Harald Christoph Flügge

Untersuchung von schnellen Annealingverfahren und deren Auswirkungen auf die Bulk Heterojunction in organischen Solarzellen







Untersuchung von schnellen Annealingverfahren und deren Auswirkungen auf die Bulk Heterojunction in organischen Solarzellen





Untersuchung von schnellen Annealingverfahren und deren Auswirkungen auf die Bulk Heterojunction in organischen Solarzellen

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Phys. Harald Christoph Flügge aus Landau (Pfalz)

Eingereicht am: 28. November 2011 Mündliche Prüfung am: 24. April 2012

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky

Prof. Dr. rer. nat. R. R. Schröder

2012



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012 Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-103-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012 Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-103-9



Für Christine





Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig entstanden. Durchgeführt wurden die Untersuchungen in der Gruppe Advanced Semiconductors unter der Leitung von Institutsleiter Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky. Dabei liegt der Fokus dieser Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der Organischen Optoelektronik mit den Anwendungsbereichen Organische Leuchtdioden (OLED), Organische Photovoltaik (OPV), organische Laser sowie organische Transistoren und Sensoren.

Für die Betreuung der vorliegenden Forschungsarbeit möchte ich mich zuerst ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky bedanken. Prof. Dr. Kowalsky sowie meine Arbeitsgruppenleiter Herr Prof. Dr. Thomas Riedl (Bergische Universität Wuppertal) und Herr Dr. Torsten Rabe ermöglichten mir die Arbeit auf dem spannenden, innovativen und interdisziplinären Gebiet der organischen Photovoltaik und trugen durch die freundliche, kompetente sowie herausfordernde Beratung entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit bei. Dafür möchte ich mich bei allen drei Betreuern herzlich bedanken.

Ein weiterer Dank richtet sich an die Prüfungskommission, d. h. den Korreferenten Prof. Dr. Rasmus R. Schröder und den Prüfungsvorsitzenden Prof. Dr. Andreas Hangleiter.

Ganz besonders möchte ich mich bei Martin Pfannmöller bedanken. Er führte die TEM-Messungen in Heidelberg durch. In einer sehr freundschaftlichen Zusammenarbeit konnten die P3HT- und PCBM-reichen Domänen erstmals in einer Nanometerauslösung getrennt voneinander dargestellt werden. Ohne Martins hohes fachliches Wissen, seine korrekte und beharrliche Arbeit sowie seine tolle Unterstützung in der wissenschaftlichen Diskussion wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Vielen Dank.

Des Weiteren möchte ich mich auch bei allen anderen bedanken, die zum Erfolg der TEM-Messungen beigetragen haben. Ganz besonders bei Prof. Dr. Rasmus R. Schröder, für die Bereitstellung des Analytischen Transmissionselektronenmikroskops und die fachliche Beratung sowie bei Dr. Katrin Schultheiß und Dr. Irene Wacker-Schröder.

Für die tolle Zusammenarbeit und die schönen Jahre in Braunschweig möchte ich mich bei allen MitarbeiterInnen des IHFs bedanken. Allen voran möchte ich mich bei meinen Solarzellenkollegen Dr. Hans Schmidt und Stephan Schmale bedanken. Zusammen haben wir in Braunschweig einiges auf die Beine stellen können.



Weiter möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Alexander Rohr und Elias Swed und für die Unterstützung im Labor bei allen DoktorantInnen und allen HIWIs am IHF in der Schleinitzstraße und im LEO bedanken.

Ebenfalls danke ich den technischen Mitarbeiterinnen Ursula Heydecke und Kathleen Möhring. Ganz besonders möchte ich mich auch bei Justyna Rodziewicz für ihre Arbeit bei der Substratherstellung sowie ihre Unterstützung bei der Organisation von Projekttreffen und während meiner Disputationsprüfung bedanken. Nicht vergessen und mich herzlich bedanken möchte ich mich bei Kornelia Nowack und bei Christa Vogel aus dem Sekretariat und beim gesamten Werkstattteam.

Für die Hilfe bei meinen Forschungsarbeiten möchte ich mich bei meinen Studierenden Inna Geisler, Dörte Gellrich, Christoph Lepper, Swinde Schottky und Daniel Zaremba bedanken. Ich wünsche euch allen für euer weiteres Studium viel Erfolg.

Zu denen, die mir bei meiner wissenschaftlichen Arbeit sehr geholfen haben, gehört auch Dr. Harald Spieker (TU Braunschweig, Institut für Elektromagnetische Verträglichkeit), bei dem ich mich für seine nette und fachlich kompetente Unterstützung bei meinen Untersuchungen der Mikrowellenabsorption bedanken.

Für die Finanzierung und die Durchführung des EPIO-Projekts danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie allen Projektpartnern und für die Materialunterstützung mit P3HT danke ich der Firma Honeywell.

Zum Schluss möchte ich mich bei denen Personen bedanken, die mir am wichtigsten sind. So danke ich meiner Familie dafür, dass sie mich in meinem Leben so sehr gefördert hat. Hervorheben möchte ich meine Schwester Katharina, die mich durch die vielen Korrekturen beim Entstehen dieser Arbeit unterstützt hat. Dafür vielen, vielen Dank!

Ganz zum Schluss möchte ich mich bei meiner Freundin Christine bedanken. Liebe Christine, ich bin dir so dankbar, dass du mich auch in vielen stressigen Situationen immer unterstützt hast und mich durch deine wunderbare Art sehr glücklich gemacht hast. Egal was in Zukunft alles kommt, ich bin sicher es wird wundervoll, da ich mit dir zusammen bin. Ich liebe dich.

Karlsruhe, im April 2012 Harald Christoph Flügge



Kurzfassung

Seit der Erfindung der ersten organischen Solarzellen 1986 durch Tang et al. wurde auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik (OPV) intensive Forschung betrieben. Von anorganischen Solarzellen unterscheidet sich die OPV durch sehr dünne und semitransparente Schichten und der Möglichkeit der einfachen Herstellung massenproduktionstauglicher Druckverfahren.

Die Leistung der Solarzelle wird beeinflusst durch äußere Faktoren, wie Kontaktund Transportschichten, die Schichtdicken und das verwendete Materialsystem. Werden diese konstant gehalten, hängt die Effizienz von den morphologischen Aspekten eines interpenetrierenden Netzwerks (Bulk Heterojunction) aus den Donor- und Akzeptormolekülen des verwendeten Materialsystems ab. Die Leistung kann in P3HT:PCBM-Solarzellen (Poly(3-hexylthiophen):Phenyl-C61-Butylsäure Methylester) durch Nachbehandlungsprozesse (s.g. Annealing) deutlich gesteigert werden.

In dieser Arbeit wurden mit den Domänengrößen, der Ladungsträgermobilität, der Bildung von Transportpfaden und vertikalen Konzentrationsgradienten vier Bedingungen für die Morphologie von effizienten Solarzellen definiert. Anhand dieser vier Bedingungen wurden verschiedene Annealingverfahren und deren Auswirkungen auf die Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellen untersucht. Die Schwerpunkte in dieser Arbeit liegen erstens in der Erforschung der Morphologie der Solarzellen und zweitens in der Untersuchung schneller Annealingverfahren. Verglichen werden elektrische Bauteilmessungen mit morphologischen Untersuchungen. Durch die Verwendung der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können P3HT-reiche und PCBM-reiche Domänen in einer Nanometerauflösung getrennt voneinander dargestellt werden.

Zu Beginn werden die Effekte des thermischen Annealings auf P3HT:PCBM-Solarzellen untersucht. Es konnte ein schneller Anstieg der Effizienz gezeigt werden. Dieser wird auf einen verbesserten Ladungstransport durch Netzwerkbildung und Teilkristallisierung von P3HT zurückgeführt. Anhand der Untersuchung des vertikalen Konzentrationsverlaufs konnte keine bevorzugte Stromrichtung in der Morphologie gefunden werden.

Zur Untersuchung von schnellen Annealingprozessen wurden Solarzellen mit elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenspektralbereich bei 2,45 GHz bestrahlt.

¹C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Lett., 48(2):183-185, 1986.



Dabei konnte eine Absorption der Strahlung in Abhängigkeit vom Oberflächenwiderstand gezeigt werden. Durch die Erwärmung der ITO-(Indiumzinnoxid) Anode ließen sich die P3HT:PCBM-Schichten durch steile Temperaturrampen in nur wenigen Sekunden effizient herstellen. Morphologieuntersuchungen bestätigten eine sehr schnelle Strukturbildung in der P3HT:PCBM-Schicht.

Abschließend konnten durch die Verwendung von Nitrobenzol als Lösemitteladditiv Solarzellen auch ohne Annealingschritt effizient gebaut werden. Abhängig von der Nitrobenzolkonzentration findet während des Lösemittelverdampfens bei der Beschichtung eine Kristallbildung von P3HT statt. Gezeigt werden konnte die Ausbildung eines P3HT:PCBM-Netzwerks während der Beschichtung. Dieses Netzwerk verursacht einen vertikalen Konzentrationsgradienten und ermöglicht den Bau von sehr temperaturstabilen Solarzellen.



Abstract

Since Tang et al.² developed the first organic solar cells in 1986, the field of organic photovoltaics (OPV) has been heavily researched. OPV devices differ from inorganic solar cells in their very thin and semi-transparent layers as well as in their easy production and their potential suitability for mass production.

The performance of a solar cell is influenced by extern factors such as contact and transport layers, the layers' thickness, and the applied material system. If these are kept consistent, efficiency depends only on the morphological characteristics of the bulk heterojunction, an interpenetrating network of donor and acceptor molecules. The efficiency of P3HT:PCBM (poly (3-hexylthiophene):phenyl C61 butyric acid methyl ester) solar cells can be significantly increased by post-treatment, i.e. annealing.

In this dissertation, four conditions for the morphology of efficient solar cells were defined, based on domain size, charge carrier mobility, the formation of transport paths in the cell, and the vertical concentration gradient. These four conditions were used to analyze different annealing methods and their impact on the morphology of P3HT:PCBM solar cells. This dissertation focuses on the analysis of the solar cells' morphology on the one hand, and on quick annealing methods on the other. Electronic measurements of the devices and morphological analyses are compared. Analytical transmission electron microscopy (TEM) allowed depicting P3HT- and PCBM-rich domains separately at nanometer resolution.

First, the effects of thermal annealing on P3HT:PCBM solar cells were examined. A quick rise in efficiency could be observed, presumably caused by the improvement of the charge transport due to the formation of networks and partial crystallization of P3HT. The analysis of the vertical concentration profile showed no preferred direction in the morphology.

To analyze quick annealing processes, solar cells were exposed to electromagnetic microwave radiation (spectral range 2.45 GHz). It could be observed that the absorption of radiation depends on the surface resistance of the cell. By heating the ITO (indium tin oxide) anode at high temperature ramps, P3HT:PCBM solar cells could be produced efficiently within a few seconds. Morphological analyses confirmed a quick structure formation in the P3HT:PCBM layer.

²C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Lett., 48(2):183-185, 1986.



Finally, it was observed that solar cells could be produced efficiently without further annealing by using nitrobenzene as solvent additive. Depending on the nitrobenzene concentration, P3HT crystallizes when the solvent evaporates. The formation of a P3HT:PCBM network in the coating process could be shown. This network causes a vertical concentration gradient and thus allows the production of highly temperature-stable solar cells.

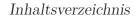


Inhaltsverzeichnis

1.	Ein	leitung	gund Gliederung der Arbeit	1			
2.	Kooperationen und Zusammenarbeit						
3.	Gru 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5.	Prozes Auswir Leerla Grund	ellenaufbau und -charakterisierung	9 14 21 24 25			
4.	Tecl	hnolog	ie	31			
			ndete Materialien	31			
	4.2. 4.3.	_	ung von Solarzellen und Messproben	32 40			
5 .	Moi	Morphologie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermi-					
	schem Annealing 4						
	5.1.		BHT:PCBM-Morphologie in Abhängigkeit von der Dauer des				
			ischen Annealings	47			
		5.1.1.	Photolumineszenzuntersuchungen	47			
		5.1.2. 5.1.3.	Unipolare Bauelemente	48			
		0.2.0.	Schichtdicken	52			
		5.1.4.	Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	58			
		5.1.5.	Zusammenfassung: Die P3HT:PCBM-Morphologie in zeitli-				
			cher Abhängigkeit des thermischen Annealings	63			
	5.2.	Р3НТ:	:PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt	64			
		5.2.1.	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	66			
		5.2.2.	Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) $$.	68			
		5.2.3.	Diskussion: P3HT:PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt	72			
		5.2.4.	Zusammenfassung: Morphologie von P3HT:PCBM-				
			Solarzellenschichten bei thermischem Annealing	74			



6.	schnelle P3HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzannealing bei 2,45 GHz					
		_	uchung der Mikrowellenabsorption in der organischen Solarzelle			
	0.1.	6.1.1.	Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsverhalten von	10		
		0	leitenden Schichten	78		
		6.1.2.	Hohlleiter- und Temperaturuntersuchungen	80		
			Diskussion: Untersuchung der Mikrowellenabsorption in der			
			organischen Solarzelle	82		
	6.2.	GHz-A	Innealing von P3HT:PCBM-Solarzellen	83		
		6.2.1.	Temperaturverläufe für verschiedene Leistungen	83		
		6.2.2.	Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenausgangsleis-			
			tungen	84		
		6.2.3.	Strukturuntersuchungen mit analytischer Transmissionselek-			
			tronenmikroskopie (TEM)	88		
		6.2.4.	Zusammenfassung: GHz-Annealing von P3HT:PCBM-			
			Solarzellen	95		
7.	Mor	pholog	giekontrolle durch Nitrobenzol als Lösemitteladditiv	97		
	7.1.	Nitrob	enzol (NtB)	97		
			Physikalische und chemische Eigenschaften von Nitrobenzol	98		
		7.1.2.	Solarzellen mit Nitrobenzol	100		
		7.1.3.	Unipolare Bauelemente	106		
		7.1.4.	Kristallbildungsuntersuchungen			
		7.1.5.	AFM- und UV/Vis-Untersuchungen	111		
		7.1.6.	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	113		
		7.1.7.	Analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) $$.	116		
		7.1.8.	Zusammenfassung: Morphologiekontrolle durch Nitrobenzol			
			als Lösemitteladditiv	124		
8.	Zusa	ammer	nfassung und Ausblick	127		
Α.	Mor	pholog	gie von P3HT:PCBM-Solarzellenschichten bei thermi-	,		
	sche	m Anı	nealing 1	133		
	A.1.	P3HT:	PCBM-Morphologie unter Einfluss in zeitlicher Abhängigkeit			
			ermischem Annealing			
	A.2.	P3HT:	PCBM-Morphologie im vertikalen Querschnitt	136		
В.			23HT:PCBM-Netzwerkbildung durch Hochfrequenzan-			
	neal	ing be	i 2.45 GHz	137		
C.	. Lösemitteladditiv Nitrobenzol					





D. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene wissenschaftliche Ve				
lichungen	145			
E. Im Rahmen dieser Arbeit betreute Arbeiten	149			
Literaturverzeichnis	150			





Abbildungsverzeichnis

3.1.	Grundlagen:	Energieniveaus P3HT und PCBM 10
3.2.	Grundlagen:	konventioneller und invertierter Schichtstapel 11
3.3.	Grundlagen:	Ersatzschaltbild Solarzelle
3.4.	Grundlagen:	Strom-Spannungs-Charakteristik
3.5.	Grundlagen:	${\bf Strom\text{-}Spannungs\text{-}Charakteristik\ halblogarithmisch\ }. 13$
3.6.	Grundlagen:	Prozesse in der Solarzelle
3.7.	Grundlagen:	Lichtabsorption
3.8.	Grundlagen:	PL-P3HTPCBMPDF
3.9.	Grundlagen:	Ladungstransferkomplex
3.10.	Grundlagen:	Donor-Akzeptor-Doppelschicht
3.11.	Grundlagen:	Bulk Heterojunction
3.12.	Grundlagen:	Konzentrationsverlauf
3.13.	Grundlagen:	Kammstruktur
3.14.	Grundlagen:	EELS
3.15.	Grundlagen:	ESI
3.16.	Grundlagen:	EELS vs. UV/Vis
3.17.	Grundlagen:	ESI-Spektren
3.18.	Grundlagen:	Vergleich
3.19.	Grundlagen:	Scatterbild vs. Dreiklassenbild
4.1.	Technologie:	Substrat
4.2.	_	Substrat
4.3.		Rechteckhohlleiter
4.4.		Versuchsaufbau Mikrowellenannealing 1
4.5.		Versuchsaufbau Mikrowellenannealing 2
4.6.	_	Substrattemperatur
4.7.		Emmisionsgrad: 0,9
4.8.	Technologie:	Emmisionsgrad: 0,35
1.0.	reeminorogie.	
5.1.		Einfluss der Morphologie auf die Effizienz 45
5.2.	Morphologie:	Auswirkung des thermischen Annealings auf das Zell-
5.3.	_	he: Photolumineszenz-Spektroskopie 47
5.4.		he: Hole-Only-Bauteile
5.5.	Annealingrei	he: Widerstand in Electron-Only-Bauteilen 50



- 0	4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
5.6.	8	52
5.7.	Annealingreihe: Füllfaktoren	53
5.8.	Annealingreihe: Leerlaufspannung	54
5.9.	Annealingreihe: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien	54
5.10.	Annealingreihe: Integrierte Absorption	57
	Annealingreihe: TEM-Bilder	59
	Annealingreihe: P3HT-Kristalle	60
	Gradientenstruktur: Konventionell vs. invertiert	65
	Gradientenstruktur: SIMS-Messungen	67
	Gradientenstruktur: TEM-Bilder für eine unbehandelte und annealte	0.
0.10	Schicht	69
5 16	Gradientenstruktur: Integrierter Konzentrationsverlauf der TEM-	03
0.10	9	70
F 1 F	Bilder für unbehandelte und annealte Schicht	70
	Gradientenstruktur: PCBM-Agglomerate	73
5.18.	Gradient: Annealingschema	75
6.1.	GHz-Annealing: Schaubild der Transmission, Reflexion und Absorption	79
6.2.	GHz-Annealing: Hohlleitermessungen	80
6.3.	GHz-Annealing: Temperaturmessung für verschiedene OPV-	
0.0.	Materialien	81
6.4.	GHz-Annealing: Temperaturverlauf für verschiedene Leistungen	83
6.5.	GHz-Annealing: Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenaus-	00
0.0.	gangsleistungen	84
6.6.		85
	GHz-Annealing: Leistung über Zeit	00
6.7.	GHz-Annealing: Annealingreihen für verschiedene Mikrowellenaus-	0.5
0.0	gangsleistungen	85
6.8.	8	86
6.9.	8	87
	GHz-Annealing: TEM-Bilder	90
	GHz-Annealing: Tomografiebild	91
6.12	Anhang GHz-Annealing 2	92
6.13	GHz-Annealing: Vertikaler Verlauf in Farbe	94
7.1.	Strukturformel eines Nitrobenzolmoleküls	98
7.2.	NtB: Umdrehung vs. Nitrobenzolkonzentration	
7.3.	NtB: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie mit und ohne NtB ohne	200
1.0.	Annealing	101
7.4.	NtB: Zeitlicher Verlauf für konventionelle Zellen	
7.5.	NtB: Zeitlicher Verlauf der Leerlaufspannung für CB- und NtB-Zellen	
7.6.	NtB: Vergleich konventioneller und invertierter Solarzellen	
7.7.	NtB: Widerstand unipolarer Bauelemente	107

vi