

Institut für Angewandte Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

**Untersuchungen an Quinuethiophenen zur Verwendung als
Donator in Organischen Solarzellen**

Dissertation
zur Erlangung des
akademischen Grades
Doctor rerum naturalium,
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Kerstin Schulze
geboren am 7. Dezember 1980 in Osterburg

Dresden 2008

Eingereicht am 5. Februar 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Karl Leo
2. Gutachter: Prof. Dr. Uli Lemmer
3. Gutachter: Dr. Ingo Riedel

Verteidigt am 4. Juli 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
2	Grundlagen Organischer Solarzellen	11
2.1	Organische Halbleiter für photovoltaische Bauelemente	11
2.1.1	Organische Moleküle und deren optische Anregung	11
2.1.2	Exzitonen	13
2.1.3	Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern	15
2.1.4	Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Halbleitern	16
2.1.5	Dotierung Organischer Halbleiter	20
2.2	Theoretische Betrachtung: Organische Solarzellen	21
2.2.1	Klassische Beschreibung: pn-Übergang	21
2.2.2	Quasiferminiveau	25
2.2.3	Funktionsweise Organischer Solarzellen	26
2.2.4	Rekombinationsmechanismen in Organischen Solarzellen	28
2.2.5	Organische Solarzellen unter Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportsschichten	29
3	Materialien und Experimente	33
3.1	Aufbau der Organischen Solarzellen	33
3.2	Eigenschaften des Buckminster Fulleren C_{60}	34
3.3	Eigenschaften der Materialien ZnPc, BPhen und CBP	35
3.4	Löchertransportmaterialien	36
3.5	Probenpräparation	39
3.6	Solarzellenmessplatz und Messplatz zur Bestimmung der externen Quantenausbeute	41
3.7	Weitere Untersuchungsmethoden	43
3.8	Simulation der absorbierten Photonen in den organischen Materialien	46
3.9	Fehlerbetrachtung der Kennwerte der Solarzellen	47
4	Eigenschaften der verwendeten Oligothiophene	49
4.1	Oligothiophene	49
4.2	Optische Spektroskopie der verwendeten Oligothiophenderivate	51

4.3	Bestimmung der optischen Konstanten in dünnen Filmen mit Hilfe der Ellipsometrie	56
4.4	RKM an DCV5T-Bu- und DCV5T-Et-Schichten	58
4.5	TEM an DCV5T-Et	60
4.6	Energieniveaus der Oligothiophenderivate	63
5	Solarzellen unter Verwendung der Oligothiophene	67
5.1	DCV5T-Bu und C ₆₀ als photoaktive Materialien	67
5.1.1	Solarzellen mit planaren Heteroübergang	74
5.1.2	Exzitonentrennung in Solarzellen mit planarem Heteroübergang	96
5.1.3	Mischschichtsolarzellen	99
5.1.4	Exzitonentrennung in Mischschichtsolarzellen	108
5.2	Vergleich der Solarzellen basierend auf DCV5T-Bu und DCV5T-Et	111
5.2.1	UPS-Untersuchungen an der DCV5T-Bu/C ₆₀ - und DCV5T-Et/C ₆₀ -Grenzfläche	114
5.2.2	Injektionsverhalten von Löchern in DCV5T-Bu und DCV5T-Et	116
5.2.3	Ladungsträgerbeweglichkeit	119
5.3	DCV5T-EDOT als Donatormaterial	124
6	Ergänzende Untersuchungen: Tandemsolarzellen, Alterung, alternative Anode . .	129
6.1	Tandemsolarzellen	129
6.2	Alterung der Solarzellen unter Beleuchtung	133
6.3	Al-dotiertes ZnO als alternatives Anodenmaterial	139
7	Zusammenfassung und Ausblick	145
7.1	Zusammenfassung	145
7.2	Ausblick	146
	Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	149
	Literaturverzeichnis	151
	Danksagung	162

Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Wissenschaftliche Publikationen

SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHÜPPEL, R.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Efficient heterojunction organic solar cells with high photovoltage containing a low gap oligothiophene derivative. In: *Proc. SPIE* 6192 (2006), S. 61920C

SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHÜPPEL, R.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Efficient vacuum-deposited organic solar cells based on a new low-bandgap oligothiophene and fullerene C₆₀. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 2872

SCHULZE, K.; MAENNIG, B.; LEO, K.; TOMITA, Y.; MAY, C.; HÜPKES, J.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Organic solar cells on indium tin oxide and aluminum doped zinc oxide anodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 073521

SCHUEPPEL, R.; SCHMIDT, K.; UHRICH, C.; SCHULZE, K.; WYNANDS, D.; BREDAS, J. L.; MAENNIG, B.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BU, H.-B.; BAEUERLE, P.: Tailored heterojunctions for efficient thin-film organic solar cells: a photoinduced absorption study. In: *Proc. SPIE* 6656 (2007), S. 66560G

SCHUEPPEL, R.; SCHMIDT, K.; UHRICH, C.; SCHULZE, K.; WYNANDS, D.; BREDAS, J. L.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BU, H.-B.; BAEUERLE, P.; MAENNIG, B.; PFEIFFER, M.; LEO, K.: Optimizing organic photovoltaics using tailored heterojunctions: A photoinduced absorption study of oligothiophenes with low band gaps. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 085311

RIEDE, M. K.; SCHUEPPEL, R.; SCHULZE, K.; WYNANDS, D.; TIMMRECK, R.; UHRICH, C.; PETRICH, A.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BAEUERLE, P.; LEO, K.: Recent progress in organic solar cells based on small molecules. In: *Proc. SPIE* 7002 (2008), S. 70020G

SCHULZE, K.; RIEDE, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BAEUERLE, P.; LEO, K.: Dicyanovinyl-quinquethiophenes with varying alkyl chain lengths: Investigation of their performance in organic devices. In: *J. Appl. Phys.*, akzeptiert (2008)

Patent

PFEIFFER, M.; UHRICH, C.; PETRICH, A.; SCHÜPPEL, R.; SCHULZE, K.; LEO, K.; BÄUERLE, P.; REINOLD, E.; BRIER, E.: Organisches photoaktives Bauelement. Internationale Veröffentlichungsnr.: WO 2006/092134 A1

Tagungsbeiträge

SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHÜPPEL, R.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Efficient heterojunction organic solar cells with high photovoltage containing a low gap oligothiophene derivative. 70. Deutsche Physikertagung, 27.-31.03.2006, Dresden (Poster)

SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHÜPPEL, R.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Efficient heterojunction organic solar cells with high photovoltages containing low band-gap oligothiophene and fullerene C₆₀. SPIE Photonics Europe, 03.-07.04.2006, Straßburg (Vortrag)

SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHÜPPEL, R.; WYNANDS, D.; MÄNNIG, B.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Organic solar cells with high photovoltages based on a low gap oligothiophene. 21st European PV Solar Energy Conference, 04.-08.09.2006, Dresden (Vortrag)

SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHÜPPEL, R.; WYNANDS, D.; MÄNNIG, B.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Neuartige Oligothiophene als Absorbermaterial in Organischen Solarzellen. 10. Deutsche Physikerinnentagung, 02.-05.11.2006, Berlin (Vortrag)

SCHULZE, K.; MÄNNIG, B.; PFEIFFER, M.; TOMITA, Y.; MAY, C.; HÜPKES, J.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.; LEO, K.: Comparison of different anode materials in efficient small-molecules organic solar cells. 71. Deutsche Physikertagung, 02.-05.11.2007, Regensburg (Poster)

SCHULZE, K.; MÄNNIG, B.; OLTHOF, S.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.; LEO, K.: Influence of the device structure on the performance of oligothiophene/C₆₀-heterojunction organic solar cells. 9th European Conference on Molecular Electronics, 05.-08.09.2007, Metz (Poster)

1 Einführung

Die globale Erwärmung der Erde ist eines der wichtigsten Themen, welche die gesamte Menschheit heutzutage betreffen. Folgen dieser Erwärmung sind unter anderem die Zunahme von Naturkatastrophen wie zum Beispiel Hochwasser oder auch anhaltende Trockenperioden [1]. Die Ursache für die Erwärmung ist in der Zunahme so genannter Treibhausgase in der Erdatmosphäre zu sehen, vor allen Dingen des Kohlendioxids. Eine Reduzierung des Ausstoßes dieser Gase ist dringend notwendig. Zudem zeigt auch der endliche Vorrat an Öl und äquivalenten Energiequellen die Notwendigkeit der Weiterentwicklung von regenerativen Energien auf. Ein Beitrag hierzu könnte die Energiegewinnung aus Solarzellen darstellen.

Solarzellen basierend auf anorganischen Halbleitern, zum Beispiel Silizium oder Galliumarsenid, werden bereits seit über 50 Jahren zur Gewinnung von Energie verwendet. In den letzten Jahren hat eine deutliche Zunahme der Nutzung stattgefunden. Der Anteil der aus Solarzellen gewonnenen Stromenergie deckt aber erst einen kleinen Anteil des gesamten Strombedarfs (ca. 0,3 % im Jahre 2006 in Deutschland [2]). Auch sind die Kosten und der Energieaufwand bei der Herstellung von Solarzellen basierend auf anorganischen Materialien heutzutage noch sehr hoch. Zusätzlich werden bei einigen dieser Solarzellentypen gesundheits- und umweltschädliche Materialien, zum Beispiel Cadmium oder Arsen, verwendet. Diese Tatsachen motivieren die Suche nach alternativen Wegen zur Erzeugung von Strom aus Solarzellen. Eine Möglichkeit liefert hier die Verwendung von organischen Materialien.

Auf Grund der hohen Absorptionskoeffizienten von organischen Materialien werden diese in Dünnschicht-Solarzellen mit einer Schichtdicke von einigen 10 bis 100 nm verwendet. Die geringen Materialkosten im Vergleich zu anorganischen Materialien könnten die zukünftigen Produktionskosten dieser Solarzellenart sehr gering halten. An die Präparation und Prozessbedingungen werden keine hohen Ansprüche gestellt. Zudem besteht die Möglichkeit, die Solarzellen auf flexiblen Substraten, zum Beispiel auf Folien, zu präparieren [3, 4].

Die organische Photovoltaik erzielte im Jahr 1986 einen Durchbruch, als die Erhöhung des Wirkungsgrads auf rund 1 % durch Ching Tang gelang [5]. Hierbei wurden erstmalig zwei organische Materialien, ein Phthalozyanin und ein Perylenderivat, in einem Heteroübergang eingesetzt, was zur einer deutlichen Erhöhung der Stromausbeute führte. Dabei wirkt das Phthalozyanin als Donator und das Perylenderivat als Akzeptor. Hierbei kommt es auf Grund des energetischen Unterschieds der Energieniveaus der beiden Materialien an der Grenzfläche zwischen den beiden organischen Materialien zur effizienten Trennung der durch Lichtstrahlung gebildeten Exzitonen. Bei den beiden photoaktiven Materialien handelt es sich um

so genannte kleine Moleküle. Mittlerweile wurde die Forschungsarbeit auch auf die Verwendung von Polymeren ausgeweitet. Heutzutage können unter Verwendung derartiger Donator-Akzeptor-Übergänge Effizienzen von fast fünf Prozent für Solarzellen basierend auf kleinen Molekülen [6] oder Polymeren [7] erreicht werden. In so genannten Tandemsolarzellen, in denen es zur Serienschaltung zweier Solarzellen kommt, kann eine Erhöhung der Leistungseffizienz erzielt werden. Entsprechend wurden hierfür bereits Effizienzen von 5,7% für Solarzellen aus kleinen Molekülen [8] und 6,5% unter Verwendung von Polymeren [9] als photoaktive Absorber erzielt. Die Effizienzen reichen zwar noch nicht zur Kommerzialisierung aus, lassen jedoch auf eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrads [10, 11] und auf die industrielle Produktion von Organischen Solarzellen in naher Zukunft hoffen.

Ein Ansatz zur Erhöhung des Wirkungsgrads ist die Verwendung von Materialkombinationen, deren Absorptionsspektren und Energieniveaus aufeinander abgestimmt sind. Zurzeit werden die höchsten Effizienzen unter Verwendung von Phthalozyaninen (z.B. Kupferphthalocyanin (CuPc) [6]) oder Polythiophenen (poly(3-hexylthiophene) (P3HT) [9]) als Donator und ein Fullerenderivat als Akzeptor erreicht. In beiden Fällen ist zwar die Exzitonentrennung an der Grenzfläche effizient, jedoch sind die erhaltenen Leistungseffizienzen durch die geringen Leerlaufspannungen begrenzt. Diese erreichen typische Werte von 0,6 V, welches durch die geringen Ionisationspotentiale der Donatormoleküle verursacht wird. Der Ansatzpunkt dieser Arbeit ist, neue Materialien mit hohem Ionisationspotential als Donatormaterial in Organischen Solarzellen zu verwenden. Diese werden durch eine gezielte chemische Synthese mit den gewünschten Eigenschaften hergestellt. Hierbei werden Quinquethiophenderivate verwendet, welche an beiden Enden der Molekülkette elektronenziehende Dicyanovinyl-Gruppen besitzen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine Einführung in die Grundlagen und die Verwendung von organischen Materialien als Bestandteil von photovoltaischen Bauelementen gegeben (Kapitel 2). Anschließend wird das experimentelle Umfeld am Institut für Angewandte Photophysik (IAPP) der Technischen Universität Dresden (Kapitel 3) vorgestellt. Die Darstellung der experimentellen Ergebnisse dieser Doktorarbeit beginnen in Kapitel 4, in welchem die Eigenschaften der verwendeten Oligothiophene betrachtet werden. Dabei werden Ergebnisse zur optischen Spektroskopie, zur Morphologie und zu energetischen Eigenschaften der Oligothiophenderivate gezeigt. In Kapitel 5 werden die verschiedenen Materialien hinsichtlich ihrer Verwendung in Organischen Solarzellen verglichen und diskutiert. Anschließend werden in Kapitel 6 einige zusätzliche Betrachtungen der verwendeten Oligothiophenderivate in Solarzellen bezüglich einer eventuell späteren Kommerzialisierung gezeigt. Diese Arbeit endet mit einem Ausblick und einer Zusammenfassung der Ergebnisse, welche in der vorliegenden Doktorarbeit erhalten wurden.

2 Grundlagen Organischer Solarzellen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die Betrachtungen in dieser Arbeit gelegt werden. Zunächst wird eine Einführung in die physikalischen Prozesse von organischen Halbleitern zur Verwendung in photovoltaischen Bauelementen gegeben. Im zweiten Abschnitt werden sowohl die klassische Betrachtung von Solarzellen als auch spezielle Ansätze zum Funktionsprinzip Organischer Solarzellen (OSZ) vorgestellt. Weiterhin werden Rekombinationsmechanismen in Solarzellen diskutiert und die Verwendung und Vorteile von dotierten Transportmaterialien in OSZ erläutert.

2.1 Organische Halbleiter für photovoltaische Bauelemente

2.1.1 Organische Moleküle und deren optische Anregung

Organische Halbleiter basieren auf Kohlenwasserstoffverbindungen, wobei insbesondere für organische Bauelemente wie Organische Leuchtdioden (OLED) oder Organische Solarzellen (OSZ) Materialien mit konjugierten π -Elektronensystemen verwendet werden. Organische Materialien besitzen meist geringe Schmelztemperaturen, kleine Dielektrizitätskonstanten und geringe elektrische Leitfähigkeiten im Vergleich zu anorganischen Materialien. Die Wechselwirkungskräfte in organischen Festkörpern werden vornehmlich durch die van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen gebildet. Im Vergleich zur ionischen oder kovalenten Bindung ist dies eine sehr schwache Wechselwirkung der Moleküle (Bindungsenergie $\leq 0,1$ eV). In organischen Materialien werden diese durch die Anziehung der fluktuierenden Multipole verursacht [12]. Auf Grund dieser schwachen Wechselwirkung werden die Eigenschaften des organischen Materials vor allen Dingen durch die Eigenschaften der einzelnen Moleküle bestimmt.

Eine sehr gute Übersicht über die elektronischen Prozesse in organischen Molekülen ist in dem Buch von Pope und Swenberg gegeben [13]. In Organischen Solarzellen werden meist Moleküle mit konjugierten π -Elektronensystemen verwendet, welche als aromatische Moleküle bezeichnet werden. Im Folgenden soll diese Molekülklasse kurz erläutert werden.

Aromatische Moleküle

Der Grundzustand des Kohlenstoffatoms ist der $1s^2 2s^2 2p^2$ -Zustand. Bei aromatischen Molekülen liegt die sp^2 -Hybridisierung vor. Das bedeutet, dass grundsätzlich drei sp^2 -Orbitale (s -, p_x - und p_y -Orbital) in einer Ebene liegen und σ -Bindungen zu den anderen Atomen

ausbilden. Der Winkel zwischen den s -, p_x - und p_y -Orbitalen beträgt jeweils 120° . Das verbleibende p_z -Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Zwischen den p_z -Orbitalen der Atome bilden sich π -Bindungen aus. Dieser Überlapp der p_z -Orbitale führt zur Ausbildung des π -Elektronensystem. Die beschriebene sp^2 -Hybridisierung sowie der Überlapp zweier benachbarter Atome ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

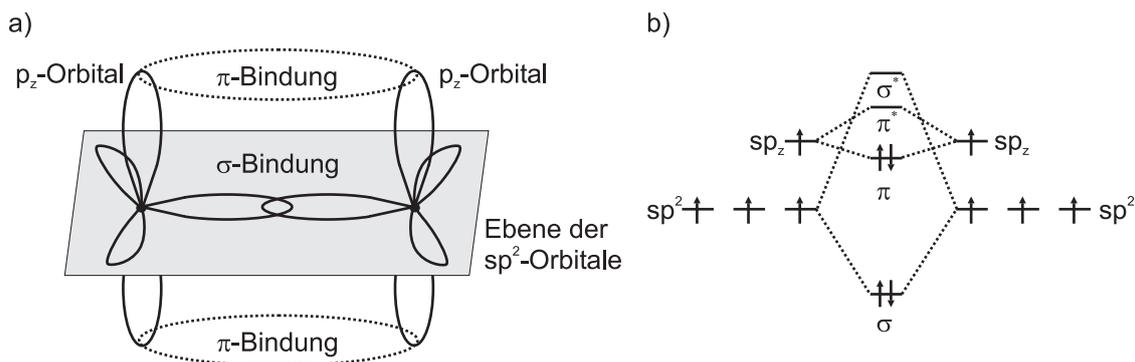


Abbildung 2.1: a) Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung sowie des Überlapps der Orbitale zwischen benachbarten Atomen; b) Aufspaltung der Energieniveaus bei der Ausbildung der π - und σ -Bindungen.

Die π -Bindung ist im Unterschied zur σ -Bindung nicht lokalisiert, sondern gleichmäßig ober- und unterhalb der Ebene, welche durch die sp^2 -Atome aufgespannt wird, verteilt. Das bedeutet, dass in diesen Bereichen eine Elektronendichte existiert. In Abbildung 2.1 b) ist die Bandaufspaltung der Orbitale dargestellt, welche auf Grund des Überlapps der Molekülorbitale entsteht. Dabei stellen π und σ die bindenden und π^* und σ^* die antibindenden Molekülorbitale dar. Der energetische Abstand des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl.: highest occupied molecular orbital, kurz: HOMO) zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, kurz: LUMO) eines Halbleiters wird dabei durch den energetischen Unterschied des π - zum π^* -Orbital bestimmt. Diese Differenz wird auch mit der Bandlücke eines Halbleiters gleichgesetzt.

Optische Anregungszustände

Bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie kommt es zum Übergang der Elektronen vom Grundzustand in den angeregten Zustand. Dabei erfolgt die Anregung nicht zwingend in den niedrigsten S_1 -Zustand, sondern auch energetisch höhere Zustände können besetzt werden, wie in Abbildung 2.2 dargestellt.

Jedoch erfolgt eine schnelle, strahlungslose Relaxation in den tiefsten S_1 -Zustand, welches im Englischen als Internal Conversion bezeichnet wird. Unter Aussendung eines Photons kann das Elektron von hier in die verschiedenen vibronischen Zustände des S_0 -Zustands übergehen. Der strahlende Übergang von S_1 nach S_0 wird als Fluoreszenz bezeichnet und findet auf einer

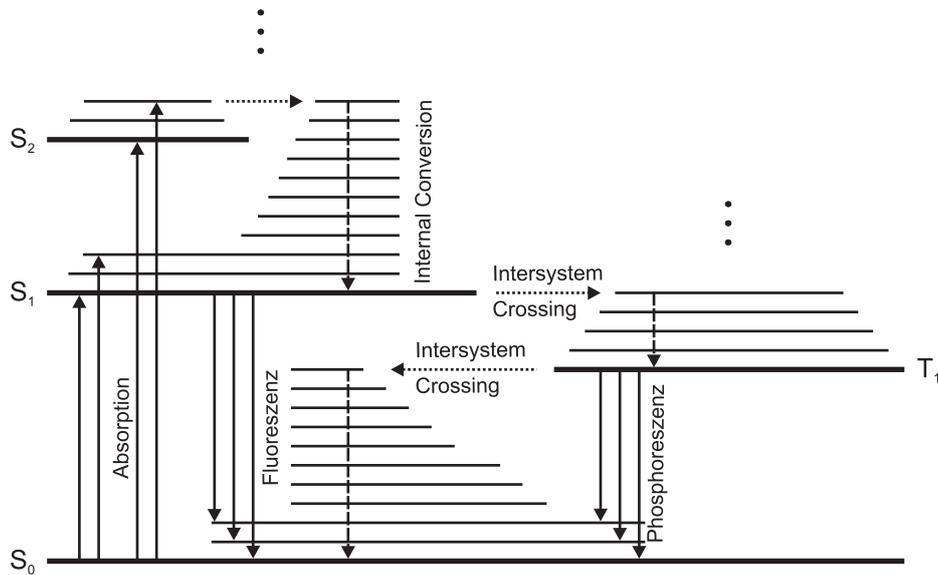


Abbildung 2.2: Vereinfachte Darstellung des Jablonski-Diagramm nach [13]. Nach Anregung des Moleküls relaxiert dieses sehr schnell in den niedrigsten angeregten Zustand und kann dann strahlend (Fluoreszenz) oder nichtstrahlend in den Grundzustand zurückkehren. Es besteht aber auch die Möglichkeit des Übergangs in den Triplett-Zustand, wobei hier durch Aussendung von Licht (Phosphoreszenz) oder ebenfalls nichtstrahlend der Übergang in den S_0 -Zustand möglich ist.

Zeitskala von etwa 10^{-8} s statt [14].

Das angeregte Elektron kann aber auch strahlungslos in den energetisch tieferliegenden Triplett-Zustand T_1 des Moleküls übergehen (englische Bezeichnung des Übergangs: Intersystem Crossing). Dabei kommt es zur Änderung des Spins des Elektrons. Falls dabei nicht der niedrigste vibronische Zustand besetzt wird, findet die Relaxation des Elektrons in diesen statt. Dieser Übergang findet in etwa in 10^{-12} s statt [14]. Das Elektron kann aus den T_1 -Zustand nur unter Zurückklappen des Spins in den Grundzustand S_0 zurückkehren. Ein T_0 -Zustand existiert nicht, da sonst das Elektron und das verbliebene π -Elektron denselben Spinzustand einnehmen würden, welches nach dem Pauli-Prinzip verboten ist. Der Triplettzustand ist dadurch ein langlebiger Zustand. Der Übergang in den Grundzustand kann ebenfalls strahlend geschehen und wird dann als Phosphoreszenz bezeichnet.

2.1.2 Exzitonen

Bei der Absorption von Licht wird ein Elektron in das Leitungsband angeregt und bildet mit dem verbleibenden Loch auf dem Valenzband ein Elektron-Loch-Paar bzw. ein so genanntes Exziton. Zwischen diesen beiden Ladungsträgern wirkt die anziehende Coulomb-Kraft. In anorganischen Halbleitern ist diese Wechselwirkung klein, da es auf Grund der hohen Dielektrizitätskonstante zur Abschirmung des Potentials der Ladungsträger kommt. Die Trennung in freie Ladungsträger benötigt hier nur einen geringen Energieaufwand. Exzitonen in anor-

ganischen Halbleitern werden als Wannier-Mott-Exzitonen bezeichnet [14].

Im Gegensatz dazu besitzen organischen Materialien viel kleinere Dielektrizitätskonstanten, somit ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Loch und Elektron sehr viel stärker. Um das Exziton (hier als Frenkel-Exziton bezeichnet [14]) in freie Ladungsträger zu trennen, muss die Bindungsenergie überwunden werden. Eine Trennung von Exzitonen in Organischen Solarzellen kann durch einen direkten Kontakt zu einem zweiten Material erfolgen. So wirkt das eine Material als Donator und das andere als Akzeptor. Ist der energetische Unterschied zwischen den jeweiligen HOMO- oder LUMO-Werten größer als die Exzitonbindungsenergie, kann eine Trennung des Exzitons stattfinden und es verbleibt ein Loch auf dem HOMO des Donators und ein Elektron auf dem LUMO des Akzeptors. Nach dem Übergang eines Ladungsträgers auf den Donator bzw. Akzeptor bilden beide Ladungsträger einen Ladungs-Transfer-Zustand (engl.: charge-transfer state) aus, welcher durch die anziehende Coulombenergie der beiden Ladungsträger gegeben ist. Zur vollständigen Trennung in freie Ladungsträger muss eine Energie, welche größer als die Wechselwirkungsenergie der beiden Ladungsträger ist, aufgebracht werden.

Die Dissoziation von Exzitonen in freie Ladungsträger wurde dabei bereits in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts durch Onsager beschrieben [15,16]. Dabei kann die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation in Abhängigkeit vom elektrischen Feld bestimmt werden. Auf Grund der Stärke der Coulombenergie kann in organischen Materialien eine Trennung der Ladungsträger allein durch die vorliegende thermische Energie nicht stattfinden. Hierbei kann ein elektrisches Feld, welche die zu überwindende Energiebarriere herabsetzt, die Dissoziation der Ladungsträger unterstützen.

Eine Weiterentwicklung der Theorie von Onsager wurde 1984 von Braun vorgeschlagen [17]. Hier wird dem Ladungs-Transfer-Zustand eine Lebensdauer τ zugeordnet, in welcher eine Dissoziation der Ladungsträger möglich ist. Die Lebensdauer wird dabei durch die temperatur- und feldabhängige Dissoziationsrate sowie der Rekombinationsrate in den Grundzustand bestimmt. Innerhalb dieser Theorie wird vor allen Dingen der Einfluss des Elektron-Loch-Abstands auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit berücksichtigt. So kann in Abhängigkeit vom Abstand des Elektrons und Lochs und des elektrischen Feld sowie der Temperatur innerhalb der Solarzelle eine entsprechende Wahrscheinlichkeit der Dissoziation des Ladungs-Transfer-Zustands in freie Ladungsträger angegeben werden.

Als weiterer wichtiger Aspekt in organischen Materialien ist die Diffusion von Exzitonen anzusehen, welche insbesondere durch zwei Mechanismen charakterisiert wird [14]. Der erste Prozess basiert dabei auf der Emission und Reabsorption von Licht. Beim Übergang des angeregten Moleküls in den Grundzustand kommt es zur Aussendung von Licht, welches von einem zweiten Molekül aufgenommen wird. Dieser Prozess beruht auf den Fluoreszenz- und Absorptionseigenschaften der Moleküle. Der zweite Mechanismus geschieht ohne strahlenden Übergang, so dass der Ausgangs- und Endzustand energetisch resonant sein müssen. Dies

kann durch verschiedene Prozesse erreicht werden, bei denen der Übergang des ersten Moleküls in den Grundzustand dieselbe Energie liefert, welche für die Anregung des zweiten Moleküls benötigt wird. Dabei hängt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom Überlapp des Emissionsspektrum des Donator- und dem Absorptionsspektrum des Akzeptormoleküls ab.

Bei schwacher Wechselwirkung der Moleküle untereinander können zwei Mechanismen unterschieden werden: Förster-Transfer [18] und Dexter-Transfer [19]. Der Förster-Mechanismus findet bei relativ großer räumlicher Trennung der Moleküle (50-100 Å) Anwendung, wobei hier die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Moleküle betrachtet wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird dabei durch die Übergangsmomente der einzelnen Moleküle sowie den spektralen Überlapp der Emissions- und Absorptionsspektren bestimmt. Im Unterschied dazu wird der Dexter-Transfer bei geringen Abständen (5-10 Å) der Moleküle verwendet und basiert auf der Austausch-Wechselwirkung, so dass ein Überlapp der Orbitale vorausgesetzt wird.

Durch Wiederholung dieser Transfermechanismen können Exzitonen in organischen Schichten größere Weglängen zurücklegen. Dabei wird die Diffusion der Exzitonen durch eine Diffusionsgleichung beschrieben:

$$D \frac{d^2}{d\vec{r}^2} n(\vec{r}) - \frac{1}{\tau_0} n(\vec{r}) = 0 \quad (2.1)$$

mit D als Diffusionskonstante, $n(\vec{r})$ als lokaler Exzitonendichte und τ_0 als Lebensdauer der Exzitonen. Die Lösung dieser Gleichung lautet:

$$n(\vec{r}) = n_0 e^{-\frac{r}{\sqrt{\tau_0 D}}}, \quad (2.2)$$

wobei

$$L = \sqrt{\tau_0 D} \quad (2.3)$$

als Exzitonendiffusionslänge definiert ist [20]. Die Exzitonendiffusionslänge ist dabei ein Maß für die mittlere Weglänge, welches ein Exziton zurücklegen kann, bevor es rekombiniert.

2.1.3 Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern

Der Ladungsträgertransport wird über die Leitfähigkeit σ entsprechend dem Ohmschen Gesetz definiert:

$$\vec{j} = \overleftrightarrow{\sigma} \vec{E}, \quad (2.4)$$

hierbei entspricht \vec{j} dem Stromstärkevektor, $\overleftrightarrow{\sigma}$ dem Tensor der Leitfähigkeit und \vec{E} dem Vektor der elektrischen Feldstärke.

Im isotropen Medium gilt für die Leitfähigkeit hierbei:

$$\sigma = q\mu n, \quad (2.5)$$

wobei q die Elementarladung, μ die Beweglichkeit der Ladungsträger und n die Ladungsträgerdichte darstellen.

Für anorganische Halbleiter hat sich das Bändermodell als geeigneter Ansatz für die Beschreibung des Transports von Ladungsträgern erwiesen. Dabei wird für die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen das gitterperiodische Potential der Atomrümpfe berücksichtigt. In einem perfekten Kristall sind die Wellenfunktionen der Elektronen über den gesamten Festkörper verteilt. Auf Grund von Gitterschwingungen oder der Anwesenheit von Defekten kommt es jedoch zur Streuung der Ladungsträger. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Ladungsträger resultiert eine Aufspaltung der Energieniveaus und die Ausbildung von erlaubten und verbotenen Zonen im k -Raum führt zur Bildung von so genannten Energiebändern. Dabei steigt die Bandbreite mit steigendem Überlapp benachbarter atomarer Wellenfunktionen.

Bei organischen Halbleitern jedoch ist der Überlapp der Wellenfunktionen und die Wechselwirkung benachbarter Atome nur gering. So sind die Bandbreiten klein und der Ladungsträgertransport unter Berücksichtigung des Bandmodells kann nicht mehr angewandt werden. Die Vernachlässigung der Polarisation der Ladungsträger kann hier nicht mehr erfolgen, da die Polarisationsenergie von Ladungsträgern in organischen Materialien vergleichsweise hoch ist. Dabei wird der Ladungsträger und dessen polarisierte Umgebung als Polaron bezeichnet. Bestimmt wird die Art des Transport durch das Verhältnis zwischen Polarisationsenergie eines Ladungsträger zur Wechselwirkungsenergie zum nächsten Nachbarn. Ist die Polarisationsenergie groß gegenüber der Wechselwirkungsenergie, so ist der Ladungsträger stärker lokalisiert und die freie Beweglichkeit nimmt ab. Der Ladungsträgertransport wird nun durch so genanntes „Hüpfen“ der Ladungsträger zwischen lokalisierten Zuständen bewirkt (engl.: Hoppingtransport). Im Unterschied zum Bandmodell kommt es hier überwiegend zur Streuung an den Molekülen und nicht nur an den Defekten im Halbleiter. Bezüglich einer genauen Erklärung des Hüpftransports existieren zurzeit viele Ansätze. Ausführlich werden diese Modelle in den Referenzen [12] und [13] betrachtet.

2.1.4 Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Halbleitern

Es existieren unterschiedliche Methoden, die Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern zu bestimmen. Mittels Feldeffekt-Transistoren kann die Beweglichkeit von Ladungsträgern parallel zum Substrat bestimmt werden [21], wohingegen die Methode der Time-of-Flight-Messung die Bestimmung senkrecht zum Substrat zulässt [22, 23]. Diese Richtung der Ladungsträger ist in Bauelementen, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, von Rele-

vanz; die Methode der raumladungsbegrenzten Ströme (engl.: space-charge-limited current, kurz: SCLC) stellt hierzu eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung dar. Besonders durch die Arbeiten von Mott und Gurney [24], Rose [25] und Lampert [26] wurden in der Mitte des letzten Jahrhunderts die Grundlagen dieser Methode eingeführt.

Die Voraussetzung zur Durchführung dieser Messmethode ist mindestens eine ohmsche Kontaktierung des Halbleiters. Dies kann zum Beispiel durch p- oder n-dotierte Transportschichten ermöglicht werden. Bei einem p-dotierten Halbleiter wird das im Kontakt zum Metall erreicht, wenn die Austrittsarbeit des Halbleiters kleiner als die des Metalls ist. Die Fermi-niveaus werden durch eine Diffusion der freien Ladungsträger vom Metall in den Halbleiter angeglichen. Für einen n-dotierten Halbleiter gilt das in umgekehrter Weise. Dieser Kontakt wird genau dann als ohmsch bezeichnet, wenn es zu keinem Spannungsabfall über der Kontaktfläche kommt. So ist dieser Kontakt von beiden Seiten energetisch barrierefrei und eine symmetrische Strom-Spannungs-Kennlinie, entsprechend dem Ohmschen Gesetz (Gleichung 2.4), resultiert.

Im isotropen Fall gilt unter Verwendung von 2.5:

$$j = q\mu n \frac{U}{d} \quad (2.6)$$

mit q als Elementarladung, μ als Ladungsträgerbeweglichkeit, n als Ladungsträgerdichte, U als angelegte Spannung und d als Dicke der Schicht, über welche die Spannung abfällt. Beim Anlegen einer Spannung an die Probe werden von den Kontakten Ladungsträger in die Probe injiziert. Abhängig von der Ladungsträgerbeweglichkeit würde das System nach der Zeit τ_d in den Gleichgewichtszustand relaxieren. Dabei wird τ_d als dielektrische Relaxationszeit bezeichnet. Ist τ_d größer als die Transitzeit τ_t der Ladungsträger durch die Probe entsprechend:

$$\tau_d = \frac{\epsilon}{\sigma} = \frac{\epsilon}{qn\mu} > \tau_t = \frac{d^2}{\mu U} \quad (2.7)$$

mit ϵ der Dielektrizitätskonstante, so kommt es zur Anhäufung der Ladungsträger am injizierendem Kontakt. Das System kann nun nicht mehr in den Gleichgewichtszustand zurückkehren und das Ohmsche Gesetz kann nicht mehr angewandt werden. Das bedeutet, dass bei größeren Spannungen sich in der Probe eine Raumladungszone (in diesem Fall Anhäufung von Ladungsträgern) ausbildet und die Strom-Spannungs-Charakteristik durch die Raumladungsbegrenzten Ströme begrenzt wird. In Referenz [26] werden hierzu mehrere Betrachtungen bezüglich der Verteilung der Fallenzustände innerhalb der Probe gemacht, welche im Folgenden kurz diskutiert werden.

Raumladungsbegrenzte Ströme ohne Fallenzustände

Bei steigender Spannung kommt es zu einem Anstieg in der Injektion von Ladungsträgern, so dass die Raumladung am Kontakt erhöht wird. Damit wird eine energetische Barriere aufgebaut und der Strom durch die Raumladung begrenzt, denn das im Innern aufgebaute Feld wirkt dem von außen angelegten entgegen. Der Strom wird dann durch das Childs-Langmuir-Gesetz beschrieben:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (2.8)$$

hierbei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ_r die spezifische Dielektrizitätskonstante des Materials. Unter Verwendung der Gleichung 2.6 kann die Übergangsspannung für den isotropen Fall berechnet werden:

$$U_{\Omega} \rightarrow_{SCLC} = \frac{8}{9} \frac{qnd^2}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (2.9)$$

SCLC bei flachen Fallenzuständen

In der Physik ist von flachen Fallenzuständen die Rede, wenn der energetische Abstand dieser zum Valenz- bzw. Leitungsband kleiner oder gleich der Energie $k_B T$ entspricht. Flache Fallenzustände sind im Vergleich zu tiefen nahezu unbesetzt und können Ladungsträger einfangen. Diese Ladungsträger erhöhen zwar die Raumladung, können jedoch nicht mehr zum Stromtransport beitragen. Unter Berücksichtigung dieser Fallenzustände kann, unter Voraussetzung des thermischen Gleichgewichts zwischen in Fallenzuständen gefangenen und freien Ladungsträgern, ein Fermi-Niveau E_F definiert werden und die Ladungsträgerdichte n ergibt sich dann zu [26]:

$$n = N_V e^{-\frac{E_V - E_F}{k_B T}} \quad (2.10)$$

mit N_V als Zustandsdichte des Transportniveaus E_V , k_B der Boltzmann-Konstante und T der Temperatur. Entsprechend der Fermi-Dirac-Verteilung kann auch die Ladungsträgerdichte n_t der eingefangenen Ladungsträger bestimmt werden, so dass für die Strom-Spannungs-Charakteristik gilt:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \theta \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2.11)$$

mit $\theta = \frac{n}{n_t}$, welches das Verhältnis zwischen freien und gefangenen Ladungsträgern beschreibt. Analog kann auch hier eine Spannung ermittelt werden, welche den Übergang vom ohmschen zum raumladungsbegrenzten Strom angibt:

$$U_{\Omega} \rightarrow_{SCLC} = \frac{8}{9} \frac{qnd^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \theta}. \quad (2.12)$$

Bei vollständiger Füllung aller Fallenzustände befindet sich das Fermi-niveau zwischen dem Fallenzustandsniveau und dem Transportniveau und das Childs-Langmuir-Gesetz 2.8 findet wieder Anwendung. Wenn N_{t0} die Gesamtheit aller Fallenzustände bezeichnet, dann kann die Übergangsspannung zu dem zuvor beschriebenen Zustand wie folgt berechnet werden:

$$U_{tfl} = \frac{8 q N_{t0} d^2}{9 \epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (2.13)$$

tfl steht hierbei für trap-filled-limit, das bedeutet alle Fallenzustände sind besetzt. In Abbildung 2.3 ist schematisch der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie unter Betrachtung der beiden diskutierten Fälle dargestellt.

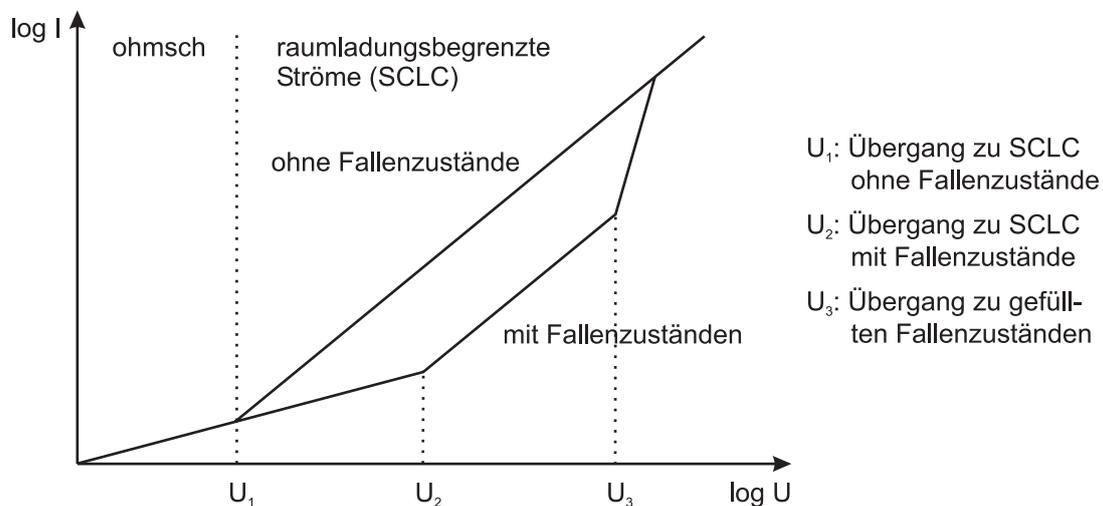


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Charakteristik beim Auftreten von raumladungsbegrenzten Strömen in Bauelementen nach [26].

SCLC bei exponentiell verteilten Fallenzuständen

Wird die Betrachtung zum Beispiel auf organische Halbleiter angewandt, so sollte erwähnt werden, dass es hier nicht zur Ausbildung von diskreten Transportniveaus kommt, sondern vielmehr zu einer Verteilung der Niveaus um einen mittleren Transportniveauewert. So ergibt sich auch für die Zustandsdichte der Fallenzustände eine exponentielle Abhängigkeit entsprechend [27]:

$$N_t = \frac{N_{t0}}{k_B T_c} e^{-\frac{E_V - E_F}{k_B T_c}} \quad (2.14)$$

mit N_t als Zustandsdichte der Fallenzustände, N_{t0} als Gesamtdichte der Fallenzustände, sowie T_c als einer charakteristischen Temperatur. In diesem verbreiterten Transportniveau wirken weit vom Mittelwert entfernte Niveaus als Fallenzustände und die Strom-Spannungs-Kennlinie berechnet sich dann nach der folgenden Gleichung:

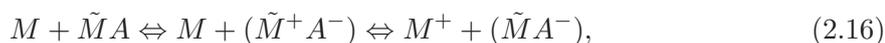
$$j = q^{1-m} \mu N_V \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r m}{N_{t0}(m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{U^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (2.15)$$

mit $m = \frac{T_c}{T}$. Es ergibt sich eine Abhängigkeit des Stroms von der Spannung mit U^{m+1} mit $m+1 > 2$, der aus der doppellogarithmischen Darstellung als Anstieg bestimmt werden kann. Die zuvor angestellten Betrachtungen wurden in der Literatur bisher nur für den Transport in Bändern durchgeführt. Die Anwendung dieser Theorien auf Hoppingleitung ist nicht ohne weiteres möglich. Im Unterschied ist hier die Beweglichkeit der Ladungsträger feldabhängig, da die energetische Barriere zwischen zwei Zuständen bei der Hoppingleitung beeinflusst wird. Bleibt diese Abhängigkeit jedoch klein, so kann die zuvor beschriebene Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit verwendet werden.

2.1.5 Dotierung Organischer Halbleiter

Die Dotierung von organischen Halbleitern wird am Institut für Angewandte Photophysik der TU Dresden bereits seit Jahren angewandt und wurde in einigen Publikationen beschrieben [28–31]. Einen umfassenden Überblick bezüglich der Dotierung von organischen Materialien sind vor allem in den Referenzen [32] und [33] gegeben.

Innerhalb dieser Arbeit soll die Dotierung von organischen Halbleitern nur kurz erläutert werden. Die Dotierung eines Materials mit Akzeptoren (p-Dotierung) kann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetz wie folgt dargestellt werden:



hierbei bezeichnet M ein beliebiges Matrixmolekül und \tilde{M} das zum Dotand A benachbarte Molekül. Als Zwischenschritt kommt es zur Ausbildung eines Ladungs-Transfer-Zustands (\tilde{M}^+A^-), in welchem die Ladungsträger zwischen dem Akzeptor und dem benachbarten Molekül miteinander wechselwirken. Letztendlich kommt es jedoch zur Ausbildung von freien Ladungsträgern M^+ und ($\tilde{M}A^-$), welche einen räumlichen Abstand zueinander aufweisen, so dass eine Coulomb-Wechselwirkung der geladenen Moleküle nicht mehr besteht.

In Abbildung 2.4 ist die p-Dotierung des Matrixmaterials ZnPc unter Verwendung des Dotanden F₄-TCNQ dargestellt. Durch die etwa gleiche energetische Lage des LUMO des Dotanden (F₄-TCNQ) und des HOMO des Matrixmaterials (ZnPc) kann durch thermische Aktivierung ein Elektron vom Matrixmaterial auf den Dotanden wechseln. Somit können die induzierten positiven Ladungen sich über Hoppingtransport auf dem Matrixmaterial bewegen, welche dann eine definierte Löcherdichte p besitzt.

Analog kann auch die n-Dotierung eines Materials betrachtet werden. Die Voraussetzung hierfür ist eine energetisch gleiche Lage des HOMO des Dotanden mit dem LUMO des Matrixmaterials. Hier kommt es zum Übergang des Elektrons vom Dotand zur Matrix, so dass der Dotand als Donator wirkt. Organische Materialien mit entsprechend hochliegendem HO-

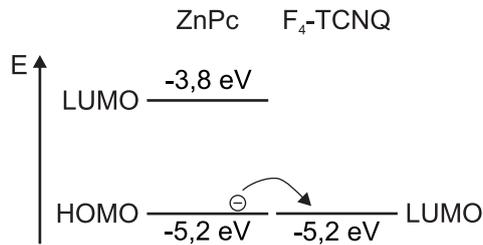


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Dotierung von ZnPc mit F₄-TCNQ. Das LUMO des Dotanden liegt energetisch in etwa gleich zum HOMO des ZnPc. Die HOMO- und LUMO-Werte des ZnPc wurden der Referenz [34] entnommen. Das LUMO von F₄-TCNQ wurde in Referenz [35] bestimmt. Das HOMO von F₄-TCNQ liegt bei -8,3 eV [35] und ist in diesem Schema nicht gezeigt.

MO sind gegenüber Luft instabil, was den Gebrauch entsprechend erschwert. Es können auch Alkalimetalle, wie z.B. Caesium, zum Dotieren verwendet [36]. Am IAPP konnte auch eine effektive n-Dotierung des Fullerenes C₆₀ unter Verwendung des Dotanden Acridine Orange Base (AOB) ermittelt werden [37]. Durch die Einstrahlung von Licht wird ein Elektron vom HOMO in das LUMO von AOB angehoben und kann auf das LUMO von C₆₀ übergehen, welches eine energetisch günstigere Lage besitzt. Das Radikalkation AOB⁺* geht in das stabile Reaktionsprodukt AOBH⁺ über, dessen HOMO vollbesetzt ist und eine dauerhafte stabile n-Dotierung des C₆₀ erfolgt.

2.2 Theoretische Betrachtung: Organische Solarzellen

Bereits im Jahre 1958 wurden die ersten anorganischen Solarzellen auf Satelliten im Weltall getestet. Diese Anwendung hatte sicherlich einen Einfluss auf das zunehmende Interesse an einer Energiegewinnung dieser Art. Das Grundprinzip einer Solarzelle basiert dabei auf dem inneren Photoeffekt, welcher Anfang des letzten Jahrhunderts entdeckt wurde. In einer Solarzelle kommt es durch Absorption von Licht zur Anregung von Elektronen in das Leitungsband. Das im Valenzband verbleibende Loch und das Elektron können dann über die jeweiligen Kontakte abfließen. Um das grundsätzliche Wirkungsprinzip einer Solarzelle zu verstehen, wird meist der pn-Übergang als anschauliches Erklärungsbild verwendet.

2.2.1 Klassische Beschreibung: pn-Übergang

Ein pn-Übergang wird realisiert, wenn ein n-dotierter Halbleiter in direktem Kontakt zu einem p-dotierten Halbleiter steht. In anorganischen Materialien wird die Dotierung durch Fremdatome verursacht. Eine n-Dotierung in einem Kristall mit vierwertigen Atomen (z.B. Silizium) kann durch fünfwertige Atome (Donatoren, z.B. Arsen) erfolgen. So können vier Bindungen zwischen den Atomen aufgebaut werden, die Bindung des fünften Valenzelektron an das Fremdatom ist nur schwach. Durch geringe Energiezufuhr kann dieses vom Störatom

getrennt werden und sich frei im Kristall bewegen. Analog erfolgt die p-Dotierung. Dafür wird zum Beispiel in einem Kristall mit vierwertigen Atomen ein dreiwertiges Fremdatom (Akzeptor, z.B. Bor) eingebracht. Es können dann drei Bindungen mit je zwei Elektronen besetzt werden, jedoch enthält eine Bindung nur ein Elektron. Es verbleibt ein freier positiver Platz im Kristall, welcher mit Elektronen besetzt werden kann. Diese entnimmt es dem Valenzband, so dass hier die Dichte an Löchern ansteigt [38].

Im Übergangsbereich kommt es auf Grund des Konzentrationsgradienten an Ladungsträgern zur Diffusion von freien Elektronen in den p-dotierten und von Löchern in den n-dotierten Teil. In der so entstandenen Verarmungszone an freien Ladungsträgern baut sich eine Raumladung auf, dieser Übergangsbereich wird als Raumladungszone bezeichnet. Durch die Ladungsverteilung entsteht ein elektrisches Feld, welches den Driftstrom erzeugt und dem Diffusionsstrom der freien Ladungsträger entgegengesetzt ist. Im elektrochemischen Gleichgewicht sind Diffusionsstrom und Driftstrom gleich groß und der zugehörige Potentialunterschied definiert die eingebaute Spannung U_{bi} (engl.: built-in potential). Dieser Fall ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

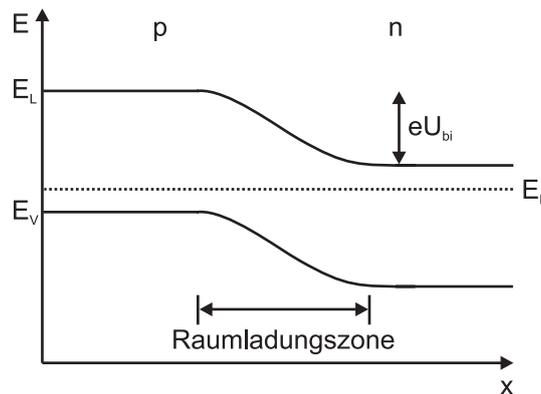


Abbildung 2.5: Verlauf der Energieniveaus eines pn-Übergangs.

E_F bezeichnet in Abbildung 2.5 dabei das Fermienergielevel, welches auf Grund der entsprechenden Dotierung eine unterschiedliche energetische Lage in dem Halbleiter einnimmt. Der energetische Abstand des Fermienergielevels zum Leitungs- oder Valenzband entspricht dann:

$$\Delta E_n = k_B T \ln \left(\frac{N_L}{n} \right), \quad (2.17)$$

bzw.

$$\Delta E_p = k_B T \ln \left(\frac{N_V}{p} \right), \quad (2.18)$$

hierbei sind n und p die Dichten der freien Elektronen und Löcher in den entsprechenden Bändern, sowie N_L und N_V die effektiven Zustandsdichten des Leitungs- und Valenzbandes

[39]. Für die eingebaute Spannung U_{bi} gilt dann:

$$eU_{bi} = E_V - E_L - k_B T \ln \left(\frac{N_L N_V}{np} \right) \quad (2.19)$$

mit $E_V - E_L = E_g$ als energetische Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband.

Wird dieser pn-Übergang mit Licht bestrahlt, werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben. Auf Grund des Potentialgradienten in der Raumladungszone werden auch ohne angelegte äußere Spannung die hier entstandenen Löcher in den p-Teil und die Elektronen in den n-Teil diffundieren und können an den Kontakten entnommen werden. Für eine Solarzelle mit idealen Diodencharakter entspricht der Stromverlauf beim Anlegen einer äußeren Spannung der Shockley-Gleichung, erweitert mit einem Term, welcher der Photostromdichte j_{ph} entspricht [20]:

$$j = j_s \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right) - j_{ph}, \quad (2.20)$$

hier ist j_s die Sättigungsstromdichte in Sperrrichtung, e die Elementarladung, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. j_{ph} ist die photogenerierte Stromdichte bei 0 V und abhängig von der Lichtintensität. In Abbildung 2.6 ist schematisch der Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung dargestellt. Die Photostromdichte j_{ph} in Gleichung 2.20 entspricht hier der Kurzschlussstromdichte j_{sc} .

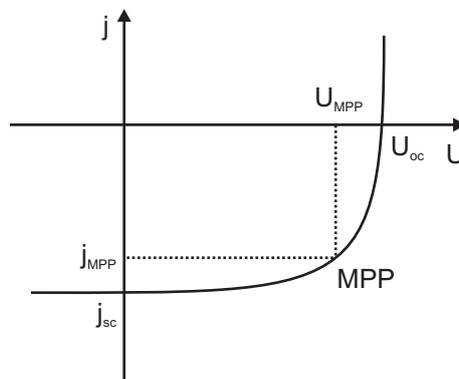


Abbildung 2.6: Strom-Spannungs-Kennlinie eines pn-Übergangs unter Beleuchtung. Die Stromdichte, die erzeugt wird, wenn keine Spannung anliegt, wird als Kurzschlussstromdichte j_{sc} bezeichnet. Die Spannung, die angelegt, wenn kein Strom mehr entnommen werden kann, wird als Leerlaufspannung U_{oc} gekennzeichnet. Die größte Leistungsentnahme einer Solarzelle wird durch den MPP (engl.: Maximum Power Point) gekennzeichnet. Als Konvention werden die Stromdichten j_{sc} und j_{MPP} als Beträge ihrer Werte verwendet.

Mit Hilfe der Gleichung 2.20 und unter der Bedingung, dass die Stromdichte $j=0$ ist, kann die Leerlaufspannung wie folgt ausgedrückt werden:

$$U_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_s} + 1 \right). \quad (2.21)$$

Die maximale Leistung, die einer Solarzelle entnommen werden kann, wird durch den MPP (engl.: Maximum Power Point) gekennzeichnet. Aus den zugehörigen Werten der Stromdichte j_{MPP} und Spannung U_{MPP} und der Kurzschlussstromdichte sowie der Leerlaufspannung kann der Füllfaktor FF einer Solarzelle berechnet werden:

$$FF = \frac{j_{MPP}U_{MPP}}{j_{sc}U_{oc}}. \quad (2.22)$$

Hierbei bezeichnet der FF ein Maß für die Güte einer Solarzelle: je höher der FF, desto besser ist die Kennlinie dem durch die Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung definierten Leistungsrechteck angepasst. Die Leistungseffizienz der Solarzelle berechnet sich dann aus dem Verhältnis der maximalen Leistung, welche am MPP erzeugt wird, zur eingestrahelten Lichtleistung:

$$\eta = \frac{j_{MPP}U_{MPP}}{I_{Licht}} = \frac{FFj_{sc}U_{oc}}{I_{Licht}}. \quad (2.23)$$

Um einen Vergleich der Leistungseffizienzen verschiedener Solarzellen zuzulassen, sollte die Angabe dieses Faktors für das standardisierte AM 1,5-Spektrum erfolgen, welches dem Sonnenspektrum nach Durchlaufen der Erdatmosphäre unter einem definierten Winkel entspricht.

Bei einer realen Solarzelle müssen zusätzlich Abweichungen von der idealen Gleichung 2.20 betrachtet werden. So können in einem Ersatzschaltbild der Serien- und Parallelwiderstand im Bauelement berücksichtigt werden. Diese sind in Gleichung 2.24 beachtet:

$$j = j_s \left(e^{\frac{e(U-R_s j)}{nk_B T}} - 1 \right) + \frac{U - R_s j}{R_p} - j_{ph}. \quad (2.24)$$

Zusätzlich wird n als so genannter Idealitätsfaktor eingeführt, welcher eine Abweichung von der idealen Diodengleichung angibt. Der Serienwiderstand entsteht hier durch den Spannungsabfall über die Transportschichten und den Kontakten. Dieser Widerstand ändert vor allen Dingen den Anstieg des Vorwärtsstrom, die Leerlaufspannung bleibt davon unbeeinflusst, da an diesem Punkt kein Strom fließt. Der Parallelwiderstand fasst Kurzschlüsse innerhalb der Solarzelle zusammen [39] und beeinflusst die Sperrrichtung der Solarzelle. Beide Widerstände haben so einen Einfluss auf die Kennlinie der Solarzelle und einen direkten Einfluss auf den Füllfaktor. Für den Fall, dass der Parallelwiderstand R_p viel größer als der Serienwiderstand R_s der Solarzelle ist, ergibt sich die folgende vereinfachte Form:

$$j = j_s \left(e^{\frac{e(U-R_s j)}{nk_B T}} - 1 \right) - j_{ph}. \quad (2.25)$$

Diese Näherung kann aber nur auf den exponentiellen Anstieg der Kennlinie angewandt werden.

2.2.2 Quasiferminiveau

Durch Beleuchtung eines pn-Übergangs kommt es sowohl zur Erhöhung der Elektronen- als auch der Löcherdichte. Durch die erhöhte Elektronendichte muss die Fermienergie näher ans Leitungsband und durch die erhöhte Löcherdichte näher ans Valenzband rücken. Somit kommt es zur Aufspaltung des Fermienergielevels und es existieren faktisch zwei Fermienergielevels, welche als Quasiferminiveaus bezeichnet werden [39]. Die Elektronen- bzw. Löcherdichte bestimmt sich dann wie folgt:

$$n = N_L e^{-\frac{E_L - E_{F,n}}{k_B T}}, \quad (2.26)$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_{F,p} - E_V}{k_B T}}. \quad (2.27)$$

Das Aufspalten des Fermienergielevels ist in Abbildung 2.7 graphisch dargestellt.

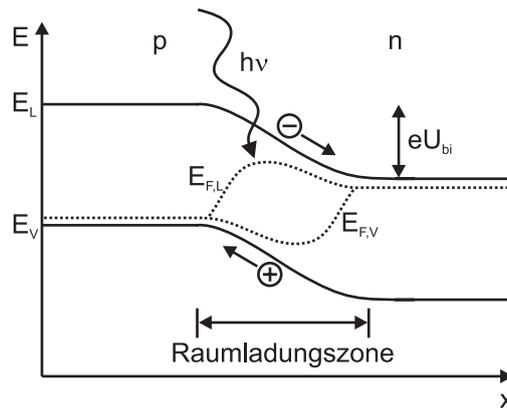


Abbildung 2.7: Verlauf der Energieniveaus eines pn-Übergangs unter Beleuchtung. Auf Grund der Erhöhung der Elektronen- und Löcherdichte kommt es zur Aufspaltung in Quasiferminiveaus.

Aus den Gleichungen zuvor folgt:

$$np = N_L N_V e^{-\frac{E_L - E_V}{k_B T}} e^{\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{k_B T}} = n_i^2 e^{\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{k_B T}}. \quad (2.28)$$

Hierbei sind n und p die entsprechenden Dichten der Elektronen und Löcher im beleuchteten Fall und n_i die Dichte im unbeleuchteten Fall, bei dem die Elektronen- und Löcherdichte gleich sind. Der zusätzliche exponentielle Faktor auf der rechten Seite in Gleichung 2.28 beschreibt somit die Erhöhung der Ladungsträgerdichten bei Beleuchtung.

Unter Einbeziehung der Quasiferminiveaus kann nun der Gesamtstrom innerhalb der Solarzelle ausgedrückt werden. Hierbei ergibt sich dieser aus Anteilen des Feldstroms und des Diffusionsstroms der einzelnen Ladungsträgersorten. Der Feldstrom oder auch als Driftstrom bezeichnet berechnet sich für Elektronen wie folgt:

$$j_{QF,n} = \frac{\sigma_n}{e} \text{grad}(-e\varphi) \quad (2.29)$$

und analog für Löcher entsprechend

$$j_{QF,p} = \frac{\sigma_p}{e} \text{grad}(e\varphi), \quad (2.30)$$

hierbei ist σ_n bzw. σ_p die Leitfähigkeit der Elektronen bzw. Löcher und φ das elektrische Potential. Der Diffusionsstrom der Ladungsträger wird durch eine ortsabhängige Konzentration der Ladungsträger erzeugt. Für Elektronen bzw. Löcher gilt:

$$j_{QD,n} = \frac{\sigma_n}{e} \text{grad}\mu_n, \quad (2.31)$$

bzw.

$$j_{QD,p} = -\frac{\sigma_p}{e} \text{grad}\mu_p \quad (2.32)$$

mit μ_n bzw. μ_p dem chemischen Potential der Elektronen und Löcher, welches mit der Ladungsträgerkonzentration verbunden ist. Der Gesamtstrom ergibt sich aus der Summe der einzelnen Stromanteile der entsprechenden Ladungen und entsprechend der Definition der Quasiferminiveaus

$$E_{F,n} = \mu_n - \text{grad}(e\varphi) \quad (2.33)$$

und

$$E_{F,p} = \mu_p + \text{grad}(e\varphi) \quad (2.34)$$

zu

$$j_Q = \frac{\sigma_n}{e} \text{grad}E_{F,n} + \frac{\sigma_p}{e} \text{grad}E_{F,p}. \quad (2.35)$$

Hierbei werden die elektrischen und chemischen Potentiale zu den elektrochemischen Potentialen für Elektronen und Löcher zusammengefasst, welche dann die Quasiferminiveaus darstellen.

2.2.3 Funktionsweise Organischer Solarzellen

Die Funktionsweise Organischer Solarzellen wurde bereits mehrfach in Publikationen zusammenfassend dargestellt [40–42]. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ist der hauptsächliche Unterschied zwischen anorganischen und organischen Solarzellen in der Bindung der Exzitonen zu sehen. Bei anorganischen Materialien kommt es bei der Absorption von Licht zur Bildung eines Wannier-Mott-Exzitons, welches durch geringe Energiezufuhr, z.B. ther-

mische Anregung, in freie Ladungsträger getrennt werden kann. In organischen Materialien hingegen werden so genannte Frenkel-Exzitonen erzeugt, welche eine Bindungsenergie von etwa 0,2-0,5 eV aufweisen [13]. Eine effiziente Trennung der Ladungsträger erfordert typischerweise eine Feldstärke von 1×10^6 V/cm, welche in Organischen Solarzellen jedoch nicht erreicht werden kann. Die Trennung der Exzitonen wird meist durch einen Heteroübergang zwischen zwei Materialien realisiert. Das Prinzip ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

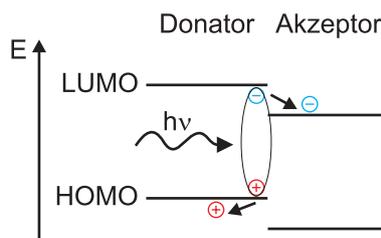


Abbildung 2.8: Trennung der Frenkel-Exzitonen in einer Organischen Solarzelle durch einen Heteroübergang zwischen Donator und Akzeptor. Auf Grund des ausreichend hohen energetischen Abstand zwischen den LUMO-Niveaus kann das Elektron in diesem Fall unter Energiegewinn auf das LUMO des Akzeptors übergehen.

In dem gezeigten Beispiel in Abbildung 2.8 wird zunächst durch Absorption von Licht ein Exziton auf dem Donator erzeugt. Auf Grund des energetischen Unterschieds der LUMO-Niveaus, welcher größer der Exzitonenbindungsenergie sein muß, kann das Elektron auf den Akzeptor übergehen und das Loch verbleibt auf den Donator. Analog kann ein Exziton, welches auf dem Akzeptor erzeugt wird, bei einem geeigneten energetischen Unterschied zwischen den HOMO-Niveaus der beiden Materialien getrennt werden. Anschließend können die freien Ladungsträgern durch Hoppingtransport zu ihren Kontakten gelangen.

Die Effizienz der Umwandlung von Lichtenergie in elektrischen Strom kann durch die Angabe der externen Quantenausbeute η_{EQE} erfolgen. Die einzelnen Prozesse gehen dabei wie folgt ein [40]:

$$\eta_{EQE} = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{ET} \cdot \eta_{LS}. \quad (2.36)$$

Die einzelnen Effizienzen ergeben sich hierbei anteilmäßig wie folgt: (1) η_A : absorbierte Photonen, welche zur Generation von Exzitonen führt; (2) η_{ED} : Diffusion des Exzitons zur trennenden Grenzfläche; (3) η_{ET} : Exzitonentrennung in freie Ladungsträger an der Grenzfläche; (4) η_{LS} : Transport der Ladungsträger zu den Kontakten und Abgriff dieser (Ladungsträger-sammlung). Innerhalb Organischer Solarzellen begrenzt vor allem der Schritt der Exzitonendiffusion zur Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor die Effizienz. Die Diffusionslänge von Exzitonen (maximal einige 10 nm [40]) ist meist kleiner als die Absorptionslänge (einige 100 nm) der Materialien. η_{ET} und η_{LS} kann in den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen mit nahezu 100 % abgeschätzt werden [40].

An dieser Stelle sollen auch noch kurz die zwei prinzipiell existierenden Solarzellenkonzepte erwähnt werden. Einerseits kann das Donator- und Akzeptormaterial jeweils nacheinander als einzelne Schichten auf dem Substrat präpariert werden. Die trennende Grenzfläche, welche die Exzitonen erreichen müssen, befindet sich dann in der Übergangsregion vom einem Material zum anderen und wird als planarer Heteroübergang bezeichnet. Das andere Konzept ist die gleichzeitige Deposition beider Materialien auf dem Substrat. So kommt es zu einem Netzwerk aus Donator- und Akzeptormolekülen und es existieren viele Grenzflächen, die zur Trennung der Exzitonen geeignet sind. Besonders bei Materialien mit geringen Exzitonendiffusionslängen kann dies vorteilhaft sein, da einer größeren Anzahl an Exzitonen die Möglichkeit zur Trennung gegeben ist. Jedoch wird innerhalb einer Mischschicht der Transport für freie Ladungsträger verschlechtert, so dass das Abfließen dieser behindert sein kann und die Rekombinationswahrscheinlichkeit zunimmt.

2.2.4 Rekombinationsmechanismen in Organischen Solarzellen

Rekombination von Ladungsträgern ist ein Verlustmechanismus in Solarzellen: bevor die Ladungsträger dem Bauelement entnommen werden können, rekombinieren ein Teil der Elektronen und Löcher wieder miteinander. In Organischen Solarzellen tritt neben dem Rekombinationsprozess von freien Ladungsträgern, welches so einer bimolekularen Rekombination entspricht, auf Grund der hohen Bindungsenergie von Exzitonen und der so erschwerten Dissoziation dieser auch die Rekombination des Elektron-Loch-Paars auf. Dieses Prinzip wird als geminale Rekombination bezeichnet. Die Rekombination von zwei Exzitonen miteinander kann ebenfalls stattfinden und entspricht dann einer bimolekularen Rekombination. Die in organischen Materialien auftretenden Rekombinationsarten (mono- und bimolekular) werden zum Beispiel in Referenz [13] ausführlich betrachtet und sollen hier im Folgenden näher erläutert werden.

Geminale Rekombination

Geminale Rekombination entspricht der Rekombination von Ladungsträgern, welche nicht vollständig dissoziiert vorliegen. Die Ladungsträger liegen nicht als freie Teilchen vor und die Rekombination des Exzitons oder der Ladungsträger des Ladungs-Transfer-Zustands findet statt. Die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation der Ladungsträger von Ladungs-Transfer-Zuständen ist dabei abhängig vom Abstand des Elektron-Loch-Paars, von der Temperatur und dem elektrischen Feld (siehe Kapitel 2.1.2 und Referenz [17]).

Bimolekulare Rekombination

Die bimolekulare Rekombination, die auch als nicht-geminale Rekombination bezeichnet wird, kann durch viele Prozesse verursacht werden, welche mit dem Transport und der Beweglichkeit der Ladungsträger verknüpft sind. Diese Rekombinationart kann einerseits di-

rekt durch die Rekombination eines freien Elektrons auf dem LUMO mit einem freien Loch auf dem HOMO eines Materials stattfinden. Dieses wird als strahlende oder Band-Band-Rekombination bezeichnet. Ein weiterer Prozess ist die so genannte Auger-Rekombination. Dabei wird bei der Rekombination des Elektrons dessen überschüssige Energie an ein anderes Elektron im Valenz- oder Leitungsband übertragen, so dass dieses in einen Zustand höherer Energie übergehen kann. Durch Stöße mit dem Gitter geht dieses Elektron wieder in den Ausgangszustand zurück. Andererseits kann die Rekombination auch durch Zustände, welche sich in der Energielücke befinden, verursacht sein. Diese so genannten Fallenzustände sind meist Verunreinigungen oder strukturelle Fehlstellen im Material. Dieser Fall wird als indirekte bimolekulare Rekombination bezeichnet; die Theorie hierzu wurde für anorganische Halbleiter von Shockley, Read und Hall beschrieben [39]. Dabei gilt für eine Fehlstelle in der Mitte der Energielücke, die sowohl Löcher als auch Elektronen einfangen kann, z.B. für Elektronen die folgende Rekombinationsrate(für Löcher analog):

$$R_{e,St} = \sigma_{e,St} v_e n_e n_{St}, \quad (2.37)$$

dabei ist $\sigma_{e,St}$ der Einfangquerschnitt der Störstelle, n_{St} die Dichte der Störstellen, n_e die Dichte der Elektronen und v_e deren Geschwindigkeit.

Jeder bimolekularen Rekombinationsart kann eine Lebensdauer zugeordnet werden, welche sich zur Gesamtlebensdauer der freien Ladungsträger entsprechend

$$\frac{1}{\tau_{gesamt}} = \frac{1}{\tau_{Strahlung}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{Fehlstelle}} \quad (2.38)$$

überlagern [43].

Ob innerhalb einer Solarzelle überwiegend geminale oder bimolekulare Rekombination stattfindet, kann an Hand der Entwicklung der Kurzschlussstromdichte mit der Lichtintensität I untersucht werden. Bei der Verwendung der Anpassung $j_{sc} \propto I^x$ kommt es bei geminaler Rekombination zu einem Wert von 1 für x . Bei nicht-geminaler Rekombination nimmt x einen Wert von 0,5 an. Werte zwischen 0,5 und 1 können ein gemeinsames Vorhandensein von geminaler und bimolekularer Rekombination bedeuten.

2.2.5 Organische Solarzellen unter Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten

In Organischen Solarzellen mit planarem Heteroübergang kommt es nur an der Grenzfläche von Donator und Akzeptor zu Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger. Es tragen nur Exzitonen, deren Weg zur trennenden Grenzfläche kleiner als die Exzitonendiffusionslänge ist, zum Strom bei. Alle Exzitonen, die außerhalb dieser Zone erzeugt werden, rekombinieren wieder. So erscheint es sinnvoll, die Dicken der photoaktiven Schichten ihrer jeweiligen Exzitonendiffusionslänge anzupassen. Die Absorption von Licht in Schichtregionen, in welchen

die Generation freier Ladungsträger nicht möglich ist, kann dann entsprechend klein gehalten werden.

Auf Grund von Interferenzeffekten kommt es bei der Reflexion des Lichts am Metallkontakt innerhalb einer Solarzelle zur Ausprägung von Minima und Maxima der Lichtintensität. Dieser Effekt ist maximal bei senkrechter Einstrahlung zum Metallkontakt. In Abbildung 2.9 ist schematisch die Lichtintensitätsverteilung innerhalb einer Organischen Solarzelle durch die rote Linie gekennzeichnet.

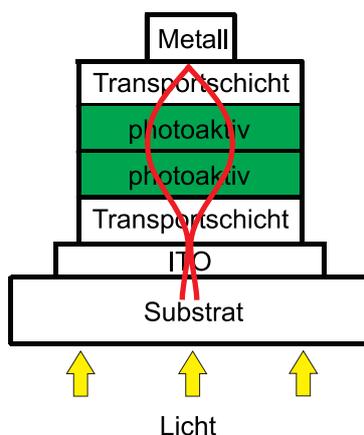


Abbildung 2.9: Auf Grund von Interferenzen kommt es bei der Reflexion des Lichts am Metallkontakt zur Ausprägung von Minima und Maxima der Lichtintensität (gekennzeichnet durch die roten Linien). Durch die Verwendung von Transportschichten können die photoaktiven Schichten in ein Maximum der Lichtintensität verschoben werden.

Um nun Absorptionsverluste in Schichten, deren erzeugte Exzitonen auf Grund der geringen Diffusionslänge nicht zum Photostrom beitragen können, zu vermeiden, ist es möglich, nicht-absorbierende Transportschichten zu verwenden. Diese werden zwischen den Metallkontakt und den photoaktiven Schichten positioniert, so dass sich die aktiven Schichten im Maximum der Lichtintensität innerhalb der Solarzelle befinden [44, 45].

Diese Transportmaterialien besitzen idealerweise eine große Energielücke zwischen HOMO- und LUMO-Niveau und absorbieren so nahezu keine Photonen im sichtbarem Spektralbereich. Durch die Dotierung mit Fremdatomen kann die Leitfähigkeit dieser Schichten erhöht werden, um den Transport der freien Ladungsträger möglichst ohne Verluste zu gewährleisten. Ebenso sind auf Grund der Dotierung die Übergänge zum Metall und zur Organik meist auch als ohmsch anzusehen. Deshalb werden diese auch oft in Kontakt zum ITO verwendet, wie in Abbildung 2.9 dargestellt. Ebenfalls kann die Anzahl an Kurzschlüssen durch eine dicke Schicht an organischen Materialien verringert werden. Die p- und n-dotierten Schichten sind dabei nur für die gewünschte Ladungsträgerart durchlässig, die jeweils andere wird an der Transportschicht reflektiert.

Unter Verwendung der p- und n-dotierten Ladungstransportschichten mit großer Bandlücke

kann nun auch durch die Wahl von Materialien mit angepassten HOMO- und LUMO-Niveaus eine idealisierte Solarzellenstruktur realisiert werden. Schematisch ist die Verteilung der energetischen Lage der Niveaus in Abbildung 2.10 dargestellt.

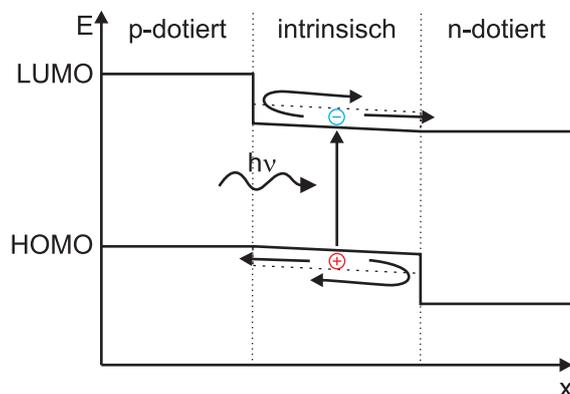


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Energieniveaus innerhalb einer idealisierten Solarzellenstruktur unter Verwendung von p- und n-dotierten Transportschichten nach [39]. Die intrinsische Schicht entspricht einer Mischschicht aus Donator- und Akzeptormolekülen.

Hierbei entspricht die intrinsische Schicht einer Mischschicht aus Donator- und Akzeptormolekülen. Das HOMO der p-dotierten Schicht (Löcherleiter) hat idealerweise den gleichen energetischen Wert wie das HOMO des Donators. Analog ist das LUMO der n-dotierten Schicht (Elektronenleiter) energetisch gleich dem LUMO des Akzeptors. So müssen die freien Ladungsträger an diesen Übergängen keine energetischen Barrieren überwinden und können ohne Energieverlust zur Anode bzw. Kathode gelangen. Dabei wirken die dotierten Transportschichten als semipermeable Membranen, wie es entsprechend in Referenz [39] für Solarzellen gefordert wird. Dementsprechend wird nur die gewünschte Ladungsträgerart durchgelassen und die entsprechend andere an dieser Schicht zurück in die intrinsische Schicht reflektiert.

3 Materialien und Experimente

Dieses Kapitel beginnt mit einer Darstellung der Solarzellenstrukturen unter Verwendung von dotierten Transportschichten. Ebenso werden die Eigenschaften und Funktionsweisen der verschiedenen Materialien kurz zusammengefasst. Die Probenpräparation im Mehrkammervakuumssystem und die verwendeten experimentellen Aufbauten zur Charakterisierung der Materialien sowie der Solarzellen werden erläutert.

3.1 Aufbau der Organischen Solarzellen

Bereits in Abschnitt 2.2.5 wurde der Vorteil der Verwendung von dotierten Transportschichten in Organischen Solarzellen beschrieben. Dabei existieren verschiedene Strukturaufbauten der Solarzellen. In Abbildung 3.1 sind zwei prinzipielle Aufbauten dargestellt:

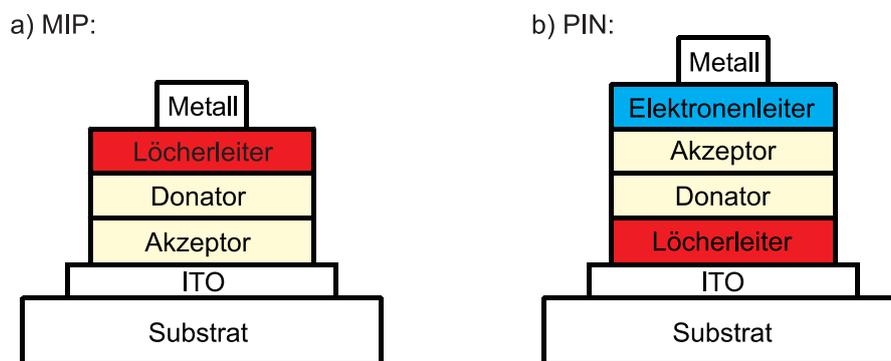


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zweier prinzipieller Aufbauten von Organischen Solarzellen unter Verwendung von dotierten Transportschichten (hier als Elektronen- und Löcherleiter bezeichnet), wie sie am IAPP verwendet werden. Die Abkürzung MIP bedeutet Metall/intrinsische Schichten (photoaktiv)/p-dotierte Schicht und PIN steht für p-dotierte Schicht/intrinsische Schichten (photoaktiv)/n-dotierte Schicht.

Am IAPP wird der Aufbau in Abbildung 3.1 a) als MIP (kurz für: Metall / intrinsische Schichten (photoaktiv) / p-dotierte Schicht) und in b) als PIN (kurz für: p-dotierte Schicht / intrinsische Schichten (photoaktiv) / n-dotierte Schicht) bezeichnet. Dabei geht die Bezeichnung immer vom Indiumzinnoxid (ITO) zum Metallkontakt, so dass in der MIP-Struktur die als Metall bezeichnete Schicht sich auf das ITO bezieht. Als Variante zu diesen beiden Aufbauten kann wie in Abbildung 3.1 a) zwischen dem ITO und dem Akzeptor eine n-dotierte Transportmaterialschiicht positioniert werden. Dieser Aufbau wird dann kurz mit NIP bezeichnet. Die Struktur in Abbildung 3.1 b) wird am IAPP oft variiert, indem die n-dotierte

Schicht durch eine weitere dünne intrinsische Schicht ersetzt wird, die nicht zur Ladungsträgererzeugung beiträgt. Durch die Verdampfung eines Metalls können in einer organischen Schicht so genannte Defektniveaus erzeugt werden, so dass der Elektronentransport vom Akzeptor zum Kontakt gewährleistet ist [46]. Diese Struktur wird als PII bezeichnet.

Der Dotierprozess wurde bereits in Kapitel 2.1.5 beschrieben. In Abbildung 3.2 sind die chemischen Strukturen zweier möglicher Dotanden dargestellt.

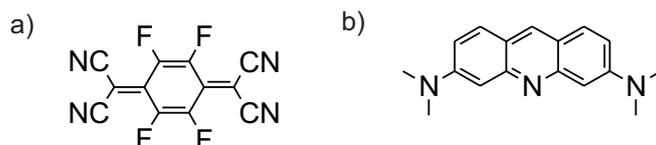


Abbildung 3.2: Chemische Struktur von möglichen p- und n-Dotanden: a) F4-TCNQ, wird zur p-Dotierung verwendet; b) AOB, zur Dotierung von Elektronentransportmaterialien.

2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (kurz: F4-TCNQ, Abbildung 3.2 a)) wird zur Dotierung von Löcherleitermaterialien verwendet. Neben dem Dotiereffekt, kann durch die Verwendung einer Schicht dieses Materials die Injektionsbarriere für Löcher, zum Beispiel beim Übergang von organischen Materialien zu Metallkontakten, verringert werden [47]. 3,6-bis(dimethylamino)acridine (kurz: AOB, Abbildung 3.2 b)) wird am IAPP zur Dotierung von C_{60} als Elektronentransportmaterial verwendet [37]. In dieser Arbeit wird hierbei eine Dichte des AOB von $1,3 \text{ g/cm}^3$ benutzt und eine Dotierkonzentration von 1,4 wt%. Das verwendete AOB wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen.

Ein Vorteil bei der Verwendung von Materialien, welche aus kleinen Molekülen bestehen, liegt in der Möglichkeit zur Reinigung, zum Beispiel durch thermische Gradientensublimation. Der Einfluss der Reinheit der Materialien auf die Solarzellen-Charakteristik wurde auch in der Literatur schon des Öfteren betrachtet [48–50]. Bis auf die Dotanden und die Oligothiophene wurden die Materialien, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, mindestens zweimal einer thermischen Gradientensublimation unterzogen.

3.2 Eigenschaften des Buckminster Fulleren C_{60}

In der vorliegenden Arbeit wurde als Akzeptormolekül das Buckminster Fulleren C_{60} verwendet. Dieses Molekül weist eine hohe Symmetrie auf, wie auch anhand der chemischen Struktur in Abbildung 3.3 a) zu erkennen ist.

C_{60} wurde vor allem auf Grund seiner energetischen Lage von HOMO und LUMO in dieser Arbeit als Akzeptor verwendet. In Kombination mit den Oligothiophenderivaten ist sowohl der Unterschied der HOMO-Niveaus als auch der LUMO-Niveaus groß genug, um die Exzitonen effizient zu trennen, jedoch auch klein genug, um den Energieverlust möglichst minimal zu halten. Das HOMO von C_{60} wurde von Selina Olthof am IAPP der TU Dresden mit Hilfe

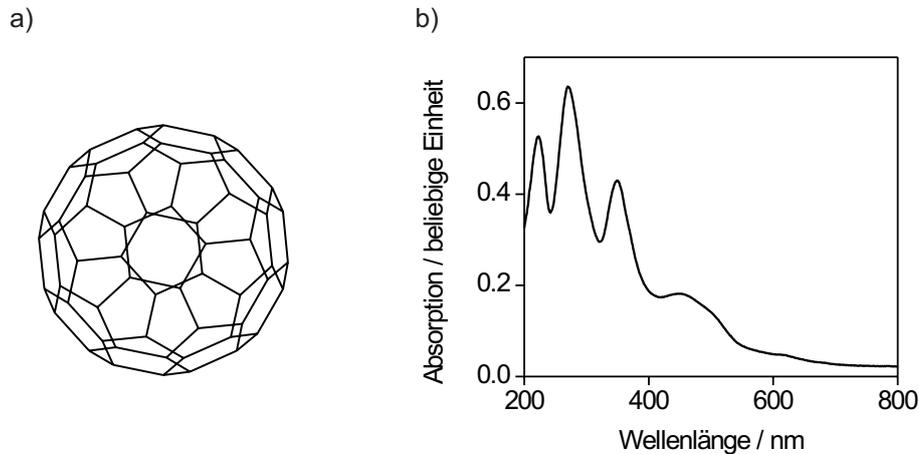


Abbildung 3.3: a) Chemische Struktur des Buckminster Fullerenes C₆₀; b) Absorptionsspektrum des Fullerenes: besonders im spektralen Bereich zwischen 200 und 400 nm existieren starke Absorptionsbanden.

von UPS zu $-6,4\text{ eV}$ bestimmt. In [51] wird mittels Photoelektronenspektroskopie und inverser Photoelektronenspektroskopie die energetische Bandlücke des C₆₀ zu $2,3\text{ eV}$ bestimmt. So kann das LUMO des C₆₀ zu $-4,1\text{ eV}$ abgeschätzt werden. In Abbildung 3.3 b) ist das Absorptionsspektrum des Fullerenes dargestellt. Das C₆₀ besitzt hier Absorptionsmaxima bei 223 nm, 270 nm und 350 nm und eine relativ breite Absorption mit einem Maximum um 450 nm sowie eine weitere Absorptionsbande bei etwa 610 nm. Als Vorteil der Verwendung des Fullerenes in Organischen Solarzellen ist die hohe Elektronenbeweglichkeit von bis zu $6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu zählen, die zum Beispiel in Organischen Feldeffekttransistoren [52] bestimmt wurde.

Das in dieser Arbeit verwendete C₆₀ wurde vom Kurtschatow Institut, Moskau, Russland, bezogen. Die durch thermische Verdampfung präparierten Schichten beziehen sich auf eine Dichte von $1,54\text{ g/cm}^3$.

3.3 Eigenschaften der Materialien ZnPc, BPhen und CBP

In diesem Abschnitt werden kurz einige Eigenschaften von organischen Materialien vorgestellt, welche ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wurden. Hierbei werden die Eigenschaften des Zink Phthalocyanins (ZnPc), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) und 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) genannt. Die chemischen Strukturen dieser drei Materialien sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

ZnPc wird am IAPP in Solarzellen einerseits als Donatormaterial verwendet, andererseits stellt eine p-dotierte Schicht auf Grund der Lage des HOMO-Niveaus zu einem Gold-Kontakt einen ohmschen Übergang dar. HOMO und LUMO von ZnPc werden in [34] zu $-5,2\text{ eV}$ und $-3,8\text{ eV}$ mittels Zyklischer Voltammetrie bestimmt. ZnPc weist eine breite Absorption im

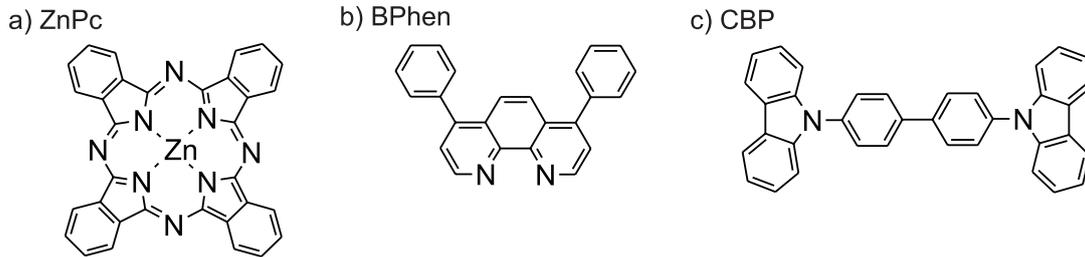


Abbildung 3.4: Chemische Struktur der Materialien: a) ZnPc; b) BPhen und c) CBP

Bereich von etwa 550 nm bis 800 nm mit zwei Maxima bei etwa 630 nm und 705 nm auf. Das hier verwendete ZnPc wurde von der Firma Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe geliefert. Die Schichtdicken dieses Materials beziehen sich auf eine Dichte von $1,34 \text{ g/cm}^3$.

An Stelle einer n-dotierten Transportschicht zwischen C_{60} als Akzeptor und einem Aluminiumkontakt kann auch eine dünne Schicht des Materials BPhen verwendet werden. Das HOMO von BPhen liegt in etwa bei $-6,4 \text{ eV}$ und das LUMO bei etwa $-3,5 \text{ eV}$ [53]. Die Lage des LUMO des BPhen lässt eigentlich auf keinen Elektronentransport der Elektronen aus C_{60} (HOMO: $-4,1 \text{ eV}$) zum Metallkontakt schließen, jedoch kommt es bei der Deposition von Aluminium zur Bildung von so genannten Defektniveaus in BPhen (vergleichsweise für andere organische Materialien publiziert in [46]), welche einen Transport der Elektronen zum Metallkontakt ermöglichen. BPhen wurde von den Firmen Aldrich oder ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe bezogen. Die verwendete Dichte beträgt $1,244 \text{ g/cm}^3$.

Das Material CBP wurde in Solarzellen nur zur Bestimmung der exzitonentrennenden Grenzfläche in Kapitel 5.1 verwendet. Da das HOMO-Niveau des CBP in etwa energetisch auf gleicher Höhe wie das HOMO von C_{60} liegt, kann eine Trennung von Exzitonen an dieser Grenzfläche ausgeschlossen werden. Auf Grund der größeren optischen Bandlücke (ca. $3,1 \text{ eV}$ [54]) kann ein Übergang des Exzitons ebenfalls ausgeschlossen werden. So kann die jeweils andere Grenzfläche eines Materials zum C_{60} bezüglich Exzitonentrennung untersucht werden. Das Material wurde von der Firma Sensient, Wolfen, geliefert und es wurde eine Dichte von $1,5 \text{ g/cm}^3$ in dünnen Filmen angenommen.

3.4 Löchertransportmaterialien

Es werden innerhalb dieser Arbeit verschiedene Löchertransportmaterialien genutzt, welche im Folgenden aufgelistet werden (die Angabe der in dieser Arbeit verwendeten Synonyme erfolgt in Klammern):

- N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine (MeO-TPD)
- 4,4',4''-(tris(2-naphthylphenylamino)-triphenylamin (TNATA)
- N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4'-(N,N-bis(naphth-1-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)-benzidine (DiNPD)

- N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPD)
- 4,4'-bis(N,N-diphenylamino)-quaterphenyl (4P-TPD).

Alle Löcherleitermaterialien wurden von der Firma Sensient, Wolfen, bezogen. Die chemischen Strukturen der L chertransportmatrixmaterialien sind in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

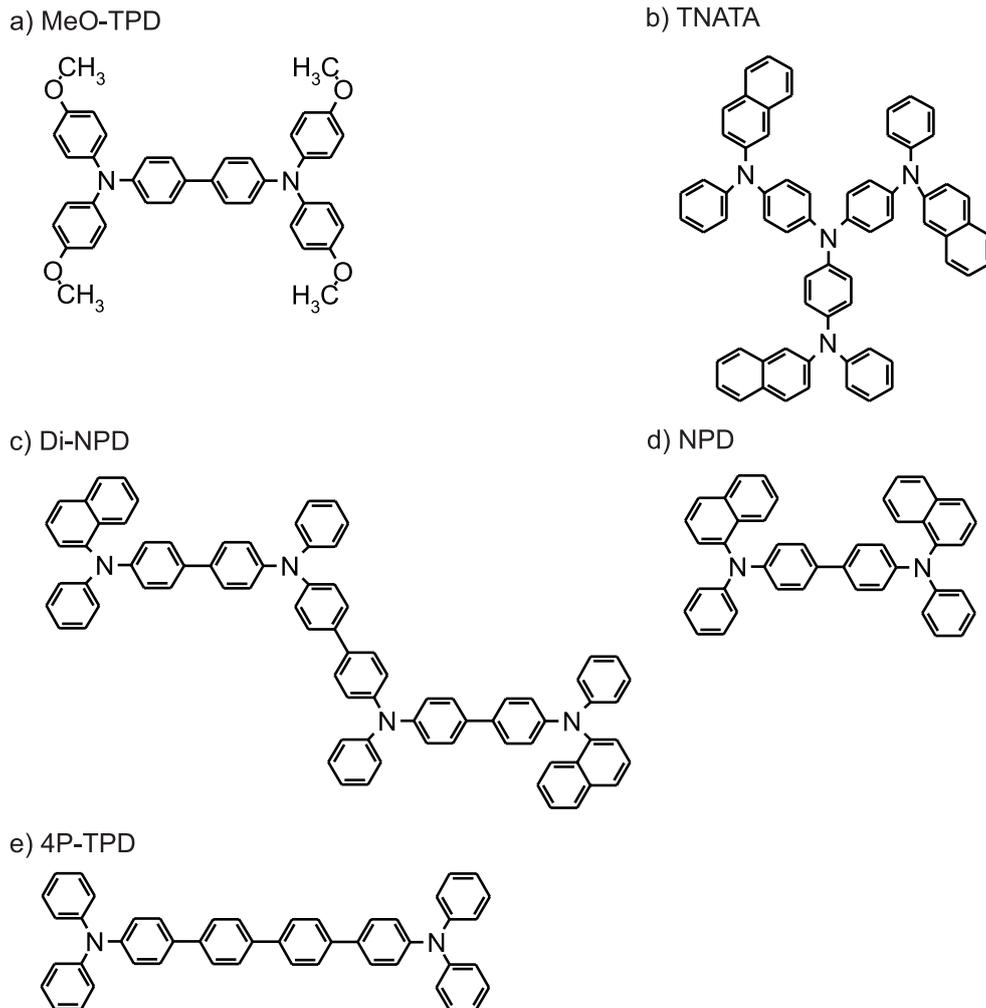


Abbildung 3.5: Chemische Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Löcherleitermaterialien: a) MeO-TPD; b) TNATA; c) DiNPD; d) NPD; und e) 4P-TPD.

Die Dotierung der Löchertransportmaterialien kann durch die Verwendung eines Dotanden wie F4-TCNQ erfolgen. Dieses wurde in der Literatur schon des  fteren gezeigt, unter anderem auch für das Material NPD mit einer HOMO-Energie von etwa $-5,5\text{ eV}$ [35]. Die Leitfähigkeiten der dotierten Transportmaterialien ($> 1 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$) sind ausreichend hoch und stellen keinen zusätzlichen Serienwiderstand im Bauelement dar. Die Dotierung der Löcherleiter wurde in dieser Doktorarbeit gr ostenteils unter Verwendung des Dotanden NDP2, bezogen von der Firma Novalled AG, Dresden, durchgeführt. NDP2 besitzt eine höhere Ver-

dampfungs-temperatur als F4-TCNQ und so eine höhere thermische Stabilität. Dieses erleichtert die Präparation im Vakuum und erhöht die thermische Stabilität des Bauelements. Die chemische Struktur kann aus patentrechtlichen Gründen hier nicht gezeigt werden, jedoch sei erwähnt, dass der Dotierprozess auf den gleichen physikalischen Grundlagen wie die Dotierung unter Verwendung von F4-TCNQ beruht und die Schichten in den hier relevanten Eigenschaften das gleiche Verhalten zeigen.

In Tabelle 3.1 sind in etwa die verwendeten Dotierkonzentrationen in den Löchertransportmaterialien, falls in dieser Arbeit nicht anders angegeben, zusammengefasst. Die Angabe der Dotierung erfolgt in Gewichtsprozent wt% (engl.: weight percent). Für den Dotanden wurde eine Dichte von $1,3\text{ g/cm}^3$ verwendet. Ebenfalls sind in Tabelle 3.1 auch die verwendeten Dichten der Matrixmaterialien sowie die Angaben für die HOMO- und LUMO-Niveaus mit entsprechender Referenz aufgelistet. Mit einer hohen Dotierung in NPD konnten Leitfähigkeit von einigen 10^{-6} S/cm erreicht werden.

Löcherleiter	Dotierkonzentration	Dichte	HOMO	LUMO	Ref.
	[wt%]	[g/cm ³]	[eV]	[eV]	
MeO-TPD	1,2	1,25	-5,1	-1,9	[55, 56]
TNATA	3	1,25	-5,1	-1,7	[57]
ZnPc	2,2	1,34	-5,2	-3,8	[34]
DiNPD	1,6	1,2	-5,4	-2,0	[58]
NPD	10,3	1,25	-5,5	-1,5	[35]

Tabelle 3.1: Angabe der Standarddotierungen der Löchertransportmaterialien unter Verwendung des Dotanden NDP2. Die Angabe erfolgt in Gewichtsprozent wt%. Ebenfalls sind die verwendeten Dichten der Löchertransportmaterialien sowie deren HOMO- und LUMO-Werte, mit den entsprechenden Referenzen aufgelistet.

Das Löchertransportmaterial 4P-TPD konnte nur mit einem Dotanden mit hoher Akzeptorstärke (Bezeichnung NDP9) der Firma Novalde AG, Dresden, effizient dotiert werden. Eine Dotierung unter Verwendung des Dotanden NDP2 ergab nur geringe Leitfähigkeiten [59]. Dieses ist vermutlich auf Grund des tiefen HOMO von 4P-TPD von etwa $-5,6\text{ eV}$ [58] notwendig. Für 4P-TPD-Schichten wurde eine Dichte von $1,17\text{ g/cm}^3$. 4P-TPD weist ein LUMO von etwa $-2,2\text{ eV}$ auf [58].

3.5 Probenpräparation

Die Probenpräparation wurde durch Verdampfen von organischen Materialien und des Metallkontakts im Vakuum bei Drücken von 10^{-8} - 10^{-7} mbar durchgeführt, wobei sich die Probe während der gesamten Präparation im Vakuum befand. Dabei wurden der größte Teil der hier gezeigten Proben in der Mehrkammerverdampfungsanlage „UFO“ hergestellt (siehe Abbildung 3.6 a)). Diese Anlage ist direkt mit einer Glovebox verbunden, welche mit Stickstoff gefüllt ist und in der auch die Vermessung der Solarzellen unter Verwendung eines Sonnensimulators durchgeführt wurde.

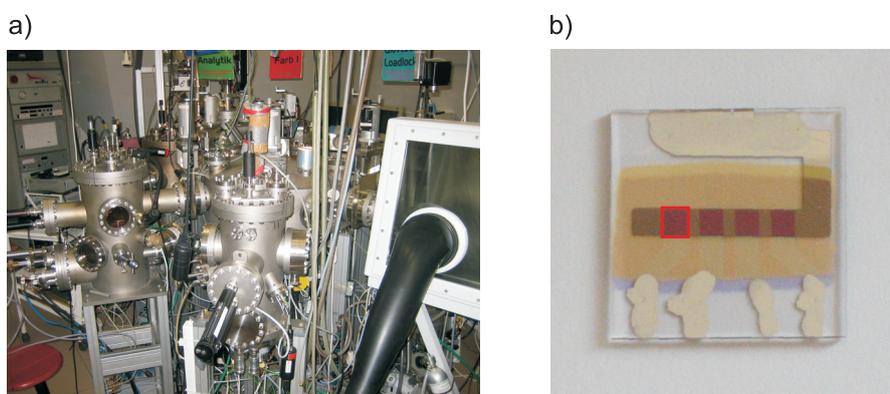


Abbildung 3.6: a) Mehrkammervakuumsystem „UFO“: ein Großteil der in dieser Arbeit gezeigten Solarzellen wurden in dieser Anlage hergestellt. Es besteht eine direkte Verbindung zur Glovebox, welche mit Stickstoff gefüllt ist und in der die Vermessung der Solarzellen unter Verwendung eines Sonnensimulators durchgeführt wird. b) Substrat mit vier einzelnen Solarzellen: der Überlapp der vier ITO-Streifen mit dem aufgedampften Metall kennzeichnet jeweils eine Solarzelle (hier mit rotem Viereck umrandet).

In der Bedampfungsanlage „UFO“ der Firma Bestec GmbH können die Substrate im Vakuum von einer Kammer in die nächste transportiert werden, in welcher sich jeweils vier bis fünf Verdampfertiegel mit Materialien befinden. So kann eine räumliche Trennung der p- und n-Dotierung vorgenommen werden. Ebenfalls kann eine Verunreinigung von photoaktiven Materialien mit Dotanden ausgeschlossen werden. Die Substrate werden in einem Abstand von etwa 15-30 cm über den Verdampferquellen positioniert. Die Schichten werden als homogene Filme präpariert. Als Verdampferquellen der organischen Materialien werden Keramik- oder Graphittiegel (bezogen von der Firma Creaphys GmbH, Reinhardtsgrimma) verwendet, welche von einer Heizwendel aus Wolfram und einem Kupfermantel umgeben sind. Zur Temperaturkontrolle befindet sich der Tiegel im Kontakt mit einem Ni/CrNi-Thermoelement. Die Temperatur kann mit Hilfe eines Steuerungsgerät der Firma Eurotherm GmbH, Limburg an der Lahn, gemessen und geregelt werden. Die Metalle werden aus Wolfram- oder Keramikschiffchen verdampft. Über den Verdampferquellen befinden sich Schwingquarze der Firma Leybold Inficon Inc. zur Kontrolle der Schichtdicken und Aufdampfzeiten. Die Schwingquarze

der einzelnen Verdampferquellen werden mit Hilfe von Metallblechen gegenseitig abgeschattet. So kann die Kontrolle einer gleichzeitigen Verdampfung von Materialien durchgeführt werden, welches eine kontrollierte Dotierung ermöglicht.

Ebenfalls wurden innerhalb dieser Arbeit auch Solarzellen an einer Anlage der Firma Kurt J. Lesker Company Ltd. durch Mitarbeiter der Firma Novaled AG, Dresden, hergestellt. Dabei werden in dieser Bedampfungsanlage (weiterhin als „Lesker“ bezeichnet) alle Materialien nacheinander in derselben Vakuumkammer verdampft. Durch Rotation des Substrathalters kann die Homogenität der Schichten auf dem Substrat gewährleistet werden. Hierbei werden 16 Proben gleichzeitig präpariert; durch Teilabschattungen können die Materialien und Schichtdicken variiert werden. Nach der Präparation werden die Solarzellen unter Verwendung eines Deckglas sowie eines Zwei-Komponenten-Klebers unter Stickstoffatmosphäre verkapselt und anschließend unter dem Sonnensimulator vermessen.

In Abbildung 3.6 b) ist eine vollständig präparierte Solarzelle auf einem Substrat gezeigt. In dieser Arbeit werden Indiumzinnoxid-beschichtete Glassubstrate (Fläche: $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) der Firma Thin Film Devices Inc., Anaheim, verwendet. Die Strukturierung des ITO erfolgte in 3 oder 4 Streifen als Grundkontakt. Darauf werden die organischen Schichten verdampft, wobei auf eine Abschattung des Grundkontakts und des Metallkontakts an den Seiten des Substrats geachtet wird. In Querrichtung zu den ITO-Streifen wird am Ende ein Metallstreifen durch eine geeignete Abschattungsmaske aufgedampft. So entstehen auf den Substraten vier Solarzellen mit gleicher Fläche. Der Überlapp des ITO mit dem Metallkontakt und der dazwischen positionierten Organikschicht bildet jeweils eine Solarzelle. Zur Kontaktierung des ITO und des Metalls wurden dünne Metalldrähte verwendet, die unter Zuhilfenahme von Silberleitlack einen ohmschen Kontakt mit geringem Widerstand darstellen. Die Flächen der einzelnen Solarzellen wird unter Verwendung eines Mikroskops mit Strichplatte bestimmt.

Zusätzlich können auch ITO-Substrate zur Überprüfung der Leitfähigkeit der dotierten Schichten verwendet werden. Dabei wird der Strom bei einer angelegten Spannung von 10 V zwischen zwei ITO-Streifen gemessen. Durch die Geometrie der organischen Schicht (Höhe, Breite und Länge) zwischen diesen beiden ITO-Flächen kann die Leitfähigkeit in Querrichtung zum Substrats des Materials bei einer bestimmten Dotierung als Näherung ermittelt werden.

Die Probenpräparation auf geheiztem Substrat wird unter Zuhilfenahme eines zweiten ITO-Substrats durchgeführt, welches auf einer Seite vollständig mit ITO beschichtet ist. Durch einen Stromfluss durch dieses ITO kommt es zur Erwärmung des Substrats und durch den direkten Kontakt beider Substrate wird auch das zweite, auf welchem die Solarzelle präpariert wird, erwärmt. Eine Temperaturkontrolle wird durch die Positionierung eines Temperatursensors auf der Substratseite, auf welche die Solarzelle präpariert wird, ermöglicht.

Zur Beleuchtung der Solarzellen bei der Messung bei variiertem Umgebungstemperatur wird

eine Xenonlampe verwendet. Der Messplatz befindet sich außerhalb der Glovebox, so dass eine Verkapselung der Solarzellen notwendig ist. Der Probenhalter befindet sich während der Messung in einem direkten Kontakt mit einem Kupferblock. Dieser Kupferblock kann durch ein Bohrloch mit flüssigem Stickstoff durchflutet werden und so werden Temperaturen kleiner der Raumtemperatur erzeugt. Das Anlegen eines Stroms an diesen Kupferblock verursacht ein Heizen des Substrats. Die Temperatur des Substrats wird mittels eines Ni/CrNi-Thermoelements bestimmt.

3.6 Solarzellenmessplatz und Messplatz zur Bestimmung der externen Quantenausbeute

Die Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzellen wird auf einem Messplatz innerhalb einer Glovebox vorgenommen. Die Beleuchtung erfolgt unter Verwendung eines Sonnensimulators SOL 1200 der Firma Hoenle AG, Gräfelfing. Die Kalibrierung der Beleuchtungsintensität am Probenplatz wird mit einer Silizium-Referenzzelle (Outdoor-Referenzzelle bezogen vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg) durchgeführt. Die verwendete Silizium-Referenzzelle ist für das standardisierte AM 1,5-Spektrum kalibriert. In Abbildung 3.7 sind das globale AM 1,5-Spektrum sowie das von der Firma Hoenle AG gelieferte Spektrum des Sonnensimulators dargestellt. Es ist eine Abweichung der Spektren voneinander zu erkennen, so dass eine Korrektur der ermittelten Kurzschlussstromdichten notwendig ist.

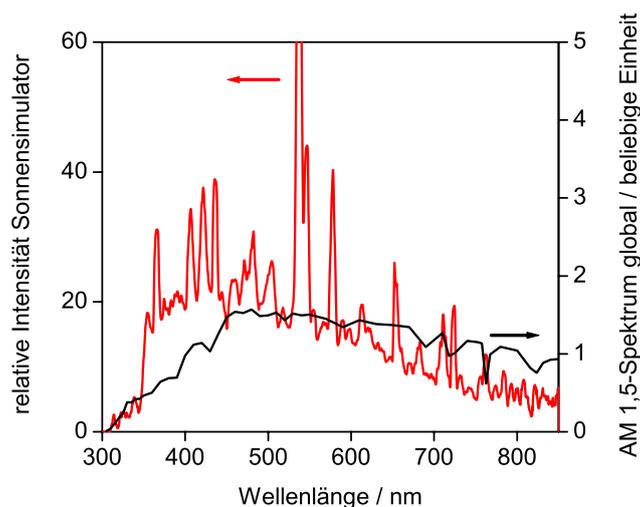


Abbildung 3.7: Relative Spektren des verwendeten Sonnensimulators SOL 1200 der Firma Hoenle AG und des globalen AM 1,5-Spektrums.

Intensitätsschwankungen des Sonnensimulators werden parallel zur Messung mittels einer

Silizium-Photodiode gemessen und in den ermittelten Stromwerten berücksichtigt. Jedoch werden innerhalb dieser Arbeit die gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien nicht auf einen bestimmten Wert normiert, da sonst eine Beeinflussung des Vorwärtsstroms erfolgen würde. Falls keine spektrale Korrektur der Kurzschlussstromdichte vorgenommen wird, wird die Angabe der Kurzschlussstromdichte in den Tabellen dieser Arbeit auf eine Intensität von 100 mW/cm^2 normiert.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien werden mit einer Source Measurement Unit 236 der Firma Keithley aufgenommen. Die Lichtintensität wird durch die Verwendung von mehreren Metallfiltern unterschiedlicher Transmission variiert. Die Variation der Lichtintensität wird hierbei mit einer Silizium-Photodiode der Firma Hamamatsu Photonics GmbH bestimmt. Zur Bestimmung von externen Quantenausbeuten werden am Probenplatz in der Glovebox acht Metall-Interferenzfilter verwendet, welche annähernd monochromatisches Licht erzeugen. Die Kalibrierung dieser Messung erfolgt unter Verwendung eines Photometers (Modell 1835-C) der Firma Newport Corporation oder einer Silizium-Photodiode (Nr. S1227-16BQ) der Firma Hamamatsu Photonics GmbH.

Die mit Hilfe des Sonnensimulators gemessene Kurzschlussstromdichte kann entsprechend der Normbedingungen annähernd korrigiert werden. Die Normbindungen zur Angabe von Leistungseffizienzen von Solarzellen erfolgt unter Verwendung des AM 1,5-Spektrums bei einer Beleuchtungsintensität von 100 mW/cm^2 und einer Umgebungstemperatur von 25°C . Die Korrektur der Kurzschlussstromdichte wird durch die Integration des Produkts des Spektrums zur externen Quanteneffizienz (EQE) mit dem AM 1,5-Spektrum entsprechend der folgenden Gleichung:

$$j_{sc,korr} = \int E_{AM1,5}(\lambda) S_{SZ}(\lambda) d\lambda \quad (3.1)$$

durchgeführt. Hierbei bezeichnet $E_{AM1,5}$ das AM 1,5-Spektrum und S_{SZ} die spektrale Empfindlichkeit der vermessenen Solarzelle. Das Spektrum zur externen Quanteneffizienz wird an einem Photoaktionsplatz bestimmt und als externe Messung bezeichnet. Dabei befindet sich die Probe in einem mit Stickstoff gefüllten Behälter. Die Beleuchtung wird mit einer Xenonlampe der Firma ILC-Technologies durchgeführt, wobei für die monochromatische Beleuchtung ein Gittermonochromator verwendet wird. Die Kalibrierung der Lichtintensität erfolgt mit einem Photometer der Firma Newport Corporation oder einer Photodiode der Firma Hamamatsu Photonics GmbH. Die externe Messung der Quanteneffizienz ergibt dabei nur relative Messdaten, welche an die Messpunkte der Messung in der Glovebox angepasst werden. So werden die absoluten Werte der externen Quanteneffizienz ermittelt. Die durch die Integration des Produkts des Spektrums zur externen Quanteneffizienz mit dem AM 1,5-Spektrum ermittelte Kurzschlussstromdichte entspricht so der Abschätzung der Kurzschlussstromdichte der Solarzelle unter Normbedingungen. Eine Voraussetzung, um diese Korrektur vorzunehmen, ist jedoch die lineare Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte

der Solarzelle von der Beleuchtungsintensität I : $j_{sc} \propto I$.

Innerhalb dieser Arbeit wird nur die Kurzschlussstromdichte korrigiert, jedoch werden Abweichungen der Leerlaufspannung und des Füllfaktors durch die Änderung der Lichtintensität bei der Bestimmung der Leistungseffizienz nicht betrachtet. Eine gute Beschreibung zur Bestimmung von korrekten Leistungseffizienzen organischer Solarzellen unter Verwendung von Sonnensimulatoren ist in [60] enthalten. Wirkungsgrade, welche mittels der spektral korrigierten Kurzschlussstromdichte bestimmt werden, werden in dieser Arbeit durch den Zusatz *kor.* gekennzeichnet.

3.7 Weitere Untersuchungsmethoden

Optische Spektroskopie

Für die Absorption der Materialien wird ein Zweistrahlenspektrometer UV 3100 der Firma Shimadzu verwendet. Die Dünnschichtfilme werden auf Quarzglas präpariert und bezüglich der Absorption des Substrats korrigiert. Zur Absorptionsmessung in Lösung werden Quarzglasküvetten verwendet und Dichlormethan als Lösungsmittel benutzt. Die Messung erfolgt im „absorbance“-Modus. Dabei wird die Transmission der Probe zur Messung ohne Probe zur Bestimmung der optischen Dichte verwendet. Die ermittelte optische Dichte wird dabei nicht bezüglich der Reflexion des Materials korrigiert.

Die Photolumineszenz der Materialien wird unter Verwendung des Spektrometers Fluoromax der Firma Spex durchgeführt, wobei ein Messbereich zwischen 600 nm und 850 nm gewählt wird.

Ellipsometrie

Die Messmethode der Ellipsometrie stellt eine Möglichkeit dar, sowohl die Schichtdicke als auch den Absorptionskoeffizienten (k) und den Brechungsindex (n) von dünnen Schichten in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen. Prinzipiell wird hierbei die Änderung des Polarisationszustands des Lichts beim Durchlaufen der Schicht gemessen. Das bedeutet, dass die Änderung der Phase und der Amplitude des Lichts bestimmt wird, welche in den ellipsometrischen Parametern „Delta“ und „Psi“ zusammengefasst werden. Als zweites wichtiges Element wird ein geeignetes Modell verwendet, welches den Schichtaufbau oder die Schicht gut charakterisiert. Unter Berücksichtigung verschiedener Simulationsfunktionen können so „Delta“ und „Psi“ simuliert werden und an die gemessenen Werte angepasst werden. Bei einer guten Übereinstimmung der Simulation mit den Messwerten ist es möglich, die gewünschten Parameter wie Schichtdicke, Absorptionskoeffizient und Brechungsindex aus dem verwendeten Modell zu extrahieren. Die in dieser Arbeit durchgeführten Ellipsometriemessungen wurden durch Dr. Sviatoslav Shokhovets in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerhard Gobsch an der Technischen Universität Ilmenau durchgeführt. Die Mitarbeiter dieser Arbeitsgruppe be-

schäftigen sich bereits seit einigen Jahren mit Messungen an organischen Materialien und der Entwicklung hierfür geeigneter Modellsysteme. Es wird hierbei ein Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (VASE) verwendet. Weitere Erläuterungen zu diesem speziellen Auswertalgorithmus sind in den Referenzen [61,62] zu finden.

Rasterkraftmikroskopie (RKM)

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (RKM) ist es möglich, die Oberflächenmorphologie von organischen Schichten zu bestimmen. Hierbei werden die Wechselwirkungskräfte, welche zwischen dem auf dem Substrat adsorbierten Material und der Spitze des Cantilevers wirken, genutzt. Die Spitze befindet sich am Ende eines Cantilevers, unter welchem die Probe bewegt wird. Auf der Rückseite des Cantilevers findet die Reflexion eines Laserstrahls auf eine Photodiode statt. Auf Grund der Wechselwirkungskräfte wird nun der Cantilever unterschiedlich stark ausgelenkt, so dass sich die Position des reflektierten Signals auf der Photodiode ändert. Zu den Wechselwirkungskräften zwischen Probe und Spitze sind zum Beispiel die Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte, welche bei geladener Spitze und Probe auftreten und Reibungskräfte zwischen Spitze und Probe beim Scannen zu zählen.

In dieser Arbeit wurde der Non-contact Tapping Modus des Rasterkraftmikroskops verwendet. Dabei wird der Cantilever in der Nähe seiner Resonanzfrequenz (meist zwischen 200 kHz und 400 kHz) zu Oszillationen mit einer Amplitude von einigen hundert Angström angeregt. Während des Scanvorgangs wird über die Detektion des Signals die Amplitude konstant gehalten, indem die Position des Scanners verändert wird. Über die Änderung der Scannerhöhe kann die Topographie der Probe bestimmt werden.

Die Rasterkraftmikroskopie an der DCV5T-Bu-Schicht in Kapitel 4.4 wurde unter Verwendung eines MultiMode Scanning Probe Microscope von Digital Instruments an der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Für alle weiteren Messungen wurde ebenfalls ein MultiMode Scanning Probe Microscope von Digital Instruments am Institut für Angewandte Photophysik benutzt.

Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Unter Verwendung von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) kann die energetische Lage des Ferminiveaus im Material sowie dessen Ionisationspotential bestimmt werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden am IAPP in Zusammenarbeit mit Selina Olthof durchgeführt. Es wurde das Photoelektronenspektrometer Phoibos der Firma Specs GmbH, Berlin verwendet. Die Probe befindet sich dabei im Ultrahochvakuum und wird ultravioletter Strahlung einer Helium-Gasentladung (21,22 eV) ausgesetzt. Die Bestrahlung mit UV-Licht führt zur Anregung von schwach gebundenen Elektronen, welche das Material verlassen können und durch eine angelegte Spannung von -10 V zum Detektor beschleunigt werden. Aus der Verteilung der kinetischen Energie kann die energetische Lage des HOMO-

Niveaus im Material ermittelt werden. Die Elektronen, welche am Detektor analysiert werden, besitzen die folgende kinetische Energie E_{kin} :

$$E_{kin} = h\nu - E_B, \quad (3.2)$$

hier ist $h\nu$ die eingestrahlte Energie und E_B die Bindungsenergie der Elektronen. Die maximale kinetische Energie entspricht dann:

$$E_{kin}^{max} = h\nu - IP, \quad (3.3)$$

wobei IP das Ionisationspotential (auch als Ionisationsenergie bezeichnet) des Materials entspricht. Diese Messmethode kann dabei als oberflächensensitiv angesehen werden, denn die Eindringtiefe der UV-Strahlung ist kleiner 1 nm.

Eine direkte Verbindung der UPS-Anlage mit der Bedampfungsanlage „UFO“ ermöglicht einen Transfer der organischen Schichten im Vakuum. Als Substrat wird in dieser Arbeit entweder Gold oder ITO-beschichtetes Glas verwendet, um in diesem Fall ein gleiches Wachstum der Organik wie in der Solarzelle zu erhalten. Die Substrate werden vor der Verwendung durch einen Sputterprozess gereinigt.

In Abbildung 3.8 ist schematisch ein UPS-Spektrum sowie die Bestimmung des Ionisationspotentials IP und der Austrittsarbeit W_f von organischen Materialien gezeigt. E_F bezeichnet dabei die Fermienergie des Substrats, welche zuvor experimentell bestimmt wird.

Aus dem Spektrum lassen sich unter anderem folgende Daten ermitteln:

$$IP = h\nu - |HOMO_{onset} - HBEC| \quad (3.4)$$

$$HIB = |E_F - HOMO_{onset}| \quad (3.5)$$

$$ID = |HBEC_{Organik1} - HBEC_{Organik2,ersteMonolage}| \quad (3.6)$$

dabei entspricht $HOMO_{onset}$ dem Ansatz des HOMO-Niveaus, $HBEC$ dem energetischen Ansatzpunkt der Sekundärelektronen (engl.: High Binding Energy Cutoff), HIB der Barriere der Löcherinjektion (engl.: Hole Injection Barrier) und ID dem Grenzflächendipol (engl.: Interface Dipole).

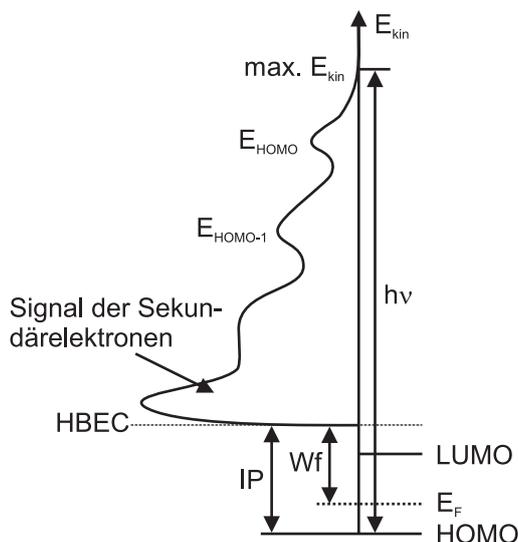


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eines durch UPS erzeugten Spektrums. Durch die eingestrahelte Energie können Elektronen aus dem Material gelöst werden und besitzen die kinetische Energie E_{kin} , welche abhängig von ihrer Bindungsenergie im Material ist. Dadurch kann mit dem gemessenen Spektrum die Lage des HOMO-Niveaus sowie eventuell energetisch tiefer liegender Niveaus ermittelt werden. Das Spektrum ist von einem Signal so genannter Sekundärelektronen überlagert, da es bei diesen Elektronen auf Grund von Streuprozessen im Material zum teilweisen Verlust ihrer kinetischen Energie kommt.

3.8 Simulation der absorbierten Photonen in den organischen Materialien

Die Simulation der absorbierten Photonen in den einzelnen organischen Materialien innerhalb der Solarzellenstruktur kann unter Verwendung der n- und k-Spektren der Materialien durchgeführt werden. Das verwendete Simulationsprogramm wurde von Dr. Fryderyk Kozłowski innerhalb seiner Dissertation an der Technischen Universität Dresden erstellt [63]. Dabei werden Interferenzeffekte des Lichts unter Verwendung einer reflektierenden Metallelektrode innerhalb einer Solarzelle zu Grunde gelegt. So kann unter Annahme eines Sonnenspektrums (hier das AM 1,5-Spektrum) für beliebige Solarzellenstrukturen die absorbierten Photonenanzahl für die entsprechenden Materialien angegeben werden. In Abbildung 3.9 ist dieses für eine Solarzelle der PII-Struktur, basierend auf einem Oligothiophenderivat DCV5T-Bu als Donator und dem Fulleren C_{60} als Akzeptor, gezeigt.

Hierbei kann in Abhängigkeit von der Position innerhalb der Solarzelle die Verteilung der absorbierten Photonen angegeben werden. Unter der Annahme, dass die absorbierten Photonen zur verhältnismäßig gleichen Erzeugung von Exzitonen in den einzelnen Materialien beiträgt, ist dieser Mechanismus bei der Schichtdickenwahl von Solarzellenproben hilfreich. Insbesondere gilt dieses bei der Präparation von Tandemsolarzellen. Ebenfalls können für die einzelnen Materialien die absorbierten Photonen in Abhängigkeit von der eingestrahelten Wellenlänge ermittelt werden.

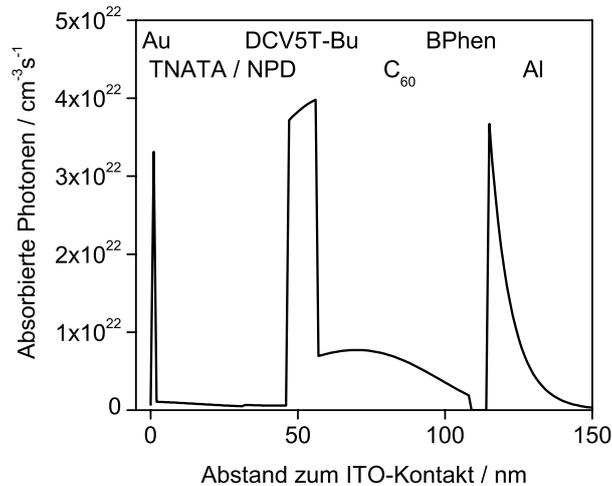


Abbildung 3.9: Optische Simulation der in den einzelnen Materialien absorbierten Photonen einer Solarzelle der Struktur: ITO (120 nm) / Au (1 nm) / TNATA (30 nm) / NPD (15 nm) / DCV5T-Bu (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (500 nm). Innerhalb der Simulation werden die n- und k-Werte der einzelnen Materialien verwendet. Die p-dotierten Schichten werden hier durch die Daten des intrinsischen Matrixmaterials ersetzt. Die Auftragung ist entsprechend der Position in der Solarzelle gewählt.

Innerhalb dieser Simulation wird nur die Reflexion an den Grenzflächen des Glassubstrats betrachtet, Absorption innerhalb des Glases wird vernachlässigt. Entsprechend können die erzeugten Werte der absorbierten Photonen nur als relative und nicht als absolute Werte bestimmt werden. Die verwendeten n- und k-Werte der einzelnen Materialien werden mit Hilfe von Ellipsometrie bzw. numerischen Simulationen an Transmissions- und Reflexionsdaten von Materialschichten nach [64] gewonnen. Für die n- und k-Spektren der dotierten Schichten werden als Näherung die Werte der Matrixmaterialien verwendet.

3.9 Fehlerbetrachtung der Kennwerte der Solarzellen

Die folgende Fehlerdiskussion soll allgemein für alle Solarzellen dieser Doktorarbeit als Abschätzung dienen. Eine spezielle Fehleranalyse jedes Messwerts dieser Arbeit wird nicht weiter durchgeführt. Eine statistische Auswertung jeder Solarzelle konnte auf Grund des Materialmangels in der folgenden Arbeit ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Die Leerlaufspannung wird durch die Interpolation der Kennlinie bestimmt. Dabei gehen die Fehler der SMU und der Interpolation ein, welche vernachlässigbar klein sind. Die Bestimmung der Kurzschlussstromdichten unterliegt vorwiegend zwei Fehlerquellen: einerseits der Kalibrierung der Lichtintensität, andererseits der Ermittlung der Fläche der Solarzelle. Die genaue Bestimmung der Leistungseffizienz von Solarzellen unter Normbedingungen erfordert eine Bestimmung der Kurzschlussstromdichte unter Verwendung des AM 1,5-

Sonnenspektrums. Bei einer Abweichung des Spektrums des verwendeten Sonnensimulators kann dieses zum Beispiel durch die Integration des Produkts des Spektrums der externen Quantenausbeute mit dem AM 1,5-Spektrum erfolgen. Diese Methode stand aber nicht zu jeder Zeit dieser Doktorarbeit zur Verfügung und wird deshalb nur teilweise angewandt. Unter der Bedingung, dass die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle linear von der eingestrahnten Lichtintensität abhängt, gehen hier bei der Bestimmung des Kurzschlussstroms die Fehler der Kalibrierung der Beleuchtungsintensitäten unter Verwendung der Filter, welche eine monochromatische Beleuchtung ermöglichen, ein. Über die Bestimmung der Standardabweichung und die Abschätzung der zufälligen und systematischen Fehler bei der Kalibrierung und Messung kann hier ein Fehler von etwa 8 % abgeschätzt werden. Teilweise werden in dieser Arbeit keine spektrale Korrekturen der Kurzschlussstromdichte durchgeführt. Dann können die angegebenen Ströme nur mit anderen Werten innerhalb dieser Arbeit verglichen werden und der jeweilige Fehler entspricht dem Fehler zur Bestimmung der Beleuchtungsintensität des Sonnensimulators. Dieser wird durch die Standardabweichung der gemessenen Intensitäten sowie der Fehler der Kalibrierung der Referenzdiode bestimmt und beträgt etwa 4 %. Auf Grund der Abweichung des Spektrums des Sonnensimulators vom AM 1,5-Spektrum, entspricht die Angabe der Lichtintensität nur einem relativen Wert, da die verwendete Eichzelle nur für das AM 1,5-Spektrum den korrekten Wert angibt. Die zweite überwiegende Fehlerquelle der Bestimmung der Kurzschlussstromdichten ist in der Ermittlung der Solarzellenflächen zu sehen. Die Breite und Länge der Kontakte ist unter Verwendung eines Mikroskops mit Strichplatte bis auf eine Genauigkeit von ca. 0,05 mm möglich. So ist der maximale Fehler für jede Solarzelle abhängig von der Flächengröße und liegt nach einer Abschätzung zwischen 4 und 6 %. Bei Verwendung der Substrate mit 3 ITO-Streifen ergeben sich für die Metallkontakte für zwei Ecken Abweichungen in Form von Rundungen, welche bei der Berechnung nicht beachtet werden. So wird bei diesen Solarzellen die erhaltene Fläche einige Prozent zu groß bestimmt. Eine genaue Messung dieser Flächen ist auf Grund der vorhandenen Geometrie nicht möglich. Der Füllfaktor der Solarzelle wurde durch Interpolation der Kennlinien ermittelt und unterliegt so nur den Intensitätsschwankungen des Sonnensimulators während einer Messung. Diese betragen bis zu 2 %, welches so dem Fehler des Füllfaktors entspricht.

4 Eigenschaften der verwendeten Oligothiophene

Zunächst wird die Materialklasse der Oligothiophene vorgestellt. Dabei werden materialspezifische Eigenschaften betrachtet und es werden einige Oligothiophenderivate vorgestellt, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften bzw. Verwendung in Solarzellen bereits untersucht wurden. Anschließend werden die drei in dieser Arbeit verwendeten Oligothiophene zusammenfassend und vergleichend dargestellt. Dabei werden in diesem Kapitel vorwiegend auf die optischen und energetischen Eigenschaften eingegangen sowie Betrachtungen bezüglich der Morphologie im Schichtsystem angestellt.

4.1 Oligothiophene

Auf dem Gebiet der Oligothiophene fand in den letzten Jahren eine umfassende Forschung statt. Die umfangreiche Kenntnis der Herstellung und die chemische Stabilität tragen insbesondere zu der Ausweitung der Anwendungen dieser Materialien bei. Das große Forschungsinteresse resultiert hauptsächlich aus der breiten Anwendbarkeit dieser Materialien, zum Beispiel in Organischen Leuchtdioden (OLED) [65–68], Organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET) [21, 69, 70] oder Organischen Solarzellen (OSZ) [71–74]. Einen Einblick in die Grundlagen der Oligothiophene wird unter anderem im dem Buch 'Handbook of Oligo- and Polythiophenes', herausgegeben von D. Fichou, gegeben [75]. Ebenso bietet auch die Veröffentlichung von Barbarella et al. aus dem Jahre 2005 in *Advanced Materials* einen guten Überblick über die Forschung an Thiophenen [76]. In den letzten Jahren stieg auch die Zahl der Publikationen betreffend der Synthese von Oligothiophenen mit unterschiedlichen Thiophenkettenelementen sowie substituierten Seiten- und Endgruppen (zum Beispiel: [77–81]) an.

In Abbildung 4.1 a) ist zum Beispiel die chemische Struktur eines Quinquethiophens unter Kennzeichnung von Endgruppen (R) dargestellt.

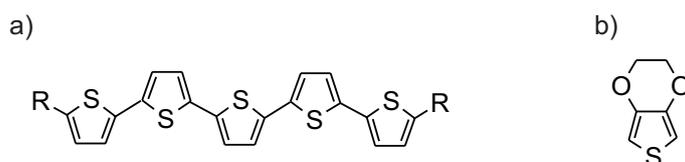


Abbildung 4.1: a) Chemische Struktur eines Quinquethiophens unter Verwendung von Endgruppen, welche mit R gekennzeichnet sind; b) Chemische Struktur eines Ethylenedioxythiophens (EDOT).

Die individuellen Eigenschaften der Oligothiophene hängen insbesondere von den einzelnen

Elementgruppen des Oligothiophens ab. So ist es möglich, Moleküle mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten herzustellen: zum Beispiel konnten für Sexithiophene Beweglichkeiten bis zu $1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [82] bzw. $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für unsubstituierte Quinquethiophene [83] in OFET bestimmt werden. Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ist vorteilhaft für die Verwendung der Oligothiophene in Solarzellen, da dadurch eine eventuell auftretende bimolekulare Rekombination verringert werden kann.

Ein weiterer Vorteil der Oligothiophene ist neben der einfachen und kostengünstigen Herstellung, dass die Lage der Energieniveaus durch zusätzliche chemische Gruppen beeinflusst werden kann. Die Ausdehnung der π -Konjugation wird durch die Kettenlänge bestimmt. So kann zum Beispiel durch eine längere Kettenlänge die Absorption spektral verschoben werden [75, 84]. Bei kleineren Kettenlängen kommt es zu einer geringeren Ausdehnung des π -Konjugationssystems und die Anregungswellenlängen sind geringer.

Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO des Moleküls kann aber auch durch die Substitution von Endgruppen beeinflusst werden. So können zum Beispiel Cyanogruppen als Endgruppen an dem Molekül verwendet werden. Diese sorgen auf Grund ihrer elektronenziehenden Eigenschaft dafür, dass die Elektronendichte des Moleküls stärker auf die Endgruppe lokalisiert ist. So wird das LUMO im Wesentlichen durch die Eigenschaften der elektronenziehenden Endgruppe bestimmt. Bei der Verwendung dieser Endgruppenart wird die Elektronenaffinität verringert [81, 85], was zu einer Verkleinerung des energetischen Abstands zwischen HOMO und LUMO im Molekül führt. Auch die Verwendung von elektronenreichen Gruppen in der Thiophenkette, zum Beispiel Ethylendioxythiophene (EDOT), führt auf Grund der veränderten Verteilung der Elektronendichte zu einer Minderung der Energielücke zwischen HOMO und LUMO. Die chemische Struktur eines Ethylendioxythiophens ist in Abbildung 4.1 b) gezeigt. Die Synthese dieser Oligothiophene sowie die Auswirkungen dieser Gruppe auf die Absorption wurden sehr ausführlich von Turbiez et al. untersucht und sind zum Beispiel in den Referenzen [86–88] publiziert. Mit den zuvor genannten Möglichkeiten kann die Lage von HOMO und LUMO des Oligothiophens beeinflusst werden und an die gewünschten Vorgaben angepasst werden.

Ein weiterer Vorteil der Oligothiophenmoleküle ist in der meist vorliegenden thermischen Stabilität von Oligothiophenverbindungen zu sehen, welche das Aufdampfen ermöglicht. So können die Materialien auch oft mittels thermischer Gradientensublimation vor ihrer Verwendung gereinigt werden, so dass ein hoher Reinheitsgrad erzielt werden kann, welcher nicht von der Synthese des Materials abhängt.

Die Oligothiophene, welche in dieser Arbeit auf ihre Anwendung in Organischen Solarzellen untersucht wurden, wurden innerhalb einer Kooperation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Bäuerle an der Universität Ulm synthetisiert. Als Grundbaustein diente dabei eine Kette aus fünf Thiophenringen. Als Endgruppen wurden Dicyanovinylgruppen genutzt, welche starke elektronenziehende Eigenschaften aufweisen. Die Synthese und Eigenschaften

ähnlicher Moleküle bestehend aus drei bzw. sechs Thiophenringen und Tricyanovinylgruppen wurden 2003 von Pappenfus et al. veröffentlicht [81]. Auf Grund der sehr starken akzeptorartigen Endgruppen ist die Energielücke zwischen HOMO- und LUMO-Niveau noch geringer als bei der Verwendung von Dicyanovinylgruppen [89]. Bereits 2002 wurde von Pappenfus et al. die optischen und kristallographischen Eigenschaften eines vergleichbarem Moleküls bestehend aus drei Thiophenringen und jeweils zwei Dicyanoendgruppen in Methyl-Bindung zur Thiophenkette, publiziert [90,91], gefolgt von weiteren Untersuchungen [92,93]. In Referenz [90] wird der Einfluss der Cyanogruppen im Vergleich zu alternativen Endgruppen gezeigt. Auf Grund des Vorhandensein der elektronenziehenden Endgruppen kommt es verstärkt zur Überlagerung der π -Orbitale von benachbarten Molekülen [90, 94, 95]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials kann durch die Überlagerung verstärkt werden. Eine Eigenschaft von unsubstituierten Oligothiophenen ist die Ausbildung von Kristallen, was ein wichtiger Punkt für die Verwendung in Solarzellen darstellt, denn die Ladungsträgerbeweglichkeit kann durch kristalline Phasen in den Schichten erhöht werden.

Bereits im Jahr 2002 wurden von Otsubo et al. Forschungsergebnisse veröffentlicht, in denen Fullerene und Oligothiophenderivate als aktive Materialien in Organischen Solarzellen verwendet wurden [71]. Im Unterschied zu den in dieser Arbeit vorgestellten Solarzellen wurden hier aber die Oligothiophenderivate direkt mit den Fullerenen chemisch verbunden. Das Oligothiophen besitzt hierbei bis zu 16 Thiophenringe, jedoch nur ein einzelnes Wasserstoffatom als Endgruppe, so dass die Absorption dieses Moleküls sehr viel mehr im blauen Spektralbereich liegt. In dieser Anordnung kommt es ebenfalls zur Exzitonentrennung; es wurden Effizienzen von bis zu 0,4% erreicht.

4.2 Optische Spektroskopie der verwendeten Oligothiophenderivate

In der vorliegenden Arbeit wurden drei unterschiedliche Quinquethiophenderivate als photoaktive Absorber in Organischen Solarzellen verwendet. Die chemischen Strukturen sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die systematischen Namen der Oligothiophene lauten wie folgt:

DCV5T-Bu:

3',4',3''',4''''-Dibutyl-5,5''''-bis(dicyanovinyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen

DCV5T-Et:

3',4',3''',4''''-Diethyl-5,5''''-bis(dicyanovinyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen

DCV5T-EDOT:

3',4',3''',4''''-Dibutyl-3,4,3''',4''''-bis(ethyldioxy)-5,5''''-bis(dicyanovinyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen

Alle drei Derivate besitzen als Grundbaustein eine Kette aus fünf Thiophenringen und jeweils elektronenziehende Dicyanovinyl-Endgruppen. Durch diese Gruppen wird die Elektronendichte auf die Enden des Moleküls verlagert. Das Oligothiophen DCV5T-EDOT besitzt im Vergleich zu den anderen beiden Molekülen statt des ersten und fünften Thiophenrings einen

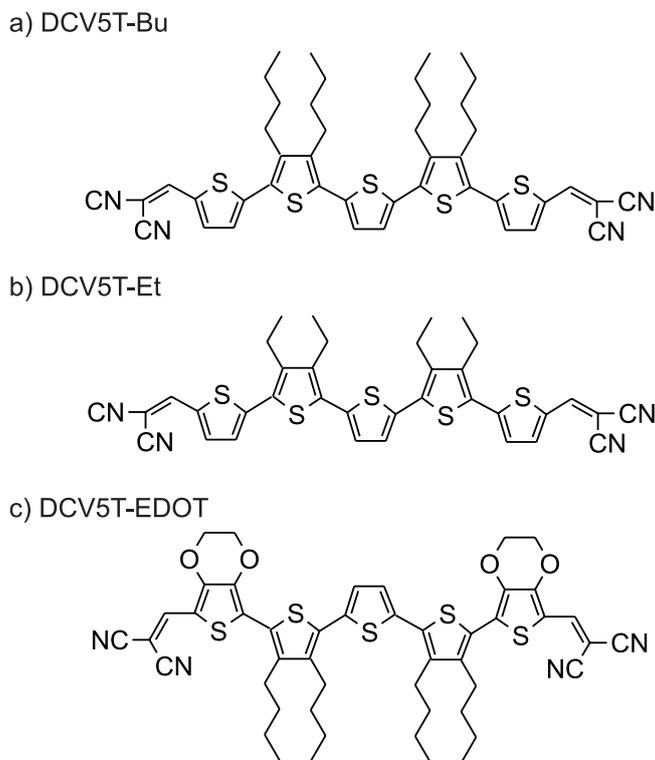


Abbildung 4.2: Chemische Strukturen der untersuchten Oligothiophenderivate: a) DCV5T-Bu; b) DCV5T-Et; und c) DCV5T-EDOT

so genannten EDOT-Baustein als Kettenelement. Zur Synthese der Oligothiophene war es notwendig, Butyl- oder Ethyl-Seitengruppen an den Thiophenringen zu verwenden, um die Löslichkeit der Moleküle zu ermöglichen. Bei allen Derivaten befinden sich diese am zweiten und vierten Thiophen-Ring. Das Molekül DCV5T-Et besitzt dabei im Vergleich zu den anderen beiden Molekülen kürzere Seitenketten. Die Synthese der Moleküle ist in Grundzügen in [96] veröffentlicht.

DCV5T-Bu

Um den Einfluss der Dicyanovinylgruppen auf die Absorption zu bestimmen, ist in Abbildung 4.3 zusätzlich zur Absorption und Photolumineszenz des DCV5T-Bu die Absorption eines ähnlichen Moleküls, das DH5T, dargestellt. Im Unterschied zum DCV5T-Bu hat das DH5T als jeweilige Endgruppe eine Hexylgruppe. Die Absorption des DCV5T-Bu ist sehr viel größer als die des DH5T bei vergleichbarer Schichtdicke. Im DCV5T-Bu findet die Absorption auf Grund der elektronenziehenden Endgruppen zwischen den Dicyano-Gruppen und der Thiophenkette statt, was so den energetischen Abstand von HOMO und LUMO reduziert und zu einer Rotverschiebung der Absorption führt. Dieses findet in DH5T nicht statt; dieses Molekül weist im gleichen Spektralbereich nur einer geringe Absorption auf. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Maximalwerte der Messungen in Lösung auf die Ma-

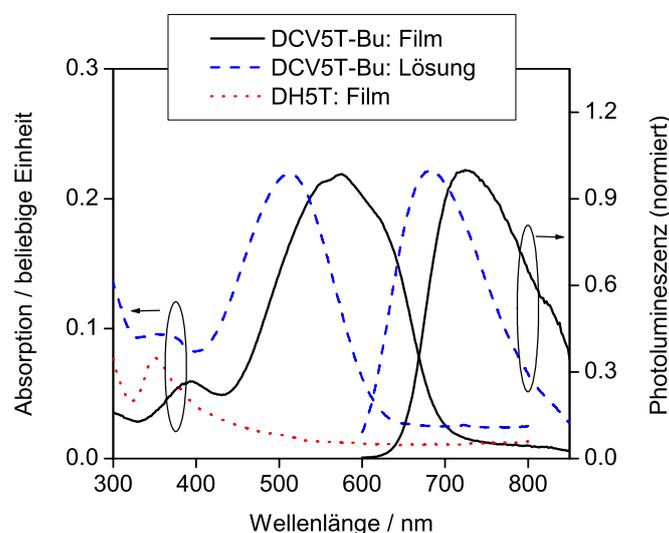


Abbildung 4.3: Absorption und normierte Photolumineszenz des Oligothiophenderivats DCV5T-Bu: gelöst in Dichlormethan (blaue Strich-Linie) und eines 18,5 nm dicken Films (schwarze Linie). Als Vergleich ist auch die Absorption von DH5T dargestellt (rote Punkt-Linie), ebenfalls ein Oligothiophen bestehend aus 5 Thiophenringen, jedoch mit jeweils einer Hexylgruppe als Endgruppe.

ximalwerte eines ca. 18,5 nm dicken DCV5T-Bu-Film normiert. Als Lösungsmittel wurde hier Dichlormethan verwendet. Der Vergleich der Absorption und Photolumineszenz des DCV5T-Bu in Abbildung 4.3 ergibt einen Unterschied im festen Zustand und in Lösung. Unter Verwendung des gleichen Lösungsmittels ist die optische Bandlücke um ca. 0,48 eV auf 2,02 eV im Vergleich zum unsubstituiertem Quinquethiophen [97] verringert. Im Vergleich ist die Absorption von DCV5T-Bu im festen Zustand zur Absorption in Lösung um ca. 60 nm rotverschoben. Die optische Bandlücke in einem DCV5T-Bu-Film beträgt 1,77 eV und zeigt eine sehr starke Absorption im Bereich von etwa 350 - 700 nm mit einem Maximum bei 573 nm. Zusätzlich ist das Spektrum des Films zum Zustand in Lösung verbreitert, was vermutlich auf Grund von intermolekularer Wechselwirkung innerhalb des Films entsteht. Diese kann durch die Wechselwirkung der Cyanogruppen mit Wasserstoffatomen (CN...H) der Nachbarmoleküle verstärkt werden [92]. Eine ähnlich starke Verschiebung ist auch in der Photolumineszenz zu beobachten. Die Photolumineszenz im Film erreicht einen Maximalwert bei etwa 726 nm und besitzt einen moderaten Abstand zur Absorption. Das bedeutet, dass der Energieverlust des Elektrons nach der Anregung beim Übergang in den lumineszierenden Zustand nicht sehr groß ist. Des Weiteren kommt es zu einem Überlapp vom Absorptions- und Photolumineszenzspektrum, welches die Exzitondiffusion unterstützt (siehe Kapitel 2.1.2). Die Änderung der Absorption beim Übergang vom gelösten zum festen Zustand ist ebenfalls in den aufgenommenen Photos in Abbildung 4.4 zu erkennen. Das erste Bild zeigt einen Tropfen von DCV5T-Bu, gelöst in Dichlormethan, auf einem Filterpapier. Im zweiten Bild

ist ein Teil des Lösungsmittels bereits verdunstet, so dass am Rand des Tropfens bereits die Absorption von DCV5T-Bu im festen Zustand auftritt. Da die Absorption sich vom blauen in den roten Bereich verschiebt, wechselt hier die Reflexion von rot zu blau. Im letzten Bild ist das Lösungsmittel vollständig verdunstet, so dass nur noch DCV5T-Bu als Feststoff vorliegt.

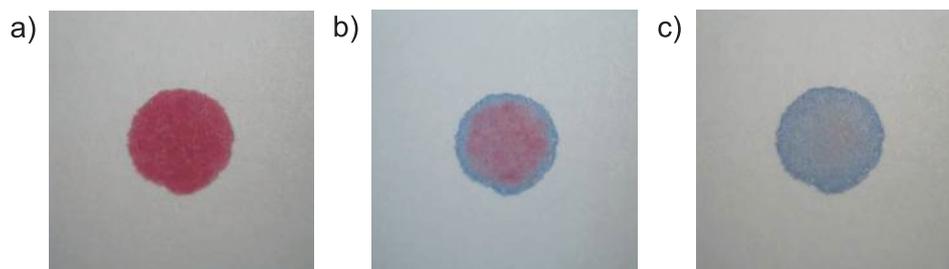


Abbildung 4.4: Zwei Phasen des DCV5T-Bu auf Filterpapier: a) gelöst als Tropfen in Dichlormethan; b) Verdunsten des Lösungsmittels führt zur Absorptionsänderung des DCV5T-Bu (violetter Rand bedeutet, dass DCV5T-Bu schon im festen Zustand vorliegt, in der Mitte ist das Lösungsmittel noch vorhanden); c) DCV5T-Bu im festen Zustand.

DCV5T-Et

Als zweites Derivat wurde das Molekül DCV5T-Et untersucht. Im Unterschied zum DCV5T-Bu wurden hier statt der Butyl-Seitengruppen während der Synthese Ethyl-Seitengruppen verwendet, um das Molekulgewicht zu senken und so die thermische Stabilität zu erhöhen. Einen möglichen Einfluss auf die Absorption und Photolumineszenz durch diese Änderung der Seitenkettenlänge ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Absorptionsdaten des DCV5T-Et auf den Maximalwert der Absorption von DCV5T-Bu normiert. Sowohl die Absorption in Lösung als auch im Film ist für DCV5T-Bu um ca. 7-9 nm blauverschoben. Jedoch ist die Photolumineszenz um ca. 14 nm rotverschoben. Dies sind aber nur sehr geringe Unterschiede, die eventuell auch innerhalb der Messgenauigkeit liegen. Das bedeutet, dass die Änderung der Länge der Alkylketten nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Absorption und Photolumineszenz ausüben.

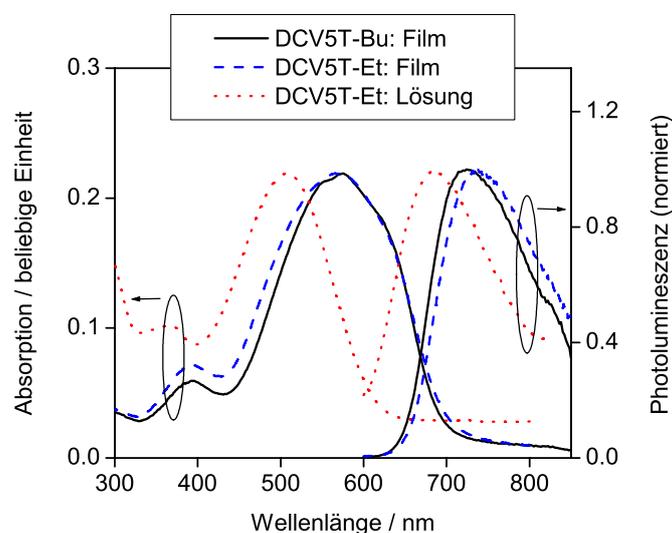


Abbildung 4.5: Vergleich der Absorption und Photolumineszenz (normiert) der Derivate: DCV5T-Bu (schwarze Linie) und DCV5T-Et im Film (blaue Strich-Linie) und gelöst in Dichlormethan (rote Punkt-Linie). Die Absorption von DCV5T-Et ist auf die Absorption von DCV5T-Bu normiert.

DCV5T-EDOT

Als letztes Derivat wurde das in dieser Arbeit als DCV5T-EDOT bezeichnete Molekül untersucht. Der Einfluss auf die Absorption und Photolumineszenz der EDOT-Einheiten als erstes und fünftes Element in der Thiophenkette wird in Abbildung 4.6 deutlich. Wie zuvor erklärt, verringern die elektronenreichen EDOT-Gruppen das Ionisationspotential und so die energetische Bandlücke zwischen HOMO- und LUMO-Niveau.

Auch hier wurden zur besseren Vergleichbarkeit die Absorptionsdaten des DCV5T-EDOT auf den Maximalwert der Absorption von DCV5T-Bu normiert. Die Absorption sowohl in Lösung als auch im Film ist gegenüber den Messergebnissen von DCV5T-Bu rotverschoben. Vergleichsweise gilt das auch für die Photolumineszenz. Der energetische Abstand zwischen Absorption und Photolumineszenz ist hier jedoch größer als bei DCV5T-Bu, so dass es bei DCV5T-EDOT zu größeren Energieverlusten im angeregten Zustand kommt. Durch die beiden zusätzlichen Dioxy-Einheiten des Oligothiophens wird die Energielücke zwischen HOMO und LUMO reduziert.

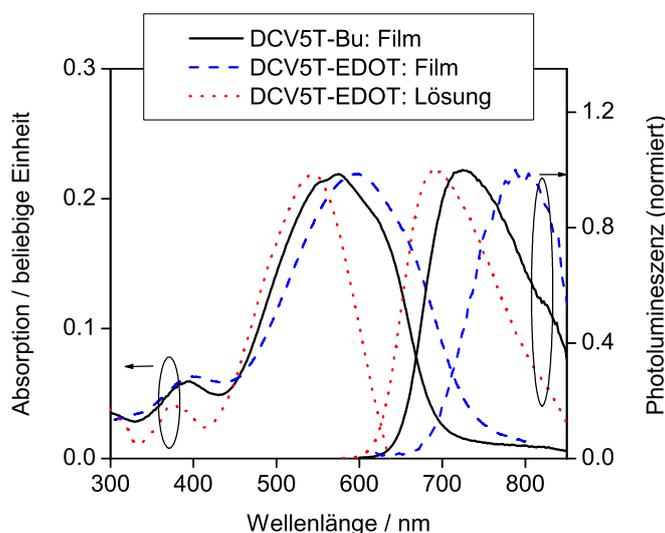


Abbildung 4.6: Vergleich der Absorption und Photolumineszenz (normiert) der Derivate: DCV5T-Bu (schwarze Linie) und DCV5T-EDOT im Film (blaue Strich-Linie) und gelöst in Dichlormethan (rote Punkt-Linie). Die Absorption von DCV5T-EDOT ist auf die Absorption von DCV5T-Bu normiert.

4.3 Bestimmung der optischen Konstanten in dünnen Filmen mit Hilfe der Ellipsometrie

Mit Hilfe der Ellipsometrie ist es möglich, die Schichtdicke d sowie den wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten k und Brechungsindex n von dünnen organischen Schichten zu bestimmen. In dieser Arbeit wurden mittels Ellipsometrie die n - und k -Werte von DCV5T-Et bestimmt. Die Messungen und Bestimmung dieser Parameter wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gobsch an der TU Ilmenau durchgeführt. Auf Grund der geringen Materialmenge, welche hierfür zur Verfügung stand, wurde darauf verzichtet, mehrere Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken zu präparieren. Es wurde nur eine DCV5T-Et-Schicht mit einer Dicke von 30 nm (Dichte: $1,3 \text{ g/cm}^3$) zur Analyse verwendet. Die verwendete Dichte bei der Schichtpräparation im Vakuum wurde für eine DCV5T-Bu-Schicht mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (siehe Kapitel 4.4) bestimmt und einheitlich als Dichte zur Schichtdickenbestimmung für alle Oligothiophene verwendet. Als Substrat wurde Quarzglas gewählt, um ein eventuell verändertes Wachstum des Oligothiophens auf einem anderen Substrat wie zum Beispiel Silizium zu vermeiden. Zur Bestimmung von n und k wurden Ellipsometriemessungen unter fünf verschiedenen Einfallswinkeln (44° , 51° , 58° , 65° , 72°) sowie Transmissions- und Reflexionsmessungen (Einfallswinkel für Reflexion 20° und 45°) verwendet. Diese Methode zur Bestimmung von n - und k -Spektren wird in Referenz [61] beschrieben. Mit diesem Auswertalgorithmus kann die Absorption parallel und senkrecht zum Substrat ermittelt werden. Innerhalb dieser Arbeit werden die ermittelten Werte genutzt, welche in senkrechter

Richtung zum Substrat bestimmt wurden, da dies der Verwendung in der Solarzellenarchitektur entspricht.

Für die vermessene Schicht wurde mit der erwähnten Methode eine Dicke der organischen Schicht von 25,1 nm ermittelt, welches einer Dichte von $1,55 \text{ g/cm}^3$ entspricht. Da die Bestimmung der Dichte auf einer Messung beruht und bei der Angabe der restlichen Schichtdicken in dieser Arbeit jeweils eine Dichte von $1,3 \text{ g/cm}^3$ zu Grunde gelegt wurde, werden in Abbildung 4.7 sowohl die n- und k-Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Annahme einer festen Schichtdicke von 30 nm als auch die Ergebnisse unter Berücksichtigung aller drei Werte (n, k und d) als Variablen gezeigt. In Abbildung 4.7 ist eine breite Absorption im Bereich von 350 bis 700 nm ersichtlich. Ebenfalls ist eine gute Übereinstimmung in der Form der gemessenen Absorption im Shimadzu-Spektrometer, welche unter Vernachlässigung der Dünnschichtoptik der optischen Dichte entspricht, und das mit einem Einschicht-Modell genäherten Extinktionskoeffizienten zu finden. Das zur Anpassung verwendete Modell berücksichtigt die Dünnschichtoptik, jedoch handelt es sich wie zuvor bereits erwähnt bei der Auswertung um Simulationen der optischen Konstanten.

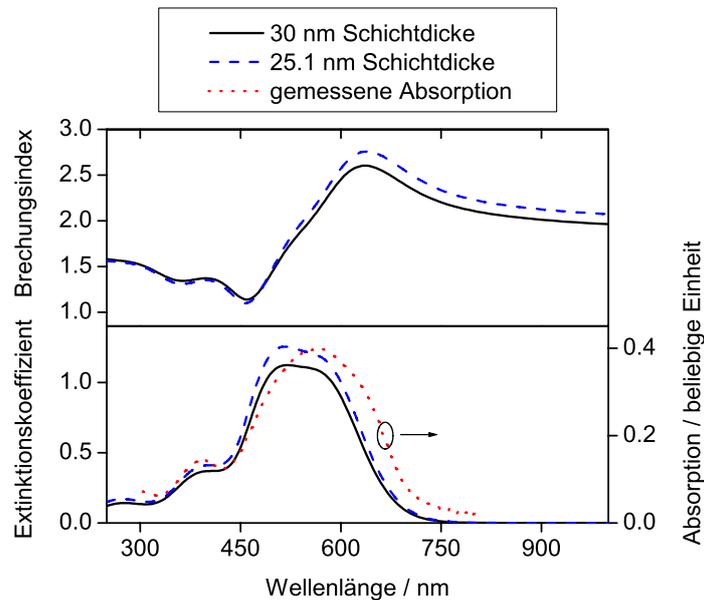


Abbildung 4.7: Extinktionskoeffizient und Brechungsindex der beiden Anpassungen: mit fester Schichtdicke von 30 nm (schwarze Linie) und variabler Schichtdicke, welche zu 25,1 nm bestimmt wurde (blaue Strich-Linie). Als Vergleich ist auch die im Shimadzu-Spektrometer gemessene Absorption dargestellt (rote Punkt-Linie).

Mit Hilfe der Beziehung

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad (4.1)$$

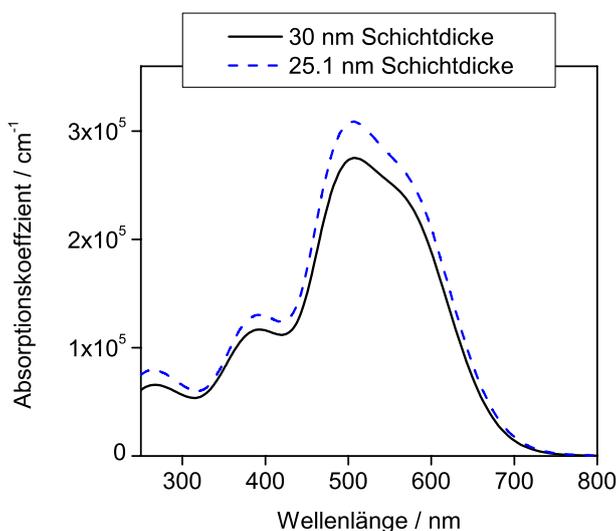


Abbildung 4.8: Absorptionskoeffizient α , bestimmt aus der Anpassung für eine feste Schichtdicke von 30 nm (schwarze Linie) und Variation aller Parameter im Modell (blaue Strich-Linie).

ist es möglich, aus dem ermittelten Spektrum des einheitenlosen Extinktionskoeffizienten k die Stärke der Absorption durch den Absorptionskoeffizienten α anzugeben. Der so bestimmte Absorptionskoeffizient des Materials DCV5T-Et ist in Abbildung 4.8 wieder für beide Fälle dargestellt.

Mit Hilfe des zuvor beschriebenden Auswertalgorithmus konnte für eine DCV5T-Et-Schicht ein Absorptionskoeffizient von ca. $2,7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im Maximum bei etwa 508 nm ermittelt werden. Dies ist im Vergleich zu anderen organischen Materialien, welche zurzeit als Standardmaterial in Organischen Solarzellen verwendet werden, ein sehr hoher Wert. Als Vergleich wurde für ZnPc ein Absorptionskoeffizient von $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im Maximum bei etwa 620 nm ermittelt.

4.4 RKM an DCV5T-Bu- und DCV5T-Et-Schichten

Um das Schichtwachstum thermisch verdampfter Schichten der Oligothiophene auf ITO zu untersuchen, wurde die Oberfläche eines DCV5T-Bu- und eines DCV5T-Et-Films mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (RKM) vermessen. In Abbildung 4.9 a) ist die Oberflächenmorphologie eines 14,8 nm dicken Films des Oligothiophens DCV5T-Bu dargestellt. Der Ausschnitt beträgt $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Unter Verwendung des Programms WSxM Version 4.0 von Nanotec Electronica S.L. wurde eine mittlere Rauigkeit von 0,62 nm ermittelt. Ebenfalls ist ein Höhenprofil dargestellt, welches in horizontaler Richtung in der Bildmitte ermittelt wurde (entlang der weißen Linie). Analog wurde dieses an einer 20 nm dicken Schicht DCV5T-Et

durchgeführt. Das aufgenommene Bild sowie ein Höhenprofil über die Probe ist in Abbildung 4.9 b) gezeigt. Die Dimension dieses Bild betrug ebenfalls $5 \times 5 \mu\text{m}^2$; es konnte eine mittlere Rauigkeit von $0,94 \text{ nm}$ bestimmt werden. Beide Werte bezüglich der Rauigkeit der Schichten sind innerhalb des Fehlers als nahezu gleich anzusehen. Die Schichten der verwendeten Oligothiophene sind damit vergleichsweise glatt.

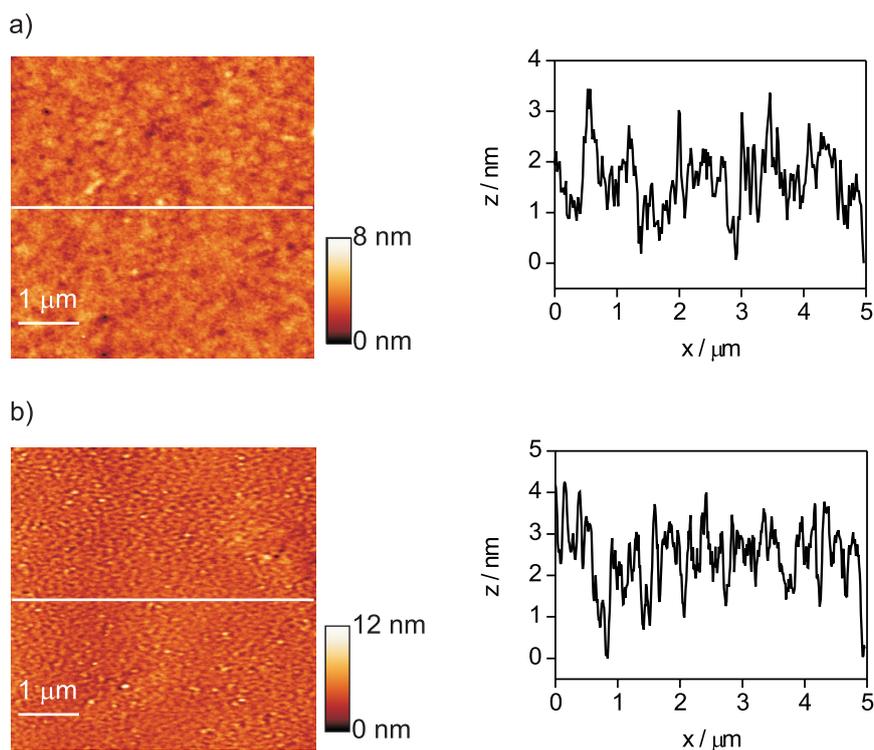


Abbildung 4.9: RKM-Aufnahmen der Schichten (Bild-Dimension: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$): a) eines $14,8 \text{ nm}$ dicken DCV5T-Bu-Films. Es ergibt sich eine mittlere Rauigkeit von $0,62 \text{ nm}$. b) eines 20 nm dicken DCV5T-Et-Films. Es wurde eine mittlere Rauigkeit von $0,94 \text{ nm}$ ermittelt. Ebenfalls sind für beide RKM-Bilder jeweils ein Höhenprofil, bestimmt in der Bildmitte, gezeigt.

Bei der Betrachtung der beiden in Abbildung 4.9 gezeigten Oberflächenbilder fällt auf, dass ein morphologischer Unterschied im Wachstum der Schichten existiert. Dieses wird vermutlich durch die unterschiedliche Alkylkettenlänge verursacht. Unabhängig davon weisen beide Schichten in etwa ähnlich geringe mittlere Rauigkeiten auf.

Des Weiteren wurde die Dichte einer durch Verdampfung des Materials präparierten Schicht mit Hilfe einer RKM-Messung bestimmt. Eine zusätzliche Kalibrierung des Rasterkraftmikroskops wurde am selben Tag durchgeführt. Zur Bestimmung der Dichte des Oligothiophens wurde zu einer nominell gedampften Schichtdicke unter einer angenommenen Dichte die reale Schichtdicke ermittelt. Dazu wurde mit Hilfe einer Pinzette ein Teil der Schicht entfernt und der Höhenunterschied zwischen Substrat (ITO) und DCV5T-Bu-Film an verschiedenen Stellen ermittelt. Aus diesen Daten wird dann als Mittelwert die DCV5T-Bu-Schichtdicke dieses Films bestimmt. So ergibt sich eine Dichte von $(1,30 \pm 0,07) \text{ g/cm}^3$. Der Fehler wird

hierbei durch die systematischen und zufälligen Fehler bei der Auswertung bestimmt. Das dafür aufgenommene Bild ist in Abbildung 4.10 a) gezeigt. In Abbildung 4.10 b) ist zusätzlich ein Höhenprofil in horizontaler Richtung dargestellt. ITO und DCV5T-Bu sind gekennzeichnet. In der Mitte des Höhenprofils ist zu erkennen, dass auch die Oberfläche des ITO geringfügig beschädigt wurde. Die ermittelte Dichte stimmt auch gut mit der Dichte des strukturähnlichen Oligothiophens DCV3T überein ($1,35 \text{ g/cm}^3$), welche von Torsten Fritz am IAPP bestimmt wurde. Hierfür wurden numerische Simulationen an Transmissions- und Reflexionsmessungen an Thiophenschichten unterschiedlicher Schichtdicke durchgeführt und nach [64] ausgewertet. Für diese Methode ist aber eine große Menge an Material notwendig, so dass die Dichte der hier verwendeten Oligothiophene auf Grund von Materialmangel nicht mit dieser Methodik bestimmt wurde.

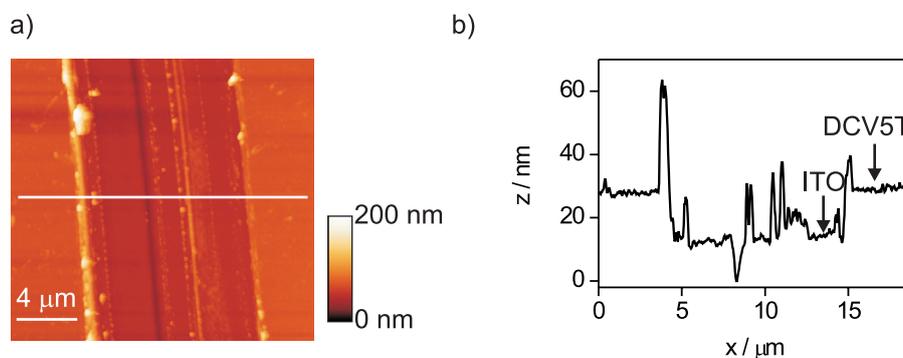


Abbildung 4.10: a) RKM-Bild der DCV5T-Bu-Oberfläche, welche mittels einer Pinzette geritzt wurde, um die reale Schichtdicke zu bestimmen. b) Höhenbild eines Querschnitts, wie es im Bild in a) grafisch mittels einer weißen Linie gezeigt wird. Der Höhenunterschied zwischen DCV5T-Bu und ITO ergibt die reale Schichtdicke der DCV5T-Bu-Schicht, welche verwendet wurde, um die Dichte der Oligothiophenschicht zu bestimmen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Dichte von dünnen Schichten stellt die Ellipsometrie dar. Da es aber erst zu einem späteren Zeitpunkt dieser Doktorarbeit möglich war, entsprechende Messungen an der Technischen Universität Ilmenau durchführen zu lassen, wird in dieser Arbeit eine Dichte des Oligothiophens DCV5T-Bu von $1,3 \text{ g/cm}^3$ als Grundlage verwendet. Auf Grund der ähnlichen chemischen Struktur des DCV5T-Et wird auch für dieses Molekül dieser Dichtewert angenommen. Da das DCV5T-EDOT nur wenige experimentelle Ergebnisse lieferte, wurde für dieses Oligothiophen keine zusätzliche Messung zur Bestimmung der Dichte durchgeführt. Alle angegebenen Schichtdicken der Oligothiophenderivate beziehen sich damit auf einer Dichte von $1,3 \text{ g/cm}^3$.

4.5 TEM an DCV5T-Et

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit verwendeten Oligothiophenderivate hinsichtlich der Ausbildung von kristallinen Phasen innerhalb der Schichten wurden thermisch verdampfte

Filme des DCV5T-Et mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Die TEM-Messungen wurden freundlicherweise von Dr. Petr Formanek in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hannes Lichte an der Technischen Universität Dresden durchgeführt.

In der Literatur lassen sich ähnliche Untersuchungen, zum Beispiel eines Quarterthiophens mit Hexylgruppen als Endgruppen und ohne Seitengruppen, von Katz et al. [69] finden. In dieser Publikation wurde eine Substrattemperatur von 50 °C bzw. 100 °C während der Materialdeposition, gewählt. Unter diesen Prozessbedingungen konnte eine Bildung von Kristallen festgestellt werden. Ebenfalls wurden Untersuchung an Quarterthiophenschichten, welche bei Raumtemperatur präpariert wurden, unter Verwendung von Röntgenbeugungsexperimenten durchgeführt und eine Kristallinität des Materials festgestellt.

Um die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse der TEM-Messungen richtig einordnen zu können, wurde zusätzlich eine Schicht C₆₀ untersucht, wobei hier bekannt ist, dass dieses Material kristalline Phasen aufweist [45]. Zusätzlich wurden TEM-Messungen an einem Querschnitt des folgenden Schichtaufbaus durchgeführt: Si / SiO₂ (230 nm) / ITO (100 nm) / C₆₀ (52 nm) / DCV5T-Et (20 nm) / Al (100 nm). In Abbildung 4.11 sind die entsprechenden TEM-Bilder gezeigt.

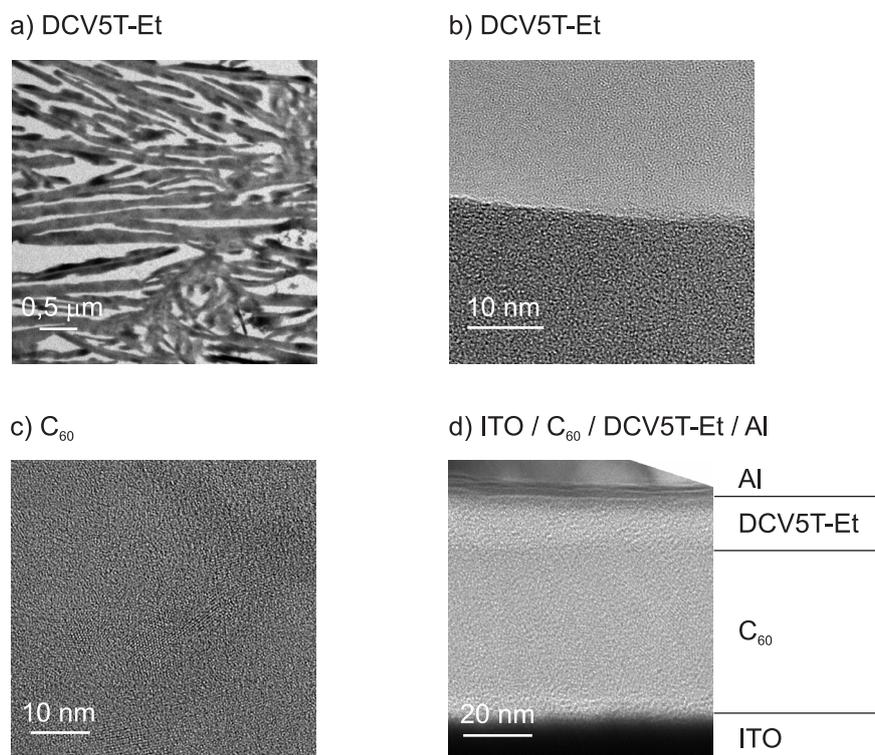


Abbildung 4.11: TEM-Aufnahmen von: a) einer 20 nm DCV5T-Et-Schicht (Größe des Bildausschnitt: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$; der Film bildet noch keine geschlossene Schicht) sowie b) der gleichen Schicht als vergrößerter Ausschnitt (ebenfalls ist das Substrat sichtbar); c) einer 52 nm dicken C₆₀-Schicht (Größe des Bildausschnitt: $50 \times 50 \text{ nm}^2$) und d) Querschnitt des Schichtaufbaus ITO / C₆₀ / DCV5T-Et / Al. Bei Vergleich der Bilder b) und c) ist eindeutig eine Kristallinität der C₆₀-Schicht zu erkennen, wohingegen DCV5T-Et keine kristallinen Phasen aufweist.

Als Substrat wurde in den Aufnahmen 4.11 a)-c) ein Kupfer-Netz mit einer darauf positionierten Graphit-Schicht verwendet. In Abbildung 4.11 d) wurden die Schichten auf ITO präpariert. Die DCV5T-Et-Schicht bildet in Abbildung 4.11 a) und b) keinen geschlossenen Film. Die erste Vermutung hierfür wäre eine zu geringe Schichtdicke des DCV5T-Et, welche die Rauigkeit des Substrats nicht ausgleicht. Jedoch ist eine spezielle Anordnung, wie sie in Abbildung 4.11 a) zu erkennen ist, nicht bei einer zusätzlich im Vakuum präparierten C₆₀-Schicht auf der Oligothiophenschicht zu beobachten. Dieses lässt vermuten, dass es zu einer Reaktion des Oligothiophens mit Luft kommt, welches die in Abbildung 4.11 a) gezeigte Anordnung zur Folge hat. Im Unterschied zu den Ergebnissen in Referenz [69] konnte in der hier untersuchten Schicht keine Kristallinität des Materials festgestellt werden und es konnten keine Reflexe im Beugungsbild aufgenommen werden. Zum Vergleich wurde eine 52 nm dicke C₆₀-Schicht auf einem gleichen Substrat präpariert. Dieses ist in Abbildung 4.11 c) dargestellt. Hierbei sind eindeutig kristalline Phasen zu erkennen, so dass ein Beugungsbild aufgenommen werden konnte. Dementsprechend sollte diese Methode zur Bestimmung der Ausbildung von Kristallen in Materialien sensitiv sein.

Zusätzlich wurde auch ein Substratwechsel durchgeführt und ITO-beschichtetes Silizium verwendet, wobei sich eine dünne Siliziumdioxidschicht auf dem Silizium befand. Um eine Aufladung der Schichten zu vermeiden, wurde ein Kontakt zwischen ITO und Silizium mittels Silberleitlack hergestellt. Das Substrat wurde freundlicherweise vom Fraunhofer-IPMS, Dresden, zur Verfügung gestellt. Auf dem ITO wurden 52 nm C₆₀ und 20 nm DCV5T-Et sowie eine 100 nm dicke Schicht Aluminium präpariert. Unter Verwendung eines fokussierten Ionenstrahls (durchgeführt am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe, Dresden) konnte eine ca. 200 nm breite Lamelle in die genannte Struktur geschnitten werden. Der Querschnitt der Probe muss entsprechend dünn sein, so dass eine Aufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop möglich ist. Diese ist in Abbildung 4.11 d) dargestellt, die einzelnen Schichten sind gekennzeichnet. Auch diese Aufnahme weist kristalline Phasen innerhalb des C₆₀ auf, die DCV5T-Et-Schicht scheint wieder amorph zu wachsen. Ein Beugungsbild für die einzelnen Schichten kann hier leider nicht bestimmt werden, da der Durchmesser des Elektronenstrahls zu groß ist und nicht auf einzelne dünne Materialschichten fokussiert werden kann.

Das bedeutet also, dass die in dieser Arbeit verwendeten Oligothiophene höchstwahrscheinlich als amorpher Film aufwachsen. Eine geringfügige Ordnung der Moleküle kann aber nicht ausgeschlossen werden. Eine fehlende Kristallinität der Oligothiophenderivate ist aber in Hinblick auf den Gebrauch des Materials in Solarzellen als ungünstig zu werten: Eine Erhöhung der Kristallinität der aktiven Schichten sorgt für eine Erhöhung der Leistungseffizienz in Organischen Solarzellen [98]. Trotzdem sollte diese Eigenschaft zunächst kein Ausschlusskriterium darstellen.

4.6 Energieniveaus der Oligothiophenderivate

Die energetischen Lagen der HOMO-Niveaus von DCV5T-Bu- bzw. DCV5T-Et-Schichten wurden mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ermittelt. Als Substrat wurde dabei Gold verwendet und darauf jeweils ein 10 nm dicker Film des Oligothiophens deponiert und anschließend vermessen. In Abbildung 4.12 ist das gemessene Spektrum für DCV5T-Et dargestellt. Zusätzlich sind die energetischen Bereiche des High-Binding-Energy-Cutoffs (HBEC) sowie des HOMO vergrößert dargestellt.

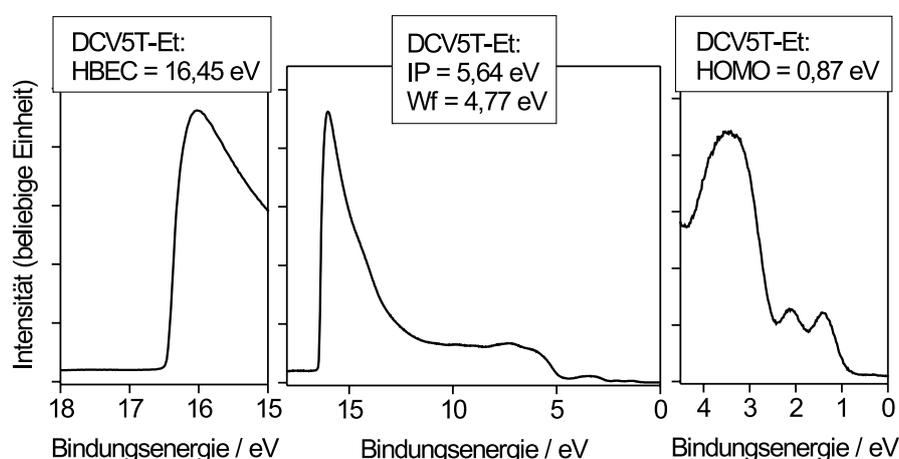


Abbildung 4.12: UPS-Spektrum von DCV5T-Et auf Gold (mittlerer Graph). Der HBEC (linker Graph) und die Region des HOMO (rechter Graph) der Schicht sind zusätzlich in höherer Auflösung dargestellt.

Aus den Messdaten ergibt sich für das Ionisationspotential IP des DCV5T-Et ein Wert von 5,64 eV. Die Austrittsarbeit W_f und somit die Lage des Fermi-niveaus im intrinsischen Halbleiter liegt bei 4,77 eV. Messungen an DCV5T-Bu ergaben ein Ionisationspotential von 5,57 eV. Innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 0,15$ eV sind die Werte als identisch zu sehen. Dies entspricht auch der Tatsache gleicher Leerlaufspannungen für beide Oligothiophenderivate in Verbindung mit C_{60} in Organischen Solarzellen. Das HOMO des Oligothiophens ist so unabhängig von der Länge der Alkylketten und wird nur durch die Thiophenkette und deren Endgruppen bestimmt.

Zusätzlich wurde die energetische Lage des HOMO und LUMO der Oligothiophene mit Hilfe von Zyklischer Voltammetrie (engl.: Cyclic Voltammetry, kurz: CV) bestimmt. Die Messung wurde durch Eduard Brier in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Bäuerle an der Universität Ulm durchgeführt. Dazu wird das Material in Dichlormethan gelöst und auf ein Referenzmaterial bezogen. Als Referenzmaterial dient Ferrocen/Ferrocenium Fe/Fe^+ mit einem Ionisationspotential des Ferrocens von 4,8 eV (IP_{Fe}). In Abbildung 4.13 sind die Oxidation und Reduktion des DCV5T-Et in Lösung als Beispielmessung dargestellt.

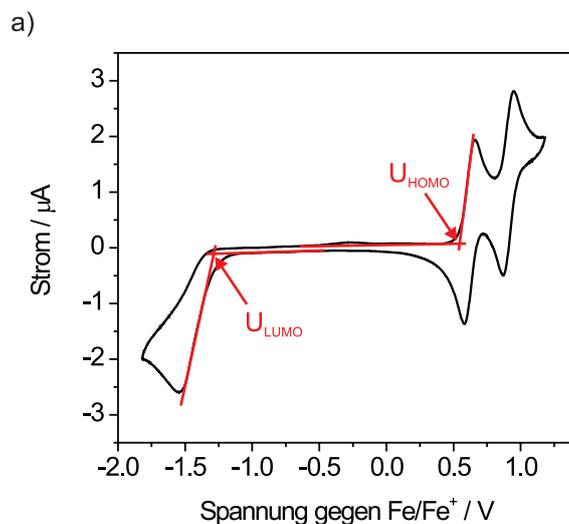


Abbildung 4.13: CV-Messungen an DCV5T-Et gelöst in Dichlormethan. Als Referenz wird Fe/Fe^+ verwendet. Es ergibt sich für das DCV5T-Et ein HOMO-Wert von $-5,35 \text{ eV}$ und ein Wert für das LUMO von $-3,51 \text{ eV}$.

Die Werte für das HOMO und LUMO der Oligothiophene ergeben sich aus den Schnittpunkten der Anstiege zum ersten Maximum der Reduktion bzw. Oxidation und der jeweiligen Nulllinie. Bezogen auf das Referenzsystem errechnen sich die HOMO- und LUMO-Werte wie folgt:

$$E_{\text{LUMO/HOMO}} = -eU_{\text{LUMO/HOMO}} - IP_{\text{Fe}}. \quad (4.2)$$

In Tabelle 4.1 sind die Daten für die drei Oligothiophene zusammengestellt.

	DCV5T-Bu	DCV5T-Et	DCV5T-EDOT
HOMO [eV]	-5,35	-5,35	-5,35
LUMO [eV]	-3,58	-3,51	-3,63

Tabelle 4.1: Ermittelte HOMO- und LUMO-Werte der drei Oligothiophenderivate mit Hilfe der Zyklischen Voltammetrie.

Aus den Werten ist ersichtlich, dass die HOMO-Daten für das DCV5T-Bu und DCV5T-Et in etwa $0,2\text{-}0,3 \text{ eV}$ energetisch höher liegen als die ermittelten Werte aus den UPS-Messungen. Dabei muss aber bemerkt werden, dass die UPS-Messungen an dünnen Filmen der Materialien durchgeführt werden und bei den CV-Messungen die Materialien in Lösung vorliegen. Das könnte die Diskrepanz erklären, da es im Film zu einer unterschiedlichen Anlagerung

der Moleküle kommen kann. Für das DCV5T-Et ergibt sich aus den Daten ein energetischer Abstand zwischen HOMO und LUMO von 1,84 eV. Dieser Wert stimmt annähernd mit dem ermittelten Wert der optischen Bandlücke aus dem Absorptionsspektrum des DCV5T-Et gelöst in Dichlormethan von etwa 2 eV überein.

5 Solarzellen unter Verwendung der Oligothiophene

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Verwendung der Oligothiophene als Donormaterial in Organischen Solarzellen diskutiert. In den gezeigten Solarzellen ergibt sich eine effiziente Trennung von Exzitonen an der Grenzfläche zwischen den Quinquethiophenderivaten und dem Fulleren C_{60} in freie Ladungsträger. Die photoaktiven Materialien werden in Solarzellen mit planarem Heteroübergang sowie in Mischschichtsolarzellen untersucht. Es werden unter anderem Betrachtungen bezüglich energetischer Barrieren innerhalb des Bauelements sowie die Trennung von Exzitonen in Abhängigkeit der angelegten Spannungen dargestellt.

5.1 DCV5T-Bu und C_{60} als photoaktive Materialien

Für die Leistungseffizienz von Solarzellen sind neben der Kurzschlussstromdichte, die Leerlaufspannung und der Füllfaktor als Maß für die Güte eines Bauelements von entscheidender Bedeutung. Dabei werden zurzeit die höchsten Effizienzen von etwa 5% bei Organischen Solarzellen unter Verwendung von Materialien wie Phthalocyaninen (z.B. CuPc [6]) und Polythiophenen (z.B. P3HT [99]) als Donatoren und Fullerenderivaten als Akzeptoren erreicht. Ein Nachteil der Verwendung dieser Materialien ist die geringe Leerlaufspannung, welche in diesen Systemen erreicht werden (typischerweise um die 0,6 V). Das wird unter anderem durch das geringe Ionisationspotential der Donatoren verursacht. Auf Grund des großen HOMO-Unterschieds des Akzeptors und Donators kommt es beim Trennen der Exzitonen in freie Ladungsträger zu einem großen Verlust von Energie. Im Gegensatz hierzu ist es möglich, hohe Leerlaufspannung von bis zu 1,03 V unter Verwendung der in dieser Arbeit eingeführten Oligothiophenderivate als Donormaterial in Verbindung mit dem Fulleren C_{60} als Akzeptor zu erzielen. Die hohe Leerlaufspannung wird durch das tiefliegende HOMO des Oligothiophenderivate erreicht. Im Vergleich zum CuPc ist das HOMO von DCV5T-Bu und DCV5T-Et um ca. 0,5 eV abgesenkt, was zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung unter Verwendung des gleichen Akzeptors, C_{60} , um etwa 0,5 V führt. Auf Grund des tiefliegenden HOMO der Oligothiophenderivate ist eine barrierefreie Kontaktierung der Donormaterialien jedoch problematisch. Dieser Punkt wird unter anderem in den folgenden Kapiteln anhand der präparierten Solarzellen näher diskutiert.

Zunächst wird jedoch die Photolumineszenz (PL) einer Mischschicht aus DCV5T-Bu und C_{60} betrachtet. In Abbildung 5.1 ist der Effekt der Photolumineszenzlöschung von DCV5T-Bu in einer Mischschicht mit C_{60} dargestellt.

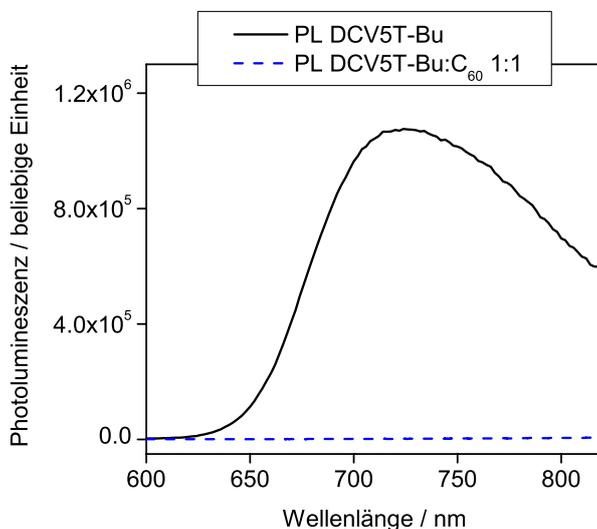


Abbildung 5.1: Photolumineszenz einer 18,5 nm dicken DCV5T-Bu-Schicht sowie einer Mischschicht aus DCV5T-Bu und C₆₀ im Mischverhältnis 1:1 (38 nm). Die Photolumineszenz der Mischschicht ist nahezu vollständig gelöscht.

Hierbei wurde die Mischschicht aus dem Oligothiophen und dem Fulleren in einem Verhältnis von 1:1 präpariert. Das Löschen der Photolumineszenz des DCV5T-Bu bei Vorhandensein des C₆₀ kann ein erster Hinweis auf die Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger an der Grenzfläche dieser beiden Materialien sein.

Exzitonentrennende Grenzfläche

In dieser Arbeit wird ein Solarzellenkonzept unter Verwendung von Oligothiophenderivaten als Donator- und C₆₀ als Akzeptormaterial vorgestellt. Zunächst soll jedoch gezeigt werden, dass an der Grenzfläche zwischen diesen beiden Materialien auf Grund der entsprechenden energetischen Lage von HOMO- und LUMO-Niveaus Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt werden. In weiten Teilen der Arbeit wurden Solarzellenstrukturen des folgenden Aufbaus untersucht: ITO / Au (1 nm) / dotierter Löcherleiter / intrinsischer Löcherleiter / Oligothiophen / C₆₀ / BPhen (6 nm) / Al (100 nm). An dieser Stelle soll eine mögliche Trennung der Exzitonen an den Grenzflächen DCV5T-Bu/Löcherleiter und C₆₀/BPhen untersucht werden. Dementsprechend wurden die folgenden drei Bauelemente präpariert:

Zelle 1: ITO / Au (1 nm) / p-MeO-TPD (40 nm) / MeO-TPD (5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 2: ITO / Au (1 nm) / p-MeO-TPD (40 nm) / 4P-TPD (5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (70 nm)

Zelle 3: ITO / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / CBP (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Die Angabe der einzelnen Materialschichtdicken erfolgt jeweils in Klammern. In den Abbildungen 5.2 und 5.3 ist die Lage der Energieniveaus dieser drei Solarzellenstrukturen schematisch dargestellt. Dabei werden die Solarzellenstrukturen der Zellen 1 und 2 zusammen in einem Schema dargestellt, da nur das intrinsische Löcherleitermaterial variiert wird.

Zellen 1 und 2:

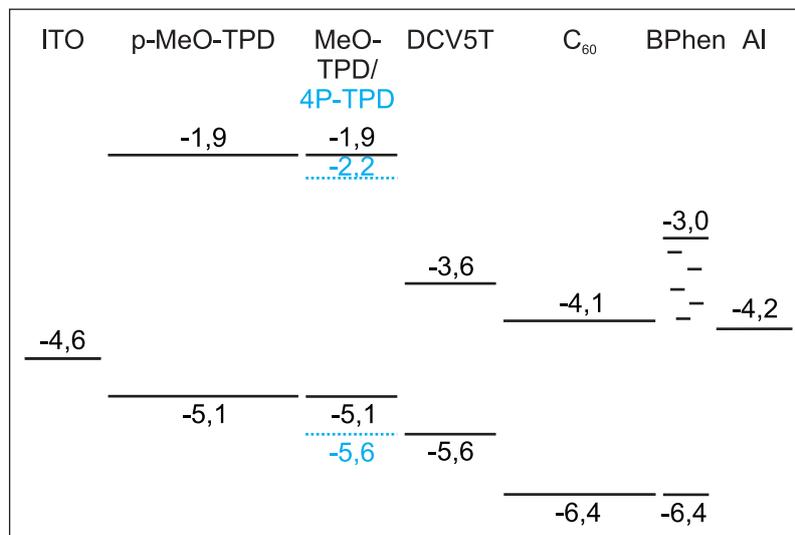


Abbildung 5.2: Solarzellenstruktur und Energieniveaus der Materialien der Solarzellen 1 und 2. In diesen Zellen kann eine eventuelle Trennung der Exzitonen am Löcherleitermaterial MeO-TPD untersucht werden.

Die am IAPP bestimmten Daten sowie die Referenzen aus der Literatur zu den einzelnen HOMO- und LUMO-Werten der Materialien werden in den Kapiteln 3 und 4.6 angegeben. In der dünnen BPhen-Schicht sind zusätzlich so genannte Defektniveaus eingezeichnet, welche durch die Deposition von Aluminium in einer organischen Schicht entstehen [46] und den Elektronentransport zwischen C₆₀ und Al ermöglichen.

Die Zellen 1 und 2 sind vom Aufbau nahezu identisch, nur das intrinsische Löcherleitermaterial wird variiert. In der Zelle 1 kommt es zum Kontakt des Oligothiophens mit dem Material MeO-TPD (HOMO: -5,1 eV) und in Zelle 2 wird hier 4P-TPD (HOMO: -5,6 eV) verwendet. Auf Grund der gleichen energetischen Lage der HOMO-Niveaus von 4P-TPD und DCV5T-Bu sollte eine Trennung von Exzitonen auf dem Oligothiophen in freie Löcher auf dem HOMO des 4P-TPD und freie Elektronen auf dem LUMO des DCV5T-Bu ausgeschlossen sein. Bei Verwendung des Löcherleiter MeO-TPD, welcher ein geringeres Ionisationspotential besitzt, kann eine Trennung an dieser Grenzfläche zunächst nicht ausgeschlossen werden. In der Zelle 3 wird CBP an Stelle des Oligothiophens verwendet, wobei das HOMO von CBP bei etwa

Zelle 3:

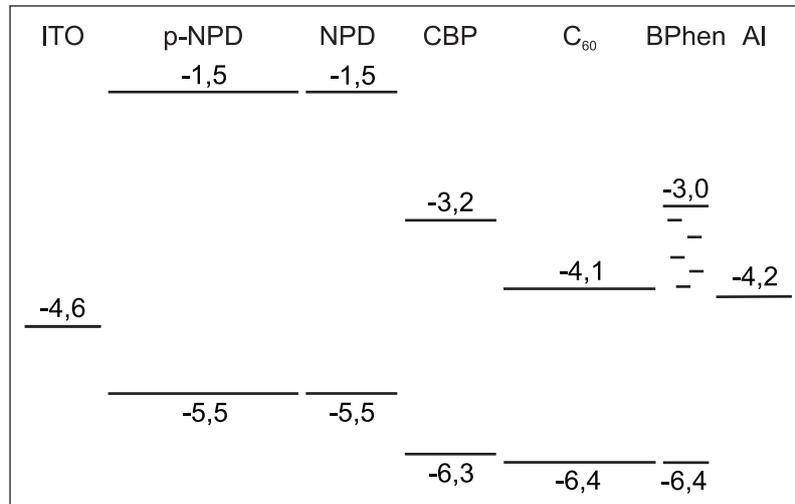


Abbildung 5.3: Solarzellenstruktur und Energieniveaus der Materialien der Solarzelle 3. In dieser Zelle wird durch die Verwendung von CBP, welches in etwa ein vergleichbares HOMO-Niveau zu C₆₀ aufweist, eine Trennung der Exzitonen an diesem Material verhindert und eine mögliche Trennung der auf C₆₀ erzeugten Exzitonen im Kontakt zu BPhen analysiert werden.

-6,3 eV liegt [54], was in etwa dem HOMO von C₆₀ entspricht. Damit sollte eine Trennung der Exzitonen an dieser Grenzfläche nicht möglich sein und eine Trennung der auf C₆₀ erzeugten Exzitonen an der Grenzfläche zum BPhen kann untersucht werden.

In Abbildung 5.4 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Zellen 1, 2 und 3 graphisch dargestellt; die erzielten Kurzschlussstromdichten, angegeben für eine eingestrahelte Lichtintensität von 100 mW/cm², sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
j_{sc} norm. [mA/cm ²]	10,03	9,13	0,36

Tabelle 5.1: Kurzschlussstromdichten der Zellen 1, 2 und 3 (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur).

In diesem Kapitel soll lediglich die Kurzschlussstromdichte diskutiert werden. Betrachtungen bezüglich der Kennlinienform werden in Kapitel 5.1.1 durchgeführt.

Bei Betrachtung der Kurzschlussstromdichten der Zellen 1 und 2 in Tabelle 5.1 ist festzustellen, dass diese innerhalb der Fehlergrenzen (Betrachtung: Kapitel 3.9) nahezu identisch sind. Der etwas höhere Strom der Zelle 1 kann dabei durchaus durch eine zusätzliche Trennung der DCV5T-Bu-Exzitonen am Übergang zum intrinsischen Löcherleiter resultieren. Dieser

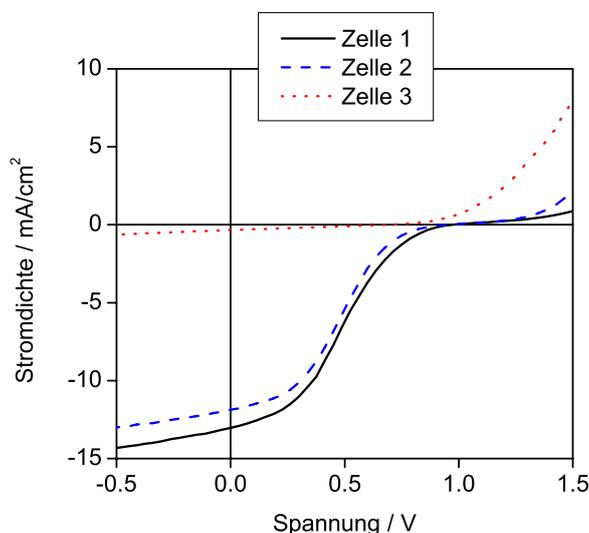


Abbildung 5.4: Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle 1 (schwarze Linie) und Zelle 2 (blaue Strich-Linie) bei etwa 130 mW/cm² sowie der Zelle 3 (rote Punkt-Linie) bei etwa 100 mW/cm².

Prozess spielt dann aber in den Solarzellen eine untergeordnete Rolle, so dass der Großteil der Exzitonen auf dem DCV5T-Bu an der Grenzfläche zum Fulleren getrennt wird.

Eine mögliche Trennung von C₆₀-Exzitonen an einer Schicht BPhen kann durch die Kennlinie der Zelle 3 ausgeschlossen werden. Die Zelle 3 weist nur eine geringe Kurzschlussstromdichte auf, so dass innerhalb dieses Bauelements so gut wie keine Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt werden. Der geringe Strom kann hier zum Beispiel durch eine Trennung der Exzitonen innerhalb der C₆₀-Schicht entstehen, welches vergleichsweise in einer Schicht des Materials Pentacen möglich ist [100].

Durch die Zellen 1, 2 und 3 wurde gezeigt, dass die freien Ladungsträger der Solarzelle überwiegend durch eine Trennung von Exzitonen an der Grenzfläche zwischen dem Donator DCV5T-Bu und dem Akzeptor C₆₀ erzeugt werden.

Variation der BPhen-Schichtdicke

In Organischen Solarzellen kann unter Zuhilfenahme von n- und p-dotierten Schichten die photoaktiven Schichten in das Maximum der Lichtverteilung innerhalb der Solarzelle verschoben werden (nähere Erläuterung in Kapitel 2.2.5). Auf Grund der Absorption der Materialien (siehe Kapitel 3.2 und 4.2), ist es sinnvoll, C₆₀ zwischen dem Metallkontakt und dem Oligothiophen zu positionieren. C₆₀ absorbiert bei kleineren Wellenlängen als DCV5T-Bu und das Maximum des Lichts bei kleinen Wellenlängen ist räumlich näher am reflektierenden Kontakt als das Maximum des Lichts größerer Wellenlängen. So könnte eine größere Stromausbeute als bei umgekehrter Anordnung der photoaktiven Schichten erreicht werden.

Innerhalb dieser Arbeit wird dabei der Aufbau ITO / Löcherleiter / Oligothiophen / Fulleren / Elektronenleiter / Metall bevorzugt.

Während der Durchführung dieser Doktorarbeit stand als Matrixmaterial für die n-dotierte Schicht nur C₆₀ zur Verfügung. Die n-C₆₀-Schicht absorbiert jedoch ein Teil des einfallenden Lichts in der organischen PIN-Struktur. Die in der n-C₆₀-Schicht generierten Exzitonen werden an den Dotanden gelöscht, so dass keine freien Ladungsträger in dieser Schicht entstehen können. Das bedeutet, dass die externe Quantenausbeute innerhalb des intrinsischen C₆₀ durch die Absorption der n-C₆₀-Schicht reduziert wird. Dennoch ist die n-C₆₀-Schicht notwendig, da das direkte Aufbringen eines Metallkontakts wie Aluminium auf C₆₀ zur Bildung einer energetischen Barriere führt [101]. Als eine Alternative zu einer n-dotierten C₆₀-Schicht kann eine dünne Schicht des Materials Bathocuproin (BCP) zwischen C₆₀ und dem Aluminium-Kontakt verwendet werden [102, 103]. Dabei erscheint das energetisch hochliegende LUMO des BCP von etwa -3,5 eV als Barriere für den Elektronentransport. Jedoch erzeugt die Deposition des Metalls so genannte Defektniveaus in der BCP-Schicht, welche den Transport zum Metallkontakt ermöglichen. Dieser Effekt wurde für das organische Material PTCDA in Verbindung mit verschiedenen Metallen in [46] ermittelt. Ein vergleichbares Molekül zu BCP ist BPhen, welche die gleiche Funktionsweise dieses Konzepts aufzeigt. Deshalb wurde dieses Prinzip unter Verwendung des Materials BPhen in der vorliegenden Arbeit angewandt.

Da die BPhen-Schicht undotiert ist und so einen möglichen Widerstand innerhalb der Solarzelle darstellen kann, wurde zunächst die optimale Schichtdicke ermittelt. Dafür wurde ein Referenzsystem genutzt, in welchem die Materialien C₆₀ als Akzeptor und NPD als Donator verwendet werden. Dieses Donatormaterial besitzt ebenfalls ein tiefliegendes HOMO von etwa -5,5 eV, jedoch absorbiert dieses Material im spektralen Bereich um 350 nm und wird deshalb auch als Löcherleiter verwendet. Die Struktur der untersuchten Solarzellen lautet wie folgt:

ITO / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (x) / Al (100 nm)

Die Schichtdicke des BPhens wurde zu 3, 6, 9 und 12 nm gewählt. Die Parameter der Solarzellen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst, wobei für die Kurzschlussstromdichte keine spektrale Korrektur der Abweichung des Sonnensimulators vom AM 1,5-Spektrum vorgenommen wurde.

Der Serienwiderstand wurde mit Hilfe der modifizierten Shockley-Gleichung 2.25 für die Dunkelströme ($j_{ph}=0$ mA/cm²) als Funktion $U = f(j)$ ermittelt. Dabei gilt die Annahme, dass der Parallelwiderstand R_p viel größer als der Serienwiderstand R_s ist. In der vorliegenden Arbeit wurden dabei mit Hilfe von Impedanzspektroskopie Parallelwiderstände der Solarzellen von etwa 10^3 - 10^4 Ωcm² bestimmt. Unter dieser Annahme kann der exponentielle Anstieg der Kennlinie mit Hilfe der Gleichung 2.25 angepasst werden. Zur Berechnung der Serienwiderstände werden die Daten der Dunkelkennlinien im Bereich von 0,7 V bis 1,5 V verwendet.

Schichtdicke BPhen [nm]	j_{sc} norm. [mA/cm ²]	U_{oc} [V]	FF [%]	η [%]	R_s [Ω cm ²]
3	4,02	0,88	54,2	1,9	6,3
6	4,23	0,88	55,0	2,1	3,5
9	3,62	0,87	53,7	1,7	6,2
12	3,02	0,87	49,7	1,3	11,9

Tabelle 5.2: Kurzschlussstromdichte j_{sc} (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur), Leerlaufspannung U_{oc} , Füllfaktor FF, Effizienz (ohne spektrale Korrektur) und ermittelter Serienwiderstand der Zellen mit variiertem BPhen-Schichtdicke.

Die Leerlaufspannung der Solarzellen ist nicht von der Variation der Schichtdicke des BPhens beeinflusst. Die Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte, des Füllfaktors, der Effizienz und des Serienwiderstands von der BPhen-Schichtdicke ist in Abbildung 5.5 graphisch dargestellt.

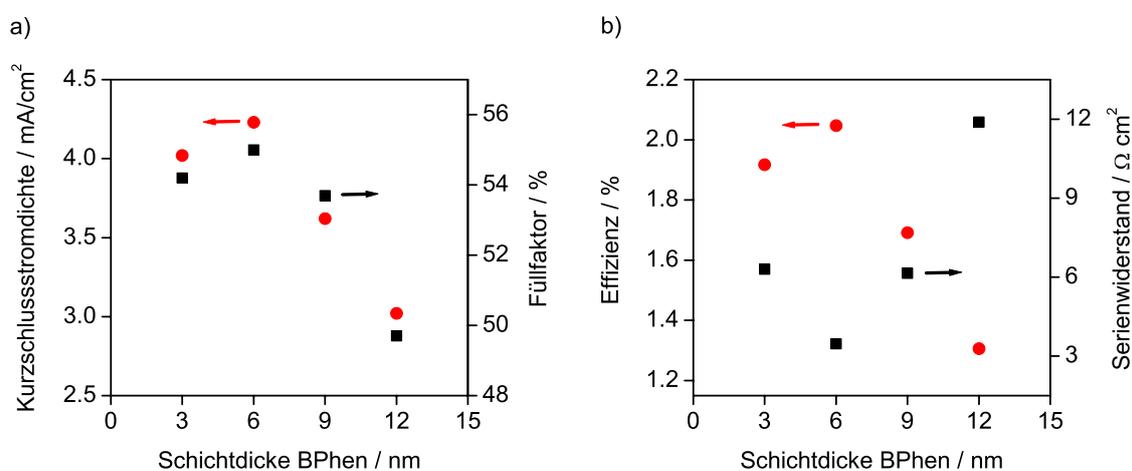


Abbildung 5.5: a) Kurzschlussstromdichte (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur) und Füllfaktor, b) Effizienz (ohne spektrale Korrektur) und Serienwiderstand in Abhängigkeit der Schichtdicke des BPhens.

Sowohl der höchste Kurzschlussstrom, als auch der höchste Füllfaktor und somit die höchste Effizienz wurde bei einer BPhen-Schichtdicke von 6 nm erreicht. Unterstützt wird dieses Ergebnis durch den geringsten Serienwiderstand der Bauelemente. Eine zu geringe Schichtdicke des BPhen lässt anscheinend noch keine geschlossene Schicht zu, so dass es teilweise zu direktem Kontakt zwischen Aluminium und C₆₀ kommt. Wird die Schichtdicke hingegen zu groß gewählt, wirkt die schlechte Elektronenleitfähigkeit des BPhens sich als Widerstand auf die Strom-Spannungs-Kennlinie aus. Auf Grund dieser Untersuchung wurde in der vorliegenden

Arbeit die Schichtdicke des BPhens zu 6 nm gewählt.

5.1.1 Solarzellen mit planaren Heteroübergang

Auf Grund der Absorption der Materialien und der Lichtverteilung innerhalb der Solarzelle werden in dieser Arbeit Solarzellen untersucht, in welchen C_{60} zwischen dem Metallkontakt und dem Oligothiophen positioniert wird. Der Vorteil ist hierbei eine größere Stromausbeute als bei umgekehrter Anordnung der photoaktiven Schichten. Des Weiteren stellte sich eine dünne Schicht BPhen zwischen C_{60} und der Kathode als eine Alternative zu n-dotierten C_{60} heraus. Diesbezüglich wurden zunächst in dieser Arbeit Strukturen der folgenden Art untersucht: ITO / Au (1 nm) / dotierter Löcherleiter / intrinsischer Löcherleiter / Oligothiophen / C_{60} (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm). Die dünne Goldschicht sorgt für einen quasi-ohmschen Kontakt zwischen ITO und dem Löcherleiter, wie in der Arbeitsgruppe am IAPP festgestellt wurde. In Abbildung 5.6 ist die Lage der Energieniveaus der zuvor genannten Solarzellenstruktur schematisch dargestellt. Als gestrichelte Linie ist die Lage des Fermi-niveaus im dotierten organischen Halbleiter angedeutet. Die HOMO- und LUMO-Werte des Löcherleiters entsprechen hierbei den Werten des Materials MeO-TPD. Eine geringfügige passive Dotierung der intrinsischen Löcherleitermaterialschiicht kann nicht ausgeschlossen werden, da diese in derselben Vakuumkammer wie die dotierte Schicht präpariert wird. Auf Grund der Verwendung des gleichen dotierten und intrinsischen Löcherleitermaterials werden diese beiden Schichten als eine Schicht in Abbildung 5.6 dargestellt.

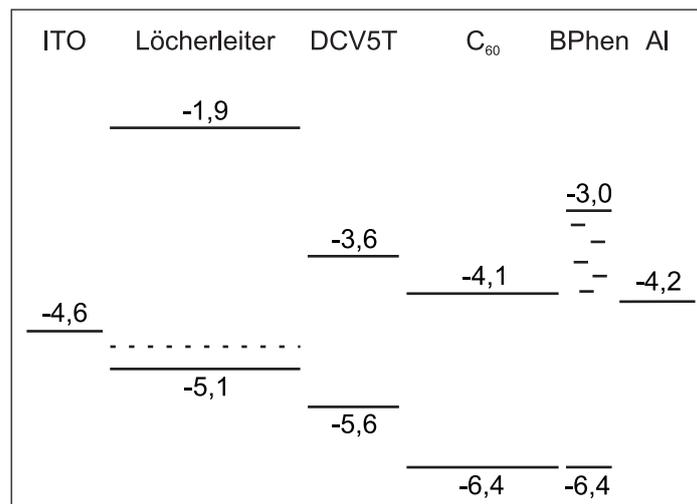


Abbildung 5.6: Solarzellenstruktur und Energieniveaus der Materialien, welche in dieser Arbeit als Standardstruktur verwendet wurden. Die Angaben des Löcherleiters entsprechen den Werten des Materials MeO-TPD.

Die eingebaute Spannung U_{bi} (engl.: built-in voltage) wird durch den energetischen Unterschied der Austrittsarbeiten der Kontakte bestimmt. In Organischen Solarzellen unter

Verwendung von dotierten Transportmaterialien werden diese durch die Fermi-niveaus in den dotierten Schichten bestimmt. In den hier betrachteten Solarzellen wird die eingebaute Spannung durch den energetischen Unterschied zwischen dem Fermi-niveau im p-dotierten Löcherleiter und dem Fermi-niveau im Fulleren am BPhen/Al-Kontakt bestimmt. Die Leerlaufspannung U_{oc} hingegen wird durch die freien Ladungsträger im Donator und Akzeptor bestimmt, entsprechend Gleichung 2.19. Die Präparation dieser zuvor beschriebenen Solarzelle weist eine Strom-Spannungs-Kennlinie auf, wie sie in Abbildung 5.7 gezeigt ist.

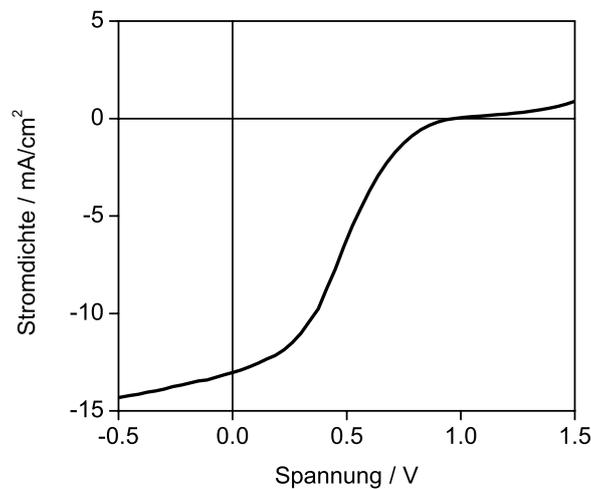


Abbildung 5.7: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle unter Verwendung der Struktur ITO / Au (1 nm) / p-MeO-TPD (40 nm) / MeO-TPD (5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al(100 nm). Bei angelegten Spannungen nahe der Leerlaufspannung kommt es zu einer starken Abnahme der Stromdichte. In diesem Spannungsbereich werden die freien Ladungsträger nur durch den Diffusionsstrom getrieben.

Es ist ersichtlich, dass anders als für Solarzellen erwartet, der Anstieg der Kennlinie in der Nähe der Leerlaufspannung U_{oc} flach ist. Das bedeutet, dass die Änderung des photogenerierten Stroms in der Nähe der Leerlaufspannung über einen weiten Spannungsbereich sehr gering ist. Diese Kennlinienform wird in anderen Forschungsgruppen unter anderem als Gegendiode bzw. in der Arbeitsgruppe am IAPP als S-Knick bezeichnet. Die Form wurde unter anderem auch schon bei Polymersolarzellen mit dem Materialsystem P3HT:PCBM [104] sowie Solarzellen basierend auf 4P-TPD und C₆₀ als aktive Materialien [105] in der Literatur beschrieben. Ebenso existieren Simulationsmodelle, welche eine Ausbildung dieser Kennlinienform auf Grund von energetischen Barrieren im Bauelement vorhersagen [106].

In dieser Arbeit lässt sich dieses Verhalten der Kennlinie auf den Unterschied zwischen eingebauter Spannung U_{bi} und Leerlaufspannung U_{oc} zurückführen. Die entsprechende Anordnung des elektrochemischen Potentials im Kurzschlussfall ohne Beleuchtung sowie im Fall für $U = U_{bi}$ und $U = U_{oc}$ unter Beleuchtung ist schematisch in Abbildung 5.8 dargestellt.

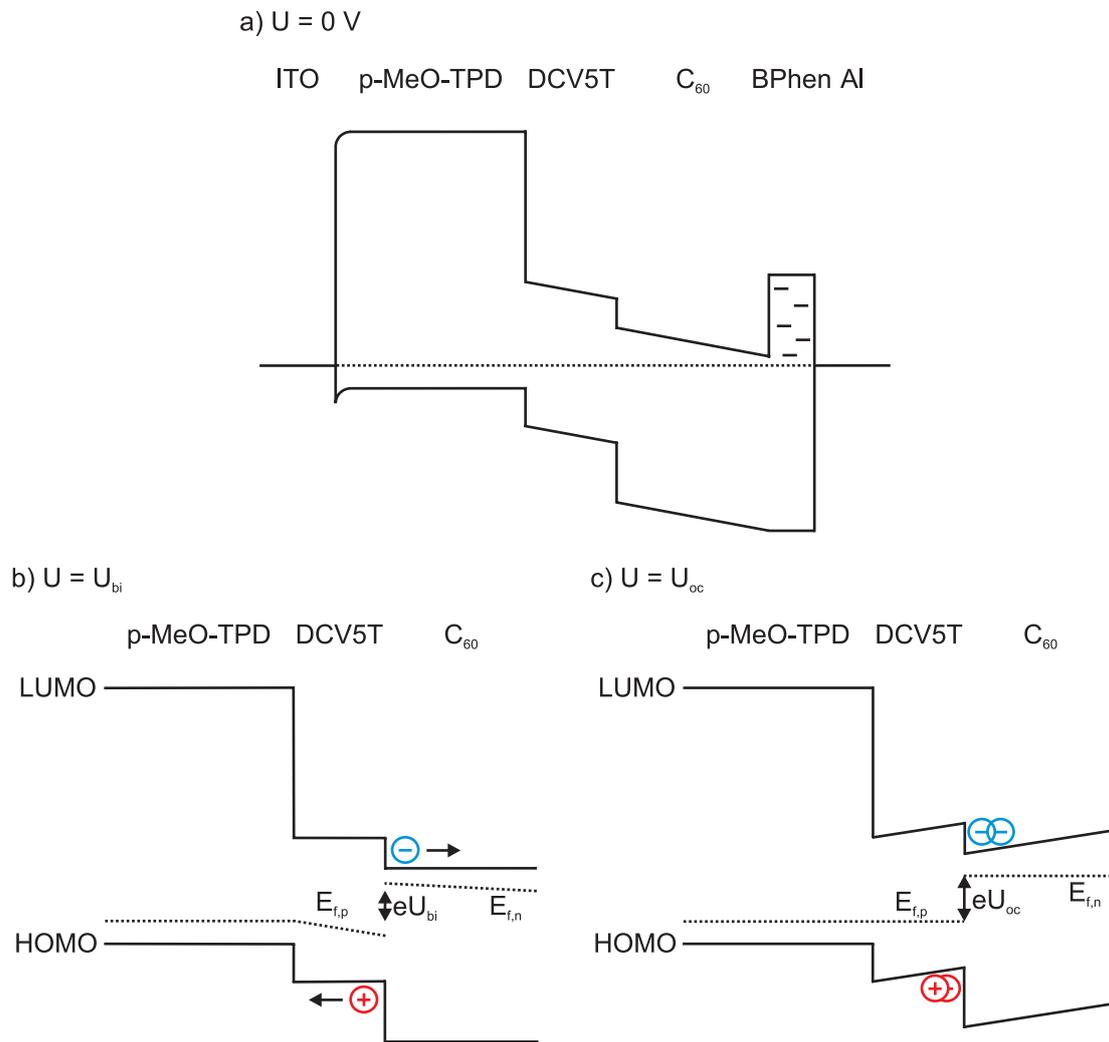


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Energieniveaus in der Struktur ITO / p-MeO-TPD / DCV5T-Bu / C₆₀ / BPhen / Al: a) im Kurzschlussfall ohne Beleuchtung; b) die von außen angelegte Spannung entspricht der eingebauten Spannung U_{bi} unter Beleuchtung und c) die von außen angelegte Spannung entspricht der Leerlaufspannung U_{oc} unter Beleuchtung.

In Abbildung 5.8 a) sind die Energieniveaus im Kurzschluss und ohne Beleuchtung gezeigt. Hier kommt es, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, zu einer Angleichung der Fermi-niveaus in den einzelnen Materialien und die eingebaute Spannung fällt über die intrinsischen Schichten ab. Die photogenerierten Ladungsträger, welche an der Grenzfläche zwischen dem Oligothiophen und dem Fulleren erzeugt werden, fließen getrieben durch den Gradienten in den Quasiferminiveaus zu den Kontakten ab. Dabei kommt es einerseits zum Diffusionsstrom auf Grund des Gradienten der Ladungsträgerdichte sowie andererseits zum Feldstrom, verursacht durch das eingebaute elektrische Feld. Wird nun von außen eine Vorwärtsspannung an das System angelegt, kommt es zunächst zum Abbau des inneren elektrischen Feldes. Dabei ändert sich die Bandverbiegung der Energieniveaus der intrinsischen Schichten und der Gradient der Verbiegung nimmt im Fall von Gleichheit von angelegter Spannung und eingebauter Spannung

den Wert Null an ($U = U_{bi}$), entsprechend Abbildung 5.8 b). In diesem Fall ist der Feldstrom dann ebenfalls Null und die freien Ladungsträger werden allein durch den Diffusionsstrom angetrieben. Bei weiterer Erhöhung der angelegten Spannung fließt bis zum Erreichen der Leerlaufspannung noch immer ein Photostrom. Jedoch wirkt das innere elektrische Feld dem Diffusionsstrom der Ladungsträger entgegen. In diesem Bereich werden die freien Ladungsträger, welche an der Grenzfläche Oligothiophen/C₆₀ gebildet werden, allein durch Diffusion zu den Kontakten getrieben. Wenn kein Gradient in den Quasiferminiveaus existiert (Abbildung 5.8 c)), fließt kein Strom mehr. Der Diffusionsstrom wird durch das erzeugte Gegenfeld kompensiert. Alle photogenerierten Ladungsträger rekombinieren an der Grenzfläche Oligothiophen/Fulleren. Die angelegte Spannung entspricht in diesem Fall der Leerlaufspannung der Solarzelle.

Ist die eingebaute Spannung geringer als die Leerlaufspannung, kommt es auf Grund der Existenz des Gegenfelds verstärkt zur Rekombination der photogenerierten Ladungsträgern. Die Diffusion der Ladungsträger kann in diesem Spannungsbereich nur durch einen hohen Ladungsträgerdichtegradienten erreicht werden. Die hohe Löcherkonzentration an der Grenzfläche zum Fulleren trägt so verstärkt zur Rekombination bei. So sinkt der Strom photogenerierter Ladungsträger bei angelegten Spannungen mit $U_{bi} < U < U_{oc}$ stark ab. Existiert zwischen dem HOMO des Löcherleiters und dem HOMO des Donators eine energetische Barriere, werden aber auch auf Grund einer erschwerten Injektion die Ladungsträger an der Rekombination an der Grenzfläche Oligothiophen/Fulleren gehindert. Dies führt zu einem geringen Stromanstieg für Spannungen größer der Leerlaufspannung.

Im Weiterem werden Faktoren, welche diese Art der Kennlinienform beeinflussen, ausführlich diskutiert. Dabei wird auch gezeigt, dass es möglich ist, trotz der tiefen energetischen Lage des HOMO-Niveaus des Oligothiophens Löcherleiter mit ähnlichen energetischen HOMO-Niveaus zu dotieren und in der Solarzellenstruktur zu verwenden. Dadurch kann eine S-förmige Kennlinienform vermieden werden.

Einfluss der energetischen Lage des HOMO-Niveaus des Löcherleiters

Um den Einfluss der energetischen Lage des HOMO-Niveaus des Löcherleiters auf die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie zu untersuchen, werden zwei verschiedene Löcherleiter mit unterschiedlichem Ionisationspotential in der eingeführten Standardstruktur verwendet. Die unterschiedliche Lage der HOMO-Niveaus der Löcherleitermaterialien sollte einen Einfluss auf die eingebaute Spannung der Solarzellen haben und so eine Änderung der Kennlinienform erzeugen. Die dabei gewählten Schichtfolgen lauten wie folgt:

Zelle 4: ITO / Au (1 nm) / p-MeO-TPD (40 nm) / MeO-TPD (5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 5: ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (40 nm) / DiNPD (5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) /

C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Die Lage der Energieniveaus in den Zellen 4 und 5 ist schematisch in Abbildung 5.9 dargestellt, wobei insbesondere der Austausch des Löcherleitermaterials gekennzeichnet ist. Auf eine zusätzliche Darstellung der intrinsischen Löcherleiterschicht wird wieder verzichtet.

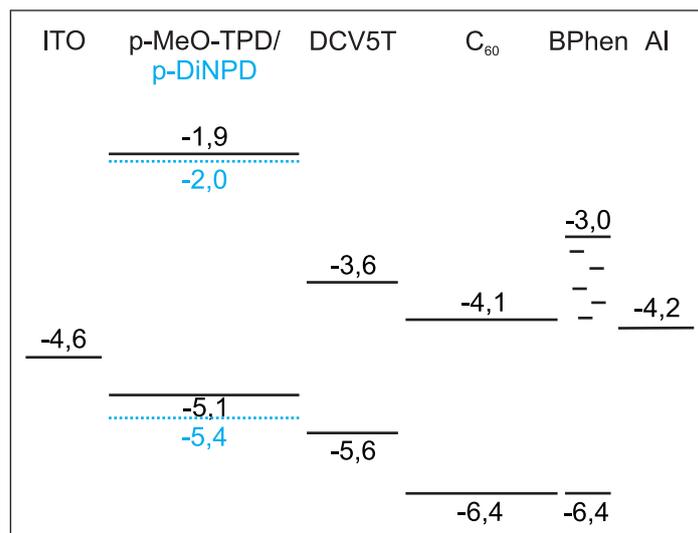


Abbildung 5.9: Energieniveauschema der Solarzellen 4 und 5. Hierbei kommt es zur Variation des Löcherleitermaterials, wobei diese unterschiedliche energetische Lagen der HOMO und LUMO-Niveaus aufweisen.

Die gemessenen Kennlinien der Solarzellen 4 und 5 bei einer Beleuchtungsintensität von etwa 130 mW/cm² sind in der Abbildung 5.10 gezeigt. Die ermittelten Kennwerte der Solarzellen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

	j_{sc} norm. [mA/cm ²]	U_{oc} [V]	FF [%]	Sättigung j_{-1V}/j_{sc}	η [%]
Zelle 4	10,03	0,97	29,0	1,17	2,8
Zelle 5	8,73	0,98	35,6	1,16	3,0

Tabelle 5.3: Kurzschlussstromdichte j_{sc} (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur), Leerlaufspannung U_{oc} , Füllfaktor FF, Sättigung und Effizienz (ohne spektrale Korrektur) der Zellen 4 und 5. Die Sättigung wird hierbei als Verhältnis des Stroms bei -1 V zum Strom bei 0 V definiert.

Die beiden Löcherleitermaterialien unterscheiden sich insbesondere in der energetischen Lage des HOMO-Niveaus. Für MeO-TPD wurde von Selina Olthof am IAPP mittels UPS ein

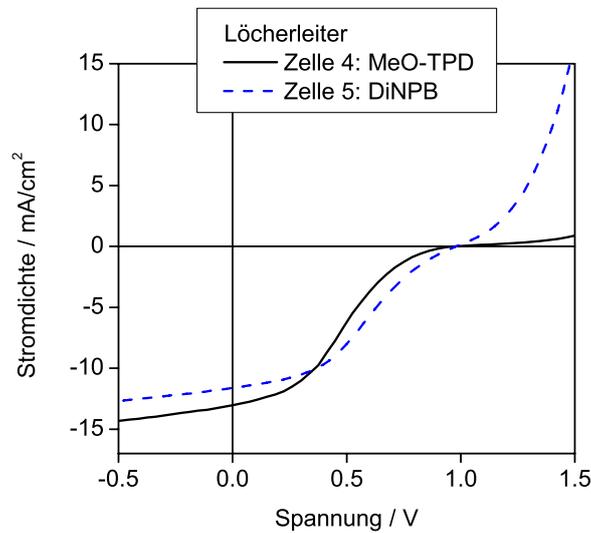


Abbildung 5.10: Strom-Spannungs-Kennlinien der DCV5T-Bu/C₆₀-Solarzellen unter Verwendung von MeO-TPD (Zelle 4, schwarze Linie) und DiNPB (Zelle 5, blaue Strich-Linie) als Löcherleiter.

HOMO-Niveau von $-5,1\text{ eV}$ ermittelt und für DiNPB konnte von Christian Uhrich an der gleichen UPS-Anlage ein Wert von $-5,4\text{ eV}$ bestimmt werden.

In den Solarzellen mit planarem Heteroübergang werden die Leerlaufspannungen durch die Quasiferminiveaus von Donator und Akzeptor bestimmt und sind somit unabhängig vom HOMO-Niveau des Löcherleiters. Aus diesem Grund erreichen beide Solarzellen in etwa die gleiche Leerlaufspannung. Ebenfalls werden innerhalb der Messgenauigkeit und der Schwankungen der Intensität des Sonnensimulators annähernd gleiche Kurzschlussstromdichten erzielt. Das bedeutet, dass der Transport von photogenerierten Ladungsträgern im Kurzschluss nahezu unbeeinflusst vom Austausch des Materials ist, welches durch die ebenfalls annähernd gleichen Sättigungsfaktoren bestätigt wird. Der deutlichste Unterschied in den beiden Kennlinien ist der Anstieg des Vorwärtsstroms, welcher durch die energetische Barriere zwischen den Transportniveaus im Löcherleiter und Donator beeinflusst wird. In Abbildung 5.11 sind schematisch für beide Löchertransportmaterialien die Energieniveauschemen im Fall $U=U_{bi}$ dargestellt; das eingebaute elektrische Feld ist dabei näherungsweise eingezeichnet.

Auf Grund der tieferen energetischen Lage des HOMO von DiNPB ist zu erwarten, dass die Dotierung unter Verwendung des Dotanden NDP2 im Vergleich zu MeO-TPD weniger effizient ist. Deshalb verschiebt sich voraussichtlich das Fermi-niveau um weniger als $0,3\text{ eV}$, auch wenn der Unterschied zwischen den HOMO-Niveaus der beiden Materialien diesem Wert entspricht. Trotzdem kommt es zu einer Erhöhung der eingebauten Spannung, welche dem energetischen Abstand der Fermi-niveaus im Akzeptor am BPhen/Al-Kontakt und im Löcherleiter entspricht. Eine geringere Ausprägung des S-Knicks der Kennlinie folgt. Dies

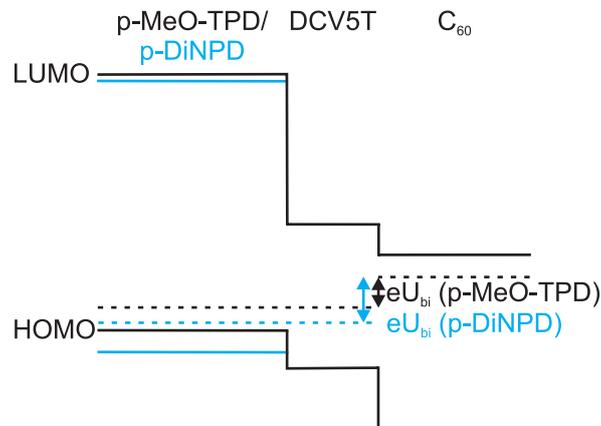


Abbildung 5.11: Elektrochemische Potentiale bei angelegter äußerer Spannung entsprechend der jeweils eingebauten Spannung unter Verwendung von MeO-TPD bzw. DiNPD als Löchertransportmaterial. Die Strich-Linien veranschaulichen die Abschätzung der eingebauten Spannung.

ist unter anderem auch in der steileren Vorwärtskennlinie ersichtlich, da die Löcherinjektion zwischen DiNPD und DCV5T-Bu im Vergleich zur Verwendung von MeO-TPD verbessert wird. So kann eine höhere eingebaute Spannung unter Verwendung des Materials DiNPD erzielt werden, welche eine Erhöhung des Füllfaktors bewirkt. In den Kennlinien in Abbildung 5.10 kommt es zu einer Erhöhung des Füllfaktors von etwa 29 % unter Verwendung von MeO-TPD auf 35,6 % mit DiNPD als Löcherleitermaterial.

Einfluss der Dotierung des Löcherleiters

Neben der Verwendung von Löcherleitermaterialien mit energetisch tiefer liegenden HOMO-Niveaus kann das Injektionsverhalten der Ladungsträger auch durch die Dotierungskonzentration des Löcherleiters verändert werden. Um den Effekt der Dotierung des Löcherleiters auf die Strom-Spannungs-Charakteristik zu untersuchen, wurden die Solarzellen 6, 7, 8 und 9 präpariert, in denen zwei verschiedene Dotierungen der DiNPD-Schichten als Transportschichten verwendet wurden. Dotierte Schichten mit einer Dotierung von ca. 1,6 wt% werden als normaldotiert angesehen und nicht zusätzlich gekennzeichnet. Bei einer Dotierung von etwa 11,9 wt% wird diese Schicht als hochdotiert bezeichnet und in Klammern durch die Ergänzung hochdotiert gekennzeichnet.

Zelle 6: ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (30 nm) / p-DiNPD (10 nm; hochdotiert) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 7: ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (10 nm; hochdotiert) / p-DiNPD (30 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

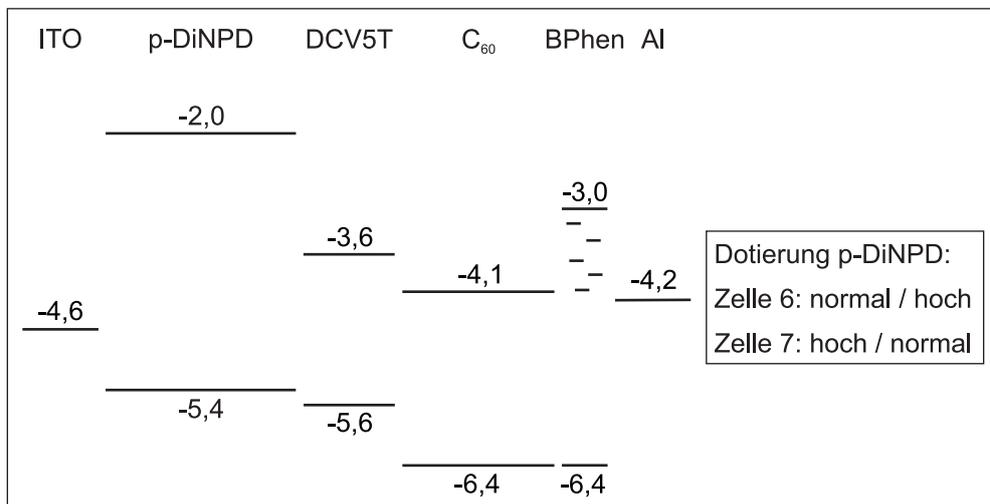
Zelle 8: ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (30 nm) / p-DiNPD (10 nm; hochdotiert) / 4P-TPD

(5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 9: ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (10 nm; hochdotiert) / p-DiNPD (30 nm) / p-DiNPD (10 nm; hochdotiert) / 4P-TPD (5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Das Energieniveauschemen der Zellen 6, 7, 8 und 9 sind zur besseren Übersicht in Abbildung 5.12 gezeigt. Die Dotierung der Löcherleitermaterialien sind als Abkürzung angegeben.

a) Zellen 6 und 7



b) Zellen 8 und 9

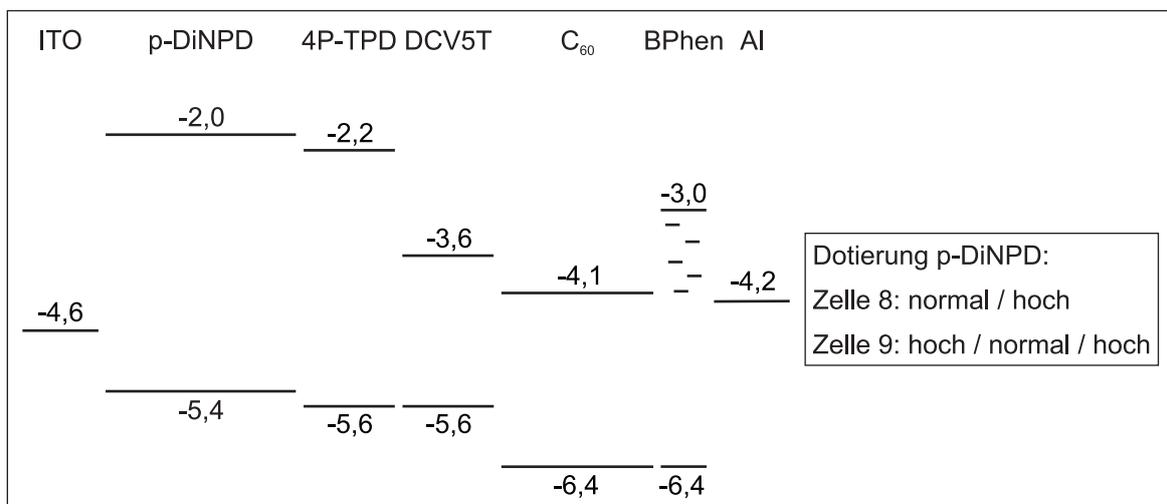


Abbildung 5.12: a) Darstellung der Energieniveaus der Zellen 6 und 7; b) Darstellung der Energieniveaus der Zellen 8 und 9. Die Unterschiede der Dotierungen sind auf der rechten Seite jeweils kurz zusammengefasst.

In der Zelle 6 und 7 befindet sich das Oligothiophen im direkten Kontakt zu einer dotierten DiNPD-Schicht. Im Vergleich dazu wurde in den Zellen 8 und 9 eine zusätzliche intrinsische Schicht des Materials 4P-TPD zwischen den dotierten Schichten und den photoaktiven Materialien eingebaut. Auf Grund des tiefliegenden HOMO des Materials 4P-TPD von etwa $-5,6\text{ eV}$ stellt dieses Material keine energetische Barriere für die Löcherinjektion zum Oligothiophen dar. Diese Tatsache wird auch im übernächsten Abschnitt noch einmal explizit anhand der Zelle 12 gezeigt. In Zelle 9 befindet sich im Vergleich zur Zelle 8 zusätzlich eine hochdotierte Schicht des Löcherleiters im Kontakt zum ITO. So kann die Löcherinjektion zwischen ITO und dem Löcherleiter untersucht werden. In Abbildung 5.13 sind die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien aufgetragen. Die ermittelten Kurzschlussstromdichten und Füllfaktoren der vier Kennlinien sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

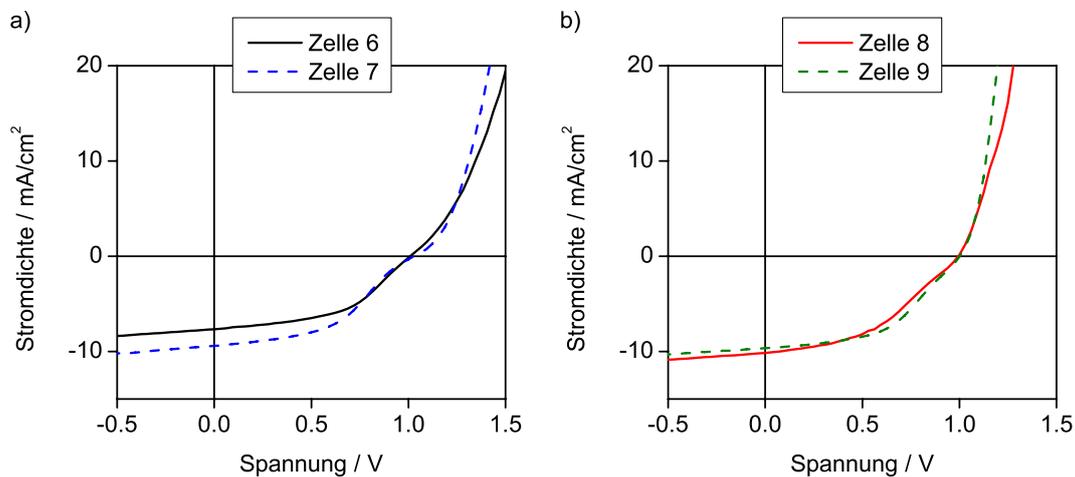


Abbildung 5.13: Strom-Spannungs-Kennlinien der Zellen 6, 7, 8 und 9 bei Lichtintensitäten von etwa $123\text{--}135\text{ mW/cm}^2$. Die Kurzschlussstromdichte der Zelle 6 ist geringer, da es beim direkten Kontakt der Oligothiophenschicht mit einem hochdotierten Löcherleiter zum Löschen der Exzitonen an den Dotanden kommt.

Im Vergleich zur Zelle 5 aus dem Abschnitt zuvor, kommt es in den Zellen 6-9 bei Verwendung des gleichen Löcherleitermaterials zu höheren Füllfaktoren, aber es ist auch in allen Kennlinien noch eine S-Form zu erkennen. Die Unterschiede in der Kennlinienform der Solarzellen sollen im Folgenden diskutiert werden.

Bei der Betrachtung der Kennlinien der Zellen sind mehrere Effekte zu beobachten. Zunächst reduziert der direkte Kontakt einer dotierten Schicht zur Oligothiophenschicht den S-Knick und erhöht damit den Füllfaktor. Dieser Effekt ist um so stärker, je höher die Dotierkonzentration am direkten Übergang ist. In der Veröffentlichung von Gao et al. [35] wurde die energetische Lage des Fermi-niveaus im Löcherleiter NPD unter Verwendung des Dotanden F4-TCNQ mit variiertem Dotierkonzentration betrachtet. Dabei ist nahezu kein Unterschied der Lage des Fermi-niveaus im Löcherleiter bei einem Vergleich von $5\text{ mol}\%$ zu $30\text{ mol}\%$ -

	j_{sc} norm.	U_{oc}	FF
	[mA/cm ²]	[V]	[%]
Zelle 6	6,24	1,01	48,8
Zelle 7	7,59	1,03	45,6
Zelle 8	7,59	0,99	42,7
Zelle 9	7,14	1,00	49,3

Tabelle 5.4: Kurzschlussstromdichten (normiert auf 100 mW/cm², ohne spektrale Korrektur), Leerlaufspannungen und Füllfaktoren der Zellen 6, 7, 8 und 9.

Dotierung zu erkennen. Dieses Ergebnis kann auch hier zutreffen. Andererseits werden in dieser Arbeit als Löcherleiter DiNPD, welches ein energetisch höheres HOMO aufweist, und als Dotand NDP2 verwendet. Eine gewisse Verringerung des energetischen Abstands zwischen HOMO und Fermi-niveau im Löcherleiter könnte bei der Änderung des Dotierverh ltnisses auftreten. Diese Aussage würde auch die Zunahme der Leitfähigkeit der dotierten Schicht mit steigender Dotierkonzentration erklären. Eine andere mögliche Erklärung der Verbesserung der Löcherinjektion könnte in der Publikation von Koch et al. [47] zu finden sein. Demnach sorgt eine höhere Konzentration an Dotanden zu einer Metalloberfläche zu einer Reduzierung der L cherinjektionsbarriere zwischen dem Oligothiophen und dem Metall. Dieses wurde für ein unsubstituiertes Oligothiophen in Kontakt zu Gold mit unterschiedlicher Bedeckung von F4-TCNQ-Molekülen gezeigt und durch die Modifikation der Metalloberfläche mit der Änderung des Bedeckungsgrads des Dotanden erklärt. In Anwendung auf die Ergebnisse in dieser Arbeit bedeutet das, dass einerseits so die Löcherinjektion am Kontakt des Löcherleiters zum ITO verändert werden kann, andererseits könnte die energetische Barriere zwischen dem hochdotierten Löcherleiter und dem Oligothiophen geringer sein als die energetische Barriere im Kontakt des Oligothiophens zu einem Löcherleiter mit geringer Dotierung. Jedoch kommt es zur Löschung der Exzitonen an den Dotanden der Grenzschicht, was in einer geringeren Stromdichte resultiert, wie an der Kurzschlussstromdichte der Zelle 6 im Vergleich zur Zelle 7 erkennbar ist. Der Vergleich der externen Quantenausbeuten (EQE) der Zellen 6 und 7 (Abbildung 5.14) zeigt eine Verminderung der Quantenausbeute im spektralen Bereich zwischen etwa 500-650 nm, in welchem insbesondere DCV5T-Bu absorbiert. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Exzitonendichte in DCV5T-Bu durch Löschung an den Dotanden vermindert wird.

In den Zellen 8 und 9 wurde diesbezüglich eine zusätzliche dünne Schicht 4P-TPD zwischen den dotierten Schichten und DCV5T-Bu eingebaut. Durch die intrinsische Schicht zwischen

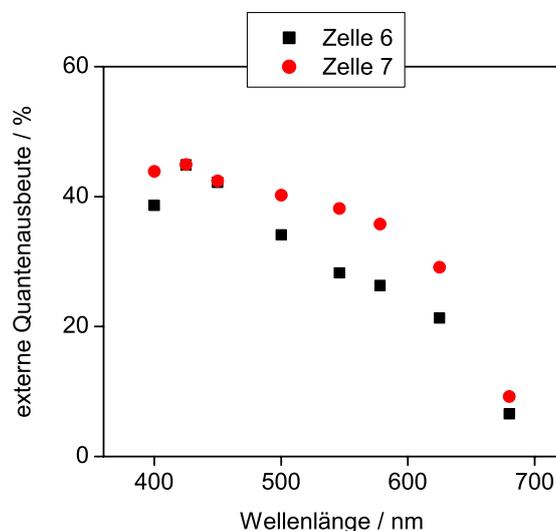


Abbildung 5.14: Externe Quantenausbeuten der Zellen 6 und 7. In beiden Zellen ist die Quantenausbeute im Bereich der Absorption des Fullerenes in etwa gleich, jedoch kommt es in Zelle 6 zur Löschung von Exzitonen, welche im Oligothiophen generiert werden, da hier eine höhere Konzentration an Dotanden an der Grenzfläche zum Löcherleiter besteht.

dem dotierten Löcherleiter und dem Donator kann das Löschen der Exzitonen vermieden werden. Beim Vergleich der Ströme der Zellen 7, 8 und 9 ist festzustellen, dass die Kurzschlussstromdichten innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Dies zeigt, dass die Löschung von Exzitonen an einer normaldotierten Schicht in den hier gezeigten Solarzellen eine untergeordnete Rolle spielt. In den Zellen 8 und 9 ist immer noch eine S-Form der Kennlinie vorhanden. Dieses wird durch den energetischen Versatz der HOMO-Niveaus zwischen dem dotierten Löcherleiter und 4P-TPD verursacht, denn die Materialien 4P-TPD und DCV5T-Bu besitzen energetisch nahezu gleiche Ionisationspotentiale. In der Zelle 9 wurde zusätzlich noch eine hochdotierte DiNPD-Schicht zwischen dem ITO-Kontakt und dem Löcherleiter eingebaut. Es zeigt sich, dass so das Kontaktverhalten verbessert wird, da der Strom für $U > U_{oc}$ stärker ansteigt im Vergleich zur Zelle 8. Durch eine hohe Konzentration von Dotanden in der Nähe des ITO-Kontakts (Zelle 9) kann die Injektion der Ladungsträger zwischen ITO und Löcherleiter verbessert werden. Hierdurch liegt vermutlich auch die Erhöhung des Füllfaktors der Zelle 9 im Vergleich zur Zelle 8 begründet.

Die Ergebnisse aus den Zellen 6-9 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: eine Erhöhung der Dotierungskonzentration führt zu einer Verbesserung der Löcherinjektion zwischen dem Löcherleiter und dem Oligothiophen, jedoch führt ein direkter Kontakt des photoaktiven Materials zum hochdotierten Löcherleiter zu einer Löschung der Exzitonen. Ebenso ist die Injektion der Ladungsträger zum ITO-Kontakt bei einem hochdotierten Löcherleiter durch eine erhöhte Anzahl an Dotanden verbessert.

Einfluss der Schichtdicke des Oligothiophens

Im Spannungsbereich zwischen eingebauter Spannung und Leerlaufspannung werden die Löcher durch Diffusion, bedingt durch den Gradienten der Ladungsträgerdichte in der Oligothiophenschicht, gegen das innere elektrische Feld zu den Kontakten getrieben. Die Diffusion der Ladungsträger wird unter anderem durch die Schichtdicke der Oligothiophenschicht beeinflusst. Zusätzlich wirkt sich auch der Serienwiderstand dieser Schicht auf die Solarzellen-Kennlinie aus. Um den Einfluss der Schichtdicke des DCV5T-Bu auf die Solarzellenkennlinie zu untersuchen, wurden vier Zellen mit folgender Schichtstruktur in der Bedampfungsanlage „Lesker“ hergestellt.

Zellen 10: ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (20 nm) / DiNPD (5 nm) / DCV5T-Bu (x) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Die Schichtdicke x des Oligothiophens wurde zu 3,7 nm; 7,4 nm; 11,1 nm und 14,8 nm gewählt. Die Dotierung der p-DiNPD-Schicht betrug 20 wt%. Die ermittelten Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 5.15 a) dargestellt.

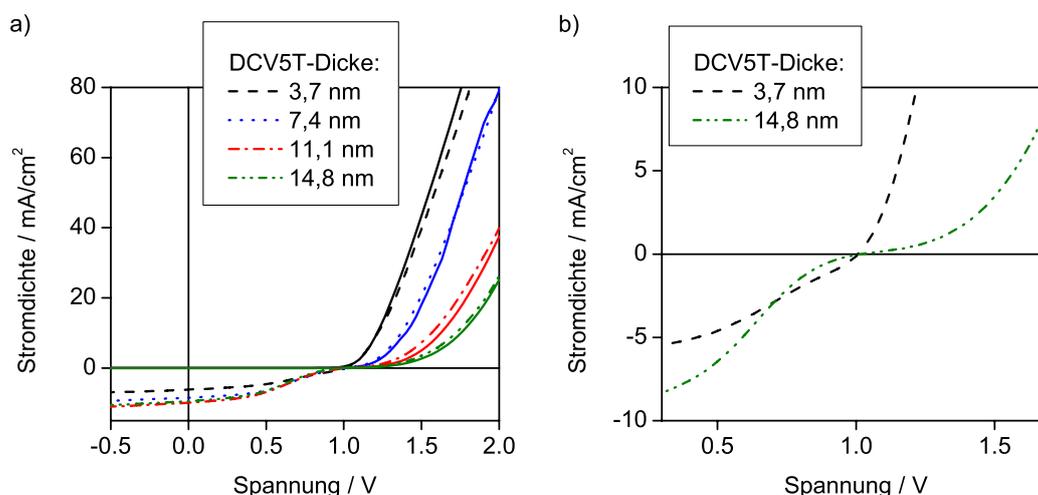


Abbildung 5.15: a) Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen mit variiertem DCV5T-Bu-Schichtdicke im beleuchteten und unbeleuchteten (gezeigt jeweils als Linie) Fall. Hierbei ist der Anstieg des Serienwiderstands mit der Schichtdicke des Oligothiophens an den Kennlinien in Vorwärtsrichtung sowohl im beleuchteten als auch unbeleuchteten Fall zu erkennen. b) Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen unter Verwendung einer 3,7 und 14,8 nm dicken Oligothiophenschichtdicke unter Beleuchtung bei angelegten Spannungen nahe der Leerlaufspannung.

In Abbildung 5.15 a) ist mit zunehmender Oligothiophenschichtdicke eine Abnahme des Vorwärtsstroms bei gleichen Spannungen ersichtlich. Ebenfalls kommt es zu einer Ausprägung der S-Form, was am deutlichsten in Abbildung 5.15 b) für die Kennlinien der Schichtdicke 3,7 nm und 14,8 nm in einer vergrößerten Darstellung im Bereich nahe der Leerlaufspannung

zu erkennen ist. Dabei nimmt der Photostrom der Solarzelle mit dickerer Oligothiophenschicht bei angelegten Spannungen zwischen 0,7 V und der Leerlaufspannung stärker ab als der Photostrom der Solarzelle mit dünnerer Oligothiophenschicht. Ebenso unterscheidet sich der Anstieg der Photoströme nahe der Leerlaufspannungen. Der Anstieg des Stroms der Kennlinie der Solarzelle mit dünnerer Oligothiophenschicht ist in diesem Fall bedeutend höher. Um diesen Sachverhalt besser zu verstehen, sind in Abbildung 5.16 schematisch die Energieniveaus im Löcherleiter und in den photoaktiven Materialien für eine Oligothiophenschicht kleiner bzw. großer Schichtdicke im Fall, dass die angelegte Spannung der eingebauten Spannung entspricht, dargestellt.

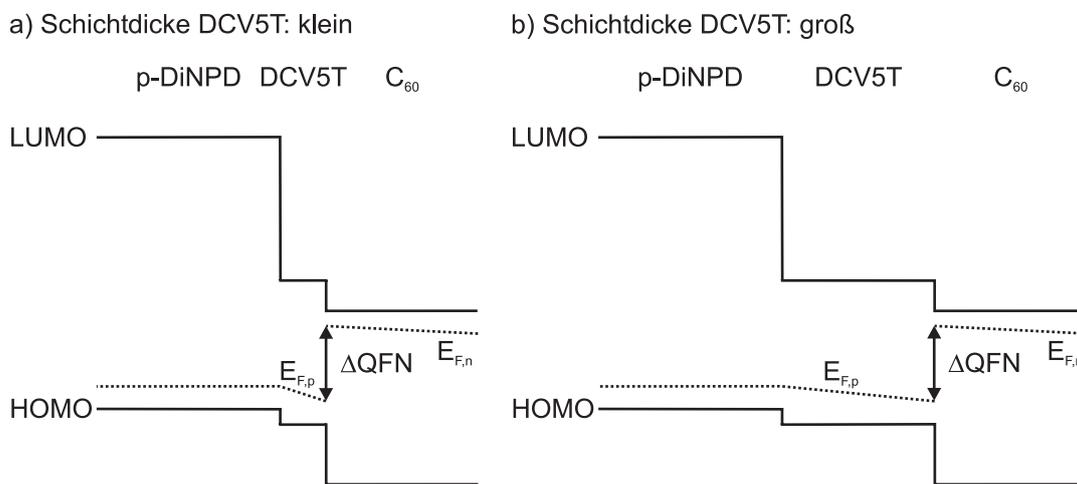


Abbildung 5.16: Energieniveauschemen und Quasiferminiveaus der photoaktiven Materialien und des Löcherleiters im Fall, dass die angelegte Spannung der eingebauten Spannung entspricht: a) bei kleiner Oligothiophenschichtdicke und b) bei großer Oligothiophenschichtdicke. Der Abstand der Quasiferminiveaus (ΔQFN) ist dabei in beiden Solarzellen gleich. Bei einer geringen Schichtdicke des Oligothiophens kommt es zu einem höheren Gradienten im Fermi-niveau innerhalb der Oligothiophenschicht, welches so zu einem höheren Antrieb der freien Ladungsträger sorgt.

Bei einer Variation der Oligothiophenschichtdicke kommt es bei der Betrachtung von gleichen angelegten Spannungen zu einer Änderung des Gradienten im Fermi-niveau. Die stärkere Abnahme des Photostroms in der Nähe der Leerlaufspannung bei Solarzellen mit höheren Oligothiophenschichtdicken wird hierbei durch eine höhere Rekombinationsrate erzeugt. Bei Spannungen nahe der Leerlaufspannung werden die Ladungsträger allein durch Diffusion getrieben, so dass die Stromdichte durch den Gradienten der Quasiferminiveaus bestimmt wird (entsprechend der Gleichung 2.35). So wirkt sich die Größe der Oligothiophenschichtdicke auf den Ladungsträgertransport innerhalb der Solarzelle aus. In der Solarzelle mit größerer Thiophenschichtdicke ist der Antrieb der Ladungsträger auf Grund des geringeren Gradienten in dem Quasiferminiveau des Oligothiophens geringer als in der Solarzelle unter Verwendung einer geringeren DCV5T-Bu-Schichtdicke.

Zusätzlich wird zur Auswertung in Abbildung 5.17 die Kurzschlussstromdichte (normiert auf 100 mW/cm^2 , ohne spektrale Korrektur) und der ermittelte Serienwiderstand in Abhängigkeit der Schichtdicke des Oligothiophens dargestellt. Der Vorwärtsstrom einer I-U-Kennlinie kann durch den Serienwiderstand des Bauelements beeinflusst werden. Für die Abschätzung des Serienwiderstands wurde deshalb hier der lineare Anstieg der Kennlinien im unbeleuchteten Zustand zwischen 1,8 V und 2 V verwendet.

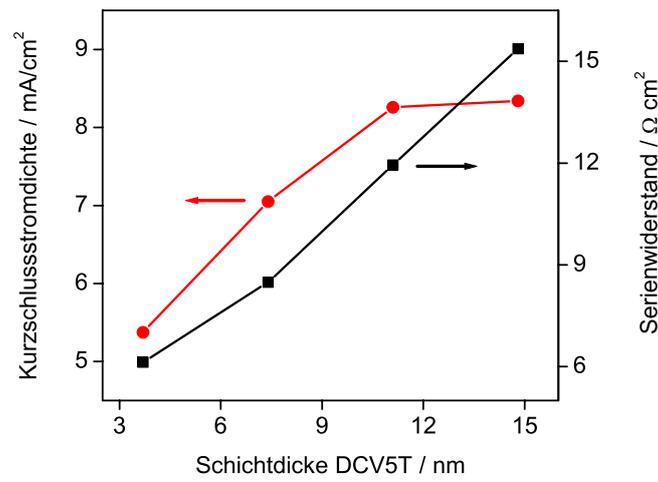


Abbildung 5.17: Kurzschlussstromdichte (ohne spektrale Korrektur) und errechneter Serienwiderstand der Solarzellen. Es ist nahezu kein Stromzuwachs bei Erhöhung der DCV5T-Bu-Schichtdicke von 11,1 auf 14,8 nm zu verzeichnen. Eine Erhöhung der Schichtdicke erhöht auch den Serienwiderstand der Bauelemente.

Mit steigender DCV5T-Bu-Schichtdicke ist entsprechend der Abschätzung eine Erhöhung des Serienwiderstands der Solarzellen zu vermerken. Dies könnte mit der Beweglichkeit der Ladungsträger in der Oligothiophenschicht zusammenhängen. Eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit kann dabei als Widerstand innerhalb der Solarzelle wirken.

In Abbildung 5.17 ist ein Sättigen der Kurzschlussstromdichte mit zunehmender Oligothiophenschichtdicke zu erkennen. Dies ist in dem Einfluss der Diffusionslänge der DCV5T-Bu-Exzitonen begründet. Alle Zellen sollten in etwa einen gleichen Stromanteil aus C₆₀ erzielen und so wird die Erhöhung der Kurzschlussstromdichte durch die Erhöhung der DCV5T-Bu-Schichtdicke verursacht. Auf Grund der relativ konstanten Stromdichten der Solarzellen unter Verwendung der 11,1 und 14,8 nm DCV5T-Bu-Schicht kann eine Abschätzung der Exzitonendiffusionslänge im Oligothiophen durchgeführt werden. Eine genaue Bestimmung der Exzitonendiffusionslänge kann jedoch nicht erfolgen, da die Reflexion von Exzitonen am Löcherleiter nicht ausgeschlossen werden kann. Falls an der Grenzfläche Oligothiophen/Löcherleiter eine Reflexion der Exzitonen auftritt, so dass diese Exzitonen bei kleinen Schichtdicken die Grenzfläche zwischen dem Donator und Akzeptor erreichen können, ist die Exzitonendiffusionslänge

größer als die Oligothiophenschichtdicke. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts kann mit Hilfe der präparierten Solarzellen eine untere Grenze der Diffusionslänge der Exzitonen innerhalb des Oligothiophens abgeschätzt werden. Als sinnvolle Abschätzung der unteren Grenze der Diffusionslänge der Exzitonen im Oligothiophen könnte in etwa 10 nm gelten. Als Bemerkung soll erwähnt sein, dass das DCV5T-Bu in diesen Solarzellen zuvor einmal mit einer thermischen Gradientensublimation gereinigt wurde. Im Unterschied dazu wurde in großen Teilen dieser Arbeit aber unsublimiertes Material verwendet, da in der Stromausbeute und Kennlinienform kein entscheidender Unterschied zwischen sublimierten und unsublimierten Material festgestellt wurde. Auf Grund einer geringen Ausbeute an Material nach der Gradientensublimation wurde meistens auf diese verzichtet.

Optimierung der Solarzellenstruktur

Unter Berücksichtigung der zuvor diskutierten Punkte wird nun die Solarzellenstruktur optimiert. Unter Verwendung des Dotanden NDP2 ist es möglich, den Löcherleiter NPD, dessen HOMO etwa -5,5 eV beträgt, zu dotieren. Gegen Ende dieser Doktorarbeit wurde von der Firma Novaled AG, Dresden, ein weiterer Dotand (NDP9) mit noch höherer Akzeptorstärke im Vergleich zu NDP2 zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe dieses Dotanden konnte auch das Löchertransportmaterial 4P-TPD, welches ein HOMO von etwa -5,6 eV besitzt, dotiert werden. Eine effiziente Dotierung des Materials 4P-TPD unter Verwendung des Dotanden NDP2 war nicht möglich [59]. Durch die sehr tief liegenden HOMO-Niveaus der beiden Löcherleitermaterialien NPD und 4P-TPD kann die eingebaute Spannung in den Solarzellen basierend auf einem planarem Heteroübergang aus DCV5T-Bu und C₆₀ weiter erhöht werden.

Die Strukturen der präparierten Zellen lauten wie folgt:

Zelle 11: ITO / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / p-NPD (10 nm; Dotierung NDP2: 11,3 wt%) / NPD (5 nm) / DCV5T-Bu (9,8 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 12: ITO / Au (1 nm) / p-4P-TPD (10 nm; Dotierung NDP9: 19 wt%) / 4P-TPD (5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

In Zelle 11 befinden sich zwischen der p-dotierten NPD-Schicht und dem ITO eine zusätzliche p-dotierte Schicht des Materials TNATA. Eine dicke p-dotierte Schicht vermeidet eventuelle Einflüsse der Rauigkeit des ITOs auf die Solarzelle. Später konnte jedoch ermittelt werden, dass die zusätzliche p-TNATA-Schicht bei den verwendeten ITO-Substraten nicht notwendig ist und die Kennlinienform der Solarzelle nicht beeinflusst wird. So wird auf eine dicke p-dotierte Schicht in der Zelle 12 verzichtet. Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Die Zelle 11 unter Verwendung des Löcherleiters NPD weist noch immer eine S-Form der Kennlinie auf, während diese bei Verwendung des Materials 4P-TPD restlos verschwunden

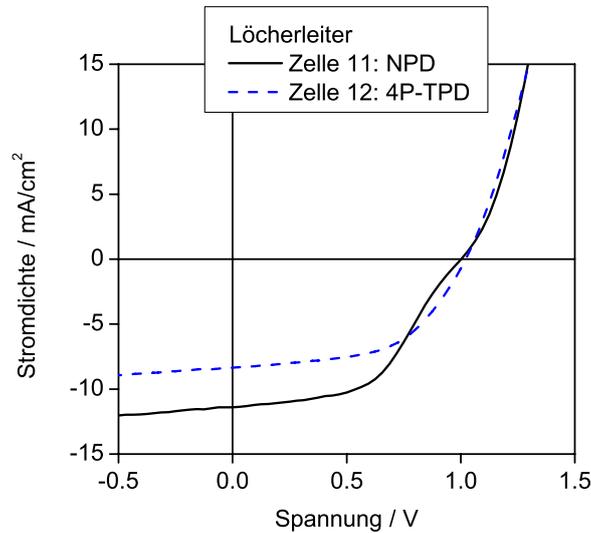


Abbildung 5.18: I-U-Kennlinien der optimierten Solarzellen unter Verwendung des Löcherleiters NPD (Zelle 11, schwarze Linie) und 4P-TPD (Zelle 12, blaue Strich-Linie).

ist. Demnach existiert bei Verwendung des Löcherleiters 4P-TPD keine energetische Barriere zwischen dem Löcherleiter und dem Oligothiophen, das heißt, dass die Fermienergien in den beiden Materialien in etwa energetisch gleich liegen. Nach der zuvor in diesem Kapitel gegebenen Erklärung entspricht bei der Verwendung von 4P-TPD die eingebaute Spannung dann etwa der Leerlaufspannung.

Zur Bestimmung der Kurzschlussstromdichte wird für diese beiden Zellen das Produkt des Spektrums der externen Quantenausbeute und dem AM 1,5-Spektrum integriert. Zunächst soll aber gezeigt werden, dass die Kurzschlussstromdichte linear von der Lichtintensität I abhängt. Hierzu ist in Abbildung 5.19 a) für die Zellen 11 und 12 der Strom in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität dargestellt. Ebenfalls ist der Exponent x der Anpassung $j_{sc} \propto I^x$ angegeben. Der Fehler entspricht der Standardabweichung der Messwerte.

Innerhalb der Messgenauigkeit besteht eine lineare Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte von der eingestrahlten Lichtintensität. Damit ist die Verwendung der Spektren zur externen Quantenausbeute, welche bei geringen Lichtintensitäten von etwa 1 mW/cm^2 bestimmt werden, zur Abschätzung der Kurzschlussstromdichte unter Verwendung des AM 1,5-Spektrums anwendbar. In Abbildung 5.19 b) ist die externe Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Zellen 11 und 12 dargestellt. Dabei wird das relative Spektrum (gezeigt als schwarze Linie bzw. blaue Strich-Linie), welches in einem externen Aufbau gemessen wird, an die acht einzelnen Absolutmesspunkte, welche innerhalb der Glovebox bestimmt werden, angepasst. Für die externe Messung befindet sich die Probe in einer mit Stickstoff gefüllten Box. Das Spektrum der Zelle 11 ließ dabei im Bereich von etwa 400-500 nm eine

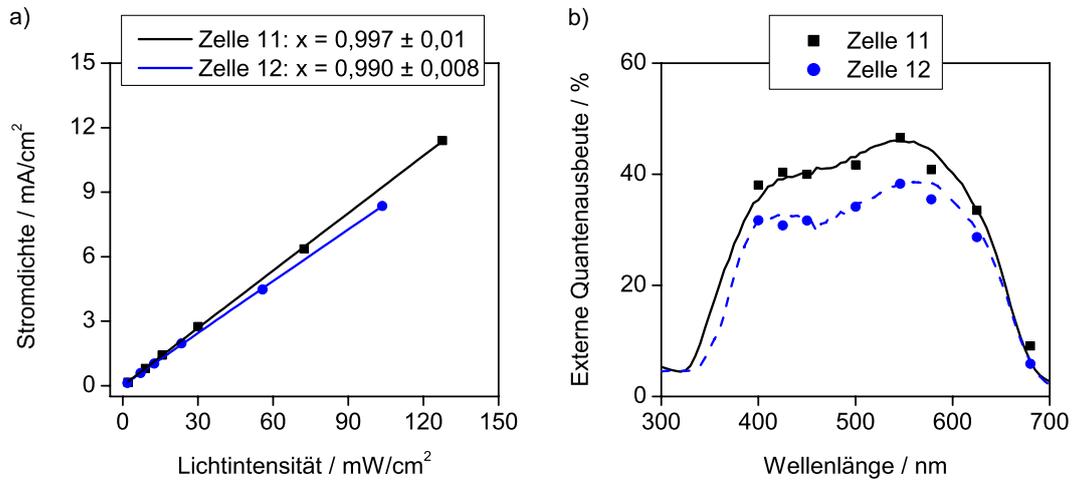


Abbildung 5.19: a) Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte von der Lichtintensität der Zellen 11 und 12. In der Legende ist der Exponent x aus der Anpassung $j_{sc} \propto I^x$ angegeben. b) Spektren zur externen Quantenausbeute der Zellen 11 und 12. Hierbei wird die Messung des Spektrums an die einzelnen Messpunkte, welche in der Glovebox ermittelt werden, angepasst.

Abweichung von den einzelnen Messpunkten erkennen, was darauf schließen ließ, dass sich Sauerstoff während der Messung innerhalb dieser Box befand und so eine Degradation von C_{60} verursachte, wie es für C_{60} zum Beispiel in Referenz [107] beschrieben wird. Deshalb wurde in Abbildung 5.19 b) für die externe Messung der Zelle 11 ein gemessenes Spektrum einer Zelle mit einem vergleichbarem Schichtaufbau verwendet. Diese Zelle wurde auf dem gleichen Substrat präpariert und besitzt die gleichen Schichtdicken wie Zelle 11, jedoch wurde hier auf eine p-dotierte TNATA-Schicht verzichtet. Das spektrale Verhalten der beiden Zellen kann als identisch angesehen werden. Das externe Spektrum dieser Zelle wurde an die in der Glovebox für die Zelle 11 bestimmten Quantenausbeuten angepasst.

Aus der Abbildung 5.19 b) wird ersichtlich, dass beide photoaktiven Materialien entsprechend ihrer Absorptionsspektren zum Photostrom beitragen. Dabei erzielt die Zelle 11 höhere externe Quantenausbeuten im Vergleich zur Zelle 12. Eine Erklärung für diesen Unterschied könnte in einer unterschiedlichen Reinheit der Materialien bzw. des Vakuumsystems während der Präparation der Solarzellen sein. Dennoch ist die Kennlinienform davon nicht beeinflusst. Eine im gleichen Zeitraum zur Probe 12 präparierte Solarzelle unter Verwendung des Löcherleiters NPD und des Dotanden NDP9 zeigt ebenfalls einen S-Knick in der Kennlinie und eine ebenfalls geringere Kurzschlussstromdichte im Vergleich zur Zelle 11 auf. Weitere Optimierungen der Solarzellen zur Erhöhung der Kurzschlussstromdichte konnten innerhalb dieser Doktorarbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Aus der Integration des Produkts der Spektren zur externen Quanteneffizienz der einzelnen Zellen mit dem globalen AM 1,5-Spektrum ergeben sich für die Kurzschlussstromdichten bei

einer Lichtintensität von 100 mW/cm² folgende Werte: Zelle 11: 6,66 mA/cm² und Zelle 12: 5,58 mA/cm². Die hieraus bestimmten Leistungseffizienzen sind ebenfalls wie die restlichen charakteristischen Parameter in Tabelle 5.5 aufgelistet.

	j_{sc} korr. [mA/cm ²]	U_{oc} [V]	FF [%]	Sättigung j_{-1V}/j_{sc}	η korr. [%]
Zelle 11	6,66	1,00	50,5	1,10	3,4
Zelle 12	5,58	1,02	54,4	1,13	3,1

Tabelle 5.5: Spektral korrigierte Kurzschlussstromdichte, Leerlaufspannung, Füllfaktor, Sättigung und Effizienz der Zellen 11 und 12.

Beide Zellen erreichen gute Sättigungsfaktoren. Das bedeutet, dass ein großer Anteil der freien Ladungsträger im Kurzschlussregime zu den Kontakten gelangt. Die Zelle 12 unter Verwendung von 4P-TPD als Löcherleiter und einer 12,3 nm dicken Oligothiophenschicht erzielt einen Füllfaktor von etwa 54,4%. Jedoch beträgt auf Grund der kleineren Stromausbeute die Effizienz dieser Solarzelle 3,1%. Unter Verwendung von NPD als Löcherleiter und einer 9,4 nm dicken DCV5T-Bu-Schicht konnte eine Effizienz von etwa 3,4% ermittelt werden.

Lichtintensitätsabhängigkeit der Solarzellen mit planarem Heteroübergang

Anhand der Zelle 11 wird der Einfluss der Lichtintensität auf die Entwicklung der Kurzschlussstromdichte, des Füllfaktors, der Leerlaufspannung sowie der Effizienz diskutiert. Die Schichtstruktur der Solarzelle lautet:

Zelle 11: ITO / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Bu (9,8 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

In Abhängigkeit von der Lichtintensität sind in Abbildung 5.20 die Kennlinien der Solarzelle 11 dargestellt. In Abbildung 5.21 sind die entsprechenden Parameter der Kennlinien graphisch dargestellt.

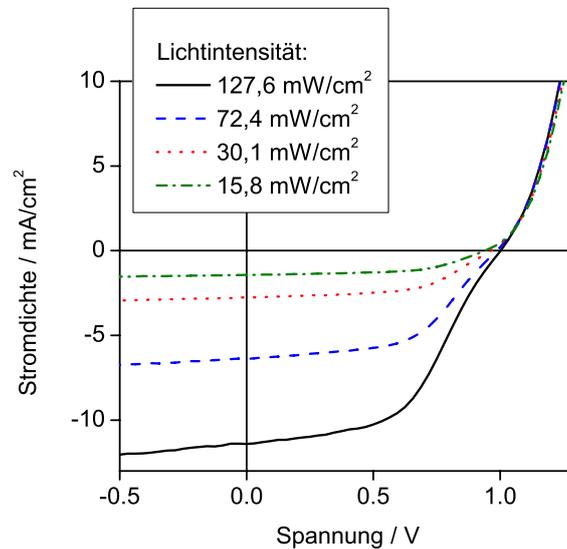


Abbildung 5.20: Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle 11 bei verschiedenen Lichtintensitäten.

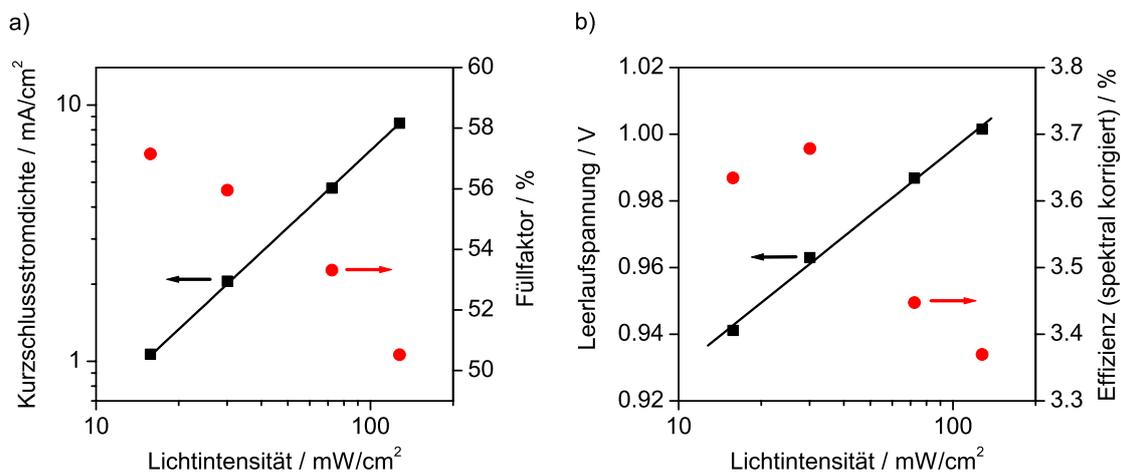


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der Parameter der Solarzelle 11 von der Lichtintensität: a) spektral korrigierte Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor; b) Leerlaufspannung und spektral korrigierte Effizienz. Zusätzlich sind Anpassungen für die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung entsprechend der Formeln im Text gezeigt.

Wie schon zuvor gezeigt, nimmt der Kurzschlussstrom linear mit steigender Lichtintensität zu und es liegt in diesem Fall nur geminale Rekombination vor. Für die Leerlaufspannung ergibt sich nach 2.19 die folgende Beziehung:

$$U_{oc} = \frac{E_{f,n} - E_{f,p}}{e} = \frac{1}{e} \left(E_g - k_B T \ln \frac{N_{LUMO} N_{HOMO}}{np} \right) \quad (5.1)$$

mit $n=p=aI^x$ und $x \approx 1$ folgt:

$$U_{oc} = b \ln I + c \quad (5.2)$$

dabei sind b und c jeweils Konstanten und setzen sich aus den Variablen der Gleichungen zuvor zusammen. So hängt die Leerlaufspannung vom Logarithmus der eingestrahlten Lichtintensität ab und die entsprechende Anpassung wird zusätzlich in Abbildung 5.21 b) dargestellt. Hierbei ist eine gute Übereinstimmung der angepassten Gleichung an die Messpunkte zu erkennen. Ebenfalls ist ersichtlich, dass der Füllfaktor mit kleinen Lichtintensitäten ansteigt. Auf Grund der geringeren Lichtintensität wird der energetische Abstand des Quasiferminiveaus der Löcher im Oligothiophen zum HOMO vergrößert. So ergibt sich eine bessere Anpassung dieses Ladungsträgerniveau an das Fermi-niveau im Löcherleiter und die energetische Barriere zwischen den Ladungsträgertransportniveaus dieser beiden Materialien sinkt. Das bedeutet also, dass es zu einer stärkeren energetischen Angleichung von U_{bi} und U_{oc} kommt, welches die Ausprägung des S-Knicks reduziert und so einen Anstieg des Füllfaktors hervorruft.

Bei der Betrachtung der Entwicklung der Effizienz ist zu bemerken, dass besonders die starke Änderung des Füllfaktors mit der Lichtintensität für den Anstieg der Effizienz bei geringen Lichtintensitäten sorgt. Demnach nimmt die Effizienz einen Wert von etwa 3,7% bei einer Beleuchtung von etwa 30,1 mW/cm² an.

I-U-Kennlinienform in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Untersuchung der Solarzellencharakteristik in Abhängigkeit von der Temperatur wird ebenfalls eine Solarzelle verwendet, welche in der Bedampfungsanlage „Lesker“ gefertigt wurde. Dabei werden die Solarzellen bereits maschinell verkapselt. Die Messung bei variiertem Substrattemperatur wurde außerhalb der Glovebox vorgenommen. In der verwendeten Solarzelle sollte ein eventueller Einfluss eines S-Knicks in der Solarzellen-Kennlinie vermieden werden, um energetische Barrieren im Bauelement auszuschließen. Durch den direkten Kontakt einer hohen Konzentration an Dotanden mit der Oligothiophenschicht kann eine energetische Barriere zwischen Löcherleiter und DCV5T-Bu ausgeschlossen werden. So wurde die folgende Struktur zur Untersuchung verwendet:

Zelle 13: ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (20 nm, Dotierkonzentration: 20 wt%) / NDP2 (1 nm) / DCV5T-Bu (7,4 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

In Abbildung 5.22 sind die gemessenen Hellkennlinien bei unterschiedlichen Substrattemperaturen dargestellt. Dafür wurde zunächst die Probe auf -70 °C gekühlt und beim Hochheizen

jeweils bei bestimmten Temperaturen vermessen.

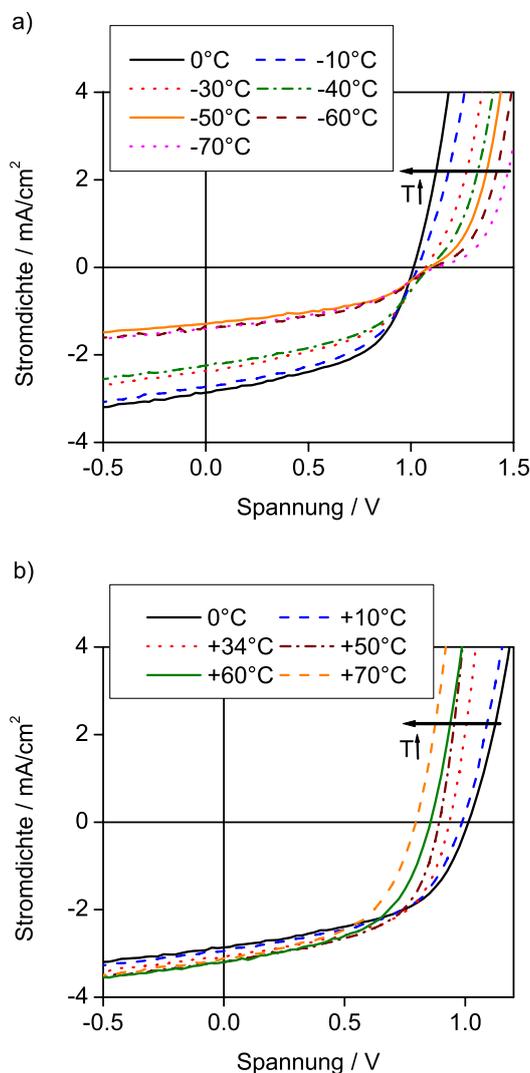


Abbildung 5.22: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle der Struktur ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (20 nm) / NDP2 (1 nm) / DCV5T-Bu (7,4 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm) bei variierter Umgebungstemperatur.

Bei Betrachtung der Kennlinien in Abbildung 5.22 a) ist auffällig, dass die Änderung der Stromdichte mit steigender Temperatur sprunghaft erfolgt, was im nachhinein darauf schließen lässt, dass die Beleuchtungsintensität bei tiefen Temperaturen während des Experiments unbeabsichtigt variiert wurde. So wird hier auf eine ausführliche Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung bei verschiedenen Temperaturen verzichtet. In Abbildung 5.22 a) ist zu erkennen, dass bei sinkender Temperatur die Solarzellen-Kennlinie in eine S-Form übergeht, welches besonders im Temperaturbereich von -70 bis -50°C ausgeprägt ist. Dieses ist auch tendenziell in Abbildung 5.23 aus der Änderung des Füllfaktors mit der Temperatur ersichtlich. Die Diskussion der Änderung des Füllfaktors kann nur qualitativ

erfolgen, da die Änderung der Lichtintensität ebenfalls einen Einfluss auf den Füllfaktor ausübt. Die Ursache für die Ausbildung der S-Form liegt vor allen Dingen in der Änderung der Leerlaufspannung mit der Temperatur (Abbildung 5.23), bedingt durch die Änderung der energetischen Lage der Quasiferminiveaus in den photoaktiven Materialien. Dadurch erhöht sich der Unterschied zwischen eingebauter Spannung und Leerlaufspannung mit sinkender Temperatur und es kommt zur Ausbildung einer energetischen Barriere für die Injektion der Ladungsträger zwischen dem Löcherleiter und dem Oligothiophen. Zusätzlich hängt die Beweglichkeit der Ladungsträger von der Temperatur ab. Eine Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit bei kleinen Temperaturen unterstützt so ebenfalls die Ausbildung der S-Form. Der geringe Antrieb der freien Ladungsträger insbesondere bei kleinen inneren Feldern verursacht so eine Erhöhung der Rekombinationswahrscheinlichkeit. Sowohl die Erhöhung der Leerlaufspannung als auch die geringere Ladungsträgerbeweglichkeit erklären die Ausbildung der S-Form in der Kennlinie bei geringen Substrattemperaturen.

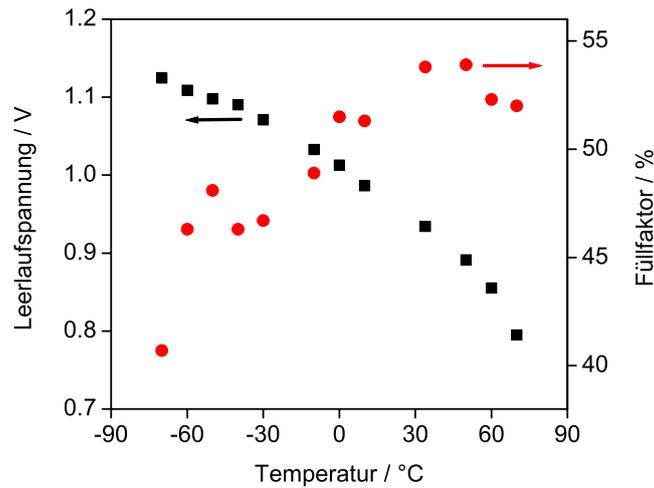


Abbildung 5.23: Ermittelte Leerlaufspannungen und Füllfaktoren einer Solarzelle der Struktur ITO / Au (1 nm) / p-DiNPD (20 nm) / NDP2 (1 nm) / DCV5T-Bu (7,4 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm) bei variiertem Umgebungstemperatur.

Die Änderung der energetischen Lage der Quasiferminiveaus in den photoaktiven Materialien lässt sich dabei mit Hilfe der Ladungsträgerkonzentration, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, wie folgt ausdrücken [39]:

$$E_{f,n} = E_{LUMO} + k_B T \ln \left(\frac{n}{N_{LUMO}} \right) \quad (5.3)$$

$$E_{f,p} = E_{HOMO} - k_B T \ln \left(\frac{p}{N_{HOMO}} \right), \quad (5.4)$$

so dass sich für die Leerlaufspannung die Formel 5.1 ergibt und so eine lineare Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. In Abbildung 5.23 ist die Tendenz des Abfalls der Leerlaufspannung mit steigender Temperatur zu erkennen, jedoch ist eine eindeutige Auswertung auf Grund der Lichtintensitätsschwankungen während der Messung, welche zu einer Änderung der Ladungsträgerdichte führt, auch hier nicht möglich. Bei hohen Temperaturen, ab etwa 60 °C, kommt es zu einer verstärkten Abnahme der Leerlaufspannung. Da die Stabilität der Materialien der p-dotierten Schicht stark von der Temperatur abhängt, könnte hier in diesem Temperaturbereich bereits eine Degradation auftreten.

5.1.2 Exzitonentrennung in Solarzellen mit planarem Heteroübergang

Im Folgenden wird die Effizienz der Trennung von Exzitonen in freie Ladungsträger in den beiden photoaktiven Materialien verglichen. Dabei werden zwei Filter verwendet, welche nur im spektralen Bereich um 425 nm (Filter 425) bzw. 578 nm (Filter 578) Transmission aufweisen. Die Anzahl der in den beiden Materialien bei einer bestimmten Wellenlänge erzeugten Exzitonen ist dabei von der Absorption der Materialien sowie von der Schichtstruktur der Solarzelle abhängig. Mit Hilfe von optischen Simulationen zur Exzitonengeneration in den photoaktiven Materialien kann die Anzahl der absorbierten Photonen in den einzelnen Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Position in der Schichtstruktur ermittelt werden [63]. Hier sollen die I-U-Kennlinien betrachtet werden, welche unter Verwendung der beiden Filter 425 und 578 in der zuvor als Zelle 11 bezeichneten Solarzelle gemessen wurden. Die Struktur der Zelle 11 lautete wie folgt:

Zelle 11: ITO / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Bu (9,8 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

In Abbildung 5.24 ist die Verteilung der absorbierten Photonen in den beiden photoaktiven Materialien in der Solarzellenstruktur der Zelle 11 unter Verwendung der Filter 425 und 578 dargestellt. Dabei wurde die Methode zur optischen Simulation, wie in Kapitel 3.8 beschrieben, verwendet. Die Schichtdicken in der Simulation wurden wie folgt gewählt: ITO (120 nm) / Au (1 nm) / TNATA (30 nm) / NPD (15 nm) / DCV5T-Bu (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (500 nm).

Bei Betrachtung der Abbildung 5.24 wird deutlich, dass eine Unterscheidung zwischen vorwiegender Exzitonengeneration in C₆₀ bzw. DCV5T-Bu durch die Verwendung der Filter 425 und 578 möglich ist. Dabei muss die Annahme gelten, dass die absorbierten Photonen die Anzahl erzeugter Exzitonen in den beiden Materialien in gleichen Maßen bestimmen, welche dann zum Photostrom beitragen. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass die Diffusionslängen der Exzitonen in den photoaktiven Materialien in etwa der in der optischen Simulation verwendeten Schichtdicke entspricht. Für C₆₀ sind Exzitonendiffusionslängen von etwa 40 nm bestimmt worden [40]; für das Oligothiophen wurde zuvor eine unter Grenze der Diffusi-

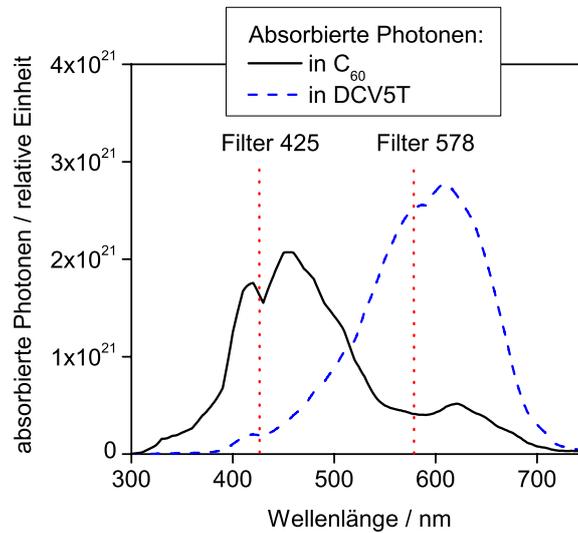


Abbildung 5.24: Verteilung der absorbierten Photonen in den aktiven Materialien C₆₀ (schwarze Linie) und DCV5T-Bu (blaue Strich-Linie), bestimmt mit Hilfe der Methode der optischen Simulation innerhalb der Solarzellenstruktur wie in Kapitel 3.8 beschrieben. Die Position der Transmission der Filter 425 und 578 sind ebenfalls dargestellt (rote gepunktete Linien).

onslänge von etwa 10 nm abgeschätzt. Demnach werden bei Verwendung des Filters 425 mehrheitlich Exzitonen in C₆₀ und bei Verwendung des Filter 578 mehrheitlich Exzitonen in DCV5T-Bu generiert. Bei Verwendung der Filter werden auf Grund der vergleichsweise geringen Beleuchtungsintensitäten nur sehr geringe Ströme erzeugt. Deshalb ist es wichtig, dass die Kennlinien für einen Vergleich bei ähnlichen Stromdichten erzeugt werden. Andernfalls kann der Dunkelstrom des Bauelements bei den geringen Stromdichten einen großen Einfluss auf den Vergleich der Kennlinien ausüben.

In Abbildung 5.25 sind die für die Zelle 11 gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien unter Verwendung der Filter 425 und 578 dargestellt. Die eingestrahelte Lichtintensität wurde durch eine zusätzliche Linse, welche sich zwischen dem Sonnensimulator und der Solarzelle befand, erhöht.

Aus der Abbildung 5.25 ist ersichtlich, dass die I-U-Kennlinie bei 578 nm eine bessere Sättigung aufzeigt als die Kennlinie unter Verwendung des Filters 425. Hierbei wird die Sättigung als Verhältnis des Stroms bei -1 V zum Strom bei 0 V definiert. Zur Charakterisierung der beiden Kennlinien ist in Tabelle 5.6 jeweils die Sättigung und der Füllfaktor angegeben.

Der Unterschied in der Sättigung wirkt sich auch im Füllfaktor der beiden Kennlinien aus. Die Kennlinie bei 578 nm Einstrahlung erreicht einen viel höheren Füllfaktor als die Kennlinie bei 425 nm. Demzufolge ist der Einfluss der angelegten Spannung auf die Trennung der Exzitonen, die in C₆₀ erzeugt werden, höher als bei der Trennung der Exzitonen im DCV5T-Bu. Dabei handelt es sich also nicht um ein Problem bezüglich des Ladungsträgertransports,

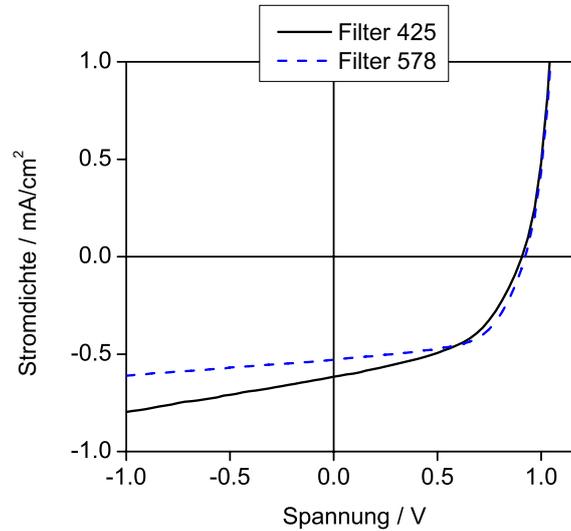


Abbildung 5.25: I-U-Kennlinie der Zelle 11 bei Verwendung der spektralen Filter 425 und 578. Bei 425 nm werden mehrheitlich freie Ladungsträger aus C_{60} -Exzitonen und bei 578 nm aus DCV5T-Bu-Exzitonen erzeugt.

sondern der Trennung der Exzitonen. Dieser Aspekt soll nun diskutiert werden.

Es besteht die Vermutung, dass die Effizienz der Trennung von der Energie der Exzitonen abhängt. Die Triplett-Exzitonen auf C_{60} besitzen eine Energie von etwa 1,56 eV [108], hingegen kann für die Singulett-Exzitonen auf DCV5T-Bu aus der Photolumineszenz eine Energie von 1,71 eV abgeschätzt werden. Demnach könnte beim Übergang des Exzitons in den Ladungs-Transfer-Zustand die höhere Energie der DCV5T-Bu-Exzitonen in einen größeren Abstand zwischen dem Elektron und Loch resultieren im Vergleich zum Abstand von Elektron und Loch aus C_{60} -Exzitonen. Nach der Theorie von Braun [17] ergibt sich bei gleichem elektrischen Feld eine höhere Wahrscheinlichkeit der Trennung des Ladungs-Transfer-Zustands in freie Ladungsträger bei einem größeren Abstand der Ladungsträger im Ladungs-Transfer-Zustand. Zusätzlich ergibt sich auch eine Abhängigkeit der Trennung in freie Ladungsträger vom elektrischen Feld. Die Verwendung der Theorie nach Braun wurde mittlerweile erfolgreich in Simulationen der Strom-Spannungs-Kennlinien von Polymer/Fulleren-Solarzellen verwendet [109]. Zur Erklärung in dieser Arbeit bedeutet das, dass der Unterschied in der Effizienz der Trennung der Exzitonen vom Abstand des Elektrons und Lochs im Ladungs-Transfer-Zustand bestimmt ist. Ein Unterschied im Elektron-Loch-Abstand resultiert dabei durch die unterschiedlichen Energien der Exzitonen auf DCV5T-Bu und C_{60} .

Ein anderer Aspekt wäre eine eventuelle Trennung der Ladungsträger innerhalb der C_{60} -Schicht durch das Anlegen eines äußeren Felds. Dieser Aspekt kann jedoch durch die geringe Kurzschlussstromdichte der Zelle 3 widerlegt werden. In der Zelle 3 wurde als einzige pho-

	Sättigung	Sättigung	FF [%]	FF [%]
	bei 425 nm	bei 578 nm	bei 425 nm	bei 578 nm
Zelle 11	1,29	1,16	49,2	59,4

Tabelle 5.6: Sättigungs- und Füllfaktoren der I-U-Kennlinien der Solarzelle 11 (planarer Heteroübergang) bei monochromatischer Beleuchtung unter 425 nm und 578 nm. Bei Beleuchtung unter 425 nm werden mehrheitlich Ladungsträger aus C₆₀-Exzitonen generiert und unter 578 nm mehrheitlich Ladungsträger aus DCV5T-Bu-Exzitonen.

toaktive Schicht eine 52 nm dicke C₆₀-Schicht verwendet, jedoch ist die Stromausbeute zu gering, so dass eine Trennung der Exzitonen innerhalb der C₆₀-Schicht wahrscheinlich nicht stattfindet.

5.1.3 Mischschichtsolarzellen

Der Vorteil der Verwendung einer Mischschicht aus Akzeptor- und Donatormolekülen in Organischen Solarzellen ist gewöhnlich eine Erhöhung der Stromausbeute [110, 111]. Exzitonen in einer Mischschicht haben kürzere Wege zur Grenzfläche zwischen Donator- und Akzeptormolekülen. Das bedeutet, dass die im Kapitel 2.2.3 eingeführte Exzitonendiffusionsseffizienz η_{ED} , welche die Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor beschreibt, ansteigen sollte. Alle in der Mischschicht generierten Exzitonen können innerhalb ihrer Diffusionslänge zur Grenzfläche gelangen und in freie Ladungsträger getrennt werden. Insbesondere bei der Verwendung von Materialien mit kleinen Exzitonendiffusionslängen ist damit die Verwendung einer Mischschicht vorteilhaft. In dieser Arbeit wurden drei Ansätze bezüglich der Mischschichtsolarzellen untersucht. Zunächst wird der Einfluss einer zusätzlichen Einzelschicht des Oligothiophens zwischen Löcherleiter und der Mischschicht analysiert. Des Weiteren werden zwei Solarzellen mit unterschiedlichem Mischverhältnis zwischen Donator- und Akzeptormolekülen untersucht. Abschließend wird auch der Einfluss einer Erhöhung der Substrattemperatur während der Präparation der photoaktiven Schichten ermittelt.

Zunächst jedoch werden die Strukturen der folgenden beiden Solarzellen untersucht:

Zelle 14: ITO / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Bu:C₆₀ 1:2 (28,7 nm) / C₆₀ (29,2 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 15: ITO / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Bu (6,2 nm) / DCV5T-Bu:C₆₀ 1:2 (28,7 nm) / C₆₀ (29,2 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Hierbei bezeichnet DCV5T-Bu:C₆₀ eine Mischschicht aus dem Oligothiophen DCV5T-Bu und dem Fulleren C₆₀, gefolgt von der Angabe des Mischverhältnisses. In allen Mischschichtso-

larzellen wurde eine Dotierkonzentration des NPD von etwa 17 wt% gewählt. In den Abbildungen 5.26 und 5.27 sind die Energieniveauschemen der beiden Solarzellen dargestellt. Hier werden die Lage des HOMO und LUMO des Oligothiophens in der Mischschicht als gepunktete Linien gezeigt.

Zelle 14:

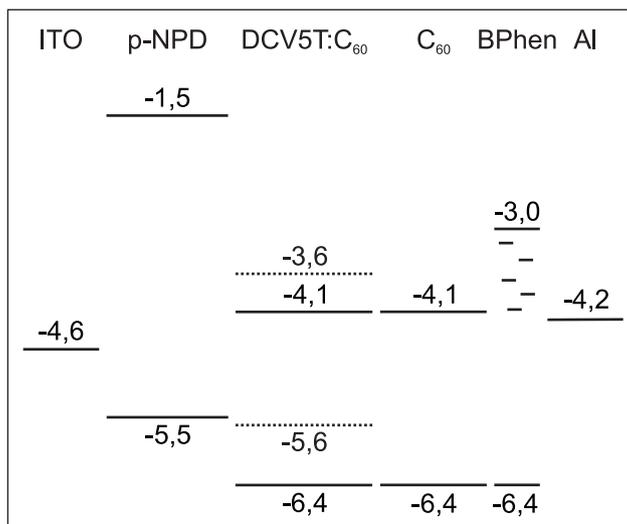


Abbildung 5.26: Darstellung der Energieniveauschemen der Solarzelle 14. In dieser Zelle grenzt die Mischschicht aus dem Oligothiophen und C₆₀ direkt an die L cherleiterschicht.

Zelle 15:

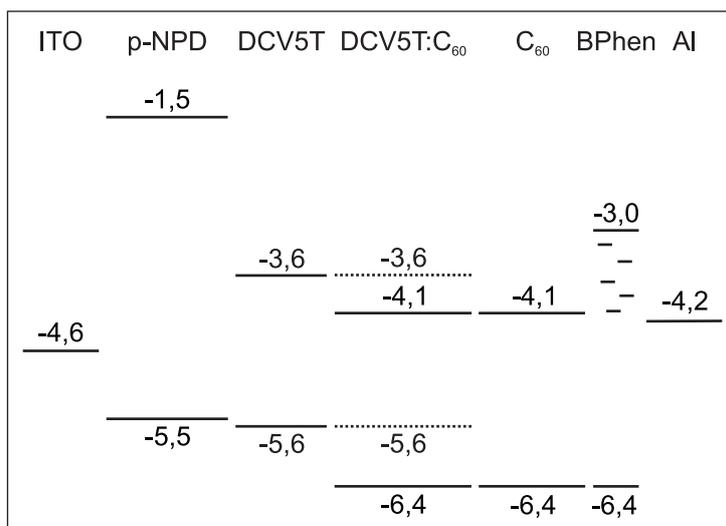


Abbildung 5.27: Darstellung der Energieniveauschemen der Solarzelle 15. In Zelle 15 befindet sich zusätzlich eine intrinsische Schicht des Oligothiophens zwischen dem Löcherleiter und der Mischschicht.

In Abbildung 5.28 ist das Energieniveauschema für die beiden Solarzellenkonzepte unter Beleuchtung für den Fall, dass die angelegte Spannung der Leerlaufspannung entspricht, dargestellt.

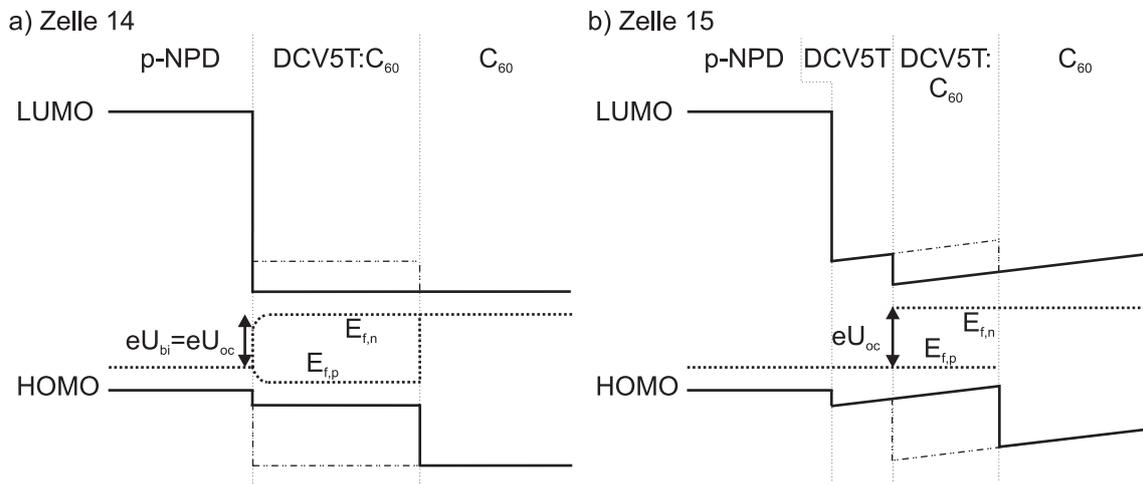


Abbildung 5.28: Darstellung der Energieniveauschemen des Löcherleiters und den photoaktiven Schichten im Leerlauf (unter Beleuchtung) der Strukturen: a) Zelle 14: ITO / Löcherleiter / DCV5T-Bu:C₆₀ / C₆₀ / Kathode und b) Zelle 15: ITO / Löcherleiter / DCV5T-Bu / DCV5T-Bu:C₆₀ / C₆₀ / Kathode.

In der Zelle 14 grenzt der Löcherleiter direkt an die Mischschicht aus Donator und Akzeptor. Bei angelegten Spannungen größer der Leerlaufspannung werden Elektronen über die BPhen-Schicht auf das LUMO des Fulleren und Löcher auf das HOMO des Löcherleiters von den Kontakten injiziert. Die injizierten Ladungsträger gelangen ohne energetische Barrieren überwinden zu müssen an die Grenzfläche zwischen Löcherleiter und Mischschicht und können dort rekombinieren. Hier entspricht die Leerlaufspannung in etwa der eingebauten Spannung. Im Leerlauf kommt es auf Grund der energetischen Barriere zwischen dem Löcherleiter und dem Oligothiophen an dieser Grenzfläche zur Anhäufung von Löchern. So entsteht eine hohe Rekombinationsrate von freien Löchern an dieser Grenzfläche mit freien Elektronen auf dem LUMO des Fulleren. Dieses ist durch die Verbiegung der Quasiferminiveaus an dieser Grenzfläche in Abbildung 5.28 a) verdeutlicht.

Bei Verwendung einer zusätzlichen Schicht DCV5T-Bu zwischen dem Löcherleiter und der Mischschicht (Zelle 15) wird die Leerlaufspannung durch das Quasiferminiveau der Elektronen in der Mischschicht und das Quasiferminiveau der Löcher in der DCV5T-Bu-Schicht bestimmt. Auf Grund der unterschiedlichen energetischen Lagen der Transportniveaus der Löcher ergibt sich in Zelle 15 eine höhere Leerlaufspannung im Vergleich zur Zelle 14. Dieses ist ebenfalls aus den gemessenen I-U-Kennlinien ersichtlich, welche in Abbildung 5.29 a) dargestellt sind.

Die Zelle 15 weist in Abbildung 5.29 a) auf Grund der zusätzlichen intrinsischen DCV5T-

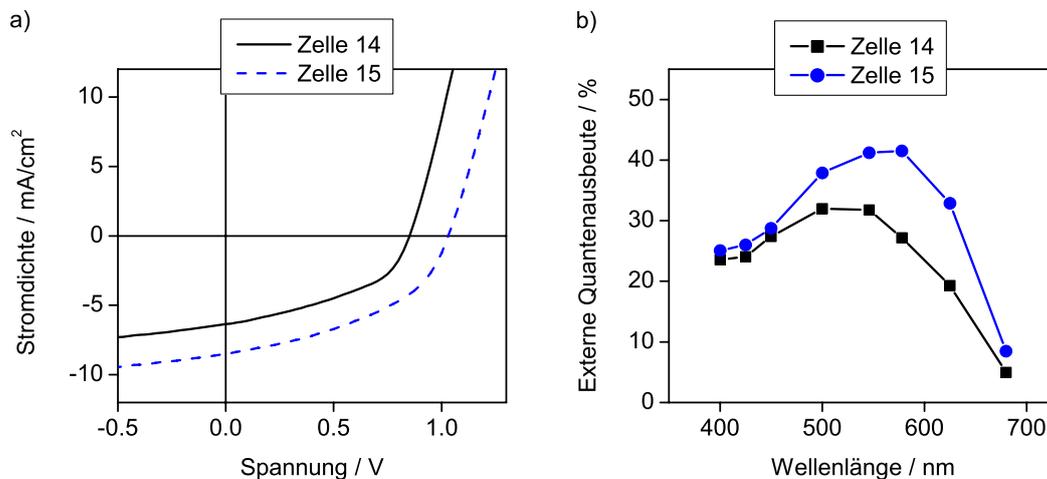


Abbildung 5.29: a) I-U-Kennlinien der Solarzellen 14 und 15 unter Verwendung einer Mischschicht aus DCV5T-Bu und C₆₀. Die Zelle 15 enthält zusätzlich eine Schicht DCV5T-Bu zwischen dem Löcherleiter und der Mischschicht, welches zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung und des Kurzschlussstroms führt. b) Spektren zur externen Quantenausbeute: in der Zelle 15 werden auf Grund der zusätzlichen DCV5T-Bu-Schicht höhere Werte im spektralen Bereich von etwa 500-650 nm erreicht.

Bu-Schicht zwischen dem Löcherleiter und der Mischschicht eine um fast 0,2 eV höhere Leerlaufspannung auf. Außerdem sorgt diese zusätzliche Absorberschicht zu einer Erhöhung der Stromdichte, wie anhand der Daten der externen Quantenausbeute in Abbildung 5.29 b) ersichtlich ist. Beide Zellen erreichen im Bereich der Absorption des C₆₀ vergleichbare Werte im EQE, die Werte für die Zelle 15 im Bereich der Absorption des DCV5T-Bu sind in etwa um den Faktor 1,5 (Vergleich bei 578 nm) höher. Das bedeutet, dass die Exzitonen, welche in der zusätzlichen DCV5T-Bu-Schicht erzeugt werden, zum Strom beitragen. So sorgt die zusätzliche intrinsische DCV5T-Bu-Schicht für eine Erhöhung der Leerlaufspannung von 0,85 V auf 1,03 V und der Kurzschlussstromdichte von 6,06 mA/cm² auf 8,05 mA/cm² (Werte ohne spektrale Korrektur).

In den Zellen 14 und 15 betrug das Mischverhältnis zwischen Donator und Akzeptor 1:2. Im Weiteren soll nun geprüft werden, wie sich eine Änderung des Mischverhältnisses auswirkt. Ebenfalls wird der Einfluss einer Änderung der Substrattemperatur während der Präparation der photoaktiven Schichten auf die I-U-Kennlinie geprüft. Hierfür wurden zwei Zellen mit folgender Schichtstruktur präpariert (Zelle 16: Substrattemperatur während der Präparation der photoaktiven Schichten entspricht Raumtemperatur (RT) und Zelle 17: Substrattemperatur=60 °C). Das Mischverhältnis von C₆₀ und DCV5T-Bu betrug 1:1.

Zelle 16 (RT); Zelle 17 (60 °C): ITO / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Bu (6,2 nm) / DCV5T-Bu:C₆₀ 1:1 (19 nm) / C₆₀ (39 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

In Abbildung 5.30 sind die I-U-Kennlinien dieser beiden Solarzellen dargestellt.

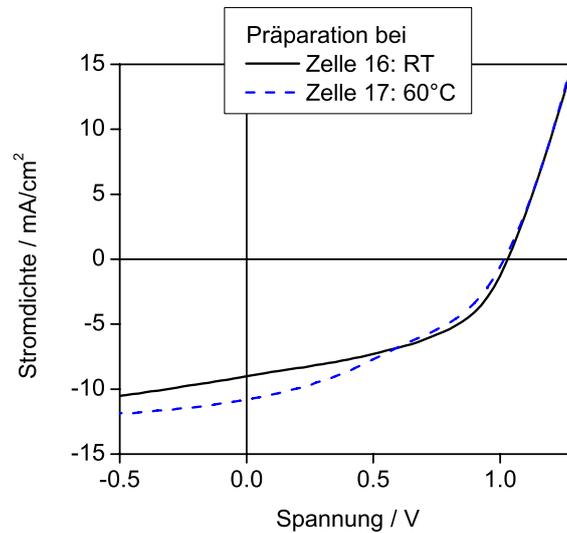


Abbildung 5.30: I-U-Kennlinien der Solarzellen 16 und 17, in welchen ein Mischverhältnis zwischen DCV5T-Bu und C₆₀ von 1:1 verwendet wird. Die photoaktiven Schichten der Solarzelle 17 wurden bei einer Substrattemperatur von 60 °C präpariert.

Um den Vergleich der I-U-Kennlinien der Zellen 14-17 zu erleichtern, sind in Tabelle 5.7 alle Parameter der Kennlinien zusammengefasst. Auf Grund der Intensitätsschwankungen des Sonnensimulators wurden die Kurzschlussstromdichten sowie die Stromdichten bei -1 V auf eine Lichtintensität von 100 mW/cm² normiert. Die Kurzschlussströme sind nicht bezüglich des spektralen Unterschieds zwischen dem Sonnensimulator und dem AM 1,5-Spektrum korrigiert.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Untersuchung wurden in den Solarzellen 15, 16 und 17 gleiche Mengen an DCV5T-Bu und C₆₀ verwendet. Auf Grund des unterschiedlichen Mischverhältnisses wurde in Zelle 16 und 17 die Mischschicht deswegen dünner gewählt und die intrinsische C₆₀-Schicht um ca. 10 nm vergrößert. So befand sich die intrinsische DCV5T-Bu-Schicht in den Zellen 15, 16 und 17 in etwa im gleichen Abstand zum Aluminium-Kontakt. Die erhaltenen Kennlinienparameter werden so durch die Schichtdicke der Mischschicht und dessen Mischverhältnis zwischen Donator und Akzeptor beeinflusst. Entsprechend der Diplomarbeit von David Wynands, welche am IAPP im Jahre 2006 angefertigt wurde [112], hat die Änderung der Schichtdicke der Mischschicht der Solarzellen basierend auf dem Materialsystem DCV6T-Bu:C₆₀, wobei DCV6T-Bu als strukturähnlich zum DCV5T-Bu angesehen werden kann, keinen Einfluss auf den Füllfaktor. Jedoch nimmt der Sättigungsfaktor für eine höhere Schichtdicke der Mischschicht bei gleichem Mischverhältnis höhere Werte an, das bedeutet, die Sättigung der Kennlinie verschlechtert sich mit höheren Mischschichtdicken. Der Vergleich der Kurzschlussstromdichten ergibt in etwa identische Werte der Zellen 15,

	j_{sc} norm.	j_{-1V} norm.	U_{oc}	FF	Sättigung	η
	[mA/cm ²]	[mA/cm ²]	[V]	[%]		[%]
Zelle 14	6,06	7,91	0,85	43,6	1,31	2,2
Zelle 15	8,05	9,66	1,03	43,8	1,20	3,6
Zelle 16	8,50	10,73	1,03	46,9	1,26	4,1
Zelle 17	8,74	10,13	1,02	37,5	1,16	3,3

Tabelle 5.7: Kurzschlussstromdichte und Stromdichte bei -1 V (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur), Leerlaufspannung, Füllfaktor, Sättigungsfaktor und Effizienz (ohne spektrale Korrektur) der Mischschichtsolarzellen 14, 15, 16 und 17.

16 und 17. Alle Zellen besitzen auch den gleichen Anteil an den Materialien DCV5T-Bu und C₆₀. Ein Unterschied ist hingegen im Füllfaktor und in der Sättigung ersichtlich. Der höchste Füllfaktor wird hierbei in der Zelle 16 erzielt (46,9%), bei Verwendung der Solarzelle im Mischschichtverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur. Bei Präparieren der Mischschicht im Verhältnis 1:1 bei Substrattemperaturen von ca. 60 °C verschlechtert sich der Füllfaktor drastisch auf 37,5%. Eine Erklärung bezüglich der Änderung des Füllfaktors der Zellen 16 und 17 wird in der Abhängigkeit der Trennung der DCV5T-Bu- und C₆₀-Exzitonen von der angelegten Spannung ersichtlich, welches im nächsten Abschnitt genauer erläutert wird. An dieser Stelle soll jedoch ein Einblick in die morphologischen Unterschiede der Mischschichtsolarzellen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen gezeigt werden. In Abbildung 5.31 sind hierfür die Oberflächenmorphologie unter Verwendung des Rasterkraftmikroskops der Struktur ITO / DCV5T-Bu (6,2 nm) / DCV5T-Bu:C₆₀ 1:1 (19 nm) ermittelt worden. Deutlich ist der Unterschied in der Morphologie der Mischschicht bei verschiedenen Substrattemperaturen während der Präparation zu erkennen. Dementsprechend ergeben sich auch Unterschiede in der Rauigkeit. Die Schicht in Abbildung 5.31 a), welche bei Raumtemperatur präpariert wurde, erreicht hier eine mittlere Rauigkeit von 0,61 nm. In Abbildung 5.31 b) hingegen wurde eine Rauigkeit von 2,21 nm ermittelt (Substrattemperatur: 60 °C). Entsprechend der Abbildung 5.31 kommt es bei höheren Substrattemperaturen zur Ausbildung von Domänen, welche ein Hinweis auf eine Ausbildung einer kristallinen Struktur der organischen Mischschicht sein kann. Eine höhere Rauigkeit der organischen Schichten in einer Solarzelle kann den Übergang zu den Kontakten und so die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie beeinflussen. Einen ähnlichen Zusammenhang des Wachstum von Mischschichten aus einem Dihexylthiophen (DH5T) und dem Fulleren C₆₀ bei unterschiedlichen Substrattemperaturen konnte in der Diplomarbeit von Stefan Sonntag, welche im Jahre 2005 am IAPP angefertigt wurde, mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops bestimmt werden [113]. Dabei wurde ebenfalls

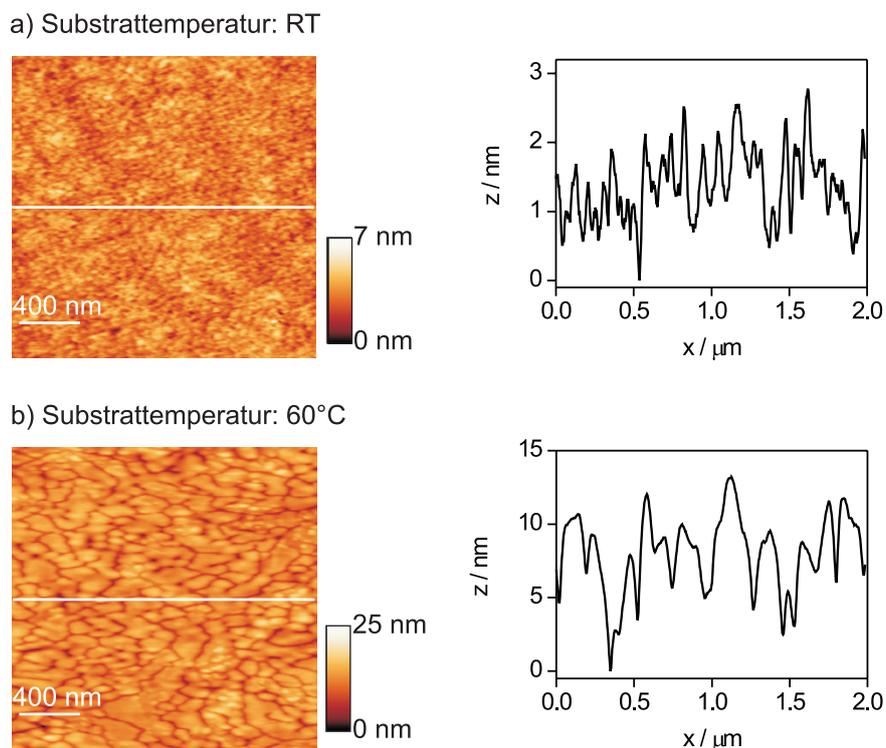


Abbildung 5.31: Morphologie der Oberflächen der Schichtstruktur ITO / DCV5T-Bu (6,2 nm) / DCV5T-Bu:C₆₀ 1:1 (19 nm) bestimmt unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops bei unterschiedlichen Substrattemperaturen während der Präparation: a) bei Raumtemperatur und b) bei 60 °C. Zusätzlich sind Höhenprofile der beiden Schichten entsprechend den weißen Linien gezeigt.

eine Zunahme der Rauigkeit mit steigender Substrattemperatur festgestellt. Einen Einfluss auf den Transport der Ladungsträger in den photoaktiven Materialien konnte aber ebenfalls nicht eindeutig gezeigt werden.

Es ergeben sich auch Unterschiede in der Absorption der photoaktiven Materialien bei den zwei verschiedenen Substrattemperaturen. Für die Schichtstruktur DCV5T-Bu (6,2 nm) / DCV5T-Bu:C₆₀ 1:1 (19 nm) ist die Absorption für eine Substrattemperatur bei der Probenpräparation entsprechend der Raumtemperatur und 60 °C in Abbildung 5.32 dargestellt.

Entsprechend der Abbildung 5.32 ist das Absorptionsspektrum des Materials C₆₀ für beide Substrattemperaturen nahezu identisch. Einen Unterschied ist in der Absorption des DCV5T-Bu festzustellen. Demnach ist die Absorption bei der Substrattemperatur von 60 °C um etwa 20 nm blauverschoben im Vergleich zur Absorption des Materials, welches auf ein Substrat bei RT präpariert wird. Zusätzlich ergibt sich eine geringere Breite der Absorptionsbande, welche erhöht wird. Dieser Unterschied ist höchstwahrscheinlich durch eine unterschiedliche Anlagerung der DCV5T-Bu-Moleküle in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bestimmt. Die strukturellen Unterschiede der photoaktiven Schichten in den beiden Solarzellen 16 und

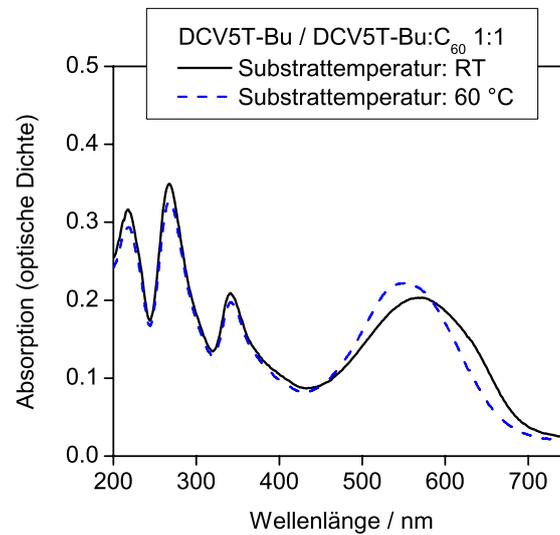


Abbildung 5.32: Absorption der Schichtstruktur DCV5T-Bu (6,2 nm) / DCV5T-Bu:C₆₀ 1:1 (19 nm) bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen während der Präparation der organischen Schichten: Raumtemperatur und 60 °C.

17 können eine mögliche Erklärung für die Abweichungen der Strom-Spannungs-Kennlinien dieser beiden Zellen voneinander darstellen.

Die Solarzelle 15 erzielt im Vergleich zur Zelle 16 einen geringeren Füllfaktor bei einem Mischschichtverhältnis von 1:2. Dieser Unterschied wird vermutlich durch die Änderung des Mischschichtverhältnisses verursacht. So müsste eine Verschlechterung der Elektronenbeweglichkeit auf C₆₀ in der Mischschicht 1:1 im Vergleich zur Solarzelle der Mischschicht im Verhältnis 1:2 auf Grund der Änderung des prozentualen Anteils des Materials resultieren. Die Löcherbeweglichkeit auf DCV5T-Bu in der Mischschicht müsste durch diese Änderung entsprechend erhöht sein. Es ergibt sich auch eine Änderung der Trennung der Exzitonen in den beiden photoaktiven Materialien der Zellen 15 und 16 in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Ein eventueller Einfluss wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

Der zweite Parameter, welcher innerhalb der Solarzellenstruktur der Zellen 15 und 16 variiert wird, ist die Änderung der Schichtdicke der Mischschicht. Dieses ergibt aber nur eine Änderung der Sättigung, was in der Diplomarbeit von David Wynands am vergleichbaren Materialsystem DCV6T-Bu:C₆₀ untersucht wurde [112]. Dabei nimmt der Sättigungsfaktor höhere Werte an, wenn die Schichtdicke der Mischschicht erhöht wird. Diese Änderung des Sättigungsfaktors ist hier aber gerade nicht ersichtlich, denn bei Verwendung einer Mischschicht im Verhältnis 1:1 und einer Schichtdicke der Mischschicht von 19 nm ist eine geringe Verschlechterung der Sättigung im Vergleich zur Solarzelle mit dem Mischschichtverhältnis 1:2 und einer Schichtdicke der Mischschicht von 28,7 nm von 1,2 auf 1,26 ersichtlich. So be-

einflusst hier auch die Änderung des Mischverhältnisses die Sättigung der Kennlinien der Solarzellen. Die Sättigung ist ein Maß für die Effizienz des Abtransports der freien Ladungsträger zu den Kontakten (entsprechend η_{LS} in Kapitel 2.2.3). Beim Anlegen einer negativen Spannung (hier bei -1 V betrachtet) werden auf Grund des äußeren Feldes fast alle freien Ladungsträger zu den Kontakten transportiert und eine Sättigung des Photostroms setzt ein. Der Vergleich der Ströme bei -1 V (Tabelle 5.7) gibt so einen näheren Aufschluss über die Ladungsträgererzeugung in den photoaktiven Schichten. So wird in der Mischschichtszelle mit einer Mischschicht aus DCV5T-Bu und C₆₀ im Verhältnis 1:1 die höchste Anzahl an Ladungsträgern erzeugt.

Zu Beginn des Kapitels wurde erwähnt, dass eine Mischschicht im allgemeinen eine Erhöhung der Stromausbeute bewirkt. Dieser Punkt soll nun auch an der Zelle 16 untersucht werden. Dazu ist es notwendig, den für das AM 1,5-Sonnenspektrum korrigierten Kurzschlussstrom zu ermitteln. Wie zuvor schon erwähnt, wird hierfür zunächst geprüft, ob der Kurzschlussstrom der Zelle linear von der Lichtintensität abhängt, um dann aus dem Spektrum zur externen Quantenausbeute den Kurzschlussstrom unter Normbedingungen zu bestimmen.

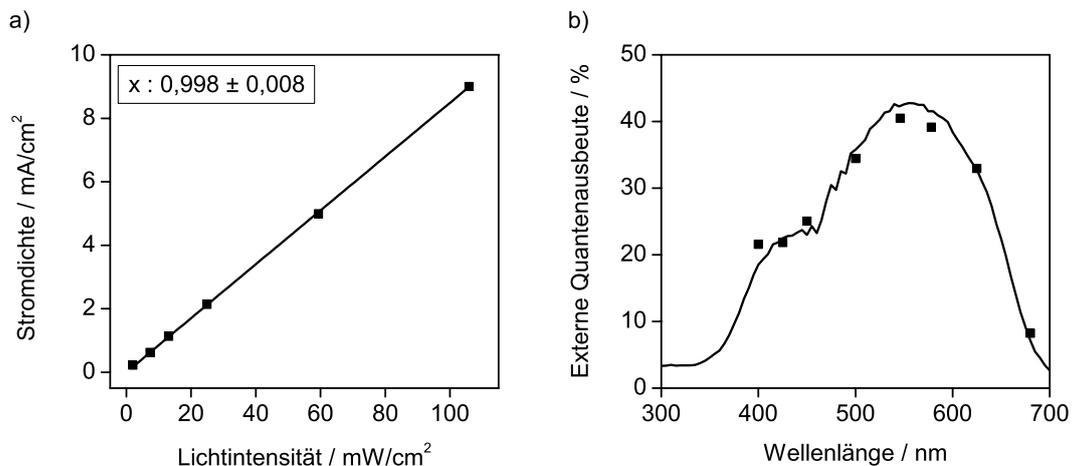


Abbildung 5.33: a) Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte von der Lichtintensität der Zelle 16. Der Exponent x aus der Anpassung $j_{sc} \propto I^x$ beträgt hier 0,998. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung der Messdaten an die Anpassung. b) Spektren zur externen Quantenausbeute der Zelle 16. Das extern gemessene Spektrum (schwarze Linie) wird an die einzelnen Messpunkte, welche in der Glovebox ermittelt werden, angepasst.

Entsprechend des Ergebnis in Abbildung 5.33 a) ist eine Linearität der Kurzschlussstromdichte mit der Lichtintensität gegeben. Aus dem Spektrum in Abbildung 5.33 b) ist zu erkennen, dass im Bereich der Absorption des DCV5T-Bu höhere Werte der externen Quantenausbeute als im Absorptionsbereich des C₆₀ erreicht werden. So wird der größte Anteil des Stroms aus der Trennung von Exzitonen des DCV5T-Bu erzeugt. Die Berechnung der Kurzschlussstromdichte bei 100 mW/cm² aus dem Spektrum der externen Quantenausbeute

te ergibt einen Wert von $5,52 \text{ mA/cm}^2$ und der Wirkungsgrad der Zelle 16 kann zu $2,7\%$ abgeschätzt werden. Eine Erhöhung des Kurzschlussstroms in Mischschicht-Solarzellen aus DCV5T-Bu und C_{60} gegenüber Solarzellen mit flachem Heteroübergang konnte innerhalb dieser Arbeit trotz Erhöhung des Materialanteils des Oligothiophens nicht erreicht werden. Dieses wird teilweise durch die schlechte Sättigung verursacht. Das bedeutet, dass in den hier gezeigten Solarzellen die schlechtere Trennung und der weniger effiziente Abtransport der Ladungsträger innerhalb der Mischschicht keine Erhöhung des Stroms zulässt.

5.1.4 Exzitonentrennung in Mischschicht-Solarzellen

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen ist das Sättigungsverhalten in den Mischschicht-Solarzellen schlechter als in den Solarzellen mit planarem Heteroübergang. Das bedeutet, dass in der Mischschicht sowohl der Transport von freien Ladungsträgern auf entsprechenden Pfaden auf DCV5T-Bu und C_{60} verringert sein kann als auch die Trennung der Ladungsträger bzw. die geminale Rekombination stärker von der angelegten Spannung abhängt. Es wird nun versucht, die Vermutungen zu klären, indem Betrachtungen bezüglich der Trennung von Exzitonen in den beiden photoaktiven Materialien angestellt werden. In der Solarzelle 15 betrug das Mischverhältnis zwischen DCV5T-Bu und C_{60} 1:2, in der Zelle 16 wurde das Mischverhältnis 1:1 untersucht, ebenso in der Zelle 17, wobei hier die Substrattemperatur während der Deposition der photoaktiven Schichten 60°C betrug. In allen drei Solarzellen wurde jeweils die gleiche Materialmenge an DCV5T-Bu und C_{60} verwendet. Eine Erklärung für das Verhalten der Sättigung und des Füllfaktors der drei Zellen 15, 16 und 17 kann in der Betrachtung der I-U-Kennlinien bei Beleuchtung unter 425 nm und 578 nm gefunden werden. Bei der Verwendung des Filters 425 nm werden vornehmlich Exzitonen in C_{60} und bei Beleuchtung unter 578 nm mehrheitlich Exzitonen in DCV5T-Bu erzeugt (vergleichsweise wie in Abbildung 5.24). In Abbildung 5.34 sind die I-U-Kennlinien der Zellen 15, 16 und 17 unter Verwendung der Filter 425 nm und 578 nm dargestellt. In Abbildung 5.34 a) werden zunächst die Kennlinien der Zellen 15 und 16 gezeigt, in denen das Mischverhältnis sowie die Dicke der Mischschicht variiert werden. Anschließend werden in Abbildung 5.34 b) die Kennlinien der Zellen 16 und 17 dargestellt (Substrattemperatur während der Präparation der photoaktiven Schichten wird variiert).

Die ermittelten Werte für Sättigung und Füllfaktoren der drei Zellen unter Beleuchtung bei 425 nm und 578 nm sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Die Dunkelströme sind in allen Solarzellen in etwa gleich und vernachlässigbar klein.

In allen drei Zellen ist eindeutig die Tendenz zu erkennen, dass der Sättigungsfaktor der Kennlinien der Ladungsträger aus C_{60} -Exzitonen höher ist als der Sättigungsfaktor der Kennlinie bei Einstrahlung in DCV5T-Bu. Dieses Ergebnis ist analog zu den Beobachtungen in Solarzellen mit planarem Heteroübergang. Die Generation bzw. Rekombination von Ladungsträgern, die in C_{60} erzeugt werden, hängt dabei stärker vom angelegten elektrischen Feld ab als bei

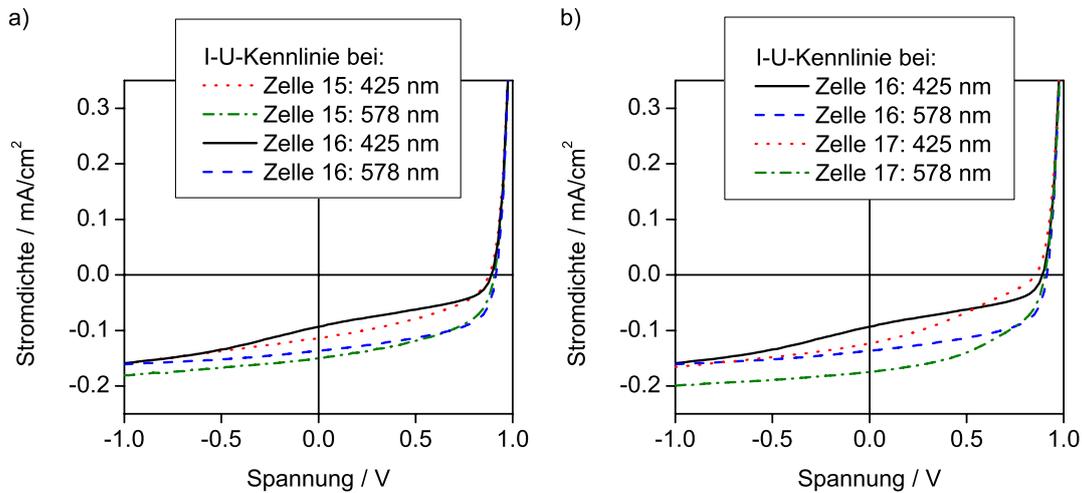


Abbildung 5.34: Vergleich der I-U-Kennlinien a) der Zellen 15 und 16 und b) der Zellen 16 und 17 bei Beleuchtung unter 425 nm und 578 nm. In Zelle 15 betrug das Mischverhältnis zwischen DCV5T-Bu und C_{60} 1:2, in Zelle 16 und 17 1:1. Die Zelle 17 wurde bei einer Substrattemperatur von etwa 60°C präpariert.

Ladungsträgern, die in DCV5T-Bu erzeugt werden.

Beim Vergleich der Sättigungsfaktoren der Zelle 15 und 16 ist festzustellen, dass beim Übergang des Mischverhältnisses DCV5T-Bu: C_{60} von 1:2 auf 1:1 die Sättigung bei Beleuchtung unter 425 nm schlechter wird. In der Zelle 16 wird im Vergleich zur Zelle 15 die Beweglichkeit von Löchern innerhalb der Mischschicht verbessert, die Beweglichkeit der Elektronen verschlechtert. Das ist in der Änderung des jeweiligen prozentualen Anteil des Materials begründet.

Bei gleichem Mischverhältnis verbessert sich das Verhältnis des Stroms bei -1 V zum Strom bei 0 V bei einer Substrattemperatur von 60°C im Vergleich zur Solarzelle, welche bei Raumtemperatur präpariert wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Diplomarbeit von Martin Bauer [98] ermittelt, welche am IAPP im Jahre 2004 angefertigt wurde. Innerhalb dieser Arbeit wurde das Mischschichtsystem $\text{ZnPc}:\text{C}_{60}$ in der MIP-Struktur in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der Präparation untersucht. Dabei ergab sich, dass sich Sättigung und Füllfaktor mit steigender Substrattemperatur verbessern. Jedoch waren dazu hohe Substrattemperaturen von bis zu 150°C notwendig. Als Ursache wird hier vor allen Dingen eine unterschiedliche Morphologie der Schichten bei verschiedenen Temperaturen genannt. Es wurden dabei Größen der Kristallite in der Mischschicht bei höheren Substrattemperaturen von etwa 20-40 nm mit Hilfe von TEM-Experimenten ermittelt. Diese sorgen für eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit. Damit ist bei Solarzellen mit erhöhten Substrattemperaturen bei der Präparation der Abtransport von Ladungsträgern aus der Mischschicht erleichtert, was zu geringeren Rekombinationsverlusten führt.

	DCV5T-Bu:C ₆₀	Sättigung	Sättigung	FF [%]	FF [%]
	(Temp.)	bei 425 nm	bei 578 nm	bei 425 nm	bei 578 nm
Zelle 15	1:2 (RT)	1,41	1,21	41,5	50,0
Zelle 16	1:1 (RT)	1,70	1,18	41,3	55,7
Zelle 17	1:1 (60 °C)	1,34	1,14	32,2	47,1

Tabelle 5.8: Sättigungs- und Füllfaktoren der I-U-Kennlinien der drei untersuchten Mischschichtsolarzellen 15, 16 und 17 bei Beleuchtung unter 425 nm und 578 nm. Bei Beleuchtung unter 425 nm werden mehrheitlich freie Ladungsträger aus C₆₀-Exzitonen generiert und unter 578 nm mehrheitlich freie Ladungsträger aus DCV5T-Bu-Exzitonen.

Eine Erklärung des starken Unterschieds der Füllfaktoren der Zelle 16 (46,9%) zur Zelle 17 (37,5%) ist innerhalb der Betrachtung der Kennlinien unter Verwendung der Filter 425 und 578 zu finden. Wie im vorhergehenden Abschnitt erklärt, zeigen die Kennlinien in Abbildung 5.34 b), dass die Trennung der Exzitonen unter der Beleuchtung von 425 nm stark von der angelegten Spannung abhängt. Zwischen 0 V und Leerlaufspannung fällt der Strom bei Verwendung des Filters 425 der Zelle 17 fast linear ab. Bei der Beleuchtung dieser Zelle unter 578 nm ist hingegen ein stärkerer Abfall erst in der Nähe der Leerlaufspannung vorhanden. Dieser Sachverhalt wird zusätzlich in Abbildung 5.35 verdeutlicht. Hierbei werden in a) die externen Quantenausbeuten (normiert auf den jeweiligen Wert bei 0 V) für die Filter 425 und 578 der Solarzellen 15, 16 und 17 dargestellt. Für ein besseres Verständnis wird zusätzlich in Abbildung 5.35 b) das Verhältnis der externen Quantenausbeuten bei 578 nm zu 425 nm für die drei Zellen in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt.

Aus Abbildung 5.35 a) wird ersichtlich, dass in allen drei Zellen beim Erhöhen der angelegten Spannung die Quantenausbeute aus C₆₀ schneller abnimmt als die Quantenausbeute in DCV5T-Bu. Das bedeutet, dass bei Spannungen nahe der Leerlaufspannung der Strom mehrheitlich aus Ladungsträgern besteht, welche aus DCV5T-Bu-Exzitonen generiert werden, und Ladungsträger, welche aus Exzitonen in C₆₀ erzeugt werden, einen geringen Stromanteil liefern. Die Ursache hierfür ist höchstwahrscheinlich die stärkere Abhängigkeit der Trennung von Exzitonen in C₆₀ vom elektrischen Feld. Dieser Unterschied ist wieder bezüglich der Trennung der erzeugten Exzitonen und nicht des Transports der freien Ladungsträger anzusehen. Besonders stark ist dieser Effekt in der Zelle 17 ausgeprägt. Die Verschlechterung in der Trennung der C₆₀-Exzitonen der Zelle 17 im Vergleich zur Zelle 16 liegt in der Erhöhung der Substrattemperatur bei der Präparation der photoaktiven Schichten. Die Änderung in der Morphologie der organischen Schichten wirkt sich hierbei vermutlich auf die Trennung der Exzitonen bei geringen inneren Feldern aus. So fehlt im Vergleich in der Zelle 17 zur Zelle

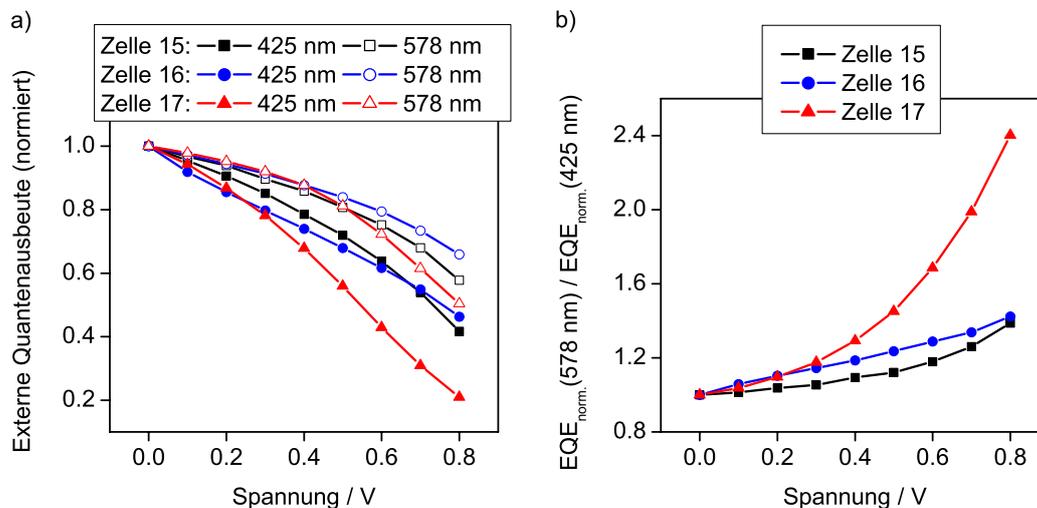


Abbildung 5.35: a) Entwicklung der normierten externen Quantenausbeute bei 425 nm und 578 nm der Mischschichtsolarzellen 15, 16 und 17 mit variierter angelegter Spannung. b) Verhältnis der externen Quantenausbeute bei 578 nm zu 425 nm in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

16 im Spannungsbereich zwischen etwa 0,5 V und 1 V ein großer Teil des Stromanteils aus C_{60} . Die besonders starke Abnahme des Stroms aus C_{60} -Exzitonen mit steigender Spannung sorgt also für den schlechteren Füllfaktor der Zelle 17 im Vergleich zur Zelle 16.

5.2 Vergleich der Solarzellen basierend auf DCV5T-Bu und DCV5T-Et

Als ein Punkt dieser Arbeit wurden die beiden strukturähnlichen Oligothiophenderivate DCV5T-Bu und DCV5T-Et untersucht. Der einzige strukturelle Unterschied liegt hierbei in der Länge der Alkylkette (siehe Kapitel 4.1). Da das Oligothiophenderivat DCV5T-Et kürzere Alkylketten im Vergleich zu DCV5T-Bu besitzt, könnte hier eine höhere thermische Stabilität auftreten. Beide Materialien zeigen die gleichen Absorptions- und Lumineszenzspektren (Abbildung 4.2), die Änderung der Länge der Seitengruppen beeinflusst diese also nicht. Mit beiden Derivaten werden in Verbindung mit C_{60} vergleichbar hohe Leerlaufspannungen von etwa 1 V erreicht. Dies lässt auf eine gleiche energetische Lage der HOMO-Niveaus schließen, was durch UPS-Experimente bestätigt wurde (Kapitel 4.6). Jedoch gibt es Unterschiede in den Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen unter Verwendung der beiden Derivate, welche sich in einem Unterschied des Füllfaktors äußern. Des Weiteren wurde der S-Knick bei der Verwendung des Löcherleiters MeO-TPD (HOMO: -5,1 eV) untersucht sowie ein Löcherleitermaterial mit höherem Ionisationspotential (NPD, HOMO: -5,5 eV) verwendet. Es wurden planare Heteroübergangs-Zellen unter Verwendung von rund 10 nm Oligothiophen und 52 nm C_{60} präpariert und deren Funktionalität bezüglich des Kontakts zu den

zwei Löcherleitermaterialien MeO-TPD und NPD untersucht. In Abbildung 5.36 sind diesbeztiglich in vereinfachter Form die energetische Lage der Energieniveaus in den photoaktiven Materialien sowie dem angrenzenden Löcherleiter dargestellt.

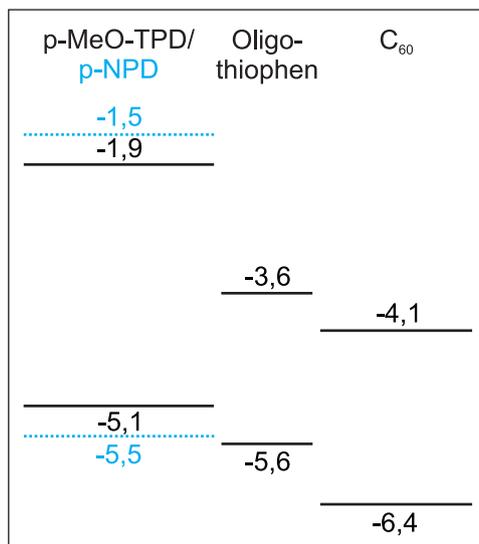


Abbildung 5.36: Schematische Darstellung der Energieniveauschemen in den photoaktiven Materialien sowie dem angrenzenden Löcherleiter der Solarzellen 11, 18, 19 und 20. Es wurden jeweils die Oligothiophenderivate in Kombination mit den Löcherleitermaterialien MeO-TPD und NPD verwendet, wobei vor allen Dingen die unterschiedlichen HOMO-Niveaus der Löcherleiter von Bedeutung sind.

Die untersuchten Solarzellenstrukturen lauten wie folgt:

Zelle 18: ITO / Au (1 nm) / p-MeO-TPD (40 nm) / MeO-TPD (5 nm) / DCV5T-Bu (9,8 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 11: ITO / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Bu (9,8 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 19: ITO / Au (1 nm) / p-MeO-TPD (40 nm) / MeO-TPD (5 nm) / DCV5T-Et (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 20: ITO / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Et (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Die ermittelten Kurzschlussstromdichten (ohne spektrale Korrektur) wurden auf 100 mW/cm² Lichtintensität normiert und zusammen mit den anderen Kennwerten der Solarzelle in Tabelle 5.9 aufgelistet.

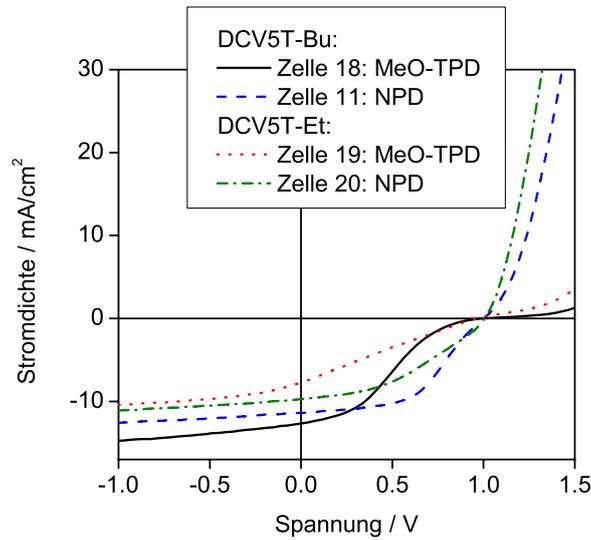


Abbildung 5.37: Vergleich der Kennlinien der Solarzellen unter Verwendung der zwei Oligothiophenderivate DCV5T-Bu und DCV5T-Et in Kombination mit zwei verschiedenen Löcherleitern: DCV5T-Bu und MeO-TPD (schwarze Linie) bzw. NPD (blaue Strich-Linie); DCV5T-Et und MeO-TPD (rote Punkt-Linie) bzw. NPD (grüne Strich-Punkt-Linie).

	Oligo- thiophen	Löcher- leitermaterial	j_{sc} norm. [mA/cm ²]	FF [%]	U_{oc} [V]	Sättigung	η [%]
Zelle 18	DCV5T-Bu	MeO-TPD	9,7	28,2	1,00	1,16	2,7
Zelle 11	DCV5T-Bu	NPD	8,9	50,5	1,00	1,10	4,5
Zelle 19	DCV5T-Et	MeO-TPD	7,0	25,0	0,95	1,42	1,7
Zelle 20	DCV5T-Et	NPD	8,4	39,9	1,00	1,15	3,4

Tabelle 5.9: Kurzschlussstromdichte (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur), Füllfaktor, Leerlaufspannung, Sättigungsfaktor und Effizienz (ohne spektrale Korrektur) der Solarzellen unter Verwendung von DCV5T-Bu oder DCV5T-Et in Kombination mit den Löcherleitermaterialien MeO-TPD und NPD.

Die Diskussion zur Kennlinienform der Solarzellen basierend auf DCV5T-Bu und C₆₀ wurde bereits in Kapitel 5.1 geführt. Im Vergleich hierzu zeigen auch Solarzellen unter Verwendung von DCV5T-Et ein ähnliches Verhalten. So wirkt sich die Höhe der energetischen Barriere zwischen dem Fermi-niveau im Löcherleiter und im Oligothiophen auf die Form der Kennlinie der Solarzelle aus. Dabei ist unter Verwendung des Löcherleiters MeO-TPD der

Einfluss größer als bei der Solarzelle unter Verwendung des NPD. Bei der Betrachtung der Kennlinienform der Solarzellen in Abbildung 5.37 ist auffällig, dass die Form der Kennlinie unter Verwendung der beiden Oligothiophene leicht unterschiedlich ist. Jedoch werden in beiden Solarzellen durch die Verminderung der energetischen Barriere zwischen Löcherleiter und Oligothiophen die Situation für die Injektion von Löchern verbessert. Die Ursache der unterschiedlichen Kennlinienform unter Verwendung der Oligothiophene DCV5T-Bu und DCV5T-Et als Donator und C₆₀ als Akzeptor soll in diesem Kapitel mit Hilfe von UPS- und Strom-Spannungs-Messungen sowie durch die Bestimmung der Löcherbeweglichkeit in den Oligothiophenderivaten untersucht werden.

5.2.1 UPS-Untersuchungen an der DCV5T-Bu/C₆₀- und DCV5T-Et/C₆₀-Grenzfläche

Mit Hilfe von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) sollen die energetische Lage und die Bandverbiegung an der Grenzfläche zwischen den beiden Oligothiophenderivaten und C₆₀ untersucht werden. Zudem wird die Ausbildung von Grenzflächendipolen ermittelt. Für die UPS-Messungen wurde ITO-beschichtetes Glas als Substrat verwendet, um die gleichen Bedingungen wie in der Solarzelle zu gewährleisten. Um ein eventuelles Aufladen der Schichten mit positiven Ladungsträgern zu vermeiden, wird analog zur Solarzelle in PII-Struktur eine 1 nm dicke Gold-Schicht sowie 10 nm p-dotiertes NPD als Löcherleiter verwendet. Darauf wird jeweils 10 nm DCV5T-Bu bzw. DCV5T-Et präpariert und dann schichtweise C₆₀ aufgedampft. Die Messungen an den C₆₀-Schichten wurden bei 0,26; 0,52; 0,91; 1,56; 2,6; 7,8 und 15,6 nm Schichtdicke durchgeführt. Das Spektrum der 15,6 nm C₆₀-Schicht auf DCV5T-Et wird auf Grund von Problemen des Photoelektronenspektrometer-Detektors während der Messung nicht zur Auswertung verwendet. Ebenfalls wurde ein UPS-Spektrum der NPD- und Oligothiophenschichten aufgenommen. In Abbildung 5.38 sind die Lage des HBEC und des HOMO der Oligothiophen- und C₆₀-Schichten dargestellt.

In beiden Spektren ist bis zu einer Schichtdicke des C₆₀ von etwa 0,91 nm das HOMO des Oligothiophens zu erkennen. Dabei verschiebt sich die Position des HOMO-Niveaus des Oligothiophens an der Grenzfläche zu höheren Bindungsenergien. Ebenso verschiebt sich die Lage des Ionisationspotentials des C₆₀ an der Grenzfläche zu höheren Bindungsenergien. Die Verschiebung des HBEC bei der Deposition von kleinen Mengen an C₆₀ ist in beiden Fällen nur minimal und beträgt 0,1-0,2 eV. Bei höheren Schichtdicken geht diese Verschiebung wieder zurück.

Bei der Betrachtung der Spektren im Bereich des HBEC (linker Graph) fällt auf, dass der Anstieg des HBEC in Abbildung 5.38 a) (C₆₀ auf DCV5T-Bu) steiler ist als in Abbildung 5.38 b) (C₆₀ auf DCV5T-Et). Auf Grund der gleichen Lage der HOMO-Niveaus zum Fermi-niveau führt dieses zu einem Unterschied im Ionisationspotential des C₆₀. Nach den Messungen in Abbildung 5.38 a) ergibt sich ein Wert von 6,6 eV und nach den Messungen in Abbildung 5.38 b) von 6,45 eV für das Ionisationspotential des C₆₀. Diese Diskrepanz ist eindeutig dem

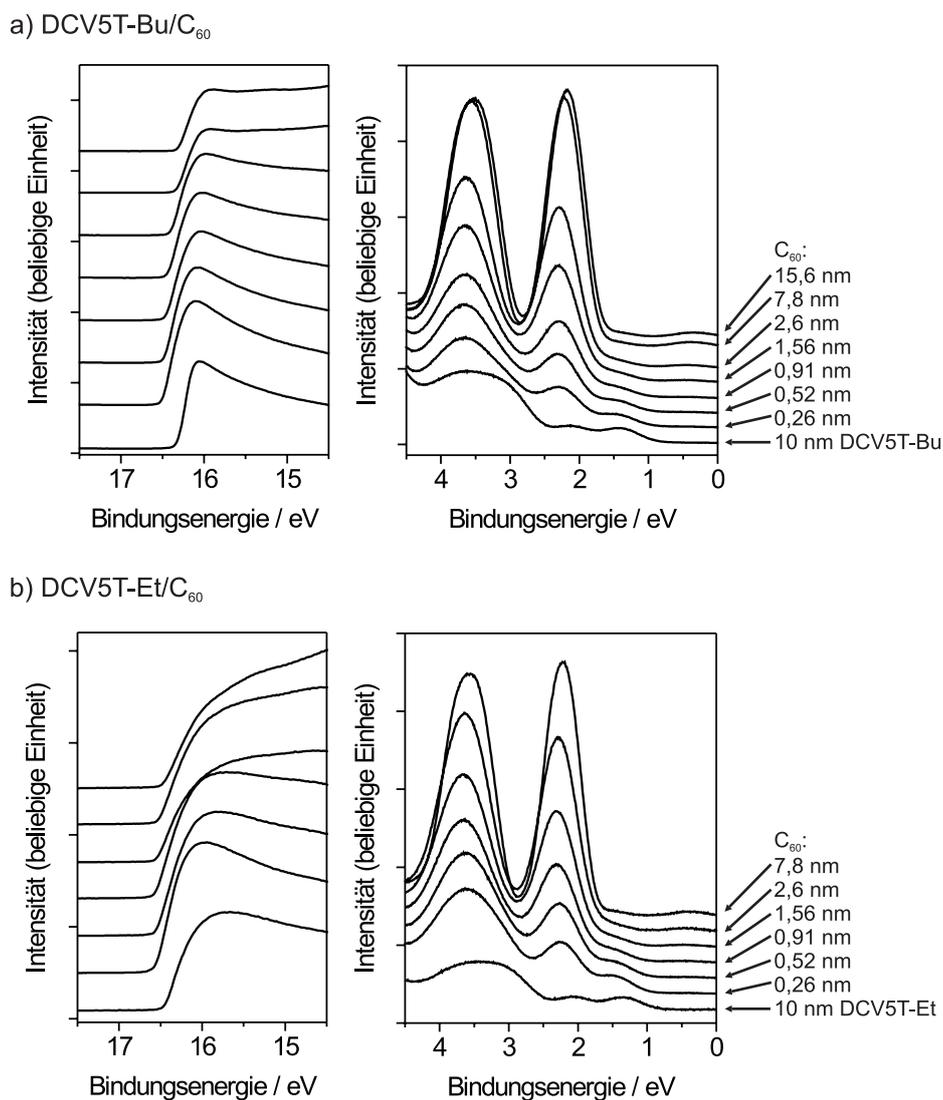


Abbildung 5.38: UPS-Spektren zur Bestimmung des HBEF und des HOMO der schichtweise aufgetragenen C₆₀-Schichten auf a) DCV5T-Bu und b) DCV5T-Et.

unterschiedlich steilen Anstieg des HBEF zu zuordnen und ist ein Hinweis auf die mögliche Messungenauigkeit.

Interessant ist die Betrachtung der energetischen Anordnung der organischen Schichten und die Bandverbiegung an der Grenzfläche der Oligothiophenderivate zum C₆₀. Dies ist in Abbildung 5.39 schematisch dargestellt.

In beiden Strukturen in Abbildung 5.39 ist eine vergleichbare energetische Anordnung der organischen Schichten zueinander zu beobachten. Demnach ist die Bandverbiegung zwischen beiden Niveaus in etwa gleich und vergleichsweise gering wie für intrinsische Materialien zu erwarten. In beiden Strukturen kommt es zur Ausbildung eines Grenzflächendipols von 0,2 eV bei der Verwendung des DCV5T-Bu und 0,11 eV im Fall von DCV5T-Et. Der Grenzflächen-

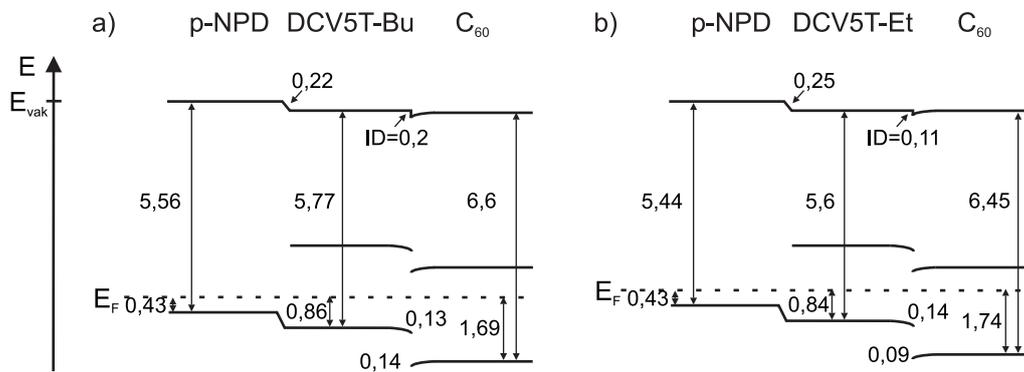


Abbildung 5.39: Schematische Darstellung der energetischen Anordnung der Schichtfolgen p-NPD / Oligothiophen / C₆₀ unter Verwendung der Derivate DCV5T-Bu und DCV5T-Et (Angaben in eV). In beiden Fällen ist die Bandverbiegung am Übergang zwischen Oligothiophen und Fulleren in etwa gleich. Der Grenzflächendipol zwischen den Oligothiophenen und C₆₀ ist innerhalb der Messgenauigkeit als identisch anzusehen. Ebenfalls kommt es zur Ausbildung einer gleich großen Löcherinjektionsbarriere zwischen dem dotierten Löcherleiter und dem Oligothiophen.

dipol kann innerhalb der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden und gibt daher keinen Aufschluss auf eine veränderte Anordnung der Materialien. Der energetische Abstand des HOMO-Niveaus vom Fermi-niveau ist für die organischen Materialien in den beiden Schichtaufbauten ebenfalls nahezu identisch. Beim Übergang des p-dotierten Löcherleiter zum Oligothiophen kommt es bei beiden Materialien zur Ausbildung einer Injektionsbarriere für Löcher von etwa 0,22 eV bzw. 0,25 eV. Diese Tatsache könnte auf die Ausbildung eines gleichen Grenzflächendipols schließen lassen.

So sind die Positionen der Energieniveaus der organischen Materialien in den beiden Solarzellenstrukturen annähernd identisch. Das bedeutet, dass die Messungen bezüglich der energetischen Anordnung der photoaktiven Schichten innerhalb der Solarzelle mit Hilfe von UPS keine Erklärung der unterschiedlichen Kennlinienform der Solarzellen mit DCV5T-Bu oder DCV5T-Et als Donator und C₆₀ als Akzeptor liefert. Als nächstes wird nun die Injektion von Löchern in den beiden Materialien überprüft.

5.2.2 Injektionsverhalten von Löchern in DCV5T-Bu und DCV5T-Et

Eine wichtige Eigenschaft organischer Materialien für die Verwendung in photovoltaischen Bauelementen ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ in dünnen Schichten. Sie beeinflusst unter anderem die Rekombinationswahrscheinlichkeit in Solarzellen und ist somit eine wichtige Kenngröße des Materials. In Simulationen von Strom-Spannungs-Kennlinien wird zum Beispiel auch der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeiten auf die Dissoziation und Rekombination von Ladungsträger in Organischen Solarzellen (z.B. in Polymersolarzellen [114]) berücksichtigt. Zur Abschätzung der Löcherbeweglichkeit in Oligothiophenschichten wird in

dieser Arbeit die Methode der raumladungsbegrenzten Ströme (engl.: space charge limited current, kurz: SCLC) verwendet. Neben der Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit lassen sich hierbei auch Unterschiede in der Injektion von Ladungsträgern zwischen verschiedenen Materialien untersuchen. Diesbezüglich wird hier die Injektion von Löchern vom dotierten Löcherleiter zu DCV5T-Bu bzw. DCV5T-Et untersucht. Dazu wurde der folgende Aufbau verwendet:

ITO / Au (1 nm) / p-NPD (30 nm) / Oligothiophen / p-NPD (20 nm) / p-ZnPc (11,4 nm) /
Au (50 nm)

Die Schichtdicke der Oligothiophenderivate DCV5T-Bu und DCV5T-Et wurde jeweils zu 75 nm gewählt. Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 5.40 a) dargestellt.

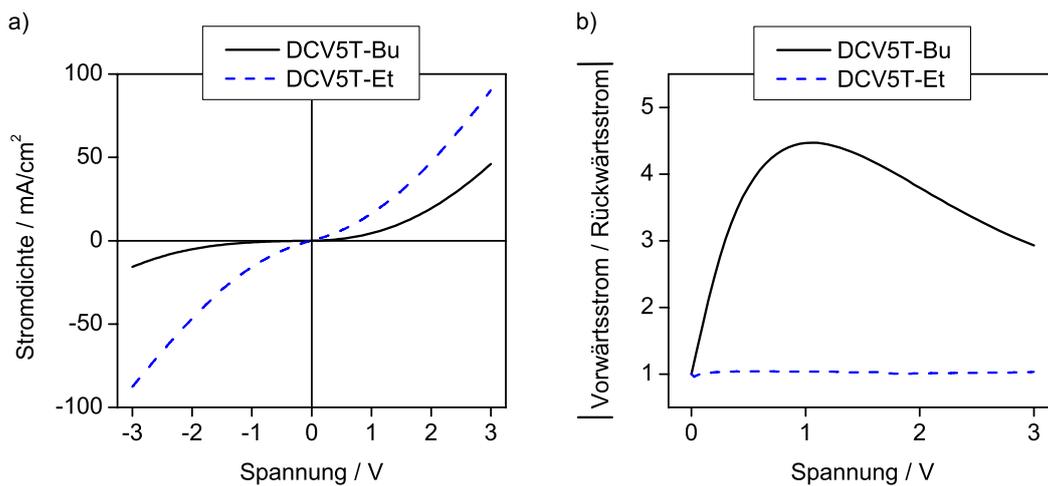


Abbildung 5.40: a) Strom-Spannungs-Kennlinien zur Untersuchung der Injektionsunterschiede zwischen den dotierten Löcherleitern und den Oligothiophenderivaten; b) das Verhältnis der Vorwärts- und Rückwärtsströme der beiden Derivate verdeutlichen den Unterschied in den Injektionseigenschaften.

Eine Injektion von Löchern über ITO / Au / p-NPD ist bei Spannungen kleiner 0 V gewährleistet und wird in dieser Arbeit als Rückwärtsrichtung bezeichnet. Für Spannungen größer 0 V kommt es zur Injektion von Löchern über Au / p-ZnPc / p-NPD, dies entspricht der Vorwärtsrichtung. In Abbildung 5.40 a) sind zwei entscheidende Punkte auffällig. Einerseits weist das Bauelement unter Verwendung des DCV5T-Et höhere Stromdichten als das Bauelement unter Verwendung des DCV5T-Bu auf, welches auf eine höhere Löcherbeweglichkeit schließen lässt und andererseits ergibt sich für das Bauelement unter Verwendung des Materials DCV5T-Bu eine asymmetrische Kennlinienform, wohingegen die Kennlinie unter Verwendung des Derivats DCV5T-Et symmetrisch ist. Dieses wird insbesondere in Abbildung

5.40 b) deutlich, denn hier ist der Betrag des Verhältnisses aus Vorwärtsstrom und Rückwärtsstrom über die Spannung aufgetragen. Auf Grund der symmetrischen Form der Kennlinie unter Verwendung des DCV5T-Et kann ein Injektionsproblem zwischen den p-dotierten Schichten und den Kontakten ausgeschlossen werden. Der Unterschied in der Symmetrie der Kennlinienform unter Verwendung der beiden Derivate lässt auf eine unterschiedliche Injektionsdynamik bei der Injektion der Löcher zwischen dem dotierten Löcherleiter NPD und den Oligothiophenderivaten schließen. Eine Erklärung dieses Unterschieds kann an dieser Stelle bisher nur hypothetisch erfolgen.

Da es in den beiden Strukturen zu Injektionsunterschieden zwischen dem Löcherleiter und dem Oligothiophen kommt, wird hier nur der Übergang vom Löcherleiter zur ersten Lage der Oligothiophene betrachtet. Eine Wechselwirkung kann hier unter anderem zwischen den Cyanogruppen und den Wasserstoffatomen (CN...H) entstehen [92]. Aber auch die Wechselwirkung zwischen den Alkyl-Seitengruppen scheint eine entscheidende Rolle in der Packung der Moleküle zu haben. Dieses wurde an Quarterthiophenen mit unterschiedlich langen Seitengruppen ermittelt [115]. Die räumliche Nähe der Nachbarmoleküle an der Grenzfläche zum Löcherleiter kann so ebenfalls durch die unterschiedliche Länge der Seitengruppe der beiden Oligothiophene beeinflusst sein. Auch wenn die Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopieuntersuchungen in Kapitel 4.5 auf ein amorphes Wachstum der Oligothiophene in der Schicht hindeuten, kann eine Vorzugsrichtung der Anordnung der Moleküle im Film nicht ausgeschlossen werden. Dies würde ebenfalls die Rotverschiebung der Absorption des Films im Vergleich zur Absorption in Lösung widerspiegeln (siehe Kapitel 4.2). Die Anordnung könnte durch die Länge der Seitenkette des Moleküls beeinflusst werden und so zu dem erhaltenen Injektionsverhalten führen. Der räumliche Abstand der ersten DCV5T-Bu-Monolage könnte so auf Grund der längeren Seitengruppen einen höheren räumlichen Abstand zum Löcherleiter besitzen als die erste Monolage des DCV5T-Et. Bei der Deposition des Löcherleiters auf die Schicht DCV5T-Bu scheint sich dann aber ein amorpher Zustand der Schicht ausgebildet zu haben, was sich in der verbesserten Injektion von Löchern äußert. Durch eine unterschiedliche Morphologie im Wachstum der DCV5T-Bu-Schicht könnte die Injektion zwischen dem Löcherleiter und dem Oligothiophenderivat DCV5T-Bu variieren. Die erschwerte Injektion ist in diesem Fall über den Kontakt ITO / Au / p-NPD gegeben und kann so einer Solarzelle mit PII-Struktur gleichgesetzt werden. Dieses Injektionsproblem tritt nicht bei der Verwendung des DCV5T-Et auf und könnte so die veränderte Strom-Spannungskennlinienform der Solarzelle unter Verwendung dieses Oligothiophenderivats erklären.

Diese Hypothese stellt einen Erklärungsansatz dar. Unterschiede in der Löcherbeweglichkeit in den beiden Derivaten bieten jedoch ebenfalls die Möglichkeit, den Unterschied in der Solarzellenkennlinie zu erklären. Die Löcherbeweglichkeiten in den beiden Materialien werden hierzu im folgenden Abschnitt abgeschätzt.

5.2.3 Ladungsträgerbeweglichkeit

Es werden zusätzlich für beide Oligothiophenderivate die Löcherbeweglichkeiten mit Hilfe der Methode der raumladungsbegrenzten Ströme bestimmt. Dabei wurden die Materialien ohne zuvor durchgeführte thermische Gradientensublimation verwendet. Die Bauelemente werden durch eine schrittweise Erhöhung des Spannungsbereichs mehrmals vermessen. Einen Einfluss von hohen angelegten Spannungen auf die Kennlinie kann durch den Vergleich mit Kennlinien, welche im Spannungsbereich bei kleinen Spannungen ermittelt werden, ausgeschlossen werden.

DCV5T-Bu

Zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit in DCV5T-Bu wurde der folgende Aufbau genutzt:

ITO / Au (1 nm) / p-NPD (30 nm) / DCV5T-Bu (x) / p-NPD (20 nm) / p-ZnPc (11,4 nm)
/ Au (50 nm)

Die Schichtdicken des DCV5T-Bu wurden zu 45, 60 und 75 nm gewählt. Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 5.41 a) dargestellt. Ebenfalls wurde hier das Verhältnis aus Vorwärtsstrom zu Rückwärtsstrom über die Spannung bestimmt, Abbildung 5.41 b).

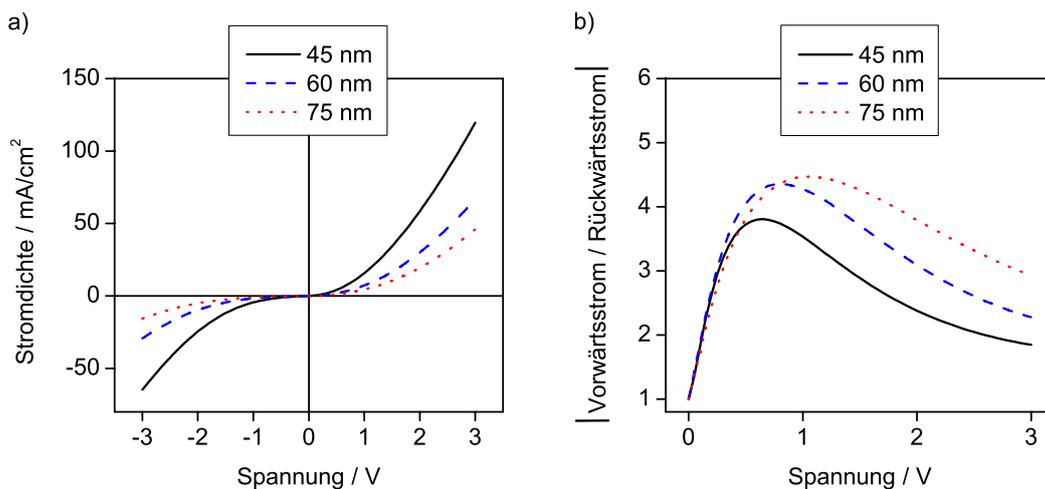


Abbildung 5.41: a) Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauelemente zur Bestimmung der Löcherbeweglichkeit im Derivat DCV5T-Bu. Die Struktur der Bauelemente lautet: ITO / Au (1 nm) / p-NPD (30 nm) / DCV5T-Bu / p-NPD (20 nm) / p-ZnPc (11,4 nm) / Au (50 nm). Die Schichtdicken des DCV5T-Bu betragen 45, 60 und 75 nm. b) Verhältnis aus Vorwärts- zu Rückwärtsstrom der gemessenen Kennlinien.

In allen drei Kennlinien tritt das zuvor beschriebene asymmetrische Verhalten auf. Der Unterschied in den Stromdichten steigt im Bereich bis 0,6 V (45 nm DCV5T-Bu) bzw. bis 1,05 V (75 nm DCV5T-Bu) an und fällt dann bei höheren Spannungen wieder ab. Die Bauelemente wurden so vermessen, dass der Rückwärtsstrom ($U < 0$ V) einer Löcherinjektion vom ITO-Kontakt und der Vorwärtsstrom ($U > 0$ V) einer Löcherinjektion vom Au-Kontakt entspricht. Diese Tatsache lässt Injektionsprobleme der Löcher über die Seite ITO / Au / p-NPD vermuten. Deshalb werden zur Auswertung der Löcherbeweglichkeit im Oligothiophenderivat DCV5T-Bu nur die Messungen in Vorwärtsrichtung betrachtet, da hier geringere Injektionsprobleme von Löchern auftreten. Zur Auswertung werden in Abbildung 5.42 a) die Strom-Spannungs-Kennlinien für die drei verschiedenen DCV5T-Bu-Schichtdicken in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. In Abbildung 5.42 b) sind auch die Stromdichten bei angelegten Spannungen von 1, 2 und 3 V in Abhängigkeit der DCV5T-Bu-Schichtdicke dargestellt.

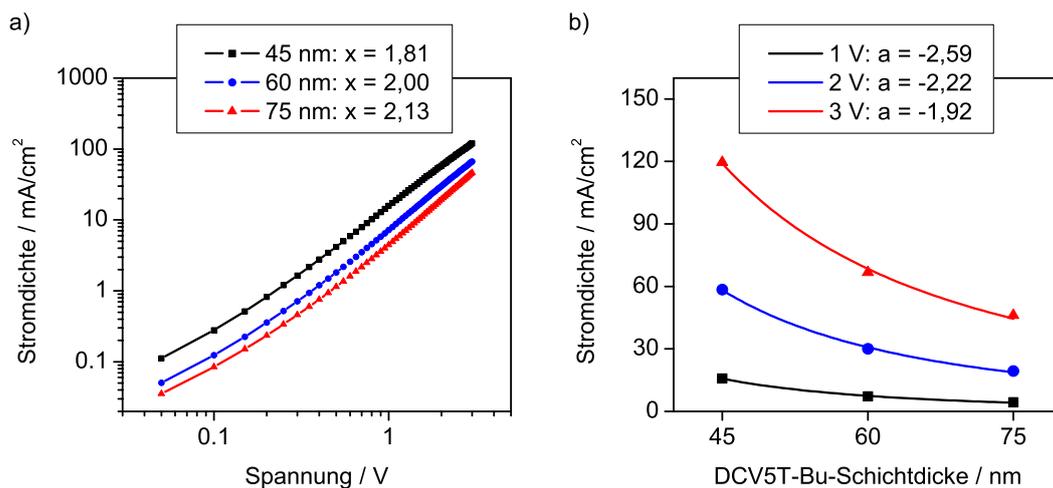


Abbildung 5.42: a) Doppellogarithmische Auftragung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauelemente zur Bestimmung der Löcherbeweglichkeit in DCV5T-Bu. Der Exponent x entsprechend der Anpassung $j \propto U^x$ ist in der Legende angegeben. b) Abhängigkeit der Stromdichte bei 1, 2 und 3 V von der DCV5T-Bu-Schichtdicke, zusätzlich ist die Anpassung entsprechend $j \propto d^a$ dargestellt und der Faktor a ist in der Legende angegeben.

Zunächst muss geprüft werden, ob die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien dem Fall der raumladungsbegrenzten Ströme entsprechen. Das bedeutet, nach Gleichung 2.8 muss $j \propto U^2$ und $j \propto d^{-3}$ gelten. Für den Anstieg der Stromstärke mit der Spannung wurde in Abbildung 5.42 a) für den Spannungsbereich 0,25-3 V die Gleichung 2.8 an die Messwerte angepasst. Dabei ergab sich für den Exponenten x die folgenden Werte: $x(45 \text{ nm}) = 1,81$; $x(60 \text{ nm}) = 2,00$ und $x(75 \text{ nm}) = 2,13$. So entsprechen die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien in etwa dem Verhältnis $j \propto U^2$. Ein Ansteigen des Faktors x mit steigender Schichtdicke zeigt, dass der Einfluss von injektionsbegrenzung des Stroms mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

In Abbildung 5.42 b) sind die Stromdichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei angelegten Spannungen von 1, 2 und 3 V graphisch dargestellt. Zusätzlich ist eine Anpassung entsprechend $j \propto d^a$ gezeigt, wobei der Betrag des Anstiegs a mit zunehmender Spannung sinkt. So erreicht a einen Wert von -2,59 bei 1 V angelegter Spannung, -2,22 bei 2 V und -1,92 bei 3 V. Entsprechend der Theorie werden die Ströme vollständig durch die aufgebaute Raumladung begrenzt, wenn $a=-3$ gilt. Das ist hier nicht der Fall und so kommt es zu einer Überlagerung von raumladungs- und injektionsbegrenzten Strömen [116]. Jedoch kann auch ausgeschlossen werden, dass es sich um reine Injektionsbegrenzung handelt, denn dann müssten die Ströme unabhängig von der Schichtdicke des DCV5T-Bu sein. Die Änderung des Koeffizienten a mit variierter angelegter Spannung kann dabei so verstanden werden, dass bei höherer Injektionsrate, also bei höheren angelegten Spannungen, das Fermi-niveau im DCV5T-Bu auf Grund der höheren Ladungsträgeranzahl näher am HOMO des Oligothiophens liegt und so die Injektionsbarriere zum Löcherleiter erhöht wird. Dies ist bei geringen Spannungen, also bei geringer Ladungsträgerinjektion weniger ausgeprägt. Bei Verwendung von NPD als Löcherleiter beeinflusst also die Injektionsbegrenzung die gemessene Kennlinie. Eine barrierefreie Injektion erfordert wohl nicht nur ähnliche HOMO-Niveaus des Löcherleiters und des Oligothiophens, vielmehr werden wahrscheinlich auch morphologische Ursachen oder die Ausbildung von Grenzflächendipolen einen Einfluss auf die Injektion der Ladungsträger haben. Die Suche nach einem geeigneten Kontaktmaterial ist aber vor allen Dingen mit einem hohen Materialaufwand des Oligothiophens gleichzusetzen, welches innerhalb dieser Doktorarbeit nicht zur Verfügung stand. So wird hier nur eine Abschätzung der Beweglichkeit der Löcher durchgeführt, in der die Injektionsbegrenzung des Stroms nicht berücksichtigt wird.

Hierfür wird die Probe mit der 60 nm DCV5T-Bu-Schicht verwendet, da diese einen Anpassungsfaktor der Stromdichte an die Spannung von $x=2$ aufweist. Unter Annahme einer Dielektrizitätskonstanten von 3,5 [117] kann ein Wert von $4,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die Löcherbeweglichkeit im Oligothiophen DCV5T-Bu abgeschätzt werden. Für Materialien, welche ebenfalls in Solarzellen verwendet werden, wurden Beweglichkeiten von $3,1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für C_{60} und $8,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für CuPc [118] publiziert. Im Vergleich dazu ist die Löcherbeweglichkeit auf dem DCV5T-Bu sehr gering.

DCV5T-Et

Hier wird analog der gleiche Aufbau des Bauelements zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit verwendet:

ITO / Au (1 nm) / p-NPD (30 nm) / DCV5T-Et (x) / p-NPD (20 nm) / p-ZnPc (11,4 nm) / Au (50 nm).

Da dieses Material eine höhere Löcherbeweglichkeit vermuten lässt, war es notwendig, Bauelemente mit höheren Schichtdicken zu präparieren. Dabei wurden die Schichtdicken zu 75, 90 und 150 nm gewählt. Wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt, handelt es sich um symmetrische Kennlinien bei der Verwendung von DCV5T-Et als intrinsisches Schichtmaterial. In Abbildung 5.43 sind die Kennlinien unter Verwendung der variierten DCV5T-Et-Schichtdicke in linearer Auftragung gezeigt.

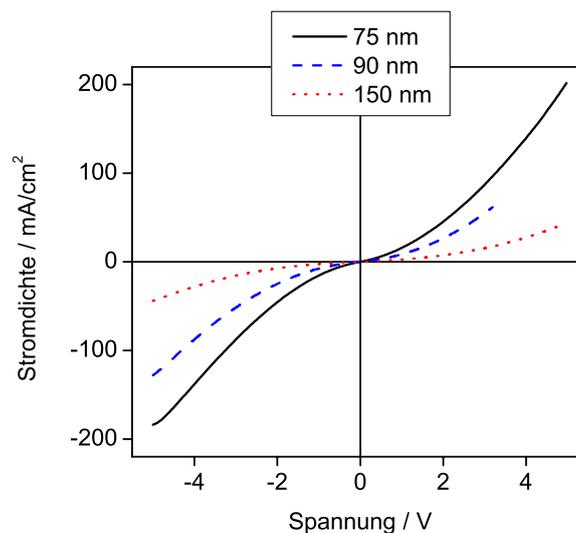


Abbildung 5.43: Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauelemente zur Bestimmung der Löcherbeweglichkeit im Derivat DCV5T-Et. Die Struktur der Bauelemente lautet: ITO / Au(1 nm) / p-NPD (30 nm) / DCV5T-Et / p-NPD (20 nm) / p-ZnPc (11,4 nm) / Au (50 nm). Die Schichtdicken des DCV5T-Et wurden zu 75, 90 und 150 nm gewählt.

Die Injektion von Löchern über den Kontakt ITO / Au / p-NPD ist wieder für Spannungen kleiner 0 V gewährleistet. Für Spannung größer 0 V werden die Ladungsträger über den Kontakt Au / p-ZnPc / p-NPD in das Bauelement injiziert.

Die Kennlinie des Bauelements unter Verwendung der 90 nm dicken DCV5T-Et-Schicht ist in Abbildung 5.43 nur bis zu einer Spannung von 3,2 V dargestellt, da dieses Bauelement anschließend einen Kurzschluss aufwies. Auf Grund der Symmetrie der Kennlinie wird für die Bestimmung der Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung die Kennlinie in Rückwärtsrichtung verwendet. In Abbildung 5.44 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der drei Bauelemente in doppellogarithmischer Darstellung gezeigt. Ebenso ist die Abhängigkeit der Stromdichte von der Schichtdicke bei angelegten Spannungen von 1, 2 und 3 V dargestellt. Dabei werden die Werte für die Stromdichten des Bauelements unter Verwendung der 90 nm dicken DCV5T-Et-Schicht in Vorwärtsrichtung genutzt.

Für die Kennlinien ist in Abbildung 5.44 a) der Exponent x aus der Anpassung $j \propto U^x$ in der Legende angegeben. Dabei wurde hier der Bereich zwischen 2,5 und 5 V angepasst, da

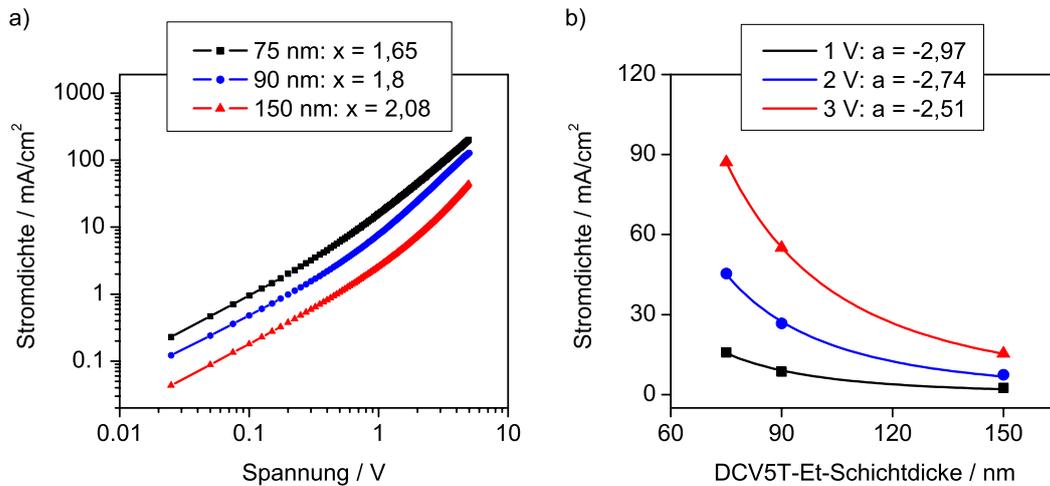


Abbildung 5.44: a) Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauelemente zur Bestimmung der Löcherbeweglichkeit im Derivat DCV5T-Et. b) Abhängigkeit der Stromdichte von der DCV5T-Et-Schichtdicke bei 1, 2 und 3 V sowie Angabe der ermittelten Anpassungsparameter.

erst in diesem Spannungsbereich eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten und der Anpassung erreicht wird. Entsprechend der Theorie folgt die Kennlinie für kleine Spannung einem linearen Anstieg. Für die Kennlinie unter Verwendung der 150 nm dicken DCV5T-Et-Schicht nimmt dieser Faktor in etwa den Wert 2 an. Das bedeutet, dass in der dicken Schicht durchaus der Strom durch die Raumladung begrenzt wird. Für die beiden Bauelemente kleinerer Schichtdicke ergibt sich ein Wert kleiner 2, ähnlich dem Verhältnis der Probe unter Verwendung einer 45 nm DCV5T-Bu aus dem Abschnitt zuvor. Reine Injektionsbegrenzung kann hier ebenfalls ausgeschlossen werden, denn dann müssten die Ströme unabhängig von der Schichtdicke des DCV5T-Et sein.

In Abbildung 5.44 b) ist die Abhängigkeit der Stromdichte über die Schichtdicke bei angelegten Spannungen von 1, 2 und 3 V dargestellt. Ebenfalls ist die Anpassung entsprechend $j \propto d^a$ gezeigt und die ermittelten Werte für a sind in der Legende angegeben. Der Faktor entspricht zumindest für geringe angelegte Spannungen in etwa dem Wert -3, welcher im Fall von raumladungsbegrenzten Strömen auftritt. Analog zu den Bauelementen unter Verwendung von DCV5T-Bu ist auch hier ein Ansteigen des Faktors mit steigender Spannung zu erkennen. Dies bedeutet, dass auch hier eine Injektionsbegrenzung der Ströme nicht ausgeschlossen werden kann.

Aus den bisher gewonnenen Daten kann aber auch hier zumindest eine Abschätzung der Beweglichkeit der Löcher auf dem DCV5T-Et durchgeführt werden. Hierbei wird die Injektionsbegrenzung des Stroms nicht berücksichtigt. Dazu wird die Anpassung für das Bauelement unter Verwendung der 150 nm dicken DCV5T-Et-Schicht und die Gleichung 2.8 genutzt. Die Löcherbeweglichkeit in DCV5T-Et beträgt dementsprechend in etwa $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Nach dieser Abschätzung ist die Beweglichkeit der Löcher in DCV5T-Et um nahezu eine Größenordnung höher als in DCV5T-Bu. Diese Tatsache könnte ebenfalls ein Erklärung für die Unterschiede in der Kennlinienform der Solarzellen unter Verwendung dieser beiden Materialien liefern. Bei geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten kann es zu einer erhöhten Rekombinationsrate kommen. Bei Spannungen nahe der Leerlaufspannung ist das innere elektrische Feld und so der Antrieb der Ladungsträger gering. In diesem Bereich kann die Wahrscheinlichkeit der Rekombination in Materialien mit geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten höher sein als in Materialien mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten, denn die Ladungsträger verbleiben länger in räumlicher Nähe zueinander. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit in DCV5T-Bu geringer ist als in DCV5T-Et, bedeutet das, dass hier in der Nähe der Leerlaufspannung wahrscheinlich höhere Rekombinationsraten zu erwarten sind, was die Kennlinienform dementsprechend beeinflusst.

Die höhere Löcherbeweglichkeit könnte dabei ein Ergebnis der kürzeren Alkylgruppen im DCV5T-Et sein. Dadurch könnte der räumliche Abstand nächster Nachbarn im DCV5T-Et, wie zuvor erwähnt, geringer als im DCV5T-Bu sein und so den Hoppingtransport der Ladungsträger erleichtern.

5.3 DCV5T-EDOT als Donatormaterial

Im Kapitel 5.2 wurde der Einfluss einer Änderung der Länge der Alkylgruppen des Oligothiophens betrachtet. Dabei wurde die Butyl- auf eine Ethyl-Gruppe verkürzt und eine Änderung im Verhalten der Injektion der Löcher zwischen Löcherleiter und Oligothiophen beobachtet. Ein Einfluss auf die Absorption und Lumineszenz sowie die energetische Lage des Ionisationspotentials und der erhaltenen Leerlaufspannung in Solarzellen basierend auf den gleichen Akzeptor konnte nicht festgestellt werden.

In diesem Abschnitt soll nun die Änderung der Thiophenkette durch den Austausch des ersten und fünften Thiophenrings mit so bezeichneten EDOT-Gruppen untersucht werden. In Abbildung 5.45 sind diesbezüglich die chemischen Strukturen des zuvor verwendeten DCV5T-Bu sowie DCV5T-EDOT zur Wiederholung dargestellt.

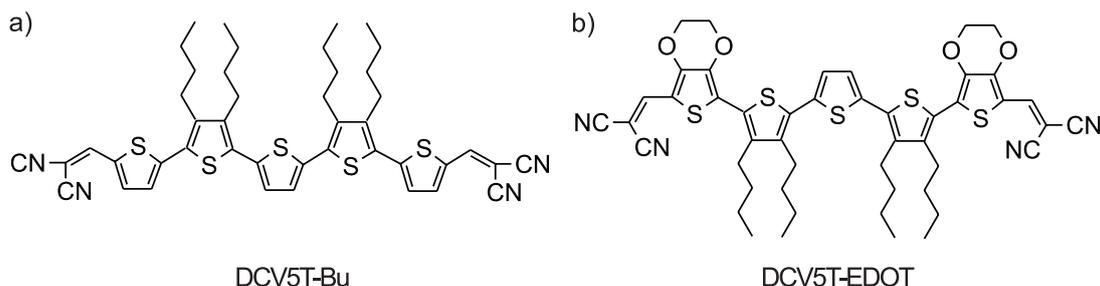


Abbildung 5.45: Chemische Struktur der Oligothiophenderivate a) DCV5T-Bu und b) DCV5T-EDOT.

Durch die zusätzlichen Ethylendioxy-Gruppen am ersten und fünften Thiophenring sollte der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO-Niveau im Vergleich zum DCV5T-Bu verringert sein [87]. Diese Tatsache ist auch in der im Vergleich zum DCV5T-Bu rotverschobenen Absorption ersichtlich (siehe Kapitel 4.2). Nach quantenchemischen Rechnungen, welche von Prof. Dr. Horst Hartmann an der TU Dresden durchgeführt wurden, kommt es auch zu einer Verringerung des Ionisationspotentials unter Verwendung der EDOT-Gruppen im Vergleich zu unsubstituierten Thiophenen. Dieses ist aus den CV-Messungen in Abschnitt 4.6 nicht ersichtlich. Jedoch wurden die entsprechenden Messungen in Lösung durchgeführt. Falls es zu einer Erhöhung des HOMO-Niveaus des DCV5T-EDOT im Vergleich zum DCV5T-Bu kommt, könnte bei Verwendung des DCV5T-EDOT als Donator und C₆₀ als Akzeptor in einer Organischen Solarzelle eine geringere Leerlaufspannung zu erwarten sein. Das bedeutet, dass es möglich sein müsste, unter Verwendung von Löchermaterialien mit energetisch höheren Fermi-Niveau im Kontakt zum DCV5T-EDOT Löcher zu injizieren, ohne dass diese eine energetische Barriere überwinden müssen. Das war bei der Verwendung von DCV5T-Bu oder DCV5T-Et nicht gegeben, so dass nur Löcherleiter mit hohen Ionisationspotentialen verwendet werden konnten. Eine Prüfung dieses Sachverhalts wurde mit Hilfe von zwei Solarzellen durchgeführt, wobei folgende Schichtstruktur verwendet wird:

Zelle 21: ITO / Au (1 nm) / p-MeO-TPD (40 nm) / MeO-TPD (5 nm) / DCV5T-EDOT (4,3 nm) / C₆₀ (58,4 nm) / BPhen (6 nm) / Al (90 nm)

Zelle 22: ITO / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / TNATA (5 nm) / DCV5T-EDOT (7 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Als Löcherleiter wurde entweder MeO-TPD oder TNATA verwendet, welche beide ein HOMO von etwa -5,1 eV aufweisen. Beim Heizen des DCV5T-EDOT auf Sublimationstemperatur im Vakuum zeigt sich heraus, dass dieses Material thermisch instabil ist. Das bedeutet, dass eine große Menge an Material beim Heizen im Vakuum zersetzt wird und im Tiegel verbleibt. Deshalb konnten nur geringe Schichtdicken des Materials in der Solarzellenstruktur präpariert werden. In Abbildung 5.46 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen graphisch dargestellt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Beide Kennlinien weisen eine Leerlaufspannung von etwa 0,86 V auf, was darauf schließen lässt, dass das HOMO des DCV5T-EDOT im Vergleich zum HOMO von DCV5T-Bu etwa 0,15 eV energetisch höher liegt und damit einen Wert von etwa -5,45 eV aufweist. Dies beweist, dass es zumindest bei der Verwendung der beiden Materialien in dünnen Filmen zu einer veränderten HOMO-Lage kommt.

Beide Kennlinien in Abbildung 5.46 weisen keinen S-Knick auf, so dass für die Injektion der Löcher zwischen dem Löcherleiter und dem Oligothiophen keine energetischen Barrieren existieren sollten. Allerdings ist bei Erhöhung der Schichtdicke eine Verschlechterung im Füllfaktor ersichtlich (von etwa 44,1 % auf 36,6 %), welches vermutlich durch einen hö-

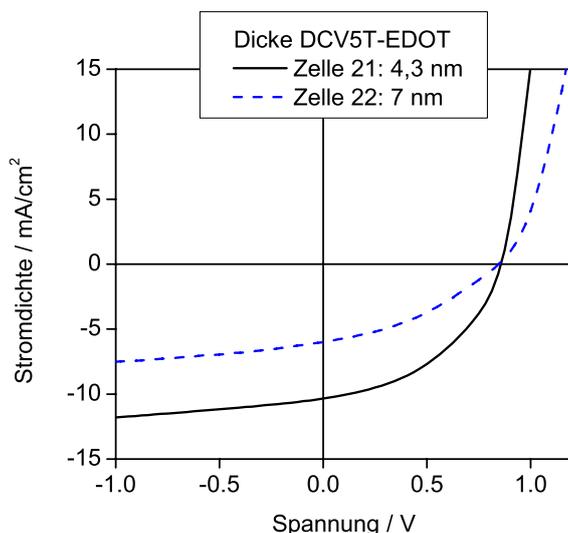


Abbildung 5.46: Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen 21 (unter 129 mW/cm^2) und 22 (unter 105 mW/cm^2) unter Verwendung des DCV5T-EDOT als Donatormaterial.

heren Serienwiderstand auf Grund der veränderten Schichtdicke des Oligothiophens verursacht wird. Jedoch könnte hier auch eine geringe energetische Barriere zwischen Löcherleiter und Oligothiophen auftreten und den Füllfaktor der Kennlinie begrenzen. Ebenfalls nimmt der Sättigungsfaktor mit steigender Schichtdicke zu (von 1,14 für die Solarzelle mit 4,3 nm DCV5T-EDOT auf 1,25 für die Zelle 22). So werden freie Ladungsträger beim Abfließen zu den Kontakten gehindert, welches wahrscheinlich ebenfalls durch die dickere Schicht des Oligothiophens verursacht wird. Erst beim Anlegen einer höheren negativen Spannung an Zelle 22 können mehr freie Ladungsträger zu den Kontakten fließen. Ein Einfluss einer eventuellen teilweisen Zersetzung des Materials beim Heizen im Vakuum kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Ein großer Unterschied ist in den Kurzschlussstromdichten zu sehen. Dies kann nicht allein durch die ca. 6,4 nm dickere C_{60} -Schicht der Zelle 21 und auch nicht durch die unterschiedliche Sättigung erklärt werden. Beim Vergleich der Stromdichten bei -1 V ist ebenfalls ein großer Unterschied sichtbar. In der Solarzelle mit nur 4,3 nm DCV5T-EDOT beträgt die Stromdichte bei -1 V $8,93 \text{ mA/cm}^2$, in der Solarzelle B unter Verwendung einer 7 nm dicken Schicht hingegen nur $7,22 \text{ mA/cm}^2$. Wie zuvor erwähnt, ist die Stabilität des Materials sehr gering, so dass Aussagen über den Reinheitsgrad des Materials in den Schichten der Solarzelle schwierig sind. So könnte im Vergleich in der dünneren Schicht eine höhere Reinheit des Materials vorliegen und dadurch eine höhere Stromdichte im Vergleich zur Solarzelle mit der 7 nm dicken DCV5T-EDOT-Schicht erzeugen.

Mit den Solarzellen unter Verwendung des DCV5T-EDOT als Donator und C_{60} als Akzeptor

	Schichtdicke	j_{sc} norm.	j_{-1V} norm.	U_{oc}	FF	Sättigung	η
	DCV5T-EDOT [nm]	[mA/cm ²]	[mA/cm ²]	[V]	[%]		[%]
Zelle 21	4,3	7,83	8,93	0,86	44,1	1,14	3,0
Zelle 22	7,0	5,72	7,22	0,85	36,6	1,25	1,8

Tabelle 5.10: Kurzschlussstromdichte (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur), Stromdichte bei -1 V, Leerlaufspannung, Füllfaktor, Sättigungsfaktor und Effizienz (ohne spektrale Korrektur) der Solarzellen unter Verwendung des DCV5T-EDOT als Donator.

konnte gezeigt werden, dass sich eine geringe Leerlaufspannung im Vergleich zu Solarzellen unter Verwendung von DCV5T-Bu ergibt. Dieses wird durch ein höheres Ionisationspotential des DCV5T-EDOT erzeugt, welches durch die Dioxy-Gruppen am ersten und fünften Thiophen beeinflusst wird. Durch das geringere Ionisationspotential kann die Ausbildung eines S-Knicks in der I-U-Kennlinie bei Verwendung von C₆₀ als Akzeptor vermieden werden. Jedoch wurde eine höhere Zersetzung des Materials beim Heizen auf Sublimationstemperatur festgestellt. Im Vergleich zum DCV5T-Bu oder DCV5T-Et besitzt das DCV5T-EDOT eine deutlich höhere Sublimationstemperatur und ein Zersetzen der Dicyanogruppen könnte bei den höheren Temperaturen auftreten [119]. Dieses gilt hier aber nur als Vermutung. Eine systematische Untersuchung bezüglich der thermischen Stabilität der Oligothiophene in Abhängigkeit der substituierten Seiten- bzw. Endgruppen wurde bisher noch nicht durchgeführt.

6 Ergänzende Untersuchungen: Tandemsolarzellen, Alterung, alternative Anode

In diesem Kapitel werden ergänzende Betrachtungen bezüglich Organischer Solarzellen unter Verwendung der Oligothiophenderivate vorgestellt. Zunächst wird der Einsatz des Materials in Tandemsolarzellen gezeigt. Anschließend werden die Ergebnisse zur Alterung von Solarzellen mit planarem Heteroübergang diskutiert. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Verwendung eines alternativen Anodenmaterials (Aluminium dotiertes Zinkoxid) gezeigt.

6.1 Tandemsolarzellen

Eine Möglichkeit zur Steigerung der Leistungseffizienz in Organischen Solarzellen stellen so genannte Tandemsolarzellen dar. Das bedeutet, dass zwei Einzelsolarzellen aufeinander präpariert werden und es im Idealfall zur Addition der Leerlaufspannungen der beiden einzelnen Solarzellen kommt. Der Strom der Tandemsolarzelle wird dabei durch die kleinere Stromdichte einer der beiden Solarzellen begrenzt. Hierbei ist es notwendig, eine Rekombinationszone zwischen den einzelnen Solarzellen zu schaffen. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung einer Schicht aus Gold-Clustern. Dieses Prinzip wurde bereits 1990 von Hiramoto et al. angewandt [120] und von einigen Gruppen aufgegriffen [40, 121, 122]. Auch die Erweiterung auf mehr als zwei in Reihe verschaltete Solarzellen wurde bereits publiziert [123].

Das Konzept der Tandemsolarzellen wurde auch in der Arbeitsgruppe am IAPP der TU Dresden von Bert Männig und Jens Drechsel auf das Materialsystem ZnPc/C₆₀ angewandt [45, 124]. Durch die Verwendung von p- oder n-dotierten Transportmaterialschichten kann die Absorption der 2. Zelle in das 2. Intensitätsmaximum der Lichtverteilung innerhalb der Solarzelle verschoben werden. Dieser Sachverhalt ist graphisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Vor allen Dingen konnten durch die Modellierung des Absorptionsverhaltens der Solarzelle die Struktursysteme optimiert werden. Von Drechsel et al. wurde dementsprechend eine Effizienzsteigerung von 2,11 % der Einzelsolarzelle auf 3,4 % in der Tandemzelle unter Verwendung von ZnPc:C₆₀-Mischschichten demonstriert [124]. Der Nachteil des Solarzellenkonzepts von Drechsel et al. besteht in der Verwendung der gleichen photoaktiven Materialien in den beiden Einzelsolarzellen. So absorbieren die beiden Zellen im gleichen spektralen Bereich. Als neuer Ansatz sollte in dieser Arbeit die Verwendung des DCV5T-Bu als Donator in der ersten Zelle und ZnPc als Donator in der zweiten Zelle mit jeweils C₆₀ als Akzeptor gewählt werden. Eine Betrachtung der Absorptionen der einzelnen Materialien (Abbildung 6.2) zeigt,

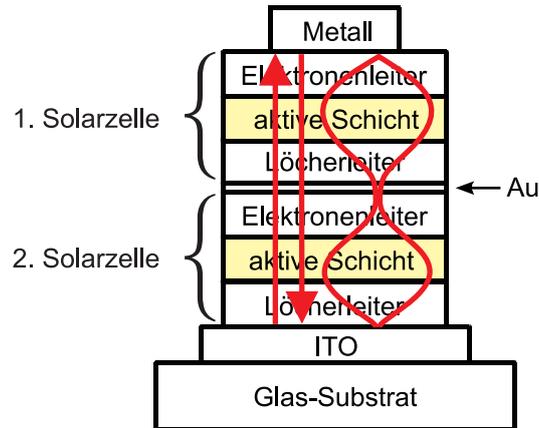


Abbildung 6.1: Struktur einer Tandemsolarzelle unter Verwendung von n- und p-dotierten Schichten, wie sie am IAPP präpariert werden kann. Der Lichteinfall und die Reflexion des Lichts am Metallkontakt und ebenso die sich ergebende Lichtverteilung innerhalb der Solarzelle sind dargestellt. Durch die Verwendung von p- und n-dotierten Schichten kann die Absorption der 2. Solarzelle in das 2. Maximum der Lichtverteilung positioniert werden.

dass so ein größerer spektraler Bereich genutzt werden kann.

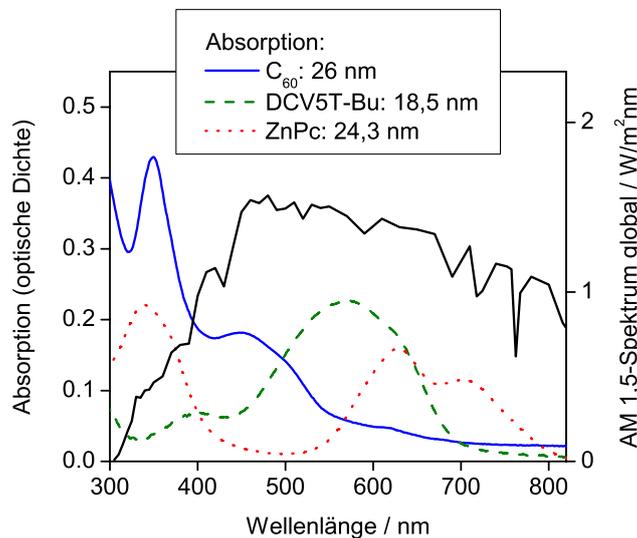


Abbildung 6.2: Graphische Darstellung der Absorptionsspektren der photoaktiven Materialien als Schicht: C₆₀ (blaue Linie), DCV5T-Bu (grüne Strich-Linie) und ZnPc (rote Punkt-Linie) sowie das globale AM1,5-Spektrum der Sonne.

Entsprechend diesem Konzept wird nun eine Tandemsolarzelle unter Verwendung der Struktur DCV5T-Bu/C₆₀ und ZnPc/ZnPc:C₆₀/C₆₀ gezeigt. Ebenso wird aber auch eine Tandemsolarzelle, in der beide Einzelsolarzellen aus DCV5T-Bu/C₆₀-Schichten aufgebaut sind,

präpariert. Die einzelnen Schichtaufbauten lauten wie folgt:

Zelle 23: ITO / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / ZnPc (12,2 nm) / ZnPc:C₆₀ 1:1,1 (37,7 nm) / C₆₀ (32,5 nm) / n-C₆₀ (13 nm) / Au (1 nm) / p-TNATA (5 nm; Dotierkonzentration: 10 wt%) / p-TNATA (130 nm) / p-DiNPD (5 nm; Dotierkonzentration: 11,3 wt%) / DiNPD (5 nm) / DCV5T-Bu (7,4 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 24: ITO / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / p-NPD (10 nm) / NDP2 (0,5 nm) / DCV5T-Bu (12,3 nm) / C₆₀ (52 nm) / n-C₆₀ (13 nm) / Au (1 nm) / p-TNATA (130 nm) / p-NPD (10 nm) / NDP2 (0,5 nm) / DCV5T-Bu (8,6 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zur Dotierung der p-dotierten-Schichten der Zelle 23 wurde F4-TCNQ als Dotand verwendet. Die Dotierkonzentration der p-NPD-Schichten in der Zelle 24 betrug in etwa 17 wt%. Eine hohe Dotierung der p-dotierten Schicht in der Nähe der Rekombinationszone kann die Rekombination von Löchern und Elektronen ermöglichen, ist aber bei der Verwendung einer dünnen Gold-Schicht nicht zwingend notwendig [125].

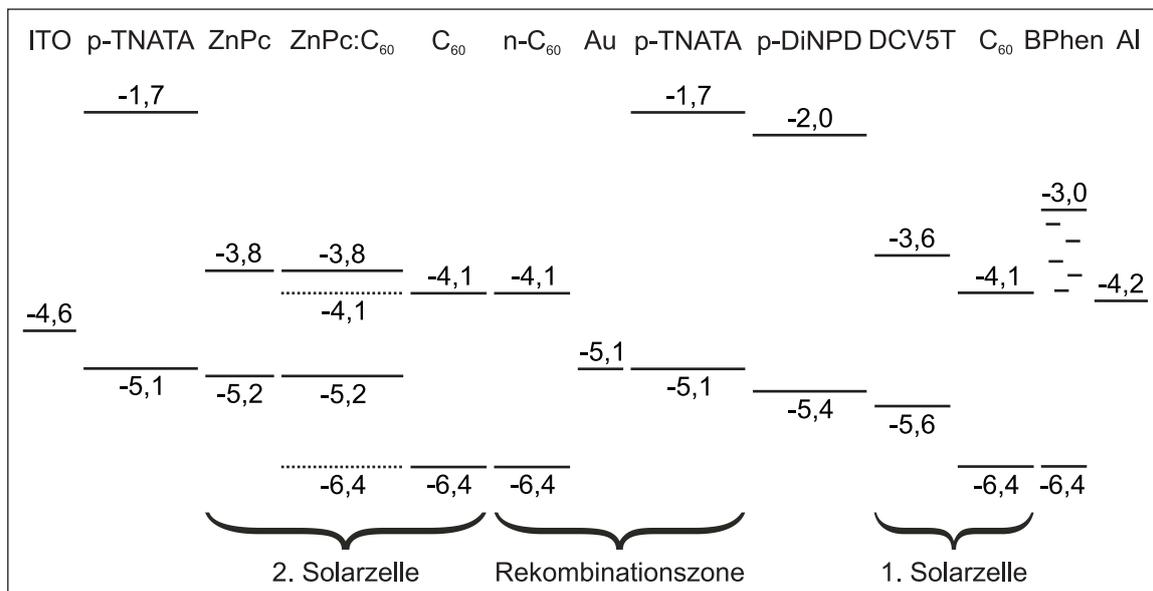


Abbildung 6.3: Energieniveauschema der Tandemsolarzelle 23. Die Solarzelle 2 besteht hierbei aus einer Mischschicht ZnPc:C₆₀ sowie jeweils einer intrinsischen Schicht dieser beiden photoaktiven Materialien. Ein planarer Heteroübergang aus DCV5T-Bu und C₆₀ bildet die 1. Solarzelle. Eine dünne Schicht aus Au-Cluster sowie eine p- und n-dotierte Schicht bilden die Rekombinationszone zwischen den beiden einzelnen Solarzellen.

Beispielhaft für die Struktur der hier gezeigten Tandemsolarzellen ist in Abbildung 6.3 das Energieniveauschema der Tandemsolarzelle 23 dargestellt. Dabei sind die 1. und 2. Solarzelle sowie die Rekombinationszone gekennzeichnet. Die freien Löcher der 2. Solarzelle können an der ITO-Anode und die freien Elektronen der 1. Solarzelle an der Al-Kathode entnommen

werden. In dem Gebiet zwischen den beiden einzelnen Solarzellen rekombinieren die freien Löcher der 1. Solarzelle mit den freien Elektronen der 2. Solarzelle. Dieses wird unter anderem durch die dotierten Schichten in Kontakt zur Gold-Schicht unterstützt. Der Vorteil der Verwendung von dotierten Schichten als Rekombinationszone in Tandemsolarzellen wurde am IAPP unter anderem in der Diplomarbeit von Ronny Timmreck im Jahre 2007 ausführlich untersucht [125].

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der beiden Tandemsolarzellen 23 und 24 sind in Abbildung 6.4 dargestellt und die ermittelten Parameter in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

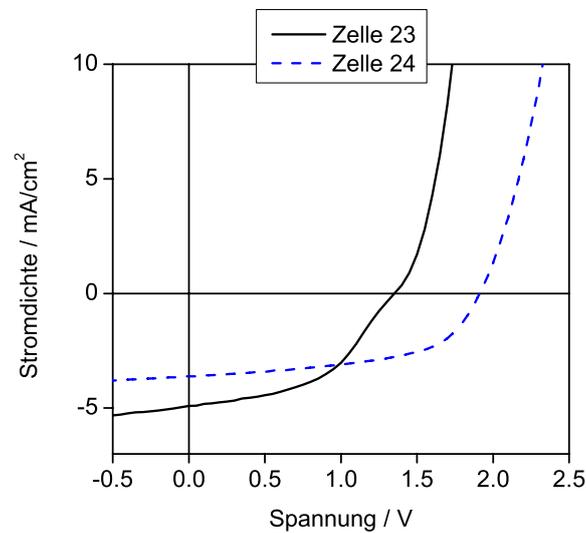


Abbildung 6.4: I-U-Kennlinien der Tandemsolarzellen 23 und 24: die Zelle 23 besteht aus einer Einzelsolarzelle ZnPc/ZnPc:C₆₀/C₆₀ sowie einer Einzelsolarzelle DCV5T-Bu/C₆₀ (schwarze Linie); in Zelle 24 bestehen beide Einzelsolarzellen ausschließlich aus den Materialien DCV5T-Bu- und C₆₀ (blaue Strich-Linie).

	j_{sc} norm. [mA/cm ²]	U_{oc} [V]	FF [%]	Sättigung	η [%]
Zelle 23	3,68	1,35	47,9	1,16	2,4
Zelle 24	3,36	1,91	55,3	1,10	3,5

Tabelle 6.1: Kurzschlussstromdichte (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität, ohne spektrale Korrektur), Leerlaufspannung, Füllfaktor, Sättigungsfaktor und Effizienz (ohne spektrale Korrektur) der Tandemsolarzellen 23 und 24.

In beiden Zellen kommt es zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung, so dass die dünne Gold-

schicht als Rekombinationszone zwischen den beiden Solarzellen anzusehen ist. Eine Einzelsolarzelle bestehend aus der Kombination ZnPc/ZnPc:C₆₀/C₆₀ liefert eine Leerlaufspannung von etwa 0,47 V [126]. Damit entspricht der Wert der Leerlaufspannung von etwa 1,35 V auch in etwa der Addition der einzelnen Leerlaufspannungen der Solarzelle 23. Ebenso ist das in der Solarzelle 24 der Fall, in der die Leerlaufspannung durch die einzelnen Spannungen von Solarzellen mit planarem Heteroübergang unter Verwendung der Materialien DCV5T-Bu und C₆₀ erzeugt werden. So erreicht die Zelle 24 eine Leerlaufspannung von 1,91 V.

Beide Tandemsolarzellen zeigen im Vergleich zu einer Einzelsolarzelle bestehend aus DCV5T-Bu und C₆₀ eine deutlich geringere Kurzschlussstromdichte von 3,68 bzw. 3,36 mA/cm². Das bedeutet, dass auch in der Zelle 23 höchstwahrscheinlich der spektrale Überlapp zwischen DCV5T-Bu und ZnPc noch zu groß ist, um entsprechend hohe Stromdichten wie in einer einzelnen Zelle zu erreichen. In Zelle 24 wird auf Grund des direkten Kontakt des Dotanden mit dem Oligothiophen ein Teil der erzeugten Exzitonen gelöscht und so der Strom geringfügig verringert. Jedoch sorgt der direkte Kontakt zwischen Dotand und DCV5T-Bu für eine Verbesserung in der Löcherinjektion und ein Füllfaktor von 55,3 % kann ermittelt werden. In Abbildung 6.4 ist in der I-U-Kennlinie der Zelle 23 hingegen ein leichter S-Knick ersichtlich. Dies ist auf die Verwendung von DiNPD als Löcherleiter in Kombination mit einer intrinsischen DCV5T-Bu-Schicht zurückzuführen. So wird hier ein geringerer Füllfaktor von 47,9 % erreicht.

Als Ergebnis kann das Arbeitsprinzip einer Tandemsolarzelle auch mit der hier verwendeten Materialkombination angewandt werden. Die Verwendung von dotierten Transportschichten im Kontakt zu einer dünnen Goldschicht, welche wohl eher als Gold-Cluster vorliegt, wirken auch hier als Rekombinationszone zwischen den beiden einzelnen Solarzellen. Eine Erhöhung der Leistungseffizienz konnte hier noch nicht demonstriert werden. Dazu ist es notwendig, vor allen Dingen die Kurzschlussstromdichte zu erhöhen. Zur Optimierung wäre hier eine optische Simulation der erzeugten Kurzschlussstromdichte unter der Kenntnis der genauen Exzitondiffusionslängen in den photoaktiven Materialien notwendig. Um Abweichungen von der optischen Simulation zum Experiment minimal zu halten, sollte das Spektrum des Sonnensimulators möglichst dem AM1,5-Spektrum entsprechen. Bei der Verwendung von Materialien, welche in unterschiedlichen spektralen Bereichen absorbieren, kann eine starke spektrale Abweichung dieser beiden Spektren eine stark reduzierte Kurzschlussstromdichte einer der beiden Einzelzellen erzeugen, welche so die Kurzschlussstromdichte der gesamten Tandemsolarzelle begrenzt. Eine Optimierung ohne die Verwendung einer optischen Simulation wäre in diesem Fall sehr aufwändig.

6.2 Alterung der Solarzellen unter Beleuchtung

Ein wichtiger Aspekt für die spätere Anwendung von Solarzellen ist deren Langzeitstabilität. Um einen Einblick in die Stabilität der Solarzellen basierend auf einem Oligothiophenderivat

zu erhalten, wurde innerhalb dieser Doktorarbeit ebenfalls eine diesbezügliche Untersuchung durchgeführt. Da dieser Punkt aber nicht der Schwerpunkt der Arbeit darstellt, wurden keine statistischen Auswertungen hierzu durchgeführt. Vielmehr sind entsprechende Analysen hierzu als zukünftige Aufgaben anzusehen. Die Thematik der Langzeitstabilität von Organischen Solarzellen wurde parallel zu dieser Arbeit am IAPP von Rudolf Lessmann an der Materialkombination ZnPc/C₆₀ bearbeitet. Auf Grund dieser Vorarbeiten wurde eine Mess-Box zur Vermessung der Solarzellen von Rudolf Lessmann zur Verfügung gestellt. In diesem Aufbau ist es möglich, bis zu drei Solarzellen, welche sich auf einem Substrat befinden, zu vermessen und dabei die Temperatur über eine Heizung und einem Temperatursensor innerhalb der Mess-Box zu regulieren. Für die Messung wurde auf Grund der Verwendung von Substraten mit 4 ITO-Streifen zwei Solarzellen in Parallelschaltung miteinander verbunden. Die Beleuchtung findet mittels LEDs statt. Für die Untersuchung an DCV5T/C₆₀-Solarzellen werden grüne LEDs mit einer Emissionswellenlänge von ca. 520 nm benutzt. Der Vergleich der Kurzschlussstromdichten bei Verwendung der Farbfilter unter dem Sonnensimulator mit dem Wert der Kurzschlussstromdichte bei Beleuchtung durch die LEDs ergibt näherungsweise die Beleuchtungsintensität der LEDs während der Messung. Die Beleuchtungsintensität durch die LEDs lässt sich so zu etwa 3,3 mW/cm² abschätzen. Die Messung erfolgte durchgehend in einem Zeitraum von etwa 1152 Stunden. Bei der Betrachtung der parallelverschalteten Solarzellen kommt es zur Addition des Stroms der beiden einzelnen Solarzellen; die aktive Fläche betrug in diesem Fall 11,22 mm². Die Schichtstruktur der vermessenen Solarzellen wurde wie folgt gewählt (Bezeichnung: Zelle 25 und 26): ITO / Au (1 nm) / p-dotiertes NPD (10 nm) / NDP 2 (0,5 nm) / DCV5T-Bu (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm). Um die Injektion von Löchern in den p-dotierten Leiter NPD ohne Verluste zu ermöglichen, wurde eine dünne Zwischenschicht des Dotanden verwendet. Das bedeutet, dass die Problematik der Löcherinjektion und eines resultierenden S-Knick der Strom-Spannungs-Kennlinien nicht in den Degradationsprozess der Solarzellen eingeht. Vor und nach der Langzeitmessung wurden beide Zellen unter dem Sonnensimulator getrennt vermessen. In Abbildung 6.5 sind die entsprechenden Kennlinien gezeigt. In Tabelle 6.2 sind die zugehörigen Parameter angegeben.

Die Auswertung dieser beiden parallelverschalteten Solarzellen ist möglich, da die Kennlinien beider Solarzellen vor Beginn der Langzeitmessung vergleichbar sind. Beide Zellen haben ähnliche Kurzschlussströme, Leerlaufspannungen, Füllfaktoren und Sättigungsfaktoren. Ebenso sind die Dunkelströme bei -1 V in der gleichen Größenordnung. Vor dem Einbau in die Mess-Box wurden die Zellen vollständig vermessen, so dass die Zellen ca. eine Stunde dem Licht und der Wärme des Sonnensimulators ausgesetzt waren. Bis zum Einbau in die Langzeitmess-Box (nach 5 Tagen) wurden die Solarzellen im Dunkeln gelagert. Die Verkapselung der Solarzellen erfolgte unter Verwendung eines zweiten Glas, welches dabei mit einem Kleber (Araldite) der Firma Huntsman Advanced Materials, Everberg, Belgien, auf

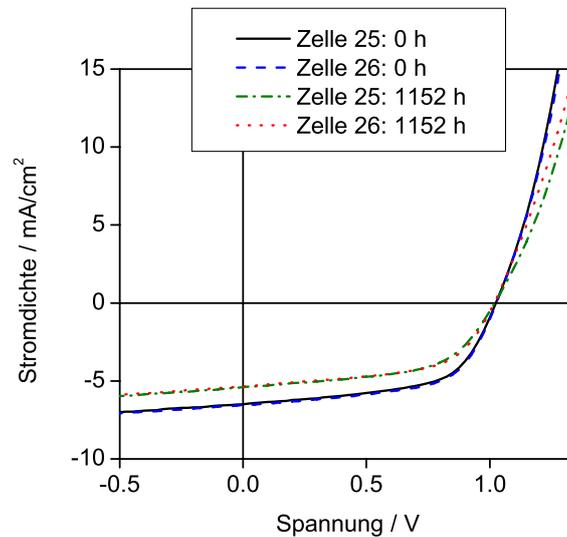


Abbildung 6.5: Kennlinien der unverschalteten Solarzellen vor und nach der Langzeitmessung: Zelle 25 vorher (schwarze Linie) und nachher (grüne Strich-Punkt-Linie); Zelle 26 vorher (blaue Strich-Linie) und nachher (rote Punkt-Linie).

das Substrat geklebt wird, so dass die Probe vor Sauerstoffeinfluss geschützt ist.

Auch nach der Langzeitmessung in der Box können aus den Kennlinien beider Solarzellen vergleichbare Parameter bestimmt werden (siehe Tabelle 6.2). Die Leerlaufspannung bei der Vermessung unter dem Sonnensimulator ist annähernd konstant geblieben und der Füllfaktor ist für beide Zellen ein wenig gesunken, ebenso ist die Sättigung für beide Zellen gestiegen. Die Degradation der Kurzschlussstromdichte ist aus den Kennlinien beider Solarzellen ersichtlich. Eine Auswertung der beiden parallelverschalteten Solarzellen ist möglich, da die Degradation der Kennwerte in beiden Zellen etwa in gleicher Maßen stattfand.

Die während der Langzeitmessung bestimmten Werte für Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung, Füllfaktor und Effizienz sind in Abbildung 6.6 zusammengefasst dargestellt. Die Werte für den Kurzschlussstrom und die Effizienz sind auf den jeweiligen Anfangswert normiert. Die Werte der ersten Kennlinie werden als Anfangswerte bezeichnet, welche bestimmt wurden zu: $j_{sc}=0,377 \text{ mA/cm}^2$, $U_{oc}=0,963 \text{ V}$, $FF=61,6 \%$. Die Temperatur wurde während der gesamten Messung auf $(35 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten.

Sowohl Leerlaufspannung als auch Effizienz fallen zunächst ab und nehmen dann einen konstanten Wert an. Die Änderung der Leerlaufspannung ist aus den Kennwerten der Solarzellen unter dem Sonnensimulator (Tabelle 6.2) nicht zu erkennen. Dieser Unterschied könnte in der unterschiedlichen Beleuchtungsintensität liegen und mit dem Unterschied der erzeugten Ladungsträgeranzahl zusammenhängen. Genaue Aussagen sind hier aber nicht möglich. Dass es zu einem konstanten Wert in der Effizienz kommt, ist vor allen Dingen in dem Anstieg

	Zeitpunkt der Messung [h]	j_{sc} norm. [mA/cm ²]	U_{oc} [V]	FF [%]	Sättigung
Zelle 25	0	6,42	1,02	58,8	1,15
Zelle 26	0	6,57	1,03	59,4	1,15
Zelle 25	1152	5,01	1,02	56,0	1,19
Zelle 26	1152	4,95	1,02	57,6	1,21

Tabelle 6.2: Kurzschlussstromdichte (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität), Leerlaufspannung, Füllfaktor und Sättigungsfaktor der beide einzelnen Solarzellen vor und nach der Langzeitmessung. Die Daten wurden unter Verwendung des Sonnensimulators bestimmt.

des Füllfaktors zu sehen. Bei gleichzeitigem Degradieren des Kurzschlussstroms kommt es ab ca. 500 h zu einem fast konstantem Effizienzwert von etwa 73 % vom Anfangswert. Zunächst kommt es zu einer Degradation auch im Füllfaktor in den ersten 350 Stunden, danach steigt dieser wieder bis auf etwa 60 % an, bevor er dann zur Zeit 1100 h bis zum Ende der Messung einen nahezu konstanten Wert erreicht. Dieses Ansteigen des Füllfaktors kann höchstwahrscheinlich an einer eventuellen Verbesserung der Transportpfade der Ladungsträger innerhalb der organischen Schichten liegen, welche durch das wiederholte Vermessen verursacht sein kann. Der Kurzschlussstrom sinkt im Vergleich hierzu während der Messung um etwa 21,6 %. Der Vergleich zu den Messwerten vor und nach der Messung (Beleuchtung: Sonnensimulator; Tabelle 6.2) ergibt innerhalb der Messgenauigkeit nahezu identische Degradationswerte (22 % für Zelle 25 und 24,7 % für Zelle 26). Das bedeutet, es kommt zu einem Alterungsprozess in beiden photoaktiven Materialien. Die Änderung des Kurzschlussstroms folgt etwa für die ersten 500 Stunden einem exponentiellen Abfall, danach kann dem Strom ein linearer Abfall angepasst werden. Beide Anpassungen wurden für die Änderung des Kurzschlussstroms verwendet. Dabei wurde der exponentielle Abfall durch die Gleichung

$$j(t) = j_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (6.1)$$

angepasst. Neben dem Anpassungsparameter τ entspricht β einem Streckungsfaktor des exponentiellen Abfalls. Diese Gleichung wird im Englischen als stretched exponential decay (SED)-function bezeichnet und häufig bei Degradationsprozessen in OLEDs verwendet [127, 128]. In Abbildung 6.7 wurde die Kurzschlussstromdichte bis zum Zeitpunkt 500 h mit der Gleichung 6.1 beschrieben, gefolgt von einer Anpassung, welcher ein linearen Abfall bei Zeiten größer 500 h beschreibt.

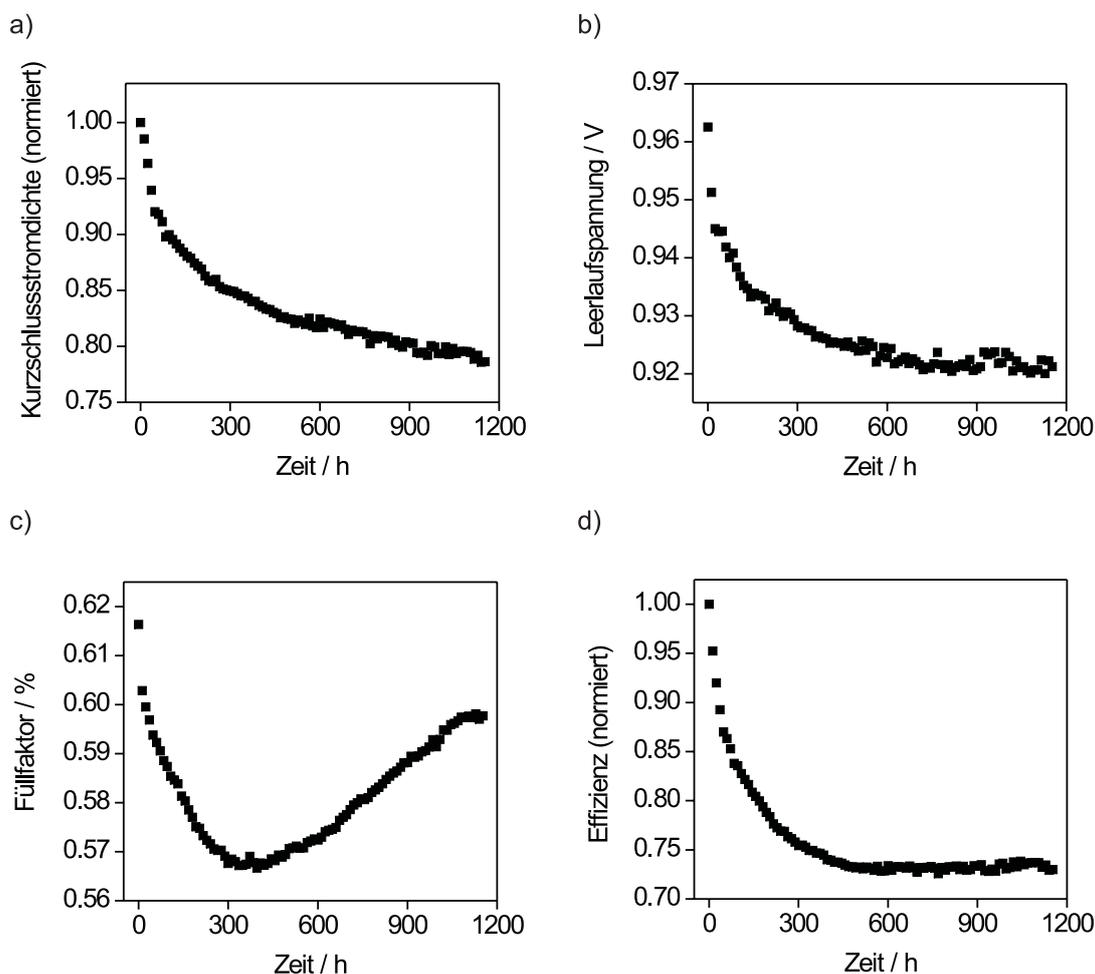


Abbildung 6.6: Messwerte der Langzeitmessung; a) Kurzschlussstromdichte (normiert), b) Leerlaufspannung, c) Füllfaktor und d) Effizienz (normiert) der zwei parallel verschalteten Solarzellen.

Die Degradation der Zellen ist vor allen Dingen im Abfall des Stroms zu sehen und es kann die Zeit abgeschätzt werden, nach der die Zellen die Hälfte ihres Anfangsstromwerts erreichen würden. Unter der Bedingung, dass die Kurzschlussstromdichte dem linearen Abfall in Abbildung 6.7 folgt, würde sich ein Wert von etwa 6210 Stunden ergeben. Das bedeutet, unter den gegebenen Bedingungen und der Annahme eines weiteren linearen Abfalls des Stroms würde dieser nach etwa 259 Tagen auf die Hälfte gesunken sein. Abschätzungen zur Entwicklung der Effizienz können hier nicht getroffen werden, da diese stark von der weiteren Entwicklung von Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung und Füllfaktor abhängt.

Die Alterungsmessung dieser DCV5T-Bu/C₆₀-Solarzelle soll an dieser Stelle qualitativ mit einer Messung am Materialsystem ZnPc/C₆₀, welche von Rudolf Lessmann durchgeführt wurde, verglichen werden. Dabei wurde eine ähnlich Solarzellenstruktur verwendet. Ebenfalls existiert ein direkter Kontakt des Donators (ZnPc) zum Dotanden NDP2. An Stelle

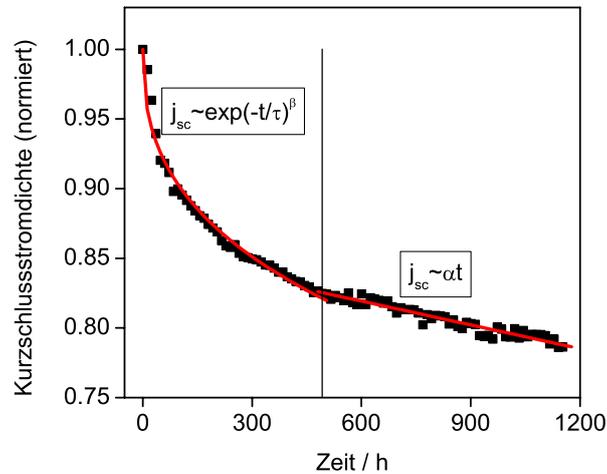


Abbildung 6.7: Gemeinsame Darstellung der normierten Kurzschlussstromdichte sowie beider Anpassungsfunktionen zur Entwicklung der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit von der Beleuchtungszeit.

der BPhen-Schicht wurde jedoch eine dünne Schicht ZnPc genutzt, welches in Verbindung mit Aluminium als Kathode wirkt. Im Unterschied zur Messung in dieser Arbeit wurde die Solarzelle unter einer Beleuchtungsintensität von etwa 30 mW/cm^2 unter Verwendung von LEDs einer Emissionswellenlänge von etwa 475 nm gealtert. Die Umgebungstemperatur betrug dabei etwa 38°C und der Alterungszeitraum etwa 1000 Stunden. Unter Verwendung der Gleichung 6.1 würde sich für das Materialsystem ZnPc/ C_{60} entsprechend der Messung von Rudolf Lessmann ein Abfall der Kurzschlussstromdichte auf die Hälfte des Anfangswerts nach etwa 8003 h ergeben. Der Abfall der Leerlaufspannung in dieser Zelle über einen Zeitraum von etwa 1000 h ist sehr gering (3%), der Füllfaktor fällt um etwa 37% zum Anfangswert ab.

Da es sich hier nur um zwei Messungen handelt, die zudem unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden, kann an dieser Stelle kein quantitativer Vergleich durchgeführt werden. Bei dem Vergleich der Änderung der Kurzschlussstromdichten dieser beiden Messungen erscheint die Alterung der hier gezeigten DCV5T-Bu/ C_{60} -Solarzelle nicht wesentlich stärker zu sein. Jedoch muss beachtet werden, dass die Beleuchtungsintensität bei der Degradationsmessung der ZnPc/ C_{60} -Solarzelle um etwa den Faktor 10 höher gewählt wurde. Es besteht die Vermutung, dass die Alterung der Solarzellen bei höheren Beleuchtungsintensitäten verstärkt wird. Eine genaue Untersuchung wurde diesbezüglich jedoch weder bei Oligothiophen/ C_{60} - noch bei ZnPc/ C_{60} -Solarzellen durchgeführt.

6.3 Al-dotiertes ZnO als alternatives Anodenmaterial

Ein großer Vorteil Organischer Solarzellen ist in dem Potential geringer Herstellungskosten zu sehen, welche in der zukünftigen Produktion vor allen Dingen die geringeren Wirkungsgrade im Vergleich zu anorganischen Solarzellen rechtfertigen. Zurzeit wird in der Forschung meist Indiumzinnoxid (ITO) als Anodenmaterial verwendet. Auf Grund des hohen Preis für Indium auf dem Weltmarkt (geschätzter Wert für 2006: 855 US\$/kg [129]), muss hier nach Alternativen gesucht werden, um die Kosten Organischer Solarzellen möglichst gering zu halten. Alternative Materialien sind zum Beispiel transparente, leitfähige Oxide oder Polymere. Ein mögliches Anodenmaterial könnte das kostengünstigere Aluminium-dotierte Zinkoxid (ZAO) darstellen. Erste Veröffentlichungen zur Verwendung dieses Materials als Anode in organischen Bauelementen existieren vor allen Dingen für Organische Leuchtdioden [130–132], aber auch für die Verwendung in Organischen Solarzellen [133].

Als Alternative zu ITO wurden Solarzellen auf ZAO präpariert, um die beiden Anodenmaterialien miteinander vergleichen zu können. Zusätzlich kann hierbei auch der Vorteil von dotierten Transportschichten gezeigt werden. Durch die Verwendung von dotierten organischen Schichten ist die Leerlaufspannung des Bauelements unabhängig von der Austrittsarbeit der Anode. Andererseits ist es mit sehr dicken transparenten Transportschichten auch möglich, auf sehr rauen Substraten funktionierende Organische Solarzellen zu produzieren. Dieser Aspekt ist für eine spätere Anwendungen auf flexiblen Substraten vorteilhaft.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Substrate verwendet. ZAO 1 wurde vom Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS), Dresden, mit DC Magnetron Sputtern hergestellt. Die Dotierkonzentration von Aluminium in Zinkoxid betrug hierbei 2 wt%, weitere Prozeßparameter hierzu können in Referenz [132] nachgelesen werden. Des Weiteren wurden ZAO-Substrate vom Forschungszentrum Jülich zur Verfügung gestellt. Die Substrate wurden hierbei mittels RF Sputtern mit einer Dotierkonzentration von 1 wt% Al_2O_3 in ZnO hergestellt [134]. Um ein Substrat mit hoher Oberflächenrauigkeit herzustellen, wurde das ZAO 3 zusätzlich für etwa 25 s mit HCl geätzt. In Abbildung 6.8 ist die Transmission der drei ZAO-Substrate dargestellt, als Vergleich ist auch die Transmission eines ITO-Substrats gezeigt. Die Substrate besitzen unterschiedliche Schichtdicken: ITO: 90 nm (Angabe der Firma Thin Film Devices Inc.), ZAO 1: 200 nm, ZAO 2: 300 nm und ZAO 3: 190 nm (Angaben der jeweiligen Forschungszentren).

Die Transmission des ITO, ZAO 1 und ZAO 2 wurde mit Hilfe eines Shimadzu Spektrometers gemessen. Die Transmission des ZAO 3 wurde im Forschungszentrum Jülich für ein vergleichbares Substrat (600 nm ZAO-Schichtdicke) mit einem Perkin Elmer Spektrometer bestimmt. Um Lichtstreuung beim Messen der Transmission des ZAO 3 zu vermeiden, wurde eine Flüssigkeit mit gleichem Brechungsindex auf dem ZAO verwendet. Alle Substrate zeigen eine hohe Transmission im sichtbarem Spektralbereich. Auf Grund der verschiedenen Herstellungstechniken und Schichtdicken sind aber Maximal- und Minimalwerte der Transmission

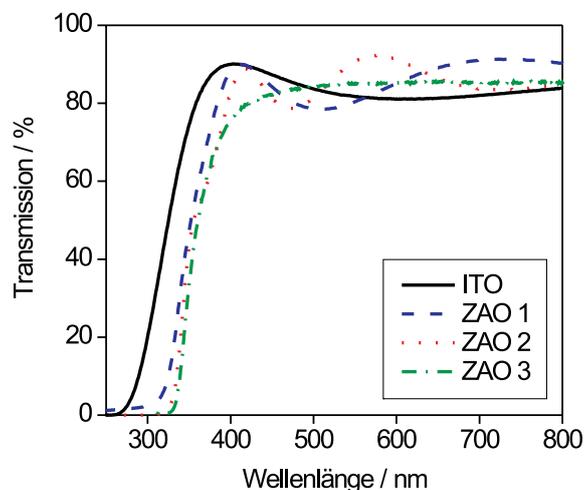


Abbildung 6.8: Transmission der verwendeten Substrate: ITO (schwarze Linie), ZAO 1 (blaue Strich-Linie), ZAO 2 (rote Punkt-Linie) and ZAO 3 (grüne Strich-Punkt-Linie).

bei verschiedenen Wellenlängen zu erkennen.

Auf Grund der unterschiedlichen Anodenpräparierung ergeben sich auch verschiedene Flächenwiderstände. Diese wurden mittels einer 4-Punkt-Messung bestimmt, wobei die jeweilige Geometrie des Substrats berücksichtigt wurde. Die ermittelten Werte betragen: ITO: $42 \Omega/\text{sq}$, ZAO 1: $34 \Omega/\text{sq}$, ZAO 2: $8 \Omega/\text{sq}$, ZAO 3: $27 \Omega/\text{sq}$.

Die Oberflächenrauigkeit der Substrate wurde unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops bestimmt. Die mittlere Rauigkeit wurde jeweils aus einem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Bild ermittelt (Vgl. Kapitel 4.4). Die Bilder der Substratoberflächen sind in Abbildung 6.9 gezeigt.

Auf dem ITO lassen sich einige Spitzen erkennen, welche in dem Bild in Abbildung 6.9 a) eine maximale Höhe von etwa 21,8 nm aufweisen. ZAO 1 und ZAO 2 scheinen hingegen glatt zu sein. Für diese drei Substrate ergibt sich jeweils eine mittlere Rauigkeit von etwa 1-2 nm. Für das ZAO 3 ergeben sich sehr hohe Rauigkeitswerte, für die dargestellte Oberfläche im Bild in Abbildung 6.9 d) ergibt sich ein Wert von etwa 38,5 nm.

Auf diesen vier Substraten wurden Solarzellen unter Verwendung von 10 nm DCV5T-Et als Donator und 52 nm C_{60} als Akzeptor präpariert. Als Kathode dienten jeweils 6 nm BPhen und 100 nm Aluminium. Als Löcherleiter im Kontakt zum Donator wurde eine 10 nm p-dotierte und eine 5 nm intrinsische NPD-Schicht verwendet. Beim rauen ZAO 3 wurde zusätzlich einer 150 nm dicke p-dotierte TNATA-Schicht zwischen ZAO 3 und den NPD-Schichten verdampft, um eventuelle Kurzschlüsse zu vermeiden. Als Vergleich wurde auch bei der Zelle mit ZAO 2 eine 30 nm p-dotierte TNATA-Schicht verwendet. Die Verwendung eines zusätzlichen Löcherleiter als Zwischenschicht beeinflusst die Kennlinienform der Solarzelle aber

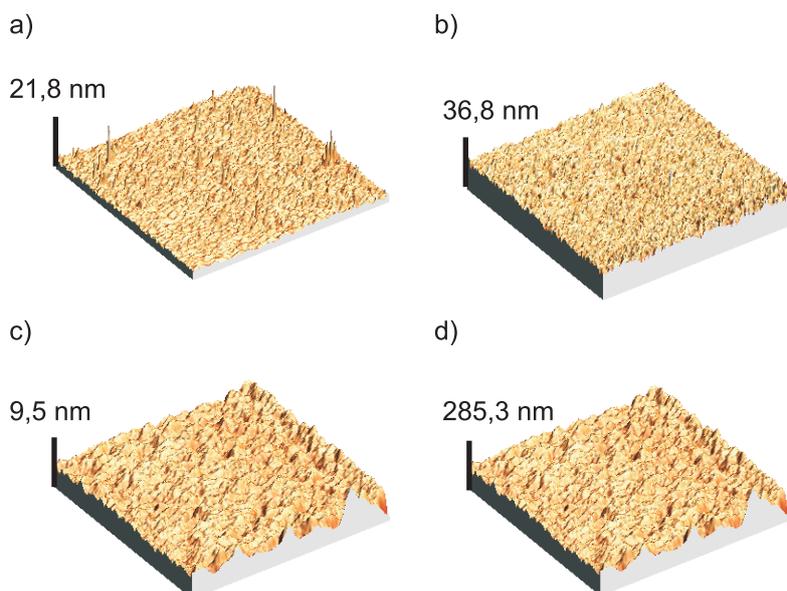


Abbildung 6.9: RKM-Bilder der Oberflächen der Substrate. Aus diesen wurde die mittlere Rauigkeit bestimmt (Dimension: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$): a) ITO (z-Skala 21,8 nm), b) ZAO 1 (z-Skala 36,8 nm), c) ZAO 2 (z-Skala 9,5 nm), d) ZAO 3 (z-Skala 285,3 nm). Die ITO-Oberfläche weist einige Spitzen mit einer maximalen Höhe von 21,8 nm in dem hier gezeigten Bild auf, im Vergleich dazu scheinen ZAO 1 und ZAO 2 sehr glatt zu sein.

nicht. Für eine bessere Übersicht werden hier die Strukturen der einzelnen Solarzellen noch einmal zusammengefasst:

Zelle 27: ITO / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Et (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 28: ZAO 1 / Au (1 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Et (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 29: ZAO 2 / Au (1 nm) / p-TNATA (30 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Et (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Zelle 30: ZAO 3 / Au (1 nm) / p-TNATA (150 nm) / p-NPD (10 nm) / NPD (5 nm) / DCV5T-Et (10 nm) / C₆₀ (52 nm) / BPhen (6 nm) / Al (100 nm)

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der vier Solarzellen auf den vier verschiedenen Substraten sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Dabei wird zusätzlich die spektral korrigierte Kurzschlussstromdichte und die daraus berechnete Leistungseffizienz angegeben. Für die Zelle 29 und 30 wurden jeweils das Produkt des Spektrums zur externen Quantenausbeute (siehe Abbildung 6.11) und des AM 1,5-Spektrums integriert und die so

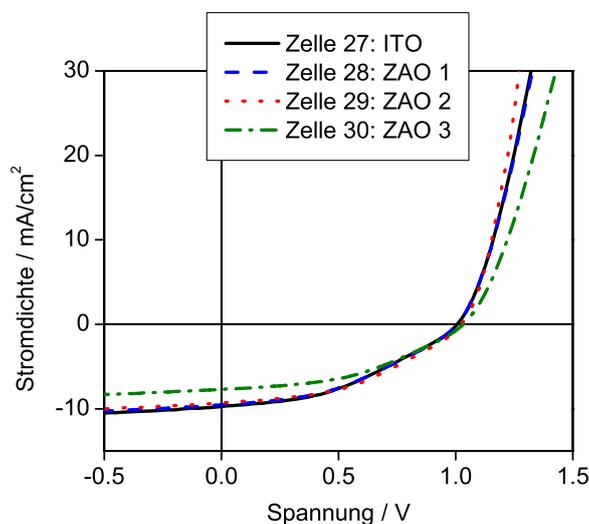


Abbildung 6.10: Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen auf den verschiedenen Substraten: ITO (schwarze Linie), ZAO 1 (blaue Strich-Linie), ZAO 2 (rote Punkt-Linie) und ZAO 3 (grüne Strich-Punkt-Strich-Linie) gemessen bei 100-120 mW/cm².

abgeschätzte Kurzschlussstromdichte verwendet. Für die Zelle 27 und 28 wird die gleiche spektrale Korrektur zwischen Sonnensimulator und AM1,5-Spektrum wie für die Zelle 29 angenommen.

Alle vier Solarzellen erreichen eine Leerlaufspannung von etwa 1,0 V. Das bedeutet, dass die Leerlaufspannung U_{oc} unabhängig von der Austrittsarbeit der Anode ist. Die Austrittsarbeit des ITO der Firma Thin Film Devices Inc. wurde in [135] mit Hilfe von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Kelvinsondenmikroskopie (engl.: Kelvin Probe Microscopy, kurz: KPM) zu -4,6 eV bestimmt. Ebenfalls mit Hilfe von Kelvinsondenmikroskopie wurde für das ZAO 1 vom Fraunhofer-IPMS eine Austrittsarbeit von -4,5 eV bestimmt. Dieser Unterschied scheint gering zu sein, jedoch kann wohl davon ausgegangen werden, dass es zu unterschiedlichen Austrittsarbeiten der vier verschiedenen Substrate auf Grund der verschiedenen Materialien sowie Prozessbedingungen bei der Herstellung kommt. Die dotierten Schichten zwischen der Anode und dem Oligothiophen erzeugen trotz der großen Energiedifferenz zwischen Austrittsarbeit der Anode und HOMO des DCV5T-Bu einen quasi-ohmschen Kontakt. Die Leerlaufspannung wird also durch die Quasiferminiveaus der freien Ladungsträger auf dem Donator und Akzeptor bestimmt und ist so unabhängig von der Austrittsarbeit des Anodenmaterials. Die Kurzschlussstromdichten der Zellen sind ebenfalls vergleichbar, der geringere Strom in Zelle 30 auf dem geätzten Substrat ZAO 3 ergibt sich durch die zusätzliche sehr dicke TNATA-Schicht, die ein Teil des Lichts absorbiert. Aus optischen Simulationen zur absorbierten Photonenzahl kann sich ein Verlust im Strom von etwa 9,2% der Zelle 30

	j_{sc} norm.	j_{sc} korr.	U_{oc}	FF	Sättigung	η	R_s
	[mA/cm ²]	[mA/cm ²]	[V]	[%]		[%]	[Ω *cm ²]
Zelle 27	8,40	6,27	1,01	39,9	1,14	2,5	6,7
Zelle 28	8,01	5,98	1,01	40,6	1,14	2,5	6,4
Zelle 29	8,77	6,54	1,02	43,2	1,14	2,9	3,8
Zelle 30	7,63	5,20	1,03	43,4	1,15	2,3	8,7

Tabelle 6.3: Kurzschlussstromdichte (normiert auf 100 mW/cm² Lichtintensität), korrigierte Kurzschlussstromdichte, Leerlaufspannung, Füllfaktor, Leistungseffizienz (spektral korrigiert) und ermittelter Serienwiderstand der Zellen 27 (ITO), 28 (ZAO 1), 29 (ZAO 2) und 30 (ZAO 3).

zur Zelle 29 ergeben. Die Füllfaktoren sind ebenfalls in etwa gleich.

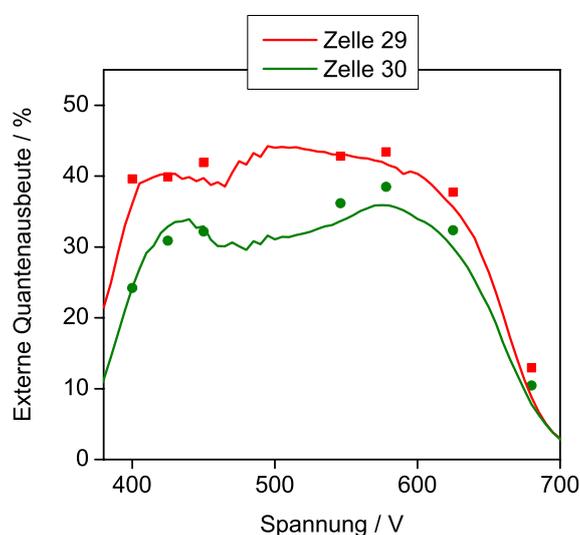


Abbildung 6.11: Externe Quantenausbeuten der Solarzellen 29 und 30. Auf Grund der Rauigkeit des Substrats der Zelle 30 ergeben sich hier geringere Werte in der Quantenausbeute, welche zu einer Reduzierung der Stromdichte führen.

Zelle 29 zeigt im Vergleich zu den anderen Zellen einen höheren Vorwärtsstrom. Mit Hilfe der vereinfachten Shockley-Gleichung 2.25 als Funktion $U=f(I)$ kann der Serienwiderstand der Bauelemente wie in Kapitel 5.1 bestimmt werden. Dabei werden die Daten des exponentiellen Anstiegs der Dunkelkennlinie im Bereich von 0,9 V bis 1,5 V verwendet. Der höhere Vorwärts-

strom in Zelle 29 ist demnach ein Ergebnis des geringeren Serienwiderstands, welches auch durch den geringeren Flächenwiderstand des Substrats unterstützt wird. Der höhere Serienwiderstand der Zelle 30 wird vermutlich durch die sehr raue Substratoberfläche und einer so veränderten Morphologie der organischen Schichten im Bauelement erzeugt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Quinquethiophene als Donatormaterial in Organischen Solarzellen untersucht. Die Grundstruktur des Materials ist dabei eine Kette aus fünf Thiophenringen mit Dicyanovinylendgruppen und Alkyl-Seitenketten, welche am zweiten und vierten Thiophen positioniert sind. Der Einfluss der Länge der Alkylketten auf die Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle wurde dabei ebenso analysiert wie der Einfluss von zusätzlichen Dioxy-Gruppen am ersten und fünften Thiophenring. Alle drei Materialien wurden bezüglich ihrer optischen Spektroskopie, der energetischen Lage von HOMO und LUMO sowie teilweise auf ihre morphologischen Eigenschaften in dünnen Filmen charakterisiert.

Auf Grund des hohen Absorptionskoeffizienten sowie der energetischen Lage des HOMO- und LUMO-Niveaus der Oligothiophene stellte sich die Verwendung dieser Materialien als Donatoren zusammen mit dem Akzeptormolekül C_{60} in Organischen Solarzellen als besonders effizient heraus. In dieser Arbeit wurden hierbei sowohl Solarzellen mit planarem Heteroübergang als auch unter Verwendung einer Mischschicht untersucht. Im Vergleich zur Verwendung von Standardmaterialien in Organischen Solarzellen, welche meist eine Leerlaufspannung um 0,6 V aufweisen, erreichen die Solarzellen unter Verwendung der Quinquethiophene eine Leerlaufspannung von bis zu 1 V. Dieses wird durch das hohe Ionisationspotential des Oligothiophens erreicht. Hierbei wurden die photoaktiven Materialien in Kontakt zu einer p-dotierten Schicht und einer Kathode basierend auf einer dünnen Schicht des Materials BPhen und einem Aluminiumkontakt verwendet. In dieser Arbeit konnte ermittelt werden, dass die energetisch tiefe Lage des HOMO-Niveaus des Donators genaue Anforderungen an die weitere Struktur der Solarzelle erfordert. So konnte unter anderem festgestellt werden, dass die Kennlinie der Solarzelle durch die Injektion von Löchern am Übergang vom Donator zum Löcherleiter durch das Fermi-niveau im Löcherleiter beeinflusst wird. Dabei können energetische Unterschiede zwischen eingebauter Spannung und Leerlaufspannung auftreten. Es konnte gezeigt werden, dass innerhalb einer Organischen Solarzelle nur dann ein effizienter Transport der freien Ladungsträger unabhängig von der angelegten Spannung vorliegt, wenn die eingebaute Spannung der Leerlaufspannung entspricht. Bei geeigneter Materialwahl des Löcherleiters kann diese Problematik reduziert bzw. sogar beseitigt werden. So konnte unter Verwendung des Oligothiophens DCV5T-Bu als Donator und des Fullerenes C_{60} als Akzeptor eine Leistungseffizienz von etwa 3,4% ermittelt werden.

Zusätzlich wurden innerhalb dieser Arbeit Untersuchungen bezüglich der Trennung von Ex-

zitonen in den beiden photoaktiven Materialien angestellt. Dabei ergibt sich für die beiden Materialien eine unterschiedliche Abhängigkeit der Exzitonentrennung von der angelegten Spannung. Diese ist stärker bei C₆₀- als bei DCV5T-Bu-Exzitonen ausgeprägt. Dies ist vermutlich auf einen Unterschied in der Energie der Exzitonen zurückzuführen, welche so einen unterschiedlichen Abstand des Elektrons und Lochs im Ladungs-Transfer-Zustand ergeben. Ebenfalls konnten Unterschiede bezüglich der Injektion von Löchern in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge des Oligothiophens festgestellt werden, welches die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie beeinflusst. Als Erklärung können zurzeit nur Hypothesen aufgestellt werden, die sich vor allem auf einen Unterschied in dem Schichtwachstum auf Grund der variierten Seitenkettenlänge bezieht.

Zusätzlich wurden auch Betrachtungen zur Verwendung der Oligothiophenderivate in einer Tandemsolarzellenstruktur angestellt. Hier wurde eine Addition der Leerlaufspannung der Einzelsolarzellen, jedoch mit geringer Kurzschlussstromdichte ermittelt. Ein erstes Ergebnis zur Alterung von Solarzellen basierend auf einem Oligothiophen und einem Fulleren lässt noch viel Raum zur Verbesserung bezüglich der Langzeitstabilität dieser Solarzellen. Allgemein konnte auch gezeigt werden, dass eine Alternative zu den bisher verwendeten ITO-Anoden existiert. So wird die Leistungsfähigkeit der Organischen Solarzelle bei der Verwendung von Al:ZnO anstatt von ITO als Anode nicht beeinflusst. So konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Leerlaufspannung der Solarzelle nicht von der Austrittsarbeit der Anode abhängt, wenn dotierte Ladungsträgertransportschichten zwischen der Anode und den photoaktiven Materialien verwendet werden.

7.2 Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträgerinjektion zwischen verschiedenen Materialien ein wichtiger Punkt in der Funktionsweise dieser Solarzellen darstellt. Dabei wird die Injektion offenbar nicht allein durch die energetische Lage der Ladungstransportniveaus bestimmt, auch Struktur und Morphologie einer Materialschicht können die Injektion von Ladungsträgern beeinträchtigen. Ebenso wird die Bildung von Grenzflächendipolen, welches mittels Photoelektronenspektroskopie analysiert werden kann, einen Einfluss auf die Injektion von Ladungsträgern ausüben. Eine systematische Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Alkylkettenlängen auf die Injektion von Löchern könnte hier zur Klärung beitragen. Zur Strukturuntersuchung könnten zusätzlich Röntgenbeugungsexperimente Aufschluss auf die Anordnung der Moleküle innerhalb der Schicht geben.

Um die experimentell bestimmten Ergebnisse zu verstehen, ist eine umfangreiche theoretische Betrachtung der innerhalb einer Organischen Solarzelle stattfindenden physikalischen Prozesse notwendig. Eine Möglichkeit dieser Betrachtungen könnte ein fundiertes Simulationsprogramm bieten.

Innerhalb dieser Arbeit konnte erstmalig das Potential dieser Quinquethiophene als Absor-

bermaterial in Organischen Solarzellen gezeigt werden. Das Erreichen einer Leerlaufspannung in einer Einzelsolarzelle von etwa 1 Volt scheint unter Verwendung des Akzeptors C_{60} durch die entsprechende energetische Lage von HOMO- und LUMO-Niveaus nahezu optimiert zu sein. Jedoch sind die erreichten Kurzschlussströme für eine spätere kommerzielle Anwendung noch zu gering. Eine entsprechende Synthese von neuen Materialien bzw. Oligothiophenderivaten könnte hierbei eine Verbesserung ermöglichen. Die Verwendung von neuen Materialien steht die Stabilität dieser beim Heizen im Vakuum gegenüber, welcher einer der Hauptaspekte bei der Präparation von Organischen Solarzellen mittels thermischer Verdampfung darstellt. Zusätzlich lässt eine hohe thermische Stabilität des Materials eine Reinigung dieses mittels thermischer Gradientensublimation zu. Eine Erhöhung des Reinheitsgrads der Materialien lässt ebenfalls auf eine erhöhte Lebensdauer der Solarzellen hoffen.

Die Verwendung von Einzelsolarzellen in Tandem- oder Tripelsolarzellenstrukturen kann eine Verbesserung der Leistungseffizienz ermöglichen. Ebenfalls könnten hier neue Materialien mit optimal zueinander abgestimmten Absorptionsbereichen in Kombination mit den Quinquethiophenen verwendet werden. So könnten ohne hohe Stromverluste gegenüber der einzelnen Solarzellen eine Erhöhung der Leistungseffizienz möglich sein.

Abschließend soll zur Motivation ein Solarzellenmodul basierend auf organischen Materialien gezeigt werden:



Abbildung 7.1: Eine Organische Solarzelle, basierend auf dem Oligothiophenderivat DCV5T-Bu und dem Fulleren C_{60} , treibt einen Ventilator an (Das ITO-Substrat wurde vom Fraunhofer-IPMS zur Verfügung gestellt. Die Abscheidung der organischen Schichten erfolgte durch Mitarbeiter der Firma Novaled AG).

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-IPMS, Dresden, und Novaled AG, Dresden, konnte der in Abbildung 7.1 dargestellte Demonstrator, welcher die Leistungsfähigkeit einer Orga-

nischen Solarzelle basierend auf dem Oligothiophenderivat DCV5T-Bu und dem Fulleren C_{60} zeigt, angefertigt werden. Auf ähnliche Weise könnten Organische Solarzellen in näherer Zukunft genutzt werden.

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Verzeichnis der Symbole

α	Absorptionskoeffizienz
d	Schichtdicke
D	Diffusionskonstante
η	Leistungseffizienz, Wirkungsgrad
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
ϵ_r	spezifische Dielektrizitätskonstante
E_B	Bindungsenergie
E_F	Ferminiveau
$E_{F,n}$	Quasiferminiveau der Elektronen
$E_{F,p}$	Quasiferminiveau der Löcher
E_g	energetische Bandlücke (engl.: bandgap)
E_{kin}	kinetische Energie
E_L	Leitungsband
E_V	Valenzband
FF	Füllfaktor
I, I_{Licht}	Lichtintensität
j	Stromdichte
j_{MPP}	Stromdichte am Punkt maximaler Leistung
j_s	Sättigungsstromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte (engl.: short-circuit current density)
$j_{sc \text{ korr.}}$	spektral korrigierte Kurzschlussstromdichte bei 100 mW/cm^2
$j_{sc \text{ norm.}}$	normierte Kurzschlussstromdichte bei 100 mW/cm^2
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Exzitondiffusionslänge
μ	Beweglichkeit der Ladungsträger
n	Dichte der freien Elektronen im Leitungsband
N_L	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_V	effektive Zustandsdichte im Valenzband
p	Dichte der freien Löcher im Valenzband
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand

T	Temperatur
τ_0	Lebensdauer der Exzitonen
U	Spannung
U_{bi}	eingebaute Spannung (engl.: built-in potential)
U_{MPP}	Spannung am Punkt maximaler Leistung
U_{oc}	Leerlaufspannung (engl.: open-circuit voltage)

Verzeichnis der Abkürzungen

EQE	externe Quantenausbeute
HBEC	Energieansatz der Sekundärelektronen in UPS (engl.: high binding energy cutoff)
HIB	Barriere der Löcherinjektion (engl.: hole injection barrier)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
IAPP	Institut für Angewandte Photophysik der TU Dresden
ID	Grenzflächendipol (engl.: interface dipole)
IP	Ionisationspotential
IPMS	Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
MPP	Punkt maximaler Leistung (engl.: maximum power point)
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode
OSZ	Organische Solarzelle
PL	Photolumineszenz
QFN	Quasiferminiveau
RKM	Rasterkraftmikroskopie
SCLC	Raumladungsbegrenzter Strom (engl.: space-charge-limited current)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
Wf	Austrittsarbeit (engl.: work function)
ZAO	Aluminium dotiertes Zinkoxid

Literaturverzeichnis

- [1] *Vierter Sachstandsbericht des IPCC (AR4): Klimaänderung 2007: Zusammenfassungen für politische Entscheidungsträger*. Bericht des Zwischenstaatlichen Ausschuss für Klimaänderungen, 2007; ISBN-Nummer: 978-3-907630-28-0
- [2] *Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung*. Broschüre des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2007
- [3] KUSHTO, G. P.; KIM, W.; KAFABI, Z. H.: Flexible organic photovoltaics using conducting polymer electrodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 093502
- [4] SHAHEEN, S. E.; GINLEY, D. S.; JABBOUR, G. E.: Organic-based photovoltaics: Toward low-cost power generation. In: *MRS Bulletin* 30 (2005), S. 10
- [5] TANG, C.W.: Two-layer organic photovoltaic cell. In: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), S. 183
- [6] XUE, J.; RAND, B. P.; UCHIDA, S.; FORREST, S. R.: A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 66
- [7] MA, W. L.; YANG, C. Y.; GONG, X.; LEE, K.; HEEGER, A. J.: Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. In: *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), S. 1617
- [8] XUE, J.; UCHIDA, S.; RAND, B. P.; FORREST, S. R.: Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 5757
- [9] KIM, J. Y.; LEE, K.; COATES, N. E.; MOSES, D.; NGUYEN, T.; DANTE, M.; HEEGER, A. J.: Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. In: *Science* 317 (2007), S. 222
- [10] SCHARBER, M. C.; MÜHLBACHER, D.; KOPPE, M.; DENK, P.; WALDAUF, C.; HEEGER, A. J.; BRABEC, C. J.: Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10 % energy-conversion efficiency. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 789
- [11] FORREST, S. R.: The limits to organic photovoltaic cell efficiency. In: *MRS Bulletin* 30 (2005), S. 28

-
- [12] SILINSH, E. A.: *Organic molecular crystals-Their electronic states*. Springer-Verlag, Berlin, 1980
- [13] POPE, M.; SWENBERG, C. E.: *Electronic processes in organic crystals and polymers, Zweite Ausgabe*. Oxford University Press, New York, 1999
- [14] SIMON, J.; ANDRÉ, J.-J.; LEHN, J. M. (Hrsg.); REES, Ch. W. (Hrsg.): *Molecular semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985
- [15] ONSAGER, L.: Deviations from Ohm's law in weak electrolytes. In: *J. Chem. Phys.* 2 (1934), S. 599
- [16] ONSAGER, L.: Initial recombination of ions. In: *Phys. Rev.* 54 (1938), S. 554
- [17] BRAUN, C. L.: Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. In: *J. Chem. Phys.* 80 (1984), S. 4157
- [18] FÖRSTER, T.: Transfer mechanisms of electronic excitation. In: *Dis. Farad. Soc.* 27 (1959), S. 7
- [19] DEXTER, D. L.: A theory of sensitized luminescence in solids. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), S. 836
- [20] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Inc., 1980
- [21] HALIK, M.; KLAUK, H.; ZSCHIESCHANG, U.; SCHMID, G.; RADLIK, W.; PONOMARENKO, S.; KIRCHMEYER, S.; WEBER, W.: High-mobility organic thin-film transistors based on α,α' -didecylolethiophenes. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 2977
- [22] CHEN, B.; LIU, S.: Measurement of electron/hole mobility in organic/polymeric thin films using modified time-of-flight apparatus. In: *Synth. Met.* 91 (1997), S. 169
- [23] IOANNIDIS, A.; DODELET, J. P.: Hole mobilities in trivalent metal phthalocyanine thin films. 1. Activated charge transport in time-of-flight measurements between 333 and 213 K for chloroaluminum phthalocyanine films with various amounts of disorder. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 891
- [24] MOTT, N. F.; GURNEY, R. W.: *Electronic processes in ionic crystals*. Clarendon Press, 1950
- [25] ROSE, A.: Space-charge-limited currents in solids. In: *Phys. Rev.* 97 (1955), S. 1538
- [26] LAMPERT, M. A.: Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps. In: *Phys. Rev.* 103 (1956), S. 1648

- [27] MARK, P.; HELFRICH, W.: Space-charge-limited currents in organic crystals. In: *J. Appl. Phys.* 33 (1962), S. 205
- [28] PFEIFFER, M.; BEYER, A.; FRITZ, T.; LEO, K.: Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 3202
- [29] PFEIFFER, M.; FRITZ, T.; BLOCHWITZ, J.; NOLLAU, A.; PLÖNNIGS, B.; BEYER, A.; LEO, K.: Controlled doping of molecular organic layers: Physics and device prospects. In: *Advances in Solid State Physics* 39 (1999), S. 77
- [30] NOLLAU, A.; PFEIFFER, M.; FRITZ, T.; LEO, K.: Controlled n-type doping of a molecular organic semiconductor: naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) doped with bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF). In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), S. 4340
- [31] WERNER, A.; LI, F.; HARADA, K.; PFEIFFER, M.; FRITZ, T.; LEO, K.: n-type doping of organic thin films using cationic dyes. In: *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004), S. 255
- [32] PFEIFFER, M.: *Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: Basics and applications*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 1999
- [33] WALZER, K.; MAENNIG, B.; PFEIFFER, M.; ; LEO, K.: Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. In: *Chem. Rev.* 107 (2007), S. 1233
- [34] REIS, F. T.; MENCARAGLIA, D.; OOULD SAAD, S.; SÉGUY, I.; OUKACHMIH, M.; JOLINAT, P.; DESTRUDEL, P.: Characterization of ITO/CuPc/Al and ITO/ZnPc/Al structures using optical and capacitance spectroscopy. In: *Synth. Met.* 138 (2003), S. 33
- [35] GAO, W.; KAHN, A.: Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 359
- [36] RAMSEY, M. G.; STEINMÜLLER, D.; NETZER, F. P.: Explicit evidence for bipolaron formation: Cs-doped biphenyl. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 5902
- [37] LI, F.; PFEIFFER, M.; WERNER, A.; HARADA, K.; LEO, K.; HAYASHI, N.; SEKI, K.; LIU, X.; DANG, X.: Acridine orange base as a dopant for n doping of C₆₀ thin films. In: *J. Appl. Phys.* 100 (2006), S. 023716
- [38] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000
- [39] WÜRFEL, Peter: *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, 2000

- [40] PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R.: Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 3693
- [41] HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S.: Organic solar cells: An overview. In: *J. Mater. Res.* 19 (2004), S. 1924
- [42] SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C.: A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 83 (2004), S. 125
- [43] GOETZBERGER, A.; VOSS, B.; KNOBLOCH, J.: *Sonnenenergie: Photovoltaik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1997
- [44] DRECHSEL, J.; MAENNIG, Bert; GEBEYEHU, D.; M. PFEIFFER, M.; LEO, K.; HOPPE, H.: MIP-type organic solar cells incorporating phthalocyanine/fullerene mixed layers and doped wide-gap transport layers. In: *Organic Electronics* 5 (2004), S. 175
- [45] MAENNIG, B.; DRECHSEL, J.; GEBEYEHU, D.; SIMON, P.; KOZLOWSKI, F.; WERNER, A.; LI, F.; GRUNDMANN, S.; SONNTAG, S.; KOCH, M.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; HOPPE, H.; MEISSNER, D.; SARICIFTCI, N. S.; RIEDEL, I.; DYAKONOV, V.; PARISI, J.: Organic p-i-n solar cells. In: *Appl. Phys. A* 79 (2004), S. 1
- [46] HIROSE, Y.; KAHN, A.; ARISTOV, V.; SOUKIASSIAN, P.; BULOVIC, V.; FORREST, S. R.: Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 13748
- [47] KOCH, N.; DUHM, S.; RABE, J. P.; VOLLMER, A.; JOHNSON, R. L.: Optimized hole injection with strong electron acceptors at organic-metal interfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 237601
- [48] DRECHSEL, J.; PETRICH, A.; KOCH, M.; PFÜTZNER, S.; MEERHEIM, R.; SCHOLZ, S.; WALZER, K.; PFEIFFER, M.; LEO, K.: Influence of material purification by vacuum sublimation on organic optoelectronic device performance. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* 37 (2006), S. 1692
- [49] SALZMAN, R. F.; XUE, J.; RAND, B. P.; ALEXANDER, A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R.: The effects of copper phthalocyanine purity on organic solar cell performance. In: *Org. Electron.* 6 (2005), S. 242
- [50] WÖHRLE, D.; KREIENHOOP, L.; SCHNURPFEL, G.; ELBE, J.; TENNIGKEIT, B.; HILLER, S.; SCHLETTWEIN, D.: Investigations of n/p-junction photovoltaic cells of perylene-tetracarboxylic acid diimides and phthalocyanines. In: *J. Mater. Chem.* 5 (1995), S. 1819

- [51] LOF, R. W.; VEENENDAAL, M. A.; KOOPMANS, B.; JONKMAN, H. T.; SAWATZKY, G. A.: Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C₆₀. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), S. 3924
- [52] ANTHOPOULOS, T. D.; SINGH, B.; MARJANOVIC, N.; SARICIFTCI, N. S.; MONTAIGNE RAMI, A.; SITTER, H.; CÖLLE, M.; LEEUW, D. M.: High performance n-channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C₆₀ fullerene films. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 213504
- [53] CHAN, M. Y.; LAI, S. L.; LAU, K. M.; LEE, C. S.; LEE, S. T.: Application of metal-doped organic layer both as exciton blocker and optical spacer for organic photovoltaic devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 163515
- [54] HILL, I. G.; RAJAGOPAL, A.; KAHN, A.: Energy-level alignment at interfaces between metals and the organic semiconductor 4,4'-N,N'-dicarbazolyl-biphenyl. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), S. 3236
- [55] HE, G.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; HOFMANN, M.; BIRNSTOCK, J.; PUDZICH, R.; SALBECK, J.: High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 3911
- [56] OLTHOF, S.: UPS-Messung am IAPP, Technische Universität Dresden.
- [57] SHIROTA, Y.; KUWABARA, Y.; OKUDA, D.; OKUDA, R.; OGAWA, H.; INADA, H.; WAKIMOTO, T.; NAKADA, H.; YONEMOTO, Y.; KAWAMI, S.; IMAI, K.: Starburst molecules based on π -electron systems as materials for organic electroluminescent devices. In: *J. Lumin.* 72 (1997), S. 985
- [58] UHRICH, C.: *Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen: Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke*, Technische Universität, Dissertation, 2007
- [59] PFÜTZNER, S.: *Untersuchung des Ladungsträgertransports in transparenten p-Transportmaterialien für organische pin-Solarzellen*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2007
- [60] SHROTRIYA, V.; LI, G.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y.: Accurate measurement and characterization of organic solar cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006), S. 2016
- [61] ZHOKHAVETS, U.; GOLDHAHN, R.; GOBSCH, G.; AL-IBRAHIM, M.; ROTH, H.; SENFUSS, S.; KLEMM, E.; EGBE, D. A. M.: Anisotropic optical properties of conjugated polymer and polymer/fullerene films. In: *Thin Solid Films* 444 (2003), S. 215

- [62] ZHOKHAVETS, U.; GOBSCH, G.; HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S.: Anisotropic optical properties of thin poly(3-octylthiophene)-films as a function of preparation conditions. In: *Synth. Met.* 143 (2004), S. 113–117
- [63] KOZLOWSKI, Fryderyk: *Numerical simulation and optimisation of organic light emitting diodes and photovoltaic cells*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2005
- [64] FRITZ, T.; HAHN, J.; BÖTTCHER, H.: Determination of the optical constants of evaporated dye layers. In: *Thin Solid Films* 170 (1989), S. 249
- [65] GIGLI, G.; BARBARELLA, G.; FAVARETTO, L.; CACIALLI, F.; CINGOLANI, R.: High-efficiency oligothiophene-based light-emitting diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 439
- [66] GIGLI, G.; INGANÄS, O.; ANNI, M.; DE VITTORIO, M.; CINGOLANI, R.; BARBARELLA, G.; FAVARETTO, L.: Multicolor oligothiophene-based light-emitting diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 1493
- [67] MAZZEO, M.; VITALE, V.; SALA, F. D.; ANNI, M.; BARBARELLA, G.; FAVARETTO, L.; SOTGIU, G.; CINGOLANI, R.; GIGLI, G.: Bright white organic light-emitting devices from a single active molecular material. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 34
- [68] LI, Z. H.; WONG, M. S.; FUKUTANI, H.; TAO, Y.: Full emission color tuning in bis-dipolar diphenylamino-encapped oligoarylfluorenes. In: *Chem. Mater.* 17 (2005), S. 5032
- [69] KATZ, H. E.; LOVINGER, A. J.; LAQUINDANUM, J. G.: α,ω -dihexylquaterthiophene: A second thin film single-crystal organic semiconductor. In: *Chem. Mater.* 10 (1998), S. 457
- [70] VIDELOT, C.; ACKERMANN, J.; BLANCHARD, P.; RAIMUNDO, J.; FRÈRE, P.; ALLAIN, M.; BETTIGNIES, R. de; LEVILLAIN, E.; RONCALI, J.: Field-effect transistors based on oligothiophenevinylenes: From solution to π -dimers to high-mobility organic semiconductors. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 306
- [71] OTSUBO, T.; ASO, Y.; TAKIMIYA, K.: Functional oligothiophenes as advanced molecular electronic materials. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), S. 2565
- [72] BETTIGNIES, R.; NICOLAS, Y.; BLANCHARD, P.; LEVILLAIN, E.; NUNZI, J.; RONCALI, J.: Planarized star-shaped oligothiophenes as a new class of organic semiconductors for heterojunction solar cells. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 1939
- [73] MASON, C. R.; SKABARA, P. J.; CUPERTINO, D.; SCHOFIELD, J.; MEGHDADI, F.; EBNER, B.; SARICIFTCI, N. S.: Synthesis and properties of end-capped sexithiophenes

- incorporating the ethylene dithiophene unit. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 1446
- [74] YASSAR, A.; VIDELOT, C.; JAAFARI, A.: Synthesis and photovoltaic properties of mono-substituted quaterthiophenes bearing strong electron-withdrawing group. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2005), S. 916
- [75] FICHOU, D. (Hrsg.): *Handbook of oligo- and polythiophenes*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999
- [76] BARBARELLA, G.; MELUCCI, M.; SOTGIU, G.: The versatile thiophene: An overview of recent research on thiophene-based materials. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 1581
- [77] VAN PHAM, C.; BURKHARDT, A.; SHABANAS, R.; CUNNINGHAM, D. D.; MARK, H. B.; ZIMMER, H.: A convenient synthesis of 2,5-thienylene oligomers; some of their spectroscopic and electrochemical properties. In: *Phosph. Sulf. Silic.* 46 (1989), S. 153
- [78] BÄUERLE, P.; WÜRTHNER, F.; GÖTZ, G.; EFFENBERGER, F.: Selective synthesis of α -substituted oligothiophenes. In: *Synthesis* (1993), S. 1099
- [79] JESTIN, I.; FRERE, P.; MERCIER, N.; LEVILLAIN, E.; STIEVENARD, D.; RONCALI, J.: Synthesis and characterization of the electronic and electrochemical properties of thienylenevinylene oligomers with multianometer dimensions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), S. 8150
- [80] TURBIEZ, M.; FRERE, P.; BLANCHARD, P.; RONCALI, J.: Mixed π -conjugated oligomers of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). In: *Tetrahedron Lett.* 41 (2000), S. 5521
- [81] PAPPENFUS, T. M.; BURAND, M. W.; JANZEN, D. E.; MANN, K. R.: Synthesis and characterization of tricyanovinyl-capped oligothiophenes as low-band-gap organic materials. In: *Org. Lett.* 5 (2003), S. 1535
- [82] HALIK, M.; KLAUK, H.; ZSCHIESCHANG, U.; SCHMID, G.; PONOMARENKO, S.; KIRCHMEYER, S.; WEBER, W.: Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 917
- [83] MELUCCI, M.; GAZZANO, M.; BARBARELLA, M. G. and C. G. and Cavallini; BISCARINI, F.; MACCAGNANI, P.; OSTOJA, P.: Multiscale self-organization of the organic semiconductor α -quinquethiophene. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), S. 10266
- [84] HO, H. A.; BRISSET, H.; ELANDALOUSSI, E. H.; FRKRE, P.; RONCALI, J.: Thiophene-based conjugated oligomers and polymers with high electron affinity. In: *Adv. Mater.* 8 (1996), S. 990

- [85] GREENHAM, N. C.; MORATTI, S. C.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B.: Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. In: *Nature* 365 (1993), S. 628
- [86] TURBIEZ, M.; FRÈRE, P.; RONCALI, J.: Stable and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s end-capped with alkyl chains. In: *J. Org. Chem.* 68 (2003), S. 5357
- [87] TURBIEZ, M.; FRÈRE, P.; ALLAIN, M.; VIDELOT, C.; ACKERMANN, J.; RONCALI, J.: Design of organic semiconductors: Tuning the electronic properties of π -conjugated oligothiophenes with the 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) building block. In: *Chem. Eur. J.* 11 (2005), S. 3742
- [88] TURBIEZ, M.; FRÈRE, P.; RONCALI, J.: Oligothiénylenevinylenes incorporating 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) units. In: *Tetrahedron* 61 (2005), S. 3045
- [89] UHRICH, C.; SCHUEPPEL, R.; PETRICH, A.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; BRIER, E.; KILICKIRAN, P.; BAEUERLE, P.: Organic thin-film photovoltaic cells based on oligothiophenes with reduced bandgap. In: *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007), S. 2991
- [90] PAPPENFUS, T. M.; RAFF, J. D.; HUKKANEN, E. J.; BURNEY, J. R.; CASADO, J.; DREW, S. M.; MILLER, L. L.; MANN, K. R.: Dinitro and quinodimethane derivatives of terthiophene that can be both oxidized and reduced. Crystal structures, spectra, and a method for analyzing quinoid contributions to structure. In: *J. Org. Chem.* 67 (2002), S. 6015
- [91] PAPPENFUS, T. M.; CHESTERFIELD, R. J.; FRISBIE, C. D.; MANN, K. R.; CASADO, J.; RAFF, J. D.; MILLER, L. L.: A π -stacking terthiophene-based quinodimethane is an n-channel conductor in a thin film transistor. In: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), S. 4184
- [92] CASADO, J.; PAPPENFUS, T. M.; MANN, K. R.; ORTI, E.; VIRUELA, P. M.; MILIAN, B.; HERNANDEZ, V.; NAVARRETE, J. T. L.: Spectroscopic and theoretical study of the molecular and electronic structures of a terthiophene-based quinodimethane. In: *ChemPhysChem* 5 (2004), S. 529
- [93] CHESTERFIELD, R. J.; NEWMAN, C. R.; PAPPENFUS, T. M.; EWBANK, P. C.; HAUKAAS, M. H.; MANN, K. R.; MILLER, L. L.; FRISBIE, C. D.: High electron mobility and ambipolar transport in organic thin-film transistors based on a π -stacking quinoidal terthiophene. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 1278
- [94] BADER, M. M.; CUSTELCEAN, R.; WARD, M. D.: Tricyanovinyl-substituted oligothiophenes. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), S. 616

- [95] BARCLAY, T. M.; CORDES, A. W.; MACKINNON, C. D.; OAKLEY, R. T.; REED, R. W.: Oligothiophenes end-capped by nitriles. Preparation and crystal structures of α,ω -dicyanooligothiophenes $\text{NC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_n\text{CN}$ ($n = 3-6$). In: *Chem. Mater.* 9 (1997), S. 981
- [96] SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHUEPPEL, R.; LEO, K.; PFEIFFER, M.; BRIER, E.; REINOLD, E.; BÄUERLE, P.: Efficient vacuum-deposited organic solar cells based on a new low-bandgap oligothiophene and fullerene C_{60} . In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 2872
- [97] EGELHAAF, H.: *Deactivation of electronically excited states of α -oligothiophenes in solution and in highly ordered thin films*, Universität Tübingen, Dissertation, 1996
- [98] BAUER, Martin: *Morphologie und Rekombinationsdynamik in photoaktiven Donor-Akzeptor-Mischschichten zur Anwendung in organischen Solarzellen*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2004
- [99] PADINGER, F.; RITTBERGER, R. S.; SARICIFTCI, N. S.: Effect of postproduction treatment on plastic solar cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003), S. 85
- [100] HARADA, K.; RIEDE, M.; LEO, K.; HILD, O. R.; ELLIOTT, C. M.: Pentacene homojunctions: studies for electron and hole transport properties and related photovoltaic responses. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 195212
- [101] VOGEL, M.; DOKA, S.; BREYER, C.; LUX-STEINER, M. C.; FOSTIROPOULOS, K.: On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 163501
- [102] PEUMANS, P.; FORREST, S.R.: Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/ C_{60} photovoltaic cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 126
- [103] PEUMANS, P.; FORREST, S.R.: Erratum: Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/ C_{60} photovoltaic cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 338
- [104] GLATTHAAR, M.; RIEDE, M.; KEEGAN, N.; SYLVESTER-HVID, K.; ZIMMERMANN, B.; NIGGEMANN, M.; HINSCH, A.; GOMBERT, A.: Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007), S. 390
- [105] UHRICH, C.; WYNANDS, D.; OLTHOF, S.; RIEDE, M. K.; LEO, K.; SONNTAG, S.; MAENIG, B.; PFEIFFER, M.: Origin of open circuit voltage in planar and bulk heterojunction organic thin-film photovoltaics depending on doped transport layers. In: *J. Appl. Phys.* 104 (2008), S. 043107
- [106] TRESS, W.: *Elektrische Modellierung organischer Solarzellen: Entwurf eines Drift-Diffusionsmodells für Mehrschicht solarzellen*, Universität Ulm, Diplomarbeit, 2007

-
- [107] RUSU, M.; J. STROTMANN, J.; VOGEL, M.; LUX-STEINER, M. C.; FOSTIROPOULOS, K.: Effects of oxygen and illumination on the photovoltaic properties of organic solar cells based on phthalocyanine:fullerene bulk heterojunction. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 153511
- [108] HUNG, R. R.; GRABOWSKI, J. J.: A precise determination of the triplet energy of C₆₀ by photoacoustic calorimetry. In: *J. Phys. Chem.* 95 (1991), S. 6073
- [109] KOSTER, L. J. A.; SMITS, E. C. P.; MIHAILETCHI, V. D.; BLOM, P. W. M.: Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 085205
- [110] HIRAMOTO, M.; FUJIWARA, H.; YOKOYAMA, M.: p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. In: *J. Appl. Phys.* 72 (1992), S. 3781
- [111] PEUMANS, P.; UCHIDA, S.; FORREST, S. R.: Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. In: *Nature* 425 (2003), S. 158
- [112] WYNANDS, D.: *Untersuchung der photovoltaischen Eigenschaften neuartiger Oligothiophene*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2006
- [113] SONNTAG, S.: *Morphologie und photoelektrische Eigenschaften von Oligomer-Fullerenen-Mischschichten zur Anwendung in organischen Solarzellen*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2005
- [114] MANDOC, M. M.; KOSTER, L. J. A.; BLOM, P. W. M.: Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 133504
- [115] AZUMI, R.; GÖTZ, G.; DEBAERDEMAEKER, T.; BÄUERLE, P.: Coincidence of the molecular organization of β -substituted oligothiophenes in two-dimensional layers and three-dimensional crystals. In: *Chem. Eur. J.* 6 (2000), S. 735
- [116] KRAUSE, R.: *Untersuchung des Löchertransportes in dotierten Emittersystemen organischer Leuchtdioden*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2005
- [117] DRECHSEL, Jens: *CV-Spektroskopie an dotierten organischen Aufdampfschichten*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2000
- [118] OPITZ, A.; BRONNER, M.; BRÜTTING, W.: Ambipolar charge carrier transport in mixed organic layers of phthalocyanine and fullerene. In: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), S. 063709
- [119] PFEIFFER, M.: Persönliche Mitteilung.

- [120] HIRAMOTO, M.; SUEZAKI, M.; YOKOYAMA, M.: Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of tandem organic solar cell. In: *Chem. Lett.* 19 (1990), S. 327
- [121] DRECHSEL, J.; MAENNIG, F. B. and K. B. and Kozłowski; GEBEYEHU, D.; WERNER, A.; KOCH, M.; LEO, K.; PFEIFFER, M.: High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures. In: *Thin Solid Films* 451 (2004), S. 515
- [122] DENNLER, G.; PRALL, H.; KOEPPE, R.; EGGINGER, M.; AUTENGRUBER, R.; SARICIFTCI, N. S.: Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 073502
- [123] TRIYANA, K.; YASUDA, T.; FUJITA, K.; TSUTSUI, T.: Tandem-type organic solar cells by stacking different heterojunction materials. In: *Thin Solid Films* 477 (2005), S. 198
- [124] DRECHSEL, J.; MAENNIG, B.; KOZŁOWSKI, F.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; HOPPE, H.: Efficient organic solar cells based on a double p-i-n-architecture using doped wide-gap transport layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 244102
- [125] TIMMRECK, R.: *Elektron-Loch-Konversionskontakte in organischen Tandemsolarzellen*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2007
- [126] HONG, Z. R.; MAENNIG, B.; LESSMANN, R.; PFEIFFER, M.; LEO, K.; SIMON, P.: Improved efficiency of zinc phthalocyanine/C₆₀ based photovoltaic cells via nanoscale interface modification. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 203505
- [127] FÉRY, C.; RACINE, B.; VAUFREY, D.; DOYEUX, H.; CINÀ, S.: Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), S. 213502
- [128] MEERHEIM, R.; WALZER, K.; PFEIFFER, M.; LEO, K.: Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 061111
- [129] CARLIN, J. F.: www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2007
- [130] KIM, H.; HORWITZ, J. S.; KIM, W. H.; MÄKINEN, A. J.; KAFABI, Z. H.; CHRISEY, D. B.: Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes. In: *Thin Solid Films* 420 (2002), S. 539
- [131] JIANG, X.; WONG, F. L.; FUNG, M. K.; LEE, S. T.: Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 9

- [132] TOMITA, Y.; MAY, C.; TÖRKER, M.; AMELUNG, J.; LEO, K.; WALZER, K.; FEHSE, K.; HUANG, Q.: Highly efficient p-i-n type OLED on ZnO:Al (ZAO). In: *Proc. of Organic Electronics Conference 2006* (2006), S. P020410
- [133] HANISCH, J.; AHLWEDE, E.; POWALLA, M.: Contacts for semitransparent organic solar cells. In: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 37 (2007), S. 261
- [134] AGASHE, C.; KLUTH, O.; HÜPKES, J.; ZASTROW, U.; RECH, B.; WUTTIG, M.: Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films. In: *J. Appl. Phys.* 95 (2004), S. 1911
- [135] BEERBOM, M. M.; LÄGEL, B.; CASCIO, A. J.; DORAN, B. V.; SCHLAF, R.: Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 152 (2006), S. 12

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Karl Leo für die Vergabe dieser Doktorarbeit, welche es mir so ermöglichte, in diesem interessanten Forschungsgebiet zu arbeiten. Insbesondere möchte ich ihm für seine fachliche Unterstützung während der gesamten Promotionszeit danken. Prof. Dr. Uli Lemmer und Dr. Ingo Riedel danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme der weiteren Gutachten.

Einen großen Dank gilt den Leitern der Arbeitsgruppe am IAPP: Dr. Martin Pfeiffer für das Begeistern am Anfang, Dr. Bert Männig für das Beantworten zahlreicher Fragen und für unsagbar viele Karotten, Äpfel und Käsebröte und Dr. Moritz Riede für die Unterstützung beim Zusammenschreiben und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein großes Dankeschön geht nach Ulm an Prof. Dr. Peter Bäuerle, Dr. Egon Reinold und Eduard Brier für die schönen kleinen Moleküle, welche Grundbestandteile dieser Arbeit sind. Bei meinen Oligothiophenmitstreitern Christian Uhrich und David Wynands bedanke ich mich für viele hilfreiche Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Es war mir ein Vergnügen mit euch zu versuchen die Probleme, welche diese kleinen Moleküle verursachen können, zu lösen. Und vielen Dank, David, dass nur jeweils die Hälfte jedes Schokoriegels auf meinen Hüften landete.

Rico Schüppel danke ich für die eine oder andere Exzitonendiskussion. Toni Müller hat durch das Lösen vieler Latex-Problemchen einen großen Anteil an der Form dieser Arbeit und natürlich danke ich Toni auch für das Minimieren der Rechtschreibfehler und das instantane Suchen nach Antworten auf Fragen, die einem so in den Sinn kommen.

Ein Dankeschön geht auch an Rudolf Lessmann für das kostenlose Ausleihen einer seiner Langzeit-Mess-Box und an Selina Olthof für die gemeinsamen UPS-Tage im UFO.

Dr. Petr Formanek danke ich für den Einsatz, welchen die zeitintensiven TEM-Messungen forderten und Dr. Sviatoslav Shokhovets für die Bestimmung der n- und k-Spektren. Für die Bereitstellung der ZAO-Substrate und entsprechende Diskussionen bedanke ich mich bei Yuto Tomita und Dr. Christian May vom IPMS und Dr. Jürgen Hüpkes vom Forschungszentrum Jülich.

Ein ganz liebes Dankeschön an Christian Kolberg und Carsten Wolf für das unbändige Schrauben und Tüfteln an unserem so geliebten Unbekannten Fluchobjekt (UFO) und Annette Petrich und Maik Koch für das Reinigen der organischen Materialien. Aber auch Sylke Furkert, Kai Schmidt und natürlich der guten Seele des Instituts Eva Schmidt sei Dank ausgesprochen.

Das IAPP ist wirklich ein sonniges Institut, was vor allem den Mitarbeitern zu verdanken ist. Und so möchte ich mich besonders bei den zahlreichen Mitbewohnern des Büros der 95 im Beyer-Bau und bei allen Wegbegleitern der OSOL- und OLED-Truppe für eine sehr schöne Zeit in Dresden und am IAPP danken. Die Kuchenpausen auf dem Balkon, die Kickerspiele am Abend und Volleyball vor dem IAPP, wenn das Wetter schön ist, werde ich vermissen. Meinen Eltern Claudia und Dietmar gebührt eines der größten Dankeschön, für eure Liebe und Unterstützung und die vielen aufmunternden Worte. Auch meinen Geschwistern Bernd und Anne sei ein lieber Dank ausgesprochen.

Meiner Liebe Jörg danke ich für die tausend kleinen Dinge, die das Leben mit dir so unglaublich schön machen. Und natürlich für das Lachen, welches du mir auch bei tiefsten Sorgenfalten immer wieder auf mein Gesicht zu zaubern vermagst.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Karl Leo angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 an.

Dresden, den 5. Februar 2008

Kerstin Schulze