), und es wurden etliche Studien ausgeführt, um den Einfluss dieser Parameter auf die Eigenschaften von P3HT sowohl in reinen Filmen als auch in BHJ-Solarzellen mit PCBM zu ergründen. Die für die Solarzelleistung relevanten Parameter sind in beiden Fällen die Lichtabsorption und die Lochbeweglichkeit. Bei den Kompositfilmen ist außerdem die Wechselwirkung zwischen P3HT und PCBM (die ebenfalls vom Molekulargewicht und von der Regioregularität abhängt) von entscheidender Bedeutung.

Der häufigste P3HT-Typ für BHJ-Solarzellen ist das von der Firma Rieke Metals produzierte P3HT mit Elektronik-

qualität, das ein Minimum an Katalysatorresten und anderen Metallverunreinigungen enthält, die die Solarzelleleistung beeinträchtigen könnten. Dieses Polymer hat eine RR von 90–93 % und ein Molekulargewicht M_n von etwa 30 kDa bei einer Polydispersität (PDI) von ca. 2 (bestimmt durch Größenausschlusschromatographie, SEC).^[68] Abweichungen in der Regioregularität oder im Molekulargewicht von diesen Werten haben eindeutige Auswirkungen auf die Eigenschaften des Polymers und sein Leistungsverhalten in der Solarzelle. Bei reinem P3HT führt eine Erhöhung der Regioregularität zu 1) einer Rotverschiebung der Dünnschichtabsorption,^[69] 2) einer Steigerung des Festkörperabsorptionskoeffizienten^[70] und 3) einer Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit.^[71]

Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Festkörperabsorption ist deutlich ausgeprägt, wie Studien von Zen et al. ergaben.^[72] Die Autoren untersuchten vier P3HT-Proben mit M_n -Werten zwischen 2.2 und 19 kDa (PDI = 1.2–1.5) und fanden unterschiedliche optische Eigenschaften, die mit dem bloßen Auge zu erkennen waren. Das Polymer mit dem niedrigsten Molekulargewicht bildete einen gelben Film (auch nach dem Tempern) mit einem Absorptionsmaximum (λ_{\max}) bei 450 nm, während die Probe mit 19 kDa einen violetten Film mit λ_{\max} von 555 nm ergab. In Lösung unterscheiden sich die λ_{\max} -Werte dagegen kaum. Man vermutet, dass die starke Rotverschiebung bei den höhermolekularen Proben im Festzustand Folge einer effektiveren Packung der Polymerketten ist. Dieses Ergebnis wird durch Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeit in einer FET-Anordnung untermauert, die ergaben, dass die Lochbeweglichkeit in den getemperten Filmen um drei Größenordnungen ansteigt, wenn von der 2.2-kDa- zur 19-kDa-Probe übergegangen wird.

Kline et al.^[73] beobachteten einen ähnlichen Effekt bei hochregioregulären Proben (RR > 98 %) von P3HT mit M_n zwischen 4 und 30 kDa. Dieser Studie zufolge ist aber sowohl das hoch- als auch das niedermolekulare P3HT befähigt, hochgeordnete Filme mit kohärenten π - π -Stapelstrukturen zu bilden. Die Blauverschiebung der Absorbanz, die bei den niedermolekularen Polymeren auftritt, wird auf die gegenüber den hochmolekularen Proben geringere Zahl an Doppelbindungen in der Hauptkette und die daraus folgende begrenzte effektive Konjugationslänge zurückgeführt. Des Weiteren wurde ein Korngrenzenmodell vorgeschlagen, demzufolge die niedermolekularen Polymere zu kristallinen Nanostäben aggregieren, die auf statistische Weise packen und für den Ladungstransport ungünstige Korngrenzen bilden. Bei höheren Molekulargewichten wird dagegen die Bildung eines echten semikristallinen Polymers vermutet, in dem die kristallinen Domänen über die Polymerketten effektiv verbunden sind, sodass ein wirksamer Ladungstransport stattfinden kann. Ganz gleich, wie man die Nanostruktur der Polymerfilme betrachtet, lässt sich eindeutig feststellen, dass höheres Molekulargewicht und höhere Regioregularität des Polymers zu einer stärkeren Lichtabsorption und einem effizienteren Ladungstransport führen.

Der Einfluss des Molekulargewichts und der Regioregularität wurde auch in Filmen aus P3HT/PCBM-Blends untersucht. In einer detaillierten Studie fanden Schilinsky et al.^[74] einen starken Einfluss des P3HT-Molekulargewichts

auf die Solarzelleleistung. Fünf 1:1-Blends aus PCBM und P3HT mit M_n -Werten von 2.2 bis 19 kDa (PDI = 1.2–1.9) und identischen RR-Werten wurden verglichen. Die Proben mit $M_n < 10$ kDa zeigten deutlich blauverschobene Absorptionsspektren und eine insgesamt schwache Gesamtabsorption im sichtbaren Spektrum, zusammen mit beträchtlich niedrigeren Lochbeweglichkeiten. Die erhaltenen Solarzellen hatten Energieumwandlungsausbeuten kleiner 0.5 %. Polymere mit $M_n > 10$ kDa ergaben Ausbeuten von 2–3 % und EQE-Werte über 40 % im Wellenlängenbereich 400–650 nm. Dies lässt den Schluss zu, dass P3HT mit $M_n < 10$ kDa keinen effektiven Photoneinfang und Ladungstransport bewirken kann. Dies ist in Einklang mit den oben diskutierten Ergebnissen für reine P3HT-Filme. Bei höheren Molekulargewichten (20–50 kDa) wurden keine Untersuchungen zum Einfluss von M_n angestellt.

Während übereinstimmend gefunden wurde, dass die optischen Eigenschaften und das Ladungstransportverhalten in reinen P3HT-Filmen und in 1:1-Blends mit PCBM in gleicher Weise vom P3HT-Molekulargewicht abhängen, ist man sich über die Auswirkungen der Regioregularität auf die Solarzelleleistung noch uneins. In Anbetracht der Eigenschaften reiner P3HT-Filme kann vermutet werden, dass höhere Regioregularitäten zu einem besseren Photovoltaikverhalten führen, da Polymere mit hohem RR-Wert eine ausgeprägte Kristallinität und dementsprechend hohe Lochbeweglichkeit aufweisen und außerdem über günstige Absorptionseigenschaften verfügen.

Tatsächlich wurde diese Annahme in einer ersten Studie von Kim et al.^[70] zum Einfluss der Regioregularität von P3HT bestätigt. Drei P3HT-Proben mit RR-Werten von 90.7, 93 und 95.2 % wurden bezüglich ihres Leistungsverhaltens verglichen. Unter AM1.5-Bedingungen zeigten Solarzellen, die aus 1:1-Blends dieser Polymere mit PCBM hergestellt wurden (2 h Tempern bei 140 °C), Energieumwandlungsausbeuten von 0.7, 1.8 bzw. 2.4 %. Zu beachten ist, dass die M_n -Werte der drei Proben 23.7, 17.8 bzw. 14.2 kDa betrugen. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass in derselben Arbeit eine P3HT-Probe mit einem RR-Wert von 95.4 % und einem M_n -Wert von 11.6 kDa beschrieben wurde, die im 1:1-Blend mit PCBM nach weiterer Optimierung einen Wirkungsgrad von 4.4 % ergab. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass eine Erhöhung der Regioregularität des Polymers zu einer verbesserten Solarzelleleistung führt. Da in dieser Studie nur die P3HT-Probe mit dem höchsten RR-Wert weiteren Optimierungen unterzogen wurde, wäre es interessant zu erfahren, wie sich solche Optimierungsversuche auf die anderen Polymere mit niedrigeren RR-Werten ausgewirkt hätten. Dies scheint wichtig angesichts früherer Ergebnisse von Ma et al.,^[3] die für einen 1:0.8-Blend aus P3HT und PCBM fanden, dass der Wirkungsgrad von 0.82 auf ca. 5 % steigt, wenn der Film 1 h bei 150 °C getempert wird. Die Parameter des in dieser Studie verwendeten Polymers (von Rieke Metals) waren RR \approx 90–93 % und $M_n \approx$ 30 kDa.

Wenn wir annehmen, dass das Molekulargewicht nicht für die Unterschiede im Leistungsverhalten verantwortlich ist, so überrascht es, dass das von Ma et al. verwendete P3HT mit 90–93 % RR zu drastisch besseren Wirkungsgraden führt als die von Kim et al. untersuchten Proben mit RR-Werten von

90.7 und 93 %. In beiden Studien waren die P3HT/PCBM-Blends durch Schleuderbeschichtung aus Chlorbenzol erzeugt worden, wobei aber unterschiedliche Konzentrationen eingesetzt wurden (Kim: 60 mg mL⁻¹, Ma: 18 mg mL⁻¹) und auch die Zusammensetzung der Blends leicht unterschiedlich war (1:1 bzw. 1:0.8). Während die Ergebnisse von Kim et al. den eindeutigen Schluss zulassen, dass höhere RR-Werte effizientere BHJ-Solarzellen ergeben, scheint es mit Blick auf die Ergebnisse von Ma et al., dass die Frage, inwieweit kleine Änderungen im RR-Wert die Solarzelleistung beeinflussen, noch nicht schlüssig beantwortet ist. Vor allem ist zu bedenken, dass die untersuchten Bauelemente in unterschiedlichen Ausmaßen optimiert worden sind.

Die Folgerung, dass eine Maximierung des RR-Werts der P3HT-Komponente einen schlussendlichen Vorteil mit sich bringt, wird auch durch eine kürzliche Studie von Sivula et al. in Frage gestellt.^[68] In dieser Arbeit wurde der Einfluss des RR-Werts auf die thermische Stabilität von P3HT/PCBM-Solarzellen untersucht. Eine P3HT-Probe mit einem RR-Wert von 96 % und $M_n = 28$ kDa und ein geringfügig modifiziertes P3HT mit einem effektiven RR-Wert von 91 % und $M_n = 22$ kDa wurden verglichen. Das modifizierte Polymer ist ein statistisches Copolymer aus 96 % 3-Hexylthiophen und 4 % 3,4-Dihexylthiophen. Der geringfügige Einbau des 3,4-Dihexylmonomers führt zur Bildung einer definierten Zahl an Kopf-Kopf-Verknüpfungen, wodurch die Regioregularität verringert wird. Für beide Polymere wurden Energieumwandlungsausbeuten von über 4 % beobachtet (4.3 % für die Probe mit 96 % RR und 4.4 % für die Probe mit 91 % RR). Zwar muss bedacht werden, dass die Probe mit 91 % RR ein Copolymer unbekannter Sequenzverteilung ist, dennoch lassen diese Ergebnisse (zusammen mit denen von Ma et al.) den Schluss zu, dass eine Erhöhung der Regioregularität nicht zwangsläufig gefordert ist, um eine Verbesserung der Solarzelleistung zu erzielen. Des Weiteren ist die Rolle der Polydispersität unbekannt.

Ein wichtiges Ergebnis aus der Arbeit von Sivula et al.^[68] ist der Befund, dass die thermische Stabilität der BHJ-Kompositschicht offenbar vom RR-Wert des Polymers abhängt. Während die Probe mit 91 % RR nach 30 min Tempern bei 150 °C ihre nanoskalige Phasenseparation beibehalten hatte, wurden im P3HT/PCBM-Komposit mit 96 % RR mikrometergroße PCBM-Aggregate beobachtet. Die thermische Stabilität der Morphologie und damit der Solarzelleistung der Probe mit 91 % RR ist in Einklang mit den Ergebnissen von Ma et al. für die P3HT-Proben mit 90–93 % RR. Es ist ganz offensichtlich, dass weitere detaillierte Studien zum Einfluss der Regioregularität des Polymers benötigt werden.

Für Vergleichszwecke seien die Daten der besten P3HT/PCBM-Solarzellen (1.0:0.8) hier genannt: Energieumwandlungsausbeute ca. 5 %, $V_{oc} = 0.63$ V, $J_{sc} = 9.5$ mA cm⁻² und FF = 0.68. Wie man feststellt, ist die Leerlaufspannung V_{oc} kleiner als in MDMO-PPV/PCBM-Zellen, so wie man es aufgrund der HOMO-LUMO-Differenz zwischen Donor und Akzeptor erwartet (siehe Abbildung 2). Am auffälligsten ist, dass die Stromdichte in den P3HT/PCBM-Zellen nahezu doppelt so groß ist wie in den MDMO-PPV/PCBM-Zellen. Dies folgt in erster Linie aus der erhöhten Lichtabsorption, die wiederum auf einem breiteren Absorptionsspektrum

sowie auf dem Umstand beruht, dass in den P3HT-Systemen größere Mengen an Polymer vorliegen als in den MDMO-PPV-Systemen.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der zu beachten ist, sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten der optimierten Blends. Für reines MDMO-PPV unter raumladungsbegrenzten Bedingungen (realisiert mithilfe eines Diodenaufbaus) wurde eine Lochbeweglichkeit von ca. 10⁻⁷ cm² V⁻¹ s⁻¹ gemessen.^[75] Demgegenüber weist ein Blend mit PCBM beim optimalen Verhältnis von 1:4 eine weitaus höhere Lochbeweglichkeit von 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹ auf. Die Ursache für diesen starken Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit beim Verblenden mit PCBM ist höchstwahrscheinlich in der Morphologie zu finden. Reine MDMO-PPV-Filme weisen eine ungeordnete Morphologie auf, bei der die Polymerketten in gewundenen, ringförmigen Konformationen vorliegen.^[76] Es wird vermutet, dass die deutlich höheren Lochbeweglichkeiten der perkolierten Blends darauf zurückzuführen sind, dass das PCBM die Polymerkomponente in eine Konformation zwingt, die für eine effizientere Packung und damit einen schnelleren Ladungstransport zwischen den Polymerketten günstiger ist.

Eine weitere Beobachtung ist, dass die Lochbeweglichkeit bei einem PCBM-Gewichtsanteil über 67 % in Blends mit MDMO-PPV nicht weiter steigt.^[77] Dies ist genau der Schwellenwert, ab dem reine PCBM-Domänen in einer kontinuierlichen Matrix von 1:1-MDMO-PPV/PCBM vorliegen.^[78] Dieser Befund lässt den Schluss zu, dass eine Maximierung der PCBM-Menge, die in engem Kontakt zu MDMO-PPV ist, ein Weg sein kann, dessen Ladungstransportvermögen zu maximieren. Im Unterschied dazu misst man für reines P3HT typische raumladungsbegrenzte Beweglichkeiten von 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹, und in getemperten P3HT/PCBM-Blends werden ganz ähnliche Werte erreicht.^[65] Dieses Ergebnis zeigt, dass bei P3HT-Zellen die Steuerung durch die Morphologie ausschließlich auf der Fähigkeit des Polymers beruht, seine Struktur in eine effektiv ladungstransportierende Phase umzuordnen. Sowohl in P3HT- als auch in MDMO-PPV-Blends liegt die Elektronenbeweglichkeit in der Größenordnung von 10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹, was in etwa dem Wert von reinem PCBM entspricht. Die Bedeutung, die ein unausgeglichener Elektronen- und Lochtransport für die Funktion einer Solarzelle haben kann, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Unsere Betrachtungen zum Einfluss der Polymorphologie in Polymer-Fulleren-Solarzellen lassen sich so zusammenfassen, dass die Möglichkeit, eine nach theoretischen Vorgaben erwünschte Morphologie einzustellen, von ganz entscheidender Bedeutung für die Optimierung der Solarzelleistung ist. Beim Design neuer Polymere und Fullerene für BHJ-Solarzellen ist zu beachten, dass eine Optimierung der elektronischen Struktur allein nicht genügt. Es ist überaus wichtig, dass sich das Material in einer Weise verarbeiten lässt, dass die resultierende Kompositstruktur eine zum effizienten Ladungstransport befähigte Morphologie hat.

5. Überlegungen zur Optimierung von Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen

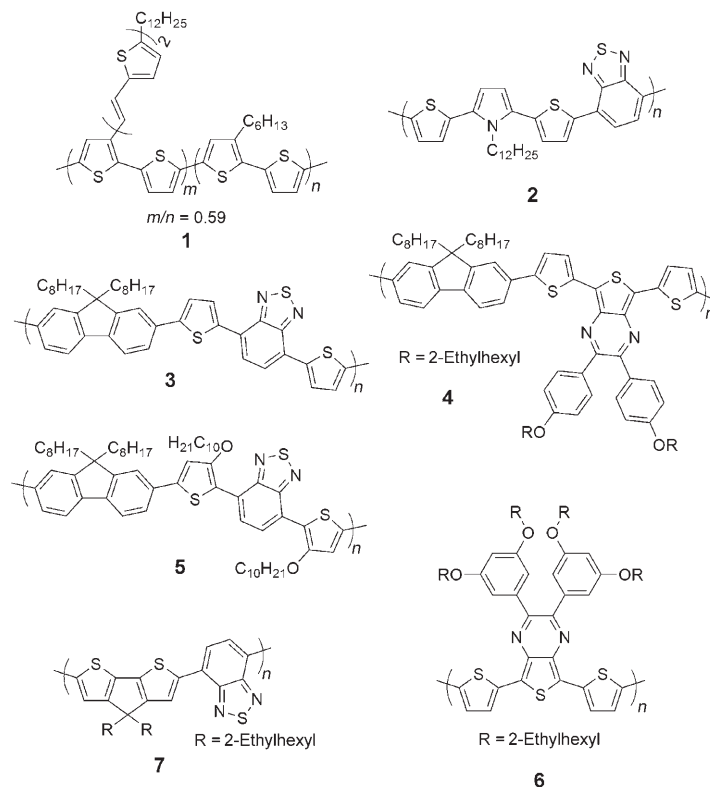
In den beiden vorigen Abschnitten wurden die Einflüsse der elektronischen Struktur des Donors und Akzeptors sowie der Morphologie des Komposits diskutiert. Die derzeit besten BHJ-Solarzellen bestehen aus P3HT/PCBM- und MDMO-PPV/PCBM-Kompositen, es werden aber große Anstrengungen unternommen, die Leistungsfähigkeit solcher Bauelemente zu verbessern und neue Materialien zu finden, die höhere Quantenausbeuten ermöglichen. Voraussetzung hierfür ist ein vertieftes Verständnis der Prozesse und Wechselwirkungen, die das Leistungsverhalten von Solarzellen beeinflussen. In den folgenden Abschnitten betrachten wir einige wichtige Strategien, die mit dem Ziel einer verbesserten Solarenergieumwandlung verfolgt wurden, und diskutieren einige Konzepte, die bei der Suche nach effizienteren Materialien hilfreich sein sollten.

5.1. Neue Materialien

An den oben beschriebenen BHJ-Solarzellen auf der Basis von MDMO-PPV/PCBM- und P3HT/PCBM-Kompositen wird deutlich, welche Optimierungsarbeit erforderlich ist, um zu effizienten Polymer-Fulleren-Solarzellen zu gelangen. Daneben gab es auch Versuche, mithilfe gänzlich anderer Strategien einige der prinzipiellen Einschränkungen dieser Systeme zu überwinden. Diese Einschränkungen lassen sich unmittelbar erkennen, wenn man sich den grundlegenden Mechanismus der Photoenergieumwandlung in excitonischen Solarzellen betrachtet (siehe Schema 1), beginnend mit der Lichtabsorption.

Der Photonenfluss von der Sonne zur Oberfläche der Erde erreicht sein spektrales Maximum bei ca. 1.8 eV (700 nm), weshalb weder MDMO-PPV (optische Energielücke $E_g = 2.2$ eV) noch P3HT ($E_g = 1.9$ eV) zu einer optimalen Photonabsorption befähigt sind. Rechnungen zufolge absorbiert P3HT nur ca. 46 % der eingestrahnten Solarphotonen,^[31] und dies auch nur im Wellenlängenbereich zwischen 350 und 650 nm. Der Grund für die Einschränkung ist in erster Linie in einer begrenzten Spektralbreite und weniger im Absorptionkoeffizienten zu sehen, da konjugierte Polymere gewöhnlich extrem hohe Absorptionskoeffizienten von etwa 10^5 cm^{-1} haben.^[79] Ein Polymer, das Photonen bis hinab zu 1.1 eV einfangen könnte, würde etwa 77 % der Solarphotonen absorbieren können.^[21] Es gab daher Versuche, das Absorptionsspektrum der Polymerkomponente in den Nahinfrarotbereich auszudehnen oder zu verschieben. Die häufigste Strategie bestand darin, ein Polymer mit kleiner Bandlücke zu verwenden, wodurch Wirkungsgrade bis 3.5 % in Fulleren-Polymer-Solarzellen erzielt wurden.^[31] Um mehr Solarphotonen einzufangen, genügt es allerdings nicht, nur eine geringere Absorptionsschwelle zu realisieren. Was man benötigt, ist eine größere Überlappung mit dem Sonnenspektrum bei gleichbleibend hohen Absorptionskoeffizienten und geeigneten Energieniveaus für die Wechselwirkung mit PCBM.

Ein erster Ansatz zielte auf die Verbreiterung der Absorption bekannter Polymere über den UV- und sichtbaren Bereich. Ein sehr gutes Beispiel sind Poly(3-vinylthiophene) wie **1**.^[80] Die Einführung von Chromophoren, die über die 3-



Vinylgruppe an das Polymerrückgrat konjugiert sind, führt zu einer Verbreiterung derjenigen Wellenlängenbereiche, in denen eine hohe Lichtumwandlungsausbeute erzielt werden kann. In einem direkten Vergleich von Polymer-PCBM-Solarzellen ergab Polymer **1** einen Wirkungsgrad von 3.2 % gegenüber 2.4 %, die mit P3HT erhalten wurden. Dieses bessere Leistungsverhalten von **1** kann einem erhöhten Photostrom im Bereich 400–500 nm zugeschrieben werden. Es ist durchaus bemerkenswert, dass ein Copolymer wie **1** trotz seiner ataktischen Struktur hohe Wirkungsgrade in 1:1-Blends mit PCBM erzielt. Es wurden noch weitere Poly(3-vinylthiophene) beschrieben, die Wirkungsgrade über 1 % erreichen.^[81]

Der zweite und häufigere Ansatz zur Erhöhung der Spektralbreite nutzt Polymere mit kleiner Bandlücke.^[82] Damit sind meist Polymere mit Bandlücken unter 1.5 eV gemeint, bisweilen aber auch Polymere, deren Bandlücke kleiner als die von P3HT ist (d.h. < 1.9 eV). In mehreren Fällen sind Wirkungsgrade im Bereich von 1 bis 3.5 % erzielt worden. Die Verbindungstypen **2–7** repräsentieren einige der bislang erfolgreichsten Polymere. Die häufigste Methode zur Synthese von Polymeren mit kleiner Bandlücke ist der Donor-Akzeptor-Ansatz, bei dem das Polymerrückgrat aus abwechselnd elektronenreichen und elektronenarmen Einheiten besteht.^[83] Die besten Materialien, die bisher beschrieben wurden, enthalten fast immer Benzothiadiazol

(oder analoge Einheiten) als Akzeptorkomponente in Kombination mit unterschiedlichen Donoren.

Das Polymer **2**, Poly[*N*-dodecyl-2,5-bis(2-thienyl)pyrrol]-*alt*-[2,1,3-benzothiadiazol]] (PTPTB), erzielt im 1:3-Blend mit PCBM einen Wirkungsgrad von ca. 1%.^[28] Seine kleine Bandlücke (≈ 1.6 eV) ermöglicht es, dass sich der Photostrombereich in diesem Bauelement bis fast 800 nm erstreckt, sodass der gesamte sichtbare Bereich gut abgedeckt wird. Allerdings erreichen 70 nm dicke Filme der Blends EQE-Spitzenwerte von nur ca. 20 %, da am Absorptionsmaximum (λ_{max}) von 550 nm gerade 40 % der eingestrahnten Photonen absorbiert werden.

Eine andere Klasse von Polymeren sind die APFO-Polymere (z. B. **3**, ein Poly[2,7-(9,9-dialkylfluoren)]-*alt*-[5,5-(4,7-di-2'-thienyl-2,1,3-benzothiadiazol)]], die in 1:3- oder 1:4-Blends mit PCBM Wirkungsgrade bis 2.8%^[84] und EQE-Spitzenwerte von über 50 % im Bereich 350–600 nm erzielen.^[85] Anzumerken ist aber, dass die hohe Leistungsfähigkeit der APFO-Polymere in erster Linie nicht einer gesteigerten Absorption zugeschrieben werden kann, da die Bandlücke von **3** ca. 1.9 eV beträgt und die V_{oc} -Werte in der Größenordnung von 1 V liegen. Durch Modifizierungen an der Struktur und Einführung des viel stärkeren Akzeptors Thienopyrazin konnte die Bandlücke auf 1.6 eV in APFO-Green 5 (**4**) gesenkt werden.^[86] In diesem Fall wurden Wirkungsgrade bis 2.2 % in 1:3-Blends mit PCBM bei einer Filmdicke von 140 nm gemessen. Bei 700 nm, der Wellenlänge also, bei der der Photonenfluss seinen Maximalwert erreicht, wurden EQE-Werte bis 40 % gemessen, während die V_{oc} -Werte auf 0.6 V sanken. Die hohen Ströme (9 mA cm^{-2}) und ein beachtlicher Füllfaktor (0.4–0.5) weisen dennoch auf einen brauchbaren Ansatz für Polymere mit kleiner Bandlücke hin.

Das verwandte Polymer **5** ergab ebenfalls Wirkungsgrade von 1.6 % in 1:4-Blends mit PCBM.^[87] Die gegenüber **3** kleinere Bandlücke von **5** (1.78 eV) rührt von der stärkeren Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der elektronenreichen 3-Alkoxythiophen-Einheiten her. Für ein weiteres Thienopyrazin-Polymer (**6**) wurden Wirkungsgrade von ca. 1.1 % bei einer Bandlücke von 1.2 eV beschrieben.^[88] Unseres Wissens ist dies das Polymer mit der kleinsten Bandlücke, das einen Wirkungsgrad von mehr als 1 % erzielt. Für 1:4-Blends von **6** und PCBM wurden eine Photostromerzeugung bis 1000 nm und V_{oc} -Werte von 0.56 V gefunden. Der entscheidende Punkt dieser Studie liegt darin, dass es den Autoren mithilfe sorgfältiger Modifizierungen gelungen ist, die Bandlücke ihres Polymers gegenüber der von P3HT um 0.7 eV zu verkleinern und zugleich den V_{oc} -Wert nahezu konstant zu halten (Verringerung um ca. 0.05 V). Entscheidend für den Erfolg waren die elektronischen Parameter: eine gemessene LUMO-LUMO-Differenz von 0.45 eV und eine gemessene (Donor-HOMO)-(Akzeptor-LUMO)-Differenz von 1.01 eV, basierend auf einer elektrochemischen Bandlücke von 1.46 eV (optische Energielücke $E_g = 1.2$ eV).

Das Polymer, mit dem die bislang besten Ergebnisse in Solarzellen erzielt wurden, ist Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-[4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)]] (**7**).^[89] Es weist eine optische Energielücke von ca. 1.45 eV auf und zeigte in einem 1:1-Blend mit PCBM

eine Energieumwandlungsausbeute von 2.7 %, einen V_{oc} -Wert von 0.65 V, ein Spitzen-EQE-Wert von ca. 30 % sowie eine Photostromerzeugung bei Wellenlängen jenseits von 900 nm. Das exzellente Leistungsverhalten von **7** kann einem breiten Absorptionsspektrum und einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit ($2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in FETs) zugeschrieben werden. Die Tatsache, dass 1:1-Blends mit PCBM Wirkungsgrade von annähernd 3 % erreichen, korreliert mit der gegenüber anderen Polymeren verbesserten Mischbarkeit von **7** mit PCBM. Mit einem C_{70} -Derivat von PCBM (C_{70} -PCBM oder [70]PCBM) wurden sogar Wirkungsgrade bis 3.5 % erzielt.^[31,89] Hauptursache für diese Steigerung ist, dass C_{70} im sichtbaren Bereich sehr viel stärker absorbiert als C_{60} . Die hohe Symmetrie von C_{60} hat zur Folge, dass niederenergetische Übergänge formal dipolverboten sind, sodass trotz einer Bandlücke von 1.8 eV eine sehr schwache Absorption im sichtbaren Bereich resultiert.

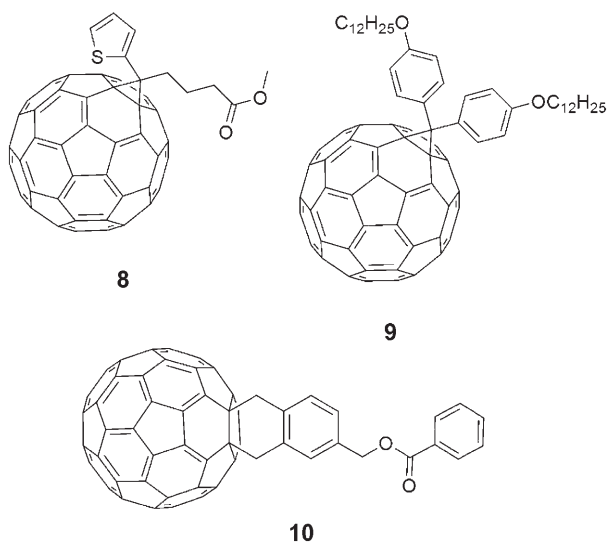
C_{70} hat dagegen eine unsymmetrische Struktur und absorbiert deshalb im sichtbaren Bereich stark.^[90] Tatsächlich sind die gemessenen Extinktionskoeffizienten von [70]PCBM bei 600 nm fast fünfmal und bei 475 nm fast zwanzigmal höher als die von [60]PCBM.^[91] Nach dem ersten Befund, dass MDMO-PPV/[70]PCBM-Bauelemente vor allem wegen eines besseren Photoneneinfangs^[90] Energieumwandlungsausbeuten von 3.0 % sowie beträchtlich höhere Kurzschlussstromdichten und externe Quantenausbeuten als analoge [60]PCBM-Systeme erreichen, wurde [70]PCBM mehrfach eingesetzt, um verbesserte Polymersolarzellen zu erhalten. Mit MDMO-PPV/[70]PCBM wurden die besten Wirkungsgrade bei einem Verhältnis von 4.6:1 erzielt, während im Fall von [60]PCBM das Optimum bei 4:1 lag. Dies spiegelt die schlechtere Mischbarkeit von [70]PCBM mit MDMO-PPV wider, in Einklang mit den auch generell niedrigeren Löslichkeiten höherer Fullerene.

Es sind mehrere Beispiele für die Verwendung von [70]PCBM und anderen löslichen C_{70} -Derivaten beschrieben worden, vor allem in Kombination mit Polymeren mit kleiner Bandlücke, um so deren Absorptionsbereich in den kurzwelligen sichtbaren Bereich zu erweitern.^[92–94] Zum Beispiel wurden Wirkungsgrade bis 2.4 % in 1:4-Blends des Polymers **5** mit [70]PCBM erzielt, was eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Wert von 1.6 % ist, der mit [60]PCBM erhalten wurde. Das verbesserte Leistungsverhalten wird hauptsächlich den beträchtlich höheren EQE-Werten im Wellenlängenbereich 350–600 nm zugeschrieben. Die Verwendung des noch größeren C_{84} -Derivats ([84]PCBM) führte dagegen zu deutlich geringeren Solarzelleleistungen, trotz der sogar noch stärkeren Absorption von [84]PCBM im sichtbaren Bereich. Ursache hierfür ist wohl die sehr schlechte Löslichkeit von [84]PCBM.^[91]

Insgesamt lässt sich festhalten, dass Strategien, die auf eine Optimierung sowohl der Polymer- als auch der Fullerenstruktur abzielen, zu deutlichen Verbesserungen des Lichteinfangvermögens über breitere Spektralbereiche führen können. Durch Verwendung neuartiger Komponenten wurden inzwischen Wirkungsgrade von 3.5 % erreicht, und es ist vorauszusehen, dass gründliche Optimierungen der Morphologie, wie sie im Fall der P3HT/PCBM-Blends bereits vorgenommen worden sind, zu Wirkungsgraden über 5 %

führen werden. Aspekte, auf die es bei der Verwendung von Polymeren mit kleiner Bandlücke entscheidend ankommt, sind: breite Absorptionsspektren, hohe Absorptionskoeffizienten der dünnen Filme, hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und effektive physikalische und elektronische Wechselwirkungen mit der Fullerenkomponente.

Neben höheren Fullerenen wurden auch einige lösliche C_{60} -Derivate für eine Verwendung in PCBM-Blends synthetisiert (**8–10**) und mit wechselndem Erfolg in BHJ-Solarzellen



getestet. Das Hauptaugenmerk lag in diesem Fall nicht auf der Erhöhung der Lichtabsorption, sondern auf der Verbesserung der Mischbarkeit, der Ladungsträgerbeweglichkeit und anderer Parameter, die von der Struktur des löslichen Fullerenes abhängen. Ein weiterer Anreiz für die Untersuchung neuer löslicher C_{60} -Derivate ist der Wunsch, eine fundamentale Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu entwickeln, um auf diese Weise eine Orientierungshilfe für die gezielte Verbesserung der Solarzelleistung durch Verwendung optimierter Fulleren-Akzeptoren zu erhalten. Wie bereits erwähnt wurde, führten Substitutionen des Fullerenes mit einer Vielzahl von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen nur zu geringfügigen Änderungen in der elektronischen Struktur. Das Augenmerk liegt deshalb darauf, die Löslichkeitsvermittelnde Gruppe so zu optimieren, dass der richtige Grad an Mischbarkeit mit dem jeweiligen polymeren Donor erreicht wird, sodass eine „ideale“ Morphologie thermodynamisch günstig wird oder zumindest kinetisch abgefangen werden kann.

Das Konzept, Fullerene zu entwickeln, die mit spezifischen Polymeren kompatibel sind, hat ein großes Potenzial zur Verbesserung von Solarzelleistungen durch Optimierung der Morphologie. In einer einfachen Versuchsreihe wurden PCBM-Derivate mit unterschiedlichen Alkylesterendgruppen (Methyl bis Hexadecyl) synthetisiert und in Solarzellenanwendungen getestet.^[95] Die Löslichkeit der Fullerenderivate nahm mit länger werdender Alkylkette zu, doch der Wirkungsgrad der MEH-PPV-Kompositsolarzellen (MEH-PPV = Poly[2-Methoxy-5-(2-ethylhexyl)-1,4-phenyl]-alt-(vinyl)) erreichte beim Butylesterderivat sein Maximum.

Die anfängliche Erhöhung der Solarzelleistung mit länger werdender Alkylgruppe wurde der besseren Mischbarkeit des Fullerenes mit MEH-PPV zugeschrieben. Die wieder schwächer werdende Leistung bei noch längeren Alkylketten ist dann vermutlich auf eine sinkende Ladungsträgerbeweglichkeit in der Fullerenphase infolge der längeren Alkylketten zurückzuführen.

Auch andere Variationen der PCBM-Struktur wurden untersucht. So ergab das vor kurzem beschriebene Thienyl-analogon von PCBM^[96] (ThCBM, **8**) in 1:1-Blends mit P3HT Wirkungsgrade bis 3.0%. Eine Vielfalt weiterer PCBM-Analoga wurde in jüngster Zeit beschrieben, es wurden aber keine besonderen Vorteile gegenüber PCBM festgestellt.^[25] Versuche, drastische Veränderungen an der Struktur der Löslichkeitsvermittelnden Gruppe vorzunehmen, führten meist zu schlechteren Solarzelleistungen. Ein interessanter Fall ist das Diphenylfulleren DPM-12 (**9**),^[97] das deutlich besser löslich und mit MDMO-PPV und P3HT besser mischbar ist als PCBM. Die bessere Mischbarkeit scheint zur Bildung weniger gut definierter Phasen und damit zu einem weniger effektiven Ladungstransport zu führen, sodass eine stärkere Ladungsträgerrekombination resultiert. Dieser Umstand, zusammen mit einer 40-mal niedrigeren Elektronenbeweglichkeit als in PCBM, hat ein schwächeres Leistungsverhalten zur Folge. Mit Dihydronaphthylfullerenen wie **10**^[67] wurde bislang nur eine Klasse von löslichen Fullerenen beschrieben, deren Leistungsverhalten dem von PCBM nahekommt. In einer Testreihe wurde die elektronische Struktur des terminalen Benzolrings systematisch variiert, vom Trimethoxy- zum Perfluorderivat. Das einfache Benzoat **10** ergab das beste Leistungsverhalten mit (nichtoptimierten) Wirkungsgraden von 4.5% in P3HT-Solarzellen bei einem Polymer-Fulleren-Verhältnis von 1:0.82, während P3HT/PCBM-Systeme, die in einer Vergleichsstudie hergestellt wurden, einen Wirkungsgrad von 4.4% bei einem optimalen Verhältnis von 1:0.67 zeigten.

5.2. Optimierung auf der Grundlage konzeptueller und mechanistischer Überlegungen

Ein weiterer Parameter, der für Optimierungen herangezogen werden kann, ist die Excitonendiffusionslänge des Polymers. Bei Polymer-Fulleren-Solarzellen, die über eine hochdefinierte und optimierte Morphologie verfügen, sollte die Excitonendiffusionslänge kein begrenzender Faktor für die Solarzelleistung sein, da Polymer- und Fullerenphase hier innig vermengt sind. Für die große Mehrzahl der Polymer-Fulleren-Solarzellen gilt dies jedoch nicht; in diesen Fällen ist die Excitonendiffusionslänge in der Tat ein Problem. Zu ihrer Optimierung wurden verschiedenste Strategien vorgeschlagen.

Der erste Ansatz, der in Abschnitt 3 bereits diskutiert worden ist, greift auf die Möglichkeit eines resonanten Energietransfers zurück, um so die Excitonendiffusionslänge effektiv zu vergrößern. Ein zweiter Ansatz beruht darauf, ein auf Triplett- anstelle von Singulett-Excitonen basierendes System zu verwenden. Triplett-Excitonen haben den Vorteil einer beträchtlich längeren Lebensdauer (10^{-6} s gegenüber

10^{-9} s). Da die Excitonendiffusionslänge sowohl von der Beweglichkeit als auch von der Lebensdauer der Excitonen abhängt, könnte eine Verlängerung der Lebensdauer unmittelbar zu einer größeren Excitonendiffusionslänge führen. Dieser Ansatz wurde bei der Entwicklung von Doppelschicht-Solarzellen eingesetzt,^[98] ist aber für Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen bislang nicht genutzt worden. Anzumerken ist, dass an der Photostromerzeugung in typischen C_{60} -Doppelschichtzellen hauptsächlich Triplett-Excitonen beteiligt sind.^[111]

Ein weiterer Vorteil von Systemen, die Triplett-Excitonen als angeregte Donorspezies bilden, ist die stark verringerte Wahrscheinlichkeit der Zwillingpaar-Rekombination. Der Triplett-Ansatz wurde kürzlich von Guo et al. genutzt,^[99] die ein Platinacetylid-Polymer einsetzen, in dem ein effizientes schweratominduziertes Intersystem-Crossing möglich ist ($K_{isc} > 10^{11} \text{ s}^{-1}$), das zur ausschließlichen Bildung von Triplett-Excitonen im Polymer führt. Mit einem 1:4-Blend des Polymers mit PCBM wurde ein Wirkungsgrad von ca. 0.25 % erzielt, trotz der nur geringen Spektralüberlappung des Polymers mit dem Sonnenspektrum. Das dennoch gute Leistungsverhalten der Solarzelle wurde dem Umstand zugeschrieben, dass der ladungstrennte Zustand des Donor-Akzeptor-Paares ausreichend weit unter dem Triplett-Zustand des Donorpolymers liegt, sodass die auf die Photoanregung folgende Ladungstrennung begünstigt ist. Sehr wichtig ist, dass das Zwillingpaar, das nach dem Ladungstransfer und vor der Erzeugung freier Ladungen gebildet wird, mit dem Triplett-Zustand spinkorreliert ist, sodass der direkte reverse Elektronentransfer spinverboten ist und die Rekombination des Zwillingspaars unterbunden wird. Dies unterscheidet sich grundlegend von der Situation bei Singulett-Excitonen, wo es infolge der hohen Coulomb-Bindungsenergie des Elektron-Loch-Zwillingspaars bei organischen Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante zu einer effektiven, spinerlaubten Zwillingpaar-Rekombination kommt.

Zwischen dem Moment, in dem ein Exciton an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche ein Elektron-Loch-Zwillingpaar erzeugt hat, und dem, in dem die Ladungen an den Elektroden gesammelt werden, gibt es drei Hauptprozesse, die betrachtet werden müssen: Zwillingpaar-Rekombination, bimolekulare Rekombination und Ladungstransport. Alle drei Parameter beeinflussen die Quantenausbeute, mit der die gebildeten Ladungen letztlich gesammelt werden. Es wird geschätzt, dass im Fall von MDMO-PPV nur 60 % der gebildeten Zwillingpaare dissoziieren und zum Kurzschlussstrom beitragen.^[100] Die Zwillingpaare können entweder rekombinieren oder zu freien Ladungen getrennt werden, wobei jeder Prozess eine charakteristische relative Geschwindigkeit hat und die Geschwindigkeit der Ladungstrennung vom elektrischen Feld abhängt.

Die Tatsache, dass nur 60 % der Zwillingpaare unter Kurzschlussbedingungen dissoziieren, bewirkt den Hauptverlustmechanismus in MDMO-PPV/PCBM-Solarzellen. Interessanterweise ist der Dissoziationsgrad von der Zusammensetzung des Blends abhängig, insbesondere vom PCBM-Gehalt.^[77] Beim optimalen 4:1-Verhältnis (80 Gew.-% PCBM) können 60 % der Zwillingpaare getrennt und an der

Elektrode gesammelt werden. Ein Absenken des Fullerengehalts auf 67 % führt zu einer Abnahme der Ladungstrennungsausbeute auf etwa 37 %. Diese Abnahme wird in erster Linie durch die verringerte Dielektrizitätskonstante bei niedrigerem Fullerengehalt verursacht, denn höhere Dielektrizitätskonstanten unterstützen gewöhnlich die Elektron-Loch-Trennung. Bei P3HT/PCBM-Blends ist die Situation etwas anders, und es wird geschätzt, dass 90 % der Zwillingpaare unter Kurzschlussbedingungen in getemperten Blends dissoziieren.^[65] Dies trägt zum überlegenen Leistungsverhalten von P3HT/PCBM-Solarzellen bei. Die Ursache für die wirksamere Ladungstrennung in P3HT-Blends ist eine längere Lebensdauer der Zwillingpaare und ein größerer mittlerer Abstand zwischen den Ladungen im Zwillingpaar. Trotz der sehr ähnlichen Ladungsträgerbeweglichkeiten in P3HT/PCBM- und MDMO-PPV/PCBM-Solarzellen sowie der Tatsache, dass das PPV-System einen höheren V_{oc} -Wert ergibt, führt somit die verbesserte Ladungstrennungsausbeute zusammen mit der erhöhten Lichtabsorption zu einem verbesserten Leistungsverhalten der P3HT-Systeme.

Ein weiterer Aspekt bei BHJ-Systemen ist die bimolekulare Rekombination. Es ist leicht einzusehen, dass es innerhalb der eng verflochtenen Kompositstruktur zu häufigen Begegnungen und damit Rekombinationen gegensätzlicher Ladungen an den Phasengrenzen kommt. Nicht alle bimolekularen Rekombinationen tragen zum Verlustmechanismus bei, da das anfängliche Produkt einer bimolekularen Rekombination ein Zwillingpaar ist, das wie oben beschrieben erneut dissoziieren kann. Das Problem der bimolekularen Rekombination in Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen wurde durch Koster et al. untersucht.^[101] Die Geschwindigkeit dieser Rekombination wird durch die Phase mit der niedrigsten Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die schnellsten Ladungsträger (Elektronen im Fall der P3HT- und MDMO-PPV-Komposite mit PCBM) die Phasengrenzfläche nicht überqueren können und auf den langsamsten Ladungsträger „warten“ müssen, um zu rekombinieren.^[102]

Das Ausmaß der bimolekularen Rekombination hängt daher von den Ladungsträgerbeweglichkeiten in den beiden Phasen ab. Im Wesentlichen führen höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten sowohl zu einer stärkeren Ladungsträgerextraktion als auch zu einer stärkeren bimolekularen Rekombination. Es ist daher notwendig, optimale Ladungsträgerbeweglichkeiten in beiden Phasen herzustellen und diese optimal aufeinander abzustimmen. In einer kürzlich erschienenen Studie^[102] wurde der Versuch unternommen, diese Beziehung herzuleiten. Sowohl für MDMO-PPV/PCBM- als auch für P3HT/PCBM-Systeme wurden Elektronenbeweglichkeiten μ_e und Lochbeweglichkeiten μ_h von 10^{-3} bzw. $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Es wird angenommen, dass im optimalen Fall die Beweglichkeiten ausgeglichen sind und von 10^{-1} bis $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reichen. Bei Beweglichkeiten in der Größenordnung von $\mu_e = 10^{-6}$ und $\mu_h = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sollten 45 % der Ladungsträger unter den für die Herleitung dieser Beziehungen angenommenen Bedingungen bimolekulare Rekombinationen eingehen. Für den Fall, dass die Beweglichkeiten $\mu_e = 10^{-1}$ und $\mu_h = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ betragen

würden, sollten nur 0.38 % der Ladungsträger rekombinieren. Man geht davon aus, dass eine weitere Erhöhung der Beweglichkeiten negative Auswirkungen hat, da es bei sehr hohen Beweglichkeiten ($10^7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu einer Abnahme des V_{oc} -Wertes kommt.

Ausgeglichene Ladungsträgerbeweglichkeiten sind deshalb so wichtig, weil dadurch der Aufbau von Raumladung in den Bauelementen vermieden wird. Es ist gezeigt worden, dass der Photostrom die fundamentale Raumladungsgrenze erreicht, wenn sich die Elektronen- und Lochbeweglichkeiten um mehr als zwei Größenordnungen unterscheiden.^[103] Der Aufbau von Raumladung und ein hoher Grad an bimolekularer Rekombination haben beide einen starken Einfluss auf die Verringerung des Füllfaktors in Solarzellen.^[101] Will man daher die Solarzelleffizienz durch Verringern der bimolekularen Rekombination, durch Unterdrücken von Raumladung und durch Maximieren der effektiven Ladungsextraktion verbessern, müssen die Ladungsträgerbeweglichkeiten aufeinander abgeglichen und optimiert werden.

Ein weiterer Ansatz zur Optimierung von Solarzellen besteht in der Minimierung verschwendeter Energie. Betrachten wir die Bandstrukturen von P3HT und PCBM: Die LUMO-LUMO-Differenz der beiden Materialien beträgt ca. 1 eV, es ist aber allgemein akzeptiert, dass ein Abstand von nur 0.3–0.4 eV für einen effektiven Ladungstransfer ausreicht (siehe die Diskussion in Abschnitt 3). Infolgedessen werden 0.6–0.7 eV „verschwendet“ und tragen nicht zur Leerlaufspannung der Solarzelle bei. Man sollte daher nach einem Donor-Akzeptor-Paar suchen, das eine passende Differenz zwischen den Elektronenbändern aufweist, um möglichst wenig Energie zu verschwenden und eine möglichst hohe V_{oc} zu erzielen, zugleich aber eine Donorbandlücke hat, die, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, eine effektive Lichtabsorption gewährleistet.

Um dies zu erreichen, können zwei Ansätze verfolgt werden: Die Bandstruktur des Polymers wird so modifiziert, dass sie besser an die des Fulleren angepasst ist, oder man passt umgekehrt die Energieniveaus des Fulleren an die des Polymers an. Die einfachere Variante ist das Absenken sowohl des HOMO als auch des LUMO des Polymers. Mehrere Beispiele wurden bereits in Abschnitt 5.1 im Zusammenhang mit der Diskussion von Polymeren mit kleiner Bandlücke vorgestellt. Im Prinzip geht man so vor, dass man elektronenarme Gruppen in das Polymerrückgrat einführt, um die Elektronenaffinität des Polymers zu erhöhen und so das LUMO zu senken. Der Einbau von elektronenarmen Gruppen geht oft mit einer Abnahme der HOMO-Energie des Polymers einher.^[35] Es sei aber betont, dass die Modifizierung der Elektronenstruktur des Donor-Akzeptor-Paares nicht die einzige und auch nicht unbedingt die effektivste Optimierungsstrategie ist, zumal solche Donor-Akzeptor-Copolymere oft nur kleine Absorptionskoeffizienten haben.

5.3. Stabilität der Solarzellen

Ein letzter wichtiger Punkt, der bei der Optimierung von Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen zu beachten ist, betrifft die Stabilität der Bauelemente. Die Stabilität kann anhand

mehrerer Parameter beurteilt werden, wobei Umgebungs- und thermische Stabilität von besonderer Bedeutung sind. Eine Umgebungsstabilität, etwa gegen Oxidation durch Sauerstoff und gegen Wasser, kann relativ einfach durch Verkapseln des Bauelements erzielt werden. Die thermische Stabilität ist dagegen ein kritischer Punkt bei den derzeitigen organischen BHJ-Solarzellen. So sind MDMO-PPV/PCBM-Solarzellen wegen der Instabilität der Kompositphasen empfindlich, wenn sie längere Zeit erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden.^[48] P3HT/PCBM-Solarzellen sind dank der besseren Mischbarkeit der beiden Komponenten thermisch stabiler. Es wird vermutet, dass die genaue Primärstruktur von P3HT eine wichtige Rolle für die thermische Stabilität des Komposits spielt (siehe die Diskussion in Abschnitt 4).^[68] Polymerproben mit Regioregularitäten über 96 % segregieren weitaus leichter von der PCBM-Phase als Proben mit RR-Werten von 91 bis 93 %. Man geht davon aus, dass die stärkere Kristallisationsneigung der regioreguläreren Proben die Phasensegregation verstärkt. Deshalb kann erwartet werden, dass die exakte Primärstruktur jedes in einer Fulleren-BHJ-Zelle verwendeten Polymers einen starken Einfluss nicht nur auf das Leistungsverhalten, sondern auch auf die Stabilität hat.

Zwei grundsätzliche Strategien wurden untersucht, um die thermische Stabilität von Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen zu verbessern und die Phasentrennung zu vermindern: der Einsatz von Kompatibilisatoren und Vernetzung. Der Zusatz von Kompatibilisatoren in Form von Diblockcopolymeren, die mit P3HT-Pfropfen in einen Block und Fulleren-Pfropfen im anderen Block funktionalisiert sind, ermöglichte die Bildung von homogenen Kompositen mit verbesserter thermischer Stabilität.^[104] Wenn 17 Gew.-% des Diblockcopolymeren einem 1:1-Blend von P3HT und PCBM zugefügt wurden, lag der Wirkungsgrad der Solarzelle selbst nach 10 h Tempern bei 140 °C konstant bei 2.5 %. Der Wirkungsgrad einer nichtmodifizierten P3HT/PCBM-Solarzelle sank unter den gleichen Bedingungen auf ca. 1.2 %. Wie in Abschnitt 4 diskutiert wurde, konnte mithilfe von TEM-Untersuchungen eine Korrelation zwischen der Solarzelleistung und der thermischen Phasensegregation hergestellt werden.

Die Derivatisierung des Polymers und/oder des Fulleren mit vernetzbaren Gruppen wurde ebenfalls als eine Methode zur Erhöhung der Phasenstabilität von BHJ-Solarzellen vorgeschlagen. Das bislang beste Ergebnis wurde mit einem Epoxid-funktionalisierten PCBM als vernetzbarem Fullenderivat erzielt.^[105] Die Vernetzung des Fulleren wurde entweder durch eine rein thermische Behandlung bei 140 °C oder durch eine thermische Behandlung in Gegenwart einer kleinen Menge eines chemischen Initiators vorgenommen. Die Phasenstabilitäten der aus P3HT und den vernetzbaren Fullerenen erzeugten Blends waren deutlich besser als die normaler P3HT/PCBM-Blends (1:2), was so weit ging, dass sogar bei längerem Tempern keine Phasentrennung auftrat. Der eigentliche Vorteil besteht jedoch darin, dass die Fullerene innerhalb des Kompositfilms sehr effektiv polymerisiert werden und ihre Diffusion dann kein Problem mehr darstellt, nicht einmal oberhalb des T_g -Werts des Polymers. Bei längeren Temperzeiten wurde aber dennoch ein Absinken der Solarzelleistung als Folge eines unbekannten Abbaumecha-

nismus beobachtet. In einem ähnlichen Ansatz wurde ein Butadiin-substituiertes Fulleren eingesetzt.^[106] Die Verwendung von vernetzbaren Polythiophenen wurde ebenfalls untersucht, und mehrere Polythiophene mit vernetzbaren Gruppen wurden synthetisiert.^[107]

Ein Nachteil, der mit der Verwendung vernetzbarer Polymere einhergehen könnte, wurde durch Murray et al. in Untersuchungen von vernetzbaren regioregulären Polythiophenen aufgedeckt.^[108] Die Vernetzung der Polymerfilme bewirkte eine Blauverschiebung der Absorptionsspektren, die direkt mit der Vernetzungsdichte korreliert ist. Es wird vermutet, dass eine bei hoher Temperatur vorgenommene Vernetzung zu einer weniger geordneten Morphologie führt, die stabil bleibt und verhindert, dass die Polymerketten eine für die Bildung einer hochgeordneten Polymerpackung günstige Konformation einnehmen, wie sie für eine starke Absorption im sichtbaren Bereich und für einen effizienten Ladungstransport benötigt wird. Solche praxisbezogenen Aspekte werden noch viel stärker berücksichtigt werden müssen, um zu anwendungstauglichen Solarzellen zu gelangen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In den zwölf Jahren, die seit der Entdeckung der Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzelle vergangen sind, ist es zu enormen Fortschritten beim Verständnis der grundlegenden Prozesse, bei der Solarzellerfertigung und bei der Entwicklung aktiver Schichten gekommen. Gleich mehreren Arbeitsgruppen ist es gelungen, Solarzellen aus P3HT/PCBM-Blends mit Wirkungsgraden um 5 % zu konstruieren. Die größte Errungenschaft jedoch ist ein sehr viel tieferes Verständnis des komplexen Wechselspiels zwischen den elektronischen und physikalischen Wechselwirkungen der Polymer- und Fullerenkomponenten und seiner Bedeutung für die Solarzelleistung. Die Erkenntnisse, die man bei der Entwicklung der heutigen Generation von Polymer-Fulleren-Solarzellen gewonnen hat, werden zweifelsohne beim Entwurf der nächsten Generation von optimierten organischen Solarzellen hilfreich sein.

Wir haben hier aufgezeigt, welche Herausforderungen für die weitere Solarzelloptimierung zu bewältigen sind. Neben einem sehr viel genaueren Verständnis der mechanistischen Details muss die Aufmerksamkeit vor allem der Entwicklung und Optimierung neuer Materialien auf der Grundlage solcher neu gewonnener Erkenntnisse gelten. Die Polymere mit kleiner Bandlücke, die in Abschnitt 5 diskutiert wurden, sind ein Beispiel dafür, wie die Optimierung der Polymerstruktur zu Materialien mit besseren Lichtabsorptionseigenschaften bei gleichbleibend hohen Spannungen und Ladungsträgerbeweglichkeiten führen kann. Die vollständige Optimierung solcher neuer Materialien wird einen enormen Forschungsaufwand erfordern, wobei die Fortschritte, die im Bereich der P3HT/PCBM- und MDMO-PPV/PCBM-Solarzellen erzielt worden sind, ohne Zweifel sehr hilfreich sein werden. Eine große Herausforderung ist die Langzeitstabilität der Bauelemente. Hier könnte die Verwendung von vernetzbaren Gruppen und Kompatibilisatoren eine Hilfe sein. Ein anderes praktisches Problem besteht darin, von den kleinflächigen

Bauelementen, wie sie unter Laborbedingungen getestet werden, zu alltagstauglichen Solarzellen zu gelangen. Hier muss z. B. untersucht werden, wie die Herstellungsbedingungen das Leistungsverhalten der Solarzellen beeinflussen. In jüngsten Studien demonstrierten Schilinsky et al., dass ein Abstreifverfahren (doctor blading) genutzt werden kann, um P3HT/PCBM-Solarzellen mit 4 % Wirkungsgrad auf einer Spule herzustellen („reel-to-reel“).^[109] Es wurden jedoch charakteristische Unterschiede zwischen den durch Abstreifen und den durch Schleuderbeschichten erzeugten Bauelementen festgestellt.

Auch eine Reihe von gänzlichen neuen Ansätzen zur Optimierung von Polymer-Fulleren-Solarzellen wird gegenwärtig getestet. Die Verwendung von Blockcopolymeren mit Fulleren substituenten in einem Blocktyp wurde als ein Weg vorgeschlagen, um eine bessere Kontrolle über die Morphologie in BHJ-Solarzellen zu erzielen.^[104,110] Viele Optimierungsansätze gehen dahin, den Gesamtaufbau der Solarzelle zu modifizieren, ohne dabei die Beschaffenheit der aktiven BHJ-Schicht zu beeinflussen. So wurde zwischen der P3HT/PCBM-Kompositschicht und der Al-Elektrode eine TiO_x -Schicht als Abstandhalter eingeführt, wodurch eine erhöhte Lichtabsorption in der aktiven Schicht und eine erheblich bessere Photostromerzeugung im sichtbaren Bereich erreicht wurden (maximaler EQE-Wert ca. 90 %).^[111] In welchem Ausmaß kleine Änderungen in den Grenzflächenschichten die Solarzelleistung beeinflussen können, wird durch eine jüngste Studie zu P3HT/PCBM-Solarzellen veranschaulicht, in der die PEDOT-PSS-Schicht durch Zusatz von Mannitol in der Weise modifiziert wurde, dass der Wirkungsgrad dank eines verringerten seriellen Widerstands im Bauelement von 4.5 auf 5.2 % stieg.^[53] Solche Ergebnisse belegen neben den in diesem Aufsatz diskutierten, dass es im Bereich der Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen noch genügend Spielraum für Verbesserungen gibt, sowohl was die Architektur des Bauelements als auch die Zusammensetzung der aktiven Schicht betrifft. Versuche zur Optimierung von Solarzellen dürften auch in Zukunft ein informatives und nutzbringendes Unterfangen sein.

Die Autoren danken dem US Department of Energy, Basic Energy Sciences (Nr. DE-AC03-76SF00098), für die finanzielle Unterstützung ihrer Photovoltaikforschungen. B.C.T. dankt dem American Chemical Society Petroleum Research Fund für ein Stipendium (Alternative Energy Postdoctoral Fellowship).

Eingegangen am 8. Juni 2007

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4688–4698.
- [2] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183–184.
- [3] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617–1622.
- [4] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864–868.
- [5] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506.

- [6] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 124903.
- [7] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 66–71.
- [8] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3013–3015.
- [9] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585–587.
- [10] M. Grannstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *395*, 257–260.
- [11] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693–3723.
- [12] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- [13] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510–4515.
- [14] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15–26.
- [15] R. Koeppe, N. S. Sariciftci, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 1122–1131.
- [16] *Photoinduced Electron Transfer* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [17] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924–1945.
- [18] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374–380.
- [19] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609–1611.
- [20] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050–1051.
- [21] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338.
- [22] T. B. Singh, N. Marjanovic, G. J. Matt, S. Gunes, N. S. Sariciftci, A. Montaigne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwodiauer, S. Bauer, *Org. Electron.* **2005**, *6*, 105–110.
- [23] M. T. Rispens, A. Meetsma, R. Rittberger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Chem. Commun.* **2003**, 2116–2118.
- [24] M. Keshavarz-K, B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5149–5159.
- [25] F. B. Kooistra, J. Knoll, F. Kastenberg, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, J. C. Hummelen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 551–554.
- [26] V. I. Arkhipov, H. Bassler, *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 1152–1187.
- [27] G. L. Gaines, M. P. O'Neil, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 719–721.
- [28] C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709–712.
- [29] C. Winder, G. Matt, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, C. J. Brabec, *Thin Solid Films* **2002**, *403–404*, 373–379.
- [30] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511.
- [31] C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Guadiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 632–636.
- [32] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- [33] V. D. Mihailetchi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 43–46.
- [34] T. B. Singh, N. Marjanovic, P. Stadler, M. Auinger, G. J. Matt, S. Gunes, N. S. Sariciftci, R. Schwodiauer, S. Bauer, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 083714.
- [35] B. C. Thompson, Y. G. Kim, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12714–12725.
- [36] P. A. van Hal, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 41–46.
- [37] Y.-X. Liu, M. A. Summers, S. R. Scully, M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 093521.
- [38] S. R. Scully, M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 034907.
- [39] H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, M. Heeney, S. Tierney, I. McCulloch, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, *Chem. Commun.* **2006**, 3939–3941.
- [40] T. A. Ford, I. Avilov, D. Beljonne, N. C. Greenham, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125212.
- [41] J. J. Benson-Smith, L. Goris, K. Vandewal, K. Haenen, J. V. Manca, D. Vanderzande, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 451–457.
- [42] V. Chukharev, N. V. Tkachenko, A. Efimov, D. M. Guldi, A. Hirsch, M. Scheloske, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16377–16385.
- [43] J. W. Arbogast, C. S. Foote, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2277–2279.
- [44] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45–61.
- [45] X. Yang, J. Loos, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353–1362.
- [46] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841–843.
- [47] H. Hoppe, M. Niggeman, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1005–1011.
- [48] X. Yang, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, J. Loos, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2151–2158.
- [49] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2016–2023.
- [50] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, *Thin Solid Films* **2002**, *403–404*, 223–228.
- [51] M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5749–5752.
- [52] K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163511.
- [53] C.-J. Ko, Y.-K. Lin, F.-C. Chen, C.-W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 063509.
- [54] J.-i. Nakamura, K. Murata, K. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 132105.
- [55] C. Yang, J. G. Hu, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12007–12013.
- [56] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85–88.
- [57] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, J. R. Durrant, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063502.
- [58] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 579–583.
- [59] X. Yang, A. Alexeev, M. A. J. Michels, J. Loos, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4289–4295.
- [60] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 043704.
- [61] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* **2003**, *425*, 158–162.
- [62] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 063505.
- [63] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 043504.
- [64] V. D. Mihailetchi, H. Xie, B. de Boer, L. M. Popescu, L. J. A. Koster, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 012107.
- [65] V. D. Mihailetchi, H. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 699–708.

- [66] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stuhn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1193–1196.
- [67] S. Backer, K. Sivula, D. F. Kavulak, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2927–2929.
- [68] K. Sivula, C. K. Luscombe, B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13988–13989.
- [69] P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Kohler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 064203.
- [70] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197–203.
- [71] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langerveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- [72] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757–764.
- [73] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312–3319.
- [74] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C. J. Brabec, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2175–2180.
- [75] C. Melzer, E. J. Koop, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 865–870.
- [76] M. Kemerink, J. K. J. van Duren, P. Jonkheijm, W. F. Pasveer, P. M. Koenraad, R. A. J. Janssen, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1191–1196.
- [77] V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, C. Melzer, B. de Boer, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 795–801.
- [78] J. K. J. van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 425–434.
- [79] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533–4542.
- [80] J. Hou, Z. Tan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4911–4916.
- [81] E. Zhou, C. He, Z. Tan, C. Yang, Y. Li, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 4916–4922.
- [82] C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077–1086.
- [83] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Mater. Sci. Eng. R* **2001**, *32*, 1–40.
- [84] F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 667–674.
- [85] A. Gadisa, F. Zhang, D. Sharma, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3126–3131.
- [86] F. Zhang, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2169–2173.
- [87] C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, Q. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8980–8986.
- [88] M. M. Wienk, M. G. R. Turbiez, M. P. Struijk, M. Fonrodona, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 153511.
- [89] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884–2889.
- [90] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3493–3497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371–3375.
- [91] F. B. Kooistra, V. D. Mihailetchi, L. M. Popescu, D. Kronholm, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3068–3073.
- [92] Y. Yao, C. Shi, G. Li, V. Shrotriya, Q. Pei, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 153507.
- [93] L. M. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 082103.
- [94] X. Wang, E. Perzon, F. Oswald, F. Langa, S. Admassie, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1665–1670.
- [95] L. Zheng, Q. Zhou, X. Deng, M. Yuan, G. Yu, Y. Cao, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11921–11926.
- [96] L. M. Popescu, P. van't Hof, A. B. Sieval, H. T. Jonkman, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213507.
- [97] I. Riedel, E. von Hauff, J. Parisi, N. Martin, F. Giacalone, V. Dyakonov, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1979–1987.
- [98] Y. Shao, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2841–2844.
- [99] F. Guo, Y.-G. Kim, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Chem. Commun.* **2006**, 1887–1889.
- [100] V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 216601.
- [101] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 052104.
- [102] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 133504.
- [103] V. D. Mihailetchi, J. Wildeman, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 126602.
- [104] K. Sivula, Z. T. Ball, N. Watanabe, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 206–210.
- [105] M. Drees, H. Hoppe, C. Winder, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, W. Schwinger, F. Schaffler, C. Topf, M. C. Scharber, Z. Zhu, R. Gaudiana, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5158–5163.
- [106] J.-F. Nierengarten, S. Setayesh, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 313–316.
- [107] Z. Zhu, S. Hadjikyriacou, D. Waller, R. Gaudiana, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2004**, *41*, 1467–1487.
- [108] K. A. Murray, A. B. Holmes, S. C. Moratti, G. Rumbles, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2109–2115.
- [109] P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1669–1672.
- [110] U. Stalmach, B. de Boer, C. Videlot, P. F. van Hutten, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5464–5472.
- [111] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572–576.