



WESTFÄLISCHE  
WILHELMS-UNIVERSITÄT  
MÜNSTER

## Master thesis

# Ordered bulk heterojunction solar cells based on self-organized nanostructured templates

Geordnete bulk heterojunction Solarzellen auf der Basis von selbstorganisierten nanostrukturierten Templaten

for obtaining the degree  
Master of Science  
in the Institute of Materials Physics (AG Wilde)

**submitted by:** Sven Hilke [sven.hilke@wwu.de]  
Potstiege 5, 48161 Münster  
MatNr. 380005

**primary reviewer:** Prof. Dr. Gerhard Wilde

**secondary reviewer:** Dr. Martin Peterlechner

**Münster, the** 20th July 2016

**supervisor:** Prof. Dr. Gerhard Wilde

## Zusammenfassung

Die Basis dieser Arbeit greift das bis dato häufig untersuchte System einer ZnPc:C<sub>60</sub> bulk-heterojunction Solarzelle auf, um den Einfluss einer nanoporösen Vorstrukturierung auf das Heterogemisch zu untersuchen. Damit wird direkt die Nanomorphologie beeinflusst. Ziel der Arbeit ist es, dass durch die kontrollierte Anordnung der nanoporösen Poren eine Vergrößerung des Heteroübergangs bei gleicher Probengrundfläche entsteht und damit die Effizienz verbessert sowie die Funktionalität erhöht wird. Alle Nanozellen sind einzeln funktionsfähig, sodass der Ausfall einzelner Nanozellen nicht Ausgangspunkt für die Zerstörung der gesamten Solarzelle ist, sondern jede quasi für sich arbeitet. Die Basis bilden dabei *Anodische Aluminium Oxid Membranen (AAO)* aus Aluminiumoxid, die durch elektrochemische Prozesse hergestellt werden. Das thermische Aufdampfen des ZnPc und C<sub>60</sub> geschieht danach im Hochvakuum, sodass sehr saubere Schichten entstehen und sich in und auf der Membran abscheiden. Den Abschluss bilden die Untersuchung im Elektronenmikroskop und die elektrische Charakterisierung, um physikalische Eigenschaften zu quantifizieren sowie die erhöhte Funktionalität zu überprüfen.

## Abstract

The basis of this thesis picks up on the well-known system of a ZnPc:C<sub>60</sub> bulk-heterojunction solar cell to analyze the effect of a nanoporous pre-structuring on that hetero molecular mixture. This directly influences the nanomorphology. The aim of this work is that the controlled assembly of nanoporous pores generates an enlargement of the heterojunction with the equal sample surface, thereby improving the efficiency and increasing the functionality. In addition, every single nanopore is individually functional so that the outage of a single nanopore does not cause the destruction of the whole solar cell because each pore is able to operate by itself. In this context, the basis are *Anodic Aluminum Oxide Membranes (AAO)* made of aluminum oxide constructed by electrochemical processes. The thermal deposition of the ZnPc and C<sub>60</sub> is done in high vacuum so that clean layers are generated and precipitate in the membrane. Finally, there is the investigation via the electron microscope and electrical characterization to quantify physical properties and to verify the increased functionality.

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	History of organic photovoltaic (OPV) . . . . .	2
1.3	Micro- and nanostructuring . . . . .	3
1.4	Ordered Bulk Heterojunction . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Synthesis and characterization - theory</b>	<b>5</b>
2.1	Anodic aluminum oxide - AAO . . . . .	5
2.1.1	Structural and chemical basics . . . . .	5
2.1.2	Regular pore formation . . . . .	8
2.1.3	Manufacturing process and surface nano-structuring . . . . .	10
2.2	Scanning Electron Microscope - SEM . . . . .	12
2.3	Organic photovoltaic - OPV . . . . .	13
2.3.1	Bulk heterojunction - BHJ . . . . .	14
2.3.2	Functional concept of nanostructured BHJ . . . . .	16
2.3.3	Characteristic parameters for solar cells . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Synthesis and characterization</b>	<b>21</b>
3.1	AAO manufacturing . . . . .	21
3.1.1	Aluminum pretreatment - mechanical and electrochemical . . . . .	21
3.1.2	Aluminum anodization process . . . . .	23
3.1.3	40 V UTAM in oxalic acid . . . . .	24
3.1.4	165 V UTAM in phosphoric acid . . . . .	25
3.1.5	Alumina and aluminum removal . . . . .	26
3.1.6	Pore widening and Barrier Layer removal . . . . .	27
3.2	Fullerene deposition and annealing . . . . .	30
3.2.1	Solution based template wetting method - dipNdry . . . . .	30
3.2.2	Physical Vapour Deposition (PVD) process . . . . .	30
3.2.3	Annealing . . . . .	31
3.3	Donor deposition and annealing . . . . .	32
3.3.1	PVD - ZnPc and $\alpha$ -Sexithiophene . . . . .	32
3.3.2	Wet-chemical - P3HT . . . . .	32
3.4	Organic solar cell assembling . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Experimental results and discussion</b>	<b>35</b>
4.1	AAO pore diameter evolution . . . . .	35
4.2	Fullerene tubes . . . . .	38
4.2.1	DipNdry . . . . .	38
4.2.2	PVD . . . . .	46
4.2.3	Discussion fullerene tubes . . . . .	54
4.3	Donor deposition . . . . .	56
4.3.1	ZnPc . . . . .	57
4.3.2	P3HT . . . . .	63
4.4	I-V characteristic . . . . .	67
4.4.1	165 V phosphoric 300 nm UTAM . . . . .	67
4.4.2	40 V oxalic 200 nm UTAM . . . . .	72
4.5	Different approach: attached / connected UTAMs on Indium-Tin-Oxide . . . . .	76

<b>5 Summary and conclusions</b>	<b>78</b>
<b>6 Outlook</b>	<b>80</b>
<b>7 Appendix A</b>	<b>82</b>
<b>List of figures</b>	<b>83</b>
<b>List of Abbreviations, Acronyms and Symbols</b>	<b>88</b>
<b>Literature</b>	<b>90</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>97</b>