

# Abstract

In recent years, organic photovoltaics (OPV) attracted a lot of interest as a green energy alternative. However, for a successful market launch further improvements of the devices are essential. Fundamental charge carrier processes like generation, transport, recombination and separation have to be fully understood in order to synthesize new, superior organic semiconductor materials. The class of merocyanines (MCs) was already successfully introduced as small-molecule donor materials in organic bulk heterojunction (BHJ) solar cells. Many MCs can be processed from solution, as well as by evaporation under high-vacuum conditions.

In this thesis, the variation in the solar cell performance of the MC dyes MD376, EL086 and HB366 in BHJ solar cells is addressed with respect to the fabrication technique and the composition of the active layer. Therefore, in a first step the nature of excited states is analysed with optical spectroscopy. Absorption and photoluminescence measurements, in dependence of time and temperature, are used to unravel the electronic structure of the MCs on the molecular level (dilute solution), the supramolecular level (thin films) and the BHJ-system level (blended thin films with donor and acceptor material). The results show the formation of dimeric species and emission from charge-transfer (CT) states in pure and blended thin films. After that, corresponding solar cells are built and examined by recording the JV-characteristics, the EQE- and IQE-spectra under standard measurement conditions. Additionally, the temperature dependence of the solar cell parameters is analysed and discussed.

Recombination processes are studied with light dependent JV-characteristics and photo-CELIV measurements. With the well established photo-CELIV technique, the charge carrier density and mobility can be determined simultaneously in actual solar cell devices with respect to a varying delay time. Although, nongeminate recombination is present and distinct in all studied devices, a conclusive explanation for the observed solar cell limitations is not obtained from these measurements.

At last, geminate recombination effects are considered. Voltage dependent Time-Correlated-Single-Photon-Counting (TCSPC) reveals a field dependent emission from CT-states and suggests the separation of those CT-states to be a field dependent process. These results are confirmed with Time-Delayed-Collection-Field (TDCF) measurements in a collaboration with the University of Würzburg. Geminate recombination is therefore found to be the loss mechanisms in MC solar cells with a high impact on the efficiency.

# Kurzzusammenfassung

Organische Photovoltaik hat in den letzten Jahren großes Interesse als eine grüne Energiealternative erfahren. Nichtsdestotrotz sind weitere Verbesserungen der Bauteile für eine erfolgreiche Markteinführung unerlässlich. Um neue, überlegene organische Halbleitermaterialien synthetisieren zu können, müssen fundamentale Prozesse, wie Ladungsträgergeneration, -transport, -rekombination und -trennung vollständig verstanden sein. Die Molekülklasse der Merocyanine wurde bereits erfolgreich als Donormaterial in Bulk Heterojunction (BHJ) Solarzellen getestet. Viele Merocyanine können dabei sowohl lösungs-, als auch vakuumprozessiert werden.

In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit der Effizienz der Farbstoffe MD376, EL086 und HB366 in BHJ Solarzellen im Hinblick auf die Prozessierungsmethode und die Zusammensetzung der aktiven Schicht untersucht. Hierfür werden in einem ersten Schritt die Eigenschaften angeregter Zustände mittels optischer Spektroskopie analysiert. Methoden der zeit- und temperaturabhängige Absorptions- und Photolumineszenzmessung werden verwendet, um die elektronische Struktur der Merocyanine auf dem molekularen Level (wässrige Lösung), dem supramolekularen Level (Dünnschichtfilme) und dem BHJ Level (Mischfilme aus Donor- und Akzeptormaterial) zu identifizieren.

Danach erfolgt die Herstellung entsprechender Solarzellen sowie deren Charakterisierung via Strom-Spannungs(JV)-Kennlinien, als auch externer- und interner Quantenausbeuten (EQE, IQE). Zusätzlich wird die Temperaturabhängigkeit der Solarzellenparameter analysiert und diskutiert.

Die Rekombinationsprozesse werden mittels lichtintensitätsabhängigen JV-Kennlinien und photo-CELIV Messungen untersucht. Durch Verwendung der etablierten photo-CELIV Methode können sowohl die Ladungsträgerdichte, als auch die -mobilität unter Berücksichtigung einer Verzögerungszeit simultan und in aktiven Solarzellen bestimmt werden. Obwohl eine spezifische, nichtgeminale Rekombination in allen untersuchten Bauteilen vorhanden ist, kann eine abschließende Klärung der limitierenden Prozesse in den Solarzellen mit dieser Methode dennoch nicht erreicht werden.

Schließlich werden noch geminale Rekombinationsprozesse betrachtet. Die Messung zeitaufgelöster Photolumineszenzspektren (TCSPC) zeigt eine feldabhängige Emission von Ladungstransfer(CT)-Zuständen, was eine feldabhängige Trennung dieser Zustände suggeriert. Diese Resultate werden durch Time-Delayed-Collection-Field (TDCF) Messungen in Zusammenarbeit mit der Universität Würzburg bestätigt. Geminale Rekombination wird demzufolge als Verlustfaktor mit großer Auswirkung auf die Effizienz der Merocyanine Solarzellen angesehen.