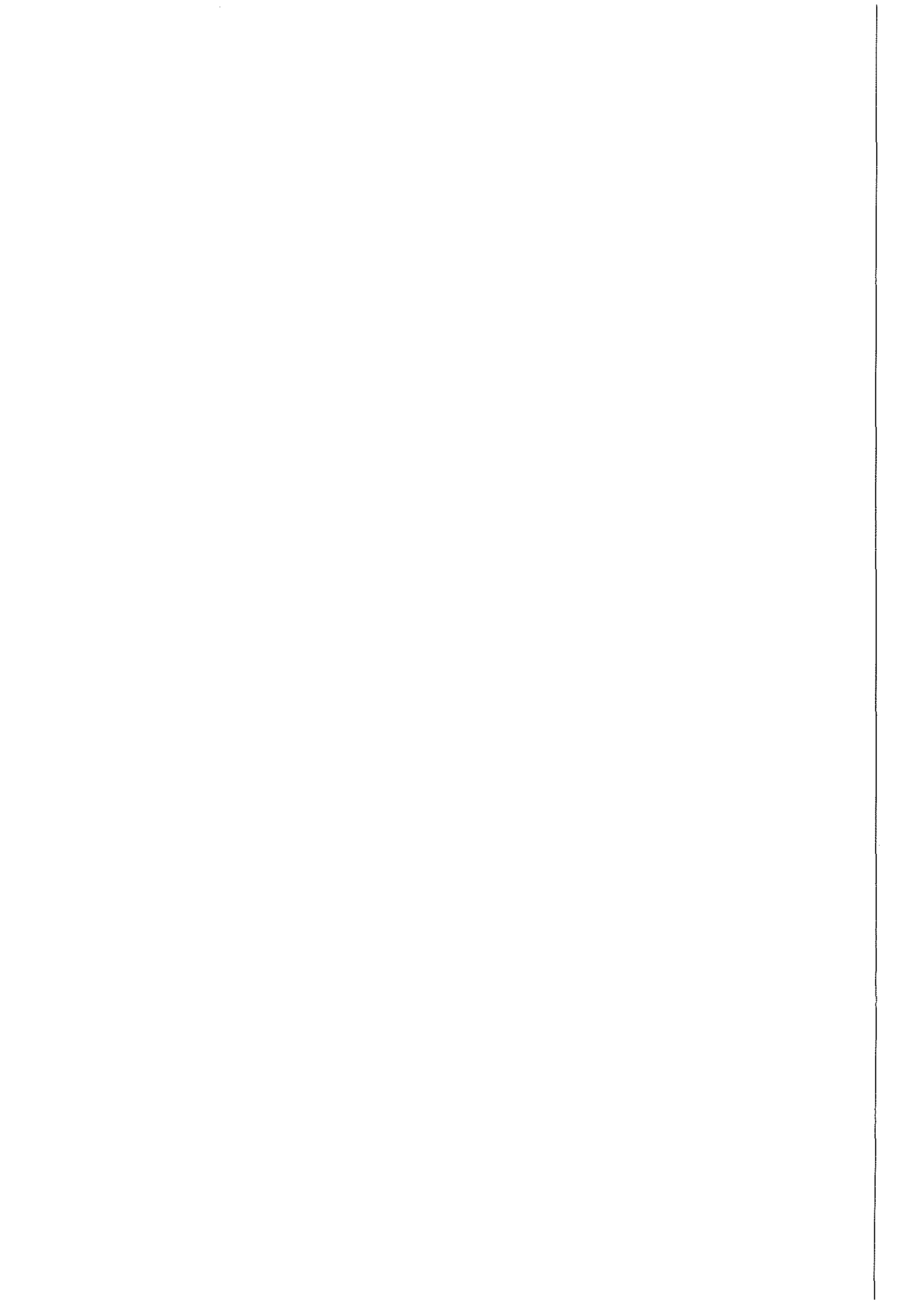


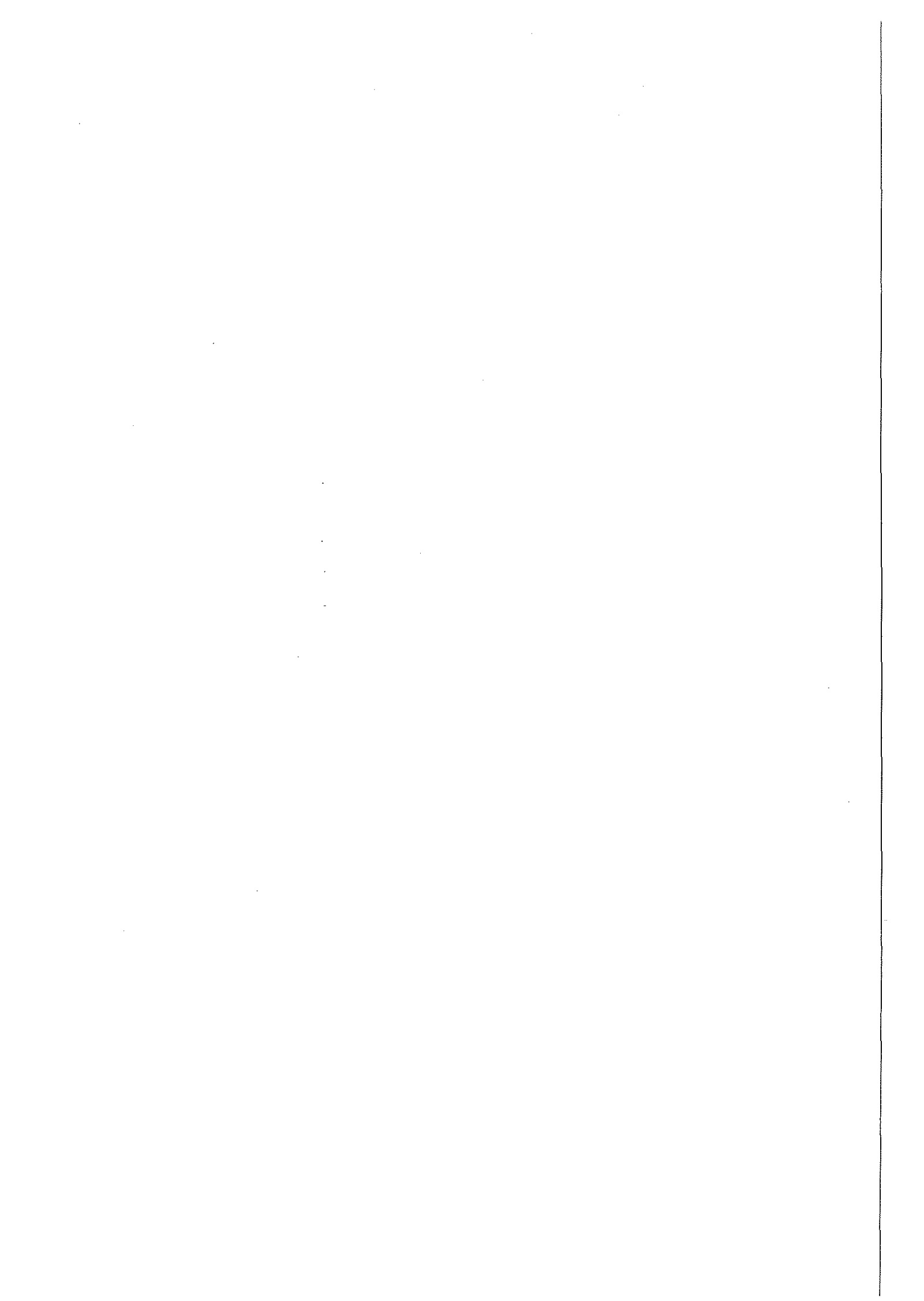


Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

***Einfluß von Metall-Cluster auf den
photovoltaischen Effekt in
organischen Dünnschichtsystemen***

Michael Westphalen





***Einfluß von Metall-Cluster auf den
photovoltaischen Effekt in
organischen Dünnschichtsystemen***

Michael Westphalen

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3681
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3681

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Einfluß von Metall-Clustern auf den photovoltaischen Effekt in organischen Dünnschichtsystemen

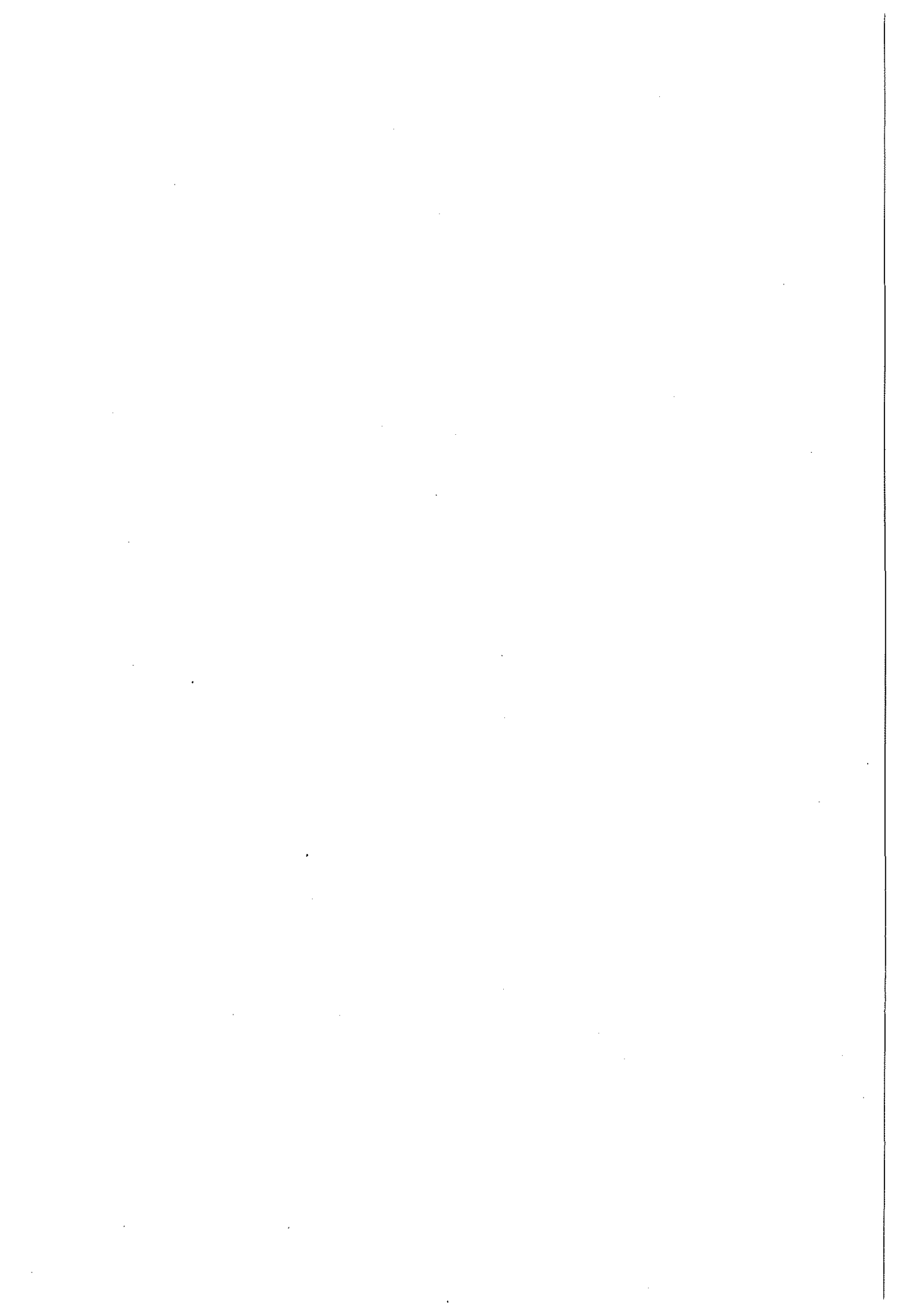
Kurzfassung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, die Frage zu klären, ob Plasmonenabsorption in Metallclustern sich positiv auf photovoltaisch aktive Systeme auswirken kann. Als Ansatz diente dabei die Hypothese, daß bei Metallclustern, die in ein elektrisches Feld eingebracht werden, durch Plasmonenresonanzabsorption von Photonen eine gerichtete Ladungsträgeremission möglich ist. Hergestellt wurden die Cluster durch Aufdampfen von Silberinselschichten im Vakuum mit anschließendem Tempern, so daß gut separierte Cluster mit fast kugelförmiger Gestalt entstanden. Eingebettet wurden die Silbercluster dann in photovoltaisch aktive Farbstoffschichten aus Zink-Phthalocyanin und/oder aus Methylsubstituiertem Perylen-Pigment. Als elektrische Kontakte dienten dabei auf dem Glassubstrat transparentes, leitendes Indiumzinnoxid und als Rückkontakt Silber oder Gold. Die Proben wurden optisch und photoelektrisch untersucht. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß Silbercluster in dem elektrischen Feld eines ITO/ZnPc-Schottky-Kontaktes zur Erhöhung des Photostroms in dem Wellenlängenbereich führen, bei dem ZnPc eine minimale Absorption besitzt, bei dem aber genau die Plasmonenresonanz der Metallcluster liegt. Zur Erklärung dieses Effektes wurde ein auf Elektronenniveaus beruhendes Energiemodell entwickelt, welches die Möglichkeit zur Erzeugung von Ladungsträgerpaaren aufgrund des Zerfalls von Clusterplasmonen in einem elektrischen Feld beschreibt.

The Influence of Metal Clusters on the Photovoltaic Effect in Organic Thin Film Systems

Abstract

The goal of this thesis was to find out whether surface plasmon absorption in small metal clusters could be of benefit for the photovoltaic efficiency of molecular organic solar cells. Starting point was the hypothesis that plasmon absorption of metal clusters in the electric field of an photovoltaically active contact may lead to a directed charge carrier emission. Silver clusters were prepared by evaporation of silver island films in vacuum followed by tempering. Thereby well separated clusters of nearly spherical geometry were formed which were embedded into photovoltaically active organic dye films made from zinc phthalocyanine and/or a methyl substituted perylene pigment with indium tin oxide (ITO) on glass as a front and gold as a back contact. The samples were investigated by optical and photocurrent spectroscopy as well as by electrical measurements. It was proven in this thesis that silver clusters embedded into the photovoltaically active contact formed at the junction of ITO and zinc phthalocyanine lead to a primary photocurrent exactly following both, the surface plasmon resonance of the silver clusters (in a region with negligible absorption in the dye film) and the direct absorption of the zinc phthalocyanine layer. This experimental result is explained using an energy model in which the cluster plasmon decay leads to the excitation of electrons followed by the directed emission in an electric field.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1 Grundlagen der Photovoltaik	3
2.1.1 p/n-Kontakt	3
2.1.2 Schottky-Kontakt	6
2.1.3 Reale Photodiode	8
2.2 Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe	11
2.2.1 Strukturformel und Kristallstruktur	11
2.2.2 Halbleitereigenschaften	12
2.2.3 Optische Eigenschaften	13
2.2.4 Photostromspektren	15
2.3 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Metall-Clustern	17
2.3.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie	17
2.3.2 Dielektrische Funktion von Metall-Clustern	19
2.3.3 Mie-Theorie	19
2.4 Theorie und Experimente	23
3. Experimentelles	24
3.1 Aufdampfanlagen	24
3.1.1 HV-Aufdampfanlage	24
3.1.2 UHV-Aufdampfanlage mit Transfersystem	27
3.2 Probenpräparation	32
3.2.1 Materialreinigung	32
3.2.2 Substratvorbehandlung	32
3.2.3 Herstellung von Silberinselschichten	32
3.2.4 Herstellung / Kontaktierung von Farbstoff-Dünnschicht-Zellen	33
3.2.5 Schichtaufbau der Proben	34
3.3 Meßaufbauten	35
3.3.1 Spektrometer	35
3.3.2 Spektrale Photostrom- und Photospannungsmessungen	35
3.3.3 Schichtdickenbestimmung	35
3.3.4 TEM-Aufnahmen	36
4. Ergebnisse	37
4.1 Strukturuntersuchungen	37
4.1.1 Schichtdickenbestimmung mittels XRR (X-Ray-Reflection)	37
4.1.2 Optische Schichtdickenbestimmung	38
4.1.3 Strukturuntersuchung von Silberinselschichten	39
4.2 Optische Messungen	41
4.2.1 Substrat	41
4.2.2 Silberinselschichten	42
4.2.3 Farbstoff-Einzelschichten	43
4.2.4 Farbstoff-Doppelschichten und -Mehrfachschichten	47
4.3 Elektrische Messungen	54
4.3.1 Farbstoff-Einzelschichten	54
4.3.2 Farbstoff-Doppelschichten	65

5. Diskussion	72
5.1 Optische Konstanten und Schichtdickenbestimmung	72
5.2 Silberinselschichten	77
5.2.1 Größenverteilung	77
5.2.2 Extinktionsspektren der Silberinseln	79
5.3 Einfluß der Silberinseln auf den primären Photostrom bei Schottky-Kontakten	86
5.4 Einfluß der Silberinseln auf den primären Photostrom beim p/n-Übergang	90
6. Zusammenfassung und Ausblick	92
Literaturverzeichnis	93
Probenverzeichnis	96

Kapitel 1

Einleitung

Mit dem Beginn der Industrialisierung im vorigen Jahrhundert begann auch unsere immer noch wachsende Abhängigkeit von technisch, ökonomisch und ökologisch geeigneten Energiequellen. Unter den Vorzeichen des globalen Bevölkerungswachstums, Angleichung des Energiebedarfs pro Kopf und zunehmender Beeinflussung des Weltklimas aufgrund der Nutzung fossiler Energieträger wird der Einsatz alternativer Energiequellen immer wichtiger. Der größte Teil der Energieversorgung wird immer noch durch fossile Energieträger abgedeckt, obwohl die Sonne mehr als das Tausendfache des Weltenergiebedarfes „frei Haus“ liefert [1]. Die zeitliche Verfügbarkeit von fossilen Energieträgern wird zwar jedes Jahr mit der Erschließung neuer Lagerstätten korrigiert, sie ist aber kaum vergleichbar mit der verbleibenden Lebensdauer der Sonne von vier bis fünf Milliarden Jahren [2]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Sonne als Energieträger zu nutzen. Eine davon ist die Photovoltaik (PV), welche die Möglichkeit bietet, Strahlungsenergie direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Dabei ist die elektrische Energie aufgrund des niedrigen Entropiegehalts eine wertvolle und mitunter die wichtigste Energieform. Der Einsatz der Photovoltaik in großem Maßstab wird allerdings zur Zeit durch den hohen Preis der Technik verhindert. Ein Teil dieses Preises ist auf die eigentlichen PV-Module zurückzuführen, die heute hauptsächlich aus hochreinem und deshalb teurerem Silizium bestehen. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil wett zu machen, ist die Steigerung des Wirkungsgrades. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung neuer und vielleicht auch wesentlich preiswerterer Materialien.

In der vorliegenden Arbeit werden deshalb zwei organische Farbstoffe, das Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und ein Methyl-substituiertes Perylenpigment (MPP) verwendet. Diese Farbstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie großtechnisch für Farben hergestellt werden und aufgrund ihrer hohen Absorption (Absorptionskoeffizient bis $2 \cdot 10^5 / \text{cm}$) nur wenig Material notwendig ist. Ein Problem dieser Farbstoffe ist jedoch deren geringe Leitfähigkeit gegenüber anorganischen Halbleitern, die sonst verwendet werden. Ansätze, diese Problem zu umgehen, gibt es zum Beispiel mit verschiedenen organischen Dotierstoffen oder mit kleinen Metallteilchen (Cluster), die mit in die Schicht eingebracht werden [3]. Dabei macht man sich gezielt die elektromagnetischen Eigenschaften dieser Cluster zu Nutze. Durch Absorption von Licht bestimmter Energie wird in einem solchen Cluster ein sogenanntes Plasmon, eine Kollektivbewegung von Leitungselektronen, angeregt. Dabei können an der Clusteroberfläche große Feldstärken entstehen. Ein anderer Effekt ist die Möglichkeit, daß ein Plasmon seine Energie auf ein oder mehrere Elektronen überträgt. Würde man nun einen solchen Cluster in ein äußeres elektrisches Feld einbringen, so könnte das angeregte Elektron aus dem Cluster emittiert werden [4]. Um diesen Effekt photovoltaisch nutzen zu können, müssen die dabei erzeugten Ladungsträger abtransportiert werden. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun zu untersuchen, ob dieser Effekt in einem photovoltaischen aktiven System aus ZnPc und/oder MPP beobachtbar ist und welchen Einfluß die Cluster dadurch auf das Gesamtsystem haben.

Im folgenden Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die wichtigsten Grundlagen der Photovoltaik gegeben, und es werden die Eigenschaften der Farbstoffe umrissen. Schließlich wird die Mie-Theorie für die optische Beschreibung der Cluster vorgestellt. Im dritten Kapitel

befindet sich ein Überblick über die experimentellen Aufbauten sowie die Probenarten und deren Präparation. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Meßergebnissen, welche dann in Kapitel 5 diskutiert werden. Eine Zusammenfassung der Arbeit findet sich in Kapitel 6.

Kapitel 2

Theorie

In diesem Kapitel werden zunächst die wichtigsten Grundlagen des photovoltaischen Effektes an Halbleitern beschrieben. Dabei werden Halbleiter/Halbleiter- und Halbleiter/Metall-Kontakte diskutiert. Im zweiten Teil werden die Eigenschaften der verwendeten organischen Halbleiter umrissen, und im dritten Teil wird eine Theorie zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Clustern (Mie-Theorie) vorgestellt.

2.1 Grundlagen der Photovoltaik

Grundvoraussetzung für den photovoltaischen Effekt sind die folgenden drei Punkte:

- (1) elektromagnetische Strahlung muß absorbiert werden,
- (2) die Absorption dieser Strahlung muß zur Erzeugung von beweglichen negativen und positiven Ladungsträgern führen,
- (3) es müssen Bedingungen im Material oder am Kontakt zwischen den Materialien existieren, die dazu führen, daß die negativen und positiven Ladungsträger voneinander räumlich getrennt werden.

Diese Eigenschaften lassen sich an Halbleiterkontakten realisieren. Dabei sind verschiedene Kontaktarten möglich:

- a) ein Kontakt zwischen verschieden dotierten Halbleitern bzw. Halbleitern mit verschiedenen elektrochemischen Potentialen, z. B. p- und n-Halbleiter ergeben einen p/n-Kontakt,
- b) ein Halbleiter-Metall-Kontakt mit Schottky-Barriere oder
- c) ein Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt, ab dem eine Raumladungszone ausbildet.

In der vorliegenden Arbeit wurden p/n- und Schottky-Kontakte untersucht. Diese Kontaktarten werden nun genauer beschrieben.

2.1.1 p/n-Kontakt

In Abbildung 2.1a ist zunächst das Bänderschema für p- und n-Halbleiter getrennt zu sehen. Ein Halbleiter zeichnet sich dadurch aus, daß das Fermi-niveau E_F zwischen Leitungs- und Valenzband liegt und z. B. bei thermischer Anregung zwei Arten von Ladungsträgern, Löcher und Elektronen, erzeugt werden, die im Halbleiter beweglich sind. Bei intrinsischen (undotierten) Halbleitern hängt die Lage von E_F nur von den Zustandsdichten im Valenz- und

Leitungsband ab [5]. Durch die Dotierung werden zusätzliche besetzte Zustände nahe dem Leitungsband (Donatoren im n-Halbleiter) oder unbesetzte Zustände nahe dem Valenzband (Akzeptoren im p-Halbleiter) eingebracht. Das Fermi-niveau verschiebt sich beim p-Halbleiter in Richtung Valenzband und beim n-Halbleiter in Richtung Leitungsband.

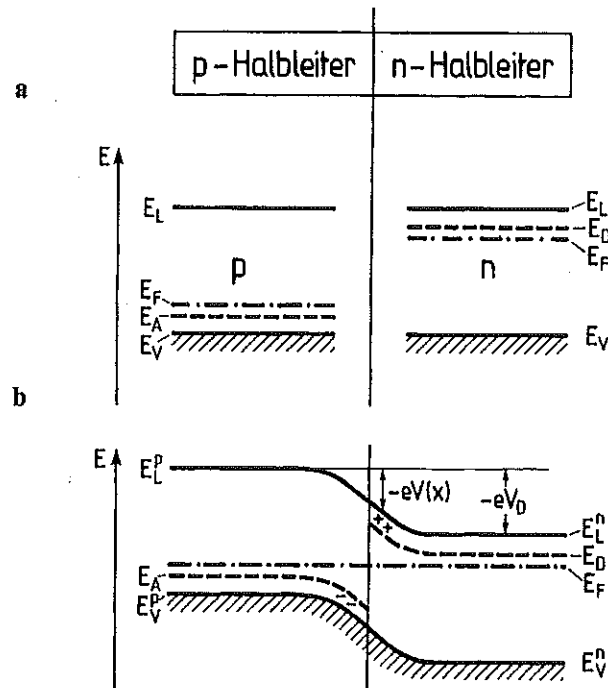


Abb. 2.1 Bänderschema p- und n-Halbleiter a) getrennt und b) mit p/n-Übergang (entnommen aus [6]).

Bringt man nun n- und p-Halbleiter zusammen, so gleichen sich durch Ladungsdiffusion im thermischen Gleichgewicht die Fermi-niveaus an. In dem hier gezeigten Fall handelt es sich bei n- und p-Halbleiter um des gleiche Material. Dadurch müssen Valenz- und Leitungsband stetig ineinander übergehen. Es kommt zu einer Bandverbiegung, wie in Abbildung 2.1b zu sehen ist. Mit den Bändern verschieben sich im Kontaktbereich auch die Akzeptor- und Donator-Niveaus. Aufgrund dieser Verschiebung werden die Akzeptor-Zustände in diesem Bereich mit Elektron gefüllt und die Donator-Zustände werden entleert. Die so gebildeten ortsfesten positiven und negativen Ladungen bilden eine Raumladungszone.

Die Strom-Spannungscharakteristik eines idealen p/n-Übergang (ohne Beleuchtung) wird unter bestimmten Randbedingungen durch die Shockley-Gleichung

$$j = j_p + j_n = j_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right) \quad (2.1)$$

mit

$$j_0 = \frac{qD_p p_{n_0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p_0}}{L_n} \quad (2.2)$$

beschrieben [5]. Dabei stehen j_n und j_p für den Elektronen- bzw. Löcherstromdichte, D_n und D_p für die Diffusionskonstanten sowie L_n und L_p für die Diffusionslängen der Elektronen und Löcher. U ist die angelegte Spannung und j_0 ist die Sättigungsstromdichte, die von den Materialeigenschaften bestimmt ist. Des weiteren beinhaltet j_0 die jeweiligen Konzentrationen p_{n_0} und n_{p_0} an Minoritätsladungsträgern. Werden nun durch Lichtabsorption

zusätzliche Elektronen-Lochpaare erzeugt, so werden sie im elektrischen Feld der Raumladungszone getrennt (Abb. 2.2). In (2.1) kommt dann der Term $-j_{ph}$ für die generierte Photostromdichte hinzu.

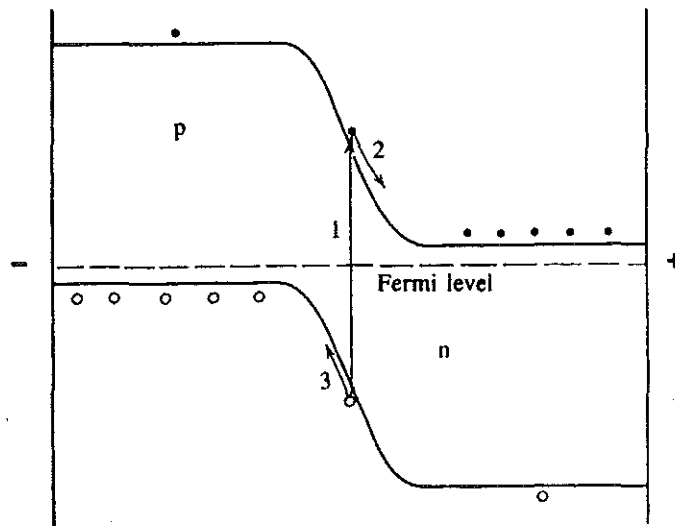


Abb. 2.2 Trennung eines Elektron-Lochpaares im p-n-Übergang (entnommen aus [7]).

Betrachtet wurde bis jetzt ein p/n-Übergang zwischen gleichen Halbleitermaterialien. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Halbleitern handelt es sich aber um zwei verschiedene Materialien, nämlich das ZnPc als p-Halbleiter und das MPP als n-Halbleiter. Die unterschiedlichen Materialparameter Bandlücke E_g , Elektronenaffinität A_c , Ionisierungsenergie I_c und Austrittsarbeit Φ führen dazu, daß die Lage der Bänder verschieden ist (Abb. 2.3).

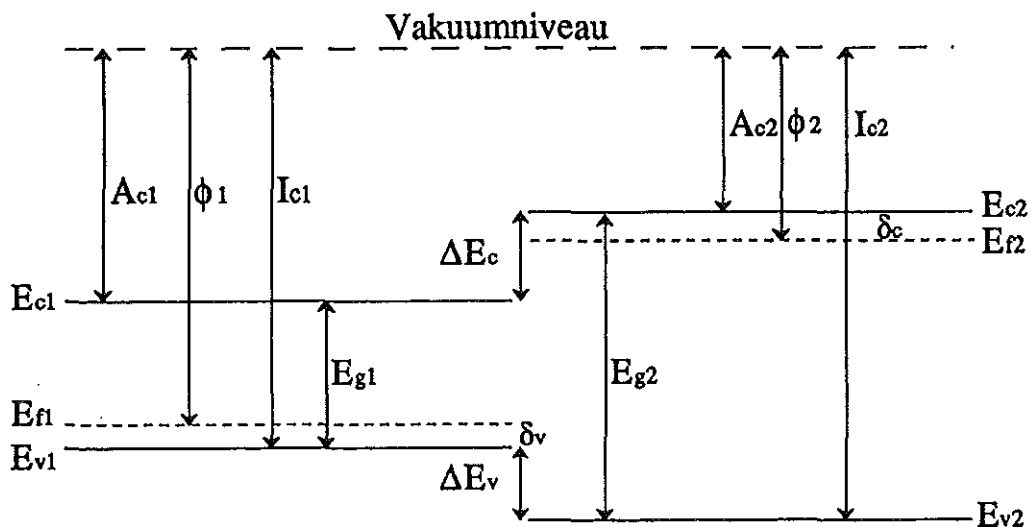


Abb. 2.3 Beispiel für ein Energieschema von zwei unterschiedlichen Halbleitern vor dem Kontakt. Links p-Halbleiter, rechts n-Halbleiter.

Bringt man die Halbleiter aus Abbildung 2.3 zusammen, so erhält man einen p/n-Heterokontakt, wie er in Abbildung 2.4 zu sehen ist. Im thermischen Gleichgewicht gleichen sich die Ferminiveaus an.

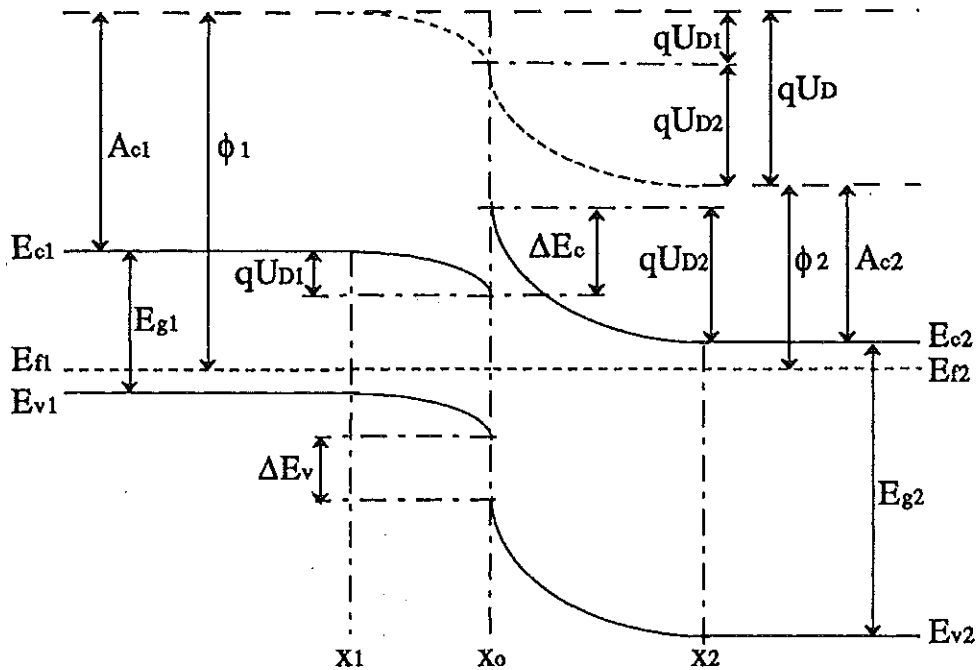


Abb. 2.4 Bänderschema eines p/n-Heterokontaktes

Durch die unterschiedliche Lage der Bandkanten entstehen an der Kontaktstelle Energiebarrieren im Leitungsband ΔE_c und/oder im Valenzband ΔE_v . Im Vergleich zum p/n-Kontakt bei gleichen Halbleitern führt dies beim p/n-Heterokontakt unter Beleuchtung zu Aufladungsprozessen, die zu einer Verminderung der sich aufbauenden Photospannung führen, abhängig von der eingestrahelten Energie. Die minimale Energie, die zur Anregung eines Elektron-Lochpaares nötig ist, wird durch die Bandlücke bestimmt, so daß die Absorption für beide Materialien verschieden ist.

2.1.2 Schottky-Kontakt

Bringt man einen Halbleiter mit einem Metall in Kontakt, so kann sich je nach Austrittsarbeit der Materialien und der sich am Kontakt ausbildenden elektrischen Dipolschicht ein sperrender Kontakt (Schottky-Barriere) oder ein ohmscher Kontakt bilden. Abbildung 2.6 zeigt den Schottky-Kontakt eines n-Halbleiters mit einem Metall. Die Austrittsarbeit ist in diesem Fall im Halbleiter kleiner als im Metall.

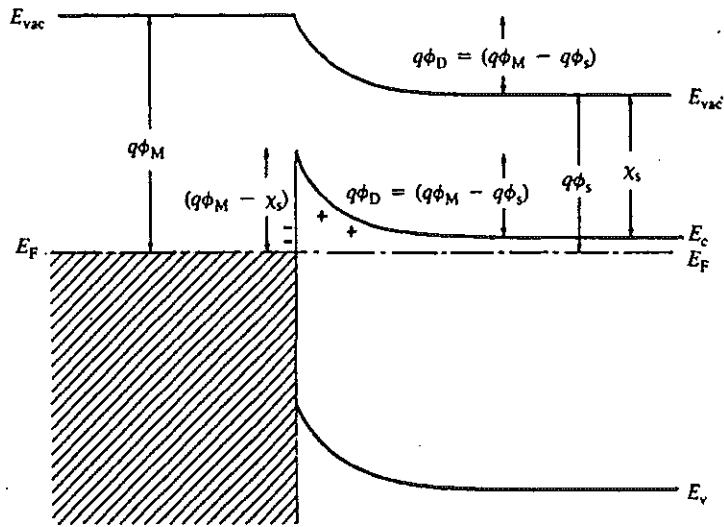


Abb. 2.6 Schottky-Kontakt mit einem n-Halbleiter (entnommen aus [7]).

Die Strom-Spannungs-Charakteristik ist vom gleichen Typ wie (2.1). Für die Sättigungsstromdichte gilt

$$j_0 = A^* T^2 e^{-\frac{qU_b}{kT}}, A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}, \quad (2.3)$$

wobei qU_b die Barrierenhöhe, A^* die effektive Richardsonkonstante, m^* die effektive Masse und h das Plancksche Wirkungsquantum ist.

Wenn die Austrittsarbeit im Metall kleiner als im Halbleiter ist, so erhält man bei einem n-Halbleiter einen ohmschen Kontakt (Abb. 2.7). Für eine p-Halbleiter gilt der entsprechend umgekehrte Fall [7].

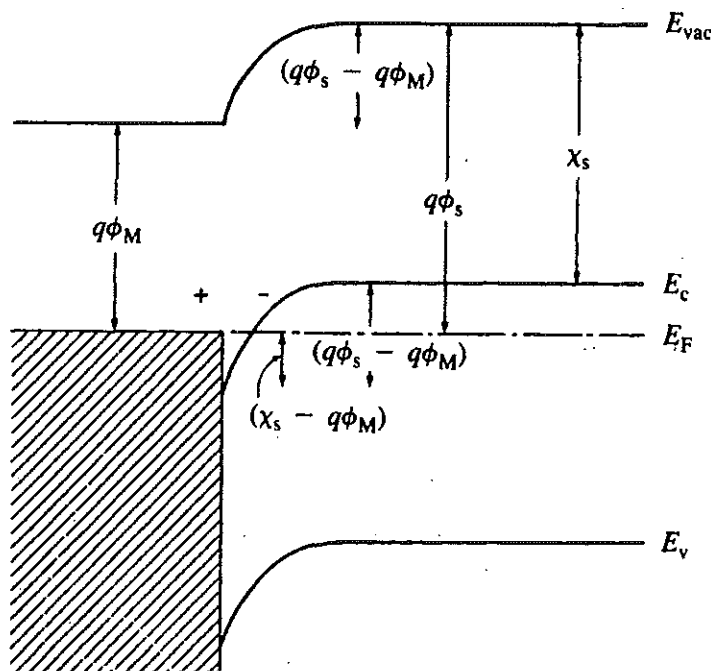


Abb. 2.7 ohmscher Metall-Halbleiterkontakt (entnommen aus [7]).

Für niedrige Spannung bestimmt der Halbleiter den Widerstand. Bei höherer Spannung können Ladungsträger in den Halbleiter injiziert werden. Abbildung 2.8 zeigt die Trennung von Ladungsträgern bei Schottky-Kontakten mit n-Halbleiter a) und p-Halbleiter b).

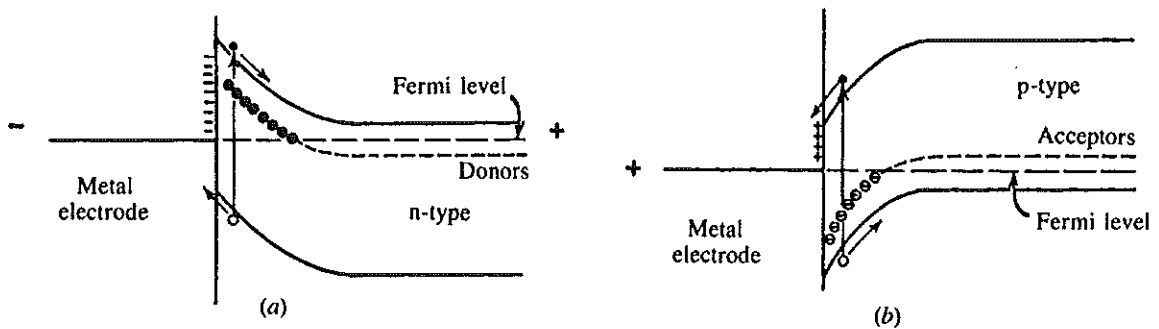


Abb. 2.8 Ladungsträgertrennung am Schottkykontakt. a) n-Halbleiter, b) p-Halbleiter (entnommen aus [7]).

2.1.3 Reale Photodiode

Die bisher vorgestellte Diodengleichung

$$j = j_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

beschreibt nur die Effekte der Grenzschicht. Bei einer realen Photodiode kommen neben der Generierung des Photostroms noch verschiedene Rekombinationseffekte hinzu, die formal durch Widerstände beschrieben werden können. Dabei werden Kurzschlüsse in der Raumladungszone durch einen Parallelwiderstand (Shuntwiderstand) R_{sh} beschrieben. Der Widerstand der Halbleitermaterialien und der äußeren Kontakte lässt sich durch einen Serienwiderstand R_s beschreiben. Das daraus resultierende Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.9 zu sehen. Da hier nur der Gleichstromfall im Gleichgewichtszustand betrachtet wird, müssen Kapazitäten nicht berücksichtigt werden.

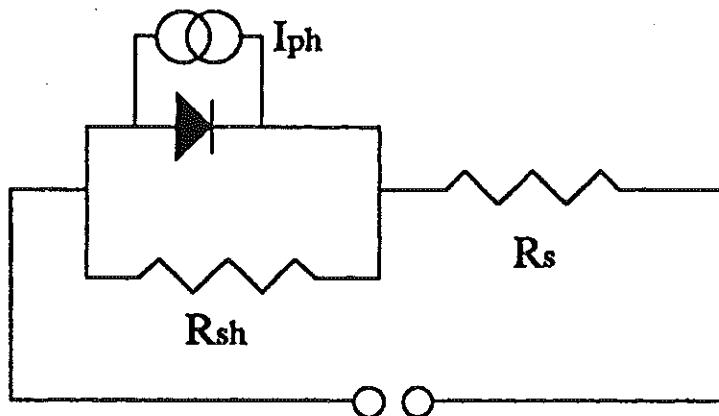


Abb. 2.9 Ersatzschaltbild einer realen Photodiode

Der Parallelwiderstand zeigt seinen Einfluß vor allem in Sperrichtung der Diode, wo er einen spannungsabhängigen Anteil am Strom liefert. Der Serienwiderstand führt zu einem zusätzlichen Spannungsabfall und wirkt so in der Hauptsache in Durchlaßrichtung strombegrenzend. Er verschiebt außerdem die U/I-Kennlinie auf der Spannungsachse. Der generierte Photostrom liefert einen additiven Beitrag, der dem Vorwärtsstrom entgegenläuft. Somit wird die Gleichung (2.4) zu folgender Gleichung erweitert:

$$j = j_0 \left(\exp \left(\frac{q}{nkT} (U - jR_s) \right) - 1 \right) + \frac{(U - jR_s)}{R_{sh}} - j_{ph}. \quad (2.5)$$

Für Kurzschlußstrommessungen j_{sc} werden die äußeren Kontakte kurzgeschlossen. Somit ist $U = 0$ und aus (2.5) ergibt sich dann

$$U=0: \quad j_{sc} \left(1 + \frac{R_s}{R_{sh}} \right) - j_0 \exp \left(- \frac{q}{nkT} j_{sc} R_s \right) = -j_0 - j_{ph}. \quad (2.6)$$

Für kleine Sättigungstromdichten hängt der Betrag der Kurzschlußstromdichte vom Verhältnis der Widerstände R_s und R_{sh} ab. Bei einem kleinen Parallelwiderstand, über den dann ein Teil des Photostromes abfließt, sinkt der äußere Kurzschlußstrom. Für den Idealfall, $R_s = 0$ und $R_{sh} = \infty$, ist $j_{sc} = j_{ph}$. Ein weiterer wichtige Kenngröße ist die offene Klemmenspannung, d.h. die Spannung bei

$$j=0: \quad \frac{U_{oc}}{R_{sh}} + j_0 \exp \left(\frac{q}{nkT} U_{oc} \right) = j_0 + j_{ph}. \quad (2.7)$$

Für die offene Klemmenspannung spielt der Serienwiderstand keine Rolle. Im Gegensatz dazu verringert der Parallelwiderstand die äußere Photospannung. Der innere Strom über den Parallelwiderstand bestimmt dabei, welchen Punkt auf der idealen Diodenkennlinie man von außen messen kann.

Bisher war mit Photostrom immer der primäre Photostrom gemeint, d.h. der Strom, der an einem sperrenden Kontakt durch Lichtabsorption generiert wird. Durch Lichtabsorption werden aber auch Ladungsträgerpaare außerhalb der Raumladungszone erzeugt, die, wenn sie nicht in die Raumladungszone diffundieren, nicht getrennt werden. Bis sie wieder rekombinieren, erhöht sich durch sie die Leitfähigkeit. Diesen Effekt nennt man Photoleitung. Im Ersatzschaltbild steckt er im Serienwiderstand, der sich mit der Lichtintensität ändert. Nimmt man ein Photostromspektrum bei einer äußeren Spannung ungleich Null auf, so bekommt man eine Überlagerung von Photoleitungs- und primärem Photostromspektrum.

An dieser Stelle seien noch ein paar Größen erklärt, die für die technische Nutzung von Photovoltaikzellen wichtig sind und deren Optimierung letzten Endes das Ziel der Solarenergieforschung ist. Abbildung 2.10 zeigt die I/U-Kennlinie einer beleuchteten Photodiode mit den bereits beschriebenen Größen Kurzschlußstrom I_{sc} und offene Klemmenspannung U_{oc} .

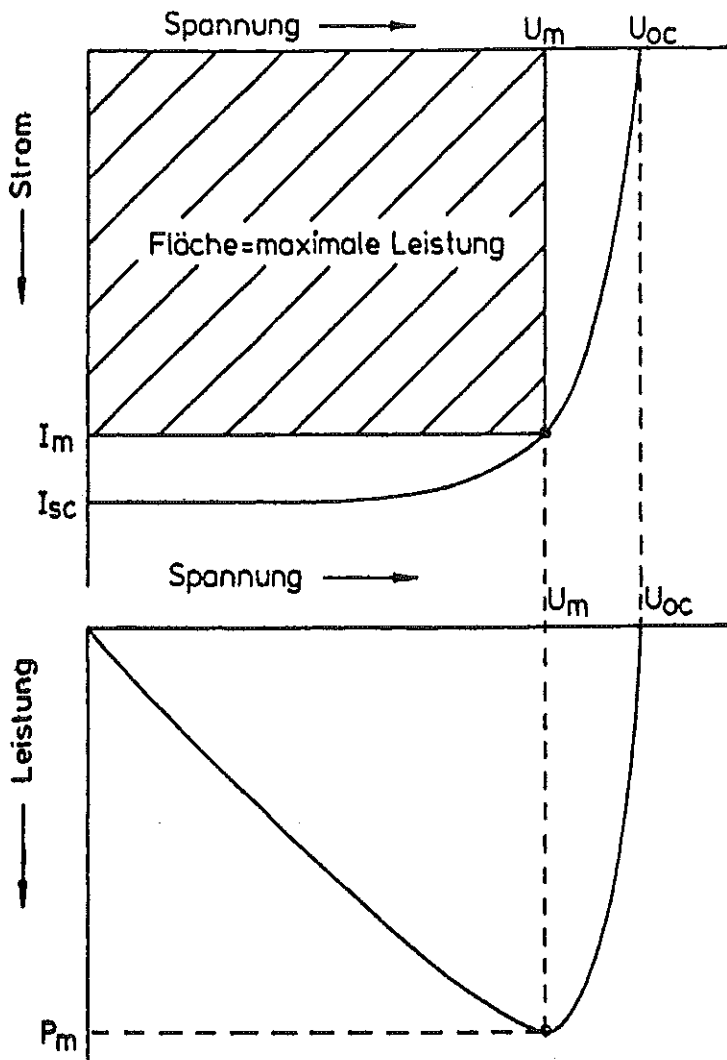


Abb. 2.10 I/U und P/U Kennlinie einer Solarzelle [8]

Entscheidend für die Nutzung der Solarenergie ist aber die entnehmbare Leistung. Der Widerstand der äußeren Last muß demnach so angepaßt werden, daß das Produkt aus Spannung und Strom, die elektrische Leistung $P = U \cdot I$, maximal wird (vergleiche Abb. 2.10 unten). Dieser Arbeitspunkt wird Maximum Power Point (MPP) genannt, mit der Nennspannung U_m und dem Nennstrom I_m . Man definiert als eine Art Güte für Solarzellen, den Füllfaktor

$$FF = \frac{I_m \cdot U_m}{I_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (2.8)$$

Damit erhält man eine Beziehung zwischen den leicht zu messenden Größen I_{sc} , U_{oc} und der maximalen Leistung. Kennt man den Füllfaktor für einen Solarzellentyp, so läßt sich der Wirkungsgrad direkt bestimmen:

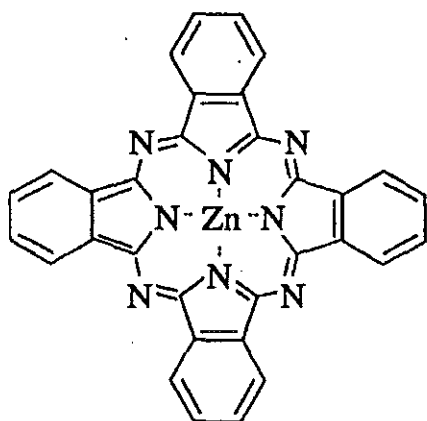
$$\eta = FF \cdot \frac{U_{oc} I_{sc}}{\Phi} = \frac{U_m I_m}{\Phi} \quad (2.9)$$

Hier ist Φ die eingestrahle Leistung. Da der Photostrom von der Wellenlänge und Intensität des eingestrahnten Lichtes abhängt, hängt auch der Wirkungsgrad von dem gewählten Lichtspektrum ab. Das Spektrum des Sonnenlichtes auf der Erdoberfläche hängt aber von der Menge an Luft ab, die das Licht durchqueren muß. Es ist deshalb für unsere Breiten üblich, den Wirkungsgrad für das Sonnenspektrum bei AM 1,5 anzugeben. AM bedeutet Air Mass und gibt die Zahl der Luftmassen im Vergleich zur Einstrahlung vom Zenith (AM 1) an, die das Licht vorher durchqueren muß.

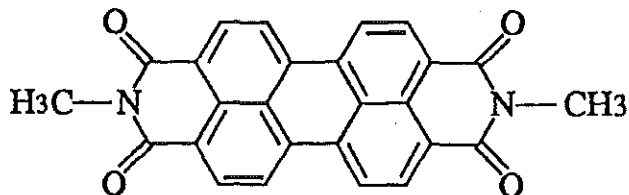
2.2 Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe

2.2.1 Strukturformeln und Kristallstruktur

Wie bereits in der Einleitung erwähnt ist, wurden in dieser Arbeit zwei organische Farbstoffe mit n- und p-leitenden Eigenschaften verwendet. Der p-Halbleiter, das Zink-Phthalocyanin (ZnPc), gehört zu einer Gruppe von metallorganischen Farbstoffen, den Phthalocyaninen, die sich jeweils durch das zentrale Metallatom unterscheiden. Für Solarzellen wird dabei häufig noch CuPc und metallfreies H₂Pc verwendet. Als n-Halbleiter dient ein Methyl-substituiertes Perylenpigment (MPP), das Bis-Methyl-3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid. Abbildung 2.11 zeigt die Strukturformeln der beiden Farbstoffe.



Zink-Phthalocyanin
(ZnPc)



Bis-Methyl-3,4,9,10-Perylentetra-
carbonsäurediimid
(MPP)

Abb. 2.11 Strukturformeln von ZnPc und MPP

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, wie z.B. Silizium, handelt es sich bei organischen Festkörpern nicht um kovalent gebundene Kristalle, sondern um Molekülkristalle, die untereinander im Festkörperverband durch van-der-Waals-Bindung zusammengehalten werden. Van-der-Waals-Bindungen sind wesentlich schwächer als kovalente Bindungen. Deshalb ist die elektronische Struktur im wesentlichen durch die Moleküle bestimmt. Der organische Kristall besitzt in der Regel nur abgesättigte Bindungen.

Aufgrund des periodischen Aufbaus der Kristalle läßt sich wie bei den anorganischen Halbleitern eine Bändertheorie anwenden. Abbildung 2.12 zeigt die Kristallstruktur zweier

möglicher Phthalocyaninmodifikationen. Man erhält die metastabile α -Modifikation durch Aufdampfen bei Raumtemperatur. Tempert man den Kristall, so ändert sich die Anordnung der Moleküle zur thermodynamisch stabilen β -Modifikation.

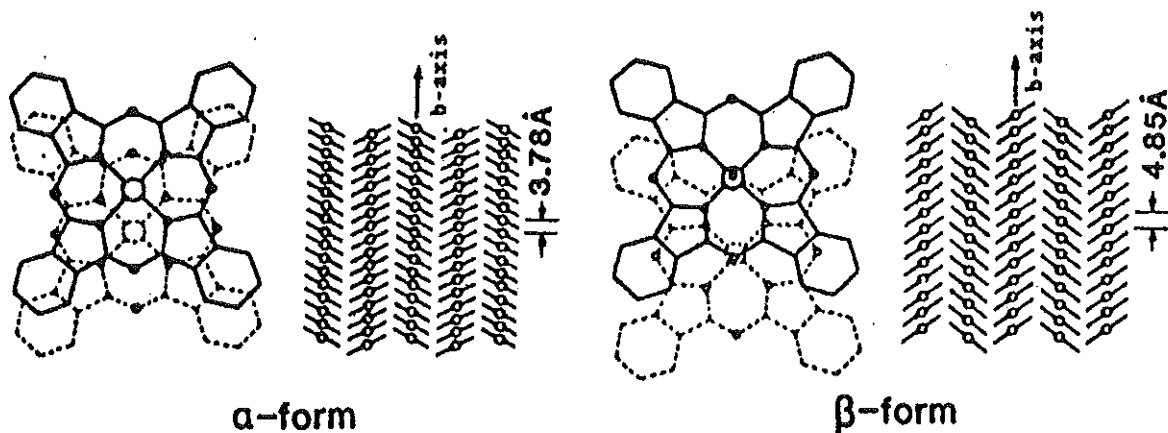


Abb. 2.12 Kristallmodifikationen von Metall-Phthalocyaninen (entnommen aus [9]).

Bei der α -Modifikation liegt das zentrale Metallatom jeweils in der Mitte über dem Stickstoffring des nächsten Moleküls. Im Fall der β -Modifikation liegt es über einem der äußeren Stickstoffatome des Nachbarmoleküls [2.5]. Die α -Modifikation weist dabei eine größere Leitfähigkeit auf.

2.2.2 Halbleitereigenschaften

Die Leitfähigkeit eines Halbleiters ergibt sich aus der Summe der Leitfähigkeiten für Löcher und für Elektronen

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_n = e(n\mu_n + p\mu_p). \quad (2.10)$$

Dabei entscheiden die jeweilige Dichten n und p , sowie die Beweglichkeiten μ_n und μ_p der beiden Ladungsträgerarten, ob es sich um einen mehr n- oder mehr p-leitenden Halbleiter handelt. Bei anorganischen Halbleitern ändert man die Ladungsträgerdichten mit Hilfe der Dotierung mit speziellen Atomen. Dagegen ist der Dotiermechanismus bei organischen Halbleitern noch nicht genau verstanden. ZnPc-Moleküle können z.B. durch Sauerstoff dotiert werden, der Akzeptorniveaus bildet. Werden die Elektronen getrappt, so erhöht sich die Lebensdauer der Löcher. Ein p-leitendes Verhalten ist die Folge. Der Einfluß verschiedener Gase auf MPP und ZnPc wurde parallel zu dieser Arbeit von Thomas Hauelsen [10] untersucht. Dabei zeigte sich, daß im Falle des MPP Wasser einen größeren Einfluß ausübt als bisher bekannt war.

Im Vergleich zu undotierten anorganischen Halbleitern ist die Beweglichkeit der Ladungsträger in organischen Halbleitern um 4 bis 5 Größenordnungen geringer. Daraus resultiert eine erheblich kleinere Leitfähigkeit. Bei organischen Halbleitern wird das Valenzband durch Überlappung der HOMO's (highest occupied molecular orbital) und das Leitungsband durch Überlappung der LUMO's (lowest unoccupied molecular orbital) der Einzelmoleküle gebildet. In Abbildung 2.13 ist das Bänderschema für ZnPc und MPP im Vergleich zur Lage der Austrittsarbeit einiger Metalle zu sehen. Die Angaben sind jedoch mit

größter Vorsicht zu nehmen, da es eine Vielzahl widersprüchlicher Bestimmungen der Austrittsarbeit der organischen Materialien gibt.

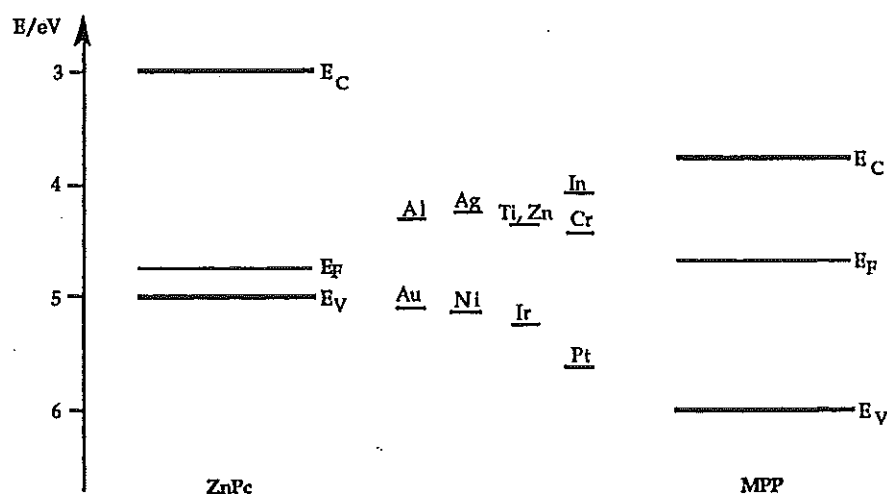


Abb. 2.13 Bänderschema ZnPc [9], MPP [11] sowie die Austrittsarbeit einiger Metalle [12]

Wie bereits in 2.1.2 erklärt wurde, hängen beim Metall-Halbleiter-Kontakt die elektrischen Eigenschaften - ohmsch oder Schottky - vom Verhältnis der Austrittsarbeiten zwischen Metall und Halbleiter und den zwischen ihnen sich ausbildenden Dipolschichten ab. So ist in der Regel ein ZnPc/Au-Kontakt ohmsch und ein MPP/Au-Kontakt sperrend. Da die Lage des Fermi-niveaus von der Dotierung abhängt, sind für bestimmte Metalle beide Kontaktarten realisierbar.

2.2.3 Optische Eigenschaften

Es werden nun die wichtigsten Übergänge für die Absorption von Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich vorgestellt. In Abbildung 2.14 werden diese zunächst für das ZnPc vorgestellt.

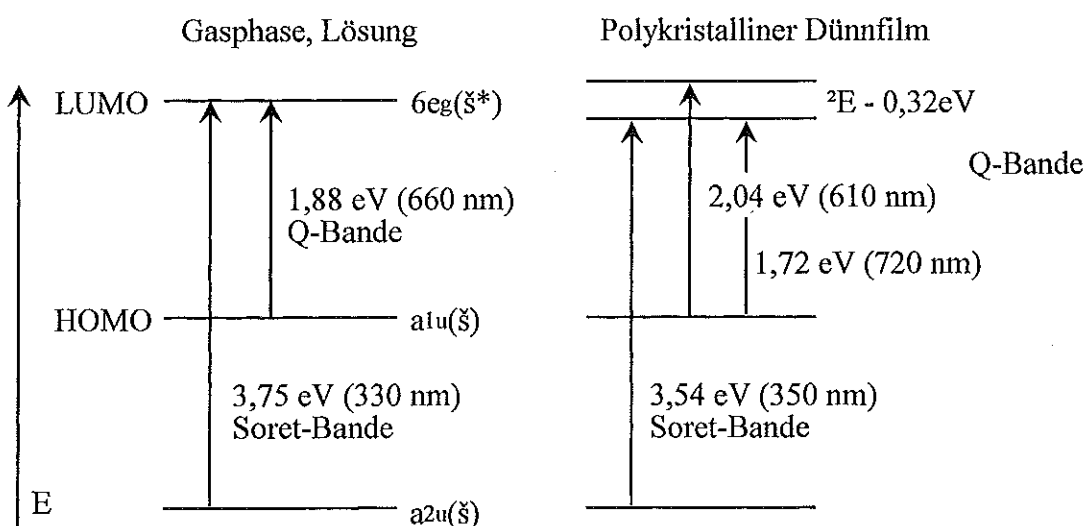


Abb. 2.14 Übergänge im ZnPc für Anregung mit Photonen. Links in Gasphase bzw. Lösung, rechts als polykristalliner Dünnsfilm.

ZnPc hat im wesentlichen zwei Absorptionsbanden, Soret- und Q-Bande. Die Q-Bande bei 660 nm, die in der Gasphase beobachtet wird, spaltet bei polykristallinen Dünnschichten in zwei Banden bei 610 nm und 720 nm auf. Die Entartung des LUMO wird dabei aufgehoben. Das Absorptionsverhältnis zwischen diesen zwei Banden hängt dabei von der Kristall-Modifikation ab. Bei der α -Modifikation ist die kurzwelligere Bande im Absorptionsspektrum stärker ausgeprägt, dagegen absorbiert bei der β -Modifikation die Bande bei 720 nm stärker. MPP, das ähnliche Stapelstrukturen wie ZnPc bildet, besitzt ebenfalls aufgrund der Aufhebung der Entartung des LUMO eine Doppelbande. Abbildung 2.15 zeigt das entsprechende Energieschema.

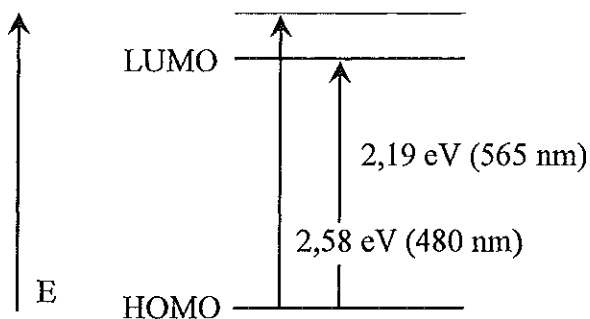


Abb. 2.15 Übergänge im MPP für Anregung mit Photonen.

Die oben dargestellten Energieschemata zeigen nur die wichtigsten Übergänge. Zur Simulation der optischen Spektren wird in dieser Arbeit ein Oszillatormodell verwendet, bei dem alle bei tiefen Temperaturen auftretenden Maxima und Schultern jeweils einem Oszillator zugeordnet werden [13]. Die Simulationsrechnungen werden dabei mit einem bestehenden Computerprogramm durchgeführt [14].

Abbildung 2.16 zeigt nun die Absorptionsspektren der Farbstoffe.

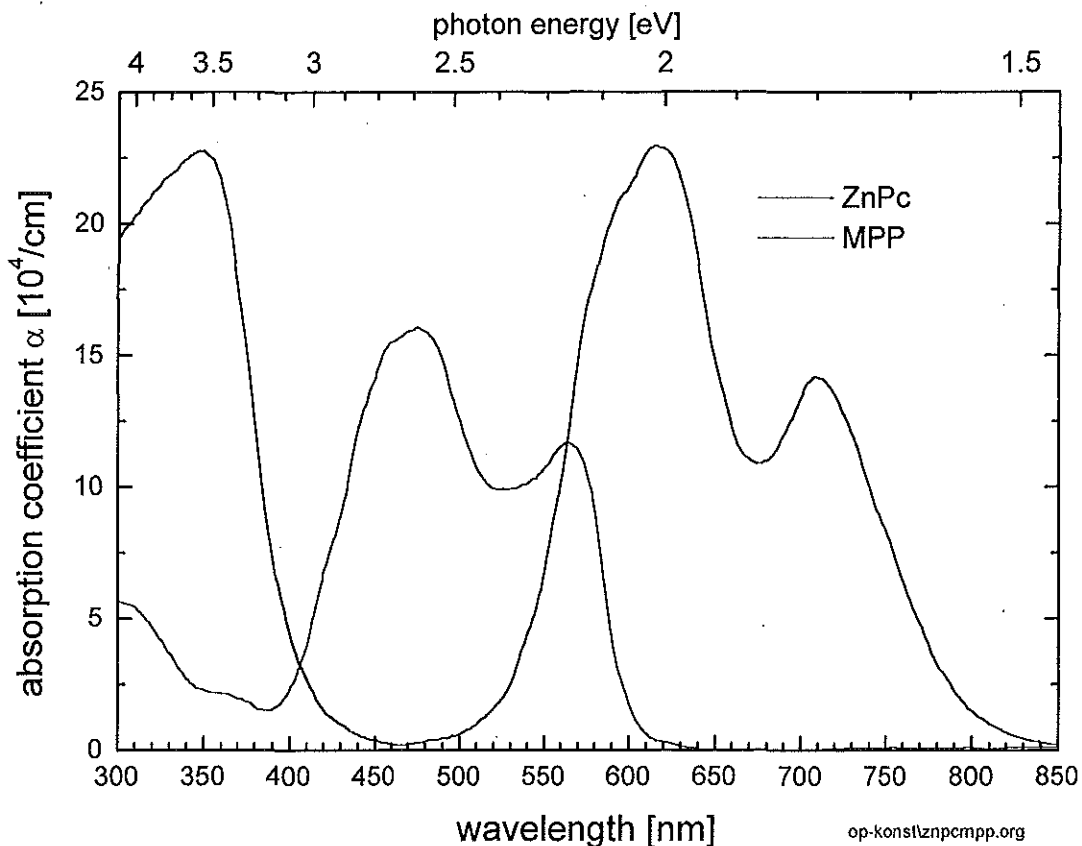


Abb. 2.16 Absorptionskoeffizienten von ZnPc und MPP aus [15].

2.2.4 Photostromspektren

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben wurde, ist eine Voraussetzung für den photovoltaischen Effekt die Absorption von Licht. Wird der photovoltaisch aktive Kontakt direkt beleuchtet, so erhält man ein Stromspektrum, welches im allgemeinen der Absorption des Materials folgt (vergleiche Abb. 2.16). Der primäre Photostrom steigt dabei linear mit der Anzahl der im aktiven Bereich absorbierten Photonen an. Im Idealfall (siehe Kap. 2.1) ist das primäre Photostromspektrum mit dem Kurzschlußstromspektrum identisch. Befindet sich der aktive Kontakt nicht an der Grenze zur ersten Schicht des Schichtsystems, so hängt die Anzahl der dort ankommenden Photonen von der Absorption der darüber liegenden Schichten sowie von der Reflexion an den Grenzflächen im Inneren ab. Das Kurzschlußstromspektrum zeigt dann im Bereich mittlerer Absorption Maxima, bei der die Absorption der Schicht nicht zu groß ist, d. h., daß Licht vor dem Kontakt nicht komplett absorbiert wird, und auf der anderen Seite die Absorption nicht zu klein ist, so daß möglichst viele Photonen im Bereich der Raumladungszone absorbiert werden können (Abb. 2.17).

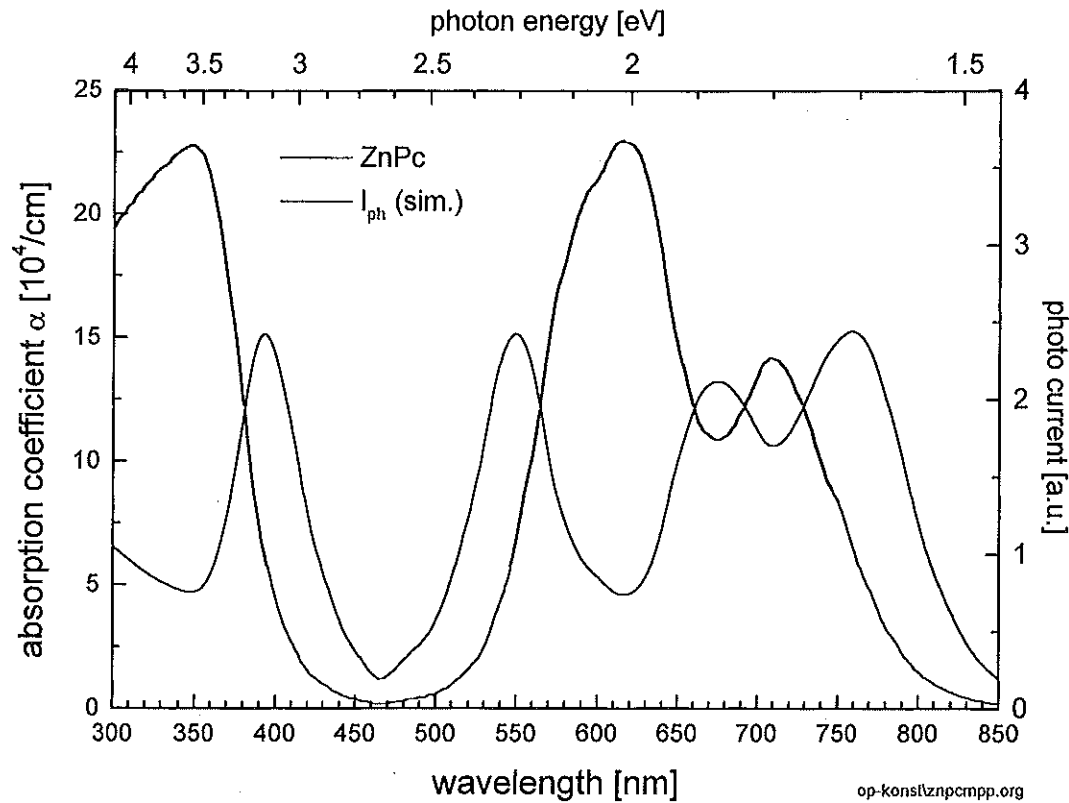


Abb. 2.17 Beispiel für ein Photostromspektrum einer ZnPc-Probe mit aktivem Rückkontakt im Vergleich zum Absorptionskoeffizienten des ZnPc.

Beleuchtet man eine ZnPc/MPP-Zelle von der ZnPc-Seite, so erhält man aufgrund der Lichtabsorption im ZnPc einen Photostrom, der der Absorption des MPP ähnlich ist. Beleuchtet man von der anderen Seite, so erhält man das Spektrum des ZnPc.

Photoleitungsspektren verhalten sich wie Kurzschlußstromspektren eines Rückkontaktes, d. h. Maxima an den Flanken der Absorptionsmaxima. Jedoch erklären sich die Photoleitungsmaxima damit, daß bei mittlerer Absorption in der gesamten Schicht Ladungsträgerpaare generiert werden können und somit der Serienwiderstand minimal wird. Bei Wellenlängen großer Absorption wird die Leitfähigkeit nur in einer dünnen Oberflächenschicht erhöht.

Da die Ladungsträgerpaare bei Photoleitungsprozessen nicht durch ein elektrisches Feld räumlich weit getrennt werden, wird deren Zahl laufend durch bimolekulare Rekombination reduziert [16]. Dies ist ein Zwei-Photonen-Prozess. Daher steigt die Rekombinationswahrscheinlichkeit mit dem Quadrat der Lichtintensität. Aus diesem Grund ist der Anteil der Photoleitung im Stromspektrum proportional zur Wurzel der Photonenzahl [17].

2.3 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Metall-Clustern

Zwischen dem Nanokosmos der Atome und der uns vertrauten makroskopischen Welt liegt die Welt der Cluster. Kleine Metall-Teilchen (Durchmesser $\sim 1..100$ nm) zeigen mitunter ganz andere Phänomene als der entsprechende makroskopische Festkörper (Bulk-Material) oder einzelne Atome. So ist z.B das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei Clustern sehr groß, so daß die Eigenschaften dieser Teilchen im wesentlichen durch die gekrümmte Oberfläche bestimmt werden. Die mittlere freie Weglänge für die Elektronen im Bulk-Material ist meist größer als der Clusterdurchmesser, so daß die Elektronen immer wieder an der Oberfläche zurückgestreut werden. Wechselfelder, wie sie bei elektromagnetischer Strahlung vorhanden sind, können im Cluster kollektive Schwingungen von Elektronen, sogenannte Plasmonen, anregen. Man spricht hier von Clusterplasmonen. Vergleicht man die Größe der Cluster mit der Wellenlänge des Lichtes im sichtbaren Spektralbereich, so würde man nur sehr geringe Streuung erwarten. Bei passender Frequenz kann Licht jedoch Clusterplasmonen anregen, wobei diese Resonanz zu einer verstärkten Absorption führt. Um das daraus resultierende Extinktionsspektrum erklären zu können, entwickelte Gustav Mie 1908 eine elektrodynamische Theorie der Streuung und Absorption für kugelförmige Cluster [18].

Es wird nun zunächst allgemein die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie beschrieben, um dann den Spezialfall kleiner kugelförmiger Teilchen mit Hilfe der Mie-Theorie zu entwickeln.

2.3.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie dienen die Maxwellgleichungen:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.11a)$$

$$\varepsilon_0 \nabla \mathbf{E} = \rho - \nabla \mathbf{P} \quad (2.11b)$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathbf{j} + \nabla \times \mathbf{M} \quad (2.11c)$$

$$\nabla \mathbf{B} = 0 \quad (2.11d)$$

mit	\mathbf{E}	-	elektrisches Feld,
	\mathbf{B}	-	magnetische Induktion,
	\mathbf{P}	-	Polarisation,
	\mathbf{j}	-	Stromdichte,
	\mathbf{M}	-	Magnetisierung
	ρ	-	Ladungsdichte
	μ_0	-	Permeabilität des freien Raumes.

Polarisation \mathbf{P} , Stromdichte \mathbf{j} und Magnetisierung \mathbf{M} hängen dabei vom elektrischen Feld bzw. der magnetischen Induktion über verschieden Suszeptibilitäten ab. Die Suszeptibilitäten beschreiben dabei die Antwort der Materie auf die von außen angelegten Felder und sind somit abhängig vom verwendeten Material.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_E(\omega) \mathbf{E} \quad (2.12a)$$

$$\mathbf{j} = \sigma(\omega) \mathbf{E} \quad (2.12b)$$

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu_0} \chi_M(\omega) \mathbf{B} \quad (2.12c)$$

mit

$$\chi_E(\omega) \quad - \quad \text{elektrische Suszeptibilität}$$

$$\sigma(\omega) \quad - \quad \text{elektrische Leitfähigkeit}$$

$$\chi_M(\omega) \quad - \quad \text{magnetische Suszeptibilität}$$

Im anisotropen, dissipativen Medium sind die Suszeptibilitäten komplexe tensorielle Größen. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch ein homogenes und isotropes Medium angenommen. Die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} und das magnetische Feld \mathbf{H} sind dann wie folgt definiert:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_E) \mathbf{E} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0 \mu} \mathbf{B} = \frac{1}{\mu_0} (1 - \chi_M) \mathbf{B}. \quad (2.14)$$

Mit Gleichung (2.13) ist dann die dielektrische Funktion (DF) gegeben durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_E). \quad (2.15)$$

In der Optik wird statt ε oft der komplexe Brechungsindex verwendet. Der Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$ hängt über die Maxwellbeziehung

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon \mu} \quad (2.16)$$

mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ und der magnetischen Permeabilität μ zusammen. Im Bereich großer Frequenzen (Optik) sind magnetische Dipole zu Träge, so daß die Näherung gilt $\mu = 1$, d. h. $\chi_M = 0$. Somit erhält man folgenden direkten Zusammenhang zwischen Brechungsindex und der dielektrischen Funktion:

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (2.17)$$

$$\varepsilon'' = 2n\kappa \quad (2.18)$$

und

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right)} \quad (2.19)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right)} \quad (2.20)$$

2.3.2 Die Dielektrische Funktion von Metall-Clustern

Für Metalle ergibt sich nach dem Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell die dielektrische Funktion aus der Drude-Suszeptibilität für freie Elektronen und der Interbandsuszeptibilität:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{Drude} + \chi^{Inter} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} + \chi^{Inter}. \quad (2.21)$$

Für Cluster müssen die Suszeptibilitäten angepaßt werden. Wie bereits erwähnt wurde, ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Größenordnung des Clusterdurchmessers. Z.B. beträgt die mittlere freie Weglänge für Silber bei Raumtemperatur 52 nm [19]. Die Drude-Suszeptibilität, die das Verhalten eines freien Elektronengases beschreibt, muß deshalb verändert werden. Beschreibt man den Einfluß der Oberfläche als zusätzliche Dämpfung mit folgendem Ansatz [20]

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{a}, \quad \gamma_0 = \frac{v_F}{l_\infty}, \quad (2.22)$$

so erhält man unter der Annahme, daß die Interbandsuszeptibilität unverändert bleibt

$$\varepsilon_{cluster} = \varepsilon_{bulk} - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \right) + \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \left(\gamma_0 + A \frac{v_F}{a} \right) \omega} \right). \quad (2.23)$$

Dabei sind v_F die Fermigeschwindigkeit, l_∞ die mittlere freie Weglänge, a der Clusterradius und

ω_p die Plasmafrequenz. Die Konstante A beinhaltet die Details des Streuprozesses an der Oberfläche. A ist dabei von der Größenordnung 1.

2.3.3 Mie-Theorie

In der Mie-Theorie wird ein kugelförmiges Teilchen in einem homogenen, isotropen und nichtabsorbierenden Medium betrachtet, auf das eine ebene elektromagnetische Welle trifft, wobei ein Teil der Energie absorbiert und ein anderer Teil gestreut wird.

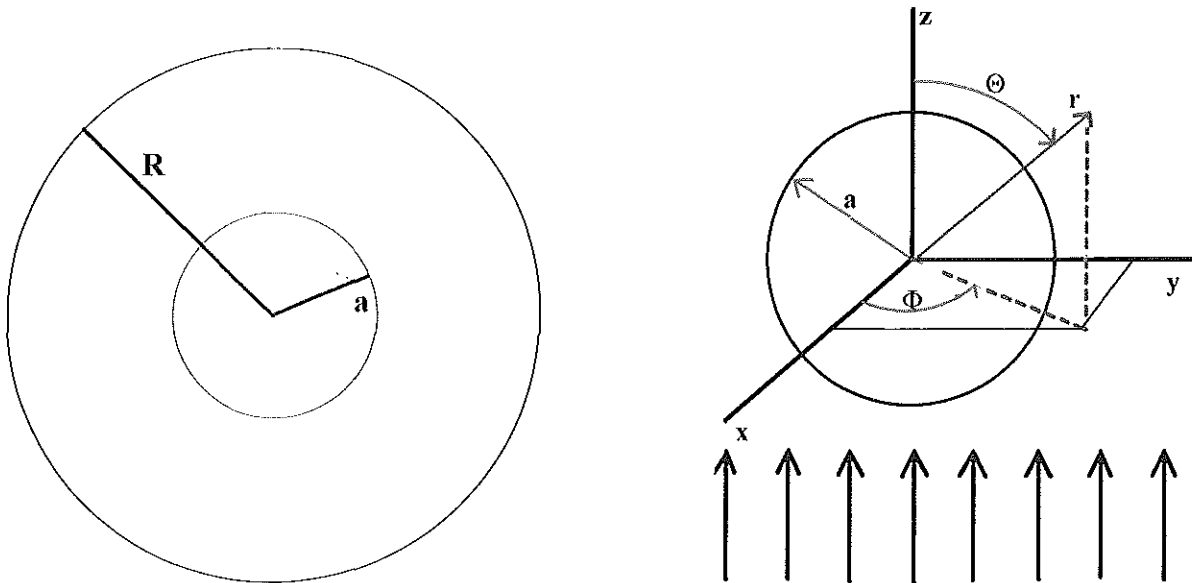


Abb. 2.18 Sphärisches Teilchen mit Radius a eingebettet in eine relle, d.h. nicht absorbierende Matrix. Das Teilchen befindet sich im Mittelpunkt der fiktiven Kugel mit Radius R .

Legt man den Ursprung eines Koordinatensystems in den Mittelpunkt des Teilchens, so führt die Transformation in Kugelkoordinaten zu einer exakten Lösung der Wellengleichung. Dabei läßt sich, aufgrund der Kugelsymmetrie, die vektoriellen Wellengleichungen der Felder auf eine skalare Wellengleichung zurückführen, so daß sich die einfallenden, gestreuten und inneren Felder in unendlichen Reihen nach Kugelflächenfunktionen sowie sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen entwickelt lassen [21]. Die Entwicklungskoeffizienten ergeben sich dann mit Hilfe der Stetigkeitsbedingungen für elektrische und magnetische Felder an der Oberfläche des Clusters.

Um nun Streu- und Absorptionsquerschnitt des Clusters bestimmen zu können, müssen jeweils die Anteile der gestreuten und absorbierten Leistung von der eingestrahlt Leistung berechnet werden. Mit Hilfe der entwickelten Felder ergibt sich die folgende Leistungsbilanz:

$$\begin{aligned}
 W_a &= -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i^*) \cdot \mathbf{e}_R R^2 \sin \Theta \, d\Theta \, d\Phi \\
 &\quad - \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_i^*) \cdot \mathbf{e}_R R^2 \sin \Theta \, d\Theta \, d\Phi \\
 &\quad - \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s^*) \cdot \mathbf{e}_R R^2 \sin \Theta \, d\Theta \, d\Phi \quad (2.24) \\
 &= W_0 + W_e - W_s
 \end{aligned}$$

- W_0 : Absorptionsrate des Einbettmediums
- W_s : Streurrate des Teilchens
- W_a : Absorptionsrate des Teilchens
- W_e : Extinktionsrate des Teilchens (Absorptionsrate + Streurrate)
- \mathbf{e}_R : Einheitsvektor in R-Richtung
- *: konjugiert-komplex

Dabei wurde eine fiktive Kugel mit Radius R eingeführt, welche als Hilfsgröße dient, um den gesamten Energiefluß zum und vom Teilchen weg berechnen zu können.

Im Falle eines nicht absorbierenden Einbettmediums verschwindet der Anteil W_θ und das Einsetzen der entwickelten Felder führt zu den Größen W_s , W_a und W_e . Normiert auf die einfallende Leitung I_0 erhält man die folgenden Querschnitte:

Streuquerschnitt:

$$C_{sca} = \frac{W_s}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.25)$$

Extinktionsquerschnitt:

$$C_{ext} = \frac{W_e}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (2.26)$$

Absorptionsquerschnitt:

$$C_{abs} = \frac{W_a}{I_0} = \frac{W_e - W_s}{I_0} = C_{ext} - C_{sca} \quad (2.27)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten der Felder

$$a_n = \frac{m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (2.28)$$

und

$$b_n = \frac{j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad [21]. \quad (2.29)$$

Dabei sind die j_n die sphärischen Besselfunktionen und $h_n^{(1)} = j_n + i y_n$ die sphärischen Hankelfunktionen mit den Neumannfunktionen y_n . Die Klammern [...] müssen dabei nach dem jeweiligem Argument der Funktionen abgeleitet werden. Desweiteren wurde mit dem Matrixbrechungsindex N und dem Clusterbrechungsindex N_1 folgende Abkürzungen eingeführt.

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda} : \quad \text{Größenparameter} \quad (2.30)$$

$$m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N} = \frac{n_1 + i\kappa_1}{n} : \quad \text{relativer Brechungsindex.} \quad (2.31)$$

Für Cluster, deren Radius wesentlich kleiner als die Wellenlänge ist, läßt sich eine vereinfachte Darstellung der Querschnitte herleiten, wenn man das Teilchen als einen Dipol auffaßt [20].

Mit $a \ll \lambda, |m|x \ll 1$:

$$C_{abs} = 4\pi \frac{x^4}{k^2} \operatorname{Im} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_M}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M} \right] \quad (2.32)$$

$$C_{sca} = \frac{8}{3} \pi \frac{x^6}{k^2} \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_M}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M} \right|^2. \quad (2.33)$$

Für kleine Teilchen kann C_{sca} vernachlässigt werden, und es ergibt sich folgende Beziehung:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_M^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_M]^2 + \varepsilon''(\omega)} \quad (2.34)$$

mit dem Volumen V_0 des Clusters, c der Vakuumlichtgeschwindigkeit und der reellen dielektrischen Funktion des Einbettmediums ε_M .

Für ein kleines oder nahezu konstantes ε'' läßt sich die Lage der Mie-Resonanz mit folgender Bedingung abschätzen:

$$\varepsilon'(\omega) \approx -2\varepsilon_M. \quad (2.35)$$

In der hier vorliegenden Arbeit ist die Bedingung für die Dipolnäherung aufgrund der Teilchengröße nicht erfüllt. Bei größeren Teilchen müssen daher eigentlich weitere Multipole betrachtet werden, so daß die Lage der Resonanz vom Radius abhängig wird. Jedoch gibt die Beziehung (2.35) einen ungefähren Hinweis auf die Lage der Resonanz.

Die hier verwendeten Farbstoffe sind stark absorbierend. Dazu muß die bisher vorgestellte Mie-Theorie für absorbierende Einbettmedien erweitert werden. Quinten und Rostalski [22,23] liefern hierzu eine Lösung, bei der allerdings die Querschnitte nach bisheriger Definition aufgrund der Absorption einer eingeführten fiktiven Kugel von deren Radius abhängig werden.

Die hier verwendeten Silberinseln sind zum Teil von Substrat und zum Teil von Farbstoff umgeben. Außerdem kann man nicht von wirklich kugelförmigen Teilchen ausgehen. Die Mie-Theorie für absorbierende Einbettmedien wurde deshalb hier nicht angewandt.

2.4 Theorie und Experimente

In Kapitel 2.3 wurde die Extinktion eines einzelnen Clusters hergeleitet. Im Experiment hat man es aber mit vielen Teilchen zu tun, deren Einzelextinktionen vom Radius abhängen. Die jeweilige Anzahl der Teilchen mit gleichem Radius muß dann durch eine Gewichtung mit

einer Größenverteilung beschrieben werden. Außerdem können bei kleinen Teilchenabständen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten, die in Mie-Theorie nicht berücksichtigt sind.

Unter Vernachlässigung von Mehrfachreflexion und Interferenzen einer Schicht gilt das Lambert-Beer-Gesetz:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{(-\alpha d)} \quad (2.36)$$

Mit d = Schichtdicke, I =Intensität vor dem Durchdringen der Schicht und dem Absorptionskoeffizienten α . Mit einem Füllfaktor f und Teilchenvolumen v erhält man

$$\alpha = \frac{f}{V_0} C_{ext} = \frac{f}{V_0} (C_{abs} + C_{sca}). \quad (2.37)$$

Für eine Teilchengrößenverteilung erhält man in diesem Fall eine Summe über die unterschiedlichen teilchengrößenabhängigen Querschnitte. Die Schwächung der transmittierten Strahlung, die Extinktion, wird dabei wie folgt definiert:

$$E = -\log_{10}(T) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha d \cdot \log_{10} e. \quad (2.38)$$

Aus dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$ besteht folgende Beziehung zum Absorptionskoeffizient:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}. \quad (2.39)$$

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die für die Herstellung der Proben nötigen Aufdampfanlagen beschrieben. Im zweiten Teil werden dann die Herstellung der Proben und die dabei verwendeten Schichtsysteme vorgestellt. Die Aufbauten für die Vermessung der Proben bilden den Inhalt des letzten Abschnittes des Kapitels.

3.1 Aufdampfanlagen

Zur Herstellung der Proben stehen zwei Aufdampfanlagen zur Verfügung; eine Hochvakuum- (HV) und eine Ultrahochvakuumkammer (UHV). In der HV-Kammer kann ein Enddruck von $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ erreicht werden und in der UHV-Kammer ein Enddruck von $2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Um lange Pump- und Ausheizzeiten beim Probenwechsel zu vermeiden, wurde die UHV-Kammer mit einem Transfersystem ausgerüstet. Das Transfersystem ermöglicht die Lagerung der Proben in einem Magazin unter Vakuumbedingungen oder Argon. Außerdem kann es an eine Handschuhbox angeschlossen werden, so daß Messungen an den Proben auch außerhalb der UHV-Kammer ohne Sauerstoffeinfluß durchgeführt werden können.

3.1.1 HV-Aufdampfanlage

Bei der HV-Kammer handelt es sich um eine Aufdampfanlage vom Typ B30 der Firma VEB Vakuum Dresden (Abb. 3.1).

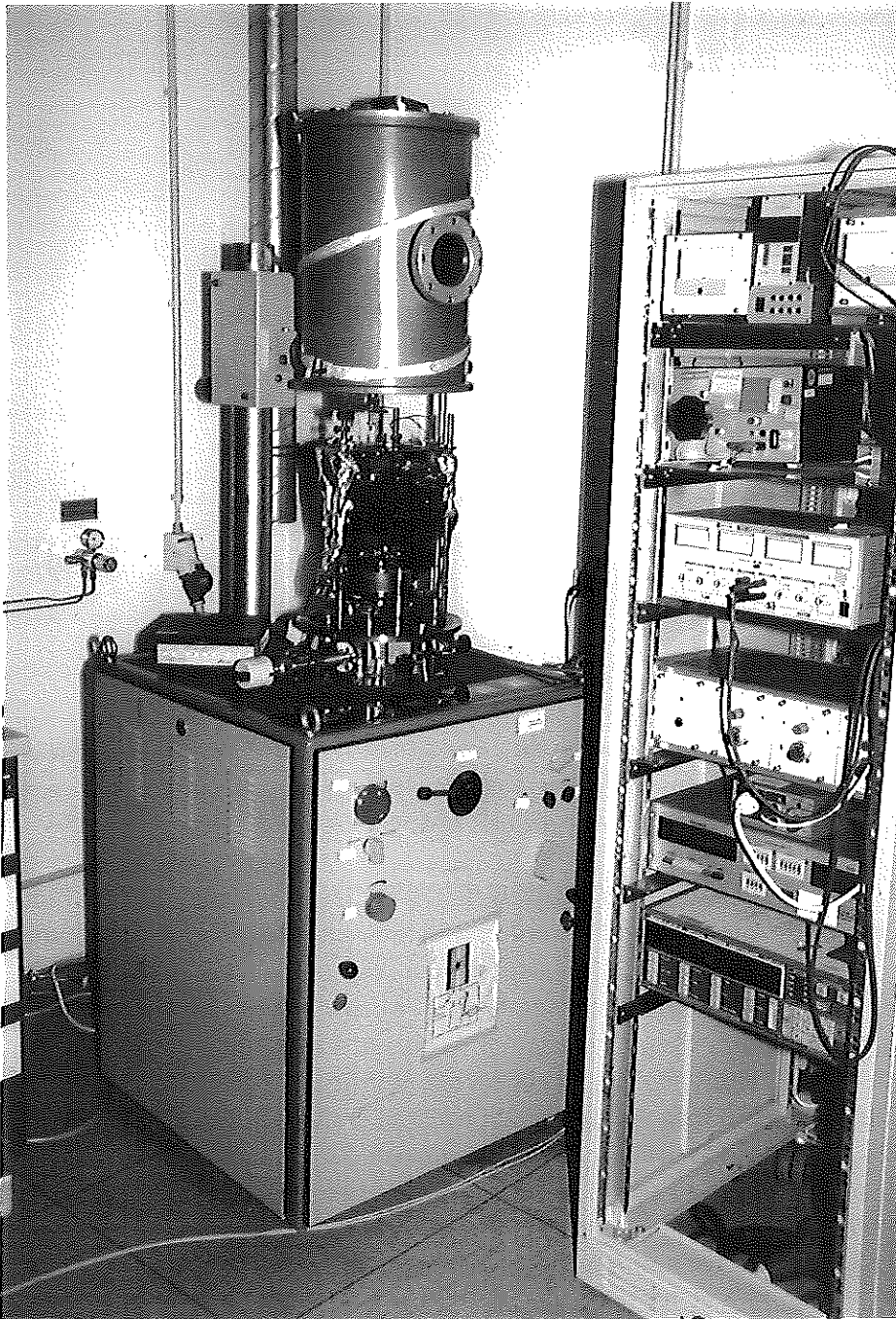


Abb. 3.1 HV-Aufdampfanlage B30 mit geöffnetem Rezipienten.

Das Pumpsystem besteht aus einer Drehschiebervorpumpe als Vorvakuumpumpe und einer Öldiffusionspumpe. Im unteren Teil des Rezipienten befinden sich die Verdampferquellen (Abb. 3.2).

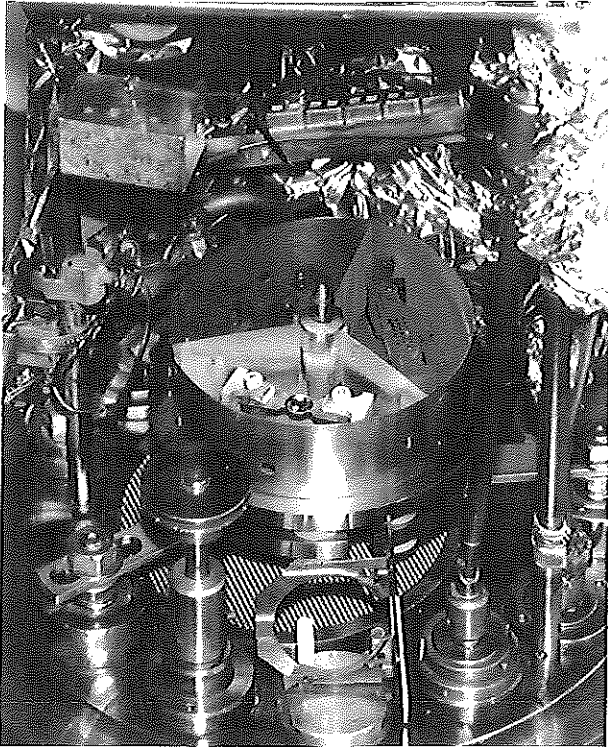


Abb. 3.2 Verdampferquellen der B30 mit getrennten Verdampferräumen für Gold (unten), ZnPc (links oben) und MPP (rechts oben). Die Verdampferräume sind nach oben mit einem hier abgenommenen Shutter verschlossen, der nur jeweils eine Quelle nach oben offen läßt.

Das zu verdampfende Material wird in Tantalschiffchen gelegt, welche durch hohe Stromstärken erhitzt werden. Für die Farbstoffe werden geschlossene Schiffchen verwendet, deren Deckel kleine Löcher besitzen. Dies ist nötig damit beim Aufheizen die Farbstoffe nicht durch plötzlich einsetzende Sublimation herausgeworfen werden. Das Metall für den Rückkontakt, hier Gold oder Silber, wird aus offenen Wolframschiffchen verdampft. Die Verdampferquellen werden mit einem Ofenshutter abgedeckt, der über eine Drehdurchführung verstellbar ist. Damit kann der Aufdampfvorgang schnell beendet werden.

Im oberen Teil des Rezipienten befindet sich der Probenraum mit Probenhalter, Probenmaske und Schwingquarz-Meßkopf. Es können zwei verschiedene Probenhalter, ein feststehender und beheizbarer sowie ein Motor getriebener, rotierender Probenhalter verwendet werden. Die Proben hängen dabei mit der zu bedampfenden Seite nach unten. Eine Stahlfolie mit verschiedenen Aufdampfmasken läßt sich unterhalb der Proben verschieben. Die Folie ist an beiden Ende auf von außen drehbaren Achsen aufgerollt (Abb. 3.3). So kann für jede Schicht die Aufdampfmaske verändert werden.

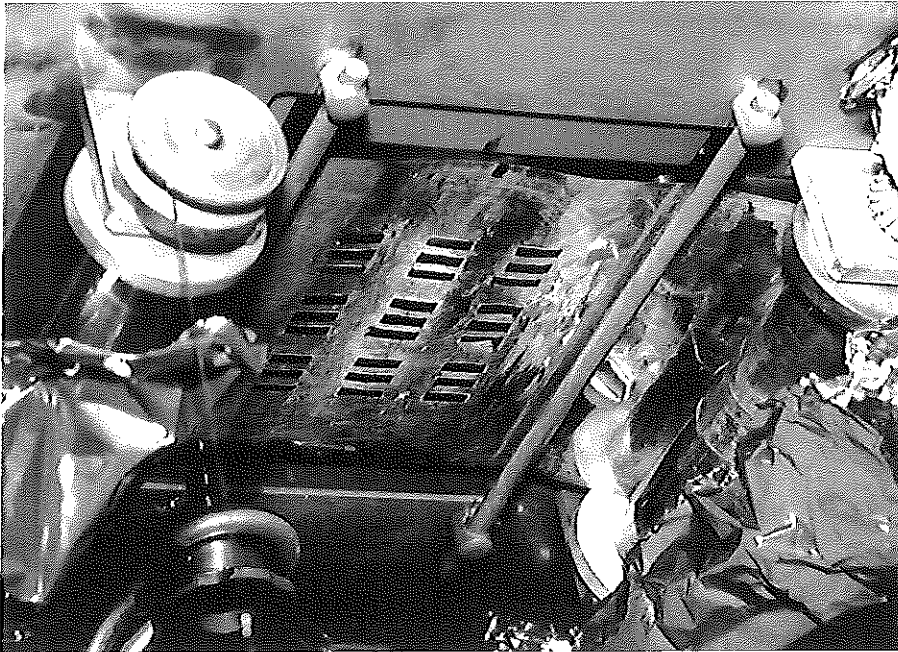


Abb. 3.3 Aufdampfmaske in Position für Rückkontakte und Schwingquarzmeßkopf unten links.

3.1.2 UHV-Aufdampfanlage mit Transfersystem

Im Rahmen der Promotion von J. Rostalski, der Diplomarbeit von T. Haueisen und der hier vorliegenden Arbeit wurde eine UHV-Aufdampfanlage entwickelt, die es ermöglicht, bei einem Enddruck von $2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ und einem Aufdampfdruck unterhalb von 10^{-7} mbar Proben herzustellen. Zusätzlich können die Proben elektrisch und optisch in situ vermessen werden. Abbildung 3.4 zeigt eine Prinzipskizze der UHV-Kammer mit äußeren Meßaufbauten.

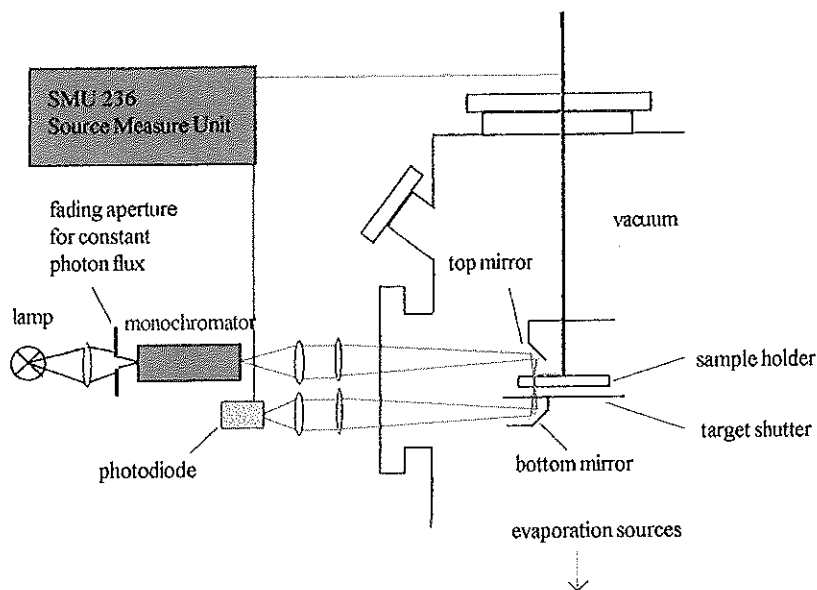


Abb. 3.4 Skizze der UHV-Kammer mit dem Meßaufbau im Querschnitt

Wie bei der B30 befinden sich im unteren Teil des Rezipienten die Verdampferquellen. In der Mitte der Kammer hängt der Probenhalter. Ein fester Spiegel oberhalb des Probenhalters und ein Spiegel in einem beweglichen Shutter ermöglichen das Be- und Durchleuchten der Probe durch den seitlichen Fensterflansch. Über die Durchführungen im Deckel der Kammer läßt sich der Probenhalter und der Shutter drehen. Des weiteren waren dort auch die elektrischen Durchführungen für die in-situ-Messungen. Auf der gleichen Achse wie der Probenhalter ist die Aufdampfmaske befestigt, die gegenüber dem Probenhalter verdreht werden kann.

Der Probenhalter besitzt 6 Positionen für die Probenschlitten (Abb. 3.5), auf denen die eigentlichen Proben mit zwei Kupferstreifen zur elektrischen Kontaktierung festgeklemmt werden. Dabei können Kupfer- und Macor-Schlitten verwendet werden. Macor ist eine elektrisch isolierende Keramik, die leicht zu bearbeiten ist.

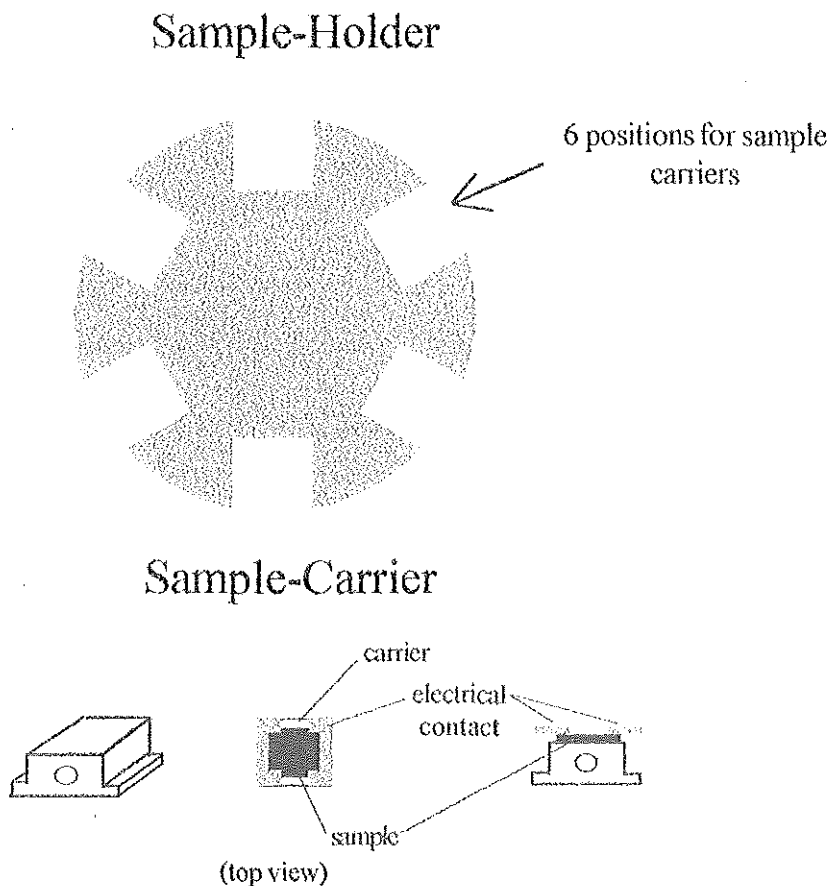


Abb. 3.5 Skizze des Probenhalters und der Probenschlitten.

Um die Proben von der Substratseite in der Kammer beleuchten zu können, haben die Schlitten ein Loch in der Mitte. Ein weiteres Loch mit Gewinde auf der Stirnseite der Schlitten dient zum „Aufpicken“ der Schlitten mit der Lineardurchführung des Transfersystems. Abbildung 3.6 zeigt die Funktionsweise des Transfersystems.

Sample Exchange and Transport

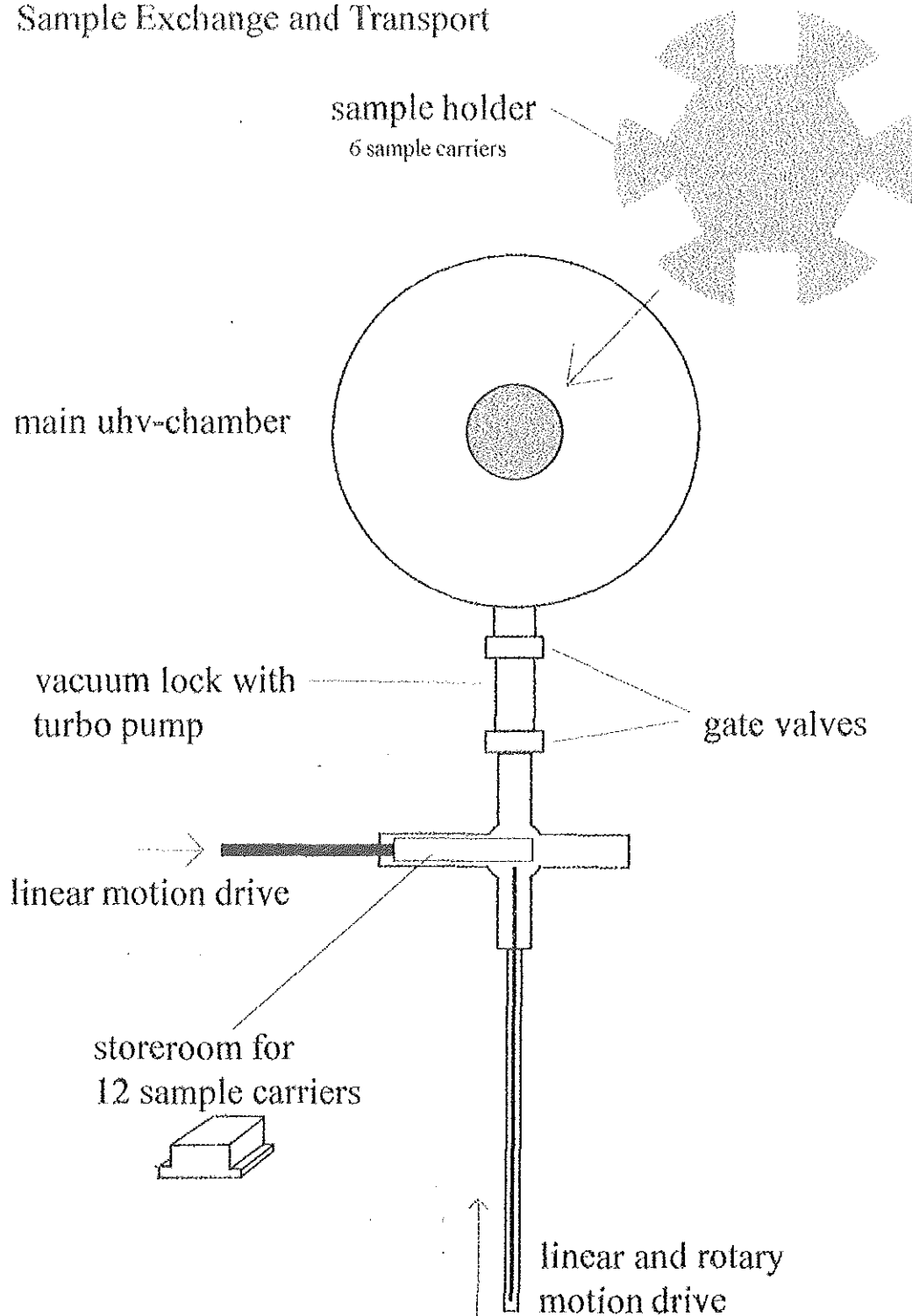


Abb. 3.6 Skizze des Transfersystems, im Querschnitt von oben gesehen.

Das Transfersystem besteht aus einem 6-fach-Kreuz mit zwei Lineardurchführungen. Die längere Durchführung dient zum Probentransport und die kürzere zur Verschiebung des Probenmagazines senkrecht dazu. Das Magazin funktioniert dabei nach dem gleichen Prinzip wie es bei Diaprojektoren üblich ist.

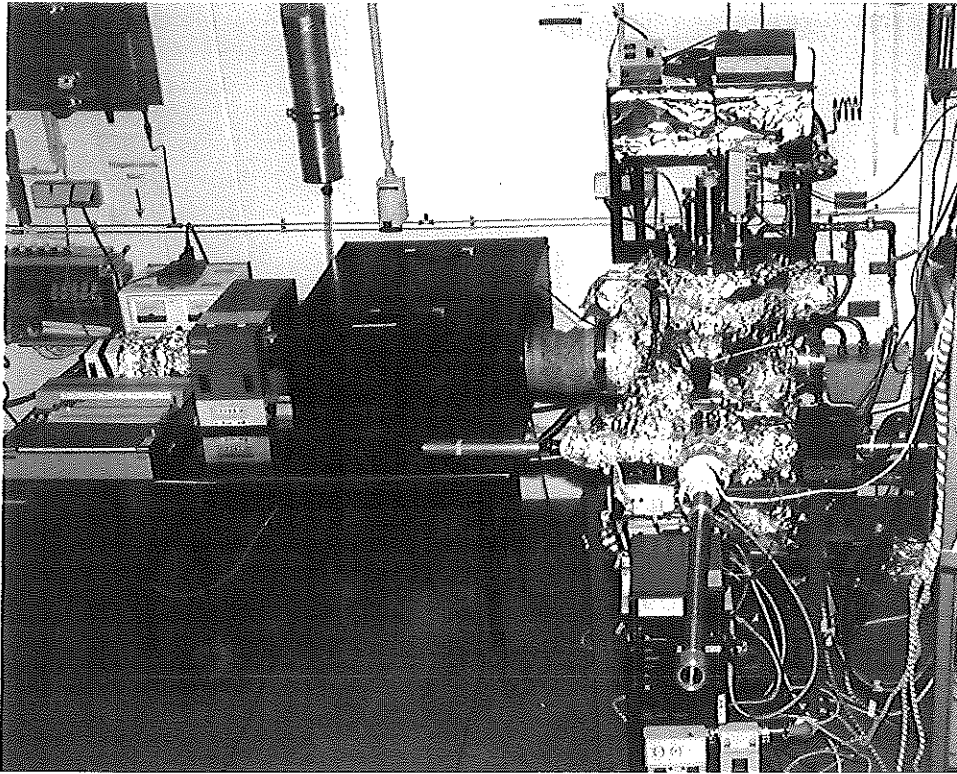


Abb 3.7 UHV-Kammer (rechts, teilweise mit Alu-Folie verkleidet) mit optischem Aufbau (links) und Transfersystem (vorne).

Die UHV-Kammer (Abb. 3.7) besitzt im unteren Teil vier Flanschpositionen zur Montierung von Verdampferquellen. Als Verdampferquellen wurden für die Farbstoffe und für das Gold (Rückkontakt) zwei Ofenkonzepte entwickelt. Die Farbstofföfen bestehen aus einem Quarzglasröhrchen, welches mit dem jeweiligen Farbstoff gefüllt wird und mit dünnem Heizdraht aus Tantal umwickelt ist. In Richtung der Proben besitzt das Glasröhrchen ein Loch, durch das der Farbstoff verdampfen kann.

Da zum Verdampfen von Gold Temperaturen oberhalb von 1000°C nötig sind, mußte für die Goldquelle ein anderes Konzept entwickelt werden. Um ungewollte Aufheizungen in der Kammer zu vermeiden, wurde eine wassergekühlte Abschirmung konstruiert (Abb. 3.8).

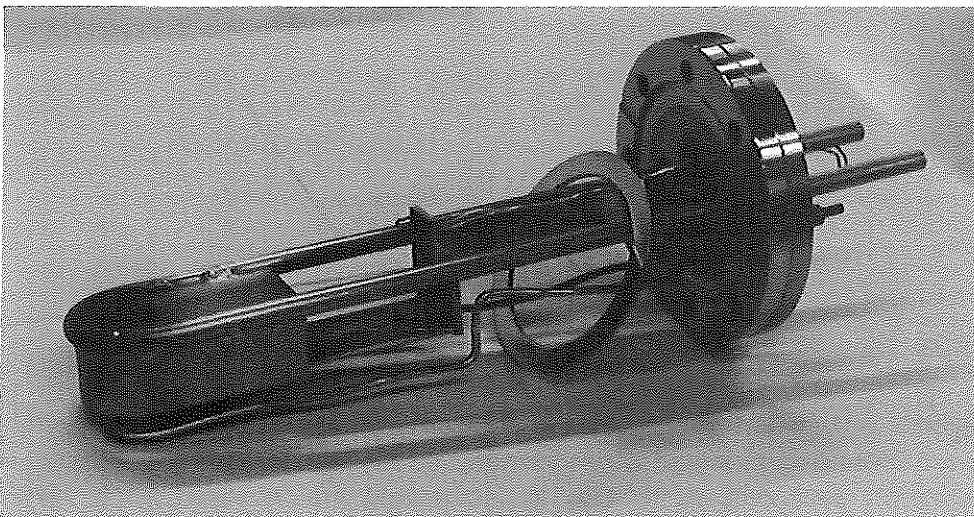


Abb. 3.8 Flansch für Goldofen mit Wasserkühlung.

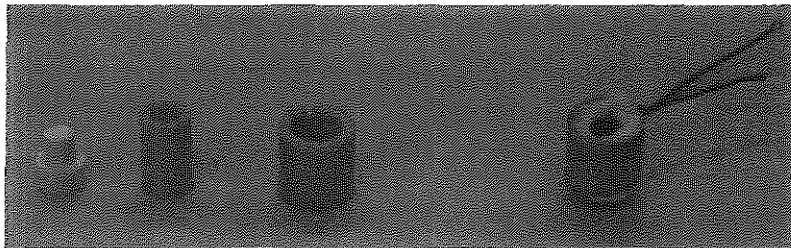


Abb. 3.9 Goldofen: Einzelteile (links) und kompletter Ofen (rechts).

Der eigentliche Goldofen besteht aus verschiedenen Keramikröhrchen, die in einander gesteckt werden. Das innere Röhrchen besitzt ein Außengewinde, in dem ein Wolframdraht eingelegt wurde. Außerhalb der Röhrchen wurde dieser Draht doppelt geführt, da er sich hier möglichst wenig erwärmen soll (Abb. 3.9). Es wurden in den ersten Versionen auch Tantaldrähte verwendet. Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, daß die Öfen mit Wolframdraht wesentlich langlebiger sind als die mit Tantaldraht. Der Ofen ist außerdem aufgrund des großen Temperaturkoeffizienten von Wolfram bei hohen Temperaturen über die angelegte Spannung leicht zu regeln. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Widerstand und reduziert so die Heizleistung wieder ($P = U^2/R$).

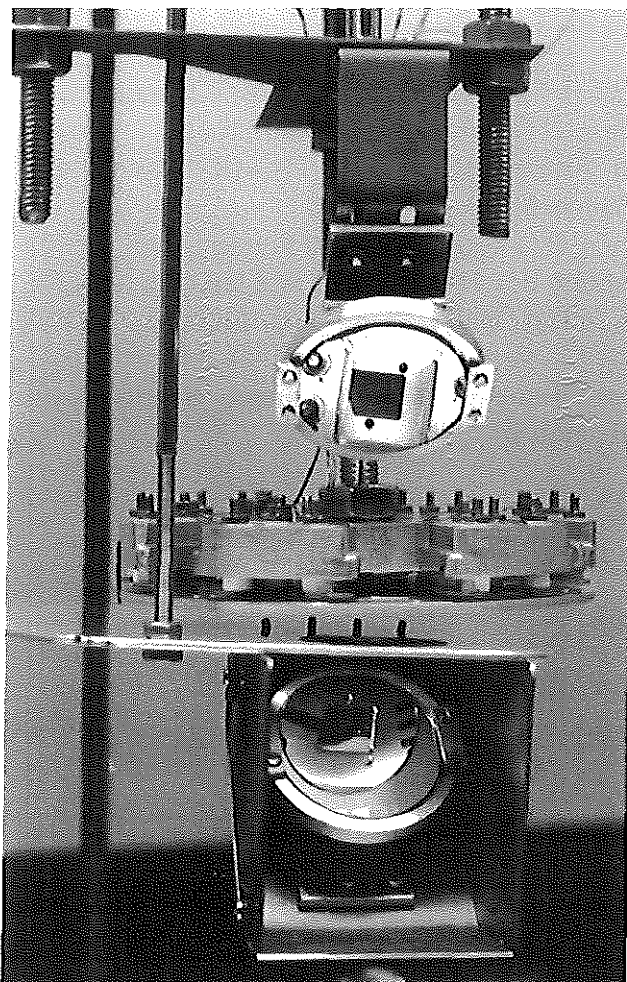


Abb. 3.10 Spiegelsystem, wie es auch durch den zum Belichten benutzten Fensterflansch innerhalb der UHV-Kammer zu sehen ist: Der obere Spiegel ist über dem drehbaren Probenhalter fest montiert. Unterhalb der Kontakte des Halters befindet sich die Maske und darunter der Shutter mit integriertem unteren Spiegel. Die verschiedenen Maskenpositionen sind im unteren Spiegel gut zu sehen.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Materialreinigung

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitermaterialien, wie z.B. Silizium, besitzen die meisten kommerziell erhältlichen Farbstoffe ein hohes Maß an Verunreinigungen. Das ZnPc wird zur Reinigung 2-fach in einem Mehrzonenofen in einer Stickstoffatmosphäre sublimiert. Dazu verwendet man ein Quarzglasrohr, in das mehrere kurze Glasrohre eingesetzt sind. An der Eintrittsseite des Stickstoffs wird das zu sublimierende Material in der ersten Zone auf 575°C erhitzt. Bei den folgenden Zonen wird jeweils eine geringere Temperatur eingestellt. Je nach Dampfdruck der einzelnen Bestandteile kondensieren diese nun in den entsprechenden kürzeren Glasrohren. ZnPc wächst dabei als nadelförmige Kristalle auf. Der Inhalt des Glasrohres mit den längsten Kristalliten wird dann als Ausgangsmaterial für die zweite Sublimation verwendet.

3.2.2 Substratvorbehandlung

Als Substrat wurde zum einen für die optischen Untersuchungen Spectrosil-Quarzglas der Firma MGW (Berlin) verwendet und zum andern ITO beschichtetes Natriumglas (1,1 mm) mit 30 und 100 nm ITO, hergestellt von der Firma Balzers. Das ITO-Glas wurde aus 400 x 350 mm² Platten in 15 x 15 mm² Probenplättchen zugeschnitten.

Um die Metallrückkontakte ohne Kurzschluß zum ITO kontaktieren zu können, muß für die elektrisch zu vermessenden Proben ein Randstreifen des ITO abgeätzt werden. Dazu wurde der Teil, der zu ätzen war, mit Zinkpulver belegt und anschließend Salzsäure (37%) hinzugegeben.

Sowohl die ITO-Substrate als auch die Quarzsubstrate wurde in mehreren Schritten mit verschiedenen Lösungsmitteln im Ultraschallbad gereinigt:

1. Seifenlauge+H₂O
2. H₂O pro analysis (Firma E. Merck, Darmstadt, Leitfähigkeit <0,05µS)
3. 2-Propanol
4. Aceton

Anschließend wurde das Substrat bis zur Verwendung im Trockenschrank gelagert oder im Vakuumofen getrocknet.

3.2.3 Herstellung von Silberinselschichten

Zur Herstellung von Silberinselschichten wurden zunächst in der HV-Aufdampfanlage Substratplättchen mit Silber bedampft. Danach wurde die Kammer belüftet und die Proben in einem bereits vorgeheizten Vakuumofen der Firma Heraeus bei 180°C 10-15 min. getempert. Der Ofen wurde direkt nach der Befüllung mit einer Vorvakuumpumpe evakuiert.

Es besteht die Möglichkeit, den feststehenden Probenhalter der HV-Aufdampfanlage mit Hilfe von Heizpatronen auf bis zu 400°C aufzuheizen. Dabei dauern jedoch das Aufheizen und vor allem der Abkühlvorgang so lange, daß von dieser Möglichkeit wegen der schlechten

Reproduzierbarkeit nicht Gebrauch gemacht wurde. Außerdem stellte sich bei ersten Versuchen mit variabler Temperzeiten heraus, daß sich der Absorptionspeak der Silberresonanz bei langen Temperzeiten wieder verbreiterte.

Abbildung 3.11 zeigt eine Serie von Substraten mit verschiedenen effektiven, Silberschichtdicken getempert und ungetempert. Dabei sind die Spalten eins und zwei auf Quarzsubstrat und die Spalten drei und vier auf ITO-Glas. Von oben nach unten nimmt die effektive Schichtdicke zu (2,5 nm, 5 nm, 10 nm, 20 nm). Die mittleren beiden Spalten wurden getempert.

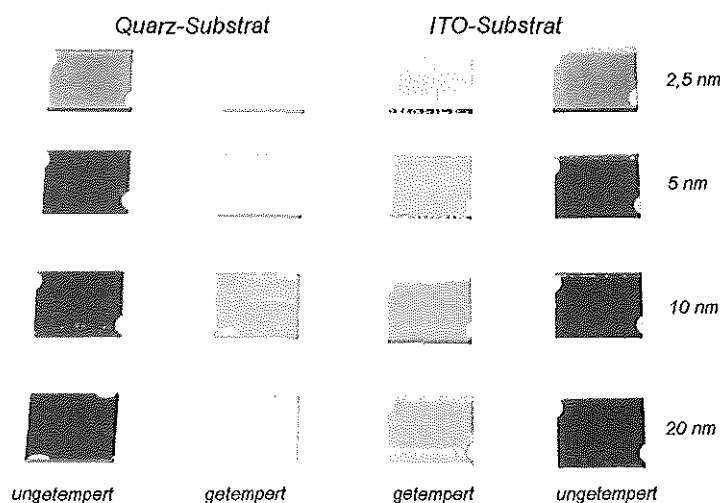


Abb. 3.11 Silberinseln. Variation von Substrat und Schichtdicke, getempert und ungetempert.

Dabei zeigten nur die getemperten Proben eine charakteristische Gelbfärbung. Ungetemperte Schichten schimmern für kleine Schichtdicken bläulich, und ab ca. 10 nm sind sie dann metallisch glänzend.

3.2.4 Herstellung und Kontaktierung von Farbstoff-Dünnschicht-Zellen

Ursprünglich sollten die meisten Proben in der UHV-Kammer hergestellt werden in der Hoffnung, wesentlich dünnere Schichten mit weniger Verunreinigungen zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß die Kurzschlußhäufigkeit von im UHV hergestellten Schichtsystemen wesentlich größer war. Es hätten so wesentlich mehr Proben hergestellt werden müssen. In dieser Arbeit wurde deshalb auf die Benutzung der UHV-Kammer zu Gunsten der Arbeit von T. Haueisen verzichtet, welche sich mit dem Einfluß von Gasen beschäftigte und für die die UHV-Kammer aufgrund des kleineren Restgaseinflusses zwingend erforderlich war.

Je nach gewünschter Schichtabfolge wurden die einzelnen Materialien nacheinander aufgedampft. Die Maske direkt unterhalb der Proben bestimmte dabei, welcher Teil der Substratfläche bedampft wurde. Die Kontrolle von Schichtdicke und Aufdampftrate erfolgte mit einem Schwingquarzmeßsystem. Es wurden Aufdampfraten zwischen 0,05 bis 0,5 nm/s benutzt. Bei Schichten, welche die ganze Substratfläche ausfüllten, wurde der Probenhalter während des Aufdampfvorganges in Rotation versetzt, um gleichmäßigere Schichtdicken zu erhalten. In der HV-Kammer konnten dabei je nach Probenhalter acht oder neun Proben in einer Charge hergestellt werden.

Als Kontakt für die elektrischen Messungen dient jeweils ITO (Frontkontakt) und ein Metallrückkontakt aus Silber oder Gold, der im letzten Aufdampfschritt aufgedampft wurde.

Für die Messungen wurde je nach Probenwiderstand und Schichtdicke des Rückkontaktes entweder die Probe direkt mit Metallklammern eingespannt oder es wurden zunächst mit Tropfen von Zwei-Komponenten-Silberleitkleber der Firma Epoxy Produkte (Fürth) kratzfeste Kontakte aufgebracht.

3.2.5 Schichtaufbau der Proben

Wie bereits in 3.2.2 berichtet worden ist, wurde für die elektrisch zu vermessenden Proben ein Randstreifen des ITO abgeätzt, um bei Kontaktierung mit den Meßklemmen einen Kurzschluß zwischen Front- und Rückkontakt zu vermeiden. Abbildung 3.12 zeigt die Schichtabfolge für Farbstoffeinzelschichten. Es wurden jeweils drei Metallrückkontakte nebeneinander aufgedampft. Da die Farbstoffe eine geringe Leitfähigkeit besitzen, reicht der Abstand der Streifen aus, um drei Einzelproben auf dem gleichen Substrat zu erhalten. Dabei wurde im Bereich der Proben a und b eine Silberinselschicht auf das Substrat aufgebracht. Probe c war ohne Silberinseln. Somit konnte aufgrund gleicher Herstellbedingungen ein direkter Vergleich von Proben mit und ohne Silberinseln stattfinden. Abbildung 3.13 zeigt die so entstandenen Proben.

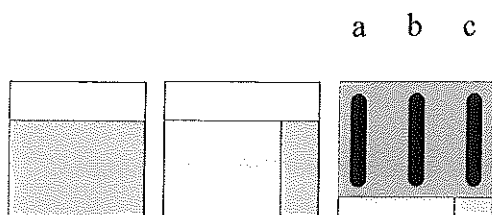


Abb. 3.12 Skizze des Schichtaufbaues für Farbstoffeinzelschichten (ITO=grau, Silberinseln=gelb, ZnPc=blau, Rückkontakt=schwarz).

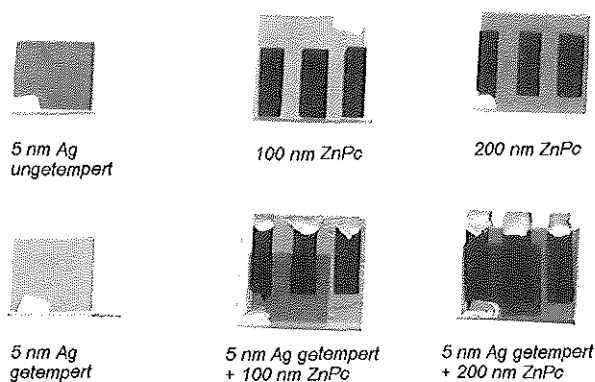


Abb. 3.13 Herstellungsschritte Farbstoffeinzelschichten: oben links = Silberinseln ungetempert, unten links = Silberinseln getempert, oben Mitte und rechts ohne Silber, mittlere Spalte 100 nm ZnPc, rechte Spalte 200 nm ZnPc, Rückkontakte unten mit Silberleitkleber.

Um gleichmäßige Schichten zu erlangen, wurde bei den Farbstoffmehrschichten auf die Trennung von Proben mit und ohne Silberinseln verzichtet, so daß die Verwendung des rotierenden Probenhalters möglich wurde. Es wurde jede Schicht auf die gesamte Substratfläche aufgedampft. Nur die Rückkontakte wurden, wie in den Abbildungen 3.12 und 3.13 zu sehen, unter Verwendung der Maske (Abb. 3.3) aufgedampft.

3.3 Meßaufbauten

3.3.1 Spektrometer

Für die optische Charakterisierung der Proben wurde ein Spektrometer vom Typ Cary 3G der Firma Varian (Darmstadt) benutzt. Mit diesem Spektrometer kann im Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm das Transmissions- und Reflexionsvermögen gemessen werden. Das Spektrometer besitzt eine Halogenlampe für den visuellen Bereich und eine Deuteriumlampe für den Bereich von 190 bis 360 nm. Es sind zwei Gitter hintereinander geschaltet.

Zusätzlich zu einem Festprobenhalter für Transmissionsmessungen steht eine VW-Optik zur Verfügung. Mit der VW-Optik läßt sich Transmission und Reflexion an der gleichen Probenposition absolut bestimmen. Durch Umsetzen eines Spiegels wechselt man zwischen einem V-förmigen Strahlengang (Transmission) und einem W-förmigen Strahlengang (Reflexion). Aufgrund der kleinen Probenflächen mußte für die W-Position ein zusätzlicher Referenzspiegel verwendet werden. Die spektrale Reflexion des Spiegels kann vorher in W-Position gemessen werden.

3.3.2 Spektrale Photostrom- und Photospannungsmessungen

Die Photostrom- und Photospannungsmessungen wurden an einem selbstentwickelten Aufbau durchgeführt. Mit Hilfe einer 150W Xenonbogenlampe und eines Monochromators (300 nm bis 850 nm) wurde die Probe über ein Linsensystem monochromatisch beleuchtet. Dabei wurden die höheren Ordnungen des Monochromatorgitters im Wellenlängenbereich von 550 nm bis 850 nm mit Hilfe eines 550 nm Kantenfilters unterdrückt. Die Beuleuchtungsstärke wurde vor den Messungen mit einer kalibrierten Photodiode bestimmt. Auf elektrischer Seite wurde ein Elektrometer vom Typ 617 der Firma Keithley eingesetzt, dessen Meßwerte mit Hilfe eines Computers aufgenommen wurden.

3.3.3 Schichtdickenbestimmung

Zur Schichtdickenbestimmung wurde während der Herstellung ein Schwinquarzmeßgerät Typ TM100 der Firma Maxtek Inc. (Torrance Ca., USA) benutzt. An dem Gerät lassen sich die Dichte des Materials und die akustische Impedanz sowie ein Tooling-Faktor einstellen. Mit der Dichte wird an Hand der Massenbelegung die Schichtdicke angezeigt. Die akustische Impedanz führt zu Korrekturen bei großen Schichtdicken (einige μm). Der Tooling-Faktor, beschreibt wieviel Prozent der Schichtdicke aufgrund der unterschiedlichen Entfernung zur Quelle bei der Probe im Vergleich zum Schwinquarz zu erwarten ist, wenn die Rate umkehrt proportional zum Abstandsquadrat angenommen wird.

Da die Schwinquarzmethode aufgrund vieler Fehlerquellen nur relative Aussagen zuläßt, wurden exemplarisch für ZnPc und MPP nach der Herstellung zwei weitere Methoden zur Schichtdickenbestimmung angewendet. Zum einen wurden Transmission und Reflexion gemessen und anschließend diese Spektren in einer Simulation angepaßt und darüber die Schichtdicke bestimmt. Zur Simulation wurde das Computerprogramm Scoutfit verwendet [14]. Zum anderen wurde eine Schichtdickenbestimmung am I. Physikalischen Institut IA der RWTH Aachen durch XRR-Messungen (X-Ray-Reflection) von Dipl.-Phys. Thomas

Müggensburg durchgeführt. Bei diesem Verfahren interferieren die an den einzelnen Schichtgrenzen reflektierenden Röntgenstrahlen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

3.3.4 TEM-Aufnahmen

Für Aufnahmen am Transmission-Elektronen-Mikroskop (TEM) stand ein Gerät der Firma Philips EM400 am I. Physikalisches Institut IA der RWTH Aachen zur Verfügung. Die Aufnahmen wurden von Cornelia Keutgen und Dipl.-Phys. Michael Gartz durchgeführt.

Kapitel 4

Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Meßergebnisse dargestellt werden, welche sich in die Unterkapitel Strukturuntersuchungen, optische Messungen und elektrische Messungen unterteilen. Eine Diskussion dieser Ergebnisse ist im nächsten Kapitel zu finden.

4.1 Strukturuntersuchungen

Ziel der Strukturuntersuchungen war es, zum einen genauere Aussagen über die Schichtdicken der aufgedampften Materialien und zum anderen eine Bewertung der Silberinselschichten machen zu können. Dabei sollte insbesondere die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung mittels Schwingquarzmethode überprüft werden.

4.1.1 Schichtdickenbestimmung mittels XRR (X-Ray-Reflection)

Für diese Messungen und die optischen Messungen in 4.1.2 wurden folgende Proben verwendet:

Tabelle 4.1 Proben für Schichtdickenbestimmung

<i>Proben-Nummer</i>	<i>Material</i>	<i>Dichte</i>	<i>Schichtdicke Schwingquarz</i>
M50_2	ZnPc	1,631 g/cm ³ [24]	60 nm
M51_1	MPP	1,59 g/cm ³ [25]	60 nm

Die Proben wurden auf dem rotierenden Probenhalter hergestellt. Frühere Messungen mit Proben, welche mit dem feststehenden Probenhalter hergestellt wurden, konnten nicht ausgewertet werden, da hierbei die Schichtdicke zu inhomogen war.

Abbildung 4.1 zeigt die Messung der ZnPc Probe und Abbildung 4.2 die der MPP Probe. Die Dichte wurde über den Grenzwinkel der Totalreflexion der Röntgenstrahlung bestimmt. Für kleine Winkel Θ ($\Theta=90^\circ$ minus Einfallswinkel) wurde allerdings das ganze Substrat von dem Röntgenstrahl ausgeleuchtet. Der Fit stimmt bei diesem Winkel nicht mit der Messung überein (Stufe bei 0.2°). Ein weiterer Fehler in der Bestimmung der Dichte ergab sich aus der Probenmontierung. Stenkamp [26] gibt einen Fehler von 0,9 bis 4,7 gcm⁻³ an, wenn nur eine Verkippung von $1/100^\circ$ vorliegt. Laut Müggenburg [27] konnte deshalb die Dichte nur auf 10% genau ermittelt werden. Dagegen ließ sich die Schichtdicke wesentlich genauer bestimmen. So berichtet Laube et al. [28] von einem Fehler < 1 nm für TiO₂-Filme.

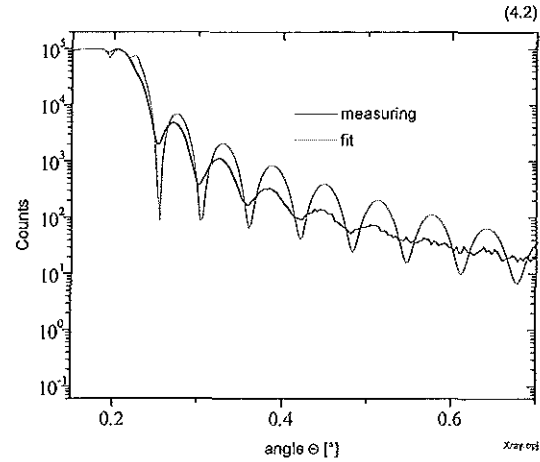
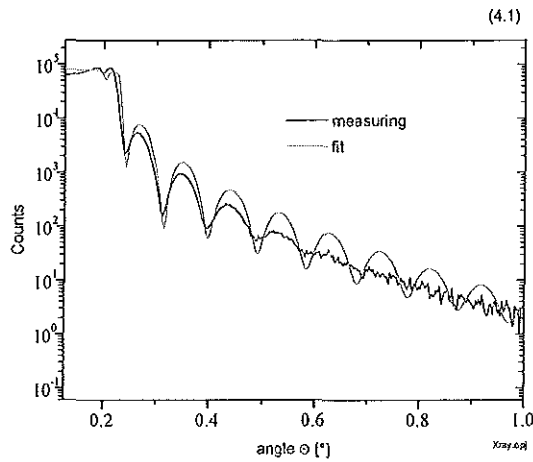


Abb. 4.1 M50_2 ZnPc (60 nm) XRR-Messung Abb. 4.2 M51_1 ZnPc (60 nm) XRR-Messung

Es zeigte sich (siehe Tabelle 4.2), daß im Falle des MPP die Schichtdicke auf 7,5% genau mit der Schwingquarzmessung übereinstimmte, wohingegen im Falle des ZnPc eine erhebliche Abweichung von 27% ermittelt wurde. Die Dichten zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Übereinstimmung mit den Literatur-Werten aus Tabelle 4.1 ([24], [25]).

Tabelle 4.2 XRR-Ergebnisse im Überblick:

<i>Probe</i>	<i>Material</i>	<i>Dichte XRR</i>	<i>Schichtdicke XRR</i>
M50_2	ZnPc	1,63 g/cm ³ ±10%	44 nm ±1 nm
M51_2	MPP	1,60 g/cm ³ ±10%	64,5 nm ±1 nm

4.1.2 Optische Schichtdickenbestimmung

Die Abbildungen 4.3a und 4.3b zeigen jeweils das Transmissions- und Reflexionsspektrum für ZnPc und MPP.

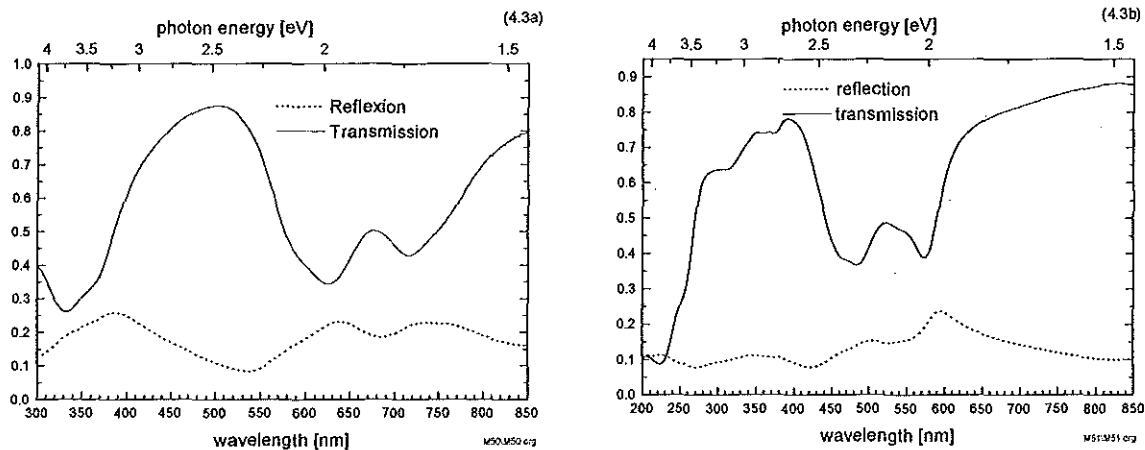


Abb. 4.3 Transmission und Reflexion der Proben a) M50_2 (ZnPc) und b) M51_2 (MPP)

Mit Hilfe dieser Spektren wurden durch eine Simulation der Reflexion und Transmission die optischen Konstanten und die Schichtdicke ermittelt (siehe Kapitel 5.1). Für die Schichtdicke ergab sich ein Wert von 42,4 nm für die ZnPc Probe und 60,0 nm für die MPP Probe.

Tabelle 4.3 Optische Schichtdickenbestimmung:

<i>Probe</i>	<i>Material</i>	<i>Schichtdicke optische Messungen</i>
M50_2	ZnPc	42,4 nm
M51_2	MPP	60,0 nm

4.1.3 Strukturuntersuchung von Silberinselschichten

Zur Bestimmung der Silberinselgröße, -form und -belegungsichte dienen Aufnahmen mit dem Transmission-Elektronen-Mikroskop (TEM).

Die hier gezeigten Aufnahmen stammen von Silberinselschichten, die direkt auf TEM-Netze aufgedampft und ggf. getempert wurden. Die optischen Spektren im nächsten Unterkapitel werden zeigen, daß die Bildung der Silberinseln nicht unabhängig vom Substrat ist. Deswegen können die hier gezeigten TEM-Aufnahmen lediglich Hinweise für Art und Form der Silberinseln in den anderen hergestellten Proben geben.

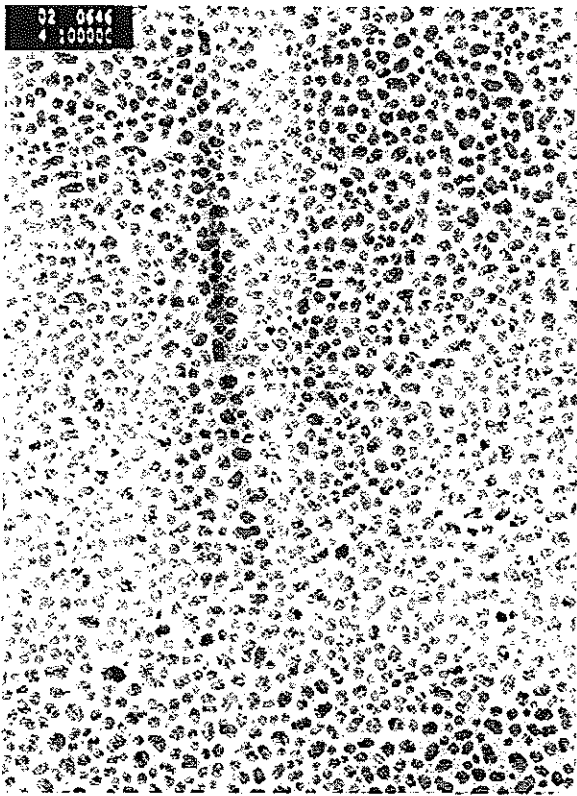


Abbildung 4.4 TEM-Aufnahme 4 nm Silber
ungetempert (Vergrößerung 100.000)

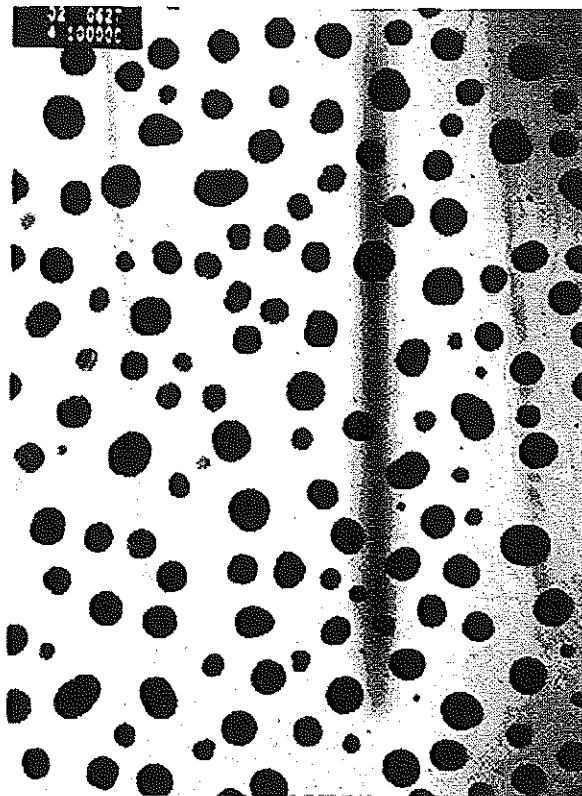


Abbildung 4.5 TEM-Aufnahme 4 nm Silber
getempert (Vergrößerung 100.000)

Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 zeigen eine Silberschicht mit einer effektiven Schichtdicke von 4 nm. Die Probe aus Abb. 4.5 wurde 10 Minuten bei 180°C getempert. Für die ungetemperte Probe erkennt man 10 bis 20 nm große Struktur, die sehr dicht gepackt sind. Am Kontrast erkennt man, daß diese Inseln nicht sehr dick sind. Im Vergleich dazu zeigen die Inseln der getemperten Proben einen wesentlich klareren Kontrast. Die Inseln sind hier zusammengelaufen zu Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 36 nm. Die Größenverteilung wird in Kapitel 5.2 diskutiert.

Abbildung 4.6 zeigt ein weiteres Beispiel für eine 1 nm Silberschicht, die ebenfalls getempert wurde. Hier haben die Teilchen einen mittleren Durchmesser von 11 nm.

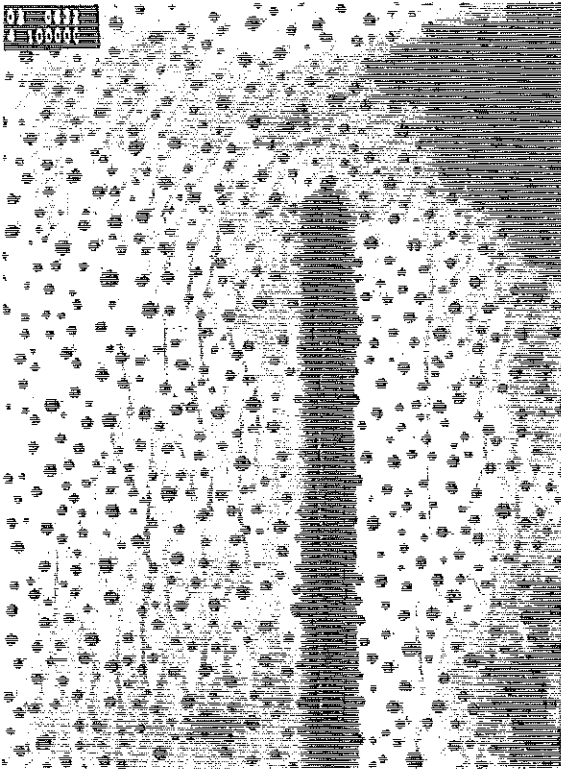


Abb. 4.6 TEM-Aufnahme 1 nm Silber getempert (Vergrößerung 100.000)



Abb. 4.7 TEM-Aufnahme 50 nm ZnPc + 2 nm Silber ungetempert (Vergrößerung 100.000)

Eine weitere Aufnahme (Abb. 4.7) zeigt eine 50 nm ZnPc-Schicht, auf die 2 nm Silber aufgedampft wurde. Auffällig sind hierbei die Anhäufungen von Silberpartikeln, die zum Teil Aggregate bilden. Die Teilchen hatten dabei einen maximalen Radius von 8 nm.

4.2 Optische Messungen

Optische Messungen sind ein wichtiges Analysemittel, um z.B. die Schichtdicken sowie die Eigenschaften der Silberinseln auf Substrat und in einem Matrixmaterial zu untersuchen. Zur theoretischen Beschreibung dient die Mie-Theorie (siehe Kapitel 2). Berechnungen hierzu befinden sich im nachfolgenden Kapitel. Desweiteren sind sie für die Erklärung der Photostrom- und Photoleitungsspektren ein wichtiges Kriterium, um Aussagen über die Position der photovoltaisch aktiven Kontakte im Schichtsystem machen zu können.

4.2.1 Substrat

Die Abbildung 4.8 zeigt die Extinktionsspektren der verwendeten Substrate.

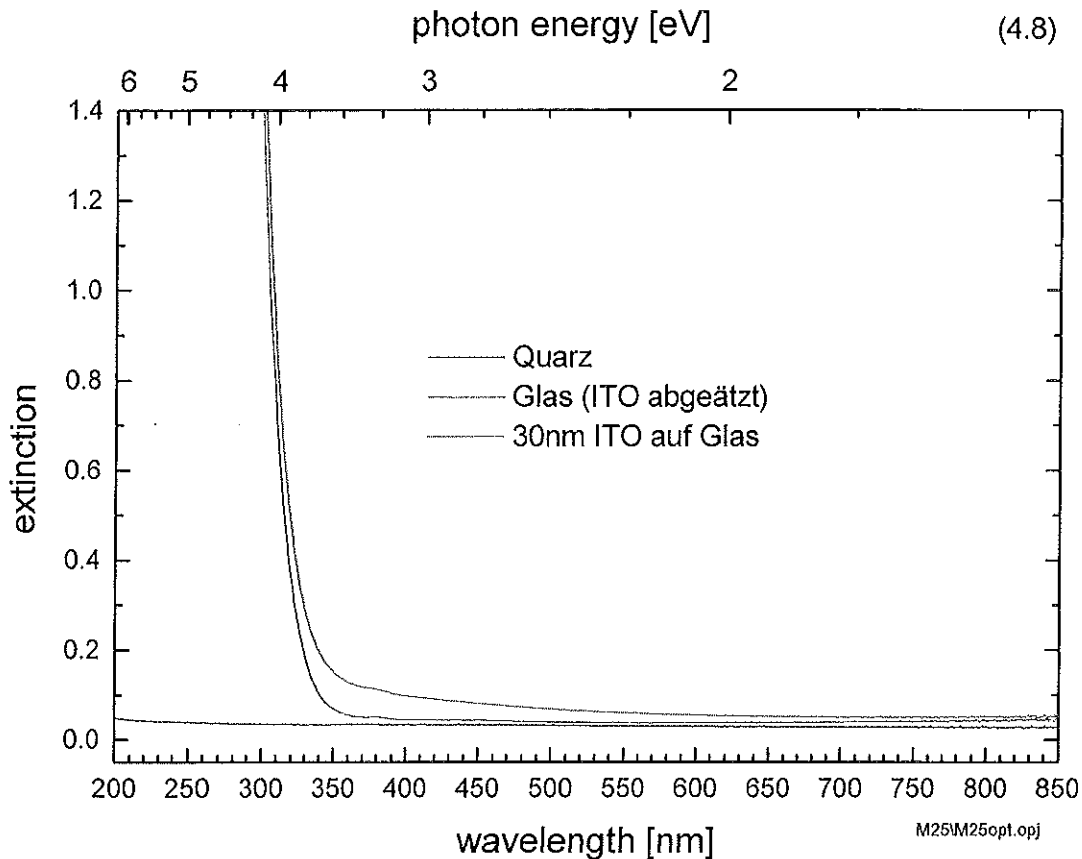


Abb 4.8 Extinktionsspektren von Quarz, Na-Glas und ITO/Glas

Dabei ist zunächst festzuhalten, daß die Extinktion Werte von ITO-Glas für Licht mit Wellenlängen kleiner als etwa 300 nm größer 5 annimmt. Bei jedem Versuch wurden auch Quarz-Substrate verwendet, um im Spektralbereich unter 400 nm optische Messungen auswerten zu können. Wird auf ITO-Substrat eine Schicht aufgebracht, welche ein Absorptionsmaximum bei kurzen Wellenlängen hat (< 450 nm), so wird aufgrund des Extinktionsverlaufes des ITO dieses Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Bei einigen Spektren wurde deshalb die Extinktion des Substrates nachträglich abgezogen.

4.2.2 Silberinselschichten

Es wurden Silberinselschichten auf verschiedenen Substraten bei verschiedenen effektiven Schichtdicken untersucht. Dabei war zunächst die Frage zu klären, ob und bei welchen Bedingungen die Silberschichten getempert werden müssen, um Silberinseln zu bekommen, welche einen möglichst scharfen Absorptionspeak aufweisen.

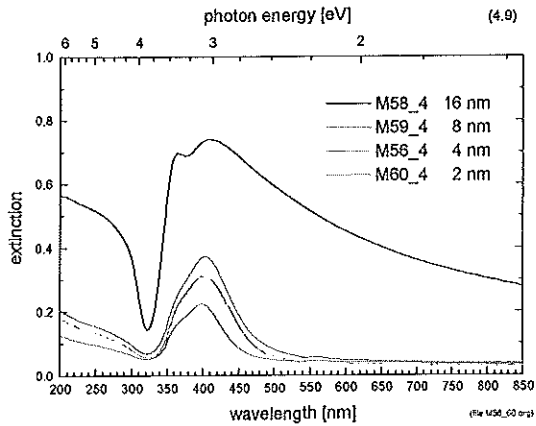


Abb. 4.9 Silberinseln auf Quarz getempert

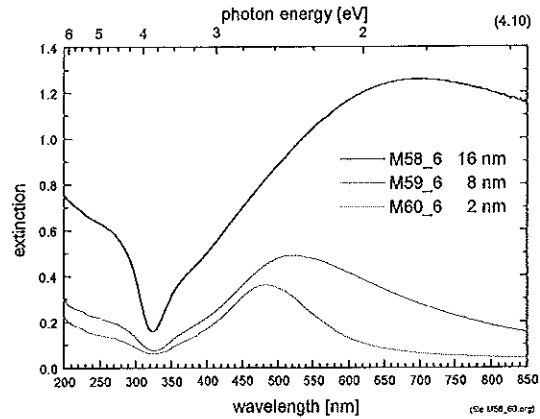


Abb. 4.10 Silberinseln auf Quarz ungetempert

Es zeigt sich, daß erst unterhalb einer Belegung von ca. 10 nm klare Absorptionspeaks bei 400 nm entstehen (Abb. 4.9). Für ungetemperte Proben liegt das Absorptionsmaximum weiter im Roten, wobei nur bei dünnen Schichten die Absorption des Silbers im nahen IR verschwindet (Abb. 4.10).

Bei Proben mit Glas bzw. ITO/Glas Substrat wurde nachträglich die Extinktion des Substrates abgezogen (gestrichelte Linien).

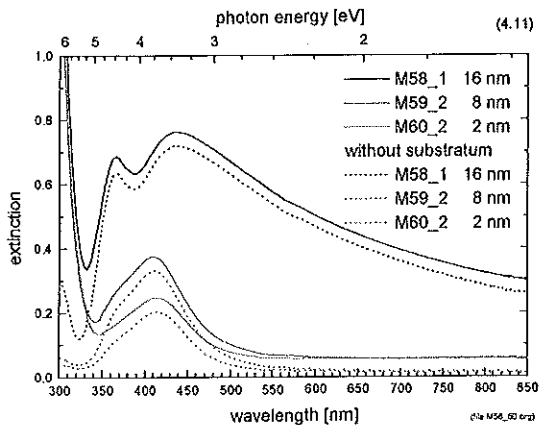


Abb. 4.11 Silberinseln auf Glas getempert

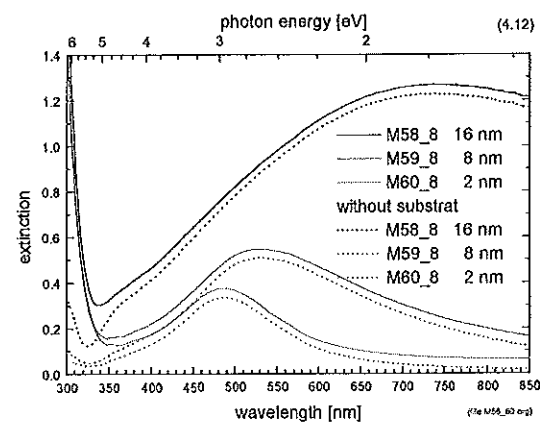


Abb. 4.12 Silberinseln auf Glas ungetempert

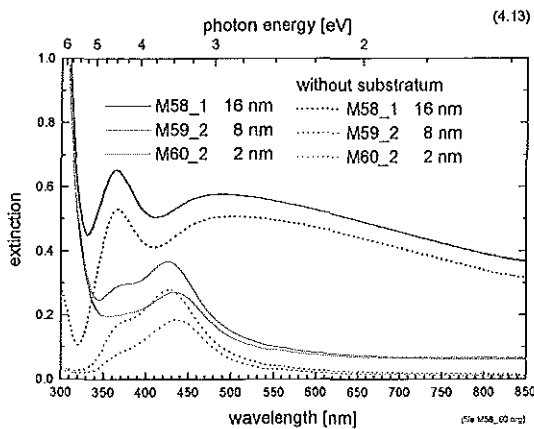


Abb. 4.13 Silberinseln auf ITO/Glas getempert

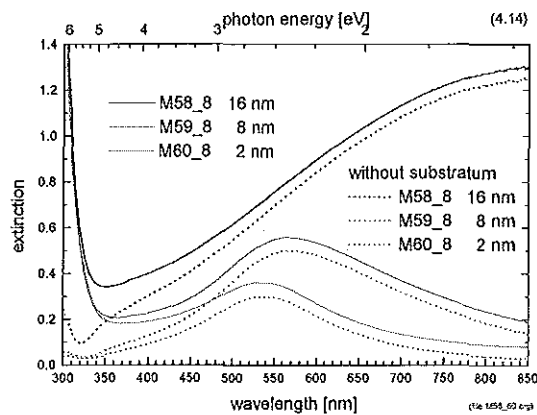


Abb. 4.14 Silberinseln auf ITO/Glas ungetempert

Sowohl die Lage der maximalen Absorption, als auch deren Breite, hängt vom Substrat ab. Das lokale Maximum der Extinktion liegt für Silber auf Quarz bei ca. 400 nm, auf Glas bei ca. 410 nm und auf ITO/Glas bei ungefähr 430 nm. Bei den ungetemperten Proben liegt selbst bei geringer Schichtdicke das lokale Maximum auf ITO/Substrat oberhalb von 500 nm. Die Lage des Maximums ist bei diesen Schichten extrem abhängig von der effektiven Schichtdicke.

Des weiteren ergaben Versuche mit unterschiedlichen Temperzeiten, daß für längere Zeiten die Peakbreite anstieg, was möglicherweise auf ein Weiterwachsen der Inseln zurückzuführen ist.

Versuche mit 100 nm dickem ITO zeigten außerdem zwei relativ scharfe Absorptionspeaks anstatt eines einzigen, eine Komplikation, wegen der auf dieses Substrat bei weiteren Untersuchungen verzichtet wurde. Ähnliches berichtet auch Hövel [19] bei Clusterbelegungen von mehr als 0,6 Monolagen auf Quarzsubstrat. Dort wird das Zusammenlaufen der Teilchen zu größeren Inseln und/oder elektromagnetische Kopplung zwischen den Teilchen angenommen. Mie-Rechnungen für größere Silberpartikel liefern ebenfalls zwei Maxima, von denen der bei größerer Wellenlänge wesentlich breiter ist. Dies ist auch in den Abbildungen 4.11 und 4.13 für 16 nm effektive Schichtdicke zu erkennen.

4.2.3 Farbstoff-Einzelschichten

Abbildung 4.15 zeigt ein typisches Extinktionsspektrum einer ZnPc Schicht auf Quarzsubstrat und einer Schicht, bei der das Substrat vor dem Aufdampfen des ZnPc mit einer 4 nm dicken Silberinselschicht belegt und getempert wurde. Abbildung 4.16 zeigt die dazugehörigen Reflexionsspektren.

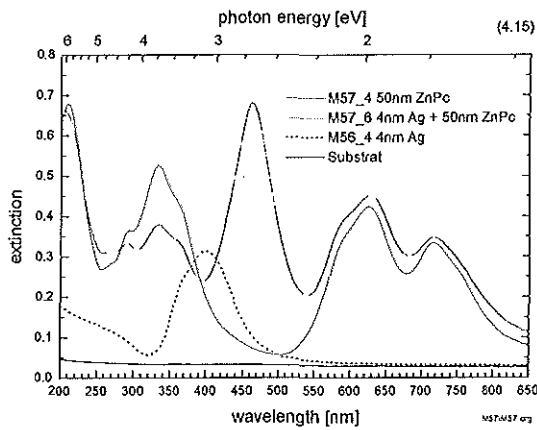


Abb. 4.15 Extinktion Quarz/Ag/ZnPc
(beleuchtet von der Substratseite)

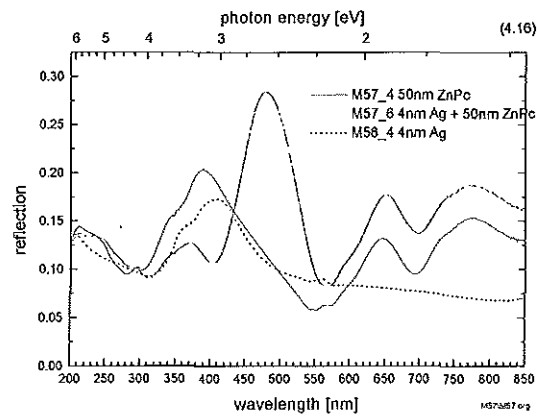


Abb. 4.16 Reflexion Quarz/Ag/ZnPc
(beleuchtet von der Substratseite)

Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen wird deutlich, daß sich die Extinktionsspektren von Silberinseln und ZnPc nicht einfach addieren lassen. Die Lage der Mie-Resonanz hängt, wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, vom komplexen Brechungsindex des Matrixmaterials ab. Die Extinktion im roten Wellenlängenbereich liegt über der Extinktion der Einzelschicht und im blauen Wellenlängenbereich liegt sie unter der Extinktion der Einzelschicht. Die Lage der Mie-Resonanz ist von 400 nm (3,1 eV) auf 460 nm (2,7 eV) um 60 nm rotverschoben (0,4 eV).

Die Abbildungen 4.17 - 4.20 zeigen typische Extinktionsspektren für verschiedene Schichtdickenkombinationen auf ITO/Glas-Substrat. Bei dem Anstieg der Extinktion unterhalb 300 nm ist die Absorption des Substrat zu beachten.

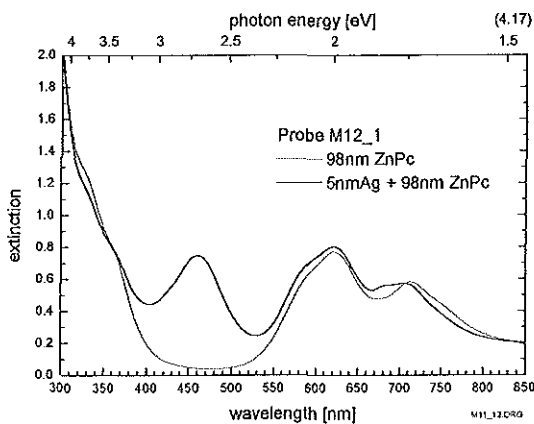


Abb. 4.17 5 nm Ag + 98 nm ZnPc

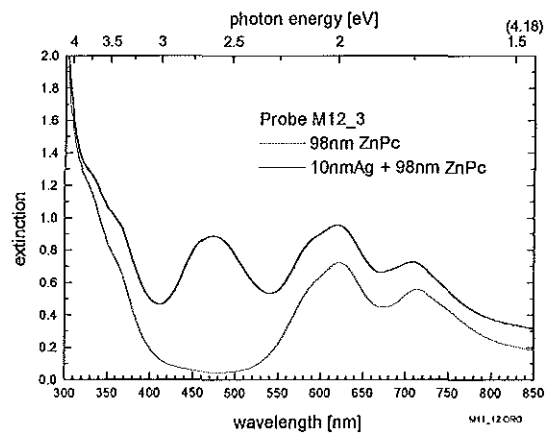


Abb. 4.18 10 nm Ag + 98 nm ZnPc

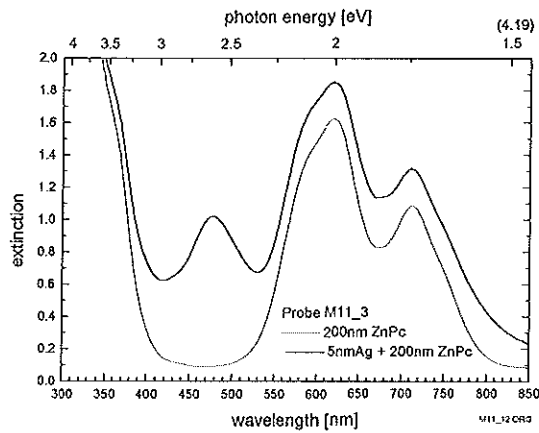


Abb. 4.19 5 nm Ag + 200 nm ZnPc

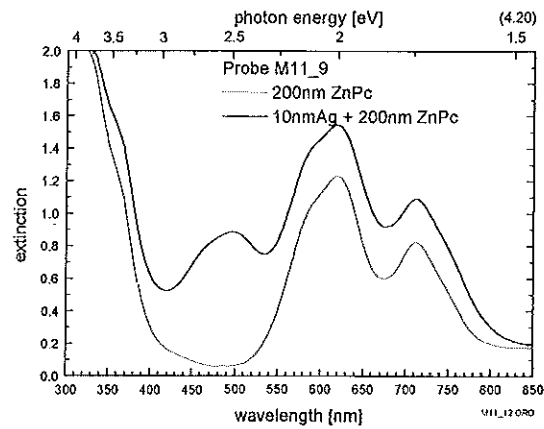


Abb. 4.20 10 nm Ag + 200 nm ZnPc

Für Schichtsysteme, bei denen MPP verwendet wurde, liegt die Absorption der Silberinseln in einem Bereich, in dem unabhängig vom Silber das MPP selbst stark absorbiert. Ein Ansteigen der Extinktion in diesem Bereich im Vergleich zu Proben ohne Silberinseln ist jedoch auch hier zu erkennen. Abbildung 4.21 zeigt den Vergleich zweier Proben auf ITO/Glas-Substrat.

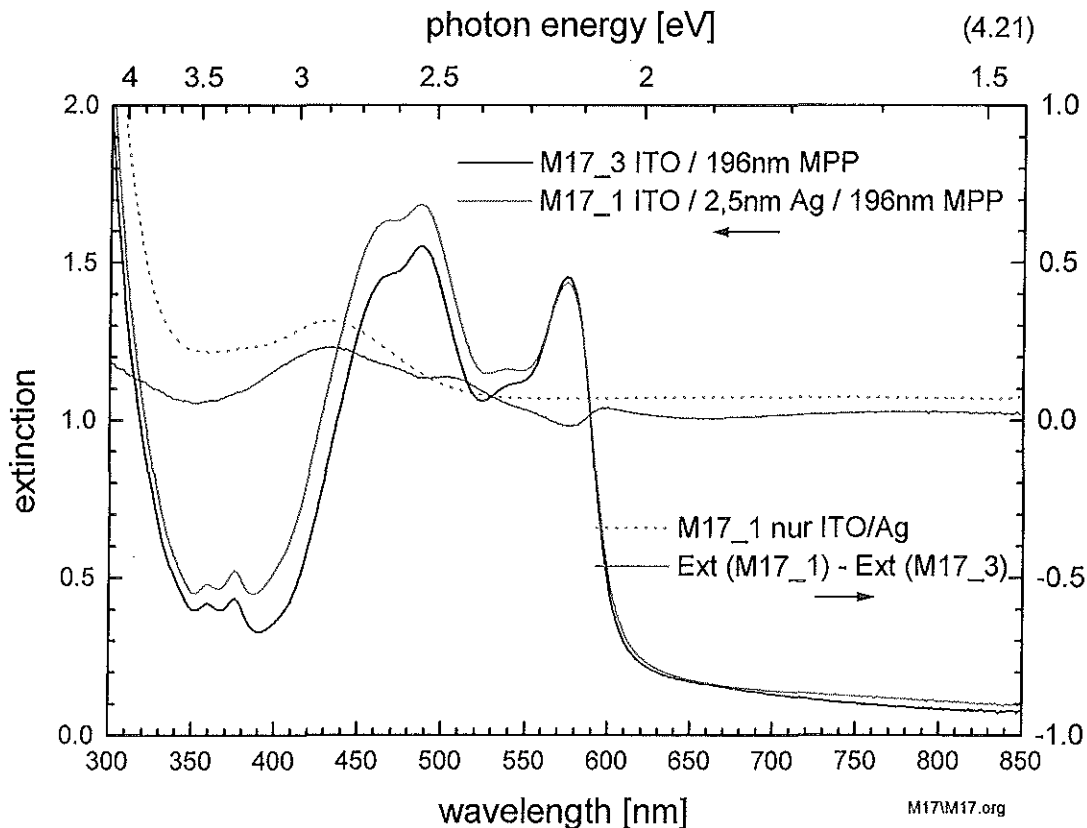


Abb. 4.21 Extinktionsspektrum ITO / Ag (0;2,5 nm) / MPP (196 nm) und Differenz der Extinktionen

Im Gegensatz zu den ZnPc-Proben ist der Extinktionspeak der Silberinseln bei MPP-Proben nicht rotverschoben.

4.2.4 Farbstoff-Doppelschichten und -Mehrfachschichten

Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt ist, wurden die Silberinselschichten der Doppel- und Mehrfachschichtsysteme nicht getempert. Es wurden jeweils nur ein oder zwei Nanometer Silber aufgedampft, um einen durchgehenden Silberfilm zu vermeiden. Ein deutliches Extinktionsmaximum, wie bei den Spektren der getemperten Schichten, ist deshalb nicht zu erwarten.

Die Abbildungen 4.22 und 4.23 zeigen Extinktionsspektren eines Systems bestehend aus einer dünnen Silberschicht eingebettet zwischen zwei dicken ZnPc Schichten.

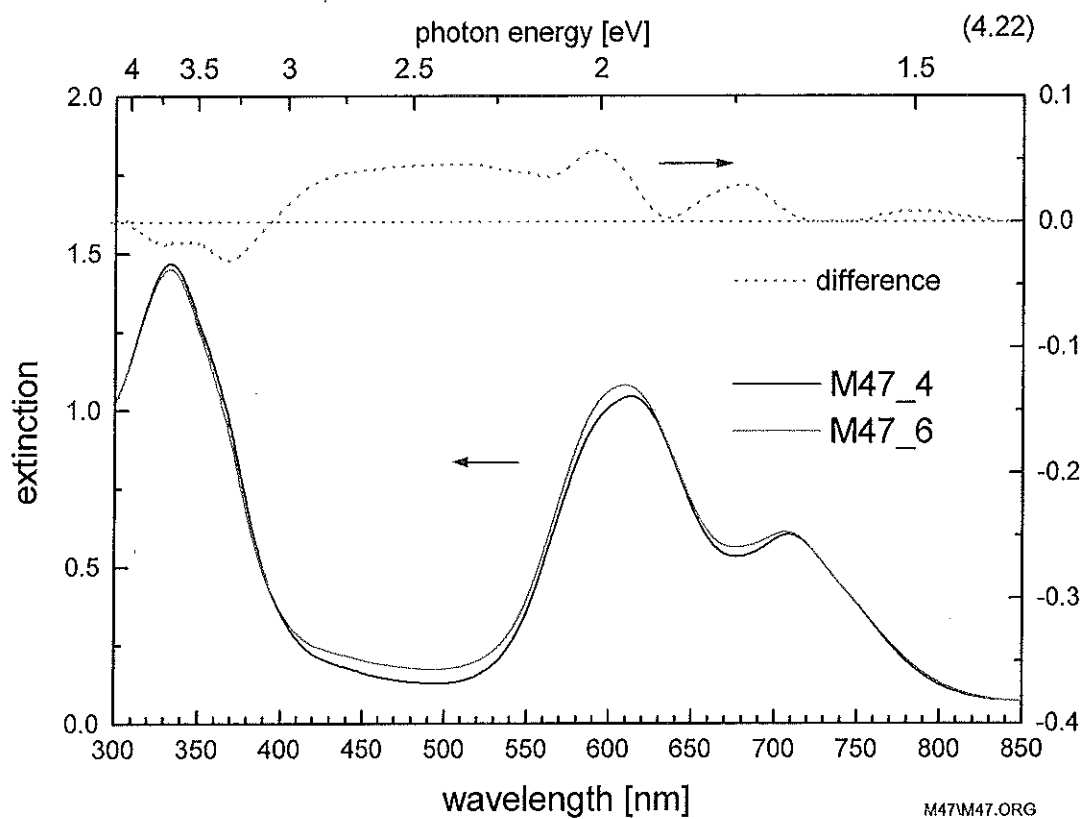


Abb. 4.22 Extinktionsspektrum Probe M47_6 Quarz / ZnPc (40 nm) / Ag (1 nm) / ZnPc (160 nm) und Probe M47_4 ohne Silberschicht

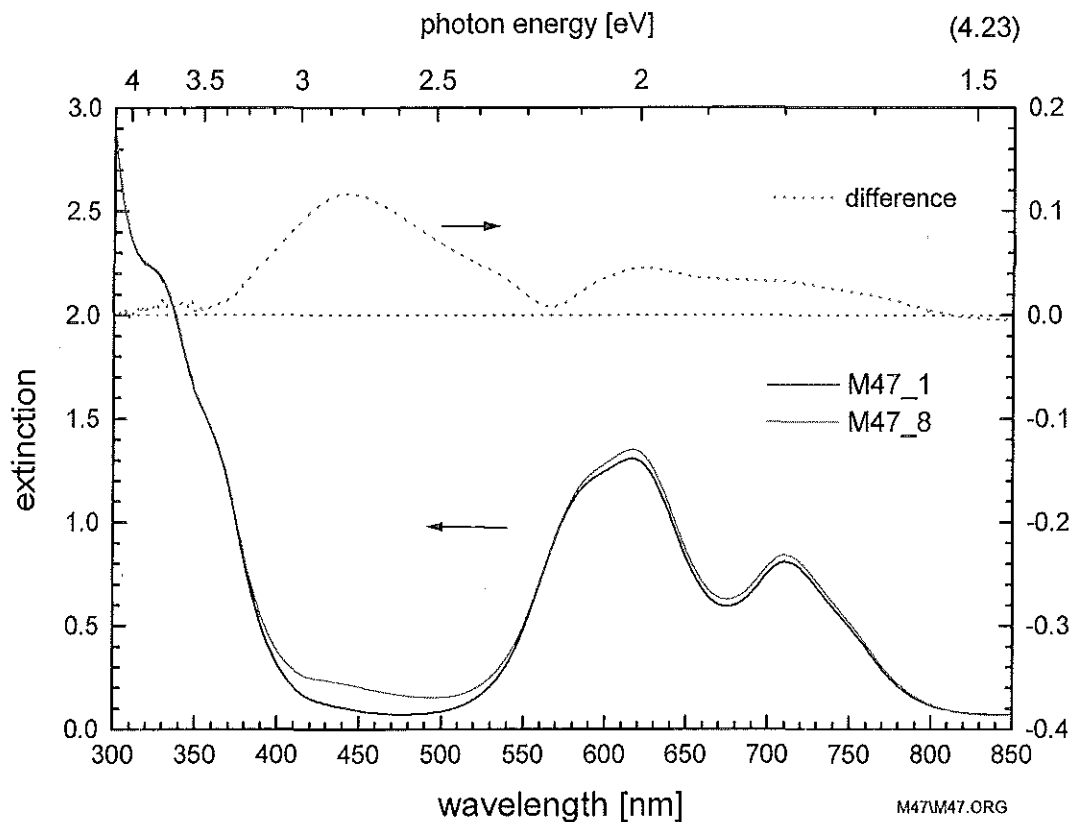


Abb. 4.23 Extinktionsspektrum Probe M47_8 ITO-Glas / ZnPc (40 nm) / Ag (2 nm) / ZnPc (160 nm) und Probe M47_1 ohne Silber

Dabei zeigte sich, daß zwar eine leichte Extinktionserhöhung im Bereich der oben beschriebenen Silberinselabsorptionen zu erkennen ist, daß sich aber auch in anderen Wellenlängenbereichen die Extinktion erhöht. Dies liegt natürlich zum Teil an Abweichungen in den Schichtdicken der Proben. Eine Abweichung um 1 nm entspricht im Maximum der Absorption einer Änderung der Extinktion um 0,01.

Bei den Proben der nun folgenden Spektren handelt es sich um Schichtsysteme, bei denen zusätzlich MPP verwendet wurde. Da ZnPc und MPP unterschiedliches spektrales Absorptions- und Reflexionsverhalten aufweisen, ändert sich der Verlauf des Gesamtspektrums je nach Schichtdicken und Schichtabfolgen.

Die Abbildungen 4.24 und 4.25 zeigen Extinktionsspektren für eine MPP / ZnPc Doppelschicht auf verschiedenen Substraten, mit und ohne Silberinselschicht.

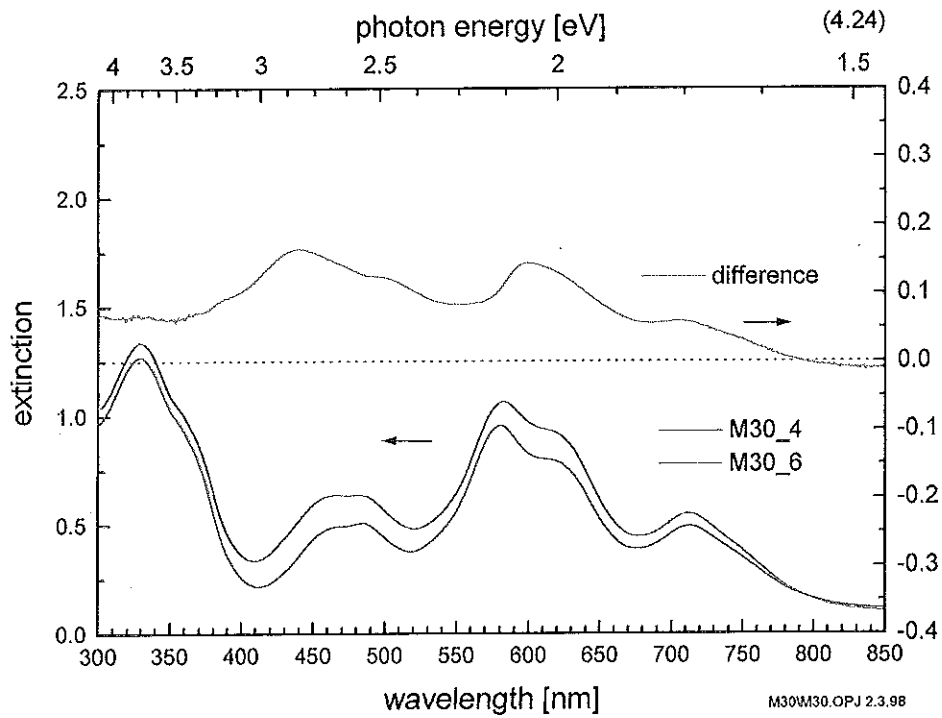


Abb. 4.24 Vergleich MPP (80 nm) / ZnPc (120 nm) auf Quarz (M30_4) bzw. Quarz mit 1,1 nm Ag (M30_6)

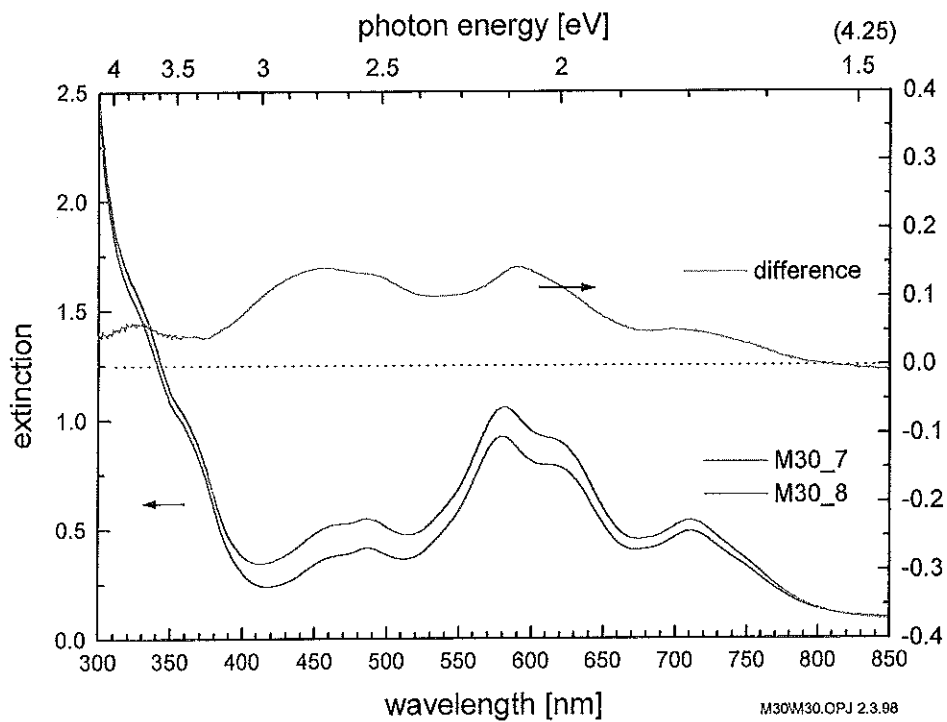


Abb. 4.25 Vergleich Probe MPP (80 nm) / ZnPc (120 nm) auf ITO (M30_7) bzw. ITO mit 1,1 nm Ag (M30_8)

Betrachtet man das Differenzspektrum, so ließen sich zwar die Abweichungen bei 600 nm und bei 710 nm auf Schichtdickenvariation des ZnPc zurückführen, das Maximum bei 430 nm liegt aber neben dem Absorptionsmaximum von MPP (475 nm).

Dreht man die Schichtabfolge herum, so erhält man eine Erhöhung der Extinktion bei 510 nm, genau zwischen den Absorptionsmaxima des MPP (Abb. 4.26 und 4.27).

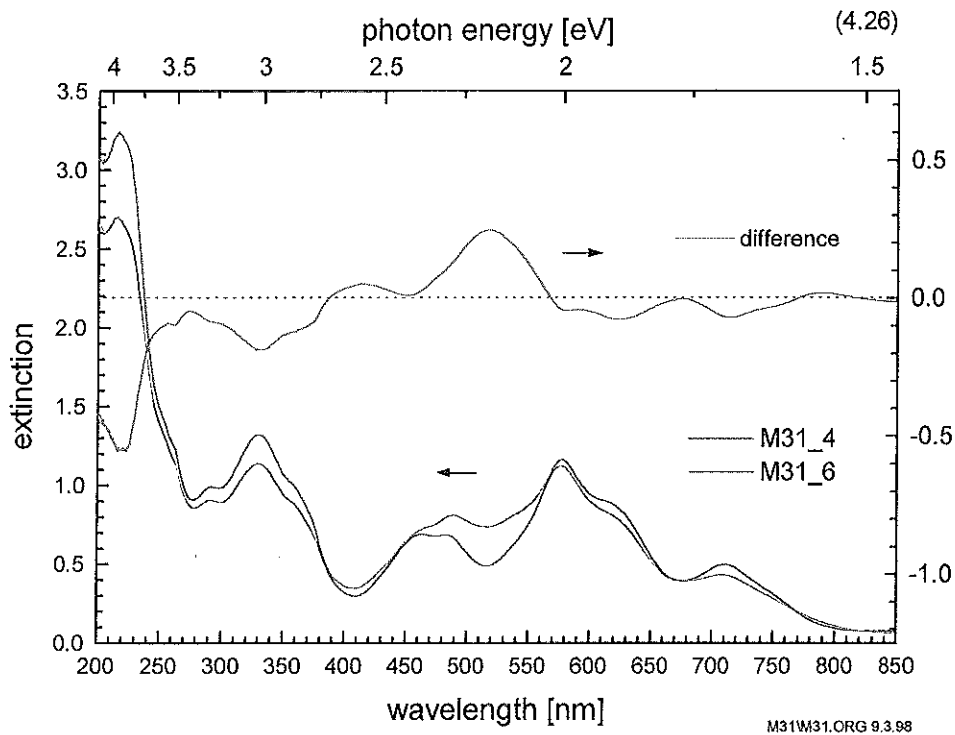


Abb. 4.26 ZnPc (100 nm) / MPP (100 nm) auf Quarz (M31_4) bzw. Quarz + 1,5 nm Ag (M31_6)

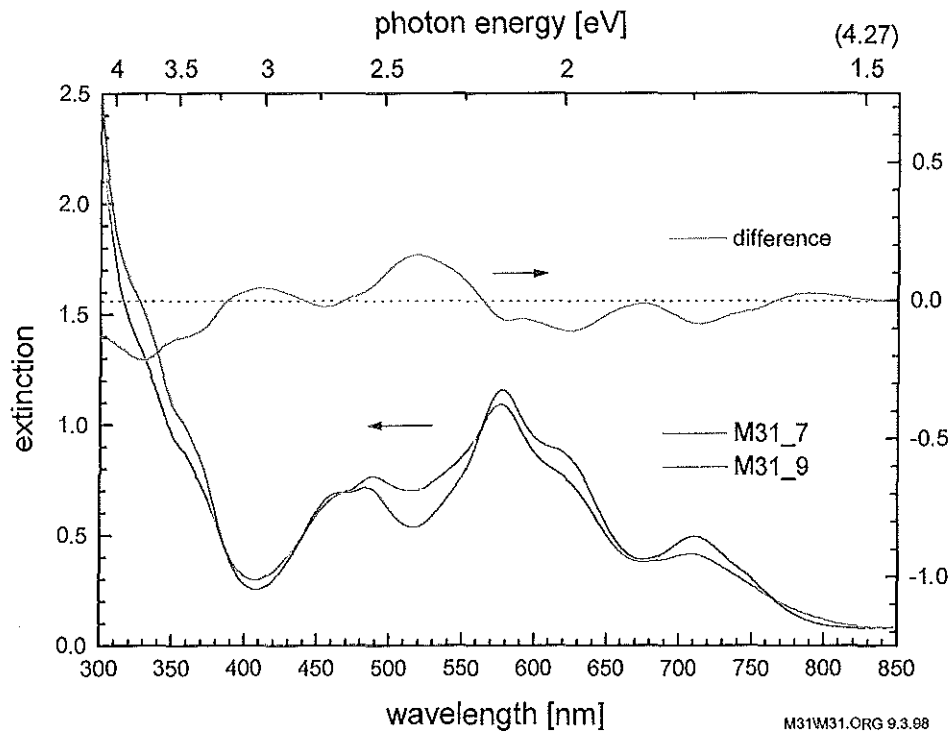


Abb. 4.27 ZnPc (100 nm) / MPP (100 nm) auf ITO (M31_7) bzw. ITO + 1,5 nm Ag (M31_9)

Eine sehr breite Erhöhung im gesamten sichtbaren Bereich des Lichtes (vgl. Abb. 4.14), sieht man, wenn sich die Silberschicht zwischen ZnPc und MPP befindet (Abb. 4.28 und Abb. 4.29).

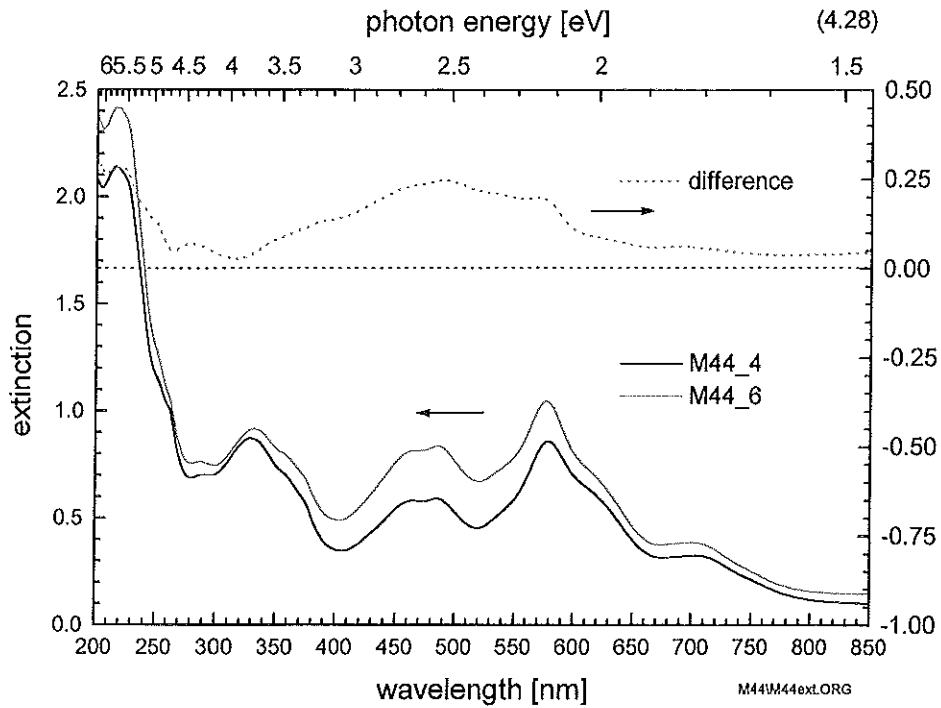


Abb. 4.28 Extinktionsspektrum M44_4 Quarz / ZnPc (80 nm) / MPP (80 nm) und M44_6 Quarz / ZnPc (80 nm) / Ag (1 nm) / MPP (80 nm)

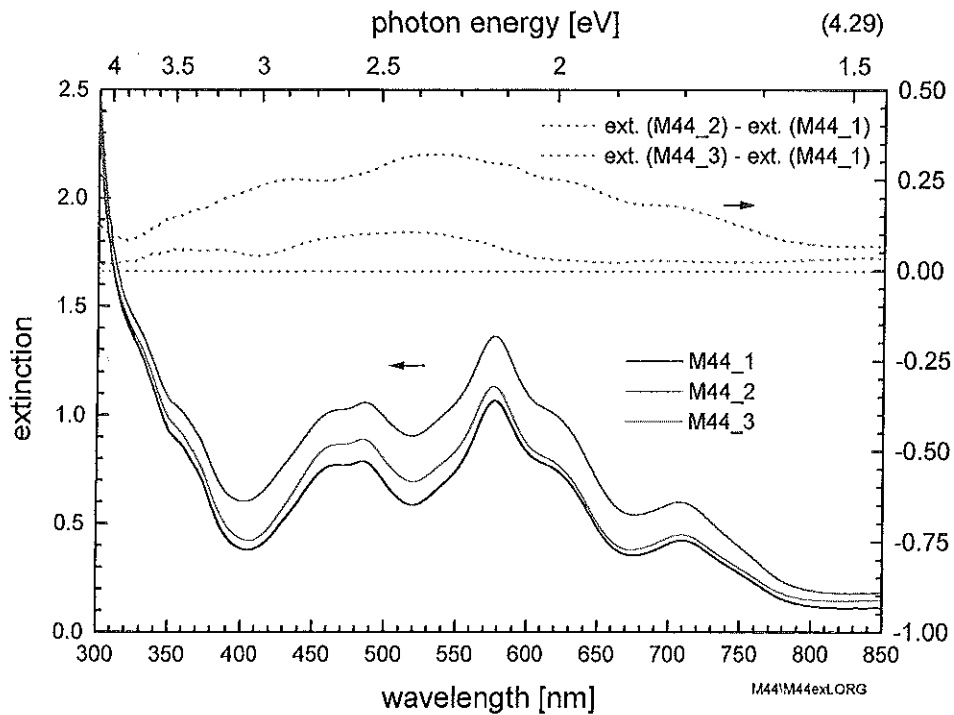


Abb. 4.29 ITO (30 nm) / ZnPc (80 nm) / Ag (x nm) / MPP (80 nm), M44_1 x=0, M44_3 x=1, M44_2 x=2

Auch bei Proben mit Schichtabfolge ZnPc / Ag / ZnPc / MPP läßt sich in der Differenz der Spektren (mit und ohne Ag) eine deutliche Abhängigkeit der Maximumlage der Extinktion erkennen. Für 0,5, 1 und 2 nm liegen diese Maxima bei 430, 445 und 520 nm. Die Abbildungen 4.30 und 4.31 zeigen dies für 2 Probenreihen.

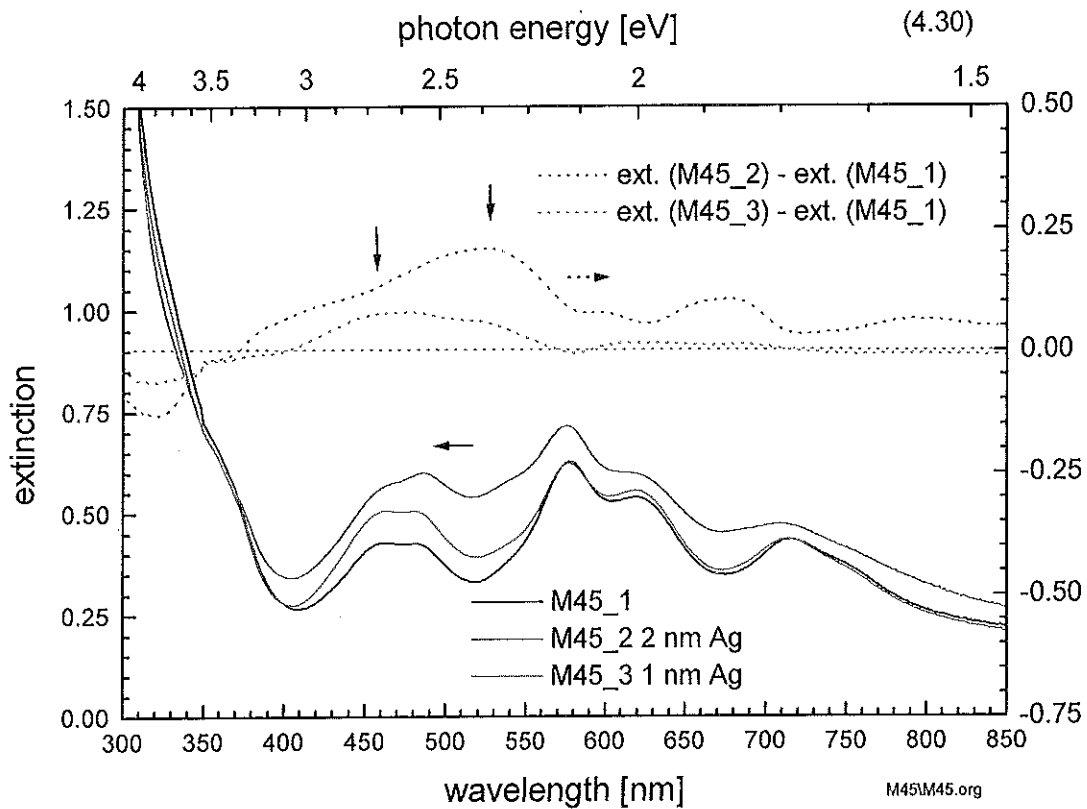


Abb. 4.30 Extinktionsspektren ITO (30 nm) / ZnPc (40 nm) / Ag (x nm) / ZnPc (40 nm) / MPP (80 nm), M45_1 x=0, M45_3 x=1, M45_2 x=2

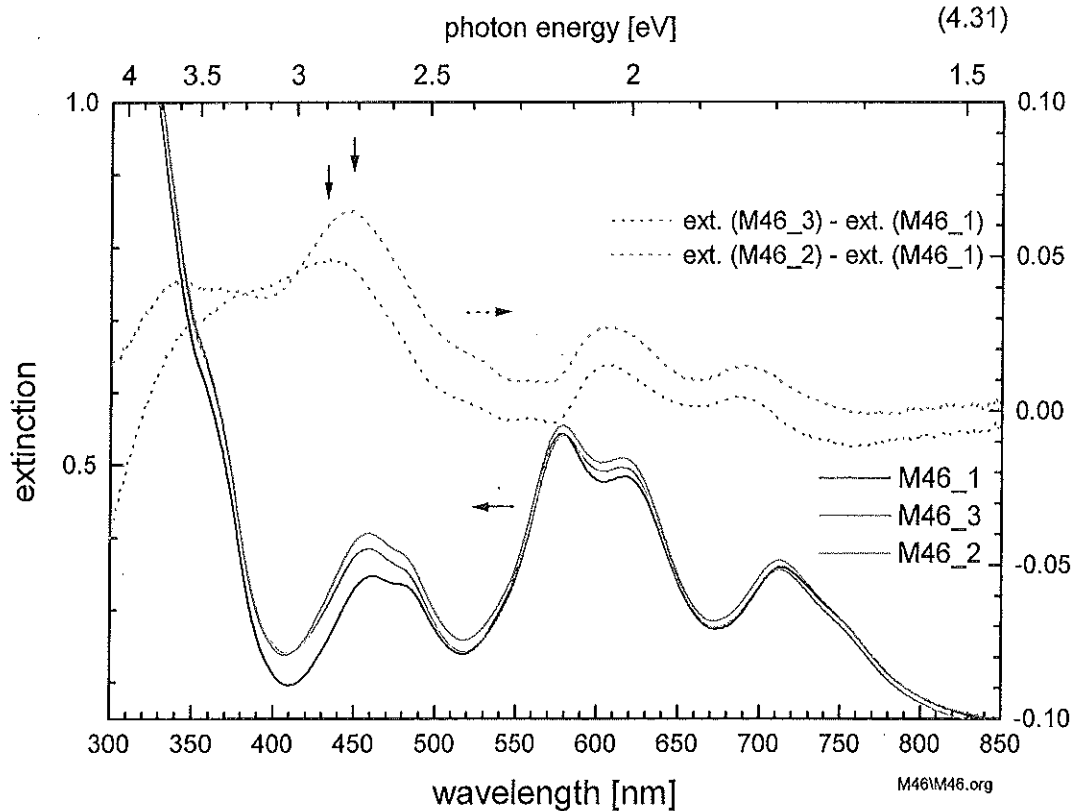


Abb. 4.31 Extinktionsspektren ITO (30 nm) / ZnPc (40 nm) / Ag (x nm) / ZnPc (40 nm) / MPP (80 nm), M46_1 x=0, M46_3 x=0,5, M46_2 x=1

4.3 Elektrische Messungen

Nachdem gezeigt wurde, wie die Silberinselschichten die Absorption und Reflexion der betrachteten Schichtsysteme verändern, ergibt sich natürlich die Frage, wie sich das elektrische und besonders das photoelektrische Verhalten ändert. Es ist zu klären, wie Schottky- und p/n-Kontakte beeinflusst werden und welche Rolle die Silberinseln bei der Generierung und Trennung von Ladungsträgerpaaren im organischen Halbleiter spielen. Zur Klärung dieser Aspekte wurden Strom-Spannungs-Kennlinien, Kurzschlußstromspektren, Photoleitungs-spektren und das spektrale Verhalten der offenen Klemmenspannung gemessen.

4.3.1 Farbstoff-Einzelschichten

Für Einzelschichten mit ZnPc ergaben sich Strom-Spannungs-Kennlinien mit mehr diodenartigem Verhalten (Abb. 4.32) oder praktisch rein ohmschem Verhalten (Abb. 4.33). Bei den Proben mit ohmschen Verhalten konnte unter Beleuchtung ein Kurzschlußstrom ungleich Null gemessen werden. Ein primärer Photostrom ist also auch bei diesen Proben vorhanden, dessen Stromrichtung unabhängig von der Beleuchtungsseite ist.

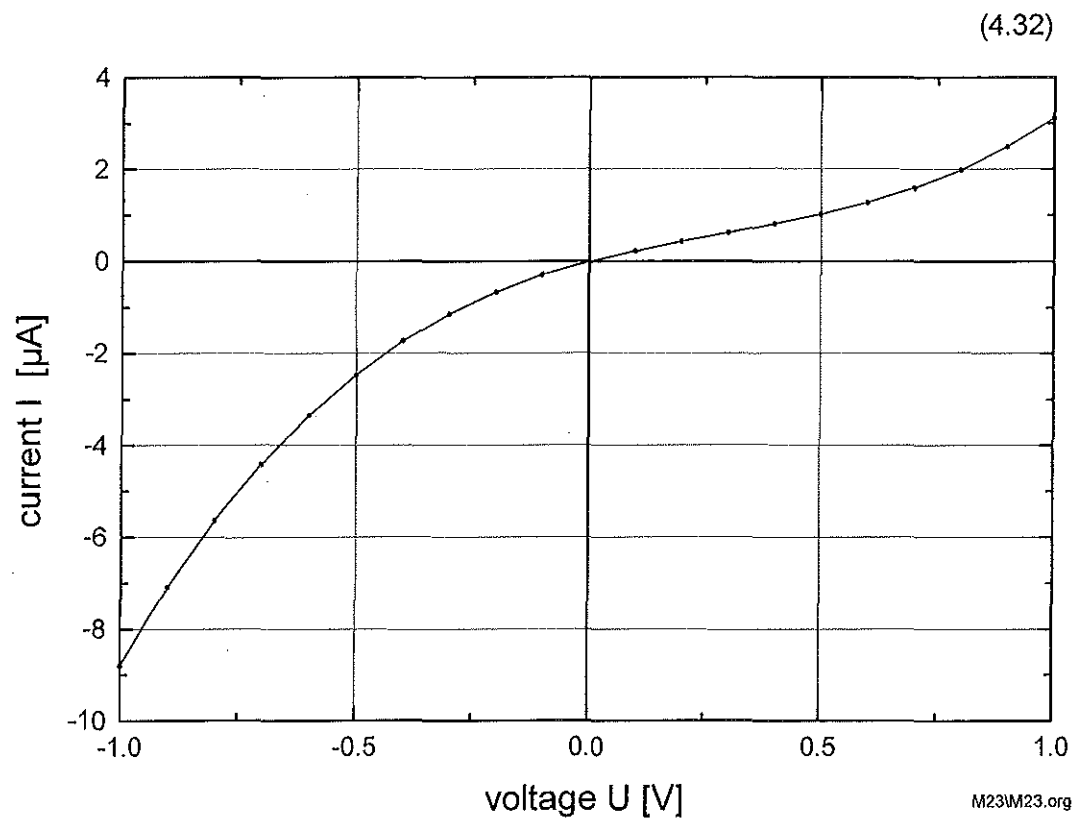


Abb. 4.32 I/U Dunkelkennlinie einer Probe mit diodenartigen Verhalten M23_4b ITO (100 nm) / ZnPc (400 nm) / Au (40 nm)

(4.33)

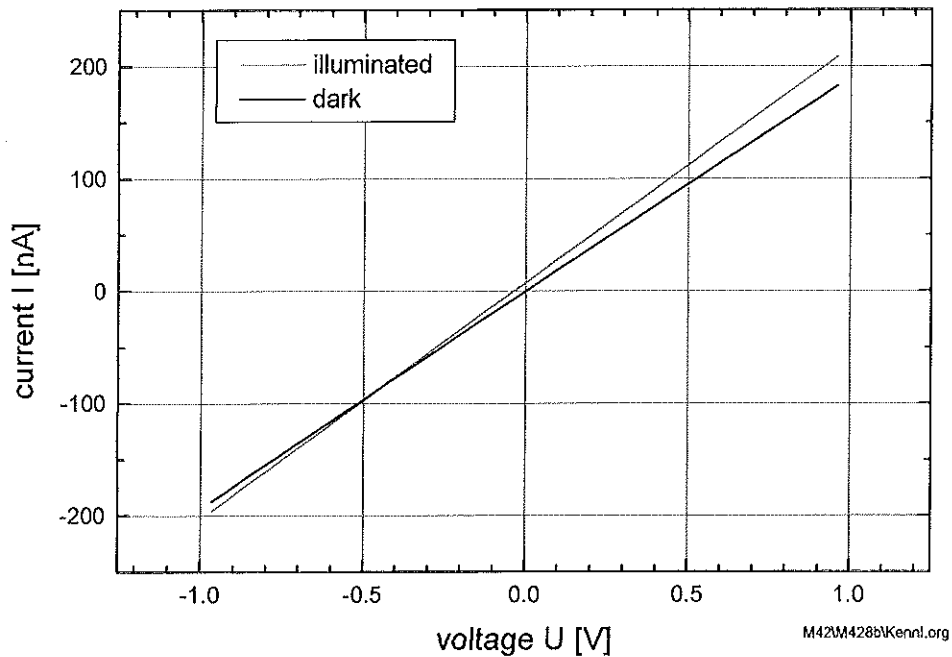


Abb. 4.33 I/U Hell- und Dunkelkennlinie einer Probe mit ohmschen Verhalten M42_8b ITO (30 nm) / Ag (4,3 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)

Die Art der Kennlinie hängt von verschiedenen Faktoren ab. So spielen z.B. Sauerstoff und Wasser eine Rolle für die Art der Kontakte. Dies wurde vor allem in der Arbeit von Thomas Hauelsen [10] untersucht. Eine genauere Diskussion der Einflüsse befindet sich in Kapitel 5.

Die oben gezeigten Kennlinien sind Beispiele für Proben, die unter Beleuchtung einen positiven Photostrom liefern. Es wurden aber auch Proben vermessen, bei denen der Photostrom negativ war (Abb. 4.34).

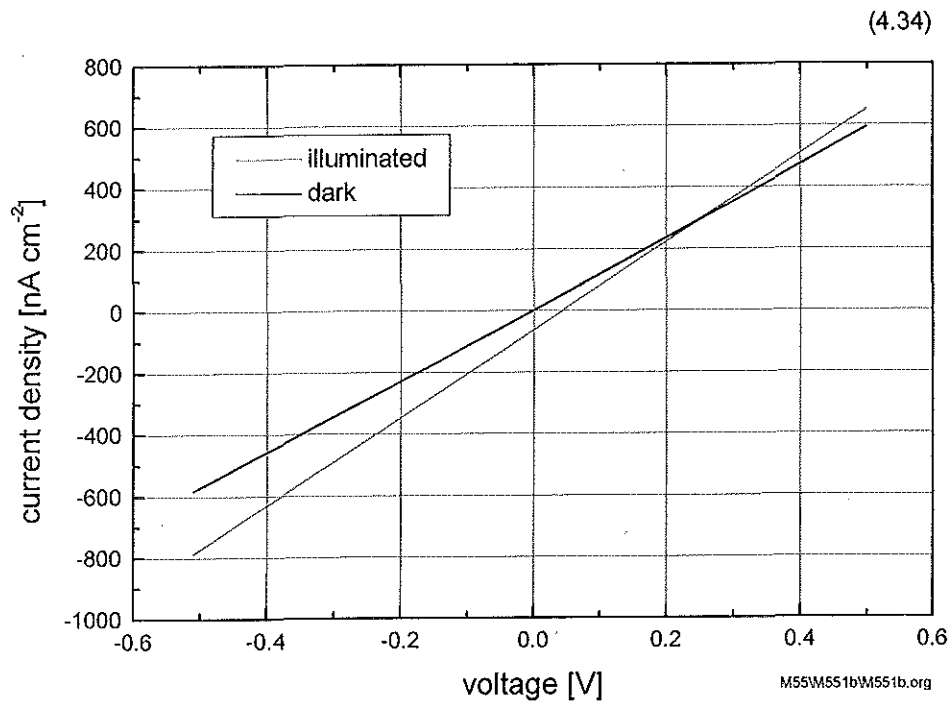


Abb. 4.34 I/U Hell- und Dunkelkennlinie einer Probe mit negativem Kurzschlußstrom (M55_1b, 4 nm Ag / 200 nm ZnPc)

Für die zwei verschiedenen Richtungen des primären Photostromes wurden auch zwei verschiedene Arten von Kurzschlußstromspektren gemessen. Bei positivem Photostrom verläuft das Spektrum analog dem der Absorption des ZnPc. Dies und die Tatsache, daß ZnPc ein p-Halbleiter ist, erklärt sich somit mit einem photoelektrisch aktiven Kontakt zwischen ITO und ZnPc (Abb. 4.35).

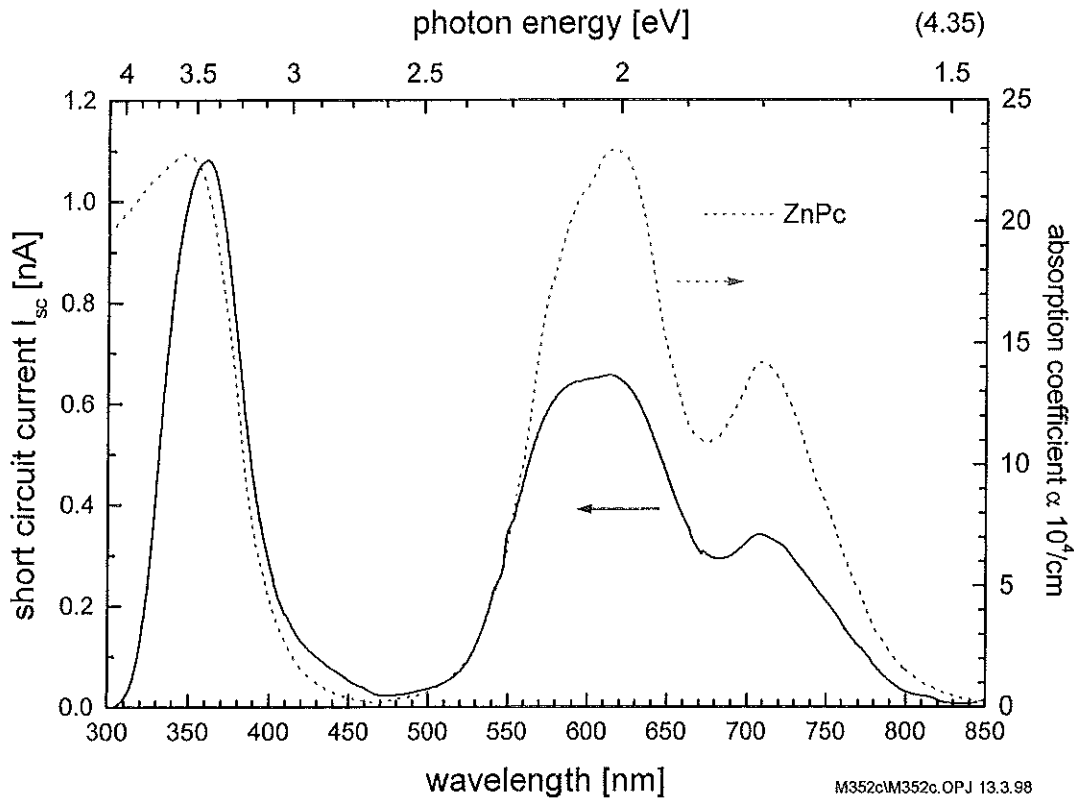


Abb. 4.35 Photostromspektrum mit positivem Photostrom. Probe M35_2c, ITO (30 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)

Dagegen weist das Spektrum bei negativem Photostrom Maxima bei mittlerer Absorption des ZnPc auf. Dies erklärt sich durch einen photoelektrisch aktiven Kontakt zwischen ZnPc und dem Metallrückkontakt (Abb. 4.36). Aufgrund des Intensitätsverlustes in der Schicht ist der Photostrom des Rückkontaktes dem Betrage nach kleiner als der des ITO-Kontaktes. Quantitativ vergleichbar sind die Absorption und der Photostrom natürlich nur, wenn beide Kontakte gleich aktiv sind.

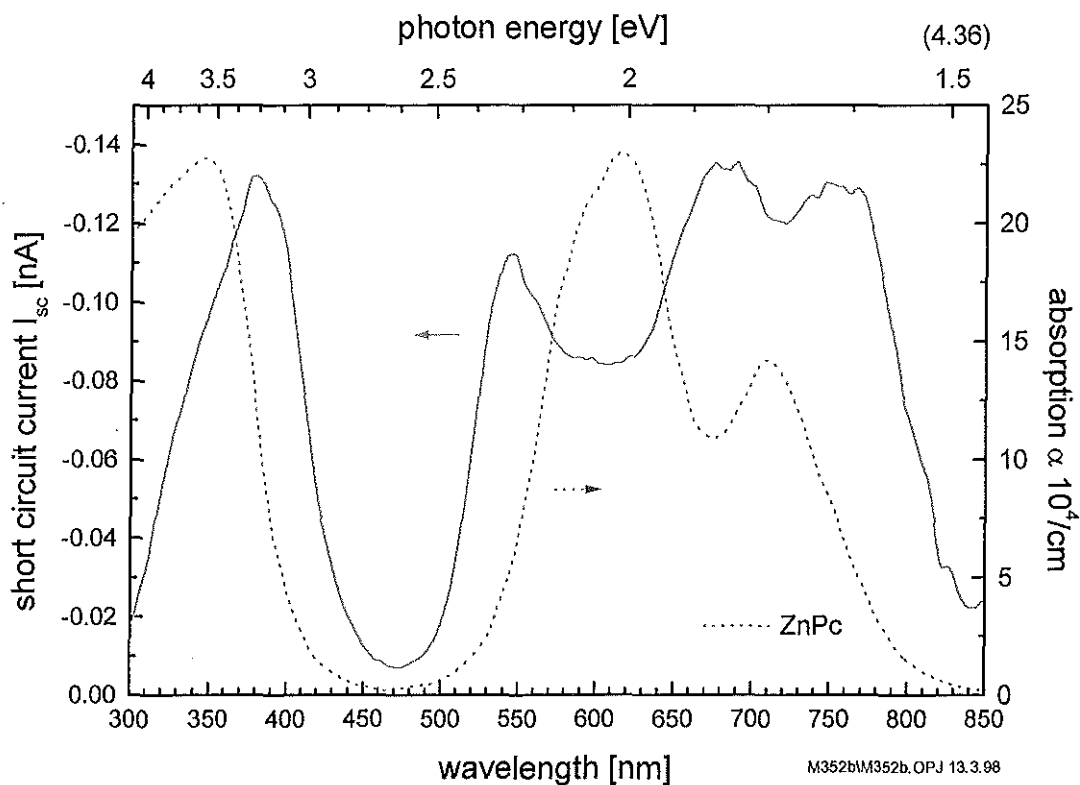


Abb. 4.36 Photostromspektrum mit negativem Fotostrom. Probe M35_2b, ITO (30 nm) / Ag (5 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)

Bei der Probe in Abbildung 4.36 handelt es sich außerdem um eine Probe mit einer 5 nm Silberinselschicht. Proben 35_2c und M35_2b befinden sich auf dem gleichen Substrat und sollten sich nur durch die Silberinselschicht unterscheiden. In diesem Fall ändern die Silberinseln die Art des Frontkontaktes, so daß der Photostrom, der am Rückkontakt generiert wird, überwiegt.

Bleibt die Richtung des Photostromes mit Silberinseln gleich, so läßt sich im Wellenlängenbereich der Absorption der Silberinseln eine Erhöhung des Photostromes erkennen. Diese Erhöhung liegt bei Wellenlängen, bei denen die Absorption des ZnPc minimal wird. Die Abbildung 4.37 zeigt den Vergleich zwischen einer Probe mit und ohne Silberinseln auf gleichem Substrat. Bei der Probe mit Silberinseln ist außerdem der Rückkontakt aktiv, was zu einer Minderung des Kurzschlußstromes links und rechts vom Absorptionsmaximum des Silbers führt und bei Wellenlängen größer 740 nm die Richtung wieder umkehrt.

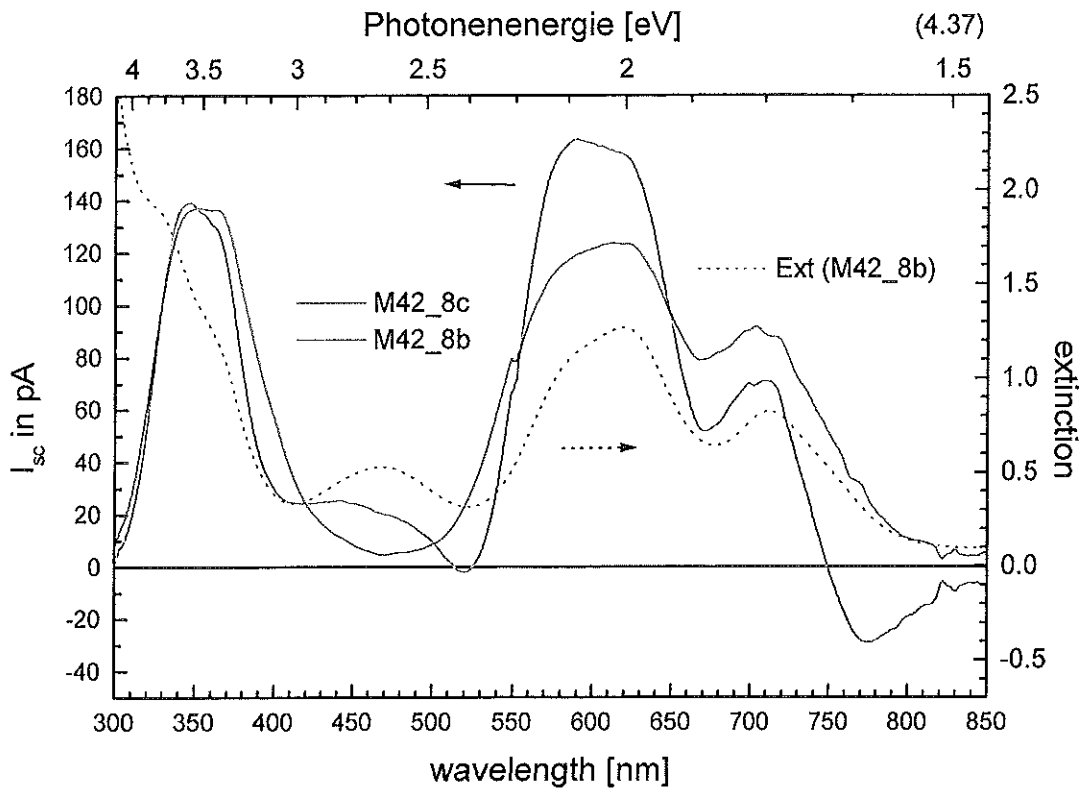


Abb. 4.37 Kurzschlußstromspektren für die Proben M42_8c ITO (30 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm) und M42_8b ITO (30 nm) / Ag (4,3 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)

Bei der Probe M42_8b wurde außerdem beobachtet, daß mit der Zeit die Aktivität des Frontkontaktes nachließ (Abb. 4.38), d. h. der generierte Photostrom wurde kleiner.

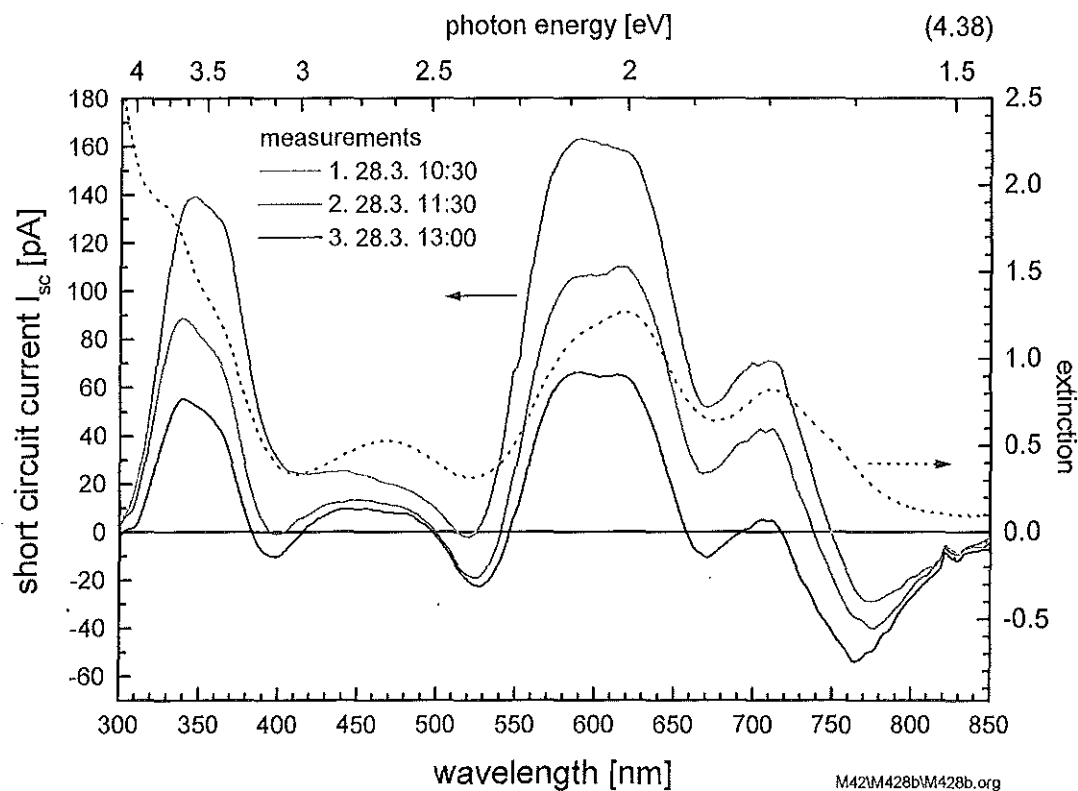


Abb. 4.38 Zweitverhalten Kurzschlußstrom Probe M42_8b

Ein weiterer Effekt ist der, daß sich das Höhenverhältnis der Maxima zwischen dem bei 350 nm und dem bei 620 nm umkehrt. Ist bei Proben ohne Silberinseln das Maximum bei 350 nm höher, so ist es bei Proben mit Silberinseln dort niedriger als bei 620 nm (Probe M40_1b,c Abb. 4.39).

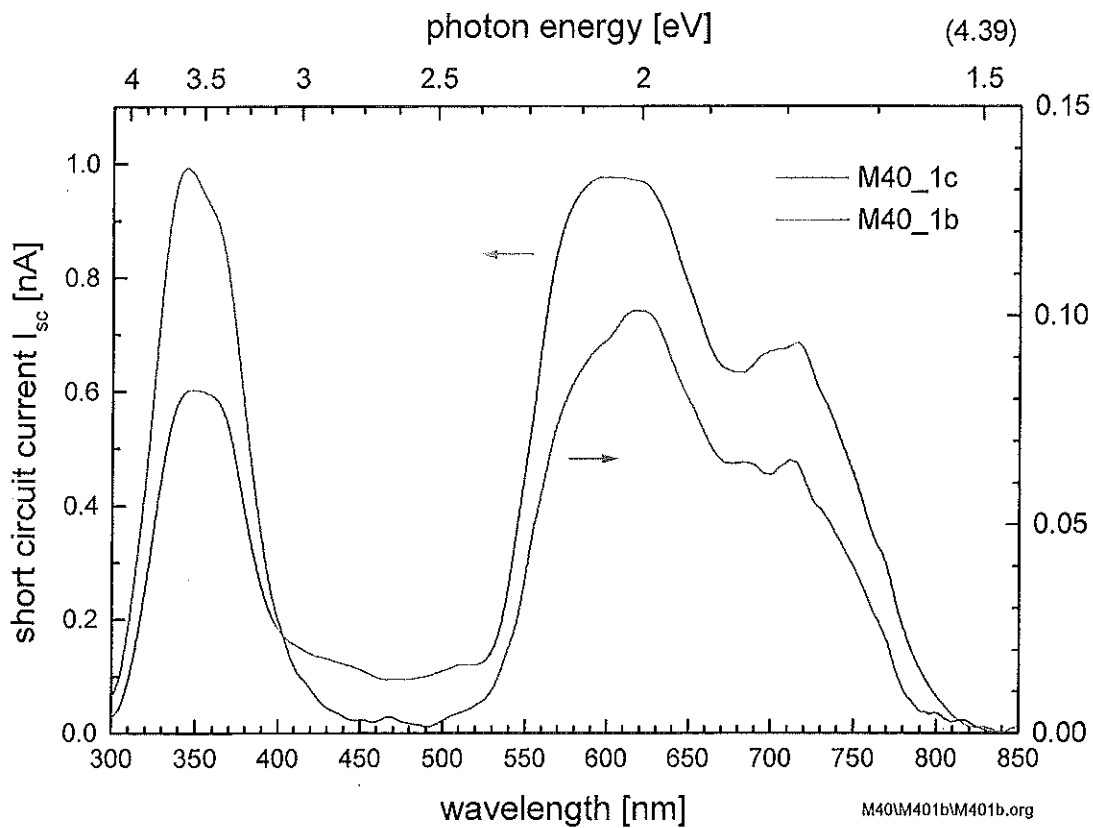


Abb. 4.39 Kurzschlußstromspektren für die Proben M40_1c ITO (30 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm) und M40_1b ITO (30 nm) / Ag (3,5 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)

Bei der Probe M42_8b (Abb. 4.37,4.38) ist die Silberresonanz im Kurzschlußstromspektrum deutlicher zu sehen als bei der Probe M40_1b in Abbildung 4.39. Dies liegt in diesem Fall auch daran, daß der relativ aktiver Rückkontakt zu lokalen Minima auf beiden Seiten der Silberresonanz führt. In der Probe M40_1b ist dagegen nur die Überlagerung der Absorption durch das Silber und durch das ZnPc in gleicher Stromrichtung (aktiver Frontkontakt) zu sehen.

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die offene Klemmenspannung. In Abbildung 4.40 werden Kurzschlußstrom und offene Klemmenspannung der Probe M40_1b aus Abbildung 4.39 miteinander verglichen. Auffällig ist das spektral gleiche Verhalten der Kenngrößen. Beide Kurven ließen sich außerdem mit der gleichen Annahme, d.h. Linearität zur Photonenanzahl, auf das Lampenspektrum der Meßapparatur normieren.

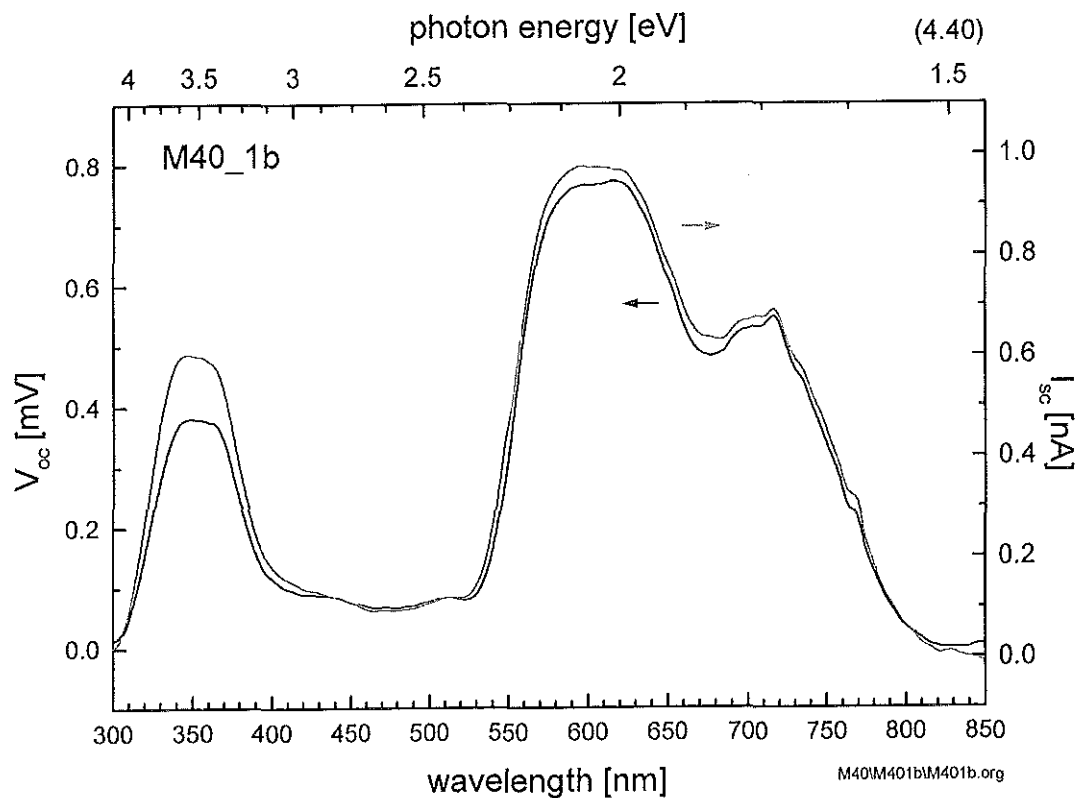


Abb. 4.40 Spektraler Vergleich von Kurzschlußstrom und offener Klemmenspannung der Probe M40_1b ITO (30 nm) / Ag (3,5 nm) / ZnPc (200 nm) / Ag (50 nm)

Für Proben mit MPP Einzelschichten ergab sich das Problem, daß sowohl der Frontkontakt als auch der Rückkontakt sperrend und photovoltaisch aktiv sein kann. Abbildung 41a) zeigt die Kennlinie einer Probe mit aktivem Rück- und aktivem Frontkontakt. In Abbildung 41b) ist dagegen nur ein Kontakt, der Rückkontakt, aktiv.

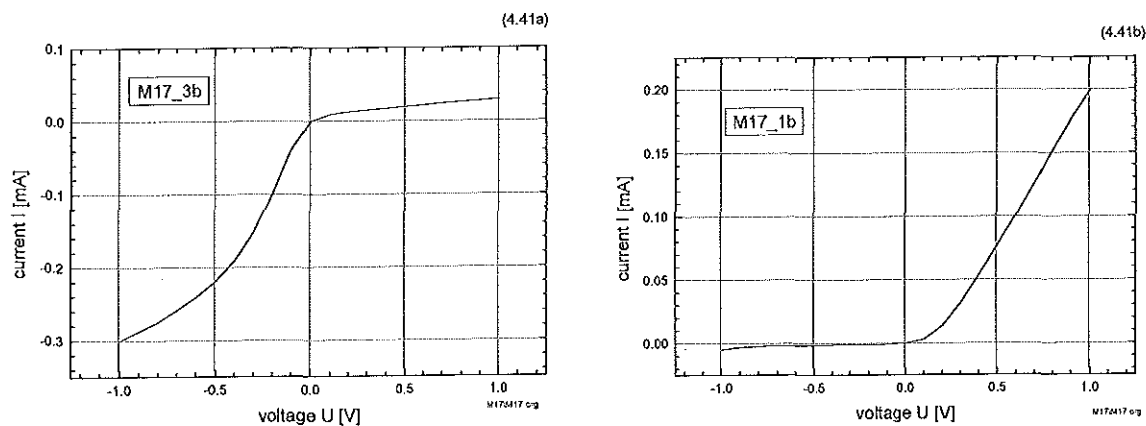


Abb. 4.41 Kennlinien sperrender a) Rück- und Frontkontakt (M17_3b, ITO/MPP/Au), b) Rückkontakt (M17_1b, ITO/Ag/MPP/Au)

Je nach sperrendem Verhalten des Frontkontaktes ergaben sich verschiedene Kurzschlußstromspektren (Abb. 4.42 und 4.43). Das Spektrum der Probe M17_3b folgt dem Absorptionsspektrum des MPP. Es ist das Spektrum eines aktiven Frontkontaktes.

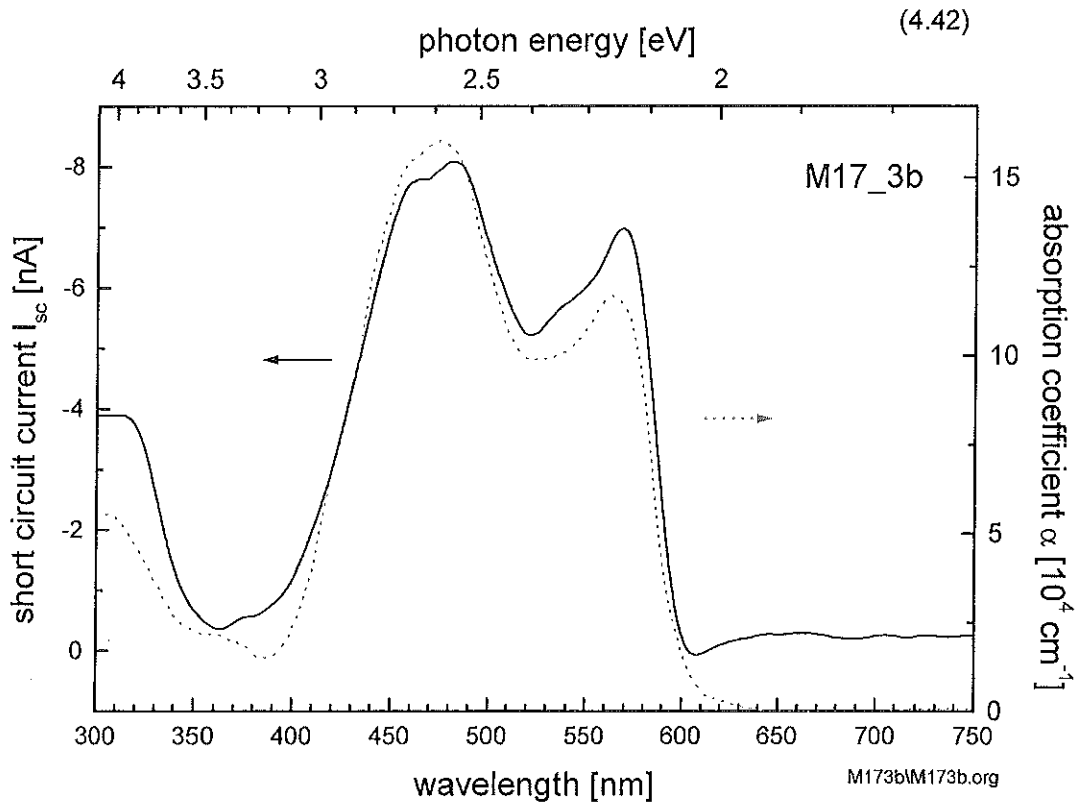


Abb. 4.42 Kurzschlußstromspektrum Probe M17_3b ITO / MPP (196 nm) / Au (30 nm)

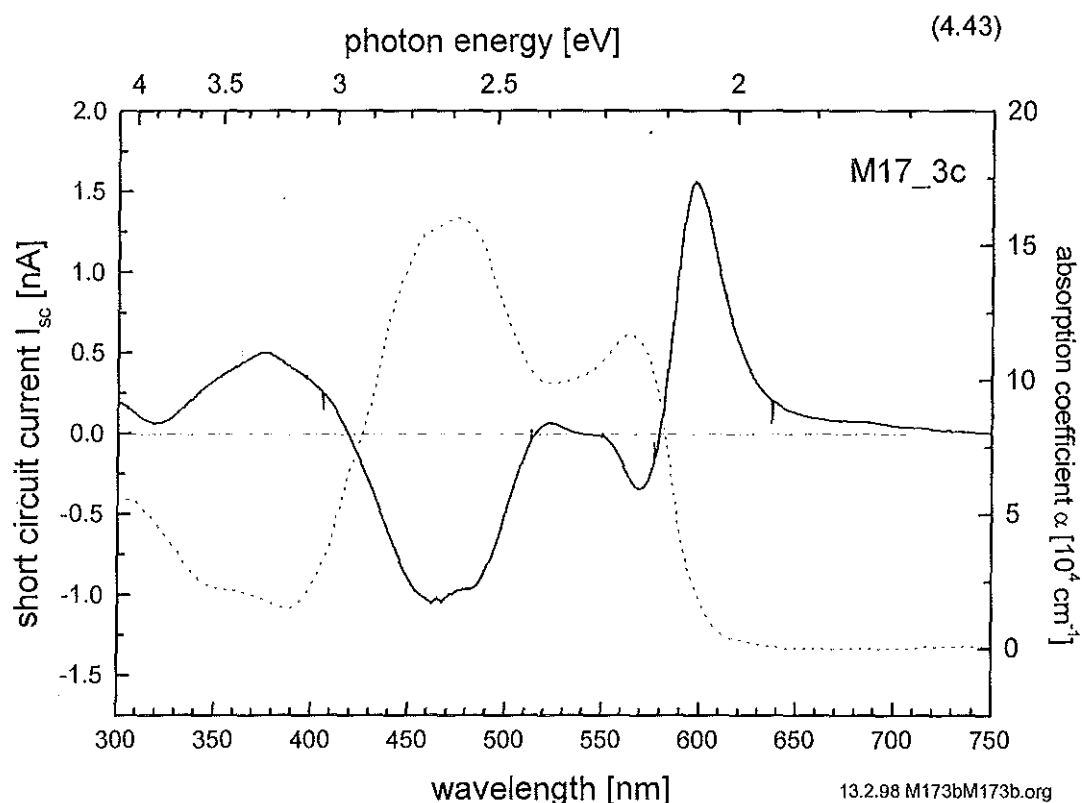


Abb. 4.43 Kurzschlußstromspektrum Probe M17_3c ITO / MPP (200 nm) / Au (30 nm)

Bei der Probe M17_3c (Abb. 4.43), auf gleichem Substrat ist außer dem Front- auch der Rückkontakt aktiv, so daß der Kurzschlußstrom mehrfach seine Polarität mit der Wellenlänge ändert. In Bereichen niedriger Absorption überwiegt der hier wesentlich aktivere Rückkontakt. Zwischen den beiden Messungen (Abb. 4.42 und 4.43) liegt dabei ein Zeitraum von 14 Tagen. In der Arbeit von Haueisen [10] wurde gerade dieses Phänomen untersucht und dabei wurde festgestellt, daß die Art des Kontaktes ITO/MPP von Wasser beeinflusst wird. Dies war zu Beginn der Versuche mit MPP noch nicht bekannt. Hinzu kommt, daß in dem Bereich, wo die Silberinseln absorbieren, MPP selbst stark absorbiert. Somit brachten die Messungen zu dieser Probenart im Hinblick auf die photoelektrischen Auswirkungen der Silberpartikel keine eindeutig auswertbaren Ergebnisse.

4.3.2 Farbstoff-Doppelschichten

ZnPc / Ag / ZnPc

Abbildung 4.44 zeigt die Kennlinie einer ZnPc (40 nm) / Ag (2 nm) / ZnPc (160 nm) Probe mit Ag-Rückkontakt. Bei diesen Proben sind wieder Front- und Rückkontakt sperrend, wobei der Photostrom des Rückkontaktes überwiegt.

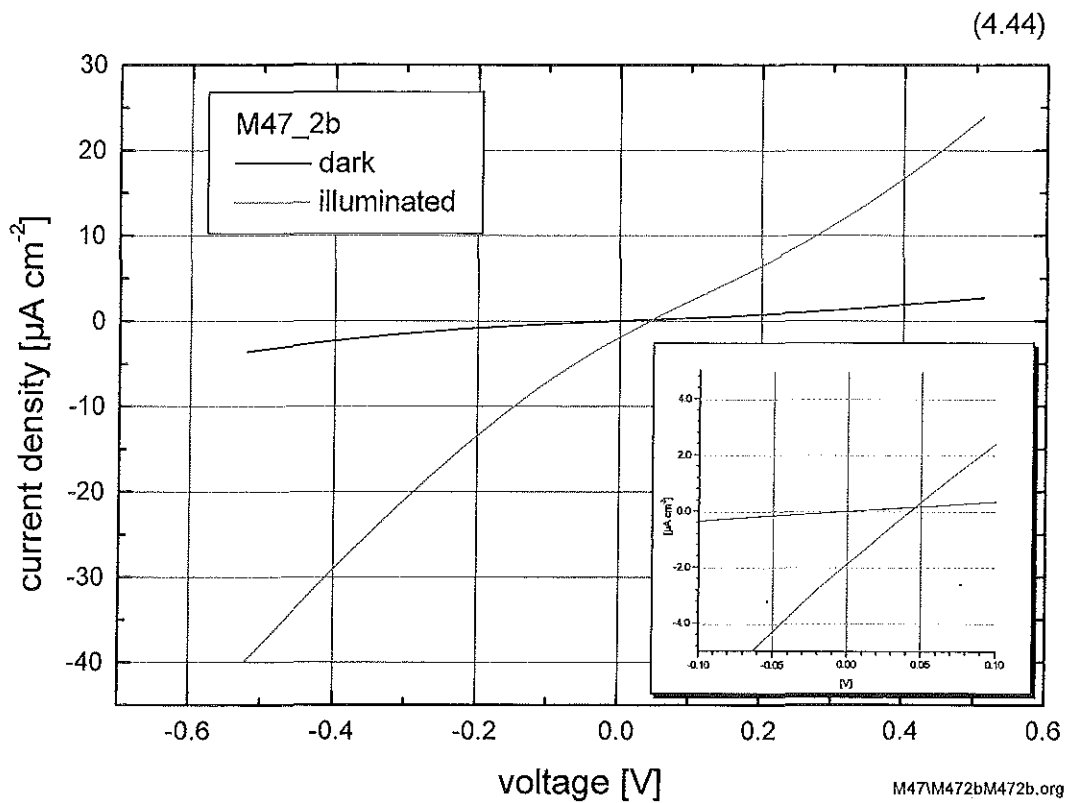


Abb. 4.44 Hell- und Dunkelkennlinie Probe M47_2b ZnPc (40 nm) / Ag (2 nm) / ZnPc (160 nm)

Der Kurzschlußstrom von Proben mit verschiedenen Silberschichtdicken ist in Abbildung 4.45 zu sehen. Die Spektren ließen sich nur schlecht unter der Annahme normieren, daß der Kurzschlußstrom linear zur Photonenzahl ist. Daraus läßt sich schließen, daß bei dieser Probenart Photoleitung, welche proportional zur Wurzel der Photonenzahl ist, hier einen Einfluß auf den Serienwiderstand haben.

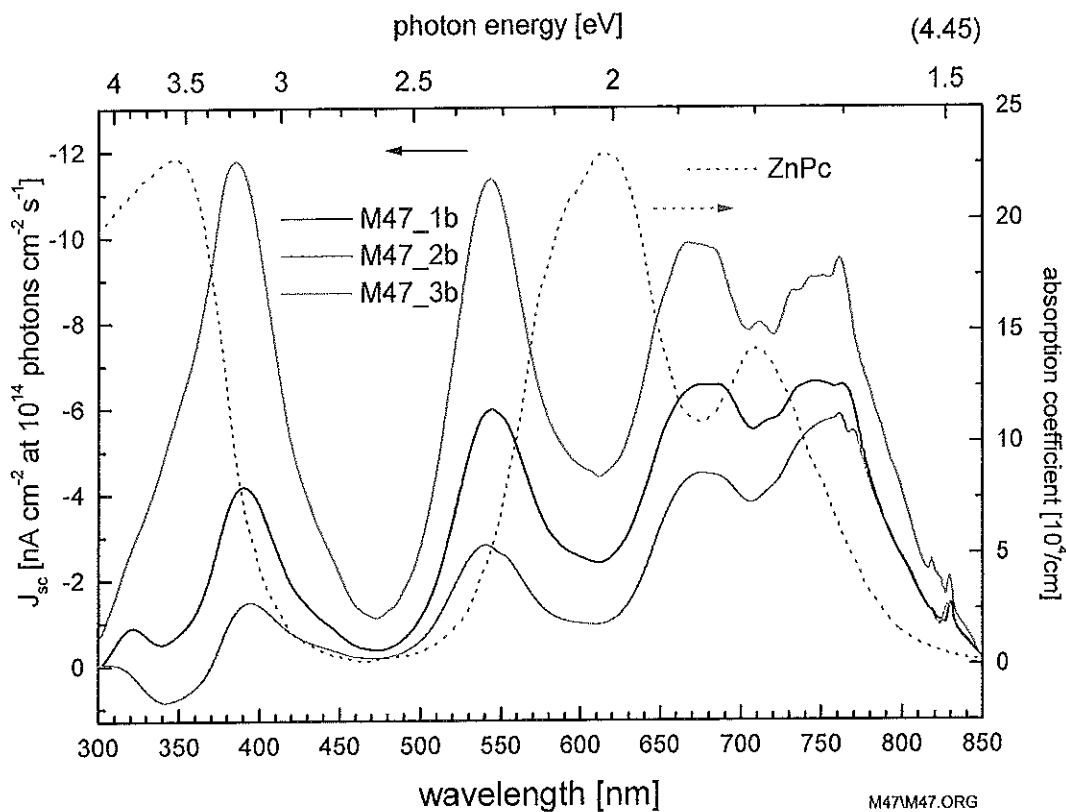


Abb. 4.45 Kurzschlußstromspektren der Proben ZnPc (40 nm) / M47_1b (ohne Ag), 2b (2 nm Ag), 3b (1 nm Ag) / ZnPc (160 nm).

Ag / ZnPc / MPP

Abbildung 4.46a und Abbildung 4.46b zeigen Dunkel- und Hellkennlinie einer Ag / ZnPc / MPP Zelle. Man erkennt an diesen Kennlinien, daß neben dem p/n-Übergang zwischen ZnPc und MPP auch mindestens einer der diesem Kontakt entgegen geschalteten Metallkontakte sperrendes Verhalten zeigen. Dadurch ist unter Beleuchtung der Strom in Durchlaßrichtung begrenzt.

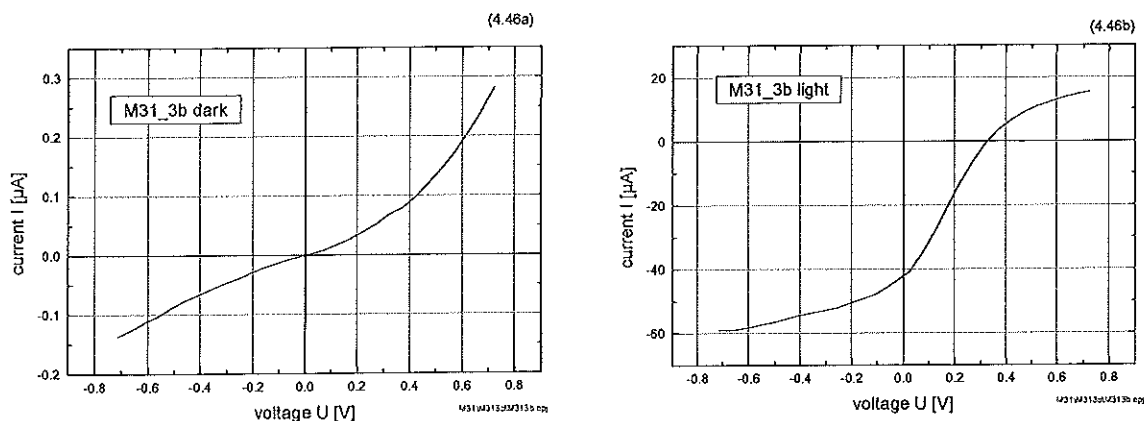


Abb. 4.46 Probe M31_3b ITO / Ag (1,5 nm ungetempert) / ZnPc (101 nm) / MPP (102 nm) Kennlinie (a) im Dunkeln, (b) im Hellen

Das zugehörige Kurzschlußstromspektrum ist in Abbildung 4.47 zu sehen. Es zeigt im Bereich oberhalb von 650 nm einen wesentlich höheren Kurzschlußstrom als für kürzere Wellenlängen. Man würde eigentlich ein Spektrum erwarten, welches durch die Absorption des MPP zwischen 400 und 600 nm bestimmt ist (siehe Kapitel 2). Es dominiert jedoch die Absorption des ZnPc, wobei auch zu erkennen ist, daß in Bereichen starker Absorption des ZnPc (347 nm und 615 nm) der Kurzschlußstrom nicht so hoch ist wie bei 708 nm (langwelligeres ZnPc Absorptionmaximum der Q-Bande). Man würde außerdem erwarten, daß bei mittlerer Absorption, d. h. an den Flanken der Absorptionsmaxima des ZnPc, der Kurzschlußstrom höher sein müßte als hier zu sehen ist.

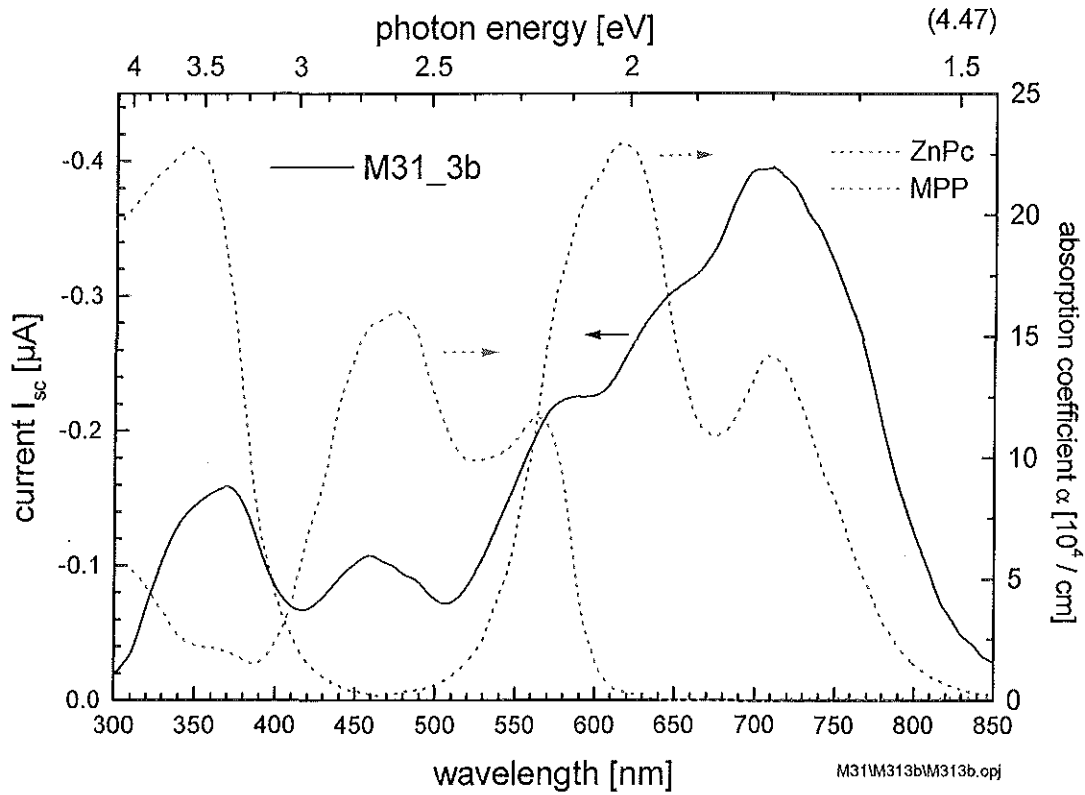


Abb. 4.47 Kurzschlußstromspektrum Probe M31_3b ITO / Ag (1,5 nm ungetempert) / ZnPc (100 nm) / MPP (100 nm)

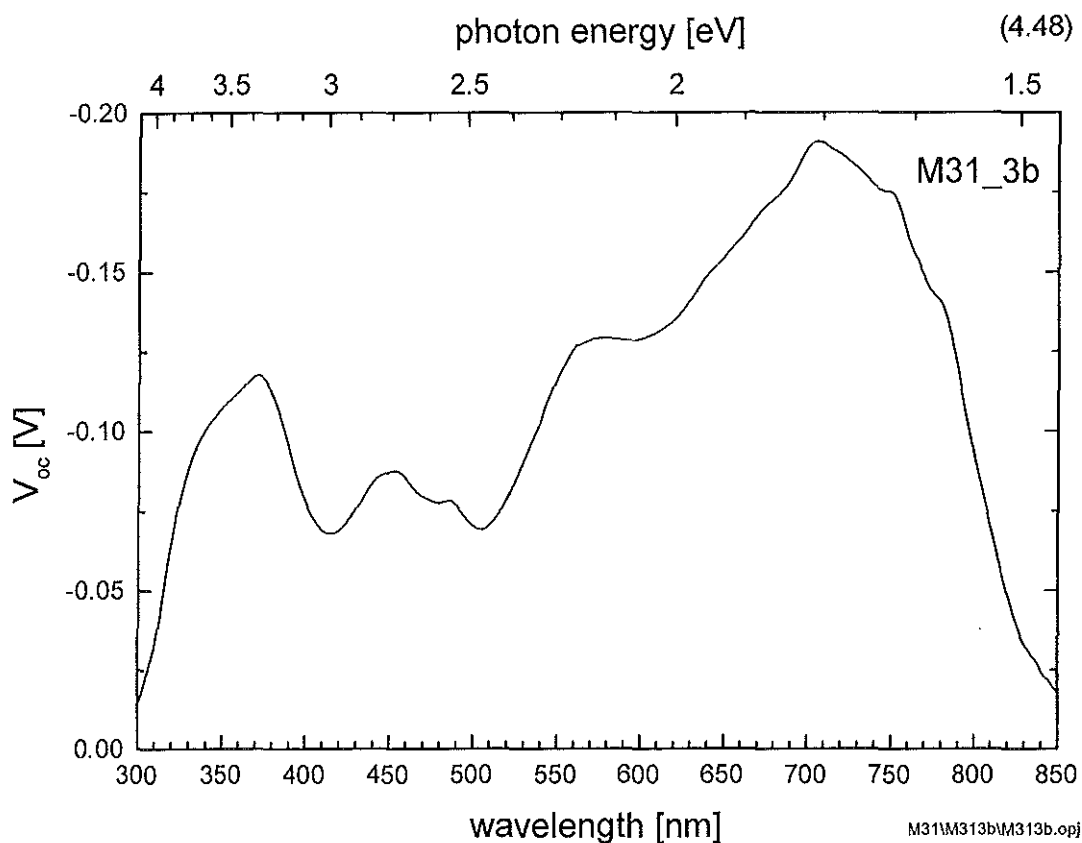


Abb. 4.48 Spektrum der offenen Klemmenspannung der Probe M31_3b ITO / Ag (1,5 nm ungetempert) / ZnPc (100 nm) / MPP (100 nm)

Das Spektrum der offenen Klemmenspannung zeigte das gleiche spektrale Verhalten wie der Kurzschlußstrom und ist in Abb. 4.48 zu sehen.

ZnPc / Ag / MPP

Abbildung 4.49 zeigt das Kurzschlußstromspektrum einer Zelle ITO (30 nm) / ZnPc (80 nm) / MPP (80 nm) / Ag (50 nm). In der Hauptsache wird das Spektrum durch die Absorption des ZnPc bestimmt. Der aktive Kontakt ist der p/n-Übergang. Bei Wellenlängen hoher Absorption wird in der ZnPc-Schicht ein Teil des Lichtes bereits vor dem p/n Übergang absorbiert. Dadurch wirkt das Spektrum verbreitert.

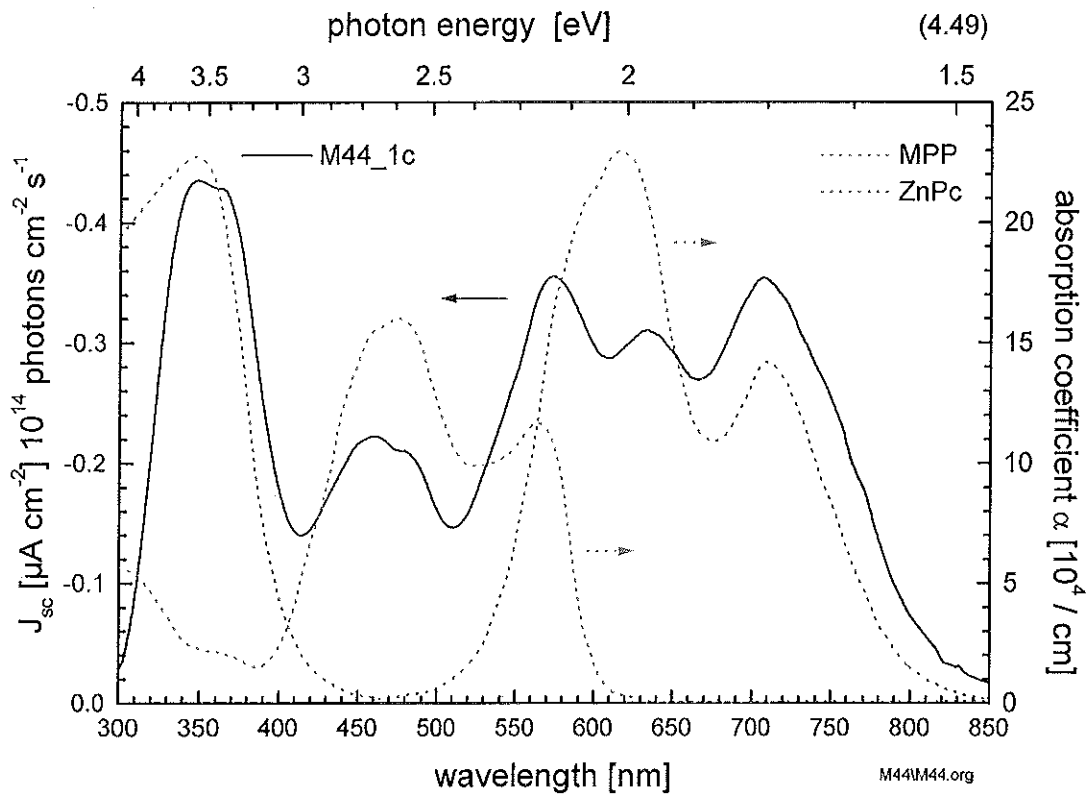


Abb. 4.49 Kurzschlußstromspektrum Probe M44_1c ITO (30 nm) / ZnPc (80 nm) / MPP (80 nm) / Ag (50 nm)

Bringt man zwischen die beiden Farbstoffschichten noch eine Silberschicht, in diesem Fall ein oder zwei Nanometer, so ändert sich Polarität und Form der Kurzschlußstromspektren (Abb. 4.50). Die Stromdichten sind allerdings um etwa einen Faktor 5 kleiner als ohne Silberschicht.

Dabei ist zu erkennen, daß der Kurzschlußstrom bei den Wellenlängen groß ist, bei denen das ZnPc wenig absorbiert und die Absorption durch das MPP bestimmt ist. Daraus, und aus der Richtung des Stromes, läßt sich schlußfolgern, daß der Photostrom am MPP/Ag-Rückkontakt generiert wird.

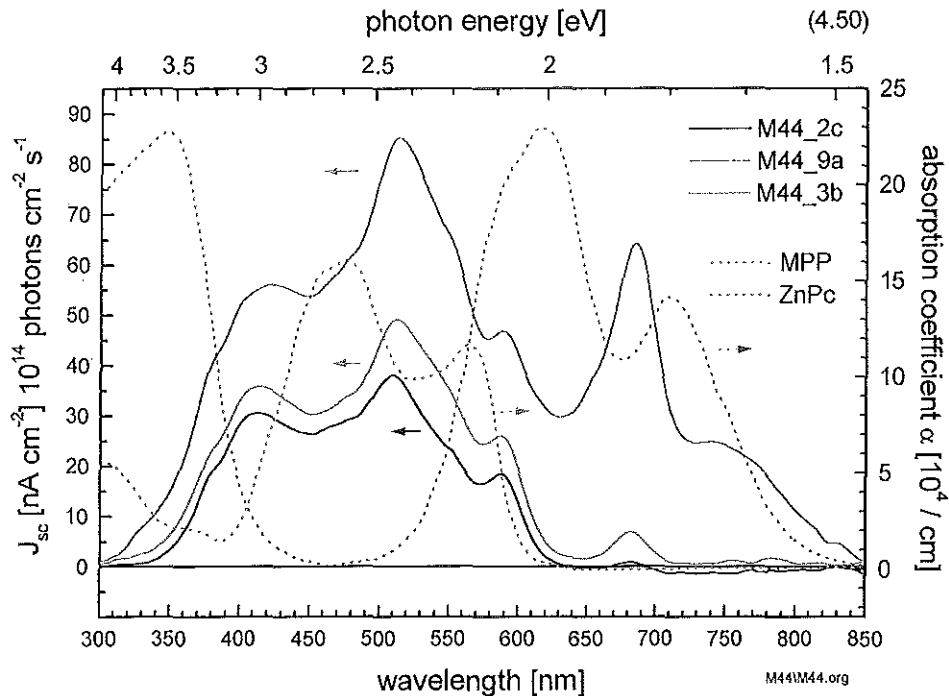


Abb. 4.50 Kurzschlußstromspektrum von Proben mit ITO (30 nm) / ZnPc (80 nm) / x / MPP (80 nm) / Ag (50 nm), $x=1$ nm (M44_9a, M44_3b) oder 2 nm Ag (M44_2c)

Da am Rückkontakt die Lichtintensität geringer ist als am p/n-Kontakt, ist auch die Kurzschlußstromdichte nur ungefähr ein fünftel so groß. An den Absorptionsmaxima des MPP erkennt man entsprechend Minima beim Kurzschlußstrom.

In den Abbildungen 4.51a und 4.51b sind die zugehörigen Spektren der offenen Klemmenspannung dargestellt. Vom spektralen Verlauf her läßt sich dasselbe sagen wie für den Kurzschlußstrom. Es fällt jedoch auf, daß bei den Proben mit der Silberschicht die Proben die kleinste offene Klemmenspannung besitzen, welche vorher den größten Kurzschlußstrom lieferten.

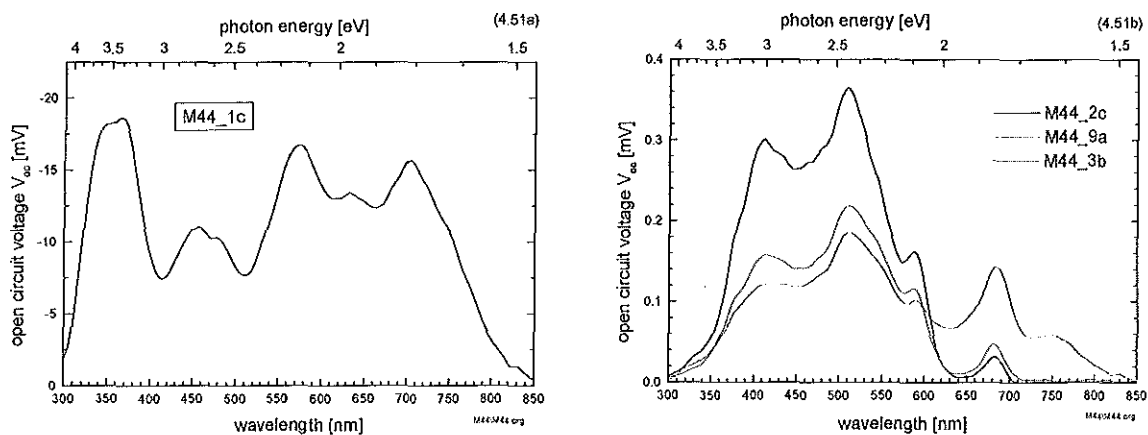


Abb. 4.51 Spektrum der offenen Klemmenspannung von Proben mit ITO (30 nm) / ZnPc (80 nm) / x / MPP (80 nm) / Ag (50 nm), a) $x=0$ (M44_1c), b) $x=1$ nm (M44_9a, M44_3b) oder 2 nm Ag (M44_2c).

Kapitel 5

Diskussion

Im diesem Kapitel wird zunächst die Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicken diskutiert. Es wird dabei auf spezielle Probleme in Verbindung mit den hier verwendeten Farbstoffen eingegangen. Im zweiten Teil werden dann Auswertungen zu den in Kapitel 4 vorgestellten TEM-Aufnahmen gezeigt. Die dabei bestimmten Größenverteilungen werden hier zur Simulation der Extinktionsspektren von Proben mit Silberinseln verwendet. Die letzten beiden Teile des Kapitels befassen sich schließlich mit dem Einfluß der Silberinseln auf Schottky- bzw. p/n-Kontakte. Dabei wird in der Hauptsache das spektrale Verhalten des Kurzschlußstromes diskutiert.

5.1 Optische Konstanten und Schichtdickenbestimmung

Wie in Kapitel 4 bereits erwähnt ist, wurden zur Schichtdickenbestimmung die Transmission und die Reflexion der Schichten gemessen. Daraus konnte dann im Rahmen eines Oszillatormodells die dielektrische Funktion und Schichtdicke durch Simulation bestimmt werden. Die verwendeten Modelle wurden für die hier verwendeten Farbstoff von Rostalski [13] entwickelt.

Die optischen Konstanten der Farbstoffe hängen von verschiedenen Faktoren ab. Sie variieren je nach Substrat, Schichtdicke und Aufdampfrate. Substrat und Rate bestimmen dabei die Anordnung der Moleküle. Mit steigender Schichtdicke nimmt z. B. der Einfluß des Substrates ab. Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, wurde das ZnPc durch Sublimation im Mehrzonenofen gereinigt. Dabei erhält man nadelförmige Kristalle. Ändern sich die optischen Konstanten, so ändert sich auch die Lichtausbreitung und -absorption im Material und damit die spektrale Intensität in dem photovoltaisch aktiven Bereichen des Schichtsystems. Zu diesem Schluß kommt Rostalski [13] mit Hilfe von Simulationsrechnungen. Es ist deshalb unbedingt erforderlich, die optischen Konstanten für jede Probe einzeln zu ermitteln.

Abbildung 5.1 zeigt die gemessenen und simulierten Spektren der Transmission und Reflexion für eine Probe mit ZnPc. Die Unstetigkeit der Simulationskurve bei 500 nm Wellenlänge ist auf den Übergang zwischen zwei Oszillatoren im verwendeten Modell zurückzuführen. Da diese Stelle in einem Absorptionsminimum liegt, ist sie allerdings für die Bestimmung der Schichtdicke belanglos.

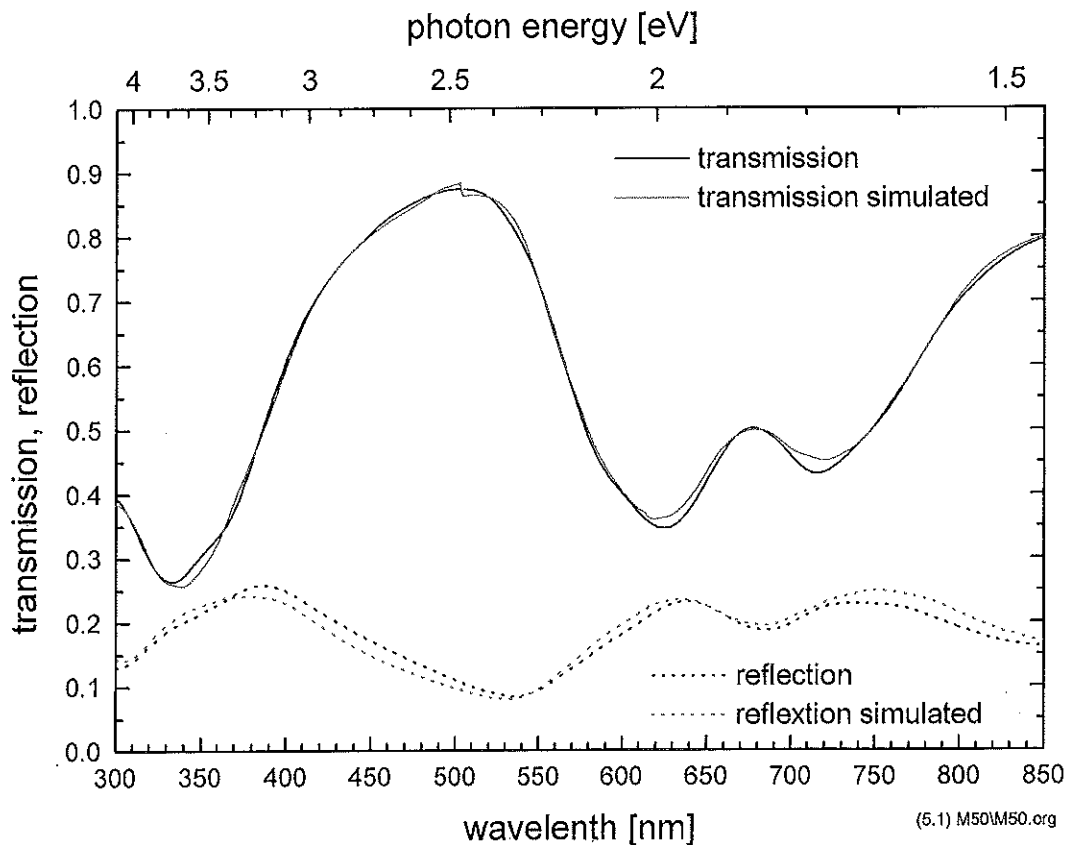


Abb. 5.1 Transmission und Reflexion von 60 nm ZnPc auf Quarzsubstrat (M50_2 schwarz) und die simulierte Transmission und Reflexion (rot).

Die Abbildungen 5.2 a) und b) zeigen dazu jeweils Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion, die hier simuliert wurde, und die dielektrische Funktion, die Günster [15] ermittelte. Dabei ist anzumerken, daß in der Arbeit von Günster eine Probe mit einer Schichtdicke von 230 nm verwendet wurde. Eine genaue Übereinstimmung ist deshalb nicht zu erwarten.

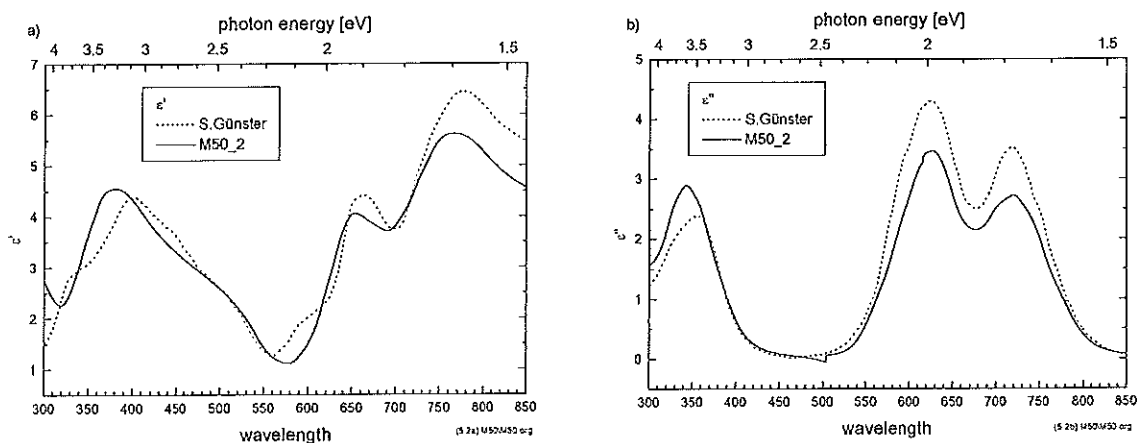


Abb. 5.2 Vergleich von a) Real- und b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Probe M50_2 Quarz/ZnPc (60 nm).

Außerdem hängt das optische Verhalten von der genauen aufdampfabhängigen Zusammensetzung der Probe aus α - und β -Modifikation ab (vergleiche Abb. 2.12), die bei Günster durchaus verschieden gewesen sein kann.

Aus der dielektrischen Funktion wurde der Absorptionskoeffizient berechnet. Sein Verlauf ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Die Schichtdicke ergibt sich aus dieser Simulation zu 42,4 nm. Dies ergibt eine gute Übereinstimmung (4%) mit den 44 nm, die bei der XRR-Messung dieser Schicht ermittelt wurden. Der Unterschied zur Schwingquarzmessung, bei der eine Schichtdicke von 60 nm ermittelt wurde, ist jedoch erheblich.

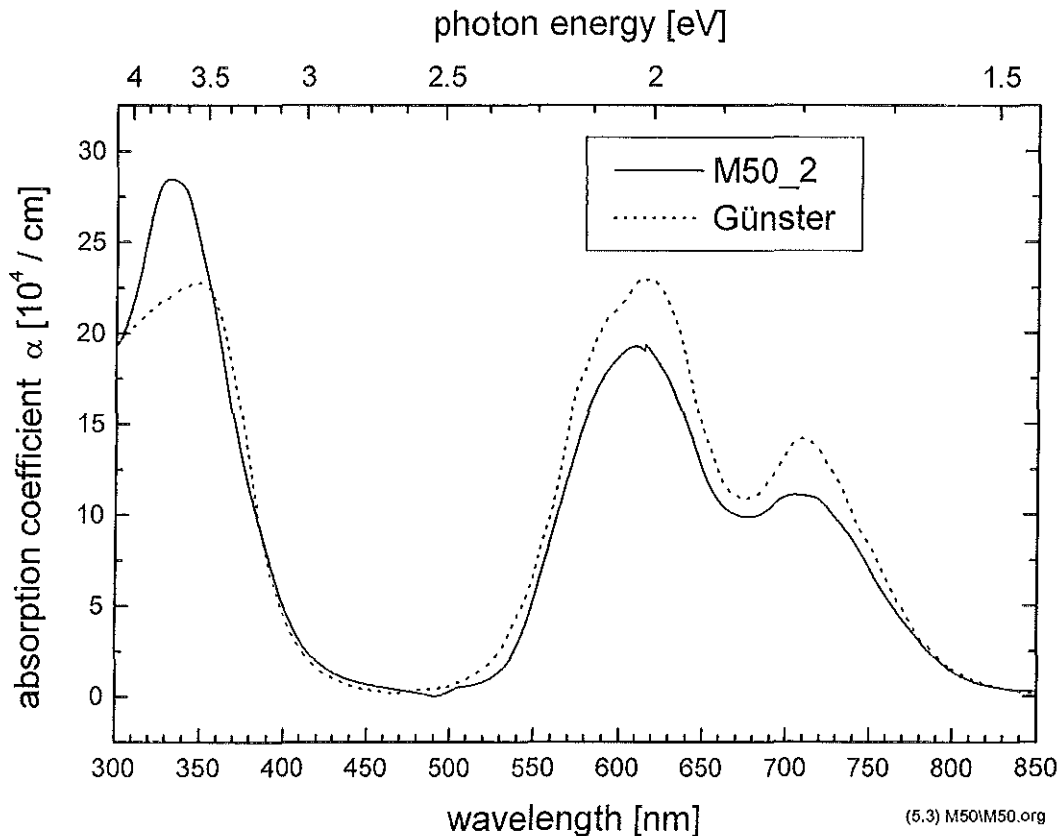


Abb. 5.3 Absorptionskoeffizient α bestimmt aus ϵ' (Abb. 5.2a) und ϵ'' (Abb. 5.2b).

Das Ergebnis der Simulation für die MPP-Probe ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

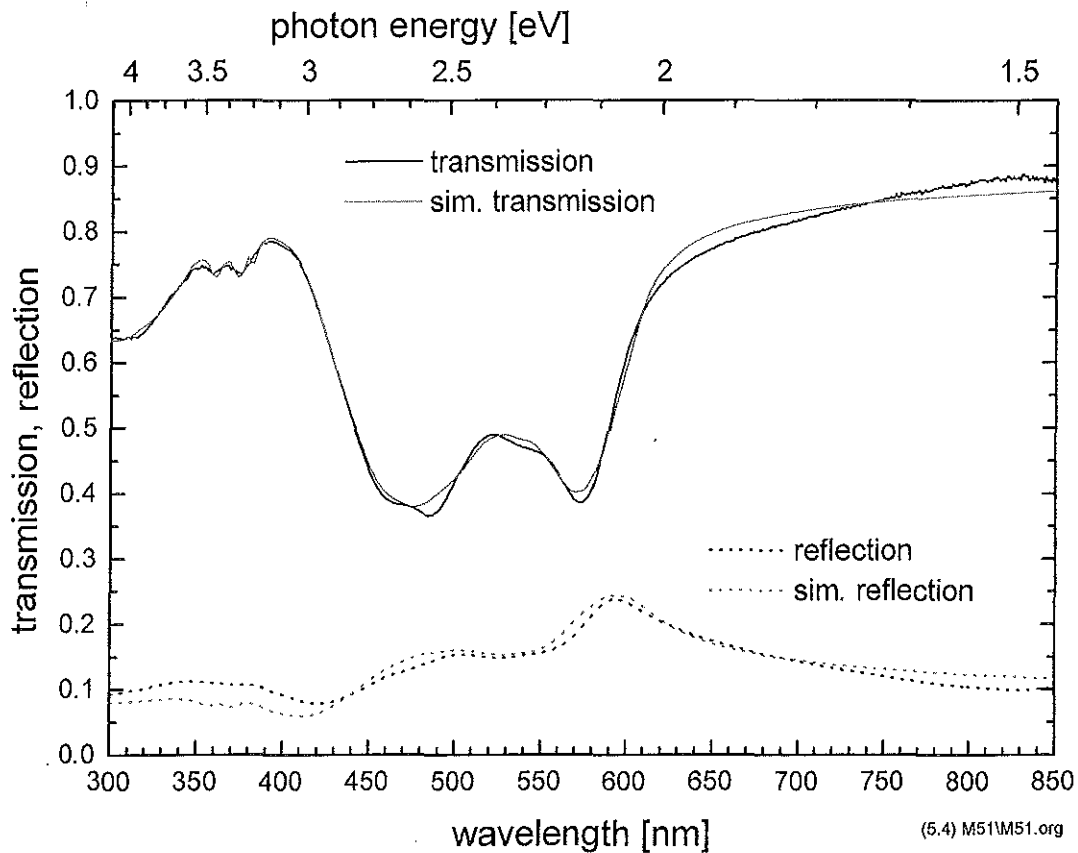


Abb. 5.4 Transmission und Reflexion einer 60 nm MPP-Probe (M51_2 schwarz) auf Quarzsubstrat und die simulierte Transmission und Reflexion (rot).

Bei dieser Simulation wurde eine Schichtdicke von 60,0 nm ermittelt, die XRR-Messung ergab 64,5 nm. Der Vergleich der dielektrischen Funktion zu der entsprechenden aus Günster [15] ist in Abbildung 5.5 a) und b) zu sehen.

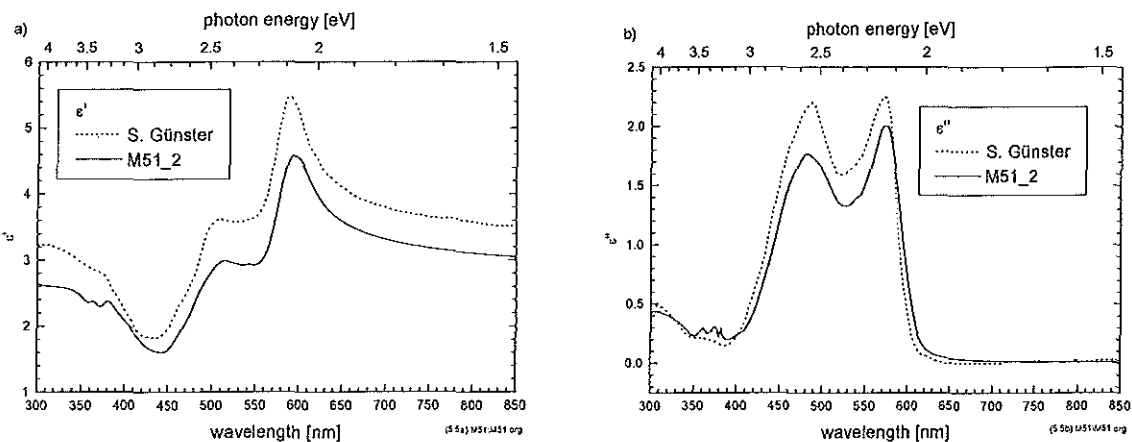


Abb. 5.5 Vergleich von a) Real- und b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Probe M51_2 mit den Literaturwerten (Günster [15])

Der Realteil der dielektrischen Funktion hat für große Wellenlängen eine konstante Differenz zu den Werten aus der Arbeit von Günster. Zur Bestimmung der optischen Konstanten wurde der Schichtaufbau der Probe in die Rechnung einbezogen. Die Wahl des Brechungsindex des Substrates kann dabei im Ergebnis der Simulation zu einer Verschiebung des Realteils führen. Abbildung 5.6 zeigt den resultierenden Absorptionsindex.

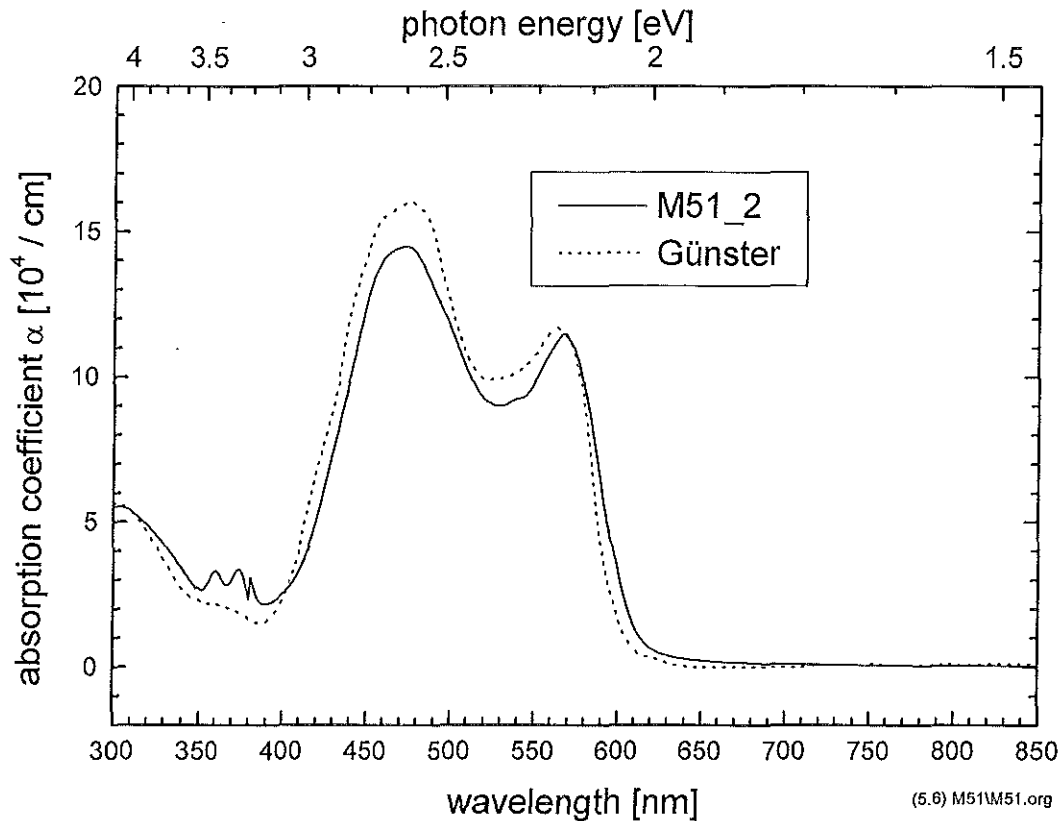


Abb. 5.6 Absorptionskoeffizient α bestimmt aus ε' (Abb. 5.5a) und ε'' (Abb. 5.5b).

Zu den verschiedenen Arten der Schichtdickenbestimmung sei noch erwähnt, daß bei der XRR-Messung und bei den optischen Messungen verschieden große Flächen der Probe vermessen wurden. Dadurch wurde bei der XRR-Methode über eine wesentlich große Fläche gemittelt als bei den Messungen von Transmission und Reflexion. Wenn große Rauigkeiten oder Schichtdickendifferenzen auf der Probe vorhanden sind, erhält man nur noch wenige lokale Minima im XRR-Spektrum (Vergl. Abb. 4.1 und 4.2). Für die Schichtdickenbestimmung sind mindestens 3 Minima nötig [26]. Es lieferten deshalb nur die Proben ein brauchbares Meßergebnis, die mit dem rotierenden Probenhalter hergestellt wurden und somit eine homogenere Schichtdicke aufwiesen.

Für die Schichtdickenbestimmung mittels Schwingquarz mußte die Dichte bekannt sein. Da die optischen Konstanten von den Aufdampfbedingungen abhängen, war zu erwarten, daß auch die Dichte davon abhängig ist. Desweiteren läßt sich nur schwer abschätzen, welche Richtungsabhängigkeit die Aufdampfrate der Öfen hatte (Geometrie der Tantal-Schiffchen). Daher waren die Schwingquarzmessungen nur für relative Aussagen nützlich.

Die Schichtdickenbestimmung aus Transmissions- und Reflexionsmessungen sowie die XRR-Messungen haben gezeigt, daß die in Kapitel 4 angegebenen Schichtdicken, welche mit der Schwingquarzmethode bestimmt wurden, entsprechend zu korrigieren sind. Dabei müssen für ZnPc die Werte um ca. 30% erniedrigt werden. Es hat sich jedoch auch gezeigt, daß für eine genauere Schichtdickenbestimmung die optischen Untersuchungen der jeweiligen Proben gut geeignet sind.

5.2 Silberinselschichten

Im ersten Teil dieses Abschnittes wird zunächst aus den in Kapitel 4 gezeigten TEM-Aufnahmen die Größenverteilung der Silberinseln bestimmt. Diese Ergebnisse werden dann im zweiten Abschnitt für die Simulation der Extinktionsspektren verwendet.

5.2.1 Größenverteilung

Abbildung 5.7 zeigt die Größenverteilung der Teilchen einer getemperten Silberschicht mit einer effektiver Schichtdicke von 4 nm. Die 4 nm wurden mit dem Schwingquarz ermittelt und sind ebenso vorsichtig zu bewerten wie bei den Farbstoffschichten. Nähert man die Teilchen als Kugeln an und bestimmt das Silbervolumen, so erhält man eine effektive Schichtdicke von 5,7 nm. Geht man davon aus, daß die Teilchen eher abgeplattet sind, so ist diese Schichtdicke als Obergrenze für die wirkliche Schichtdicke aufzufassen. Für den mittleren Abstand der Teilchenmittelpunkte erhält man einen Wert von 46 nm bei einem mittleren Radius von 18 nm.

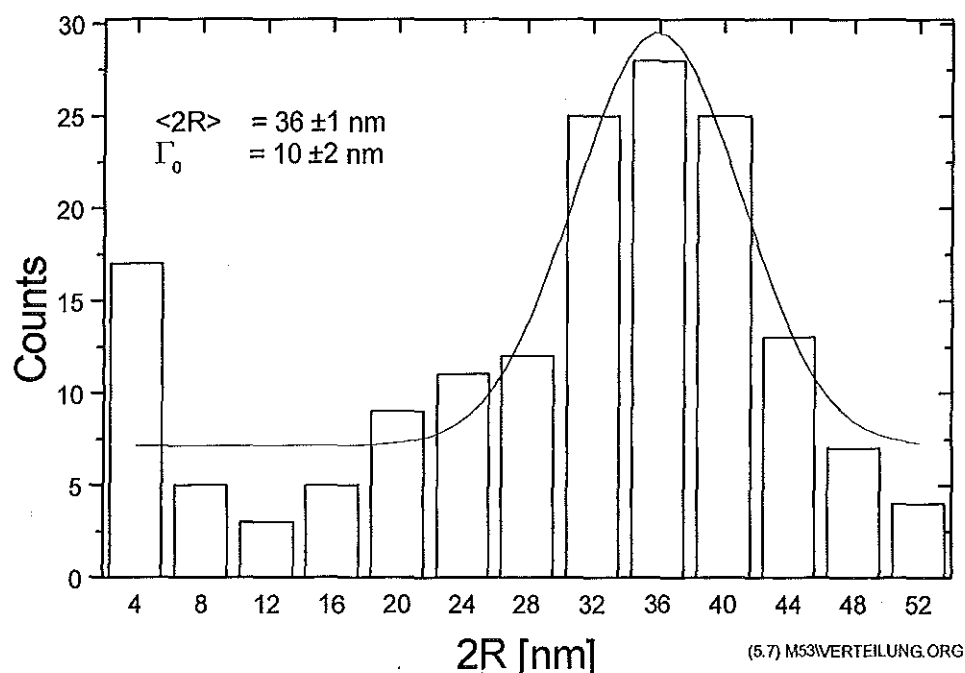


Abb. 5.7 Größenverteilung einer 5,7 nm Silberinselschicht ausgezählt an Hand der TEM-Aufnahme in Abb. 4.5 ($\langle 2R \rangle =$ mittlerer Radius \pm Standardabweichung, $\Gamma_0 =$ Halbwertsbreite).

In Richtung kleinerer Teilchen ($R < 4$ nm) nimmt in der Verteilung die Anzahl der Teilchen wieder zu. In den TEM-Aufnahmen sind Teilchen mit einem Radius kleiner als 1 nm aufgrund des geringen Kontrastes nicht zu sehen. Eine große Anzahl noch kleinerer Teilchen läßt sich somit nicht ausschließen. Eine andere TEM-Aufnahme zeigt eine Inselnschicht mit einer effektiven Schichtdicke von 1,3 nm bei einem mittleren Teilchenradius von 10,5 nm und einem mittleren Abstand von 20 nm (Abb. 5.8).

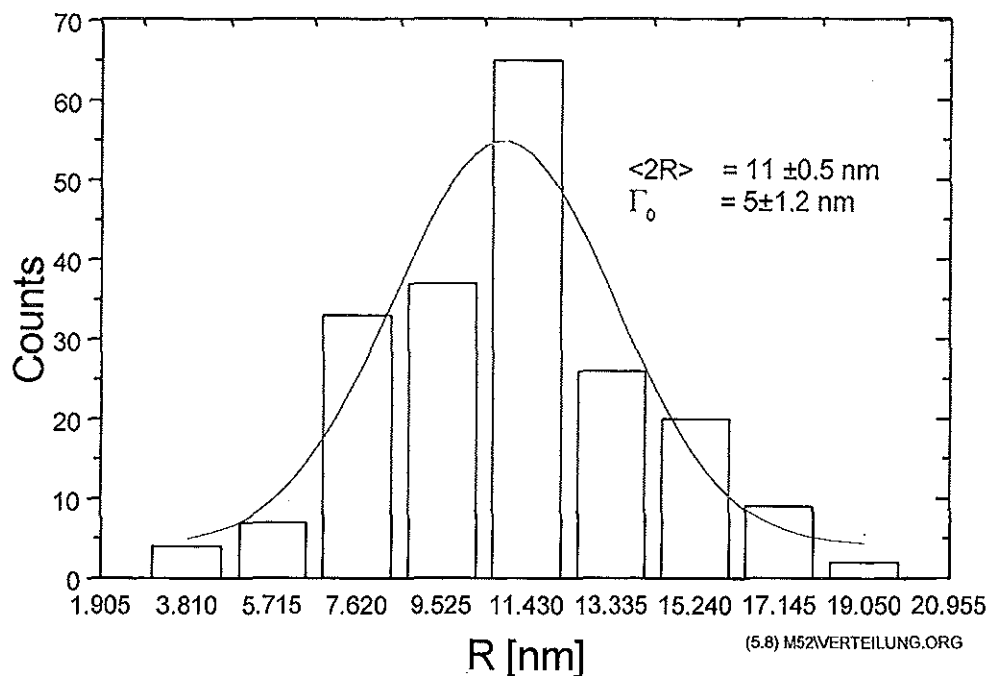


Abb. 5.8 Größenverteilung einer 1,3 nm Silberinselschicht ausgezählt an Hand der TEM-Aufnahme in Abb. 4.6 ($\langle 2R \rangle =$ mittlerer Radius \pm Standardabweichung, $\Gamma_0 =$ Halbwertsbreite).

Nach Hövel [19] läßt sich bei Teilchenabständen, die kleiner als der fünffache Radius sind, das Extinktionsspektrum nicht mehr als Summe der Extinktionen der einzelnen Teilchen ansehen. Bei dieser Dichte kann die Wechselwirkung der Teilchen untereinander nicht vernachlässigt werden. Um Wechselwirkung zu vermeiden, hätte man wesentlich dünnere Schichten aufdampfen müssen. Die Extinktion des ZnPc am Minimum (bei 467 nm) liegt für eine 100 nm Schicht immer noch in der Größenordnung von 10^{-2} . Um sie bei den Kurzschlußstromspektren deutlich von der Absorption des ZnPc unterscheiden zu können, mußte die Absorption der Silberteilchen und damit deren Größe angepaßt werden.

Wie die Extinktionsspektren aus Kapitel 4 für ungetemperte Silberinseln zeigen, kann man bei kleinen effektiven Schichtdicken nicht davon ausgehen, daß das Silber direkt in Form kleiner, gleichmäßig verteilter Cluster aufwächst. Man erhält bei ungetemperten Inselnschichten eine Absorption im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich. Vergleicht man die TEM-Bilder von getemperten und ungetemperten 4 nm Schichten, so findet man bei den ungetemperten Schichten 10 bis 20 nm große Strukturen, die zum Teil zusammengewachsen sind. Erst nach dem Tempern erhält man Teilchen mit 36 nm mittlerem Durchmesser, die deutlich von einander getrennt sind. Da sich die Silbermenge beim Tempern nicht ändert, wachsen die Inseln in die Höhe, so daß vermutlich fast sphärische Teilchen entstehen. Das Silber neigt also zunächst zur Filmbildung, d.h. flache Inseln, wobei bei kleinen Schichtdicken diese Filme nicht geschlossen sind. Sennet und Scott [29] berichten über Filmbildung besonders bei

Aufdampfzeiten von wenigen Minuten. Dampft man länger auf (z.B. 75 min), so erhält man dort Silberteilchen, die ab 8-10 nm effektiver Schichtdicke Aggregate bilden. Es wurde in dieser Arbeit allerdings nicht beschrieben, wie hoch die Substrattemperatur während des Aufdampfvorgangs war. Für lange Aufdampfzeiten führt die Wärmestrahlung des Silberofens zwangsläufig zur Aufheizung, womit die Probe praktisch getempert wird.

Die Aufdampfzeiten der Proben der hier vorliegenden Arbeit lagen alle im Bereich weniger Minuten. Zum Tempern der Proben reichten je nach Schichtdicke 10 bis 15 Minuten bei 180°C aus. Tempert man länger, dann erhält man eine Verbreiterung des Absorptionspeaks, was darauf hindeutet, daß die Silberinseln weiter wachsen. Dies ist nicht verwunderlich sondern ein Effekt der Oberflächenspannung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Tempern der Silberschichten bei den in dieser Arbeit verwendeten effektiven Schichtdicken erforderlich ist, um Cluster zu bekommen, die keine Aggregate bilden und einer Kugelgestalt nahe kommen. Da man als einzigen Parameter jedoch nur die effektive Schichtdicke hat, kann man die Größe und Anzahl der Teilchen nicht frei voneinander variieren. Es muß dabei abgeschätzt werden, welche Extinktion für die jeweilige Anwendung benötigt wird und welche Teilchenabstände dabei noch akzeptabel sind.

5.2.2 Extinktionsspektren der Silberinseln

In Kapitel 4 wurden Extinktionsspektren von Silberinselschichten vorgestellt. Bei deren Messungen zeigte es sich, daß die Silberinseln keinen klaren Plasmapeak im Spektrum ergeben, sondern daß auf der kurzwelligen Seite eine Schulter infolge eines zweiten Peak zu sehen ist. Es wird im folgenden versucht, dieses Ergebnis auf die Größenverteilung und einen mittleren Brechungsindex der Clusterumgebung zurückzuführen. Eine Cluster-Cluster-Wechselwirkung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden und wurde vernachlässigt. Die TEM-Aufnahme (4.5) zeigt deutlich getrennte Teilchen, die keine Aggregate bilden.

Zur Simulation der Extinktionsspektren von Silberinseln auf Quarz- und auf ITO-Substrat wurden kugelförmige Teilchen angenommen und damit die Mie-Theorie benutzt. Für Teilchenradien kleiner als 15 nm (für Silber) würde es ausreichend sein, nur den Anteil der Dipolanregungen zu betrachten (siehe Kapitel 2). Die hier gefundenen Teilchenradien verlangen jedoch, auch Multipolanregungen zu berücksichtigen. Dies äußert sich insbesondere darin, daß die Peaklage vom Radius abhängig wird und daß der Anteil der Streuung im Extinktionsspektrum nicht mehr vernachlässigt werden kann. Für große Teilchen können dann auch mehrere Maxima im Spektrum auftreten. Zur Berechnung wurde ein Computerprogramm [30] eingesetzt. Es wurden dabei die Größenverteilungen und Dämpfung (A Parameter siehe (2.22)), sowie die Brechungsindizes von Silber [31] und Matrixmaterial vorgegeben.

Da die Silberteilchen weder vollständig vom Substrat noch vollständig von Luft umschlossen sind, mußte ein mittlerer Brechungsindex zwischen Substrat und Luft angenommen werden. Hövel [19] benutzt dazu die folgende Beziehung:

$$n_{eff} = \sqrt{n_{Umgebung} \cdot n_{Substrat}} \quad (5.1)$$

Bei dieser Beziehung geht man davon aus, daß die Silberteilchen keine ideale Kugelgestalt haben, sondern abgeflacht sind und eine ausgedehnte Grenzfläche zum Substrat haben.

Silberinseln auf Quarzsubstrat:

In Kapitel 4 wurde bereits ein Extinktionsspektrum für Silberinseln mit einer effektiven Schichtdicke von 4 nm vorgestellt (Abb. 4.9). In diesem Spektrum erkennt man neben dem deutlichen Plasmapeak bei 3,1 eV einen zweiten in Form einer Schulter bei 3,4 eV. Ein Doppelpeak ließe sich erklären, wenn man von Ellipsoiden oder von Aggregat-Wechselwirkung ausgeht und keine senkrechte Inzidenz des Lichtes bei der Messung verwendet. Bei den Extinktionsspektren in dieser Arbeit wurden die Proben jedoch in senkrechter Inzidenz beleuchtet.

Im Folgenden für die Simulationen die Größenverteilung nach Abbildung 5.7 benutzt. Abbildung 5.9 zeigt nun zunächst für $A=0$ und verschiedene effektive Brechungsindizes den Vergleich zwischen Simulation und Messung. Quarz hat einen Brechungsindex von 1,47. Nach (5.1) ergibt sich somit ein effektiver Brechungsindex von 1,21.

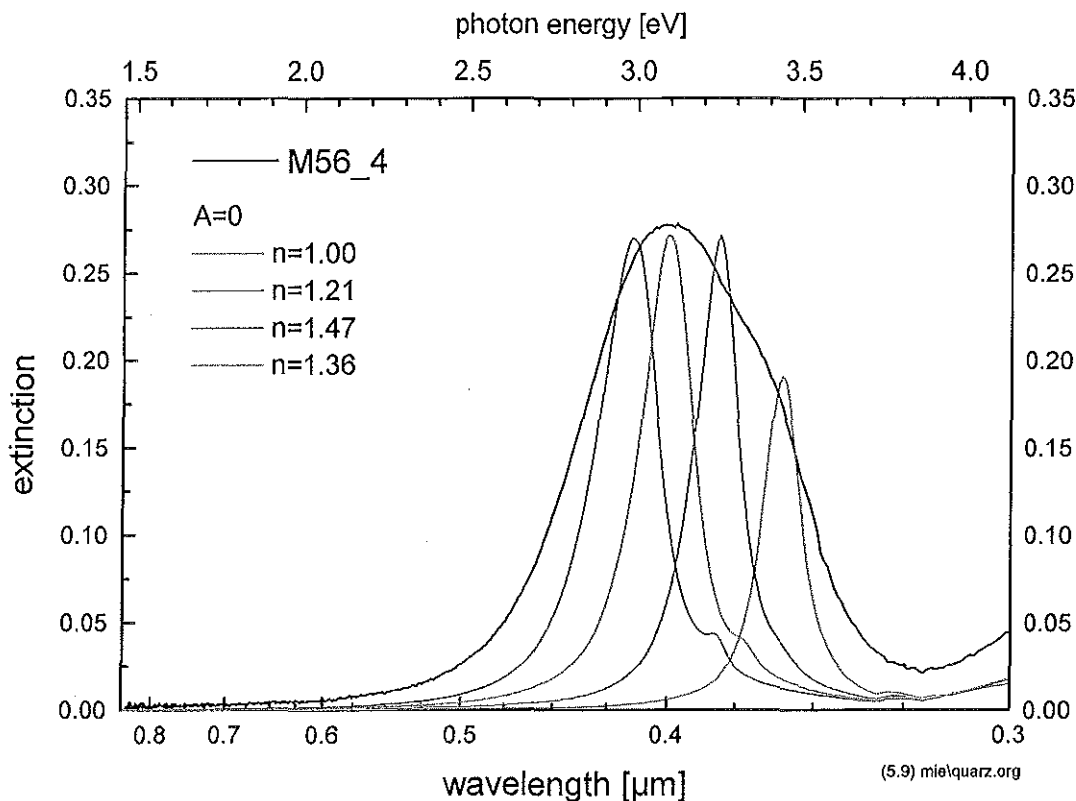


Abb. 5.9 Extinktion von 4 nm Ag, getempert auf Quarzsubstrat (Probe M56_4) und Berechnungen mit verschiedenen effektiven Umgebungsbrechungsindizes n und $A=0$.

Das Maximum der Extinktion paßt hierbei am besten für $n=1,38$. Setzt man hingegen $A=1$, so erhält man eine Übereinstimmung der Lage des Maximums bei $n=1,47$ (Abb. 5.10). Dies entspricht aber dem Brechungsindex des Substrates.

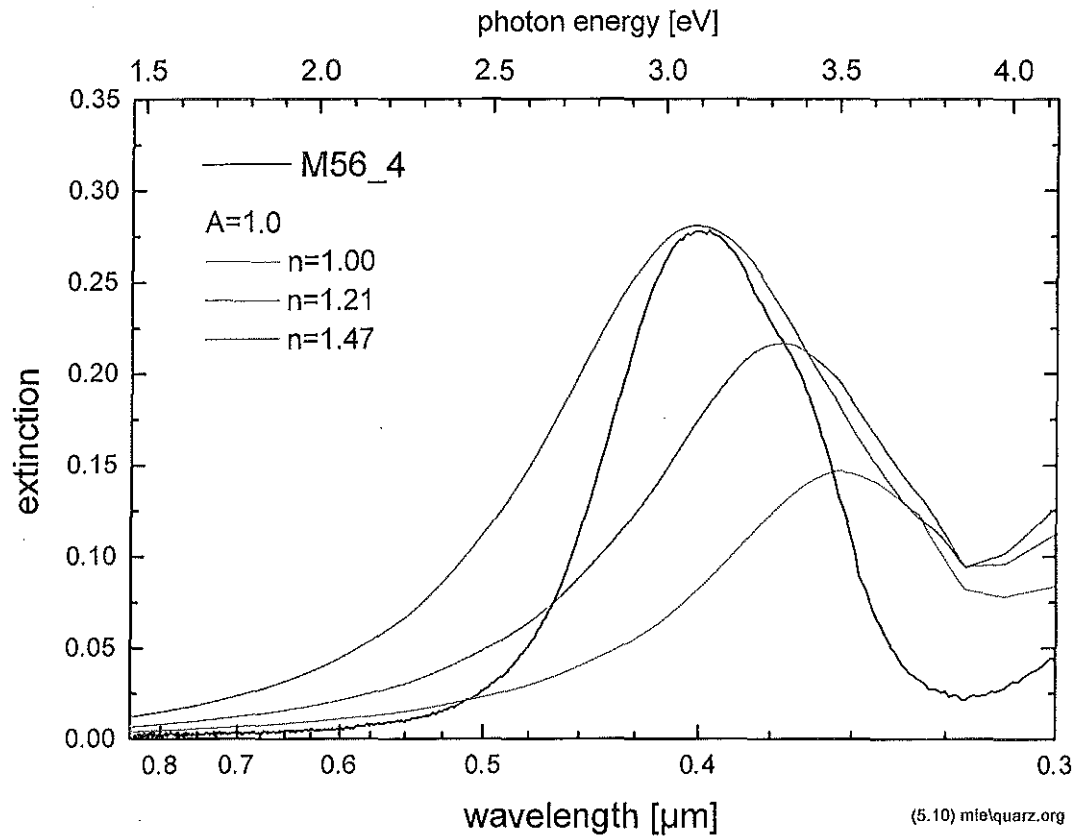


Abb. 5.10 Extinktion von 4 nm Ag, getempert auf Quarzsubstrat (Probe M56_4) und Berechnungen mit verschiedenen effektiven Umgebungsbrechungsindizes n und $A=1$.

Außerdem ist für $A=1$ die Halbwertsbreite zu groß. Es wurde dann versucht, die gemessene Kurve mit der Wahl von Brechungsindex und A -Parameter anzupassen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Es fällt deutlich auf, daß die gemessene Schulter bei 3,4 eV mit dem hier verwendeten Modell nicht zu erklären ist.

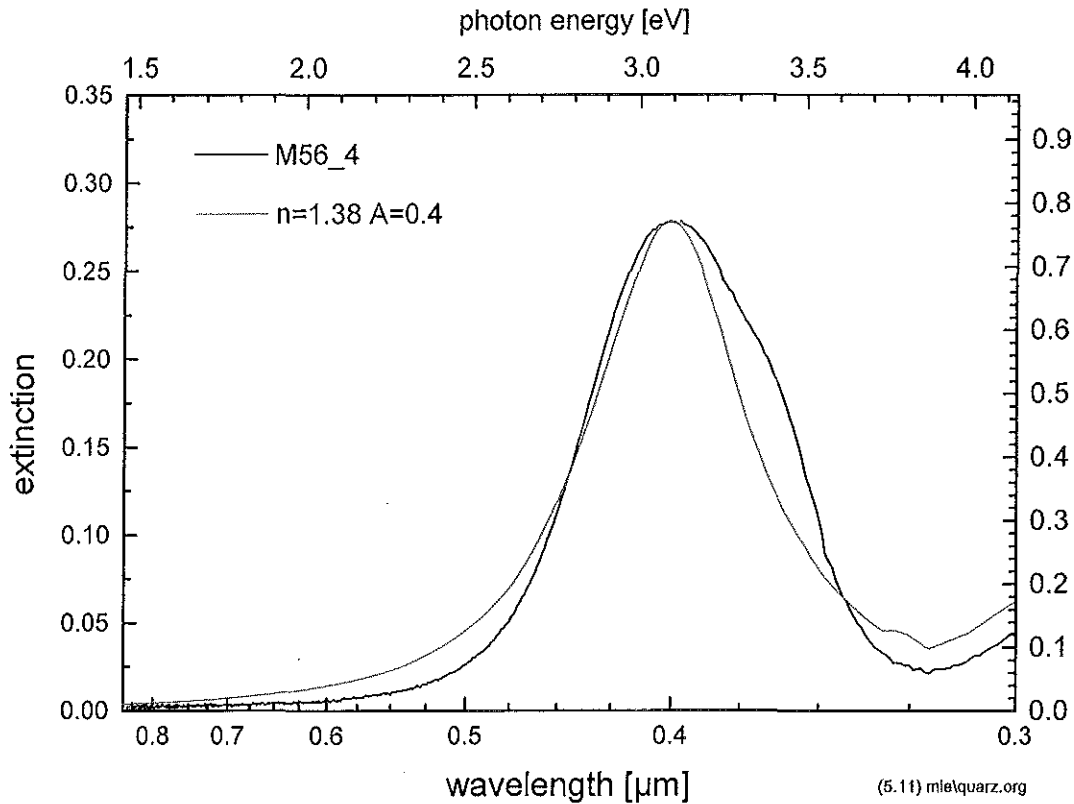


Abb. 5.11 Extinktion von 4 nm Ag getempert auf Quarzsubstrat (Probe M56_4) und Berechnungen mit $n=1,38$ und $A=0,4$.

In den Abbildungen 5.12 a) $A=0$ und b) $A=1$ wurde statt der Verteilung mit einem festen Teilchenradius von 20 nm gerechnet. Dies ist der volumengemittelte Radius der Verteilung. Hierbei erkennt man, daß zur Erklärung des Extinktionspektrums eine Teilchengrößenverteilung angenommen werden muß, da für einen festen Teilchenradius die Peaks zu schmal im Vergleich zur Messung sind.

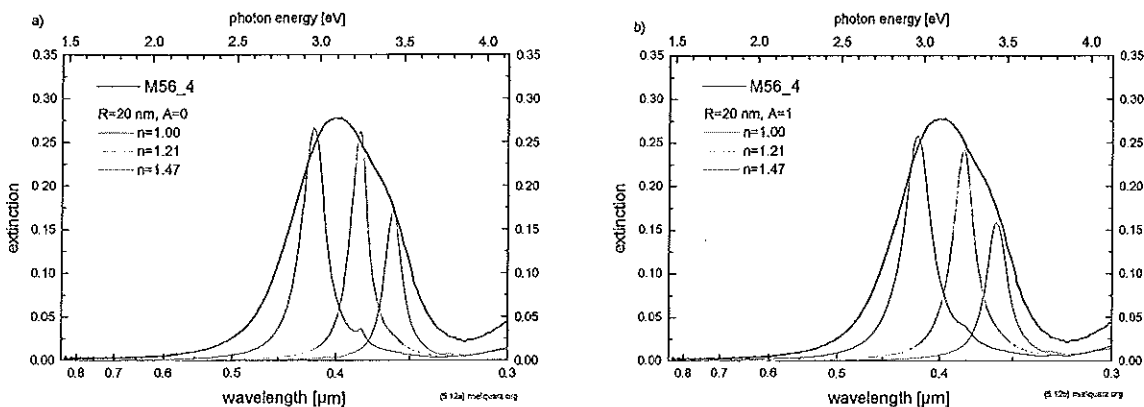


Abb. 5.12 Extinktion von 4 nm Ag getempert auf Quarzsubstrat (Probe M56_4) und Berechnungen mit $R=20$ nm und a) $A=0$, b) $A=1$.

Um die Kurvenform der Messung zu erhalten, wurde versucht, mit einer Variation der Teilchenverteilung zu rechnen. Dabei stellte sich die Frage, ob eine Erhöhung der Anzahl der kleinen Teilchen die Schulter bei 3,4 eV erklärbar macht. Dies gelang jedoch nicht.

Obige Abbildungen zeigen, daß die Wahl des effektiven Brechungsindex der Matrix von großer Bedeutung für die Peaklage ist. Bisher wurde für jedes Teilchen in der Verteilung der gleiche Matrix-Brechungsindex eingesetzt. Die zusätzliche Schulter beim gemessenen Spektrum ließ sich jedoch nur dann erklären, wenn dieser Brechungsindex für jedes Teilchen in der Verteilung ein anderer wäre. Dabei kann man nicht davon ausgehen, daß der Brechungsindex nur vom Radius des Teilchens abhängt. Entscheidend für den Brechungsindex ist das Verhältnis der Grenzfläche zum Substrat und der Grenzfläche zur Luft. Dies kann selbst bei gleich großen Teilchen verschieden sein, wenn die Teilchen verschieden stark abgeflacht sind. So ließen sich prinzipiell so viele Fitparameter begründen, daß jedes beliebige Spektrum simulierbar würde.

Silberinseln auf ITO-Substrat:

Analog zu den Silberinseln auf Quarz wurden auch Simulationen zu Silberinseln auf ITO durchgeführt. Abbildung 5.13 a) zeigt dies für $A=0$ und Abbildung 5.13 b) für $A=1$. Es ergibt sich hier ein ähnliches Problem wie bei den Silberinseln auf Quarzsubstrat. Jedoch ist auf ITO die Schulter bei 3,3 eV wesentlich ausgeprägter.

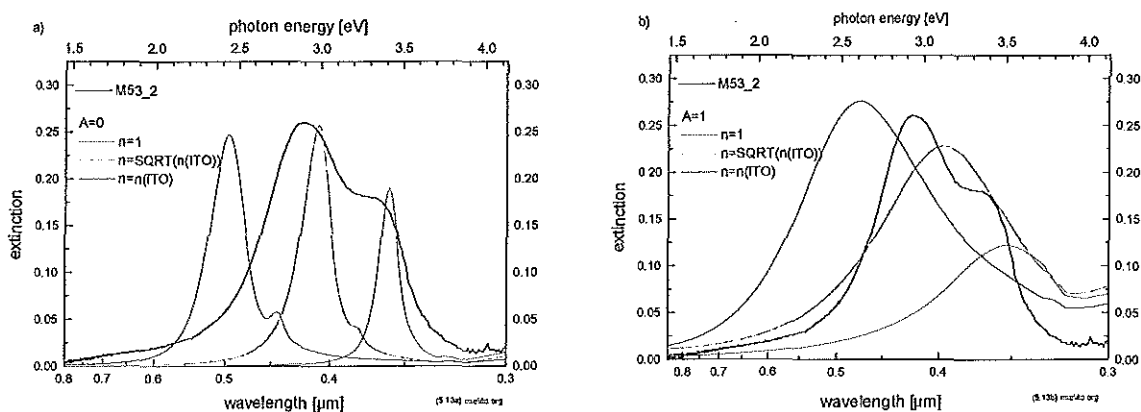


Abb. 5.13 Extinktion von 4 nm Ag getempert auf ITO-Substrat (Probe M53_2) und Berechnungen mit a) $A=0$, b) $A=1$.

Zudem muß man davon ausgehen, daß Silberinseln auf ITO-Substrat eine andere Größenverteilung besitzen. Dies gilt insbesondere aufgrund der Rauigkeit der ITO-Oberfläche. Abbildung 5.14 zeigt den Versuch, das Extinktionsmaximum anzupassen.

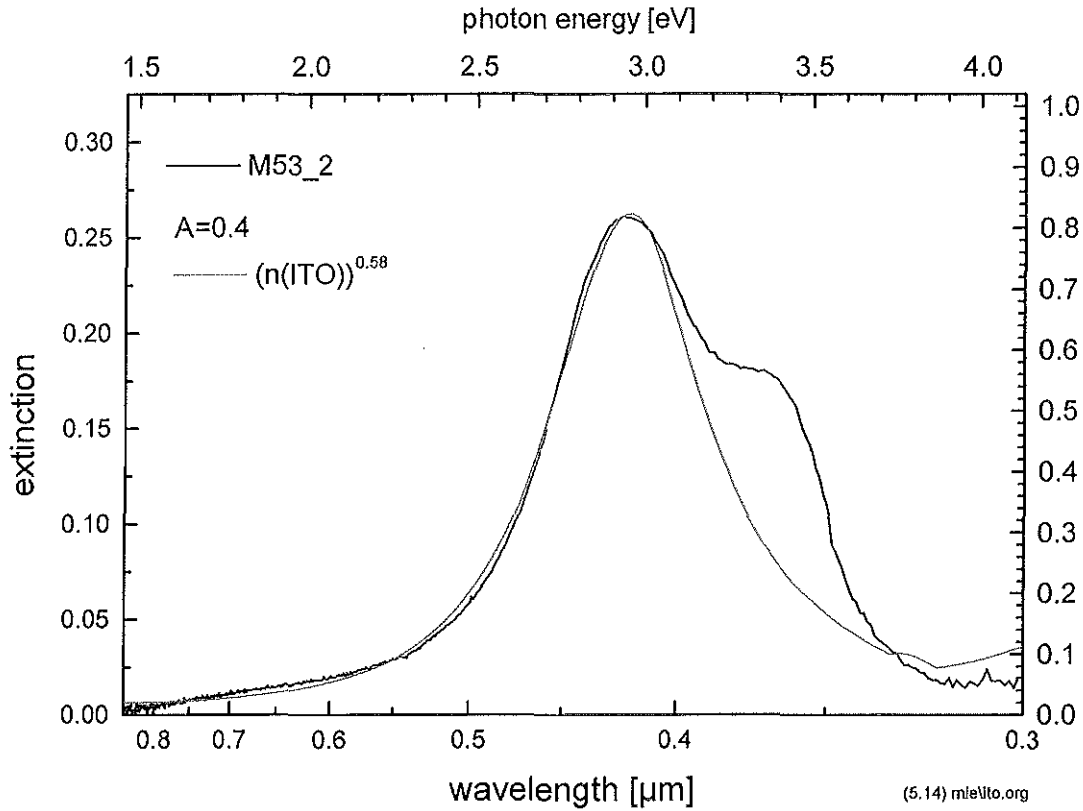


Abb. 5.14 Extinktion von 4 nm Ag getempert auf ITO-Substrat (Probe M53_2) und Berechnungen mit $A=0.4$ und einem effektiven Matrixbrechungsindex von $(n_{\text{ITO}})^{0.58}$.

ZnPc auf Silberinseln:

Betrachtet man nun Silberinselschichten, die mit ZnPc bedampft wurden, so muß die erweiterte Mie-Theorie für absorbierende Einbettmedien verwendet werden (vgl. Kapitel 2.3). Dabei stellt sich natürlich das gleiche Problem der Wahl der optischen Konstanten des Matrixmaterials. Die Silberpartikel sind nicht komplett von ZnPc umgeben, sondern liegen auf Quarz oder ITO-Substrat.

In [32] wurden Berechnungen zu Silberpartikeln in einer CuPc-Matrix durchgeführt. Dabei wurde ein Modell angenommen, bei dem kugelförmige Silberpartikel mit einer CuPc-Schale umgeben waren. Es wurden dann für isolierte Partikel und für Partikelaggregate (5x5 Partikel) Extinktionsspektren simuliert. Abbildung 5.15 zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen. Die dort gezeigte Messung stammt von einer Probe, in der, wie in der TEM-Aufnahme [32] zu erkennen, Aggregate von Silberpartikeln gebildet wurden. Diese Probe wurde nicht getempert. Die TEM-Aufnahme ist der Aufnahme in Abb. 4.4 sehr ähnlich.

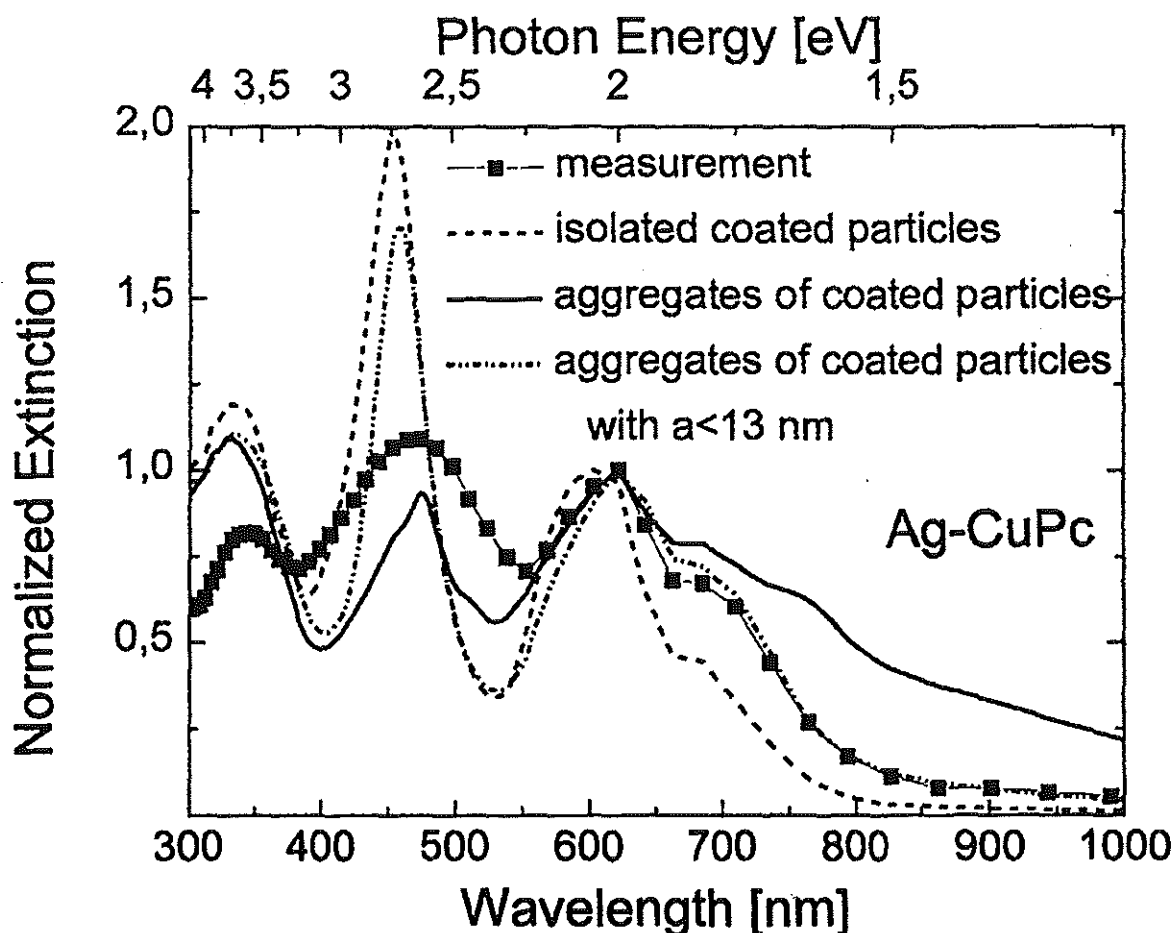


Abb.5.15 Vergleich von berechneten Extinktionsspektren von CuPc- umhüllten Silberteilchen mit einer Messung von Silber eingebettet in einer CuPc-Matrix (Figur 9 aus [32], a =Teilchenradius).

Ein Vergleich der Rechnungen aus [32] (gerechneter Verlauf für isolierte beschichtete Teilchen Abb. 5.15) mit dem hier gemessenen Extinktionsspektrum aus Abbildung 4.15 zeigt eine qualitative Übereinstimmung mit der berechneten Kurve für isolierte Teilchen. Auch die TEM-Aufnahme Abb. 4.5 zeigte schon, daß die getemperten Inseln keine Aggregate bilden.

Da das Matrixmaterial stark absorbierend ist, kann man im Gegensatz zu den Silberinseln auf Substrat davon ausgehen, daß die Wechselwirkung der Teilchen vernachlässigbar ist. Dagegen ist der Einfluß des Schichtaufbaus der Proben wesentlich größer. Im Vergleich der Extinktionsspektren mit verschiedenen effektiven Silberschichtdicken und verschiedenen ZnPc-Schichtdicke (Abb. 4.17-4.20) zeigte sich, daß die Lage des Silberabsorptionsmaximums nicht nur vom Teilchenradius, sondern auch von der ZnPc-Schichtdicke abhängt. Bei größerer ZnPc-Schichtdicke ist das Maximum rot verschoben. Wie bereits erwähnt sind die optischen Konstanten der Farbstoffschichten von vielen Faktoren abhängig. Dies beeinflusst damit offenbar auch die Lage der Silberresonanz.

MPP auf Silberinseln:

In Abbildung 4.21 wurde das Extinktionsspektrum für Silberinseln auf ITO mit MPP gezeigt.

Dabei fiel auf, daß das Maximum der Silberabsorption im Vergleich zu Silberinseln auf ITO-Substrat nicht verschoben war. Wie oben mehrfach diskutiert wurde, hängt die Peaklage (hier 430 nm) vom Brechungsindex des Einbettmediums ab. Das ITO hat bei 430 nm einen Brechungsindex von $n=2,1$. Dagegen hat das MPP bei dieser Wellenlänge ein absolutes Minimum von $n=1,3$. Somit überwiegt hier der Einfluß des Substrates. Im Vergleich dazu hat ZnPc bei 430 nm einen Brechungsindex von 1,9.

Silber als Zwischenschicht:

Betrachtet man die Extinktionsspektren im letzten Kapitel, bei denen eine Silberschicht zwischen zwei Farbstoffschichten aufgedampft wurde, so erkennt man an Hand der Differenzspektren, daß es sich hier eher um diskontinuierliche Silberfilme handelt als um unabhängige Silberteilchen. Das Tempern dieser Proben war jedoch nicht möglich, da dies zu einer Phasenumwandlung im ZnPc geführt hätte (siehe Kapitel 2).

Untersuchungen mit dem TEM zeigten, daß Silberinseln auf ZnPc in kleinen Ansammlungen von Inseln aufwuchsen.

5.3 Einfluß der Silberinseln auf den primären Photostrom bei Schottky-Kontakten

Im Kapitel 4 wurde gezeigt, daß Silberteilchen, die sich in der Grenzschicht zwischen ITO und ZnPc befinden, ein lokales Maximum bzw. eine Schulter im Photostromspektrum an der Stelle hervorrufen, wo im Absorptionsspektrum des reinen Farbstoffes ein Minimum in der Absorption auftritt. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn zwischen ITO und ZnPc ein sperrender und photovoltaisch aktiver Kontakt vorliegt. Es wurde festgestellt, daß bei Proben mit Silberinseln der Photostrom im spektralen Bereich der Soret-Band kleiner als im Bereich der Q-Bande ist. Bei Proben ohne Silber ist dies genau umgekehrt.

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben wurde, hängt die Kontaktart je nach den äußeren Bedingungen, wie z.B. den Gaseinflüssen, vor allem von der Ausbildung unterschiedlicher Dipolschichten an den Grenzflächen ab. Aber auch die Austrittsarbeit der organischen Schichten kann sich ändern. Im Gegensatz zu Gold und Silber, wo die Austrittsarbeit fest ist (für Bulk-Material), variiert sie bei Halbleitern mit der Dotierung. So liegt das Fermi-niveau bei Metall-Phthalocyaninen, die undotiert sind, in der Mitte des Bandgaps und kann bei hohen Dotierungen mit dem Valenzband (da p-Halbleiter) zusammenfallen [9]. Die Austrittsarbeit und damit die Kontaktart ist somit von der Dotierung, z.B. mit Sauerstoff, abhängig (vergl. Abb. 2.13). Sie kann dabei im Bereich zwischen 4 und 5 eV liegen. In der Arbeit von Haueisen [10], in der gerade solche Phänomene untersucht wurden, wurde festgestellt, daß bei im UHV hergestellten und vermessenen Proben der ITO/ZnPc Kontakt ohmsch ist und bei steigendem Sauerstoffpartialdruck sperrend wird. Sperrend heißt hier, daß die Austrittsarbeit des ZnPc größer wird (große Dotierung) als die des ITO.

Beim ITO/MPP-Kontakt wurde von Haueisen [10] ein starker Einfluß von Wasser festgestellt. Damit ändern sich die Probeneigenschaften mit der Luftfeuchtigkeit im Labor. Dies war zu Beginn der hier vorgelegten Arbeit noch nicht bekannt. So kann aufgrund der beobachteten

zeitlichen Veränderungen der Proben kein unmittelbarer Vergleich zwischen Proben mit und ohne Silberinseln durchgeführt werden. Gerade in dem Wellenlängenbereich, in dem die Silberinseln absorbieren, ändert sich der Kurzschlußstrom mit der Änderung der Barrierenhöhe am ITO/MPP-Kontakt unabhängig vom Einfluß des Silbers.

Ein weiterer Effekt, der die Art des Kontaktes bestimmen kann, ist die Änderung der Austrittsarbeit von ITO. So wird z.B. von Kugler et al. [33] berichtet, daß die Austrittsarbeit beim ITO vom verwendeten Lösungsmittel im letzten Reinigungsschritt abhängig ist. Für Aceton und Propanol liegt sie zwischen 4,4 und 4,5 eV, und für H_2O_2 zwischen 4,7 und 4,8 eV.

Betrachtet man nun den ITO/ZnPc Kontakt als Schottky-Kontakt, so ist zunächst einmal zu erwarten, daß beim Einfügen der Silberinseln die ITO/ZnPc-Kontaktfläche kleiner wird und damit auch die Photostromdichte abnimmt. Dies ist auch bei der Mehrzahl der Proben der Fall gewesen. Das ZnPc kann an aber der Grenze zum Silber auch eine Schottky-Barriere bilden. Es wurde außerdem in Abb. 4.16 gezeigt, daß im größten Teil des Spektrums die Reflexion durch das Silber von der Substratseite her zunimmt.

Wie bereits in Abbildung 4.16 gezeigt wurde, ändert sich die Reflexion an der Substratseite in der Weise, daß für Wellenlängen kleiner als etwa 430 nm die Reflexion geringer und für größere Wellenlängen die Reflexion größer ist als bei Proben ohne Silberinseln. In Abbildung 5.16 ist hierzu $1 - T - R$ aufgetragen, was, vernachlässigt man die Streuung, der Absorption entspricht.

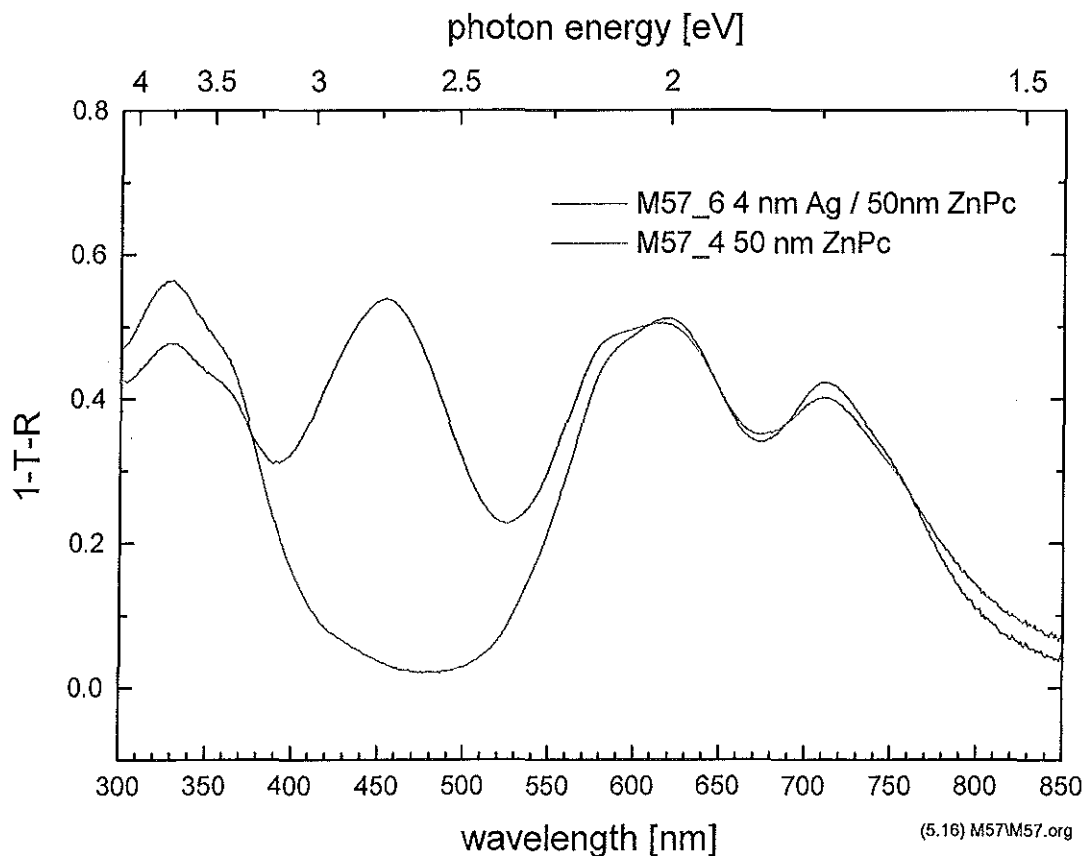


Abb. 5.16 Vergleich der Absorptionen von ZnPc auf Quarz mit und ohne Silberinselschicht.

Die Absorption unterhalb 380 nm ist ebenfalls niedriger. Dies führt zu einem kleineren Photostrom in diesem Bereich. Dadurch ändert sich das Verhältnis der Peakhöhen zwischen der Soret und der Q-Bande (vergleiche auch Abbildung 4.39).

In Kapitel 4 wurde gezeigt (Abb. 4.40), daß Kurzschlußstrom und offene Klemmenspannung den gleichen spektralen Verlauf zeigen. Die Spektren wurden unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs von Photostrom und der Zahl der absorbierten Photonen normiert. Für den Photostrom ist dies zu erwarten, für die offene Klemmenspannung jedoch nicht. Betrachtet man das Ersatzschaltbild einer realen Diode (Abb. 2.9) und die Formel (2.7) für die offene Klemmenspannung, so ist eine Proportionalität von V_{oc} und I auf einen kleinen Parallelwiderstand zurückzuführen (vgl. die Diskussion in Kapitel 4.3.1). Die wirkliche offene Klemmenspannung ist praktisch nicht zu messen, da die generierten Ladungsträger direkt über den Parallelwiderstand abfließen können. Man mißt also in erster Linie nur den Spannungsabfall an dem Parallelwiderstand, so daß die gemessene äußere Spannung ein Maß für den primären Photostrom ist. Dieser Effekt ist kein spezieller Effekt der Silberinseln, sondern eine Eigenschaft vieler der zu dieser Arbeit hergestellten Proben. Der kleine Parallelwiderstand erklärt zudem die ohmschen Strom-Spannungs-Kennlinien. Ein Photostrom aufgrund unterschiedlicher Beweglichkeiten der Ladungsträgerarten (Dember-Effekt [16]) kann jedoch ausgeschlossen werden, da bei Beleuchtung der Probenrückseite die Stromrichtung sich nicht änderte.

Die Proben, bei denen Silber zwischen zwei ZnPc-Schichten gedampft wurde, zeigten keinen Effekt, der speziell auf das Silber zurückzuführen wäre. Bei diesen Proben war jeweils nur ein aktiver Rückkontakt vorhanden.

Im Folgenden wird versucht zu erklären, wodurch Silberpartikel zu einem lokalen Maximum bzw. einer Schulter im Photostromspektrum führen können, an einer Stelle, wo im Absorptionsspektrum der reinen Farbstoffschicht ein Minimum in der Absorption auftritt.

In Abbildung 2.8 wurde bereits gezeigt, wie bei einem Schottky-Kontakt Ladungsträgerpaare getrennt werden und so ein primärer Photostrom entsteht. Betrachten wir nun die Silberpartikel zwischen ITO und ZnPc. Die Silberpartikel liegen direkt auf dem ITO und haben somit leitende Verbindung zu diesem. Geht man davon aus, daß die Silberpartikel nur einen kleinen Teil der Fläche zwischen ITO und ZnPc bedecken, so überwiegt weiterhin der ITO/ZnPc Schottky-Kontakt mit seinen Energiezuständen. Die Silberpartikel befinden sich also in der Raumladungszone des ZnPc und deshalb in einem elektrischen Feld. Abbildung 5.17 zeigt das Silber als Zwischenschicht im Bandmodell.

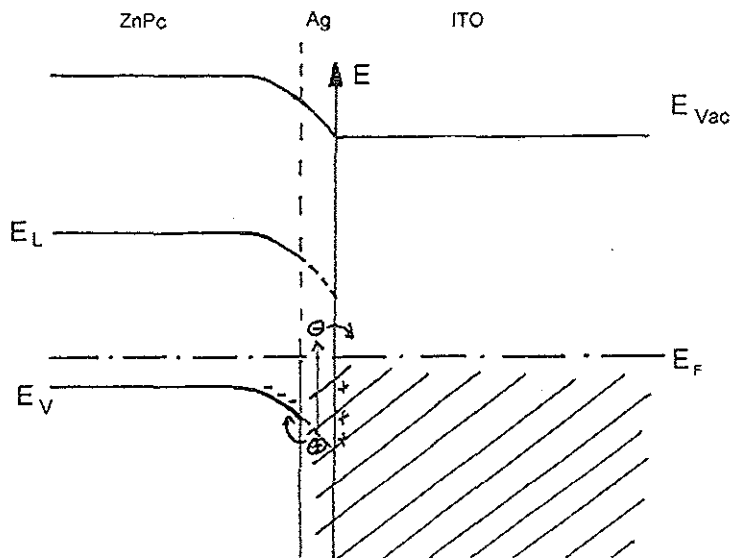


Abb. 5.17 Bänderschema für einen ITO/ZnPc Schottky-Kontakt mit Silberzwischenschicht.

Ein Photon, welches von einem Silberteilchen absorbiert wird, regt ein Clusterplasmon an. Wenn dieses Plasmon zerfällt, kann es seine Energie auf ein oder mehrere Elektronen übertragen. Ein so angeregtes Elektron befindet sich dann oberhalb des Fermi-niveaus.

Liegt der Zustand, aus dem das Elektron angeregt wurde, oberhalb des Valenzbandes im ZnPc, so kann der unbesetzte Zustand im Metallcluster nur durch andere Elektronen des Metalls aufgefüllt werden. Dies entspricht einer Ladungsträger-Rekombination. Liegt dagegen der Zustand, aus dem das Elektron angeregt wurde, energetisch unterhalb der Schottky-Barriere, so kann ein Valenzelektron des ZnPc den Zustand im Metall auffüllen. Es existieren auf der ITO-Seite freie Elektronenzustände oberhalb des Fermi-niveaus und auf der ZnPc-Seite freie Zustände für Löcher im Valenzband. Somit würde im letzteren Fall ein Ladungsträgerpaar erzeugt, das aufgrund des elektrischen Feldes in der Schottky-Barriere getrennt würde und so zu einem primären Photostrom beiträgt. Dies entspricht einer Trennung des Excitons bzw. des erzeugten Ladungsträgerpaares im elektrischen Feld des ZnPc/ITO-Schottky-Kontaktes.

In der Literatur werden verschiedene Effekte beschrieben, die mit Plasmonenresonanzen erklärt werden:

In einer japanischen Arbeitsgruppe beobachtete man [34,35,36,37], daß bei der Anregung von Oberflächenplasmonen in einer Silberschicht mittels ATR¹ einer Al / CuPc / Ag Zelle ein erhöhter Kurzschlußstrom (Faktor 7-9, je nach Wellenlänge) gemessen wurde. Die Verstärkung war bei den Wellenlängen besonders groß, bei denen das CuPc stark absorbierte und Oberflächenplasmonen angeregt werden konnten (550 nm). Die Autoren begründeten dies mit einer Verstärkung der Absorption im CuPc durch den Einfluß von Oberflächenplasmonen der Silberschicht, wodurch mehr Ladungsträger generiert würden.

Eine detaillierte Bewertung dieser Arbeit ist wegen der in den bisher veröffentlichten Arbeiten nicht ausreichend dargestellten experimentellen Bedingungen nicht möglich. Der hier behauptete Effekt ist aber der, der auch in der im folgenden diskutierten Arbeit aus der

¹ATR = attenuated total reflection

Gruppe von v. Borcyszkowski beschrieben wird: eine Erhöhung der Absorption im organischen Farbstoff durch Anregung einer Plasmonenschwingung.

In der Arbeit von Stendal [3] wurden Metallinselnfilme als Zwischenschichten in CuPc eingebracht. Dabei zeigte sich, daß vor allem bei Kupfer, dessen Cluster-Resonanz bei Wellenlängen starker Absorption des CuPc liegt, der Photostrom erhöht wurde. Geht man auch hier von einer Erhöhung der Absorption im CuPc aufgrund der Cluster aus, so könnte dies beim Einlagern in die Matrix aber auch zu einer Erhöhung der Photoleitfähigkeit und damit zu einer Erniedrigung des Serienwiderstandes führen. Auffallend ist, daß in der Arbeit [3] der Photostrom im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich erhöht wurde. Dies deutet ebenfalls eher auf Photoleitung bzw. eine erhöhten Dunkelleitfähigkeit hin.

Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen, die auf den Nachweis einer auf Plasmonenanregung in Metallen beruhenden Erhöhung der Absorption von organischen Farbstoffen abzielen, sollte hier nach einem direkten photovoltaischen Effekt der Plasmonenresonanz gesucht werden. Die aufgenommenen Photostromspektren einer Anordnung, bei der Silbercluster direkt in das elektrische Feld eines ZnPc/ITO-Kontaktes eingebracht worden sind, zeigen nun deutlich ein Photostrommaximum bei Wellenlängen, bei denen das ZnPc ein Absorptionsmaximum führt. Damit scheint zumindest ein deutlicher Hinweis darauf gelungen zu sein, daß die von Kreibig [4] entwickelte Idee einer gerichteten Ladungsträgeremission aus einem in ein elektrisches Feld eingebrachten Cluster tatsächlich auch photovoltaisch nutzbar ist.

5.4 Einfluß der Silberinseln auf den primären Photostrom beim p/n-Übergang

Ähnlich wie es in Kapitel 5.3 für den Schottky-Kontakt gezeigt wurde, erwartet man auch bei einem p/n-Übergang eine Änderung des Photostromspektrum im Bereich des Silberabsorptionspeaks.

In Kapitel 4 wurden die Kurzschlußstromspektren zu p/n-Kontakten mit (ZnPc/Ag/MPP) und ohne Silberinseln (ZnPc/MPP) im p/n-Übergang beschrieben. Zellen ohne Silberschicht zeigen einen Photostrom mit der Richtung, wie es dem p/n-Übergang entspricht. Zellen mit Silber zeigen dagegen einen Strom in die entgegengesetzte Richtung. Dem Spektrum nach mit seinen lokalen Maxima bei mittlerer Absorption des MPP wird dieser Photostrom am Rückkontakt generiert (vergl. Diskussion in Kapitel 2.2.4). Der p/n-Kontakt liefert hier keinen Betrag mehr zum Photostrom, was die Vermutung nahelegt, daß durch die Silberteilchen dieser Kontakt kurzgeschlossen wurde.

Hiramoto, Suezaki und Yokoyama [38] berichten von ohmschen Kontaktverhalten beim Einlagern einer dünnen Goldschicht (<3 nm) zwischen MPP und H₂Pc. Dort wurde eine Goldschicht als Trennschicht zwischen zwei p/n-Übergängen verwendet. So entsteht eine Tandem-Zelle mit fast doppelter Photospannung im Vergleich zur Photospannung eines einzelnen p/n-Übergangs. Dabei wurde der n/p-Kontakt in der Mitte durch die Goldschicht kurzgeschlossen. Dies wird damit begründet, daß Gold auf dem polykristallinen Farbstoff bei kleinen Schichtdicken ungleichmäßige Inseln bildet, die dann als Rekombinationszentren wirken. Rekombinationszentren im n/p-Übergang führen praktisch zum Kurzschluß, d. h. Elektronen aus dem Leitungsband des n-Halbleiters des ersten p/n-Übergangs können mit den Löchern des Valenzbandes des p-Halbleiters des zweiten p/n Übergangs rekombinieren. Der n/p-Übergang in der Mitte bildet somit keine Barriere mehr für die jeweiligen

Majoritätsladungsträger.

Auf die gleiche Weise läßt sich bei den hier untersuchten Proben erklären, warum photogenerierte Ladungsträgerpaare am p/n-Kontakt nicht mehr zum Photostrom beitragen, wenn sich Silberteilchen in diesem befinden.

In Kapitel 4 wurde für dünnere Silberschichten ein größerer Photostrom aber eine kleinere offene Klemmenspannung ermittelt. Die Silberschicht im p/n-Übergang absorbiert einen Teil des Lichtes schon vor dem Rückkontakt. Da der primäre Photostrom linear mit der Anzahl der absorbierten Photonen wächst, ist er bei kleinerer Silberschichtdicke größer als bei dickeren Schichten. Nimmt man an, daß der p/n-Übergang zwar keinen nennenswerten Photostrom mehr liefert, aber trotzdem eine offene Klemmenspannung, so hängt diese von der Qualität des p/n-Kontaktes ab. Die Spannung hat dann entgegengesetzte Polarität zur generierten Spannung am Rückkontakt. Eine 2 nm Ag-Schicht führt dabei zu einer kleineren Gegenspannung als eine 1 nm Ag-Schicht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das erwartete Ergebnis, d. h. eine Erhöhung des Photostromes aufgrund von gerichteter Ladungsträgeremission durch zerfallende Clusterplasmonen [4], nicht gefunden wurde. Der p/n-Übergang wird durch das Silber kurzgeschlossen. Offen bleibt dabei, ob dies an den filmartigen Silberinseln liegt, in denen Anregungen von Clusterplasmonen eher unwahrscheinlich sind. Die TEM Aufnahmen von getemperten und ungetemperten Silberinselschichten in Kapitel 4 zeigten, daß die ungetemperten Schichten mehr Oberfläche belegten als die getemperten. Bei den Schottky-Kontakten war der größte Anteil der Kontaktfläche ohne Silberbelegung. Dies dürfte bei den p/n-Kontaktproben genau entgegengesetzt der Fall sein, so daß der p/n-Kontakt nicht den überwiegenden Teil der Fläche einnimmt. Man erhält also eher einen p/Metall/n-Kontakt. Des weiteren ist das Silberteilchen im p/n-Übergang von zwei Halbleitern umgeben. Es muß somit für beide Ladungsträgerarten erklärt werden, wie diese in den Halbleiter gelangen können. Würde eine Ladungsträgerart behindert, so würde sich das Silberteilchen aufladen. Beim oben beschriebenen Schottky-Kontakt hatte das Teilchen metallisch leitende Verbindung zum ITO, so daß der Elektronentransport immer möglich ist und Aufladungen des Teilchens ausgeglichen werden können.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, durch Untersuchungen an Solarzellen aus Metallcluster-Farbstoff-Dünnschichtsystemen die Frage zu klären, ob Photonenabsorption in Metallclustern sich positiv auf photovoltaisch aktive Systeme auswirken kann. Als Ansatz diente dabei die von Kreibitz [4] entwickelte Hypothese, daß bei Metallclustern, die in ein elektrisches Feld eingebracht werden, durch Plasmonenresonanzabsorption von Photonen eine gerichtete Ladungsträgeremission möglich ist.

Hergestellt wurden die Cluster durch Aufdampfen von Silberinselschichten im Vakuum. Anschließend wurden diese Inselfilme getempert, so daß gut separierte Cluster mit fast kugelförmiger Gestalt entstanden. Eingebettet wurden die Silbercluster dann in photovoltaisch aktive Farbstoffschichten aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und/oder aus Methyl-substituiertem Perylenpigment (MPP). Als elektrische Kontakte dienten dabei auf dem Glassubstrat transparentes, leitendes Indiumzinnoxid (ITO) und als Rückkontakt Silber oder Gold.

Die Proben wurden optisch und photoelektrisch untersucht. Optisch wurden dabei Transmission und Reflexion gemessen. Die so ermittelten Spektren wurden dann zur Ermittlung der dielektrischen Funktionen mit Hilfe selbst entwickelter Fitprogramme auf der Basis von bei tiefen Temperaturen ermittelten Oszillatorlagen angepaßt. Die elektrischen Messungen beinhalteten I/U-Kennlinien (dunkel und beleuchtet), sowie Photostromspektren.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß Silbercluster in dem elektrischen Feld eines ITO/ZnPc-Schottky-Kontaktes zur Erhöhung des Photostroms in dem Wellenlängenbereich führten, bei dem ZnPc eine minimale Absorption besitzt, bei dem aber genau die Plasmonenresonanz der Metallcluster liegt. Zur Erklärung dieses Effektes wurde ein auf Elektronenniveaus beruhendes Energiemodell entwickelt, welches die Möglichkeit zur Erzeugung von Ladungsträgerpaaren aufgrund des Zerfalls von Clusterplasmonen in einem elektrischen Feld beschreibt.

Bei Untersuchung von Proben mit Silberinselschichten im p/n-Übergang wurde der gerade beschriebene Effekt nicht entdeckt, da der p/n-Kontakt von den Silberinseln kurzgeschlossen wird.

Für weitergehende Untersuchungen des hier entdeckten Effektes gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen ließe sich die Präparation der Proben verbessern, in dem man versucht, kleinere Cluster mit geringen Größenschwankungen zu verwenden, zum anderen wären noch weitere photoelektrische Messungen denkbar, bei denen z.B. die Abhängigkeit von der Lichtintensität erforscht würde.

Desweiteren ist noch zu klären, ob der Kurzschluß bei den hier hergestellten p/n-Kontakten aufgrund von eher filmartigen Inseln anstelle von kugelförmigen Teilchen zurückzuführen ist. Würde es gelingen, wirklich sphärische Cluster in einen p/n-Kontakt zu bringen, so wäre auch hier ein Effekt wie der beim ITO/ZnPc-Kontakt zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Frauenheim in D. Meissner (Hrsg.): „Solarzellen“, Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig (1993)
- [2] H.H. Voigt: „Abriss der Astronomie“, BI Wissenschaftsverlag, 4. Auflage, Zürich (1988)
- [3] A. Stendal, Dissertation, FB Physik der Universität Chemnitz, (1996)
- [4] Kreibitz, Diskussionen zum Projekt „Untersuchung des Einflusses der Einbettung von Metallclustern in organische Dünnschichtsysteme auf die elektrischen, Optischen, photoleitenden und photovoltaischen Eigenschaften am Beispiel einer organischen Dünnschichtsolarzelle“, (1997)
- [5] Rostalski, Private Mitteilung, 1997
- [6] Ibach, Lüth: „Festkörperphysik“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995)
- [7] R. H. Bube: „Photoelectronic Properties of Semiconductors, Cambridge University Press, (1992)
- [8] K. Heidler in Dieter Meissner (Hrsg.): „Solarzellen“, Vieweg Verlag, Braunschweig (1993)
- [9] J. Simon, J.-J. André: „Molecular Semiconductors“, Springer Verlag Heidelberg (1985)
- [10] Thomas Haueisen, Diplomarbeit, FB Physik der Universität Siegen, in Vorbereitung
- [11] M. Hiramoto, M. Suezaki, M. Yokoyama, Chem. Lett, 1990,119, (1990)
- [12] R. C. Weast (Hrsg.): "CRC Handbook of Physics and Chemistry", CRC Press, Boca Raton, (1986)
- [13] J. Rostalski, Dissertation, FB Physik der RWTH-Aachen, in Vorbereitung
- [14] Programm SCOUT-FIT, W. Theiß, 1. Physikalisches Institut der RWTH-Aachen
- [15] Stefan Günster, Dissertation, FB Physik der Universität Oldenburg, (1993)
- [16] H. Meyer: „Organic Semiconductors“, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- [17] S. Siebentritt, Dissertation, FB Physik der Universität Hannover, (1992)

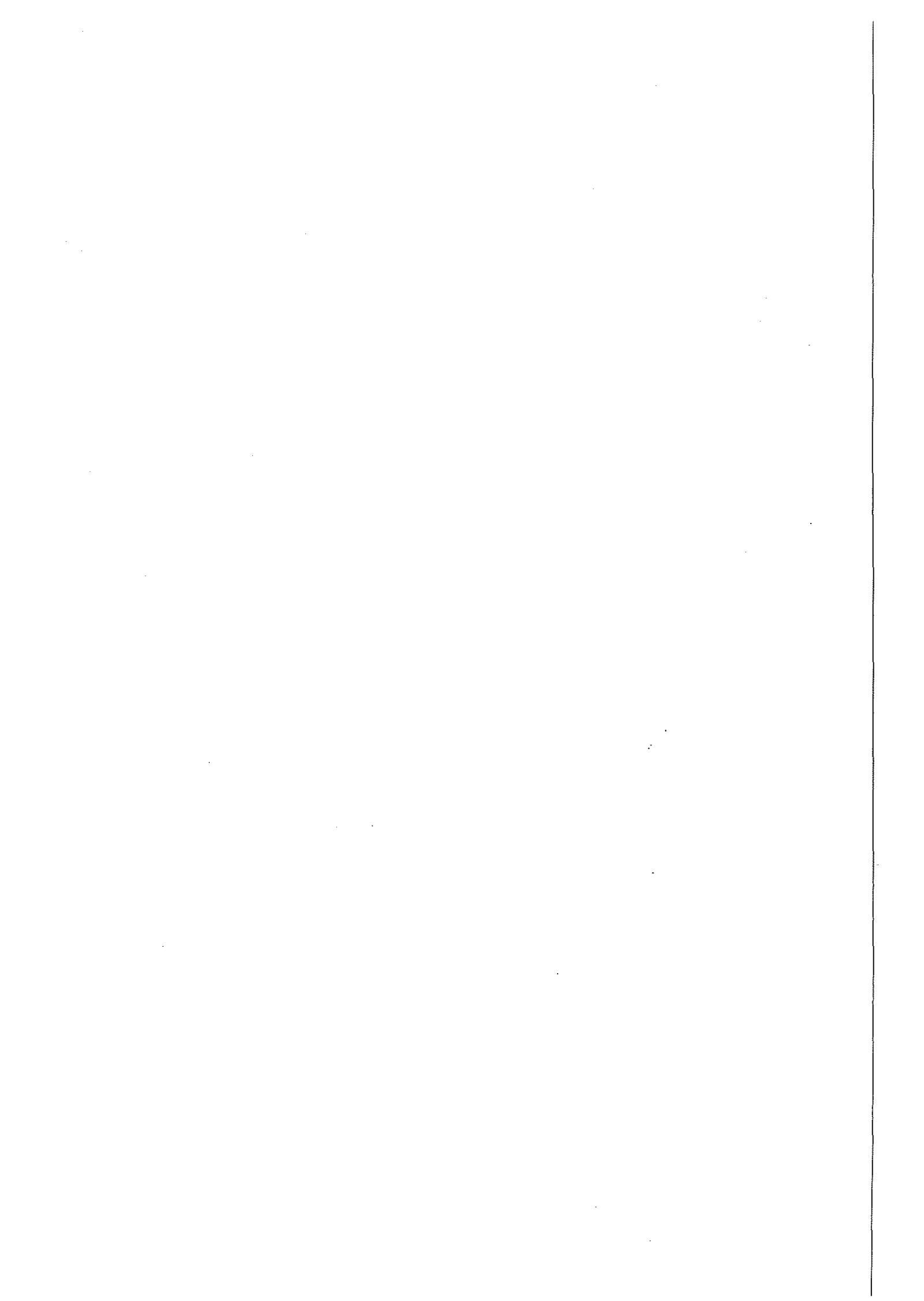
- [18] G. Mie, Ann. Phys. 25, 377 (1908)
- [19] Heinz Hövel, Dissertation, FB Physik der RWTH-Aachen (1995)
- [20] U. Kreibig, M. Vollmer, „Optical Properties of Metal Clusters“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1995)
- [21] C. F. Bohren und D. R. Huffman, „Absorption and Scattering of Light by Small Particles“, Wiley, New York, (1983)
- [22] M. Quinten, J. Rostalski, Part. Part. Syst. Charact. 13, 89-96, (1996)
- [23] J. Rostalski, Diplomarbeit, FB Physik der RWTH-Aachen, (1995)
- [24] P. E. Fielding, N. C. Stevenson, Austr. J. of Chemistry, 18, 1691 (1965)
- [25] E. P. Härdicke, S. Graser, Acta Cryst. C., 42, 189, (1986)
- [26] Bernd Stenkamp, Diplomarbeit, RWTH-Aachen (1991)
- [27] Thomas Müggenburg, AG Prof. Kreibig, I. Physikal. Inst. der RWTH-Aachen, Private Mitteilungen, 1998
- [28] M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, D. Anderson, K. Bange, Nuclear. Inst. and Methodes in Phys. Res. B 113, 288-292, (1996)
- [29] R. S. SENNETT, G. D. Scott, J. Opt. Soc. Am., Vol. 40(4), pp. 203-211, 1950
- [30] Programm TMIE, Version 15.09.1994 by Dr. M. Quinten, I. Physikal. Inst. der RWTH-Aachen
- [31] P. B. Johnson und R. W. Christy, Phys. Rev. B6, 4370 (1972)
- [32] M. Quinten, O. Stenzel, A. Stendal, C. Borczykowski, J. Opt. 28 (1997) 245-251
- [33] Th. Kugler, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, Vortrag „Electronic and chemical structure of conjugated Polymer Surfaces and Interfaces: Applications in polymer-based light emitting devices“, 4th European Conference on Molecular Electronics, St. John's College, Cambridge (1997)
- [34] S. Hayashi, K. Kozaru, K. Yamamoto, Solid State Communications, Vol. 79, No.9, pp. 763-767, (1991)
- [35] T. Kume, S. Hayashi, K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 32, pp. 3486-3492, (1993)

- [36] T. Kume, S. Hayashi, H. Ohkuma, K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 34, pp. 6448- 6451, (1995)
- [37] T. Wakamatsu, K. Saito, Y. Sakakibara, H. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36, pp. 155-158, (1997)
- [38] M.Hiramoto, M. Suezaki, M. Yokoyama, *Chemistry Letters*, pp. 327-330, (1990),
Chemical Soc. of Japan

Probenverzeichnis

Nr.	Typ	Substrat	Schicht- dicken [nm]	Rück- kontakt [nm]	Ag getempert [min]/[°C]	Ag Inseln aus	Seite
M11_3	Ag / ZnPc	ITO 30	5 / 200	Ag 30	15 / 180	M10_3	46
M11_9	Ag / ZnPc	ITO 30	10 / 200	Ag 30	15 / 180	M09_9	46
M12_1	Ag / ZnPc	ITO 30	5 / 98	Ag 30	15 / 180	M10_1	45
M12_3	Ag / ZnPc	ITO 30	10 / 98	Ag 30	15 / 180	M09_3	45
M17_1c	Ag / MPP	ITO 100	2,5 / 196	Au 31	10 / 180	M15_1	46,63
M17_3b	MPP	ITO 100	196	Au 31			46,64
M17_3c	MPP	ITO 100	196	Au 31			46,65
M23_4b	ZnPc	ITO 100	400	Au 40			55
M30_4	MPP / ZnPc	Quarz	80 / 120	Ag 30			49
M30_6	Ag/MPP/ZnPc	Quarz	1,1 / 80 / 120	Ag 30			49
M30_7	MPP / ZnPc	ITO 30	80 / 120	Ag 30			49
M30_8	Ag/MPP/ZnPc	ITO 30	1,1 / 80 / 120	Ag 30			49
M31_3b	Ag/ZnPc/MPP	ITO 30	1,5/ 100 / 100	Ag 30			67-69
M31_4	ZnPc / MPP	Quarz	100 / 100	Ag 30			50
M31_6	Ag/ZnPc/MPP	Quarz	1,5/ 100 / 100	Ag 30			50
M31_7	ZnPc / MPP	ITO 30	100 / 100	Ag 30			51
M31_9	Ag/ZnPc/MPP	ITO 30	1,5/ 100 / 100	Ag 30			51
M35_2b	Ag / ZnPc	ITO 30	5 / 200	Ag 50	10 / 180	M34_2	59
M35_2c	ZnPc	ITO 30	200	Ag 50		M34_2	58
M40_1b	Ag / ZnPc	ITO 30	3,5 / 200	Ag 50	5 / 180	M39_1	62,63
M40_1c	ZnPc	ITO 30	200	Ag 50		M39_1	62
M42_8b	Ag / ZnPc	ITO 30	4,3 / 200	Ag 50	10 / 180	M41_8	60,61
M42_8c	ZnPc	ITO 30	200	Ag 50		M41_8	60
M44_1c	ZnPc / MPP	ITO 30	80 / 80	Ag 50			52,70
M44_2c	ZnPc/Ag/MPP	ITO 30	80 / 2 / 80	Ag 50			52,71
M44_3b	ZnPc/Ag/MPP	ITO 30	80 / 1 / 80	Ag 50			52,71
M44_4	ZnPc / MPP	Quarz	80 / 80	Ag 50			52
M44_6	ZnPc/Ag/MPP	Quarz	80 / 1 / 80	Ag 50			52
M44_9a	ZnPc/Ag/MPP	ITO 30	80 / 1 / 80	Ag 50			71
M45_1	ZnPc/ZnPc/MPP	ITO 30	40 / 40 / 80	Ag 50			53
M45_2	ZnPc/Ag/ZnPc/MPP	ITO 30	40/ 2 / 40 / 80	Ag 50			53
M45_3	ZnPc/Ag/ZnPc/MPP	ITO 30	40/ 1 / 40 / 80	Ag 50			53
M46_1	ZnPc/ZnPc/MPP	ITO 30	40 / 40 / 80	Ag 30			54
M46_2	ZnPc/Ag/ZnPc/MPP	ITO 30	40/ 1 / 40 / 80	Ag 30			54
M46_3	ZnPc/Ag/ZnPc/MPP	ITO 30	40/0,5/40 / 80	Ag 30			54
M47_1b	ZnPc/ZnPc	ITO 30	40 / 160	Ag 50			48,67
M47_2b	ZnPc/Ag/ZnPc	ITO 30	40 / 2 / 160	Ag 50			66,67
M47_3b	ZnPc/Ag/ZnPc	ITO 30	40 / 1 / 160	Ag 50			67
M47_4	ZnPc/ZnPc	Quarz	40 / 160	Ag 50			47
M47_6	ZnPc/Ag/ZnPc	Quarz	40 / 1 / 160	Ag 50			47
M47_8	ZnPc/Ag/ZnPc	ITO 30	40 / 2 / 160	Ag 50			48
M50_2	ZnPc	Quarz	60				37-39

Nr.	Typ	Substrat	Schicht- dicken [nm]	Rück- kontakt [nm]	Ag getempert [min]/[°C]	Ag Inseln aus	Seite
M51 2	MPP	Quarz	60				37-39
M53 2	Ag	ITO 30	4		10 / 180		83,84
M55 1b	Ag / ZnPc	ITO 30	4 / 200	Ag 25	10 / 180	M53 1	57
M56 4	Ag	Quarz	4		10 / 180		45,81,82
M57 4	ZnPc	Quarz	50				45,87
M57 6	Ag / ZnPc	Quarz	4 / 50		10 / 180	M56 6	45,87
M58 1	Ag	ITO 30	16		15 / 180		43,44
M58 4	Ag	Quarz	16		15 / 180		43
M58 6	Ag	Quarz	16				43
M58 8	Ag	ITO 30	16				43,44
M59 2	Ag	ITO 30	8		10 / 180		43,44
M59 4	Ag	Quarz	8		10 / 180		43
M59 6	Ag	Quarz	8				43
M59 8	Ag	ITO 30	8				43,44
M60 2	Ag	ITO 30	2		10 / 180		43,44
M60 4	Ag	Quarz	2		10 / 180		43
M60 6	Ag	Quarz	2				43
M60 8	Ag	ITO 30	2				43,44



Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern bedanken, die durch ihre Unterstützung es ermöglichten, daß diese Arbeit zustanden kommen konnte.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. U. Kreibitz für das interessante, und für die Photovoltaik neue Thema, welches die Clusterphysik mit dem photovoltaischen Effekt in organischen Halbleitern zusammen bringt,

Herrn Prof. Gerlach für die Korrektur dieser Diplomarbeit,

Herrn Dr. Dieter Meissner für die genaue Themenstellung und wissenschaftliche Anleitung sowie für die Möglichkeiten Messungen im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik - 3 im Forschungszentrum Jülich durchführen zu können,

Jörn Rostalski für die intensive Betreuung und die dabei aufgebrachte Geduld, sowie die Simulation der optischen Spektren für die Schichtdickenbestimmungen,

Thomas Haueisen für die Zusammenarbeit im Labor und bei der Entwicklung der vielen Einzelteile der UHV-Aufdampfanlage,

Andreas Bertram für die Erklärung der Meßaufbauten und der HV-Aufdampfanlage, sowie Anregungen und Diskussionen zu den Eigenschaften organischer Farbstoffe,

Cornelia Keutgen, Michael Gartz und Frau Knoll für die Herstellung der TEM-Bilder,

Thomas Müggenburg für die Durchführung und Auswertung der XRR-Messungen,

Almuth Hilger für ergänzende Versuche an der Clusterstrahlanlage,

Boris Rubarth, Joachim Deppe, Stefan Lipps und Christina Antonius für ihre Tips und Anregungen,

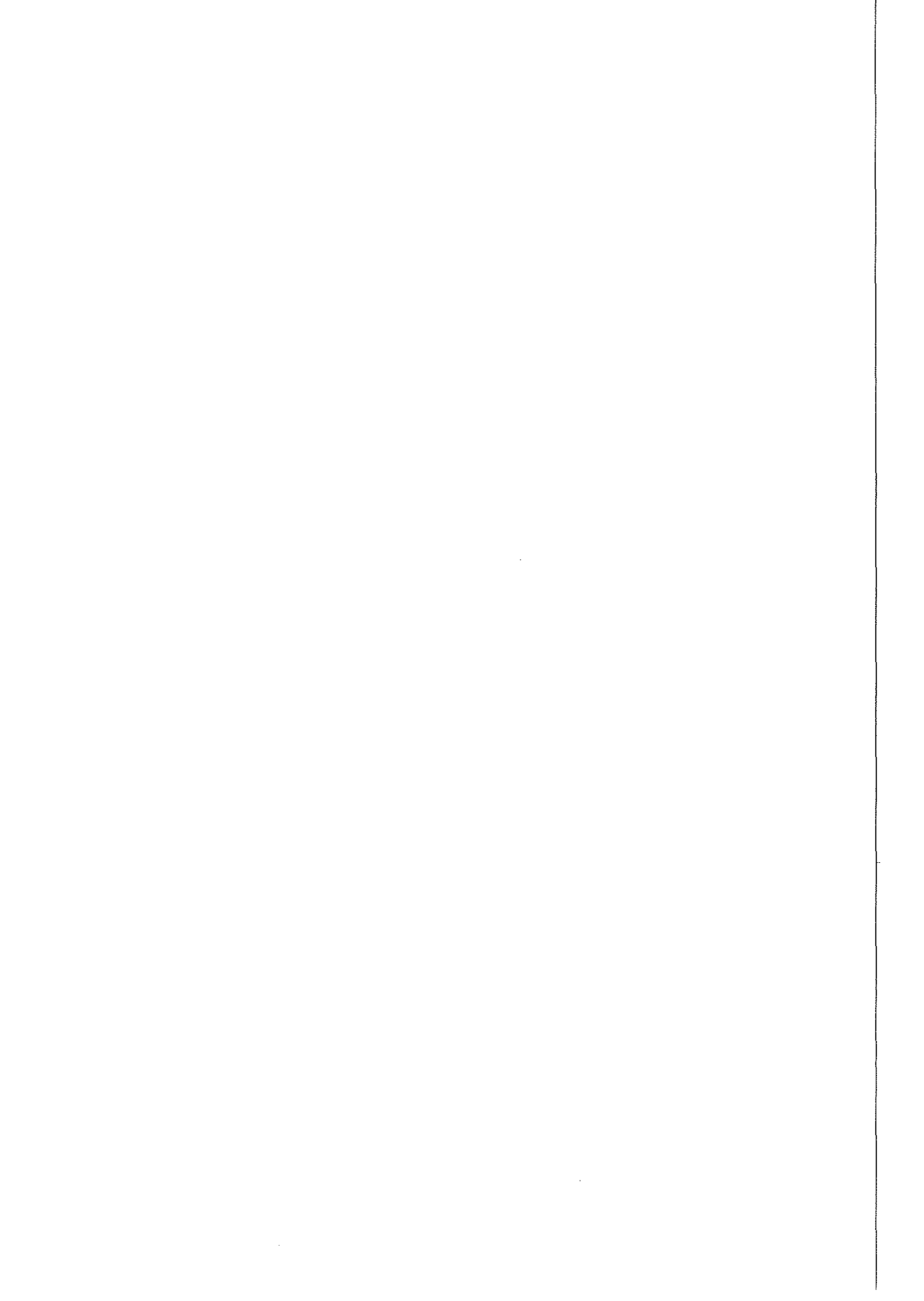
Rolf Neuendorf als Ansprechpartner bei vielen organisatorischen Fragen und Problemen,

und schließlich den Mitarbeitern der elektrischen und mechanischen Werkstätten, die neben den größeren Projekten auch jeder Zeit bei kleineren Problemen schnelle Hilfe leisteten.

Dank auch denjenigen, die ich bei dieser Aufzählung vergessen habe, die einen Dank aber verdient hätten.

Schließlich möchte ich noch meiner Freundin Monika danken, die mich ständig unterstützt hat und vor allem in der Schlußphase dieser Arbeit auf viel gemeinsame Zeit verzichten mußte.





Forschungszentrum Jülich



Jül-3681
Juli 1999
ISSN 0944-2952