
Kurzzusammenfassung

Diese Studie beinhaltet eine umfassende Untersuchung über die Anwendung der elektrostatischen Zerstäubung als Abscheideverfahren für organische Elektronik mit dem Ziel, eine vielversprechende, kostengünstige und einfach zu benutzende Beschichtungsmethode zu etablieren.

Der größte Teil der Studie behandelt bulk heterojunction (BHJ) Solarzellen bestehend aus Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) und [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butylsäuremethylester (PC₆₀BM). Die Solarzellen wurden mit Hilfe der Elektrospraybeschichtung, unter Verwendung von zwei verschiedenen Spraymodi sowie unterschiedlichen Molekulargewichten von P3HT, hergestellt. Des Weiteren wurden neben P3HT die organischen Halbleiter Poly[2,6-(4,4-bis-(2-Ethylhexyl)-4H-Cyclopenta[2,1-b;3,4-b']Dithiophen)-alt-4,7-(2,1,3-Benzothiadiazol)] (PCPDTBT), Poly[N-9'-Heptadecanyl-2,7-Carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-Benzothiadiazol)] (PCDTBT) und das fluorinierte PBDTTT Derivat (PTB7) als Elektronendonoren verwendet sowie PC₇₀BM als alternativer Elektronenakzeptor.

Durch die hervorragende Reproduzierbarkeit ist die Elektrospraybeschichtung eine gute Alternative zu Spin-Coating oder Aufdampfen. Darüber hinaus kann die Elektrospraybeschichtung sowohl für großflächige Produktion als auch für gekrümmte 3D Substrate verwendet werden. Optimierte Sprühbedingungen haben zu aktiven Schichten geführt, die eine homogene Schichtdicke aufweisen und frei von Löchern sind, selbst bei sehr dünnen Schichten (< 40 nm). Abhängig vom verwendeten Elektronendonator, erreichten Einschicht-Solarzellen eine Effizienz von bis zu 3.7% in einem Schichtdickenbereich von 50 - 110 nm. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit aufgeschleuderten Referenzsolarzellen bei Verwendung des gleichen Elektronendonors.

Darüber hinaus wurden in einer Machbarkeitsstudie erstmals Tandem- bzw. Mehrschichtsolarzellen, ohne Nutzung von orthogonalen Lösemitteln, realisiert. Dabei hat sich die Leerlaufspannung (V_{OC}) verdoppelt (1.16 V für Tandem-Solarzellen / 0.62 V für Einschicht-Solarzellen) und entspricht somit der Theorie.^[1] Auf der anderen Seite zeigt der Kurzschlussstrom (J_{SC}) Werte, die um fast 50% reduziert sind, und entsprechen Werten, die für Vakuum-prozessierte Solarzellen mit gleicher Geometrie gemeldet wurden.^[2] Mehrschicht-Solarzellen mit bis zu fünf gleichen aktiven Schichten zeigen einen begrenzten V_{OC} von 2.51 V. Die Begrenzung ergibt sich aus der Korrelation von V_{OC} und der Intensität des einfallenden Lichtes.

Diese Arbeit betrachtet auch die Auswirkungen der Zugabe verschiedener Additive sowie ver-

schiedener polare Cosolventien auf die Morphologie der aktiven Schicht. Ferner wird die Wirkung auf die Leistung der Solarzellen gezeigt, nachdem die aktive Schicht mit einem Lösemittel behandelt wurde (aktive Schicht wird mit einem Lösemittel in Kontakt gebracht).

Des Weiteren beinhaltet diese Arbeit erste Bemühungen gesprühte organische Solarzellen herzustellen, unter Verwendung alternativer Schichtaufbauten bzw. Herstellungsverfahren. So werden sowohl Solarzellen mit zusätzlichen Loch- bzw. Elektronentransportschichten (P3HT bzw. PC₆₀BM) im Schichtaufbau der Solarzelle präsentiert, als auch BHJ Solarzellen hergestellt aus gesprühten Zweischicht-Solarzellen. Die BHJ Solarzelle entsteht, indem PC₆₀BM, induziert durch Erhitzen, in die P3HT Matrix diffundiert. Schließlich, wurde ein Elektrosprayaufbau mit zwei Sprühkapillaren verwendet, um P3HT und PC₆₀BM separat voneinander auf ein Substrat zu sprühen. Damit lassen sich Solarzellen Schicht um Schicht herstellen (alternierende Beschichtung mit P3HT und PC₆₀BM). Dabei liegt der Fokus ausschließlich bei dem Herstellungsprozess selbst und weniger bei der aufwendigen Optimierung.

Zusätzlich zu den zuvor genannten Untersuchungen an Solarzellen, liegt der Schwerpunkt des zweiten Teils dieser Arbeit in der Evaluierung der Elektrospraybeschichtung zur Schichtherstellung für (i) organische Feldeffekttransistoren (OFETs) auf Basis kleiner Moleküle bzw. Polymere und (ii) anorganische FETs basierend auf Indium-Zink-Oxid (IZO). Die Aufmerksamkeit liegt dabei auf der Sprühbarkeit verschiedener Transistormaterialien. Gesprühte OFETs wurden direkt mit Referenz OFETs verglichen, die per Drop-, Spin- oder Dip-Coating (Literatur) hergestellt wurden.

Insgesamt zeigt diese Arbeit das große Potenzial der Elektrospraybeschichtung, insbesondere in Hinblick auf organische Mehrschicht-Solarzellen und organische Feldeffekttransistoren.

Abstract

This study at hand gives a comprehensive investigation on the application of electrostatic spraying as a deposition method for organic electronics with the aim to establish a promising cost efficient and easy to use deposition method.

The major part of the study is on bulk heterojunction (BHJ) solar cells composed of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) which have been fabricated by electrospray deposition (ESD) using two different spray modes as well as P3HT with different molecular weights. Moreover, poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT), poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) and fluorinated PB-DTTT derivative (PTB7) have been also used as electron donor materials as well as PC₇₀BM as an alternative electron acceptor.

Due to the excellent reproducibility the ESD method is a good alternative to spin-coating or evaporation deposition. Furthermore, ESD can be used for large area production and truly 3D curved substrates since the spray haze is electrically charged. Optimized spray conditions have lead to pinhole-free active layer films with a homogeneous thickness even for thin layers (< 40 nm). The OSCs have achieved, depending on the donor material, up to 3.7% of power conversion efficiency (PCE) with an active layer thickness in a range of 50-110 nm in single cells. These results are comparable to that of spin-coated reference devices using the same materials.

Moreover, in a proof-of-concept study tandem and higher order multi-junction solar cells have been realized for the first time by ESD without concerns about orthogonal solvents. Open circuit voltage (V_{OC}) is doubled (1.16 V for a tandem cell / 0.62 V for a single cell) and corresponds to the theory.^[1] On the other hand, the short circuit current (J_{SC}) has shown values reduced by almost 50%, which is a similar result that has been reported on vacuum-processed OSCs with such a geometry.^[2] Multi-junction OSCs with up to five identical active layers have demonstrated a limited V_{OC} of 2.51 V. The limitation derives from the correlation between V_{OC} and the intensity of the incident light.

This work also covers the implications of the addition of different additives as well as different polar co-solvents on the morphology of the active layer. Furthermore, the effect of solvent assisted annealing on the solar cell performance is shown.

Besides that this work also shows first efforts to use a different device stack and different fabrication methods in order to build OSCs by ESD.

Therefore, OSCs are presented with additional sprayed hole and electron transporting layers (P3HT and PC₆₀BM, respectively) added into the device stack as well as sprayed diffusion bi-layer OSCs fabricated by temperature induced diffusion of PC₆₀BM into the P3HT polymer matrix. Finally, the multi-component and multi-source ESD setup is evaluated in order to build OSCs layer-by-layer (alternating P3HT- and PC₆₀BM-layers).

Here the focus lies on processing parameters and less on elaborate optimization.

In addition to the before mentioned investigations on solar cells, the second part of this work evaluates the possibility of using ESD as a deposition method for (i) organic field effect transistors (OFETs) based on small molecules and polymers and (ii) inorganic FETs based on indium-zink-oxide (IZO). The attention is mostly on the spray-ability of different transistor materials. Sprayed OFETs have directly been compared to drop- and spin-coated as well as dip-coated (literature) reference OFETs.

Altogether, this work demonstrates the great potential of the electrospray deposition method, particularly with regard to multi-junction organic solar cells and organic field effect transistors.

Bibliography

- [1] A. Hadipour, B. de Boer, P. Blom, *Organic Electronics* **2008**, *9*, 617–624.
- [2] V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, H. Bürckstümmer, F. Würthner, K. Meerholz, *Applied Physics Letters* **2011**, *99*, 193306.