

Diindeno-Perylen als Absorber in organischen Photovoltaischen Zellen

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Tobias Roller
aus Konstanz

Hauptberichter: Prof. Dr. Jörg Wrachtrup
1. Mitberichter: Prof. Dr. Peter Michler
2. Mitberichter: Prof. Dr. Jens Pflaum
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Christian Holm

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 2010

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2010

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln verwendet habe. Sämtliche im Sinne oder im Wortlaut anderen Werken entnommen Inhalte wurden als solche mit einer Quellenangabe kenntlich gemacht.

Tobias Roller

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	7
Einleitung	9
Summary	13
1 Grundlagen	17
1.1 Grundlagen der Photovoltaik	17
1.1.1 Das Sonnenspektrum	17
1.1.2 Thermodynamische Betrachtung	18
1.1.3 Funktionsweise organischer Solarzellen	19
1.2 Organische Molekülkristalle und Dünnschichten	24
1.2.1 Festkörper aus polyaromatischen Molekülen	24
1.2.2 Elektromagnetische Anregung	29
1.2.3 Ladungstrennung	36
1.3 Bestimmung der Exzitonendiffusionslänge	38
1.4 Modellierung von Solarzellen	44
1.4.1 Das Feng-Ghosh-Modell	44
1.4.2 Simulation kompletter Zellsysteme	47
1.4.3 Solarzellen unter Last	50
1.4.4 Abschätzung maximaler Wirkungsgrade	53
2 Experimentelles	57
2.1 Verwendete Materialien	57
2.1.1 Organische Halbleiter	57
2.1.2 Transparente Kontaktmaterialien	61
2.2 Probenherstellung	61
2.2.1 Vorbereitung der Probensubstrate	62
2.2.2 Aufdampfen im Hochvakuum	62
2.3 Photovoltaikmessungen	63
2.3.1 Messungen der externen Quanteneffizienz	64
2.3.2 Strom-Spannungskennlinien	66
2.4 Optische Charakterisierung	68
2.4.1 UV/Vis-Spektroskopie	68
2.4.2 Exziton-Quenching-Experimente	68

2.5	Röntgendiffraktometrie	70
3	Ergebnisse	75
3.1	Photolumineszenz-Quenching-Experimente an DIP	75
3.1.1	Raumtemperaturmessungen	75
3.1.2	Tiefemperaturmessungen	77
	Probenherstellung und strukturelle Untersuchung	77
	Optische Untersuchung	79
3.2	C ₆₀ als Akzeptor für DIP	84
3.2.1	Strukturelle Untersuchungen	84
3.2.2	Photovoltaische Untersuchungen der DIP/C ₆₀ -Zellen	85
	Aufbau	85
	Spektraler Photostrom	86
	IV-Charakteristik	86
	Untersuchung der Grenzfläche zwischen C ₆₀ und Ag	87
	Untersuchung der Grenzfläche zwischen ITO und DIP	89
	Modellierung der IV-Kennlinien	89
3.2.3	Photovoltaische Untersuchungen der C ₆₀ /DIP-Zellen	92
	Aufbau	92
	IV-Charakteristik	92
	Bulk Heterojunction Device	94
	Spektraler Photostrom	95
	Modellierung der IV-Kennlinien	98
3.3	BPE-PTCDI als Akzeptor für DIP	102
3.3.1	Strukturelle Untersuchungen	102
3.3.2	Optische Untersuchungen	103
3.3.3	Photovoltaische Untersuchungen	107
	Aufbau	107
	Spektraler Photostrom	107
	Strom-Spannungskennlinien	110
	Temperaturabhängigkeit der Photovoltaik-Parameter	112
	Modellierung der IV-Kennlinien	114
4	Zusammenfassung	117
	Literaturverzeichnis	121
	Tabellenverzeichnis	131
	Abbildungsverzeichnis	133
	Danksagung	135

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Siehe Abschnitt
Abb.	Abbildung	
AM	Air Mass	1.1.1
α -NPD	N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1-1' biphenyl-4,4" diamine	2.1.1
AO	Atomorbital	1.2.1
BCP	Bathocuproin	2.1.1
BPE-PTCDI	Biphenyl-Ethylene-Perylen Tetracarboxyl Diimid	2.1.1
bzw.	beziehungsweise	
ca.	circa	
CCD	Charge-coupled Device	
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin	2.1.1
d.h.	das heißt	
DIP	Diindeno-Perylen	2.1.1
EA	Elektronenaffinität	1.2.1
EQE	Externe Quanteneffizienz	2.3
η_P	Leistungseffizienz	1.4.3
FET	Feldeffekttransistor	
FF	Füllfaktor	1.4.3
F ₁₆ CuPc	Perfluoriertes Kupfer-Phthalocyanin	2.1.1
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital	1.2.1
i.d.R.	In der Regel	
IE	Ionisierungsenergie	1.2.1
IPCE	Incident Photon Conversion Efficiency	2.3
ISC	Inter-System-Crossing	1.2.2
I_{SC} , (J_{SC})	Kurzschlussstrom(-dichte)	1.4.3
ITO	Indium-Zinn-Oxyd	2.1.2

Abkürzung	Bedeutung	Siehe Abschnitt
IV- jew.	Strom-Spannungs- jeweils	1.4.3
LUMO	Niedrigstes besetztes Molekülorbital	1.2.1
MPP	Maximum Power Point, Stelle höchster Leistung	1.4.3
MO	Molekülorbital	1.2.1
NQ	Nicht quenchend	1.3
OD	Optische Dichte	1.2.2
OMBE	Organische Molekularstrahlepitaxie	2.2.2
OPV	Organische Photovoltaik	
PdPc	Palladium-Phthalocyanin	2.1.1
PEDOT:PSS	Poly(ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)	2.1.2
PL	Photolumineszenz	1.3, 1.2.2
PLQ	Photolumineszenzquenching	1.3
PTCBI	Perylen Tetracarboxyl Bisimidazol	
PTCDA	Perylen Tetracarboxyl Dianhydrid	
PV	Photovoltaik	
Q	Quenchend	1.3
q	Elementarladung	
RT	Raumtemperatur	
u.a.	unter anderem	
U_{OC}	Open-Circuit-Spannung, offene Klemmenspannung	1.4.3
UPS	UV-Photoelektronen-Spektroskopie	
UV	Ultraviolett	
UV/Vis	Ultraviolett-sichtbar	2.4.1
VN	Vakuumniveau	1.2.1
z.B.	zum Beispiel	
z.Z.	zur Zeit	

Einleitung

Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, inwiefern sich der organische Halbleiter Diindeno-Perylen (DIP) als Absorber in organischen Photovoltaischen Zellen eignet. In der folgenden Einleitung wird erst das prinzipielle Interesse an der organischen Photovoltaik begründet — sowohl aus ökologischer und wirtschaftlicher, als auch aus physikalischer Sicht — und anschließend die Wahl von DIP als möglicher Absorber motiviert.

Ökologisches und wirtschaftliches Interesse an organischer Photovoltaik

In Zeiten von Klimawandel und knapper werdenden fossilen Brennstoffen steigt der Bedarf an alternativen Energiequellen. Laut der IEA¹ betrug 2007 der weltweite primäre Energieverbrauch 12029 Mtoe (Megatons oil equivalent), das entspricht $5 \cdot 10^{20}$ J. Diese Energiemenge wird von der Sonne während etwa 48 Minuten auf die Erde gestrahlt. Die Photovoltaik kann also sicherlich einen wichtigen Beitrag zu einer nachhaltigen Energieversorgung liefern. Von organischen Halbleitern als Absorbermaterialien für Solarzellen erhofft man sich geringere Produktionskosten als bei Zellen, die auf anorganischen Halbleitern beruhen. Dies begründet sich darin, dass sich die organischen Farbstoffe z.B. drucken und damit Rolle-zu-Rolle prozessieren lassen. Auch entfällt hier die teure und energieaufwändige Aufreinigung der anorganischen Halbleitern.

Um in großem Maßstab wirtschaftlich interessant zu werden, müssen die Kosten der organischen Photovoltaik mit denen konventioneller Energiequellen konkurrieren können. Eine Abschätzung der nach aktuellem Kenntnisstand zu erwartenden Kosten für organische Solarzellen, die mittels Druckverfahren hergestellt werden, wird in [KB09] vorgestellt. Demnach ist bei einer Leistungseffizienz von 5% mit einem Modulpreis von 1.00-2.83 US\$/W_p zu rechnen. W_p ist die Abkürzung für „Watt-Peak“, diese Angabe bezeichnet die tatsächlichen Modulkosten (unabhängig von der Fläche), um bei senkrechter Sonneneinstrahlung nach dem AM1.5-Spektrum (siehe Abschnitt 1.1.1) eine elektrische Leistung von 1 Watt zu erhalten.

Geht man von einer Laufzeit von 5 Jahren aus, werden die tatsächlichen effektiven Energiekosten (Levelized cost of electricity, LEC) auf 0.49-0.85 US\$/kWh geschätzt. Hier kam die gemittelte Sonneneinstrahlung in Kansas City zur Geltung, außerdem wurden noch Faktoren wie die Grundstücks-, Betriebs- und Wartungskosten einer Solarkraftanlage mit einbezogen.

Diese Kosten sind noch nicht konkurrenzfähig, aber geht man hingegen von 15% Effizienz und 20 Jahren Lebensdauer aus, erhält man einen LEC von 0.07-0.13 US\$/kWh. Damit liegen organische Solarzellen unter den Kosten für anorganische Dünnschichtsolarezellen (0.25-0.50 US\$/kWh), allerdings immer noch leicht über denen konventioneller

¹International Energy Agency, www.iea.org

Energiequellen. Zum Vergleich: die Kosten für Energie aus fossilen Brennstoffen betragen z.B. für Kohle 0.01-0.04 US\$/kWh und für Öl 0.06-0.08 US\$/kWh.²

Für die Anwendung als Solarpaneele auf Hausdächern wird erwartet, dass organische Solarzellen ab einer Effizienz von 7-10% bei 7-10 Jahren Laufzeit wirtschaftlich interessant werden[GB08].

Die niedrigeren Herstellungstemperaturen erlauben zusätzlich den Einsatz flexibler Substrate. So wurden z.B. Polymer-Solarzellen auf Polypropylen-Folie aufgetragen [BDBS09] oder als Drähte hergestellt [LEF⁺09]. Die Firma G24-innovations stellte kürzlich einen Rucksack mit integrierten Farbstoffsolarzellen vor[Inn09]. Aufgrund des geringen Gewichts und der Flexibilität wären diese Solarzellen auch für Outdoor-Anwendungen denkbar, z.B. in Zeltwänden. Krebs et al.[KJN⁺09] zeigten in einem Feldversuch, dass die Herstellung von Solarzellen auf Polymerbasis industriell möglich ist.

Organische Photovoltaische Zellen weisen gegenüber ihren anorganischen „Konkurrenten“ noch eine geringere Effizienz und Lebensdauer auf. Eine Übersicht über aktuell erreichte Effizienzen in allen Bereichen der Photovoltaik gibt [GEHW09], diese wird halbjährlich aktualisiert. Bei *Dünnschichtzellen mit kleinen Molekülen* liegen die höchsten erreichten Effizienzen bei 5% in einer Einzelschichtzelle[XRUF05, XURF04a] bzw. 5.7% in einer Tandemzelle[XURF04b]. Als Materialien wurden bei beiden Konzepten C₆₀ und Kupfer-Phthalocyanin genutzt. Im August diesen Jahres veröffentlichte Heliatek eine Pressemitteilung[Hel09], in der von einer 6.07%-Zelle unter Nutzung kleiner Moleküle berichtet wird. Eine wissenschaftliche Veröffentlichung oder Informationen zu den Materialien und der Geometrie der Zelle liegt aber noch nicht vor. Die z.Z. besten *Polymer-basierten Zellen* haben eine Effizienz von 6.1% bei einer Einzelzelle[PRB⁺09] und 6.5% bei einer Tandemzelle[KLC⁺07]. Die höchsten Effizienzen bei *Farbstoffsolarzellen* („Grätzel“-Zellen) liegen bei 11.1%[CIW⁺06, FFK⁺09, HIKY09].

Physikalisches Interesse

Eine Herausforderung ist die Untersuchung und natürlich auch die Beeinflussung jener physikalischen Parameter, die die Funktion und Effizienz einer organischen Solarzelle bestimmen. Dazu gehören vor allem die Absorption der Sonneneinstrahlung, die Diffusionslänge der erzeugten Exzitonen, die Ladungsträgerbeweglichkeit und deren Extraktion an den Kontakten.

Grundlegend werden alle diese Parameter durch die Struktur und die elektronische Konfiguration des Moleküls bestimmt. Durch die Wahl des Moleküls oder durch chemische Modifikation desselben kann z.B. der Absorptionsbereich oder die Position der Molekülorbitale beeinflusst werden. Dies ist u.a. bei den Phthalocyaninen sehr gut zu sehen (siehe Abschnitt 2.1.1), bei denen eine Perfluorierung des Kupferphthalocyanins die Energieniveaus um etwa 1.3 eV absenkt, aber die optische Bandlücke nahezu unverändert lässt.

Neben der Molekülsorte hat auch die Struktur des molekularen Festkörpers einen maßgeblichen Einfluss auf die elektronische Konfiguration und daher auf die relevanten

²Zahlenwerte aus [KB09]

makroskopischen Parameter. Durch die räumliche Anisotropie der meisten organischen Moleküle und deren Übergangsdipolmomente ist nicht nur die Form des Absorptionsspektrums, sondern auch die Stärke der Absorption von der kristallinen Ordnung und der Einstrahlungsrichtung abhängig. Dieser Effekt tritt z.B. besonders intensiv beim Diindeno-Perylen auf, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wird.

Auch die Ladungsträgerbeweglichkeit ist von der Kristallordnung und -richtung abhängig. So werden in Diindeno-Perylen-Kristallen [TP06] bzw. in Dünnschichten [Kar03] unterschiedliche Beweglichkeiten je nach Richtung bzw. Kristallstruktur gemessen.

Aufgrund der aufgeführten Anisotropie und Strukturabhängigkeit ist es in aller Regel nicht möglich, die mit verschiedenen Probengeometrien gemessene Parameter zu vergleichen. Es ist also wichtig, möglichst viele Informationen aus direkten Messungen an Solarzellen zu bekommen, oder unter Verwendung von Probengeometrien, bei denen die maßgeblichen Struktureigenschaften denen der Solarzelle entsprechen.

Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen findet die Trennung der durch Absorption von Licht erzeugten Exzitonen in organischen Solarzellen hauptsächlich an Grenzflächen statt. Damit möglichst viele Exzitonen diese Grenzfläche erreichen, ist eine möglichst große Exzitonendiffusionslänge nötig. Eine hohe strukturelle Ordnung gilt als Grundvoraussetzung hierfür.

Das in dieser Arbeit untersuchte organische Material Diindeno-Perylen (DIP) weist eine weitreichende kristalline Ordnung auf [DSM⁺02, DNS⁺06]. Erste Untersuchungen mit DIP als Absorber in Solarzellen ergaben eine Exzitonendiffusionslänge in der Größenordnung von 100 nm [Neu05, KP08]. Aufgrund dieser beiden Eigenschaften wurde das Hauptinteresse dieser Arbeit auf dieses Material als potentieller Absorber in organischen Solarzellen gelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Exzitonendiffusionslänge in DIP über das Quenching der Photolumineszenz an DIP/Phthalocyanin-Grenzflächen zuerst bei Raumtemperatur gemessen (Abschnitt 3.1.1). Für das beobachtete Verhalten wurde ein analytisches Modell vorgeschlagen (Abschnitt 1.3). Hierbei stellte sich heraus, dass für die komplette Beschreibung des Quenchingverhaltens weitere Informationen benötigt wurden, und so wurden temperaturabhängige Messungen im Bereich von 4.2 bis 300 K vorgenommen. Ziel war es, einen Einblick in die Diffusionsprozesse und deren thermische Aktivierung — z.B. an Korngrenzen — oder Störung durch Phononen zu erhalten (Abschnitt 3.1.2).

Nach diesen grundlegenden Messungen wurden verschiedene Solarzellen mit DIP als Elektronendonator hergestellt. Bei der Untersuchung einer inversen Solarzelle, d.h. mit vertauschten Elektrodenmaterialien, wurde festgestellt, dass DIP auf Bis(Phenyl-Ethylen)-Perylentetracarboxyl Diimid (BPE-PTCDI) amorph aufwächst. Diese Phase wurde bisher noch nicht beobachtet. Durch die entstandene isotrope Verteilung der molekularen Übergangsdipole in der Schicht wurden die optischen Konstanten stark beeinflusst. Eine Analyse der Absorptionsspektren und ein Vergleich mit der Literatur findet sich in Abschnitt 3.3.2.

Einleitung

In den darauf folgenden Abschnitten werden die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen mit BPE-PTCDI und C₆₀ als Akzeptor beschrieben. Hierzu werden die spektrale externe Quanteneffizienz und die Strom-Spannungskennlinien untersucht und mit Modellen verglichen.

Summary

In times of climate change and depletion of fossil fuels a need for alternative and renewable energy sources arises. Photovoltaics are a promising candidate for the direct harvesting of solar energy and its conversion to primary energy. Especially photovoltaic cells based on small molecules offer further advantages due to their low production costs compared to their inorganic equivalents and their tuneable opto-electronic properties.

However, the controlled manipulation of the physical parameters that are responsible for the total cell efficiency and their correlation with the film morphology remain a challenging task. Parameters governing the overall efficiency of photovoltaic devices are the absorption of light, the diffusion length and the dissociation rate of the photo-generated excitons, the charge carrier mobilities and the extraction of the free charges at the contacts.

Even though the special choice of the molecule has a strong influence on most of these parameters, the growth dynamics and the resulting structure of the organic molecular solid plays a major role in the electronic configuration and thus the macroscopic cell parameters. Due to the spacial anisotropy of organic molecules, their electronic orbitals and, as a result, their transition dipole moments, the individual orientation within the solid not only affects the position and the shape of the spectral absorption, but also the total absorption strength. To gain a deeper understanding in the mutual correlation between the microscopic parameters governing the power conversion efficiency of thin film photovoltaic devices diindeno-perylene (DIP) has been chosen as a model system and analysed in this thesis. The pronounced tendency of forming crystalline thin films has a major impact on the absorption characteristics of DIP, as described in section 3.3.2. Besides the optical properties also the charge carrier transport is highly affected by the molecular alignment and the long-range order within the layers. In this context, different charge carrier mobilities have been measured in DIP single crystals [TP06] or thin Films [Kar03] depending on the respective crystalline orientation.

In contrast to their inorganic counter parts, the p/n-junction necessary to dissociate the excitons in organic solar cells is constituted by materials with different energy levels thereby forming a donor/acceptor (D/A) interface. By this architecture it becomes evident that the diffusion of excitons in the absorbing materials towards the D/A interface is a major requirement for high internal and external power conversion efficiencies. In general, DIP thin films show a long-range structural order over almost the entire film thickness [DSM⁺02, DNS⁺06], and first experiments exhibited an exciton diffusion length in the order of 100 nm [Neu05, KP08].

Summary

In a first set of experiments the exciton diffusion length was measured by photoluminescence (PL) quenching at room temperature (see section 3.1.1). The thickness dependent PL data are characterized by an overall decrease of the PL intensity with increasing thickness superimposed by an oscillatory behaviour (shown in fig. 3.2). Furthermore, PL quenching can still be detected up to nominal DIP film thicknesses of about 400 nm. To describe these findings a model was proposed taking into account a non-perfect quenching rate together with interference effects of the internal electric field caused by back-reflection of the incident light at the quencher interface (see section 1.3). Though several features of the PL-characteristics were rendered qualitatively, a quantitative agreement with the measured data could not be achieved by the introduced model. In order to elucidate possible origins of these deviations and to gain further knowledge on the diffusion process and its dependence on temperature, photoluminescence quenching was investigated at temperatures ranging from 4 K to 300 K (see section 3.1.2). Based on this set of data an extended model was proposed which considers the diffusion of quencher molecules along grain boundaries within the DIP exciton transport layer in combination with a spatial anisotropy of the exciton diffusion length. According to this modelling the resulting exciton diffusion length was $L_D = 15$ nm at room temperature, and $L_D \approx 50$ nm at $T < 10$ K. The reason for this enhancement at cryogenic temperatures is attributed to the reduced scattering phenomena and relaxation channels of the generated singlet excitons.

After these fundamental studies of the exciton dynamics and transport properties, bilayer cells were grown by thermal evaporation under high vacuum to evaluate the suitability of DIP as absorption and transport layer under operational conditions. Based on their energy levels bis(phenyl-ethylene)-perylene-tetracarboxylic diimide (BPE-PTCDI) and C_{60} were chosen as electron acceptors in combination with DIP. The choice of these compounds was motivated by the energy difference at the p/n-junction interface that nominally exceeded the exciton binding energy of about 0.5 eV. Beside this energy requirement to allow for exciton dissociation, the HOMO-LUMO level offset at the donor/acceptor interface still renders an open circuit voltage sufficiently high enough for technological applications.

Structural investigations performed by x-ray diffraction revealed an amorphous DIP phase upon deposition on top of the BPE-PTCDI layer. This phase has not been reported before in the literature. Due to the statistical alignment of the individual molecules and their related dipole moments the absorption coefficient in amorphous DIP configuration is found to be five times higher than in crystalline DIP. This absorption enhancement indicates a possible route to increase the otherwise small photocurrent in crystalline DIP photovoltaic cells. Furthermore, the differences between the absorption spectra of the amorphous and crystalline phase were investigated in detail and the individual electronic and vibronic transitions could be identified according to [HSG⁺08]. The observed spectral splitting of the $S_{1,0-0}$ -transition by 0.05 eV in the crystalline phase has been assigned to the two Davydov components of the same electronic transitions.

In order to use the amorphous phase of DIP in photovoltaic cells, the usual layer sequence — transparent conductor / donor / acceptor / metal top contact — had to

be inverted. Even though the inverse layout is expected to be disadvantageously for the total device performance due to the work functions of the respective electrodes the BPE-PTCDI/DIP cells showed a power conversion efficiency of up to 0.54%. Data on the incident power conversion efficiency were modelled using a Feng-Ghosh-model modified for donor/acceptor cells. Caused by the incomplete consideration of all spectral features the exciton diffusion length of $L_D \approx 50$ nm extracted by this model for amorphous DIP has to be regarded as a first rough estimate. For the analyses of the current-voltage-(IV-)behaviour of these cells a model involving a reverse diode was applied. The physical motivation for the introduction of such a diode arises from the high injection barriers imposed by the inverse cell layout. This model revealed a major loss in short-circuit current for cells of this layout.

Cells using C_{60} as electron acceptor showed a power conversion efficiency of up to 0.2%. The IV-curves of the cells at various illumination intensities were analysed and described by a photo-diode with an illumination dependent leakage current. This simulation proves to be in very good accordance with the measured data for the voltage regime below 0.3 V.

Inverted cells of the C_{60} /DIP material combination showed IV-characteristics similar to a photo-diode connected in series with a reverse diode. Again, a possible explanation for this observation might originate from the injection barriers at the respective metal/organic contact interfaces. Measurements over a broad voltage range showed discrepancies from the expected continuous behaviour at $U = -0.4$ V. An explanation and modelling of this deviation and the one described in the previous paragraph could be provided by assuming an interface dipole of 0.2 eV located at the DIP/ C_{60} interface.

For both of the studied acceptors for DIP, C_{60} and BPE-PTCDI, the IV-curves showed a linear dependence of the short-circuit current on the illumination intensity. This indicates that charge carrier recombination and space charging phenomena are negligible effects on the cell efficiencies, as those loss mechanisms would result in a sub-linear behaviour of the short-circuit current. To further improve the current of the DIP-based bilayer cells, the internal quantum efficiency has to be increased. From the results obtained in the course of this thesis two main approaches to further improve the power conversion efficiency of DIP based photovoltaic cells were introduced in section 1.1.3:

A bulk-heterojunction cell with the layer sequence ITO / C_{60} / C_{60} :DIP / DIP / Ag already showed an increase by a factor of two compared to a bare heterojunction architecture, presumably due to the heterojunction interface in combination with the electron and hole transport layers of suited mobilities. In addition, the introduction of α -NPD as exciton blocking layer increased the photo-current of the inverse cell by almost one order of magnitude due to reduced recombination losses at the silver electrodes in spite of a sufficient extraction rate of electrons (see section 3.2.3).

The second strategy to improve the cell would be to increase the open-circuit voltage. To achieve this, doping of the organic materials can be applied to further enlarge the separation of the quasi-Fermi-levels and thus the open-circuit voltage. A deeper knowledge of injection barriers at the interfaces would help to identify the origins of the voltage

Summary

losses and optimize the metal/organic contact interfaces with respect to this property.

In conclusion, this thesis has demonstrated that DIP defines a model system to study the morphological aspects of the photo-physical parameters and to implement cells of high potential for technological applications. Inspired by this work, meanwhile power conversion efficiencies up to 4% have been achieved in planar DIP/C₆₀-bilayer cells [Pfl09].

1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis dieser Arbeit nötigen theoretischen Grundlagen zusammengefasst. Der erste Abschnitt führt in das Gebiet der Photovoltaik ein, mit dem Schwerpunkt auf organischen Absorbermaterialien. Darauf folgt ein Abschnitt, der die physikalischen Eigenschaften organischer Molekulkristalle beschreibt, die für die Funktion von Solarzellen von Bedeutung sind. Für die Bestimmung der Exzitonendiffusionslänge wurde ein Modell entwickelt, dieses wird in dem darauf folgenden Abschnitt behandelt. Nachdem alle nötigen Voraussetzungen geschaffen wurden, endet das Kapitel mit einem Abschnitt über die Modellierung kompletter Donator/Akzeptorzellen und einer Abschätzung maximal erreichbarer Effizienzen.

1.1 Grundlagen der Photovoltaik

In diesem Abschnitt wird als erstes das Standard-Sonnenspektrum AM1.5 eingeführt, das den Photovoltaik-Messungen dieser Arbeit zu Grunde lag. Darauf folgt die thermodynamische Abschätzung einer maximal möglichen Effizienz, die unabhängig vom verwendeten Solarzellenkonzept ist. Schließlich werden organische Donator/Akzeptorzellen vorgestellt und deren Funktionsweise eingegangen.

1.1.1 Das Sonnenspektrum

Damit die Effizienz von Solarzellen verglichen werden kann, wird ein standardisiertes Spektrum benötigt. Die äußeren Schichten der Atmosphäre erreicht ein solarer Energiefluss von etwa 1353 W/m^2 , das Spektrum dieser Strahlung wird als AM0 (AM = Air mass) bezeichnet. Dieses Spektrum ist nahezu gleich dem Schwarzkörperspektrum für eine Temperatur von 5800 K , wie in Abb. 1.1 zu sehen ist.

Ein Teil dieser Strahlung wird von der Atmosphäre absorbiert. Der Teil, der unter senkrechtem Einfall auf der Erdoberfläche ankommt, wird als AM1.0 bezeichnet. Ein für den 48° Breitengrad typisches Spektrum ist das AM1.5, das ebenfalls in Abb. 1.1 gezeigt ist. Dieses hat eine integrale Leistungsdichte von genau 1000 W/m^2 und wird als Standardspektrum zur Kalibrierung von Solarsimulatoren und PV-Zellen genommen. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird das AM1.5-Spektrum oft als „eine Sonne“ bezeichnet.

Wird aus dem AM1.5 Spektrum der Teilchenfluss berechnet und über alle Wellenlängen integriert, erhält man einen Gesamt-Teilchenfluss von $3.89 \cdot 10^{21}$ Photonen/ m^2 .

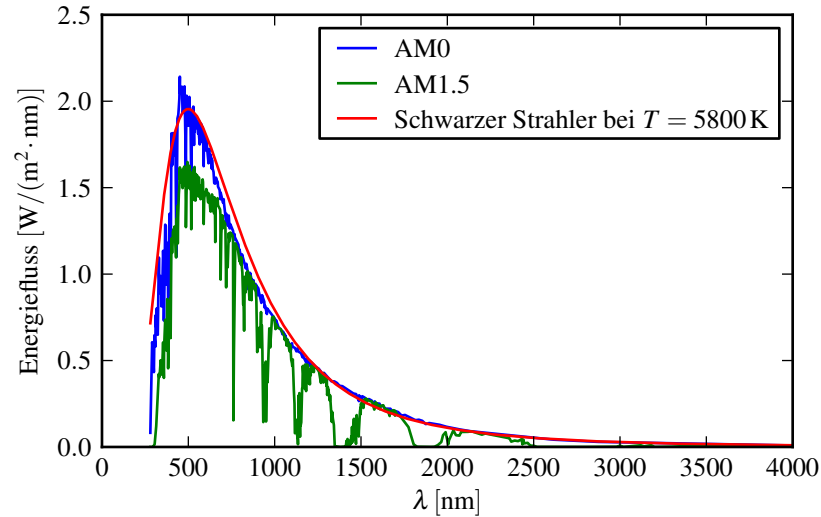


Abbildung 1.1 — Graph des Sonnenspektrums außerhalb der Atmosphäre (AM0), auf der Erde unter gemittelt schrägem Einfall (AM1.5) und das errechnete Spektrum eines schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 5800 K.

Die Quelle für die Spektren ist das National Renewable Energy Laboratory [NRE]

1.1.2 Thermodynamische Betrachtung

In einem ersten thermodynamischen Ansatz [Wü05] wird der maximal mögliche Wirkungsgrad berechnet. Der Prozess der Umwandlung der Strahlungsenergie der Sonne (entropiehaltig) in elektrische Energie (entropiefrei) wird in zwei Umwandlungen aufgeteilt: Zuerst wird die Strahlung von einem schwarzen Körper absorbiert, der, damit er nicht wieder den gesamten Energiefluss emittiert, eine niedrigere Temperatur haben muss als die Sonne. Dieser Aufbau ist in Abb. 1.2 gezeigt. Der absorbierte Energiefluss ist

$$I_{E,\text{abs}} = \sigma \cdot \frac{\Omega_{\text{abs}} A_A}{\pi} T_S^4, \quad (1.1)$$

der (re-)emittierte Energiefluss des Absorbers ist

$$I_{E,\text{em}} = \sigma \cdot \frac{\Omega_{\text{em}} A_A}{\pi} T_A^4, \quad (1.2)$$

nutzbar ist also nur

$$I_{E,\text{nutz}} = I_{E,\text{abs}} - I_{E,\text{em}}. \quad (1.3)$$

Hier ist σ die Stephan-Boltzmann-Konstante der Schwarzkörperstrahlung ($\sigma = \frac{2\pi^2 k^4}{15c^2 \hbar^3}$), T_S die Temperatur der Sonne, T_A die Temperatur des Absorbers, Ω_{abs} der Öffnungswinkel der Absorption und Ω_{em} der Winkel der Emission. Der Wirkungsgrad dieser Umwandlung ist unter der Annahme, dass $\Omega_{\text{abs}} = \Omega_{\text{em}}$:

$$\eta_{\text{abs}} = \frac{I_{E,\text{abs}} - I_{E,\text{em}}}{I_{E,\text{abs}}} = 1 - \frac{T_A^4}{T_S^4} \quad (1.4)$$

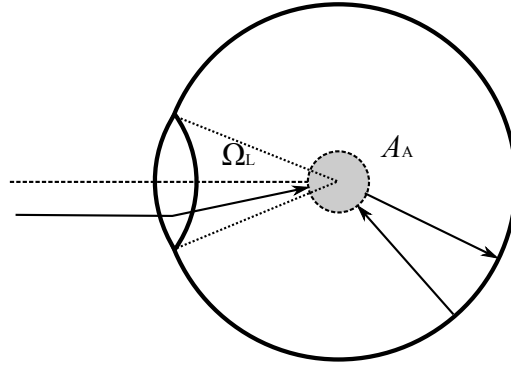


Abbildung 1.2 — Skizze zur Absorbergeometrie für die thermodynamische Betrachtung (nach [Wü05]). Sonnenlicht wird durch die Linse auf den Absorber (mit der Fläche A_A) gebündelt, der die Sonne unter dem Winkel Ω_L sieht. Um den Absorber ist außerdem eine reflektierende Kugel angeordnet, die Verlusteffekte durch Emission minimiert.

Im zweiten Schritt wird die absorbierte Wärme idealerweise von einer Carnot-Maschine in elektrische Energie umgewandelt, die die Entropie genau erhält. Entropie kann nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht vernichtet werden, wohl aber in einem Wärmebad (Temperatur T_0) mit einem „Entropiefluss“ I_S gespeichert werden. Vom nutzbaren Energiefluss nach der Absorption bleibt also nur noch ein Teil, der für elektrische Energie zur Verfügung steht:

$$I_{E,el} = I_{E,nutz} - I_S T_0 = I_S T_A - I_S T_0 \quad (1.5)$$

Der Carnot-Wirkungsgrad ist also

$$\eta_C = \frac{I_{E,el}}{I_{E,nutz}} = 1 - \frac{T_0}{T_A}, \quad (1.6)$$

der Gesamtwirkungsgrad dieses Modells daher

$$\eta = \left(1 - \frac{T_A^4}{T_S^4}\right) \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_A}\right). \quad (1.7)$$

Eine graphische Auftragung dieser Effizienz ist in Abb. 1.3 für $T_0 = 300\text{ K}$ und $T_S = 5800\text{ K}$ dargestellt. Das Maximum ist 85% und liegt bei einer Absorberrtemperatur von $T_A = 2478\text{ K}$.

1.1.3 Funktionsweise organischer Solarzellen

Die einfachste organische Dünnschichtsolarzelle besteht aus einer Absorberschicht zwischen (metallischen) Elektroden. Die erzeugten Exzitonen werden durch die Schottky-Barriere an einer der Elektroden getrennt. Tang et al. erreichten 1975 mit einer Chlorophyll-Solarzelle eine Energieumwandlungseffizienz von etwa $10^{-3}\%$ [TA75]. Eine weitere Zelle diesen Typs mit einem Merocyanin-Absorber wurde von Feng und Ghosh

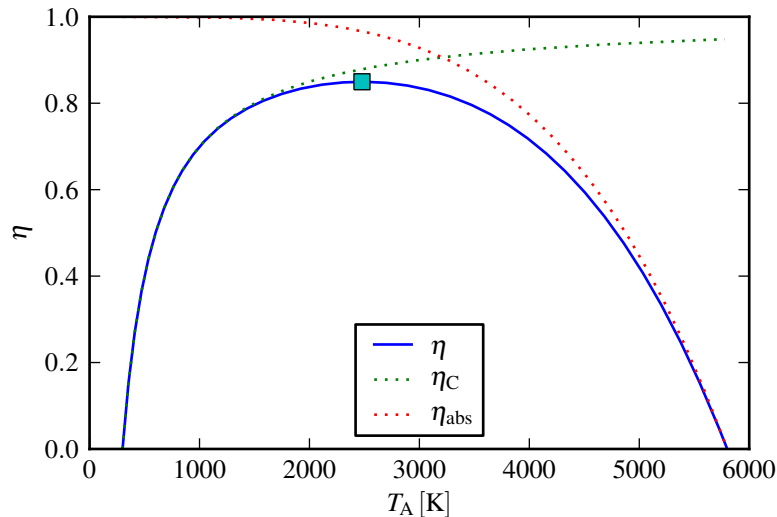


Abbildung 1.3 — Berechnung des maximalen Wirkungsgrades einer Solarzelle bei $T_0 = 300$ K und $T_S = 5800$ K. η_{abs} ist die Effizienz der Absorption von Sonnenstrahlung durch einen Schwarzkörper (nach Gleichung(1.4)), η_C ist die Carnot-Effizienz (Gleichung (1.6)) und η die Gesamteffizienz. Außerdem ist noch das Maximum der Effizienz durch das Quadrat angedeutet.

ausführlich beschrieben [GF78]. Dieses Konzept hat aber durch die Rekombinationsverluste an den Elektroden und den geringen Absorptionsbereich einer einzelnen Schicht eine geringe Effizienz. Da dieser Zellentyp in dieser Arbeit nicht genutzt wurde, sei hier auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet.

Donator/Akzeptor-Zellen

Eine planare Donator/Akzeptor-Zelle ist ein Bilagen-Konzept, bei dem Exzitonen an der Grenzfläche zweier organischer Materialien getrennt werden. Diese werden so gewählt, dass sich die HOMO- und LUMO-Niveaus an der Grenzfläche mindestens um die Exzitonen-Bindungsenergie unterscheiden. Idealerweise absorbieren die beiden Materialien in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, damit möglichst viel des Sonnenspektrums zur Exzitonenerzeugung ausgenutzt wird. Eine der wohl am besten untersuchte Zelle dieses Typs wurde von Tang 1986 vorgestellt [Tan86]. Als Materialkombination verwendete Tang Kupfer-Phthalocyanin und Perylen Tetracarboxyl Bisimidazol, die Zelle brachte eine Leistungseffizienz von 1%.

Die schematische Zeichnung einer Bilagen-Zelle ist in Abb. 1.4 gezeigt. Im oberen Teilbild sind jeweils die einzelnen Schichten der Donator/Akzeptor-Zelle gezeigt, im unteren das zugehörige Energiediagramm. In einem solchen Energiediagramm werden Exzitonen häufig als gebundener Zustand von Elektronen und Löchern eingezeichnet, wobei das Energieniveau des Elektrons um $E_B/2$ unterhalb des LUMOs und das Energieniveau des Loches um $E_B/2$ oberhalb des HOMOs liegt (hier ist E_B die Exzitonenbindungsenergie). Streng genommen ist das nicht richtig, da es sich bei einem Exziton um ein neutrales

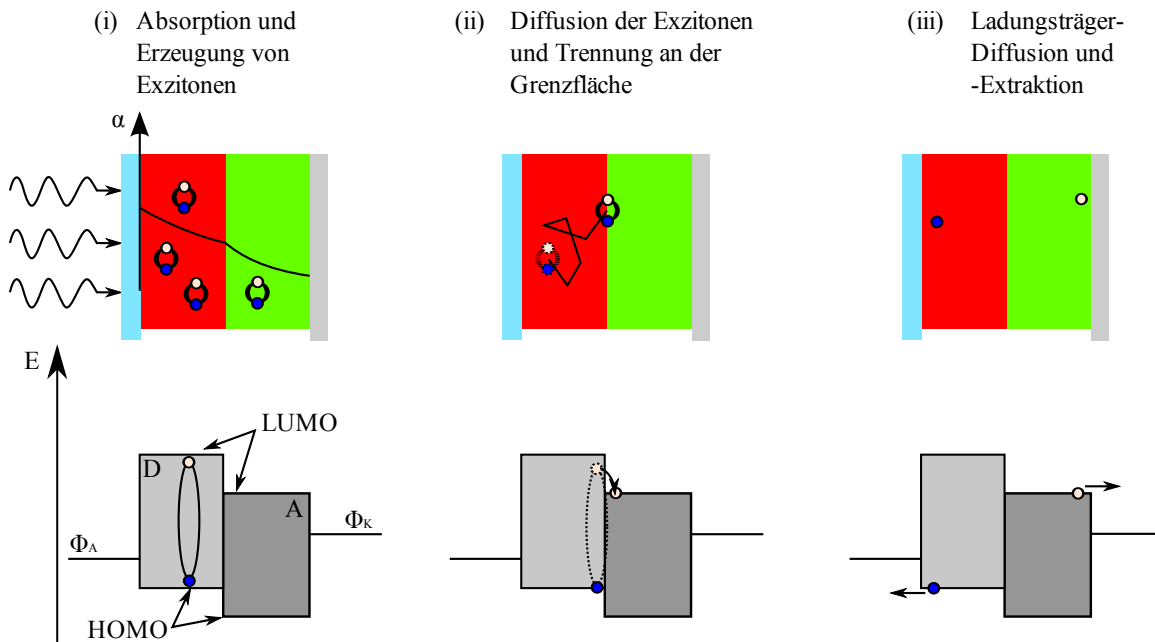


Abbildung 1.4 — Funktionsweise einer organischen Bilagen-Donator/Akzeptor-Zelle. Der obere Teil zeigt die schematische Zeichnung der Zelle, während unten die Energieniveaus gezeigt sind. Hier steht „D“ für den Donator, „A“ für den Akzeptor, Φ_A und Φ_K sind die Arbeitsfunktionen der Anode und der Kathode, LUMO das niedrigste unbesetzte Energieniveau, HOMO das höchste besetzte Energieniveau. Die einzelnen Schritte werden im Text erläutert.

Quasiteilchen handelt, während die Molekülorbitale das Potential für ein zusätzliches einzelnes Elektron bzw. Loch, also das Radikalanion oder -kation, beschreiben. Trotzdem hat sich diese Darstellung etabliert und dient der Veranschaulichung von einem gebundenen Zustand, dessen Bindungsenergie etwas kleiner ist als die Bandlücke der Transportbandes.

Im ersten Schritt (Abb. 1.4 (i)) werden Photonen absorbiert und Exzitonen erzeugt. Außerdem ist in diesem Teilbild das Absorptionsprofil nach Bert-Lambert-Bouguer (Gleichung (1.15)) eingetragen. Dieses Absorptionsprofil gibt die anfängliche Exzitonenkonzentration an. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert und ein Exziton erzeugt wird, sei η_A . Im unteren Teilbild ist das Energieschema der Zelle für ein Exziton im Donatormaterial gezeigt, auf die gleiche Weise kann das Exzitonen auch durch Absorption im Akzeptormaterial gebildet werden.

Während ihrer natürlichen Lebensdauer können die Exzitonen in der organischen Schicht diffundieren (Abb. 1.4 (ii)). Mit der Effizienz η_{ED} treffen sie während dieser Zeitspanne auf die Organik/Organik-Grenzfläche. Durch den Potentialunterschied bzw. den Grenzflächendipol wird das Exziton mit der Effizienz η_{CT} getrennt (CT für „Charge Transfer“). Diese Effizienz muss noch um die Wahrscheinlichkeit der Rekombination aus einem Charge-Transfer-Exzitonischen Zustand korrigiert werden. Die freien Ladungsträger diffundieren ohne externes Feld und können an der Anode/Donator-Grenzfläche

1 Grundlagen

als Löcher bzw. an der Kathode/Akzeptor-Grenzfläche als Elektronen in die Elektrode übergehen. Dies geschieht mit der Effizienz η_{CC} (CC für „Charge Collection“).

Die Gesamteffizienz der Zelle, die sogenannte „Externe Quanteneffizienz“, berechnet sich also als

$$\eta_{EQE} = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC} = \eta_A \cdot \eta_{IQE}, \quad (1.8)$$

und ist die Wahrscheinlichkeit, dass aus einem eintreffenden Photon ein extrahierter Ladungsträger resultiert. Außerdem wird hier die „Interne Quanteneffizienz“ η_{IQE} eingeführt, welche die in Bezug auf die Absorptionswahrscheinlichkeit korrigierte externe Quanteneffizienz darstellt.

Da die Gesamteffizienz auf die kleinste Teileffizienz begrenzt ist, lohnt es sich, diese genauer zu betrachten [PYF03]. Der Ladungstransfer an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche findet auf einer Zeitskala von 100 Femtosekunden statt [ZBC⁺01, vHJL⁺01] und ist damit viel schneller als konkurrierende Prozesse, wie etwa die Diffusion. Diese findet bei Singulett-Exzitonen auf der Zeitskala von Nanosekunden statt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass η_{CT} nahe bei 1 liegt.

Die Effizienz der Ladungsträgerakkumulation an den Elektroden hängt von der Beweglichkeit im Material und dem internen Feld ab. Werden freie Ladungsträger schneller erzeugt als sie durch den reinen Diffusionsstrom an die Elektroden kommen können, entsteht eine Raumladung. Diese Raumladung kann verhindern, dass sich die Ladungsträger von dem Charge-Transfer-Zustand an der Grenzfläche entfernen können. Statt dessen können diese Ladungsträger dann direkt oder über Grenzflächenzustände rekombinieren. Dadurch wird die Gesamteffizienz der Zelle als Funktion der Ladungsträgerkonzentration verringert. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wird bei Photovoltaischen Messungen die Beleuchtungsintensität variiert und dabei der Kurzschlussstrom untersucht (siehe auch Abschnitt 2.3).

Die Effizienz für die Exzitonendiffusion zur Grenzfläche η_{ED} hängt zum einen von intrinsischen Materialparametern, wie die Kopplung an Vibronen oder Phononen, ab. So bestimmen Lebensdauer und Diffusionskonstante der Exzitonen die Diffusionslänge, die zudem durch extrinsische Größen wie die Morphologie und die Reinheit des Materials beeinflusst werden. Außerdem wird die Exzitonendiffusion durch die zellabhängigen Randbedingungen beschränkt, wie die Quenching-Güte an den Grenzflächen. Idealerweise ist die Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor perfekt trennend, und die anderen Grenzflächen sind perfekt nicht-trennend und verhindern die Rekombination der Ladungsträger. Letzteres wird in der Praxis durch Exzitonen-Blocker („Exciton blocking layer“, EBL) verwirklicht, näheres dazu im nächsten Abschnitt.

Aufgrund der beschränkten Exzitonendiffusionslänge ist bei dünneren Schichten die Wahrscheinlichkeit größer, die Donator/Akzeptor-Grenzfläche zu erreichen.

Im Gegensatz zu η_{ED} wirkt sich eine kleine Schichtdicke bei der Absorptionseffizienz η_A negativ aus. Unter der Annahme, dass jedes absorbierte Photon ein Exziton erzeugt, ist $\eta_A = 1 - \exp(-\alpha \cdot d)$, mit der Absorptionskonstante α und der Schichtdicke d . Die Absorptionskonstante selber ist wie die Exzitonendiffusionslänge material- und strukturabhängig. Es gilt also die Schichtdicken und die Struktur des Materials, sofern diese beeinflussbar ist, aufeinander abzustimmen.

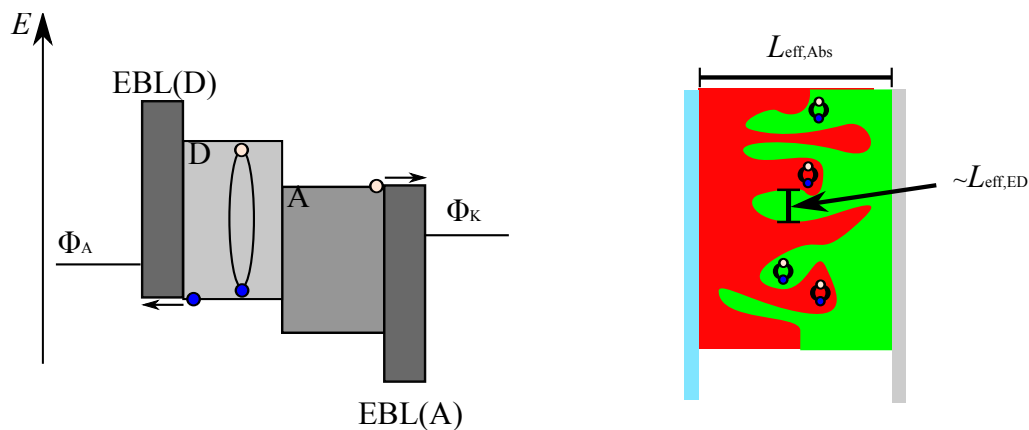


Abbildung 1.5 — links: Energieschema für Exzitonen-Blocker-Schichten für die Donator- (D) und Akzeptor-Grenzfläche (A). Durch die Anpassung an die jeweiligen HOMO- bzw. LUMO-Niveaus können Exzitonen nicht passieren, einzelne Ladungsträger der gewünschten Polarität hingegen schon.

rechts: Schema einer organischen Bulk-Heterojunction-Zelle. Durch die große Oberfläche der Donator/Akzeptor-Grenzfläche muss ein Exziton nur einen relativ kurzen Weg zurücklegen, um getrennt werden zu können. Die effektive Länge für die Exzitonendiffusion ist als $L_{\text{eff,ED}}$ bezeichnet, die der Absorption als $L_{\text{eff,Abs}}$.

Verbesserungen des D/A-Konzepts

Am häufigsten wird durch neue oder variierte Zellkonzepte versucht, η_{ED} und η_{A} zu erhöhen, da diese Teileffizienzen die Gesamtzelle am stärksten beeinflussen.

So wird oft die Absorptionskonstante eines Materials als gegeben angenommen, auch wenn sie durch strukturelle Änderungen, z.B. Änderungen der molekularen Orientierung, beeinflusst werden könnte. Um die Gesamtabsorption der Zelle trotzdem zu erhöhen, wird bei der Wahl des zweiten Materials darauf geachtet, dass es in komplementären Wellenlängenbereichen absorbiert. Dies bringt aber oft die Schwierigkeit mit sich, dass dann auch die Bandlücken der Absorber sehr unterschiedlich sind und die Exzitonentrennung an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche beeinträchtigt werden kann.

Ein weiterer Ansatz sind Tandemzellen, bei denen zwei Donator/Akzeptor-Paare nacheinander aufgebracht werden, getrennt von einer Rekombinationsschicht [ADLB09, DFA⁺07]. Bisher wurden erst wenige rein-organische Tandemzelle vorgestellt [YZW⁺08]. Ein Beispiel, bei dem Silber-Nanopartikel als Rekombinationsschicht zwischen zwei CuPc/PTCBI-Zellen genutzt werden, wurde von Rand, et al. vorgestellt [RPF04].

Um die Effizienz der Exzitonendiffusion zu erhöhen, ist auch die Grenzfläche zwischen Absorbermaterialien und Elektroden maßgeblich. Zum einen wird häufig das Wachstum der abgeschiedenen molekularen Schichten vom Substrat beeinflusst und kann so optische und elektronische Veränderungen hervorrufen. Außerdem kann es zu Interdiffusion kommen, z.B. beim Aufdampfen von Gold auf DIP, siehe Abschnitt 2.1.1 und [DSK⁺02, DSK⁺03]. Außerdem bewirkt eine metallische Elektrode häufig eine Schottky-Barriere infolge eines Grenzflächendipols, an der Exzitonen unerwünscht getrennt werden

oder rekombinieren. Diese elektronischen Probleme lassen sich mit Exzitonen-Blockerschichten verhindern, wie das Energiediagramm in Abb. 1.5(links) zeigt. Exzitonen-Blocker werden so gewählt, dass durch eine Anpassung an das HOMO (Donator-seitig) bzw. LUMO (Akzeptor-seitig) nur eine Ladungsträgersorte die Schicht passieren kann. Oft haben Exzitonen-Blocker auch morphologische Effekte, wie das Verhindern von Interdiffusion der Metallkontakte.

Ein Konzept, das sowohl η_{ED} als auch η_A beeinflusst, indem es deren Abhängigkeit von der Materialdicke entkoppelt, ist das der Bulk-Hetero-Junction. Bei diesem von Peumans vorgestellten Konzept (siehe u.a. [PUF03]), wird die Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor infolge einer Durchmischung stark vergrößert, wie in Abb. 1.5(rechts) dargestellt. Dies erreicht man z.B. durch Co-Evaporation oder durch Spincoating in einer passenden Mischung. Sobald die Mischschicht perkoliert, können Ladungsträger zu den Elektroden abfließen. Durch die stark vergrößerte Oberfläche ist der von den Exzitonen effektiv zurückzulegende Weg von der Grenzflächenstruktur abhängig, und liegt im allgemeinen im Bereich der Exzitonendiffusionslänge. Die Effizienz der Absorption hängt weiterhin von der Schichtdicke ab, die nun größer gewählt werden kann. Nachteilig wirken sich bei diesem Konzept die erhöhte Wahrscheinlichkeit der Paar-Rekombination und die erhöhten Verluste beim Transport aus, sodass eine genaue Kontrolle der Herstellungsparameter für die Optimierung der Zelle nötig ist.

1.2 Organische Molekulkristalle und Dünnschichten

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen organischer Festkörper beschrieben, welche für das Verständnis organischer Solarzellen nötig sind.

1.2.1 Festkörper aus polyaromatischen Molekülen

Um photovoltaische Bauteile aus organischen Materialien realisieren zu können, werden Moleküle benötigt, die im Festkörper definierte halbleitende Eigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit polyaromatische Moleküle untersucht. In diesen sind die das Grundgerüst bildenden C-Atome in der (xy)-Ebene sp^2 -hybridisiert, wobei die kovalente intramolekulare Bindung hauptsächlich von lokalisierten σ -Bindungen bestimmt wird. Das verbleibende p_z -Orbital steht senkrecht dazu. Diese p-Orbitale können in der Molekülebene überlappen und ein delokalisiertes π -System bilden. Dieses π -System trägt nur in geringem Maße zur Bindung bei.

Durch die geringen Anregungsenergien in den π -Systemen von nur wenigen eV liegen die optischen Übergänge meist im sichtbaren bzw. im nah-infraroten oder nah-ultravioletten Bereich.

Im Gegensatz zu chemischen Elementen besitzen organische Moleküle abgeschlossene Orbitale. Kovalente Bindungen zwischen den Bauteilen eines Festkörpers, bei denen gemeinsame Bindungselektronen genutzt werden, kommen hier also nicht in Betracht.

Um zu einem Festkörper kondensieren zu können, treten bei organischen Molekülen hauptsächlich folgende Kräfte auf¹:

Dipolkräfte: Besitzen zwei Moleküle permanente Dipolmomente p_1 und p_2 , wird die Bindung von Dipolkräften dominiert. Diese sind bei parallel orientierten molekularen Dipolen proportional zu $\frac{p_1 p_2}{r^4}$, wobei r der Abstand der Moleküle ist.

Induktionskräfte: Ein Molekül mit einem permanenten Dipol p_1 kann ein anderes, unpolares Molekül durch Induktion polarisieren. Dann verhält sich auch das unpolare Molekül wie ein Dipol und es kommt zu einer Anziehung zwischen den beiden Molekülen. Die Kraft ist in diesem Fall $F \propto \frac{\alpha p_1^2}{r^7}$, wobei α die Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls ist.

Dispersionskräfte: Die bisher beschriebenen Kräfte erklären nicht, wie unpolare Moleküle wie Anthrazen oder das in dieser Arbeit verwendete Diindeno-Perylen einen Festkörper ausbilden können. Diese Moleküle haben zwar keinen permanenten Dipol, allerdings kann es durch Ladungsfluktuationen im π -System zur Ausbildung eines kurzzeitigen Dipols kommen. Dieser kann dann ähnlich wie bei den Induktionskräften einen Dipol in einem benachbarten Molekül induzieren. Hier ist die Kraft $F \propto \frac{\alpha^2 A}{r^7}$, wobei A einen Formfaktor darstellt. Dieser steht allgemein für die räumliche Anisotropie organischer Moleküle. Durch die Niederdimensionalität des π -Systems ist auch die Polarisierbarkeit anisotrop. Diese dispersiven Kräfte sind die wesentliche Ursache für die beobachteten van-der-Waals Wechselwirkungen in Kristallen aus neutralen Spezies.

Abstoßungskräfte: Entsprechend atomaren Verbänden gibt es auch zwischen organischen Molekülen Abstoßungskräfte, die einen minimalen Abstand zwischen den Molekülen definieren. Diese stammen von den in σ -Bindungen stark lokalisierten Elektronen. Das Pauli-Prinzip und die Coulomb-Wechselwirkung verhindern, dass sich Moleküle infinitesimal nah annähern. Diese Kräfte sind im Allgemeinen nur unter großem Aufwand zu berechnen.

Eine übliche Näherung für das aus dispersiven und abstoßenden Kräften resultierende Potential ist das *Lennard-Jones-Potential*, wobei häufig von einem Abstoßungspotential, das proportional zu r^{-12} ist, ausgegangen wird:

$$V = \frac{C}{r^{12}} - \frac{A}{r^6} \quad (1.9)$$

C ist hier eine Konstante die über den Gleichgewichtsabstand r_0 mittels $\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$ bestimmt wird, $A r^{-6}$ kommt von der Integration über die dispersive Kraft.

¹außer Betracht gelassen werden hier ionische Moleküle, die eine Art Ladungstransfer-Salz ausbilden können.

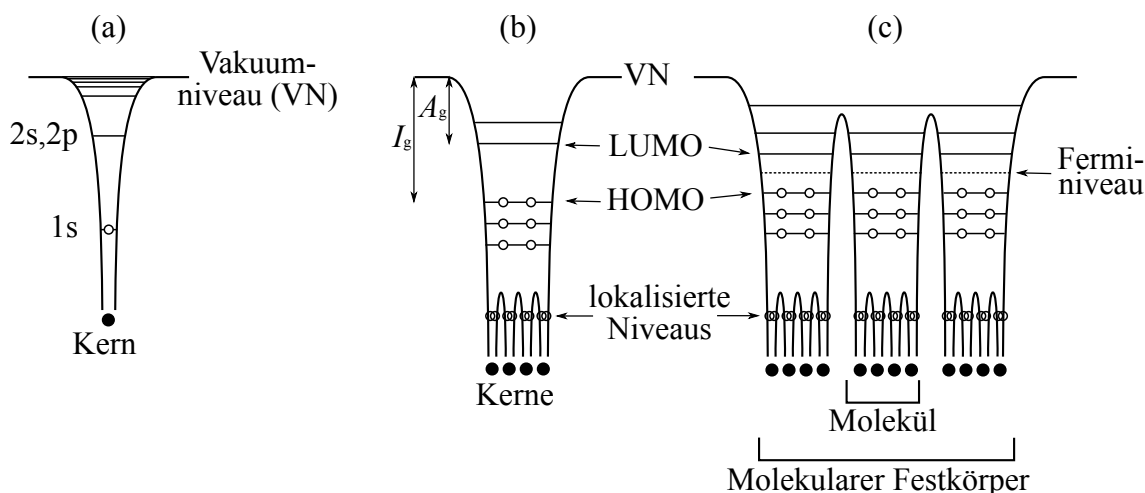


Abbildung 1.6 — Übergang der elektronischen Struktur vom Atom (a) über ein Molekül (b) zum Molekulkristall (c) (nach [ISIS99]), Erklärung der Symbole im Text.

Alle diese Kräfte sind kurzreichweitig, wodurch die molekularen Abmessungen und die intramolekularen Schwingungsfrequenzen nur schwach beeinflusst werden. Bedeutender ist der Einfluss auf die elektronische Struktur, worauf im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

Elektronische Struktur

Kondensieren organische Moleküle zu einem Molekulkristall, ändert sich die elektronische Struktur des Kristallverbundes. In Abb. 1.6 sind die Energieniveaus der Elektronen bei diesem Übergang dargestellt. In Teilbild (a) ist das Coulomb-Potential eines einzelnen Atoms gezeigt. In diesem Potential gibt es diskrete Atomorbitale (AO), und oberhalb des Vakuum-Niveaus (VN) kann ein Elektron der elektrostatischen Anziehungskraft des Atomkerns entkommen. (b) zeigt die Energieeigenzustände mehrerer, zu einem Molekül vereinter Atome. Tief liegende AOs bleiben lokalisiert, während höhere delokalisierte AOs Molekülorbitale (MO) ausbilden. Das tiefste noch besetzte MO wird als HOMO („highest occupied molecular orbital“) bezeichnet, das tiefste unbesetzte als LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“). Außerdem ist die Elektronenaffinität A_g und die Ionisierungsenergie I_g , jeweils im Gaszustand, gezeigt.

In Teilbild (c) bilden mehrere Moleküle einen Molekulkristall. Die elektronische Struktur wird von den Nachbaratomen beeinflusst, wobei es sich oft nur um eine Verschiebung der Niveaus handelt, siehe auch Abschnitt 1.2.2. Obwohl die Molekülorbitale teilweise noch lokalisiert sind, bietet sich ein Analogon mit dem Valenz- und Leitungsband in anorganischen Halbleitern an, da für den Ladungsträgertransport ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO angehoben werden muss und dort die Möglichkeit hat, sich im Kristall zu bewegen. Im Festkörper ist zusätzlich noch das Fermi-niveau E_F eingetragen. Da die Zustände nach der Fermi-Statistik besetzt werden, ist die Definition der Fermienergie zulässig.

Durch die Polarisierung der Moleküle vergrößert sich die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie wird kleiner. Dadurch wird auch der Abstand HOMO-LUMO gegenüber dem des freien Moleküls in der Gasphase geringer.

Energieniveaus an Grenzflächen

Prinzipiell treten an Grenzflächen zwischen unterschiedlichen halbleitenden Materialien zwei Effekte auf: Direkt an der Grenzfläche kommt es zur Anpassung der Fermi-niveaus, während über eine gewisse, material- und dotierungsabhngige Distanz Verbiegungen der Energieniveaus auftreten.[AWA⁺09, L95]

Zuerst soll der Kontakt zwischen Metallen und (organischen) Halbleitern betrachtet werden. Kommen zwei Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Kontakt, kommt es zum Ladungsaustausch. Durch diesen bildet sich auf der Halbleiterseite eine Verarmungszone und infolge dessen ein Grenzflächendipol, der diesem Austausch entgegen wirkt. Die Tiefe der Verarmungszone und die Stärke des Grenzflächendipols hängen stark von der Art und der Konzentration mobiler Ladungsträger ab.

In einem materialabhängigen Abstand von der Grenzfläche wird dieser Effekt durch die aufgebaute Raumladung abgeschirmt und die Energieniveaus verlaufen flach. Diese Situation ist in Abb. 1.7 (a) und (b) dargestellt. Da das Fermi-niveau in diesem Beispiel höher liegt als das des Metalls, fließen Elektronen in das Metall. Die Ansammlung negativer Ladung wirkt einem weiteren Ladungstransfer entgegen, daher kommt es zur in (b) gezeigten Bandverbiegung. Der Potentialhub infolge der Bandverbiegung eV_{bi} wird Schottky-Barriere genannt, und kann dazu genutzt werden Exzitonen zu trennen, siehe Abschnitt 1.1.3.

Im Metall ist die Dichte mobiler Ladungsträger so hoch, dass die Abschirmung auf ca. einer Monolage erfolgt. Maßgeblich ist hier die Thomas-Fermi-Abschirmlänge

$$r_{TF} \approx \frac{\sqrt{a_0}}{2n^{1/6}}. \quad (1.10)$$

Hier ist a_0 der Bohrsche Radius und n die Elektronendichte. Bei Kupfer mit einer Elektronendichte von $n = 8.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [L95] ergibt sich $r_{TF} = 0.55 \text{ \AA}$.

Im organischen Festkörper gibt die Debye-Länge eine Näherung für die Breite der Bandverbiegung an [L95]:

$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0 \epsilon}{2e^2 n}} \quad (1.11)$$

Bei PTCDA ist $n = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [For03], damit ergibt sich $r_D \approx 65 \text{ nm}$.

Durch die um etwa drei Größenordnungen größere Abschirmlänge in organischen Halbleitern ergibt sich eine Bandverbiegung über mehrere Monolagen.

Kommt es zum Kontakt zwischen zwei (organischen, jeweils dotierten) Halbleitern, ist der Fall ähnlich, nur dass sich die Bandverbiegung in beiden Materialien bemerkbar macht. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 1.7 (c) und (d) gezeigt. Durch Dotierung der Halbleiter kann dieses Verhalten beeinflusst werden. Je besser die Fermi-niveaus durch Dotierung aufeinander abgestimmt werden, desto kleiner ist die Bandverbiegung.

1 Grundlagen

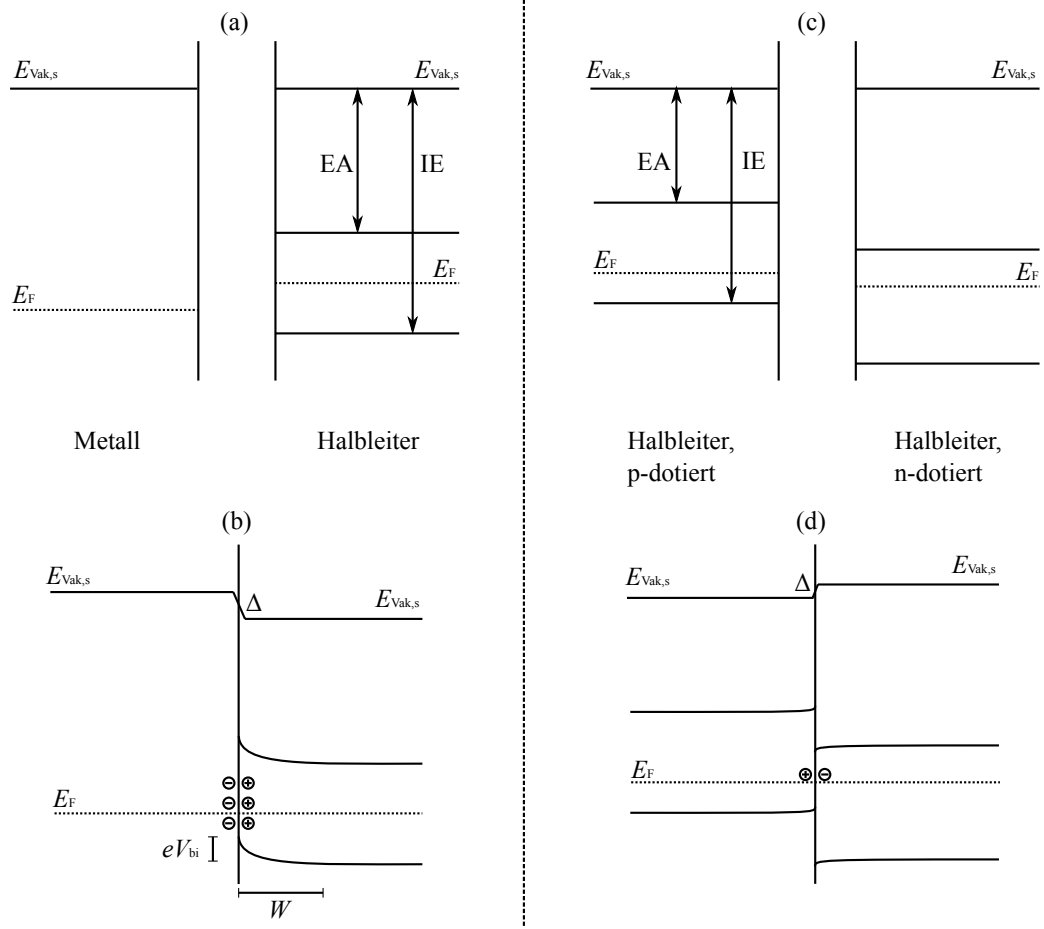


Abbildung 1.7 — Anpassung der Energieniveaus und Bandverbiegung vor ((a) und (c)) und nach ((b) und (d)) dem Kontakt.

$E_{\text{vak},s}$: Vakuumniveau an der Oberfläche, E_F : Fermienergie, EA: Elektronenaffinität, IE: Ionisierungsenergie, Δ : Grenzflächendipol, V_{bi} : Built-In-Potential, W : Abschirmungstiefe.

Durch das entstandene gemeinsame Fermienergielevel und die Anpassung von HOMO und LUMO ergibt sich ein Grenzflächendipol Δ , der in den Teilbildern (b) und (d) gezeigt ist. Neben dem Ladungstransfer gibt es noch weitere mögliche Ursachen für die Ausbildung eines Grenzflächendipols. So kann es zum Beispiel beim Aufdampfen von Alkalimetallen auf Organik durch die starke Reaktivität und die hohe Temperatur der Metallatome zu chemischen Reaktionen kommen.

Eine weitere Möglichkeit, Grenzflächendipole zu beeinflussen, sind ultradünne Schichten, die zwischen den Materialien aufgebracht werden. So wurde z.B. in [HTM97] ein dünner LiF-Film zwischen die Ag-Elektrode und den organischen Elektronenleiter Alq_3 aufgebracht, der die Injektionsschwelle für Elektronen absenkte. Norbert Koch et al. haben mit UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) gemessen, dass eine dünne Pentazen-Chinon-Schicht zwischen Silber und Pentazen die Injektionsschwelle für Löcher von 1.1 eV auf 0.45 eV absenkt [KSJ⁺06]. Am 3. Physikalischen Institut hat Peter Nill bei

FET-Messungen festgestellt, dass eine ultradünne Schicht Pentazen-Chinon zwischen Au und Pentazen die Injektionsbarriere für Löcher von 0.5 eV auf 0.15 eV absenkt [Nil07].

Auch die Orientierung der organischen Moleküle hat einen starken Einfluss auf die elektronische Konfiguration der Grenz- und Oberflächen, die Ionisierungsenergie bzw. die Elektronenaffinität kann je nach Kristallrichtung um mehrere Zehntel Elektronenvolt variieren. Wegen dem großen Einfluss auf die Funktionalität der organischen Elektronik, wurde dieser Sachverhalt in den letzten Jahrenverstrkt untersucht [HCH⁺09, DHS⁺08, CCC⁺09].

Außerdem kann ein Oberflächendipol aufgrund der Packungsdichte der einzelnen Materialien hinzukommen, der gerade bei Metallen auch abhängig von der Kristallrichtung ist. So unterscheidet sich zum Beispiel die Austrittsarbeit von Wolfram um fast 0.8 eV zwischen der (110)- und der (111)-Richtung. Für eine genauere Betrachtung sei auf [ISIS99] verwiesen.

1.2.2 Elektromagnetische Anregung

Absorption elektromagnetischer Strahlung

Werden elektromagnetische Wellen in Stoffen absorbiert, wird die Energie der Wellen in eine andere Form umgewandelt, zum Beispiel in potentielle Energie durch elektronische Übergänge, oder langfristig in Gitterschwingungen, d.h. Wärme.

Nehmen wir an, dass unser Material aus infinitesimal dünnen Schichten der Dicke dz zusammengesetzt ist, und der Wirkungsquerschnitt der Absorption sei α . Dieser Wirkungsquerschnitt setzt sich aus dem atomaren Wirkungsquerschnitt σ und der Dichte der Absorber N zusammen. Von jeder Schicht wird der gleiche Anteil der auftreffenden Intensität absorbiert. Deren Änderung ist dann

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dz. \quad (1.12)$$

Für die gesamte Probe folgt durch Integrieren die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$\ln I = -\alpha z + C \quad (1.13)$$

$$\text{bzw. } I(z) = e^C \cdot e^{-\alpha z} \quad (1.14)$$

Unter der Randbedingung, dass für $z = 0$ auch $I = I_0$ gelten muss — hierbei ist I_0 die eingestrahelte Intensität — folgt

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z}. \quad (1.15)$$

Dies ist das Gesetz von Lambert-Beer-Bouguer.

Auf dieser Grundlage werden außerdem folgende Groen verwendet:

$$\text{Transmissionsgrad } T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha z} \quad (1.16)$$

$$\text{Optische Dichte } OD = -\log_{10}(T) = \alpha z \log_{10} e \quad (1.17)$$

$$\text{Extinktionskoeffizient } \epsilon = \alpha/C \quad (1.18)$$

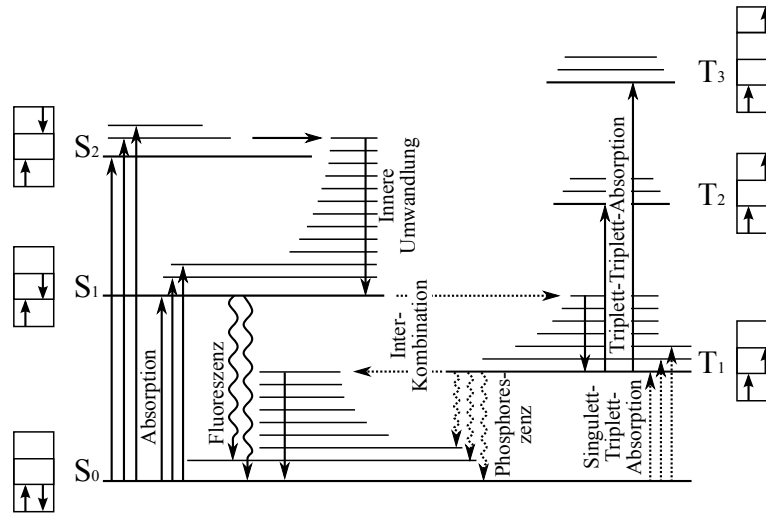


Abbildung 1.8 — Termschema und optische Übergänge in einem Einzelmolekül (nach [HW06]). Links sind die Singulett-Zustände dargestellt, rechts die Triplett-Zustände. Ein Übergang zwischen Singulett und Triplett ist im Allgemeinen nicht erlaubt (siehe Text).

Die Optische Dichte ist also nur von Material- und Naturkonstanten abhängig, und nicht von der Intensität. Es ist einfach zu zeigen, dass sich die optischen Dichten zweier aufeinander folgender Schichten (OD_1 und OD_2) addieren: $OD_{12} = OD_1 + OD_2$. Dies gilt nicht mehr uneingeschränkt, wenn die Grenzflächenmorphologie zwischen den beiden Schichten die optischen Eigenschaften verändern.

Der Extinktionskoeffizient wird vor allem für Lösungen des zu untersuchenden Materials verwendet, hier ist C die Konzentration.

Zu diesen Überlegungen sei noch angemerkt, dass bisher noch keine Reflexion an den Grenzschichten und daher auch keine Interferenz berücksichtigt wurde.

Wie stark und in welchem Frequenzbereich ein Material elektromagnetische Strahlung absorbieren kann, hängt von der Polarisierbarkeit ab, das heißt von der Ladungsverteilung und -wechselwirkung. Dadurch ist klar, dass die Absorption im Fall von anisotropen Molekülen und Molekülkristallen stark von deren Ausrichtung und der Polarisation des Lichts abhängig ist. Im folgenden Abschnitt wird aufgeführt, welche elektronischen Übergänge in einem Molekül angeregt und welche weiteren Aufspaltungen beobachtet werden können.

Optische Übergänge im Einzelmolekül

Bei organischen Molekülen wird Licht in den meisten Fällen entsprechend eines Singulett-Termschemas absorbiert. Ein beispielhaftes Termschema für die optische Absorption an einem Einzelmolekül ist in Abb. 1.8 gezeigt. Innerhalb einer elektronischen Anregung kann in mehrere vibronische angeregte Zustände absorbiert werden. Deren Gesamtheit bildet die sogenannte vibronische Progression. Diese angeregten vibronischen Zustände

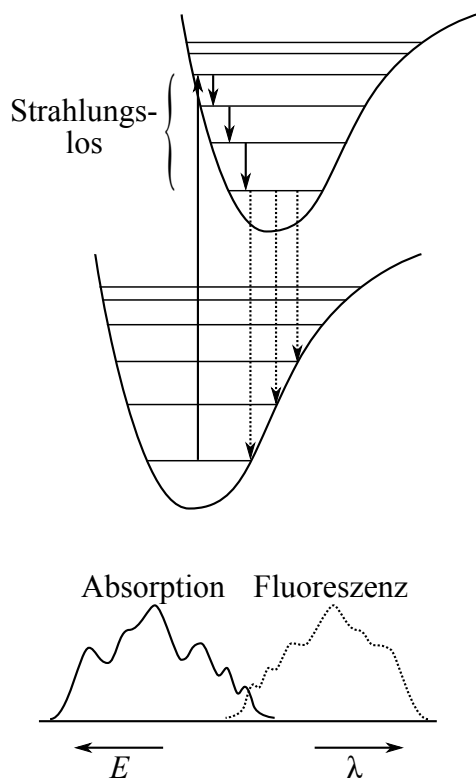


Abbildung 1.9 — Beispiel für die vibronischen Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip (nach [HW06]). Die Absorption erfolgt aus dem niedrigsten Niveau des Grundzustandes, dort ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte des Niveaus am höchsten. Abhängig von der Änderung des Kernabstandes bei elektronischer Anregung sind die Potentialkurven gegeneinander verschoben. Hierdurch wird die Übergangswahrscheinlichkeit in die einzelnen vibronischen Zustände beeinflusst. Die Emission erfolgt aus dem niedrigsten Niveau des angeregten Zustandes. Dadurch erscheint das Fluoreszenzspektrum spiegelbildlich, aber häufig rotverschoben gegenüber dem Absorptionsspektrum (unten).

relaxieren sehr schnell — innerhalb einiger pico-Sekunden — strahlungslos in den niedrigsten Anregungszustand. Dahingegen sind die Lebensdauern im angeregten Singulettzustand im Bereich von Nanosekunden, im Triplettzustand sogar von Mikrosekunden bis zu einigen Millisekunden lang, so dass die Emission immer aus dem tiefsten angeregten elektronischen Zustand erfolgt (Kasha-Regel). Der Übergang vom Singulett- ins Triplettssystem, das sogenannte Inter-System-Crossing, ISC, ist verboten. Dieses Verbot kann im Einzelmolekül nur bei starker Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben werden. Dies ist dann der Fall, wenn statt den üblichen leichten Atomen (z.B. C, N, O) auch schwerere Kerne vorhanden sind, da die Spin-Bahn-Kopplung mit Z^4 an Stärke zunimmt (Z ist hier die Kernladungszahl). Diese Materialien sind vor allem in der Forschung an organischen Leuchtdioden (OLED) von Bedeutung, da durch Ladungsträgerinjektion erzeugte Exzitonen zu $\approx 75\%$ Triplettexzitonen sind.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip sind die Übergangswahrscheinlichkeiten in die einzelnen vibronischen Niveaus unterschiedlich groß, dies ist in Abb. 1.9 dargestellt. Die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeit wird durch den Huang-Rhys-Faktor S [HR50] beschrieben, der ein Maß für die Kopplung zwischen den elektronischen und vibronischen Zuständen darstellt. Demnach ist

$$I_n = e^{-S} \frac{S^n}{n!} \quad (1.19)$$

die Intensität der n -ten vibronischen Progression. In Abb. 1.10 sind diese Intensitätsverteilungen für einige Werte von S dargestellt. Aus der Intensitätsverteilung innerhalb

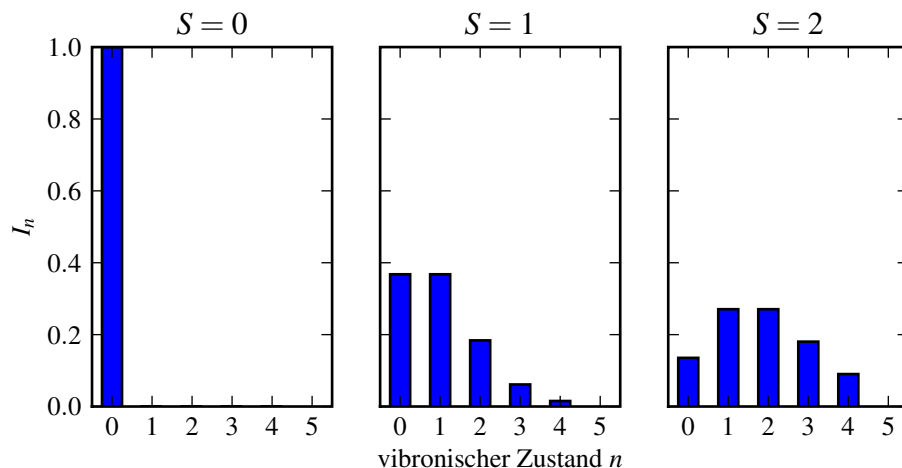


Abbildung 1.10 — Intensitätsverteilung der Absorption in den einzelnen vibronischen Zuständen für drei verschiedene Huang-Rhys-Faktoren S .

der vibronischen Progression können so Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen dem angeregten Zustand und den Schwingungen des Molekülgerüsts getroffen werden.

Für das in dieser Arbeit verwendete Diindeno-Perylen in Lösung wurde das Absorptionsspektrum und der Huang-Rhys-Faktor zum Beispiel in [HSG⁺08] untersucht. Für den Abstand der vibronischen Übergänge ergab sich $\Delta E = 0.17 \text{ eV}$, für den Huang-Rhys-Faktor $S = 0.87$. Dies bedeutet, dass die Absorption in den vibronischen Grundzustand der ersten elektronischen Anregung am stärksten ist (vergl. Abb. 1.10).

Absorption im Molekülkristall

Beim Übergang vom Einzelatom zum Kristall gehen die scharfen Absorptionslinien komplett verloren und es entstehen durch die Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen Absorptionsbänder.

Beim Molekülkristall werden die Molekülorbitale durch die van-der-Waals-Wechselwirkung zwar beeinflusst, da diese aber schwächer ist als die kovalente oder ionische Bindung, bleibt oft die Form des Spektrums ähnlich dem des Einzelmoleküls. Allgemein bewirkt die Anwesenheit von Nachbarmolekülen infolge ihrer Polarisierbarkeit eine Verschiebung der Energieniveaus, wie in Abb. 1.11 dargestellt ist. Hierbei handelt es sich um die sogenannte „Lösungsmittelverschiebung“. Häufig werden die Energien der optischen Übergänge kleiner, das heißt das Spektrum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen (Rotverschiebung). Durch die Delokalisierung der Exzitonen und die Aufhebung von Entartungen werden die Linien im Allgemeinen breiter.

Neue Übergänge oder starke Änderungen in der Form des Absorptionsspektrums können zum einen daher kommen, dass im Kristall Auswahlregeln verletzt werden können, sodass neue Übergänge möglich sind. Besteht die Basis eines Molekülkristalls aus mehr als einem Molekül, tritt die sogenannten Davydov-Aufspaltung auf [Dav64]. Auf diese wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

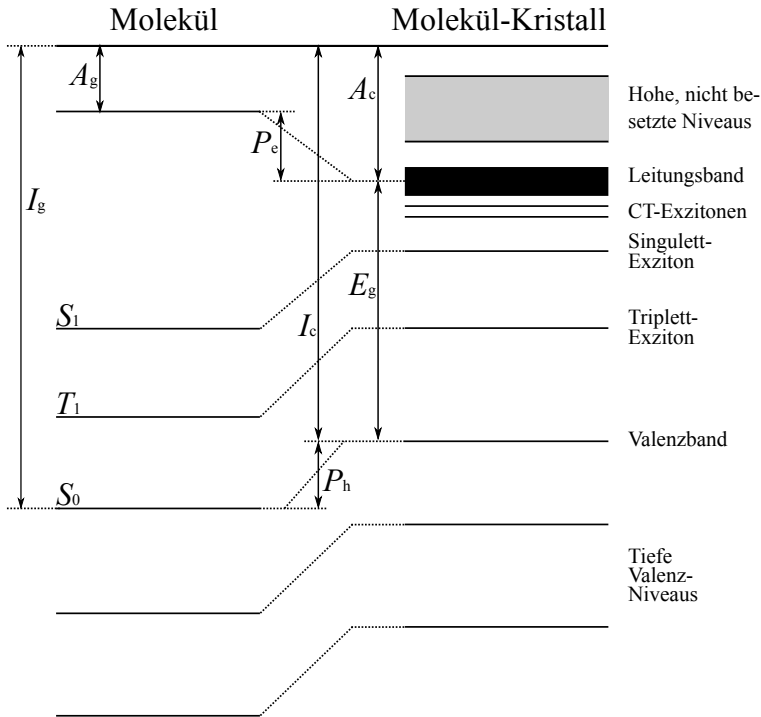


Abbildung 1.11 — Termschema für ein einzelnes Molekül (links) und einen Molekülkristall (rechts). Der Nullpunkt der Energie wird hier auf das Vakuumniveau gesetzt, die eingezeichneten Energiedifferenzen sind: I_g bzw. I_c : Ionisierungsenergie des Moleküls bzw. des Kristalls, A_g bzw. A_c : Elektronenaffinität des Moleküls bzw. des Kristalls, E_g : Bandlücke des neutralen Zustandes (Transportbandes), P_e bzw. P_h : Polarisierungsenergien für Elektronen bzw. Löcher. (nach [SW05])

Das Mini-Exziton

Um die Veränderung der Energieniveaus zu verstehen, betrachten wir zuerst ein Dimer. Die Grundzustandswellenfunktionen der ungekoppelten Moleküle seien ϕ_1 und ϕ_2 , deren Energien E_0 im Grundzustand und E^* im angeregten Zustand. Für das Dimer ergibt sich dann der Grundzustand:

$$\Phi_G = \phi_1 \phi_2 \quad (1.20)$$

$$\text{und } E_G = 2 \cdot E_0 + D_0, \quad (1.21)$$

wobei D_0 die Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen den Ladungsverteilungen beider Moleküle ist:

$$D_0 = \langle \phi_1 \phi_2 | V_{12} | \phi_1 \phi_2 \rangle, \quad (1.22)$$

mit dem Hamiltonoperator V_{12} .

Für den ersten angeregten Zustand ergibt sich die Linearkombination

$$\Phi_{\pm}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 \phi_2^* \pm \phi_1^* \phi_2). \quad (1.23)$$

Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie wird zu

$$D_{12} = \langle \phi_1^* \phi_2 | V_{12} | \phi_1^* \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 \phi_2^* | V_{12} | \phi_1 \phi_2^* \rangle. \quad (1.24)$$

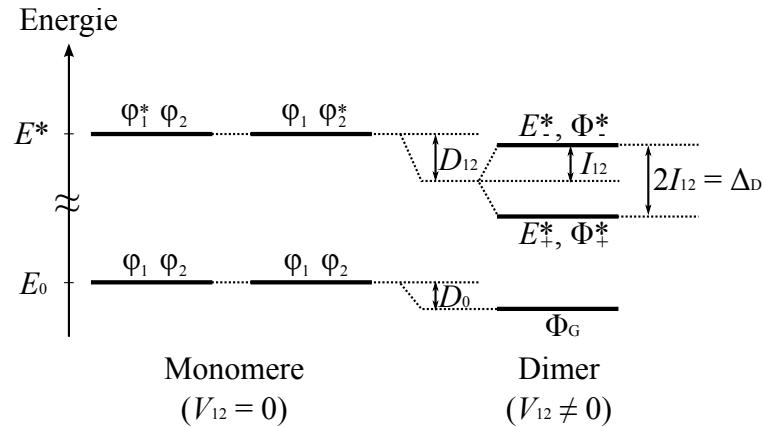


Abbildung 1.12 — Energieschema des Übergangs von zwei Monomeren zum Dimer (nach [SW05]). Normalerweise interagiert ein angeregtes Molekül stärker mit seinen Nachbarn als eines im Grundzustand ($|D_{12}| > |D_0|$), daher ist der Übergang im Dimer meistens rotverschoben.

Diese rührt von der Wechselwirkung der Ladungsverteilung des einen Moleküls im angeregten Zustand mit der des anderen Moleküls im Grundzustand her.

Außerdem verursacht der Austausch der Anregungsenergie zwischen den Molekülen, analog zum Energieaustausch zwischen zwei gekoppelten Pendeln, die Resonanzwechselwirkungsenergie:

$$I_{12} = \langle \phi_1^* \phi_2 | V_{12} | \phi_1 \phi_2^* \rangle . \quad (1.25)$$

Zusammengesetzt ergibt sich die Energie des einfach angeregten Dimers zu:

$$E_{\pm}^* = E_0 + E^* + D_{12} \pm I_{12} . \quad (1.26)$$

Dieses Dimer-Molekül bezeichnet Wolf ([Wol71, SW05]) als Mini-Exziton, weil es beschreibt, wie Energieniveaus durch die Wechselwirkung von nur zwei benachbarten Molekülen verschoben und aufgespalten werden. Das resultierende Energieschema ist in Abb. 1.12 dargestellt.

In [BW71] wird beschrieben, wie dieses Modell an Naphthalin ($C_{12}H_8$) als Gast in deuteriertem Naphthalin ($C_{12}D_8$) überprüft wurde. Hier wurde eine Rotverschiebung von $1.2 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ gemessen.

Die Davydov-Aufspaltung

Bisher wurde nicht auf die Orientierung der Moleküle eingegangen. Da aber organische Moleküle in aller Regel durch ihre Anisotropie definiert ausgerichtete Übergangsdipole haben, hat deren Lage einen bedeutenden Einfluss auf die erlaubten Übergänge. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1.13 für parallele und schräge Ausrichtungen dargestellt. Für den Fall von paralleler (translationssymmetrischer) Anordnung liegen auch die Dipolmomente parallel und es gibt nur einen von Null verschiedenen Übergang. Bei schräger Anordnung (nicht-translationssymmetrisch) gibt es zwei, zueinander senkrechte, erlaub-

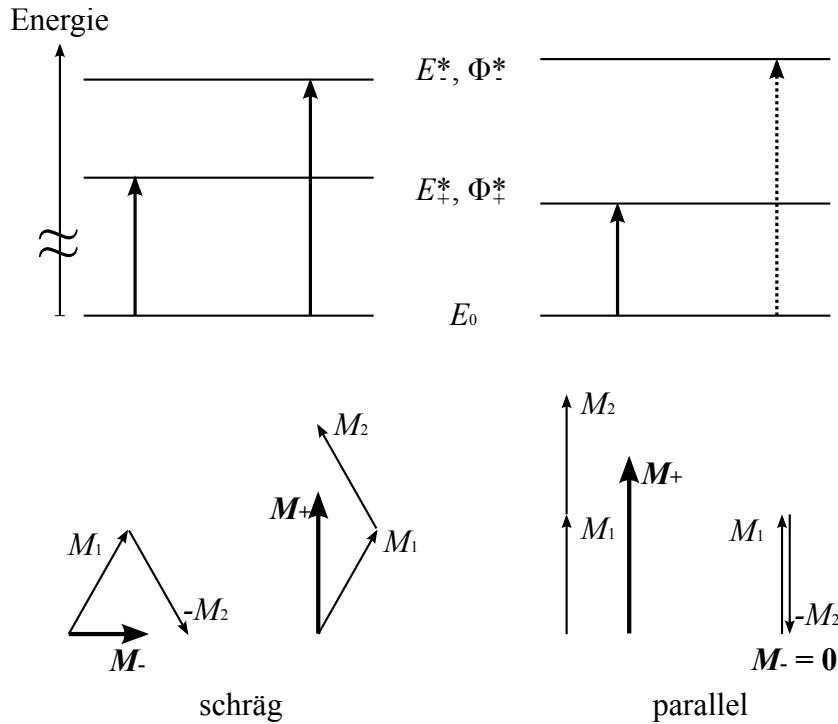


Abbildung 1.13 — Skizze zur Veranschaulichung der Polarisation der optischen Übergänge für schräg (links) und parallel (rechts) ausgerichtete Moleküle (nach [SW05]). M_1 und M_2 sind die Übergangs-Dipolmomente der einzelnen Moleküle, M_{\pm} ist das resultierende Moment (siehe Text).

te Übergänge, deren zugehörige Matrixelemente im allgemeinen Fall unterschiedlich groß sind. Sei

$$\mathbf{M}_i^{S_1 \leftarrow S_0} = \langle \phi_i | e\mathbf{r} | \phi_i \rangle \quad (i = 1, 2) \quad (1.27)$$

das Übergangsdipolmoment eines Moleküls, so gilt für das Dimer:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\pm}^{S_1 \leftarrow S_0} &= \langle \Phi_G | e\mathbf{r} | \Phi_{\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathbf{M}_1 \pm \mathbf{M}_2] . \end{aligned} \quad (1.28)$$

Für eine detaillierte Rechnung siehe [SW05].

Wird dieses Bild auf einen kompletten Molekülkristall erweitert, hängt der Effekt von der Ordnung der Moleküle ab. Allgemein gilt, dass eine translationssymmetrische Anordnung eine Verbreiterung und Verschiebung der Energieniveaus bewirkt, während eine nicht-translationssymmetrische Anordnung eine Aufspaltung verursacht. Letzteres tritt auf, wenn die Basis der Einheitszelle mehr als ein Molekül enthält. Diese von Davydov entdeckte und u.a. in [Dav64] beschriebene Aufspaltung wird nach ihm „Davydov-Splitting“ bzw. „Davydov-Aufspaltung“ genannt.

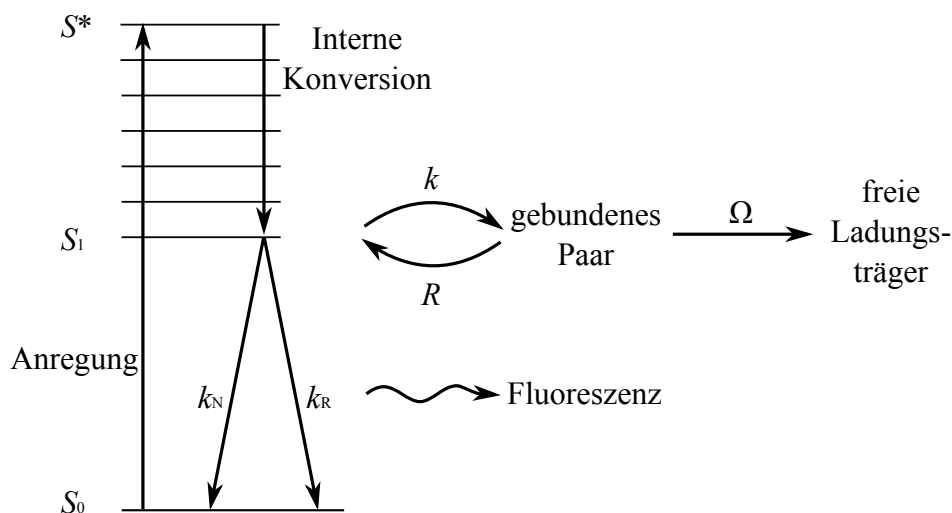


Abbildung 1.14 — Ladungstrennung nach Noolandi und Hong. Nach der Anregung durch ein Photon in den Zustand S^* relaxiert das Molekül in den niedrigsten angeregten Zustand S_1 . Von dort kann es in einen gebundenen Paarzustand übergehen (Rate k), und sich ganz vom Molekül lösen (Rate Ω) oder mit dem Molekül rekombinieren (Rate R). Der Übergang erfolgt entweder mit der Rate k_N nicht-strahlend oder als Fluoreszenz mit der Rate k_R (nach [NH79]).

Exzitonenbänder

Beim Übergang zum Kristall wird aus D_{12} in Gleichung (1.26) die Summe der Coulombwechselwirkung aller N Moleküle mit dem angeregten Molekül n zu

$$D_n = \sum_{m \neq n}^N \langle \phi_m \phi_n^* | V_{mn} | \phi_m \phi_n^* \rangle, \quad (1.29)$$

und aus I_{12} die Resonanzwechselwirkung des gesamten Kristalls:

$$I_n = \sum_{m \neq n}^N \langle \phi_m \phi_n^* | V_{mn} | \phi_m^* \phi_n \rangle. \quad (1.30)$$

Durch den Einfluss der anderen Moleküle werden aus den einzelnen Aufspaltungen quasi-kontinuierliche Bänder, die einen angeregten Zustand des gesamten Kristalls beschreiben. Solche Anregungen wurden von Frenkel zuerst vorgestellt und „excitons“ bzw. „Exzitonen“ genannt [Fre31a, Fre31b].

1.2.3 Ladungstrennung

Die grundlegende Beschreibung der Ladungstrennung und Rekombination kommt von Onsager aus dem Jahre 1938 [Ons38]. Onsager stützt sich dabei auf den Vorschlag Rutherford's und ging von einem komprimierten Gas aus, in dem Elektronen von ihren Molekülen z.B. durch ein Photon getrennt werden. Diese Elektronen haben eine gewisse

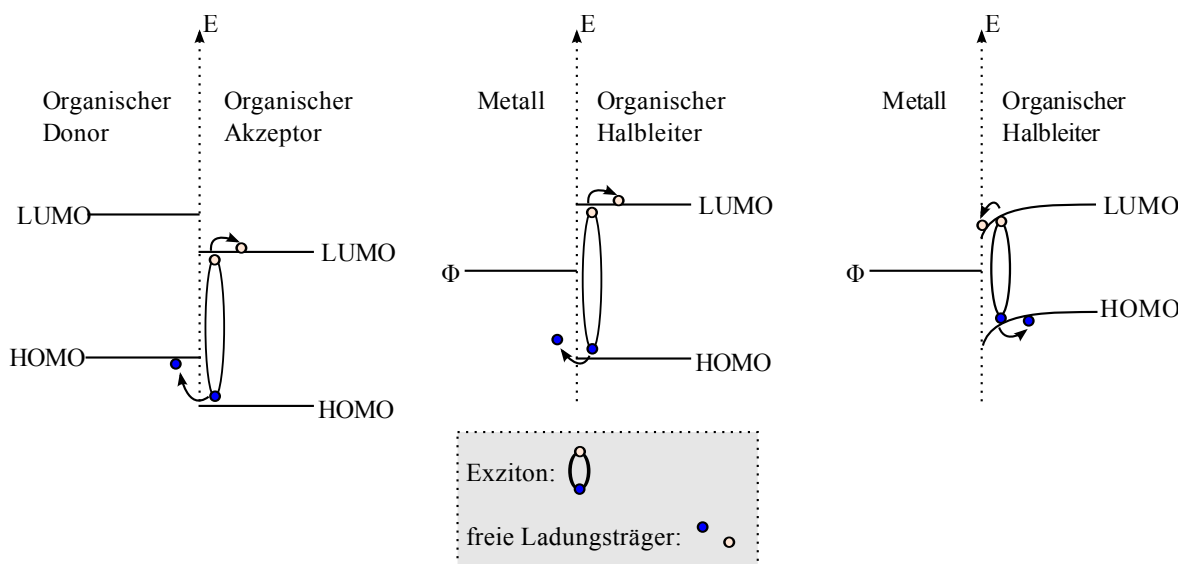


Abbildung 1.15 — Schema zur Hetero-Ladungstrennung.

links: Organik-Organik-Grenzfläche,

mitte: Metall-Organik-Grenzfläche,

rechts: Metall-Organik-Grenzfläche mit Schottky-Barriere

Wahrscheinlichkeit, in der Nähe des entstandenen Ions zu thermalisieren und wieder mit dem ursprünglichen Molekül zu rekombinieren.

Diese Beschreibung wird häufig benutzt, um das Verhalten von Exzitonen und die Ladungstrennung dieser zu beschreiben. Bei anorganischen Halbleitern mit einer Exzitonenbindungsenergie von einigen meV ist dieser Vorgang auch von Bedeutung, da die thermische Energie bei Zimmertemperatur $k_B \cdot 300 \text{ K} \approx 26 \text{ meV}$ ist. In organischen Halbleitern ist hingegen die Exzitonenbindungsenergie in der Regel im Bereich einiger 100 meV. In Diindeno-Perylen ist die Exzitonenbindungsenergie etwa 0.5 eV, siehe Abschnitt 2.1.1.

Einen erweiterten Ansatz speziell für organische Kristalle wurde von Noolandi und Hong vorgestellt[NH79]. Sie betrachten die Photoanregung auf einem Molekül, das sehr schnell ($10^{-13} - 10^{-12} \text{ s}$) über interne Konversion auf den niedrigsten angeregten Zustand relaxiert. Dieser hat eine Lebensdauer im Bereich von $\approx 10^{-9} \text{ s}$. Von dort kann das angeregte Molekül in ein gebundenes Ion-Elektron-Paar übergehen, im organischen Molekülkristall entspricht das dem Übergang auf das benachbarte Molekül. Aus dem Paar-Zustand kann das Elektron komplett als freier Ladungsträger dissoziieren. Dieser Vorgang ist in Abb. 1.14 dargestellt. Im Grenzfall kleiner Rekombinationsradien, geht das Noolandi-Hong-Modell in das Onsager-Modell über.

Auch eine Kombination der beiden Grenzfälle, nämlich dass das Elektron erst in einen höheren angeregten Zustand relaxiert und dann mit der überschüssigen Energie in den Paar-Zustand übergeht, ist möglich.

Für die organische Photovoltaik ist die Ladungstrennung an einer Donator/Akzeptor-Grenzfläche dominierend, da hier die Stufe in den Energieniveaus und damit das lokale

elektrische Feld genutzt wird, um die Bindungsenergie aufzubringen. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu anorganischen Solarzellen dar, wo die geringere Exziton-bindungsenergie schon durch das Feld zur Verfügung gestellt wird, das durch das Built-In-Potential V_{bi} generiert wird. V_{bi} wird durch die unterschiedlichen Fermienergien der Kontaktmetalle erzeugt. Für das entsprechende Feld F_{bi} ergibt sich:

$$F_{bi} = \frac{\Phi_{Kathode} - \Phi_{Anode}}{\text{Ladung} \cdot \text{Zellendicke}} \approx 5 \frac{\text{mV}}{\text{nm}} = 5 \cdot 10^4 \frac{\text{V}}{\text{cm}} \quad (1.31)$$

Dies erklärt, weshalb in anorganischen Solarzellen die Ladungstrennung in der gesamten Schicht möglich ist, in organischen dagegen nur an einer Grenzfläche.

In Abb. 1.15 ist diese Form der Ladungstrennung für Metall-Organik- und Organik-Organik-Grenzflächen gezeigt. Bei der Organik-Organik-Grenzfläche wird die Exziton-bindungsenergie durch die Stufe in den HOMOs für Exzitonen im Akzeptor bzw. durch die Stufe der LUMOs für Exzitonen im Donator aufgebracht. Bei der Metall-Organik-Grenzfläche (mittleres Teilbild) können je nach Lage der molekularen Energieniveaus und der Arbeitsfunktion sowohl Löcher (wie in der Abbildung gezeigt) als auch Elektronen extrahiert werden. Werden beide Ladungsträgersorten mit ähnlicher Effizienz extrahiert, kommt es zum Exzitonquenning. Da die Energie dann nicht mehr für einen Photostrom zur Verfügung steht, ist dieser Fall natürlich ungünstig für die Photovoltaik.

Zusätzlich kann die Trennung von Exzitonen an der Metall-Organik-Grenzfläche noch durch die Ausbildung einer Schottky-Barriere variiert werden, wie im rechten Teilbild der Abb. 1.15 gezeigt. Hier ist zu sehen, wie der Feldgradient an der Schottky-Barriere eine räumliche Trennung von Elektron und Loch begünstigt. Zum Bandverlauf siehe Abschnitt 1.2.1.

1.3 Bestimmung der Exzitonendiffusionslänge

Um die Exzitonendiffusionslänge zu messen, wird häufig die Methode des Photolumineszenz-Quenning („to quench“ = Abschrecken, Löschen) benutzt. Diese Messmethode wird in diesem Abschnitt vorgestellt und ein Modell entwickelt, das die Interferenz der auftretenden elektrischen Felder in der Probe berücksichtigt. Dies ist nötig, wenn die Schichtdicke des Absorbers und die Exzitonendiffusionslänge in der Größenordnung der eingestrahlten Wellenlänge liegen [TYZ⁺00].

Messprinzip

Für die Exziton-Quenning-Experimente wird eine Probe hergestellt, bei der eine Organikschicht zum Teil von einem Quencher bedeckt ist. Hierbei handelt es sich um ein Material mit einer so kleinen Bandlücke, dass an dessen Grenzfläche mit dem zu untersuchenden Organikfilm Exzitonen strahlungsfrei rekombinieren können.

Eine schematische Zeichnung der Probengeometrie ist in Abb. 1.16 gezeigt. Die Probe wird durch das Glassubstrat beleuchtet, wie im linken Teil der Abbildung dargestellt. Ein ebenso verbreiteter Ansatz ist die Invertierung der Schichtfolge, d.h. auf einen Teil des

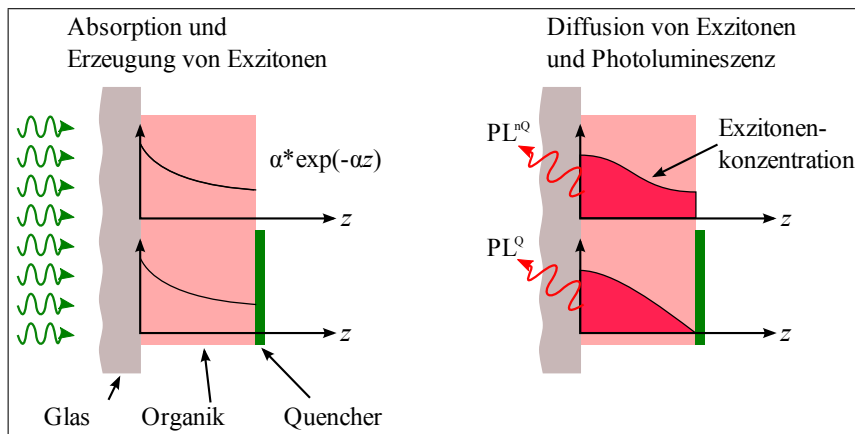


Abbildung 1.16 — Skizze der Probengeometrie für Photolumineszenz-Quenching-Experimente.

links: Gezeigt ist das Absorptionsprofil, das durch die Beleuchtung durch das Substrat nach Beer-Lambert in der organischen Schicht entsteht.

rechts: Durch Diffusion und die Randbedingungen (siehe Text) entsteht ein Konzentrationsprofil der Exzitonen, angedeutet durch die ausgefüllte Fläche. Diese Fläche ist proportional zur Anzahl der rekombinierenden Exzitonen, und damit zur PL.

Substrates wird erst der Quencher aufgebracht, danach die zu untersuchende Organikschicht. Die Beleuchtung und die PL-Messung geschieht dann durch die Organik/Luft-Grenzfläche. Dadurch wird der Effekt des Glassubstrates reduziert, allerdings auf Kosten morphologischer Effekte, da viele organische Materialien je nach Substrat unterschiedlich aufwachsen und z.B. verschiedene strukturelle Phasen ausbilden. Da die Morphologie der Schicht aber maßgeblich den Überlapp der Molekülorbitale und damit die Exzitonendiffusion beeinflussen kann, wurde in dieser Arbeit die oben vorgestellte Probengeometrie vorgezogen, also die Beleuchtung durch das Glassubstrat.

Nach Beer-Lambert ergibt sich (ohne Reflexion bzw. Interferenz) ein exponentielles Absorptionsprofil. Proportional zur Absorption werden Exzitonen erzeugt, diese können nun diffundieren. Unter den Randbedingungen, dass sie an nicht-quenchenden Grenzflächen (Organik/Glas und Organik/Luft) reflektiert werden, muss aus Symmetriegründen die Steigung der Exzitonenkonzentration an diesen Stellen verschwinden. An quenchenden Grenzflächen (Organik/Quencher) geht die Exzitonenkonzentration gegen Null. Diese idealisierte Betrachtung von perfektem Quenching/nicht-Quenching dient hier der Veranschaulichung. Weiter unten in diesem Abschnitt wird ein Modell entwickelt, welches diese restriktive Bedingung verallgemeinert. Die Photolumineszenz der Exzitonen in den einzelnen Probensegmenten ist proportional zur Fläche unter den Konzentrationskurven. Im quenchenden Teil der Probe (PL^Q) wird sie dunkler sein als im nicht-quenchenden (PL^{nQ}).

Diese Messung wird für verschiedene Schichtdicken des organischen Absorbers wiederholt. Es ist leicht ersichtlich, wie sich das Verhältnis $Q = PL^Q/PL^{nQ}$ qualitativ mit der Schichtdicke verändert: bei Schichtdicken, die klein im Vergleich zur Exzitonendiffusionslänge sind, erreichen praktisch alle Exzitonen während ihrer Lebenszeit die Quencher-

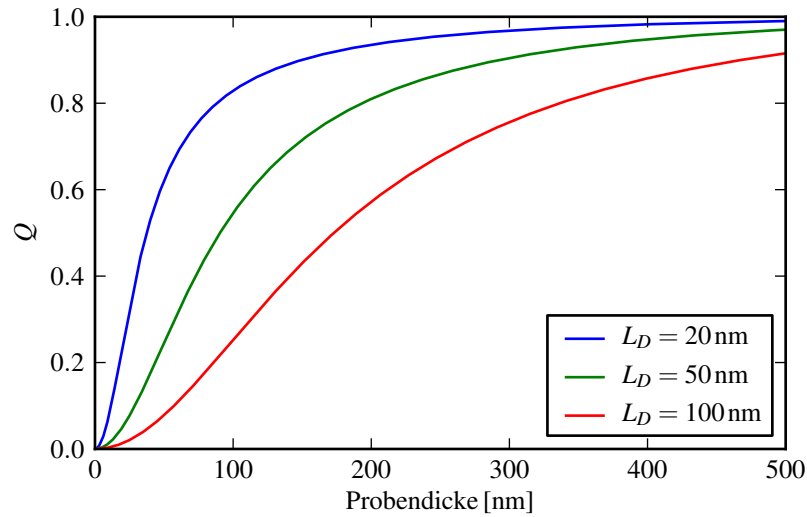


Abbildung 1.17 — Hier ist das relative Quenching ($Q = PL^Q/PL^{nQ}$) über der Schichtdicke für drei verschiedene Diffusionslängen L_D gezeigt.

Grenzfläche und damit wird PL^Q sehr klein. Also muss Q gegen Null gehen. Bei großen Schichtdicken erreichen nur wenige Exzitonen die Quencher-Grenzfläche, fast alle tragen zur Photolumineszenz bei. Daher geht Q gegen Eins. Der Effekt unterschiedlicher Diffusionslängen ist als Simulation in Abb. 1.17 dargestellt.

Aus dieser Abbildung ist auch ersichtlich, dass die Schichtdicken der zu messenden Proben im Bereich der Exzitonendiffusionslängen liegen müssen. Ist die Schichtdicke klein gegenüber der Absorptionstiefe, kann das Anregungsprofil als konstant in der gesamten Probe angesehen werden. Wenn die Exzitonendiffusionslänge in der selben Größenordnung wie die Wellenlänge des anregenden Lichtes liegt, muss die Interferenz durch Reflexion an den Grenzflächen berücksichtigt werden. Im folgenden Abschnitt wird ein Modell vorgestellt, mit dem sich das relative Quenching für verschiedene Fälle beschreiben lässt.

Beschreibung der Intensitätsverteilung

Um den Exzitonen-Quenching-Prozess beschreiben zu können, muss als erstes das Intensitätsprofil des anregenden Lichtes beschrieben werden, da dieses proportional zur Erzeugungsdichte der Exzitonen ist. Die folgende Gleichung beschreibt das Intensitätsprofil unter Berücksichtigung der Reflexion an der hinteren Grenzfläche und die dadurch entstehende Interferenz:

$$\frac{I(z)}{I_0} = e^{-\alpha z} + \rho^2 e^{-\alpha(2d-z)} + 2\rho e^{-\alpha d} \cos(-2k(d-z) - \delta) \quad (1.32)$$

Hier ist z die Tiefe in der Schicht, an der Glas/Organik-Grenzfläche ist $z = 0$, α ist die Absorptionskonstante, ρ ist der Reflexionskoeffizient an der Organik/Luft- oder an der Organik/Quencher-Grenzfläche, d ist die Dicke der organischen Schicht, k ist der Wellenvektor, δ ist die durch die Reflexion entstehende Phasenverschiebung.

Diffusionsgleichung der Exzitonen

Sei $n(z, t)$ die Exzitonenkonzentration in der Schicht am Ort z und zur Zeit t , so folgt mit dem Fickschen Gesetz für eine nicht-konzentrationsabhängige Diffusionskonstante \mathcal{D} :

$$\frac{dn(z, t)}{dt} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 n(z, t)}{\partial z^2} + G(z, t) - \frac{n(z, t)}{\tau} \quad (1.33)$$

Zusätzlich zum 2. Fickschen Gesetz gibt es hier den Erzeugungsterm der Exzitonen $G(z, t)$ und einen Vernichtungsterm, der durch die Lebenszeit τ der Exzitonen bestimmt wird. Im Folgenden wird die Diffusionskonstante \mathcal{D} durch die Exzitonendiffusionslänge L_D und die -lebensdauer ausgedrückt: $\mathcal{D}\tau = L_D^2$.

Im Zustand des dynamischen Gleichgewichtes² $dn(z, t)/dt = 0$ mit konstanter Beleuchtung können wir annehmen, dass $G(z)$ proportional zur Anregungsintensität ist.

Die Randbedingungen werden wie folgt angenommen:

- An der Glas/Organik-Grenzfläche findet kein Exzitonenquenching statt, also $\left. \frac{\partial n(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$.
- An der Organik/Luft- und der Organik/Quencher-Grenzfläche gibt es zwei extremale Fälle, totales Quenching ($n(z, t)|_{z=d} = 0$) und kein Quenching ($\left. \frac{\partial n(z, t)}{\partial z} \right|_{z=d} = 0$). Das tatsächliche Verhalten wird immer zwischen diesen beiden Extremfällen liegen, d.h. die Organik/Luft-Grenzfläche kann einen Teil der Exzitonen durch Oberflächenzustände quenchen, genauso kann die Organik/Quencher-Grenzfläche nicht perfekt quenchend sein.

Im Falle des totalen Quenchings wird die Steigung der Exzitonenkonzentration betragsmäßig maximal sein, dieser Wert sei S_{\max} . Damit definieren wir einen Qualitätskoeffizienten für das Quenchingverhalten $V = S/S_{\max}$, wobei S der tatsächlichen Steigung der Exzitonenkonzentration am Ort der Organik/Quencher-Grenzfläche entspricht. Offensichtlich kann V Werte von 0 bis 1 annehmen.

Für komplizierte Erzeugungsprofile, wie das in Gleichung (1.32), kann die Diffusionsgleichung nicht analytisch gelöst werden. Daher benutzen wir einen Superpositionsansatz, der einen Dirac- δ -förmigen³ Erzeugungsterm an der Stelle z_0 betrachtet:

$$G_\delta(z, z_0) = \frac{1}{\tau} \cdot \delta(z - z_0) \quad (1.34)$$

²Genauer: „Fließgleichgewicht“, d.h. dass bei einem offenen System die Konzentration der diffundierenden Objekte zeitlich konstant bleibt, obwohl Objekte erzeugt und vernichtet werden.

³In strenger mathematischer Sichtweise kann die Dirac- δ -Distribution nicht als reguläre Distribution — d.h. von einer Funktion stammend — geschrieben werden. Im Folgenden verstehe man $\delta(z)$ als Grenzwert einer Funktionenfolge $\delta_n(z)$ für die gilt: $\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_n(z - z_0) \phi(z) dz = \phi(z_0)$.

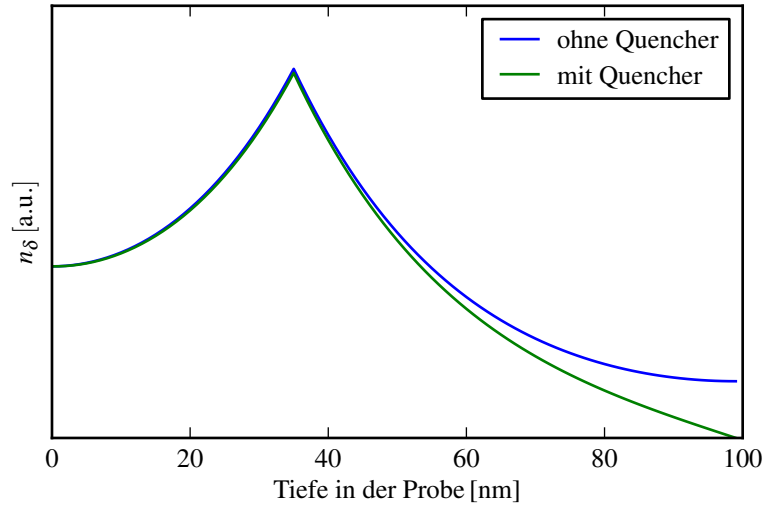


Abbildung 1.18 — Diffusionsprofil $n_\delta(z, z_0)$ einer δ -förmigen Anregung bei $z_0 = 35$ nm, unter Annahme einer Probendicke $d = 100$ nm, Diffusionslänge $L_D = 25$ nm und $V = 0$ (blau) bzw. $V = 1$ (grün)

Mit diesem δ -förmigen Erzeugungsterm kann die Diffusionsgleichung (1.33) analytisch gelöst werden. Diese Lösung sei $n_\delta(z, z_0)$:

$$n_\delta(Z, Z_0) = \frac{\beta\tau}{2} \cdot \left[\frac{\cosh(Z + Z_0 - D)}{\sinh(D)} + \frac{\cosh(Z - Z_0)}{\tanh(D)} - \sinh(|Z - Z_0|) - \frac{2V \cosh(Z_0) \sinh(Z)}{\cosh(D) \sinh(D)} \right] \quad (1.35)$$

Der Übersichtlichkeit halber wurden im Ausdruck (1.35) für n_δ die inverse Exzitonendiffusionslänge $\beta \equiv L_D^{-1}$ benutzt und folgenden Ersetzungen vorgenommen: $Z = \beta z$, $Z_0 = \beta z_0$, $D = \beta d$. In Abb. 1.18 ist $n_\delta(z, z_0)$ gezeigt.

Unter der Annahme, dass die Diffusionskonstante⁴ nicht konzentrationsabhängig ist, können wir $n_\delta(z, z_0)$ mit dem tatsächlichen Erzeugungsprofil falten:

$$n(z) = \int_0^d k \cdot I(z_0) \cdot n_\delta(z, z_0) dz_0 \quad (1.36)$$

⁴Diese Annahme wurde schon für Gleichung (1.33) vorausgesetzt

k ist die Quanteneffizienz der Absorption, d.h. der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Intensitäts- und dem Exzitonenerzeugungsprofil. Die im Experiment gemessene Photolumineszenz (PL) entspricht der Anzahl der Exzitononen, die nicht gequenchet werden:

$$\begin{aligned}
 PL &= k \cdot \int_0^d n(z) dz \\
 &= k \cdot \int_0^d I(z_0) \int_0^d n_\delta(z, z_0) dz dz_0 \\
 &= k \cdot \int_0^d I(z_0) \left(1 - V \frac{\cosh(\beta z_0)}{\cosh(\beta d)} \right) dz_0
 \end{aligned} \tag{1.37}$$

Für $V = 0$ erhalten wir das integrierte Intensitätsprofil, da alle Exzitononen zur PL beitragen. Mit Gleichung (1.37) kann für ein gegebenes $I(z_0)$ die integrale Intensität der PL berechnet werden.

Drei Beispiele seien hier genauer ausgeführt:

1. **Konstantes Anregungsprofil:** $I(z) = I_0 = \text{const.}$, d.h. gültig für dünnen Proben mit $d \ll \alpha^{-1}$

$$Q = PL^Q / PL^{nQ} = 1 - \frac{V}{\beta d} \tanh \frac{\beta d}{V} \tag{1.38}$$

2. **Exponentielles Absorptionsprofil:** $I(z) = I_0 \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z}$, d.h. Absorptionsprofil ohne Berücksichtigung von Reflexion/Interferenz

$$Q = 1 - \frac{V\alpha [\beta \sinh(\beta d) + \alpha (\cosh(\beta d) - e^{\alpha d})]}{(\alpha^2 - \beta^2) (1 - e^{\alpha d}) \cosh(\beta d)} \quad (\beta = L_D^{-1}) \tag{1.39}$$

3. **Mit Interferenz:** $I(z)$ wie in Gleichung (1.32)

$$\begin{aligned}
 Q &= \Phi(\delta_{NQ}, \rho_{NQ})^{-1} \cdot \left[\Phi(\delta_Q, \rho_Q) + \right. \\
 &A\pi n V \cdot \left(- \frac{A \cosh(D) [\rho_Q^2 - 1] - \sinh(D) [\rho_Q^2 + 1] + A [e^{AD} - \rho_Q^2 e^{-AD}]}{[A^2 - 1] \cosh(D)} \right. \\
 &\left. \left. + 2\Lambda \rho_Q \cdot \frac{4\pi n [\cosh(D) \sin(\delta_Q) - \sin(\delta_Q + 4\zeta)] - \Lambda \sinh(D) \cos(\delta_Q)}{[\Lambda^2 + 16\pi^2 n^2] \cosh(D)} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{1.40}$$

mit der Wellenlänge λ und der Phasenverschiebung δ_Q bzw. δ_{NQ} und dem Reflexionskoeffizienten ρ_Q bzw. ρ_{NQ} im quenchenden bzw. nicht-quenchenden Teil der Probe. Außerdem gelten die Abkürzungen:

$$A = \alpha/\beta \quad \Lambda = \beta\lambda \quad D = \beta d \quad \zeta = \frac{\pi n d}{\lambda} \tag{1.41}$$

1 Grundlagen

$$\Phi(\delta, \rho) = A\rho\Lambda [\sin(\delta + 2\zeta) \cos(2\zeta) - \sin(\delta)] + \pi n [1 + \rho^2 e^{-AD}] \cdot [e^{AD} - 1] \quad (1.42)$$

Der letzte Ausdruck für $\Phi(\delta, \rho)$ ist proportional zur Photolumineszenz in einer Schicht, wenn es zu keinem Quenching der Exzitonen kommt.

In Abb. 1.19 ist für verschiedene Fälle des dritten Beispiels das relative Quenching dargestellt. Die Diffusionslänge wurde hier zu $\beta^{-1} = 50$ nm, die Absorptionstiefe zu $\alpha^{-1} = 200$ nm angenommen. Die variierten Parameter sind:

ρ	δ_{NQ}	δ_Q	V	Plotfarbe
0			1	blau
0.3	0	0	1	grün
0.3	0	$-\pi/2$	1	rot
0.3	0	$-\pi/2$	0.75	cyan

Ein Vergleich der Verläufe mit und ohne Interferenz zeigt, dass ohne Berücksichtigung der Interferenz die Diffusionslängen tendenziell als zu groß angenommen werden.

1.4 Modellierung von Solarzellen

1.4.1 Das Feng-Ghosh-Modell

Amal K. Ghosh und Tom Feng berichteten bereits 1978 [GF78] über eine organische Solarzelle, die eine Einzelschicht eines Merocyanins als Absorber nutzte, eingebracht zwischen Aluminium als Anode und Silber als Kathode. Dieser Zelltyp wird auch als Schottky-Zelle bezeichnet. Sie erreichten damit eine Leistungseffizienz von $\eta_P = 0.7\%$ unter AM1-Beleuchtung.

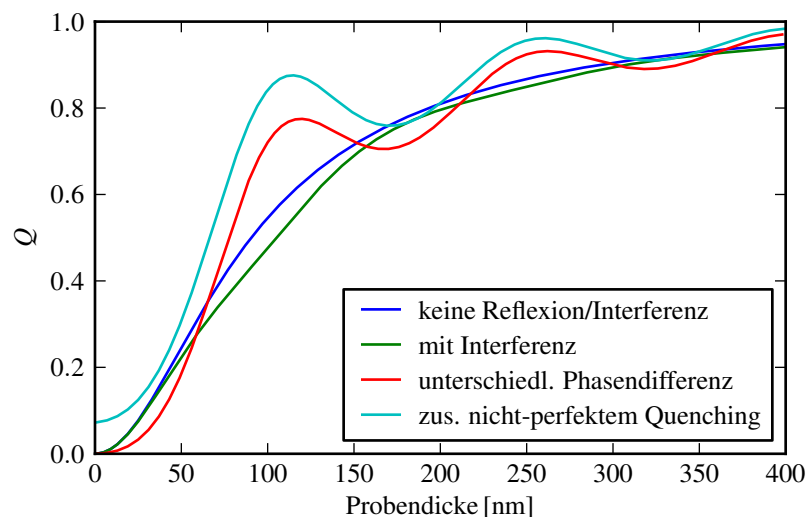


Abbildung 1.19 — relatives Quenching für verschiedene Fälle der Interferenz (siehe Text)

Ghosh und Feng nehmen an, dass der Photostrom durch Trennung der Exzitonen an der Schottky-Barriere an der Aluminium-Merocyanin-Grenzschicht entsteht, sodass dieses als „aktiv“ bezeichnet wird. Die Exzitonen an der Merocyanin-Silber-Grenzfläche rekombinieren, diese ist also photo-passiv. Wegen der exponentiellen Intensitätsabnahme ist der Photostrom also von der Einstrahlrichtung abhängig.

Das Diffusionsmodell der Exzitonen im Merocyanin entspricht Gleichung (1.33) mit den Randbedingungen, dass an beiden Grenzflächen alle Exzitonen vernichtet werden. Man erhält als Lösung für die Exzitonenkonzentration abhängig von der Tiefe in der Probe

$$n(z) = \frac{\phi_1 \alpha N}{\mathcal{D}(\beta^2 - \alpha^2)} \cdot \left(\frac{(e^{-\beta d} - e^{-\alpha d})e^{\beta z}}{2 \sinh(\beta d)} - \frac{(e^{\beta d} - e^{-\alpha d})e^{-\beta z}}{2 \sinh(\beta d)} + e^{-\alpha z} \right) \quad (1.43)$$

Hier ist ϕ_1 die Effizienz, mit der ein absorbiertes Photon ein Exziton erzeugt, α ist die Absorptionskonstante, N ist die Beleuchtungsintensität in Photonen pro Fläche und Zeit, \mathcal{D} ist die Diffusionskonstante, β ist die inverse Exzitonendiffusionslänge und d ist die Schichtdicke.

Ein Beispiel für solch eine Exzitonenverteilung ist in Abb. 1.20 gezeigt. Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der Teilchenfluss an einer Position proportional zur ersten Ableitung der Konzentration, mit der Diffusionskonstante als Proportionalitätsfaktor:

$$J_{\text{ex}} = -\mathcal{D} \frac{\partial n}{\partial z} \quad (1.44)$$

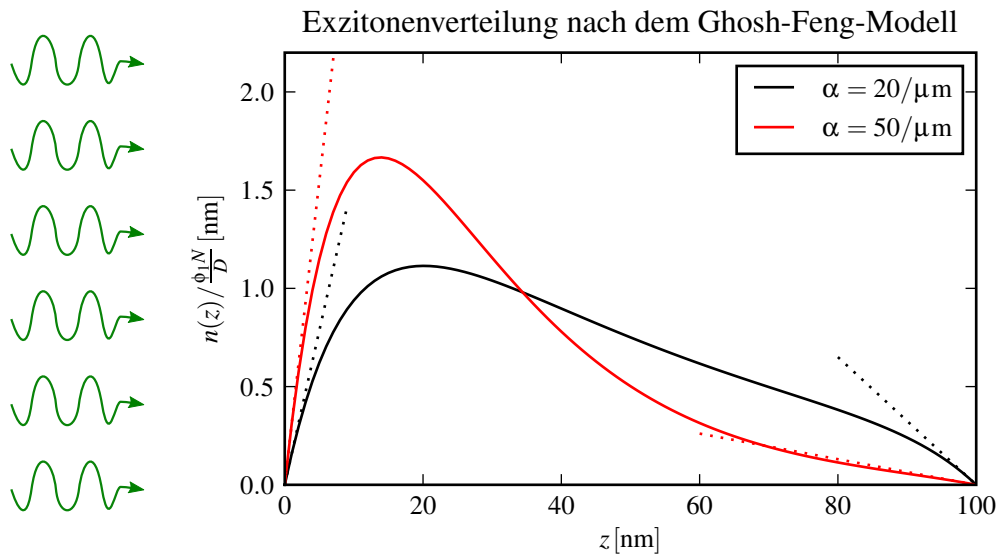


Abbildung 1.20 — Beispielhafte Exzitonenkonzentration nach dem Feng-Ghosh-Modell für zwei verschiedene Absorptionskonstanten in einer $d = 100$ nm dicken Schicht. Für die Exzitonendiffusionslänge wurde $\beta^{-1} = 10$ nm angenommen, die Beleuchtung erfolgt durch die Grenzfläche bei $z = 0$. Außerdem sind die Tangenten an die Exzitonenkonzentration an den Grenzflächen gezeigt, die dem Exzitonenquenching entsprechen.

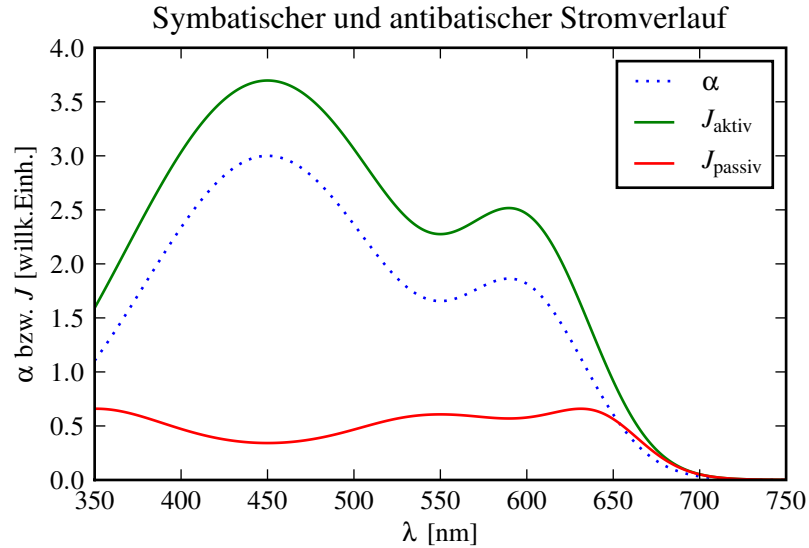


Abbildung 1.21 — Veranschaulichung symbatischen und antibatischen Stromverlaufs nach dem Ghosh-Feng-Modell in einer $d = 100$ nm dicken Schicht. Für die Exzitonendiffusionslänge wurde $\beta^{-1} = 10$ nm angenommen.

Zur Veranschaulichung sind neben der Exzitenkonzentration in Abb. 1.20 auch die Tangenten an den Grenzflächen eingezeichnet. Außerdem kann an den Verläufen auch das symbatische und das antibatische Verhalten erklärt werden. Wird die Probe durch die photoaktive Grenzfläche beleuchtet, steigt der Strom monoton mit steigender Absorption (Tangenten bei $z = 0$ im Schaubild). Bei Beleuchtung durch die passive Grenzfläche ist dies nicht immer gegeben (Tangenten bei $z = 100$ nm im Schaubild). Im gezeigten Fall ist die Tangente an $n(x)$ bei geringerer Absorption steiler als die Tangente an $n(x)$ bei größerer Absorption. Dies liegt daran, dass bei großer Absorption nur wenige Photonen in die Nähe der aktiven Grenzfläche kommen und so die meisten erzeugten Exzitenen während ihrer Lebensdauer nicht die aktive Grenzfläche erreichen können.

Für den entstehenden Photostrom folgt nun

$$J_{\text{ph}} = q\phi_2 J_{\text{ex}} = -q\phi_2 \cdot \mathcal{D} \frac{\partial n}{\partial z}, \quad (1.45)$$

mit der Elementarladung q und der Effizienz ϕ_2 , mit der Exzitenen in freie Ladungsträger getrennt werden. Der Strom ist proportional zur Ableitung der Exzitenkonzentration an der Stelle $z = 0$ bei Beleuchtung durch die aktive Grenzfläche oder an der Stelle $z = d$ bei Beleuchtung durch die passive Grenzfläche.

Ghosh und Feng gehen im Weiteren davon aus, dass die Exzitonendiffusionslänge β^{-1} klein gegenüber der Schichtdicke ist, d.h. $\beta d \gg 1$ bzw. $e^{-\beta d} \ll 1$. Damit ergibt sich für die Stromdichte bei Beleuchtung durch die aktive bzw. passive Grenzfläche

$$J_{\text{aktiv}} = qN\phi_1\phi_2 \frac{\alpha}{\beta + \alpha} \quad \text{und} \quad (1.46)$$

$$J_{\text{passiv}} = qN\phi_1\phi_2 \frac{\alpha}{\beta - \alpha} \cdot e^{-\alpha d}. \quad (1.47)$$

In Abb. 1.21 ist der spektrale Photostrom für beide Beleuchtungsrichtungen an einer Schottky-Zelle beispielhaft gezeigt. Während J_{aktiv} der Form von α qualitativ folgt (symmetrisches Verhalten), ist die Form bei J_{passiv} ab einem Schwellenwert von α invertiert (antisymmetrisches Verhalten).

Die Ausdrücke für die Stromdichte können unter der oben eingeführten Annahme, dass $\beta^{-1} \ll d$ ist, noch in eine lineare Form umgewandelt werden:

$$J_{\text{aktiv}}^{-1} = \frac{1}{qN\phi_1\phi_2} \cdot (1 + \beta\alpha^{-1}) \quad \text{und} \quad (1.48)$$

$$J_{\text{passiv}}^{-1} \cdot e^{-\alpha d} = \frac{1}{qN\phi_1\phi_2} \cdot (\beta\alpha^{-1} - 1). \quad (1.49)$$

Die Darstellung des inversen Stromes über der inversen Absorptionskonstante ergibt eine Gerade, deren Ordinaten-Schnittpunkt die interne Quanteneffizienz $\phi_1\phi_2$ liefert und deren Steigung ein Maß für die Exzitonendiffusionslänge β^{-1} ist.

Diese Art der Auftragung ist wegen der Unabhängigkeit von der Wellenlänge und des direkten Zuganges zu $\phi_1\phi_2$ und β^{-1} sehr instruktiv, allerdings durch die Näherungen bei den charakteristischen Längen und die Beschränkung auf Einzelschicht-Solarzellen nur in wenigen Fällen anwendbar. Im folgenden Abschnitt wird dieses Modell auf die technologisch relevanteren Donator/Akzeptor-Systeme erweitert.

1.4.2 Simulation kompletter Zellsysteme

Für Donator/Akzeptor Zellen, wie sie in Abschnitt 1.1.3 beschrieben wurden, ist eine Erweiterung des oben beschriebenen Ansatzes nach Ghosh und Feng nötig. Zum einen muss der Strom von zwei aktiven Schichten betrachtet werden, außerdem wird durch Exziton-Blocker versucht, die passiven Grenzflächen derart zu gestalten, dass Exziton reflektiert werden, anstatt zu rekombinieren. Durch diese Betrachtung steigt der Rechenaufwand, und der Photostrom lässt sich nicht mehr durch eine lineare Anpassung beschreiben. Durch die Entwicklung der computerunterstützten Auswertung stellt dies aber kein Hindernis dar. So wird im Folgenden direkt der Strom abhängig von der Wellenlänge simuliert und mit den Messdaten verglichen.

Die Strombeiträge der beiden Schichten werden getrennt berechnet und zum Schluss addiert. Das Vorgehen entspricht dem oben beschriebenen, zuerst wird die Diffusionsgleichung mit den entsprechenden Randbedingungen nach der Exzitonenkonzentration gelöst. Danach wird über die Steigung an der aktiven Grenzfläche der Strom abhängig

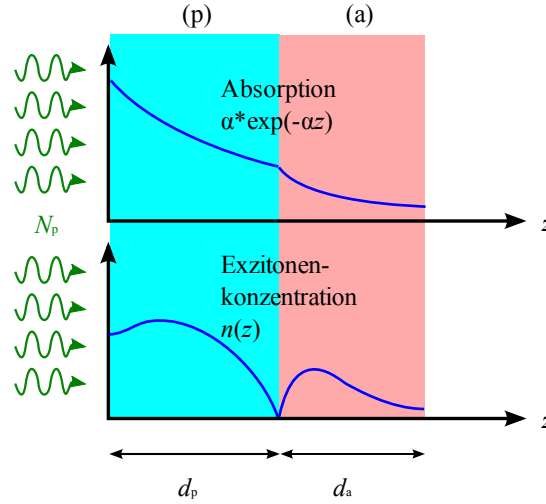


Abbildung 1.22 — Verlauf der Absorption und der Exzitonenkonzentration in einer Donator/Akzeptor-Solarzelle. Welche Schicht als Donator bzw. als Akzeptor fungiert ist irrelevant, da dies nur das Vorzeichen des Stromes beeinflusst. Stattdessen werden die Indizes (p) und (a) eingeführt (siehe Text).

von der Einstrahlungsintensität und der Absorptionskonstante bestimmt. Der Verlauf der Absorption und der Exzitonenkonzentration für beide Schichten ist in Abb. 1.22 skizziert. Dort wird der Index (p) für die durch die passive Grenzfläche beleuchtete Schicht und (a) für die durch die aktive Grenzfläche beleuchtete Schicht eingeführt.

Zu beachten ist, dass bei der in Beleuchtungsrichtung gesehen zweiten Schicht (a) die eingestrahelte Intensität, und damit auch die Photonendichte N , von der Absorption der ersten (p) abhängt:

$$N_a(\lambda) = N_p \cdot e^{-\alpha_p(\lambda)d_p} \quad (1.50)$$

Die Randbedingungen für die Lösung der Differentialgleichung der Exzitonendiffusion lauten nun

$$\left. \frac{\partial n_p}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad n_p(z = d_p) = 0 \quad (1.51)$$

und

$$n_a(z = d_p) = 0 \quad \left. \frac{\partial n_a}{\partial z} \right|_{z=(d_p+d_a)} = 0. \quad (1.52)$$

Daraus ergeben sich die Beiträge zur Photostromdichte zu

$$J_p = \frac{\phi_p q \alpha_p N_p}{\beta_p^2 - \alpha_p^2} \cdot \left[e^{-\alpha_p d_p} \cdot [\beta_p \cdot \tanh(\beta_p d_p) + \alpha_p] - \frac{\alpha_p}{\cosh(\beta_p d_p)} \right] \quad (1.53)$$

und

$$J_a = \frac{\phi_a q \alpha_a N_a}{\beta_a^2 - \alpha_a^2} \cdot \left[\beta_a \cdot \tanh(\beta_a d_a) - \alpha_a \left[1 - \frac{e^{-\alpha_a d_a}}{\cosh(\beta_a d_a)} \right] \right]. \quad (1.54)$$

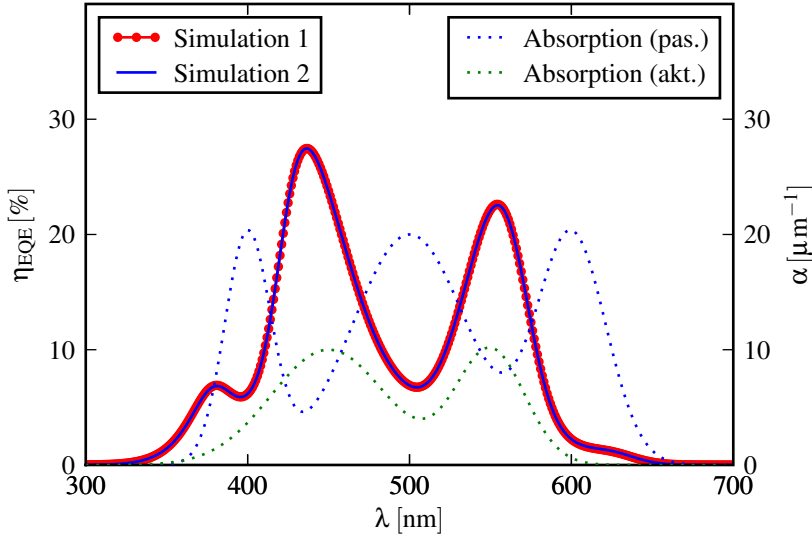


Abbildung 1.23 — Beispiel für die Kreuzkorrelation der Fitparameter untereinander

Hier wurde die Abkürzung $\phi = \phi_1\phi_2$ verwendet. Da α und N von λ abhängen, hängt auch J von λ ab.

Um eine komplette Donator/Akzeptor-Zelle zu beschreiben kann nun die externe Quanteneffizienz berechnet werden

$$\eta_{\text{EQE}}(\lambda) = \frac{J_{\text{p}}(\lambda) + J_{\text{a}}(\lambda)}{q \cdot N(\lambda)}, \quad (1.55)$$

und an die experimentellen Daten mit Hilfe der Parameter $\phi_{\text{a/p}}$, $\beta_{\text{a/p}}$ und evtl. $d_{\text{p/a}}$ angepasst werden.

Abhängig von den Schichtdicken, den Absorptionskonstanten und dem Reflexionskoeffizienten ρ an der rückseitigen Elektrode kann es notwendig sein, auch den vom reflektierten Licht erzeugten Photostrom zu betrachten. Dazu wird zusätzlich die Stromdichte berechnet, der von einer umgekehrt aufgebauten Zelle erzeugt werden würde, die mit einem Photonendichte

$$N_{\text{p}}(\lambda) = \rho^2 N_{\text{p}}(\lambda) \cdot e^{-\alpha_{\text{p}}(\lambda)d_{\text{p}} - \alpha_{\text{a}}(\lambda)d_{\text{a}}} \quad (1.56)$$

beleuchtet wird.

Durch die insgesamt sieben freien Fitparameter kann es vorkommen, dass ein gemessenes Spektrum durch mehrere, sich unterscheidende Parametersätze angenähert werden kann. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 1.23 gezeigt. Hier wurde zuerst eine Zelle mit gegebenen Absorptionskoeffizienten (im Graphen durch die blau und grün gepunkteten Linien beschrieben) für einen Parametersatz simuliert („Simulation 1“). Danach wurde das erhaltene Spektrum mit um etwa 50% veränderten Startwerten automatisch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Dieser Fit führt zu „Simulation 2“. Im Graphen ist eine gute Übereinstimmung zu sehen, während die einzelnen Fitparameter zum Teil stark voneinander abweichen ($L_D \equiv \beta^{-1}$):

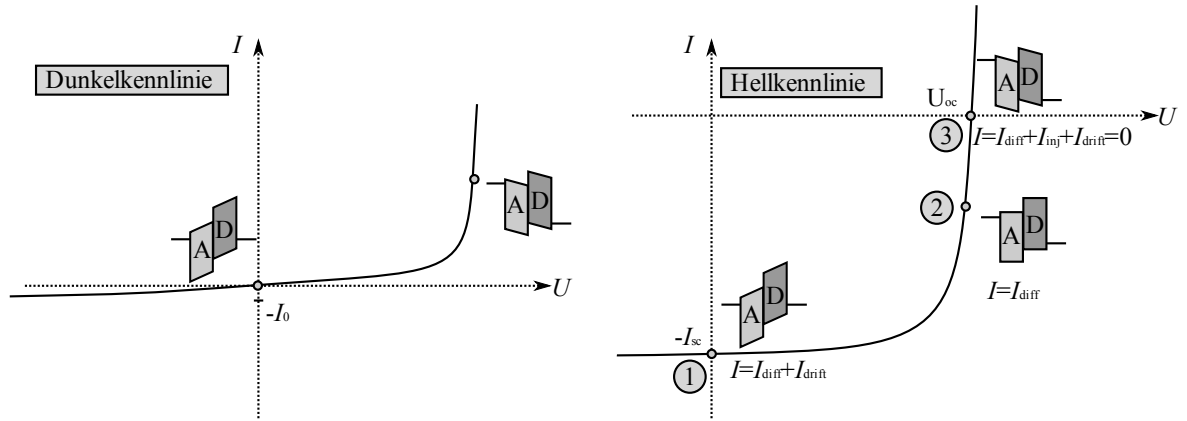


Abbildung 1.24 — Veranschaulichung der verschiedenen Bereiche einer IV-Kennlinie einer Solarzelle im Dunkeln (links) bzw. unter Beleuchtung (rechts, nach [KSY09]). I_{inj} ist der injizierte Strom, der auch bei Dunkelheit fließt, I_{diff} entsteht durch die freie Diffusion der durch die Beleuchtung erzeugten Ladungsträger, I_{drift} ist der Strom der durch das interne Feld F_{bi} entsteht.

	ϕ_p [%]	d_p [nm]	$L_{D,p}$ [nm]	ϕ_a [%]	d_a [nm]	$L_{D,a}$ [nm]	ρ
Simulation 1	33.0	70.0	5.0	70.0	150	100	0.3
Simulation 2	59.1	71.8	3.8	60.2	200	153	0.0

Diese Problematik tritt vor allem auf, wenn die Schichtdicken nicht genau bekannt sind, bzw. um eine effektive Schichtdicke herum fluktuieren. Umgangen werden kann das Problem durch eine größere Anzahl an Datensätzen, z.B. durch die Änderung der Beleuchtungsrichtung oder durch Messungen an Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken.

1.4.3 Solarzellen unter Last

Bisher wurde bei der Beschreibung von Solarzellen nur von Kurzschlussbedingungen ausgegangen, unter denen der Strom maximal wird. Unter Last wird der Strom aber abfallen, abhängig vom Widerstand der Verbraucher und dem Innenwiderstand der Zelle. Dies wird durch die Messung von IV-Kennlinien untersucht, bei denen der Solarzelle eine Spannungsquelle gegengeschaltet wird.

Ohne Beleuchtung ergibt sich durch den pn-Übergang eine Diodenkennlinie der Form

$$I_{\text{dunkel}} = I_S \left[e^{\frac{qU}{nk_B T}} - 1 \right], \quad (1.57)$$

wie sie in Abb. 1.24(links) dargestellt ist. Hier ist I_{dunkel} der Strom, I_S der Sperrstrom, q die Elementarladung, U die angelegte Spannung, n ist die Diodengüte, k_B ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. I_{dunkel} entspricht gerade dem Strom der injizierten Ladungsträger I_{inj} .

Durch die Beleuchtung kommt es zu einem dem Injektionsstrom entgegengesetzten Strom. Dieser entsteht durch die Ladungsträger, die durch Exzitonentrennung am pn-Übergang erzeugt werden. Auch bei flachen Bändern diffundieren diese Ladungsträger

aufgrund ihres Dichtegradienten zu den entsprechenden Elektroden, dieser Beitrag ist I_{diff} . In Abb. 1.24(rechts) ist dargestellt, wie sich die Diodenkennlinie aufgrund dieses Stromes gegenüber dem unbeleuchteten Fall zu negativen Stromwerten hin verschiebt.

Für ein weiteres Verständnis ist die Betrachtung der Energieniveaus bei verschiedenen externen Spannungen nötig: Ohne externe Spannung (Kurzschlussbedingung, Punkt 1 in der Abbildung) sind die Fermi-niveaus der Elektroden auf gleichem Potential. Dadurch wirkt auf die freien Ladungsträger ein internes Feld

$$F_{\text{bi}} = \frac{\Phi_{\text{Kathode}} - \Phi_{\text{Anode}}}{q \cdot d}. \quad (1.58)$$

Hier ist Φ die Austrittsarbeit der Kathode bzw. der Anode, d ist die gesamte Dicke der Zelle und q die Elementarladung. Dieses interne Feld verstärkt den Kurzschlussstrom um den Driftstrom I_{drift} , der Kurzschlussstrom ist $I_{\text{SC}} = I_{\text{diff}} + I_{\text{drift}}$.

Wird die externe Spannung erhöht, sinkt der Anteil von I_{drift} , bis bei Flachbandbedingungen (Punkt 2 in Abb. 1.24) der Photostrom nur aus dem Diffusionsanteil besteht, hinzu kommt noch der Injektionsstrom. Hinzu größeren Spannungen wirkt der Driftstrom dem Diffusionsstrom entgegen bis zum Punkt der Opencircuit-Spannung (Punkt 3 in Abb. 1.24), an dem Injektionsstrom und Driftstrom den Diffusionsstrom gerade aufheben.

In einer ersten Näherung kann man für die beleuchtete Solarzelle folgende Kennlinie annehmen:

$$I_{\text{hell}} = I_{\text{S}} \left[\exp \left(\frac{qU}{nk_{\text{B}}T} \right) - 1 \right] - I_{\text{SC}} \quad (1.59)$$

Mit

$$I_{\text{hell}}(U_{\text{OC}}) = 0 \quad \Rightarrow \quad I_{\text{S}} = I_{\text{SC}} \cdot \left[\exp \left(\frac{qU_{\text{OC}}}{nk_{\text{B}}T} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (1.60)$$

Diese Näherung beschreibt aber noch nicht die Veränderungen, die bei Variation der Beleuchtungsintensität auftreten. Im Idealfall ist der Kurzschlussstrom linear abhängig von der Beleuchtungsintensität [Sig08]. Abweichungen hiervon können auftreten, wenn stromabhängige Raumladungseffekte eine Rolle spielen, durch die der Strom ein sublineares Verhalten mit der Intensität zeigt. Bei den in Solarzellen üblichen Strömen ist dieser Effekt aber nur bei sehr geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten zu beobachten. Außerdem steigt mit einer Erhöhung freier Ladungsträger auch die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination. Letzteres ist in flachen Donator/Akzeptor-Zellen durch die räumliche Trennung der unterschiedlichen Ladungsträgertypen von geringer Bedeutung, bei Bulk-Hetero-Junction-Zellen mit starker Durchmischung (z.B. mittels Spincoating aufgetragene Polymerzellen) tritt dieser Effekt aber stärker auf [BMKM07].

Die Open-Circuit-Spannung U_{OC} ist dann erreicht, wenn die Quasiferminiveaus der Elektronen E_{Fn} im Akzeptor und der Löcher E_{Fp} im Donator flach sind. Solange dies nicht der Fall ist, würde noch ein Strom fließen. Die größte theoretisch erreichbare U_{OC} ist demnach der maximale Abstand der Quasiferminiveaus [GH03]:

$$U_{\text{OC,max}} = \max |E_{\text{Fp}} - E_{\text{Fn}}| \quad (1.61)$$

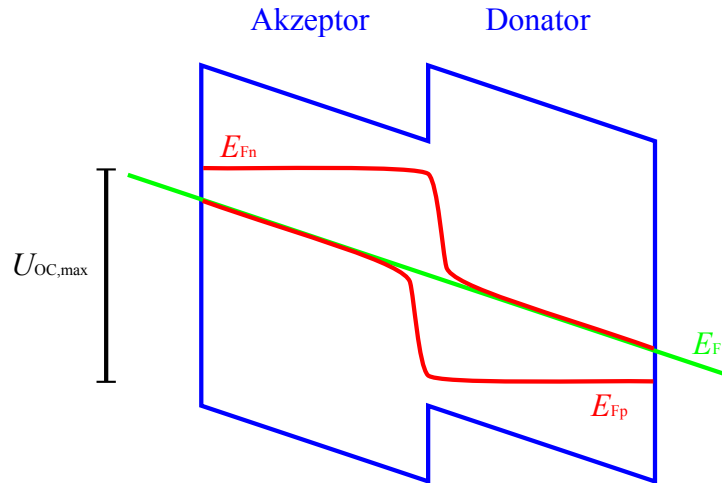


Abbildung 1.25 — Veranschaulichung zur Entstehung der maximalen Open-Circuit-Spannung.

Die Quasiferminiveaus sind logarithmisch abhängig von der Ladungsträgerdichte, die wiederum proportional zur Exzitonenerzeugung und somit zur Beleuchtungsintensität ist. Daraus folgt:

$$U_{OC,max} \propto \text{const} + \ln(\text{Beleuchtungsintensität}). \quad (1.62)$$

Der Verlauf der Energieniveaus ist in Abb. 1.25 dargestellt. Die Austrittsarbeit der Kontaktmaterialien spielt in Donator/Akzeptor-Zellen für U_{OC} nur eine untergeordnete Rolle, siehe z.B. [BCM⁺01, RBA⁺02]. So entscheidet auch nur die Wahl der Donator- und Akzeptormaterialien über die Polarität des Photostroms.

Oft werden Abweichungen vom idealen Diodenverhalten (Gleichung (1.59)) durch Ersatzschaltbilder erklärt, bei denen ein Parallelwiderstand R_{sh} und ein in Reihe geschalteter Widerstand R_s in der Gleichung berücksichtigt werden [Gon05]:

$$I_{\text{hell}} = I_S \left[\exp \left(\frac{q(U - I_{\text{hell}} \cdot R_s)}{nk_B T} \right) - 1 \right] - I_{SC} + \frac{U}{R_{sh}} \quad (1.63)$$

Diese Gleichung ist nicht analytisch nach I_{hell} auflösbar, es kann aber z.B. mit dem Newtonschen Iterationsverfahren in wenigen Schritten eine numerische Lösung gefunden werden.

Auch ein zusätzlicher beleuchtungsabhängiger Widerstand wurde vorgeschlagen [BPA08], um die durch Beleuchtungsvariation auftretenden Änderungen in der Kurvenform zu beschreiben.

In der Literatur werden mehrere ab-initio-Modelle vorgeschlagen (siehe u.a. [KRIdL04, LI05, KSY09, MSBS98, BRG03]), für deren sinnvolle Anwendungen allerdings genaue Informationen zu Materialparametern wie der Beweglichkeit und der elektronischen Konfiguration an den Grenzflächen vorliegen müssen. Genau diese sind in organischen Materialien aber sehr stark von experimentellen Parametern wie den Präparationsbedingungen und den Substraten abhängig. Daher müssten die für das Modell benötigten Parameter an der gleichen Zelle gemessen werden.

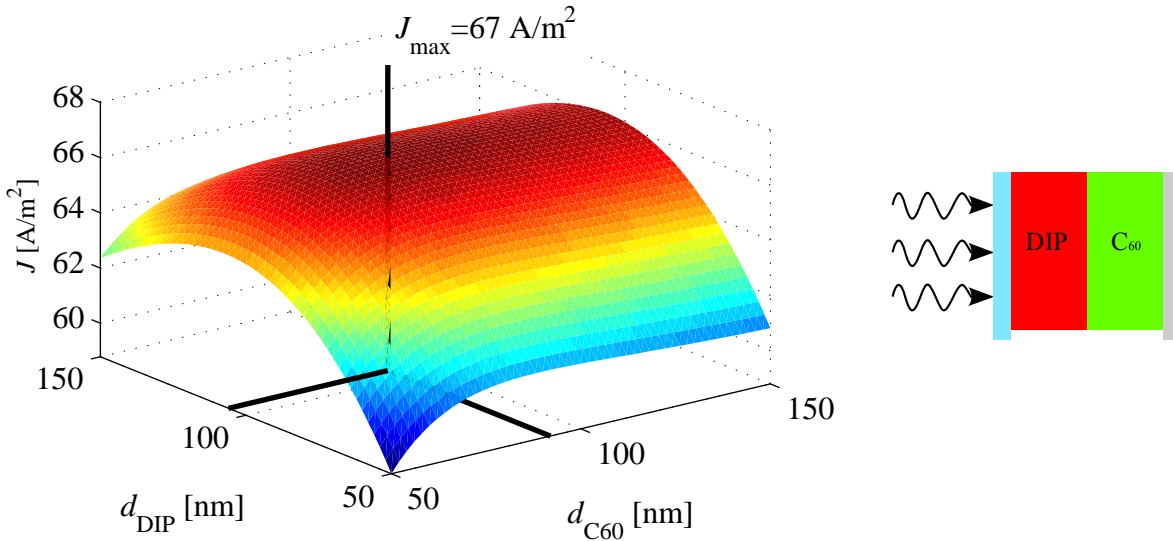


Abbildung 1.26 — Bestimmung der maximalen Photostromdichte einer C_{60} -DIP-Zelle unter AM1.5-Beleuchtung. Die optimalen Schichtdicken ergeben sich nach dieser Berechnung zu $d_{C_{60}} = 92$ nm und $d_{DIP} = 106$ nm und geben eine maximale Photostromdichte von $J_{\max} = 67$ A/m². Als Diffusionslängen wurde hier für DIP 100 nm angenommen, für C_{60} 40 nm ([PYF03]).

1.4.4 Abschätzung maximaler Wirkungsgrade

Im folgenden wird gezeigt, wie bei bekannten Materialparametern wie den Exzitonendiffusionslängen und den Absorptionskonstanten die idealen Schichtdicken für eine Donator/Akzeptor-Zelle bestimmt und so die maximal erreichbare Energieeffizienz abgeschätzt werden können.

Als einfallendes Licht wird das übliche AM1.5-Spektrum gewählt und anschließend die Summe der Photostromdichten aus den Donator- und Akzeptorschichten nach Gleichungen (1.53) und (1.54) bestimmt. Dabei wird berücksichtigt, dass der von der ersten Schicht absorbierte Teil des Lichts nicht mehr zur Absorption in der zweiten zur Verfügung steht, Reabsorption sei hier vernachlässigt. Da es sich bei der Abschätzung um eine obere Grenze handelt, kann $\phi_1 = \phi_2 = 1$ gesetzt werden, und es bleiben nur noch die Schichtdicken als freie Parameter.

Das Beispiel einer DIP- C_{60} -Zelle ist in Abb. 1.26 gezeigt. Wie in der Skizze gezeigt, wird DIP durch die passive Grenzfläche beleuchtet, C_{60} durch die aktive. Der 3D-Graph zeigt den resultierenden Strom bei verschiedenen Schichtdickenkombinationen. Um daraus eine Leistungseffizienz abschätzen zu können, wird die Open-Circuit-Spannung U_{OC} benötigt. Es gibt mehrere Ansätze[GH03, BCM⁺01], die Herkunft von U_{OC} zu beschreiben. Für eine erste Abschätzung kann aber die Potentialdifferenz zwischen dem HOMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors herangezogen werden.

Die größte Leistung kann man einer Zelle entnehmen, wenn $|J \cdot U|$ maximal wird, dieser Punkt wird „Maximum Power Point“(MPP) genannt. Das Verhältnis der Leistung an diesem Punkt zur maximalen Leistung im Falle einer idealen Diode ist der Füllfaktor

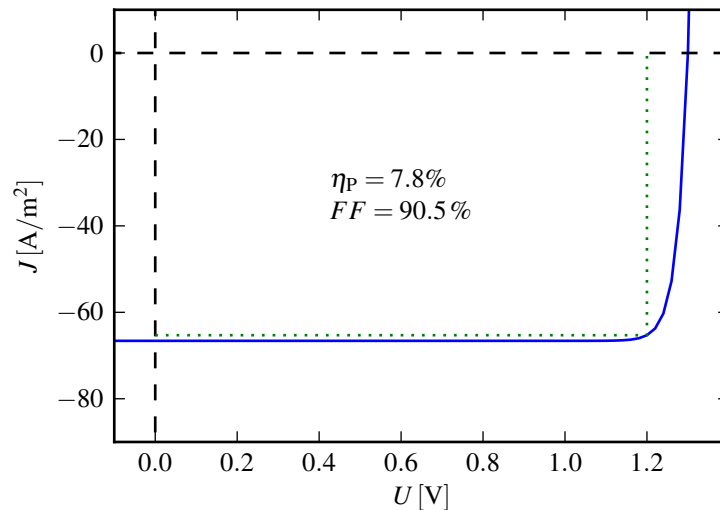


Abbildung 1.27 — Modell-IV-Kennlinie für eine DIP-C₆₀-Zelle mit $J_{\text{SC}} = J_{\text{max}}$ und $U_{\text{OC}} = (\text{LUMO}_{\text{C}_{60}} - \text{HOMO}_{\text{DIP}})/e = 1.3 \text{ V}$. Diese Beispielrechnung liefert eine maximale Leistungseffizienz von 7.8%.

FF. Eine detaillierte Beschreibung dieser Parameter erfolgt in Abschnitt 2.3.2 auf Seite 66. Eine repräsentative IV-Kennlinie nach Gleichung (1.60) ist in Abb. 1.27 gezeigt, für die sich eine maximale Leistungseffizienz von $\eta_{\text{P}} = 7.8\%$ ergibt.

Für die meisten der gegenwärtig untersuchten Materialkombinationen liegt die theoretische maximale Effizienz in diesem Bereich. Eine weitere Erhöhung der Effizienz erfordert also verbesserte Konzepte, wie z.B. die in Abschnitt 1.1.3 vorgestellte Tandemzellenarchitektur.

In Tabelle 1.1 sind die maximalen Effizienzen für ausgewählte Materialkombinationen, die in dieser Arbeitsgruppe untersucht wurden, zusammengefasst. Für DIP sind Berechnungen mit zwei verschiedenen Exzitonendiffusionslängen durchgeführt worden, $L_{\text{D}} = 100 \text{ nm}$ wurde in einer Solarzellegeometrie gemessen[KP08], $L_{\text{D}} = 15 \text{ nm}$ über Photolumineszenzmessungen (siehe Abschnitt 3.1).

Diese Abschätzung ist idealisiert, die zum Teil sehr kleinen Schichtdicken werden sich in der Realität nicht ohne Kurzschlüsse realisieren lassen. Außerdem hängt die Berechnung stark von der Gültigkeit der verwendeten Parameter ab. Durch Grenzflächendipole, erhöhte Grenzflächenrauigkeit und vor allem auch durch Interferenz kann die Effizienz stark beeinflusst werden — sowohl positiv als auch negativ.

Material	L_D [nm]	E_{LUMO} [eV]	E_{HOMO} [eV]	Quellen
DIP($L_D = 100$ nm)	100	3.1	5.8	[KP08, Kra09, DKK ⁺ 03]
DIP($L_D = 15$ nm)	15	3.1	5.8	Diese Arbeit, [Kra09, DKK ⁺ 03]
C ₆₀	40	4.5	6.2	[PYF03, YDK04]
PTCBI	3	4.0	6.1	[PYF03, KKG03]
CuPc	10	3.2	5.1	[PYF03, KKG03]
PTCDA	88	4.6	6.8	[BF96, KKG03]

System	optimale Schicht- dicke [nm]	J_{max} [A/m ²]	U_{OC} [V]	η_P [%]
DIP($L_D = 100$ nm) / C ₆₀	106 / 92	67	1.3	7.8
C ₆₀ / DIP($L_D = 100$ nm)	44 / 246	65	1.3	7.7
DIP($L_D = 15$ nm) / C ₆₀	17 / 89	50	1.3	5.9
C ₆₀ / DIP($L_D = 15$ nm)	52 / 60	46	1.3	5.4
CuPc / PTCBI	21 / 13	13	1.1	1.3
PTCBI / CuPc	7 / 42	13	1.1	1.3
DIP($L_D = 100$ nm) / PTCBI	142 / 13	40	1.8	6.6
PTCBI / DIP($L_D = 100$ nm)	5 / 234	43	1.8	7.2
DIP($L_D = 100$ nm) / PTCDA	74 / 140	121	1.2	13.1
PTCDA / DIP($L_D = 100$ nm)	72 / 255	111	1.2	12.0

Tabelle 1.1 — **oben:** Verwendete Diffusionslängen L_D und Energieniveaus für die einzelnen Materialien

unten: Zusammenstellung der errechneten theoretisch maximalen Effizienzen für gebräuchliche Materialkombinationen. Das zuerst genannte Material ist jeweils auf der Beleuchtungsseite. Außerdem angegeben ist der maximale Strom J_{max} und die angenommene Open-Circuit-Spannung U_{OC} . Für den Füllfaktor wurde 90.5% angenommen.

2 Experimentelles

2.1 Verwendete Materialien

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten organischen und anorganischen Materialien vorgestellt werden. Eine Übersicht der chemischen Strukturformeln der organischen Moleküle ist in Abb. 2.1 gezeigt. Außerdem ist in Abb. 2.2 eine Übersicht über die Energieniveaus der verwendeten Moleküle dargestellt.

2.1.1 Organische Halbleiter

Diindeno-Perylen (DIP)

Diindeno(1,2,3,-cd,18,28,38-lm)perylene (DIP) ist ein Perylen-Derivat, das ein sehr großes delokalisiertes π -System besitzt. Die chemische Summenformel des DIPs ist $C_{32}H_{16}$, die Struktur ist in Abb. 2.1 gezeigt. Das Molekulargewicht beträgt 400.8 g/mol, die Abmessungen in der (ab)-Ebene sind $\approx 18.4 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$ [Mü01].

DIP weist die Tendenz einer hohen strukturellen Ordnung auf, sowohl im Einkristall als auch in dünnen Schichten [DSM⁺02, DKK⁺03, Mü01]. Erhitzt man einen DIP-Einkristall über 370 K, geht er von der α -Modifikation in die β -Phase über. Letztere entspricht der Dünnschichtphase auf schwach wechselwirkenden Substraten, wie z.B. ITO oder PEDOT:PSS [HPT⁺07, TP06].

In dünnen Schichten treten zwei unterschiedliche Kristallphasen auf, die λ - und die σ -Phase [DKK⁺03]. In der λ -Phase liegen die Moleküle flach auf dem Substrat, d.h. die (ab)-Ebene ist parallel zum Substrat orientiert. Diese Phase tritt vor allem bei stark interagierenden Substraten wie z.B. Metallen auf, die Gitterkonstante ist 2.12 \AA . Bei der σ -Phase ergibt sich eine Gitterkonstante senkrecht zum Substrat von $d = 16.6 \text{ \AA}$, also etwas kürzer als die lange Achse des Moleküls von 18.4 \AA . Diese stehen dennoch beinahe senkrecht, in einer sogenannten „herring-bone-Struktur“. Diese Phase tritt bei schwächer interagierenden Substraten auf, wie z.B. Glas und ITO.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit in kristallinem DIP ist bei Zimmertemperatur $0.003 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Löcher und $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Elektronen [TP06]. Da die Störmechanismen für den Exziton- und den Ladungsträgertransport häufig die gleiche Ursachen haben — wie z. B. Fallenzustände — wird diese bipolare Beweglichkeit als Hinweis auf eine gute Exzitonbeweglichkeit gesehen. Tatsächlich wurde in einer Einzelschicht-Solarzelle eine Exzitonendiffusionslänge von $\approx 100 \text{ nm}$ gemessen [KP08].

Die Ionisierungsenergie von DIP liegt bei 5.8 eV [DKK⁺03], die in [Kra09] gemessene elektronische Bandlücke beträgt 2.7 eV. Daraus folgt eine Elektronenaffinität von 3.1 eV.

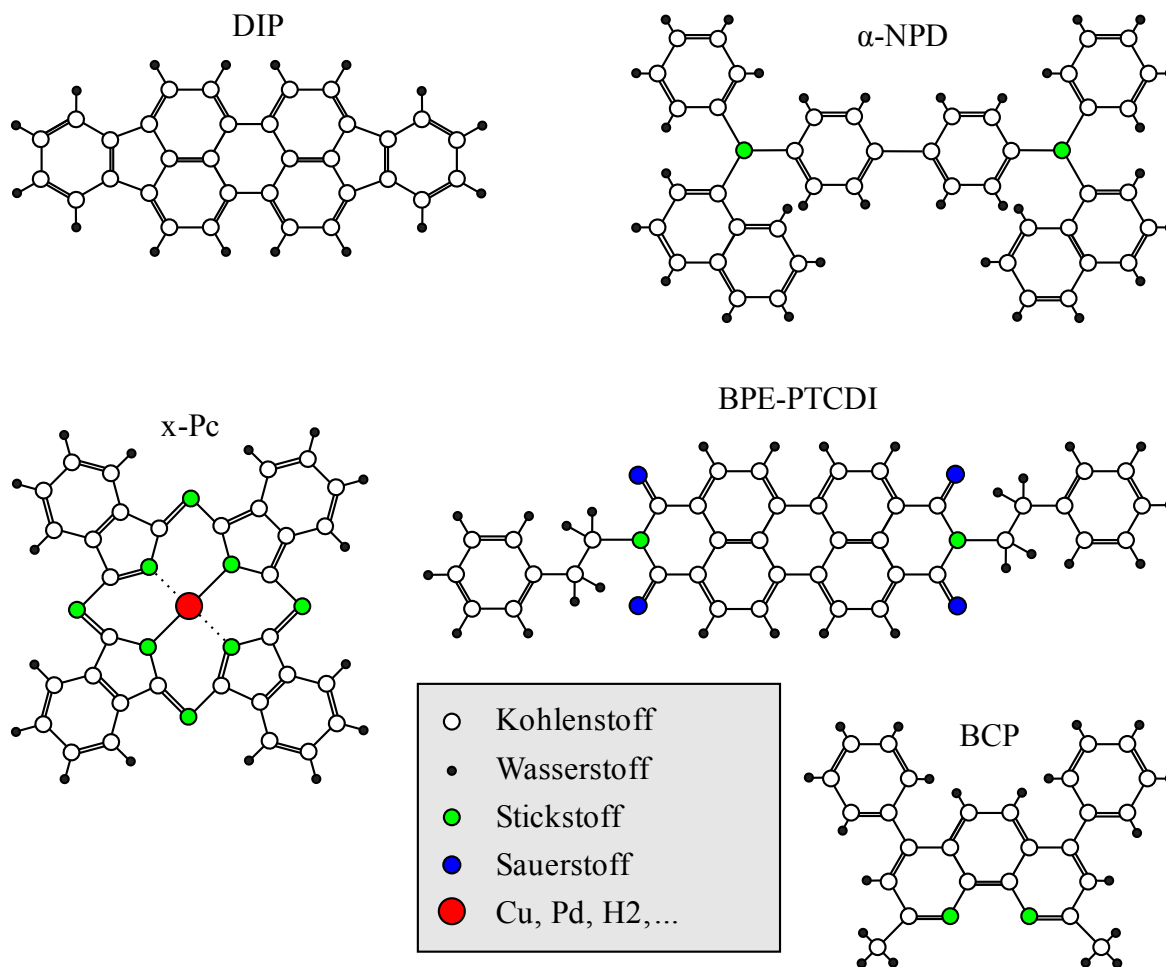


Abbildung 2.1 — Chemische Strukturformeln der verwendeten Moleküle. Beim Phthalocyanin (X-Pc) können verschiedene Zentralatome benutzt werden, außerdem können die H-Atome durch Halogene substituiert werden.

Die optische Bandlücke ist aus Absorptionsmessungen ersichtlich, sie liegt bei 2.25 eV ($\lambda = 550$ nm). Die Exzitonenbindungsenergie ist daher etwa 0.5 eV.

Das in dieser Arbeit verwendete DIP wurde von Aldrich erworben und zweimal mittels Gradientensublimation bei 440°C aufgereinigt, die Ausbeute bei der Aufreinigung lag bei 80%.

Bis(Phenyl-Ethylen)-Perylentetracarboxyl Diimid (BPE-PTCDI)

Bis(Phenyl-Ethylen)-Perylentetracarboxyl Diimid¹ ist ein PTCDI-Derivat, das von der BASF als Farbstoff hergestellt wurde. Die Farbe von PTCDI-Derivaten wird maßgeblich durch die Seitengruppen bestimmt, außerdem verschiebt sich dadurch auch die Ionisierungsenergie.

¹In anderen Veröffentlichungen auch als Perylene Bis(phenethylimid) (PPEI) bezeichnet

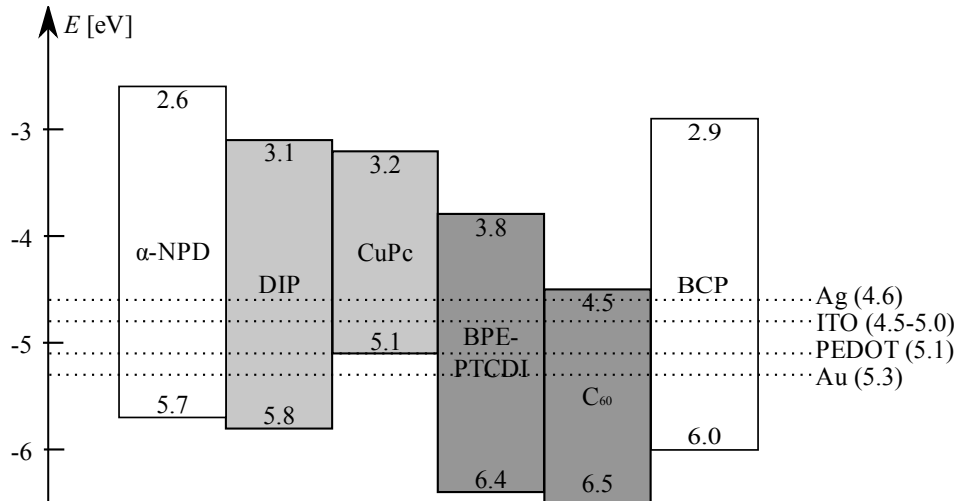


Abbildung 2.2 — Übersicht der Energieniveaus der verwendeten Materialien. Bei den halbleitenden Materialien sind HOMO und LUMO gezeigt, bei den Elektrodenmaterialien die Austrittsarbeit. Alle Energieangaben sind in eV.

Die Summenformel des BPE-PTCDI ist $C_{40}O_4N_2H_{26}$, die Molekularmasse liegt bei 598.7 g/mol.

In dünnen Schichten bei Raumtemperatur aufgedampft ergibt BPE-PTCDI einen amorphen Film, der durch Behandlung mit Methylchlorid (CH_2Cl_2) in eine polykristalline Phase übergeht [Gre96]. Dabei ändert sich auch das Absorptionsverhalten. In diesen polykristallinen Filmen wurde auch eine Singulett-Exzitonen-Transfer-Länge von $L = 2.5 \mu m$ gemessen [GSP97], wobei die Autoren bewusst nicht von einer Exzitonen-Diffusionslänge sprechen. Sie erwägen die Möglichkeit des kohärenten Energietransfers, der aufgrund der guten räumlichen Ordnung und der starken intermolekularen elektronischen Wechselwirkung in der polykristallinen Phase möglich sei.

BPE-PTCDI wurde als n-leitender organischer Halbleiter in OFET-Strukturen eingesetzt [LEG⁺07, mLBE⁺07].

Die HOMO- und LUMO-Niveaus des BPE-PTCDI wurden von J. Schöneboom (BASF) zu 3.8 eV (EA) und 6.4 eV (IE) berechnet. Eine Solarzelle mit BPE-PTCDI und CuPc wurde ebenfalls bereits vorgestellt [LZR⁺08].

Das in dieser Arbeit verwendete BPE-PTCDI wurde von der BASF (Joint Innovation Lab) zur Verfügung gestellt und mit der Stufensublimation bei 385° C aufgereinigt.

Buckminster-Fulleren (C₆₀)

Das Buckminster-Fulleren (C₆₀) wurde z.B. von Peumans und Yoo als Elektronenakzeptor in einer organischen Solarzelle benutzt [PF01, YDK04]. Die Energieniveaus liegen bei 6.2 eV (HOMO) und 4.5 eV (LUMO) [YDK04].

Für die Exzitondiffusionslänge geben Peumans et al. in [PYF03] $L_D = 40 \pm 5$ nm an, dieser Wert wurde mit Photovoltaikmessungen bestimmt.

2 Experimentelles

Das in dieser Arbeit verwendete C₆₀ wurde bei 540° C mit der Gradientensublimation aufgereinigt, die Ausbeute lag bei 15%.

Phthalocyanine (Pc)

Phthalocyanine (Pc) sind flache Moleküle mit vierzähliger Symmetrie. Die Struktur ist in Abb. 2.1 gezeigt. Das als roter Kreis gezeigte Zentralatom beeinflusst die Farbe des Materials, Phthalocyanine werden häufig als Pigmente eingesetzt. Das ursprüngliche Pc sättigt die beiden freien Bindungen zum Stickstoff mit zwei Wasserstoffatomen, oft werden aber Metalle wie Palladium, Kupfer, Eisen, Cobalt oder Zink eingesetzt. Außer dem Zentralatom können auch die peripheren H-Atome durch Halogene ersetzt werden, wie zum Beispiel beim F₁₆CuPc oder Cl₁₆CuPc.

Die Summenformel des in dieser Arbeit verwendeten PdPc ist PdC₃₂H₁₆N₈, die Molekularmasse ist 618.9 g/mol. Das PdPc wurde bei 480° C mit der Gradientensublimation aufgereinigt, die Ausbeute lag bei 15%. Das CuPc hat die Summenformel CuC₃₂H₁₆N₈ und die Molekularmasse ist 576.078 g/mol. CuPc wurde ebenfalls mit der Gradientensublimation aufgereinigt, die Temperatur war 208° C, die Ausbeute lag bei 75%.

Das HOMO des CuPc liegt bei 5.1 eV, das LUMO bei 3.2 eV [KKG03]. Dies liegt zwischen HOMO und LUMO des DIPs, daher kommt es als Quencher für im DIP erzeugte Exzitonen in Frage. Das HOMO des PdPc liegt bei 5.2 eV [KHW⁺09], für das LUMO sind keine genauen Energiewerte bekannt. Die Bandlücke kann als etwa gleich groß abgeschätzt werden wie beim CuPc, die optische Lücke ist mit 1.85 eV vergleichbar zu 1.80 eV beim CuPc.

Die Exzitonendifusionslänge von CuPc wurde aus photovoltaischen Messung in [SB01] zu $L_D = 68 \pm 20$ nm bestimmt, Peumans et al. [PYF03] geben allerdings einen Wert von $L_D = 10 \pm 3$ nm an. In dieser Gruppe wurde $L_D \approx 9$ nm bestimmt [Sch08], was den Wert von Peumans bestätigt.

Bathocuproin (BCP)

Bathocuproin (BCP) zeichnet sich durch eine sehr große Bandlücke von 4.7 eV aus, die Ionisierungsenergie ist 6.4 eV, die Elektronenaffinität 1.7 eV [KKG03]. Daher findet es Verwendung als Exzitonenblocker [GVR⁺08, HYLJ09]. Außerdem wächst es beim Aufdampfen amorph und glatt auf, und kann daher auch eingesetzt werden, um Kurzschlüsse durch raue Oberflächen zu verhindern.

BCP wurde bei 240° C mit der Stufensublimation aufgereinigt, die Ausbeute lag bei 73%.

α -NPD

α -NPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(l-naphthyl)-1-1' biphenyl-4,4"-diamine, Summenformel N₂C₄₄H₃₂, Molekülmasse 588.8 g/mol) ist ein organischer Loch-Leiter, der u.a. im OLED-Bereich eingesetzt wird. Seine Ionisierungsenergie von 5.7 eV liegt nahe der des DIPs, während die Elektronenaffinität mit 2.6 eV um 0.4 eV über der des DIPs liegt [RWK98]. Dies macht α -NPD zum guten Exzitonenblocker für DIP.

Das in dieser Arbeit verwendete α -NPD wurde bei 311° C mit der Gradientensublimation aufgereinigt, die Ausbeute lag bei 85%

2.1.2 Transparente Kontaktmaterialien

Indium-Zinn-Oxyd (ITO)

Indium-Zinn-Oxid (Indium-Tin-Oxide, ITO) ist ein transparenter Leiter, der in der Optoelektronik vielfache Anwendung findet. Üblicherweise ist die Zusammensetzung 90% Indiumoxid (In_2O_3) und 10% Zinnoxid (SnO_2). Die elektronische Austrittsarbeit variiert je nach Hersteller und Vorbehandlung zwischen 4.5 und 5 eV.

In dieser Arbeit wurden Glassubstrate mit aufgesputterter ITO-Schicht als Rückkontakt benutzt, die von Silke Göttling vom Institut für Bildschirmtechnik zur Verfügung gestellt wurden. Diese wurden nach der Herstellung noch getempert, was die Transparenz und die Leitfähigkeit erhöht.

Die verwendeten ITO-Schichten haben eine Dicke von 100 nm bei einem Flächenwiderstand von $18.2 \Omega/\square$.

Aufgrund der hohen Kosten des Indiums werden Alternativen gesucht, z.B. auf Polymerbasis (PEDOT:PSS mit hoher Leitfähigkeit) oder durch die Verwendung von Graphen [WCZ⁺09]. Eine Verbesserung der Leitfähigkeit soll durch Silber-Zwischenschichten erreicht werden [JK09].

PEDOT:PSS

PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) ist ein leitendes Polymer-Gemisch, das wie ITO ebenfalls als transparente Elektrode eingesetzt wird. Allerdings ist bei den meisten erhältlichen Gemischen die laterale Leitfähigkeit zu niedrig, um auf ITO zu verzichten. Das Gemisch wird als wässrige Dispersion geliefert und kann durch Spin-Coaten auf ein Substrat aufgebracht werden. Anschließend wird durch Heizen der Probe das Wasser verdampft.

Die Austrittsarbeit liegt je nach Gemisch und Herstellungsprozess etwa bei $\Phi = 5.1$ eV, laut [KKG03] wird die Ausbildung von Grenzflächendipolen durch eine PEDOT:PSS-Schicht zwischen ITO und Organik reduziert. In dieser Arbeit wurde „Baytron PV PAI 4083“ von Bayer genutzt.

2.2 Probenherstellung

Die verwendeten Substrate zur Herstellung der Solarzellen wurden von Silke Göttling (Institut für Bildschirmtechnik) hergestellt. Die $31 \times 26 \text{ mm}^2$ großen Glassubstrate wurden mit 100 nm Indium-Zinn-Oxid („Indium Tin Oxide“, ITO) besputtert, wobei ein 4 mm breiter Randstreifen frei gelassen wurde. Dieser dient dazu, die anschließenden Topkontakte vom ITO elektrisch zu trennen. Die Substrate wurden danach getempert, was die Leitfähigkeit und die Transparenz des ITOs erhöht.

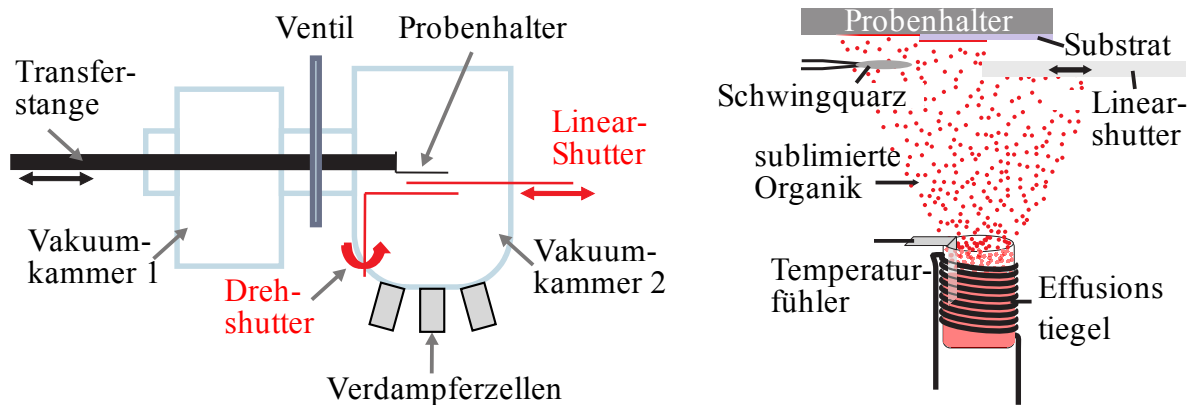


Abbildung 2.3 — links: Hochvakuum-Anlage zum Aufdampfen der organischen Schichten. rechts: Verdampfung organischer Materialien in einer Knudsen-Zelle (aus [Sch08])

2.2.1 Vorbereitung der Probensubstrate

Vor der weiteren Verarbeitung wurden die Substrate zuerst mit einer RBS:H₂Odest.-Lösung mechanisch durch Abreiben und im Ultraschallbad vorgereinigt, und mit destilliertem H₂O gespült. Darauf folgte eine Reinigung mit organischen Lösungsmitteln in der Reihenfolge Aceton (techn. Grad), hoch reines Ethanol und hoch reines Isopropanol. Die Substrate wurden mit jedem Lösungsmittel fünf Minuten lang im Ultraschallbad gereinigt, mit dem Lösungsmittel gespült und danach mit Stickstoff trocken geblasen.

Bei einem Teil der Proben wurde auf das ITO noch PEDOT:PSS mittels Spincoating aufgebracht. Hierzu wurde das Substrat komplett mit PEDOT:PSS benetzt, dieses bei 2000 Umdrehungen pro Minute 30 Sekunden „abgespinn“ und 10 Minuten bei 120° auf einer Heizplatte getrocknet. Die resultierenden Filme haben eine Schichtdicke von etwa 100 nm, wie anhand einer Kiessig-Untersuchung festgestellt wurde.

2.2.2 Aufdampfen im Hochvakuum

Die organischen Schichten wurden durch Molekularstrahlepitaxie (Organic Molecular Beam Epitaxy, OMBE) in einer Hochvakuumkammer hergestellt. Für diese Technik ist es notwendig, dass sich die Materialien sublimieren lassen, ohne dabei zu degradieren.

Der Aufbau des Vakuumsystems ist in Abb. 2.3 (links) gezeigt. Dieses wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Vakuummkammer 1 dient hier als Schleuse, durch die der Probenhalter mit dem Substrat an der Transferstange in die Kammer eingeschleust wird. Während dieses Vorgangs ist Vakuummkammer 2 abgepumpt, um eine Oxidation der Materialien in den eingebauten Verdampferzellen zu verhindern. Außerdem kann die Probe zwischen zwei Bedampfungen auch in Vakuummkammer 1 zurückgezogen werden, um z.B. Verdampferzellen auszutauschen ohne die Probe Umgebungsbedingungen aussetzen zu müssen.

In Abb. 2.3 (rechts) ist der Verdampfungsprozess dargestellt. Das organische Material wird in einer Knudsen-Zelle, das ist ein mit Wolframdraht umwickelter Tiegel, erhitzt und thermisch verdampft. Ein Temperaturfühler an der Zelle erlaubt die Regelung des

Heizstromes. Oberhalb der Zelle befindet sich ein Probenhalter mit Substrat, auf dem die Organik wegen der niedrigeren Temperatur resublimiert.

Neben dem Substrat befindet sich ein Schwingquarz, mit dem die Schichtdicke überprüft wird. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich die Resonanzfrequenz des Quarzes abhängig von der Masse des aufgedampften Materials ändert. Bei Kenntnis der Dichte des Materials kann die aufgedampfte Schichtdicke berechnet werden. Die Schichtdicke auf dem Substrat ist dann nur noch von einem Geometriefaktor abhängig, der die gegenseitige Anordnung des Substrates und des Schwingquarzes berücksichtigt. Die Anzeige des Schwingquarzmonitors ist auf Å genau, allerdings kommen Ungenauigkeiten beim Geometriefaktor hinzu. Diese entstehen durch den vom Füllstand der Knudsenzelle abhängigen Abstrahlwinkel und die leichten Positionsänderungen beim Einbau der Verdampferzellen nach dem Auffüllen der Materialien.

Außerdem wurden noch ein Linearshutter angebracht, der erlaubt, die Schichtdicke auf dem Probensubstrat zu variieren. So kann sichergestellt werden, dass bei der Variation der Schichtdicke eines Materials die anderen Herstellungsparameter gleich bleiben.

Um ein Mehrschichtsystem herstellen zu können, ohne zwischen den einzelnen Verdampfungsvorgängen das Vakuum brechen zu müssen, sind an der Vakuumkammer mehrere Verdampferzellen angebracht, siehe Abb. 2.3 (links). Durch den ebenfalls in der Zeichnung gezeigten Dreh-Shutter kann die Zelle auf Arbeitstemperatur geheizt werden, bevor das Substrat bedampft wird. Dieser Shutter ist so angebracht, dass er den Schwingquarz nicht verdeckt, um die Wachstumsrate vor der Schichtdeposition kontrollieren zu können.

Eine Übersicht über die verwendeten Aufdampfparameter ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Material	Verdampfungstemperatur	Aufdampfrate	Tiegel
DIP	370° C	0.5-1 Å/s	Kommerziell (Tectra)
BPE-PTCDI	270° C	0.1 Å/s	Quarz
PdPc	420° C	0.3 Å/s	Quarz
C ₆₀	400° C	0.3-0.5 Å/s	Quarz
BCP	120-130° C	0.5 Å/s	Quarz
α-NPD	200-220° C	0.5 Å/s	Quarz

2.3 Photovoltaikmessungen

In diesem Abschnitt werden zwei typische Messmethoden vorgestellt, mit denen Solarzellen untersucht werden. Die erste vorgestellte Methode, die „Incident Photon Conversion Efficiency“-Messung (IPCE), gibt einen Zugang zu wichtigen Größen, wie Exzitonendifusionslänge und den internen und externen Quanteneffizienzen der untersuchten Materialien.

Danach wird die Methode der Strom-Spannungskennlinien-Messung erklärt. Diese dient dazu, die Zelle in Betriebsbedingungen, d.h. unter Last, zu untersuchen und die für die wirtschaftliche Verwendung wichtigste Größe, die Leistungseffizienz η_P , zu messen. Außerdem liefert diese Messung einen Zugang zur Spannung im offenen Stromkreis

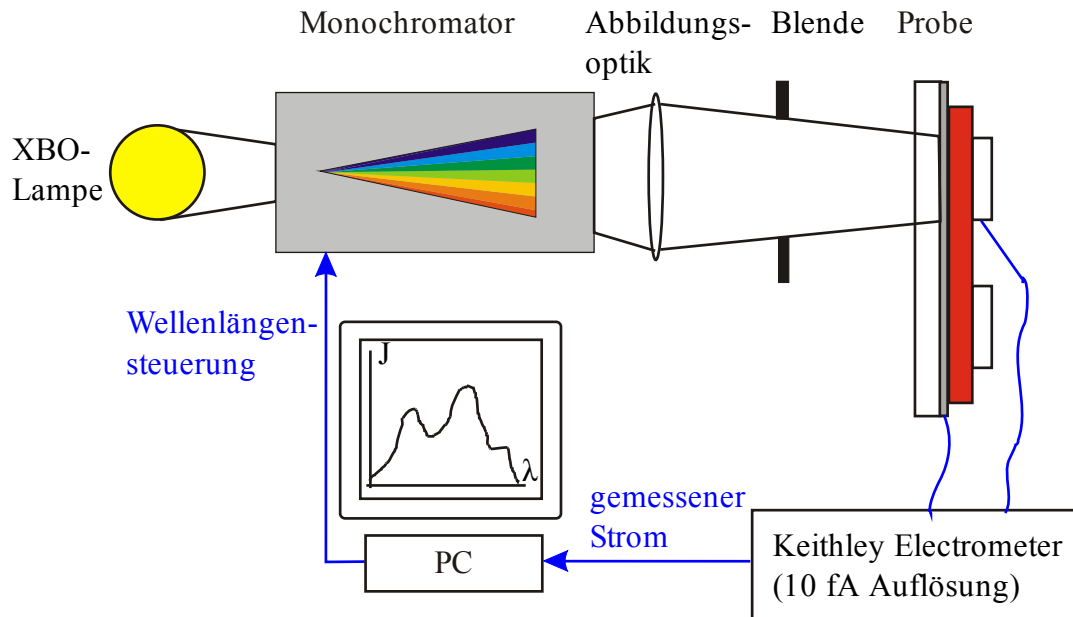


Abbildung 2.4 — Schema des IPCE-Messaufbaus. Anstelle der Solarzelle kann auch die Referenz-Photodiode gemessen werden um die Kalibrierungskurve zu erstellen.

U_{OC} , zum Kurzschlussstrom I_{SC} und zum Füllfaktor FF. Aus U_{OC} kann man auf den räumlichen Verlauf und die energetische Lage der Transportbänder schließen, I_{SC} ist die maximale Stromausbeute und der Füllfaktor liefert mit der Form der Kennlinie Hinweise auf Störungen wie Kurzschlüsse, hohe Widerstände in den Kontakten oder Zuleitungen und das mögliche Auftreten von Grenzflächendipolen [KSY09].

Sämtliche Photovoltaik-Messungen fanden unter Umgebungsbedingungen statt.

2.3.1 Messungen der externen Quanteneffizienz

Die „Incident Photon Conversion Efficiency“ (IPCE)-Messungen dienen dazu, die spektrale Abhängigkeit des Photostromes einer Solarzelle unter monochromatischer Beleuchtung zu bestimmen. Aus dieser Messung kann bei Kenntnis der Beleuchtungsintensität die externe Quanteneffizienz η_{EQE} bestimmt werden. Das ist die Effizienz, mit der ein Photon in ein Elektron im äußeren Stromkreis unter Kurzschlussbedingungen umgewandelt wird:

$$\eta_{EQE} = \frac{\text{einfallende Photonen}}{\text{gelieferte Elektronen}} = \frac{I/h\nu}{J_{ph}/q_e} \quad (2.1)$$

Hierbei ist I die Intensität (Energie pro Fläche und Zeit) der einfallenden Strahlung, h das Plancksche Wirkungsquantum, $\nu = c/\lambda$ die Frequenz der Photonen, J_{ph} ist die Photostromdichte (Strom pro beleuchteter Fläche) und q_e die Elementarladung.

Durch die spektrale Untersuchung ist es möglich, den Einfluss der einzelnen verwendeten Materialien in den Solarzellen zu unterscheiden, indem die Photostromspektren mit den Absorptionskurven verglichen werden. Eine beispielhafte Messkurve ist in Abb. 2.5 gezeigt.

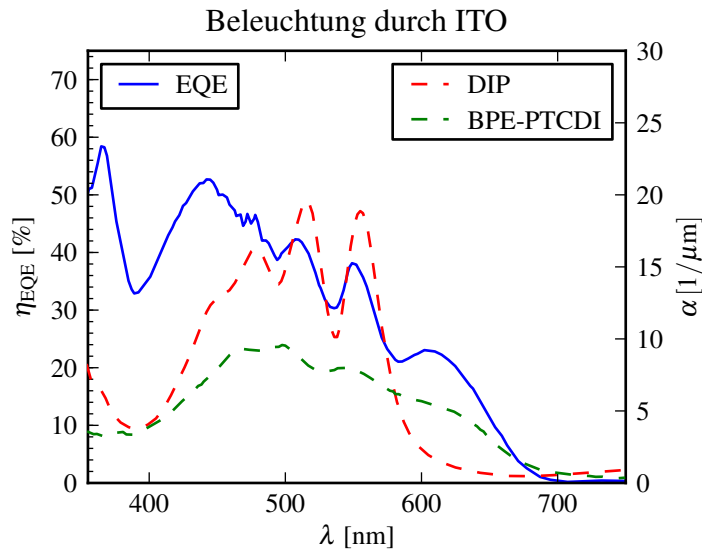


Abbildung 2.5 — Spektrale externe Quanteneffizienz einer ITO / BPE-PTCDI (32 nm) / DIP (248 nm) / Ag-Zelle. Neben der aus dem Photostrom berechneten externen Quanteneffizienz (blau, linke Skala) ist auch die Absorption der verwendeten organischen Materialien (gestrichelt, rechte Skala) gezeigt.

Da die Schichtdicke der organischen Schichten in der Regel von gleicher Größenordnung ist wie die Absorptionslänge, unterscheiden sich die Photostromspektren abhängig von der Beleuchtungsrichtung. Modellierung der Kurven mit Methoden wie der von Feng und Ghosh [GF78] erlauben Rückschlüsse auf die Exzitonendiffusionslänge und die interne Quanteneffizienz. Außerdem kann über den symbatischen und antibatischen Verlauf geschlossen werden, welche Grenzflächen photoaktiv sind, d.h. Exzitonen in freie Ladungsträger trennen.

Es gibt zwei unterschiedliche Methoden für die IPCE-Messungen, bei denen jeweils die Intensität über eine geeichte Photodiode bestimmt wird:

- Bei der ersten Methode wird durch einen elektronisch gesteuerten und rückgekoppelten Graukeil bei jeder Wellenlänge die Intensität auf einen bestimmten Photonenfluss normiert. Dadurch kann verhindert werden, dass in Wellenlängenbereichen geringer Absorption andere (nicht-lineare) Effekte auftreten als bei Bereichen großer Absorption. Der Nachteil ist, dass die Messung sehr viel länger dauert und die nicht beliebig klein wählbaren Schritte der Graukeilsteuerung eine weitere Fehlerquelle darstellen. Außerdem kann durch die längere Messung und Beleuchtung ein Degradationseffekt der Probe auftreten.
- Eine Alternative ist die Aufnahme eines Eichspektrums, um die Intensitätsverteilung der Lichtquelle zu bestimmen. Mit dieser Messung werden nachfolgende Messungen geeicht. Vorteile sind der einfachere Aufbau und die schnellere Messzeit, Nachteile sind die Möglichkeit von nicht-linearen Effekten bei den unterschiedli-

chen Wellenlängen und die mögliche Schwankung der Intensität der Lichtquelle zwischen Proben- und Eichmessung.

Für schwache Beleuchtungen sollten nicht-lineare Effekte, die darauf beruhen, dass zwei Exzitonen gleichzeitig nahe beieinander angeregt werden, auszuschließen sein. Ob dies bei den durchgeführten Messungen der Fall ist, soll in folgender Überlegung untersucht werden:

Der typische monochromatische Photonenfluss der verwendeten XBO-Bogenlampe liegt in der Größenordnung von

$$J_{h\nu} \approx 10^{12} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2\text{s}}. \quad (2.2)$$

Die Querschnittsfläche eines flach liegenden DIP-Moleküls beträgt etwa $A_{DIP} \approx 5 \times 16 \text{ \AA}^2 \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Es wird also im Schnitt alle 100s von einem Photon getroffen. Die Lebensdauer eines Singulett-Exzitons liegt im Bereich von Nanosekunden. Selbst unter der Annahme, dass alle Photonen in der ersten Monolage absorbiert werden, ist die Wahrscheinlichkeit von Mehrexzitoneneffekten vernachlässigbar klein.

Bleibt noch die Möglichkeit von nicht-linearen Effekten beim Ladungsträgertransport. Dies kann durch eine intensitätsabhängige Strommessung untersucht werden [Sig08]. Da aber bei der sehr viel stärkeren Beleuchtung bei den Messungen am Sonnensimulator ($\text{AM1.5} = 0.1 \text{ W/cm}^2 \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ Photonen/cm}^2\text{s}$) der Strom nahezu linear in Bezug auf die Beleuchtungsstärke war, wurde bei der IPCE auf diese Untersuchung verzichtet.

Die in dieser Arbeit gemessenen Proben wurden nur nach der zweiten Methode, d.h. mit einer Eichmessung kalibrierten Messungen, untersucht. Eine Skizze des verwendeten Aufbaus ist in Abb. 2.4 zu sehen. Der in der Gruppe vorhandene Aufbau zur IPCE-Messung wurde für diese Messmethode modifiziert und mit einem neuen Probenhaltersystem ausgestattet. Dieses erlaubt, sämtliche Zellen einer Probe auf einmal zu kontaktieren, was die Reproduzierbarkeit der Messungen und die Haltbarkeit der Kontakte maßgeblich verbesserte.

Die Lichtquelle ist eine 150 W-XBO-Hochdrucklampe von Osram, die ein weißes Licht liefert, das ungefähr dem Sonnenspektrum entspricht. Der Monochromator ist ein SPEX Minimate, der vom Rechner gesteuert wird. Der Strom wird von einem Keithley-487 Elektrometer gemessen, das eine Auflösung von 10 fA bietet. Dieses Elektrometer enthält außerdem eine Spannungsquelle, mit der IV-Kennlinien aufgenommen werden können. Diese werden im folgenden Abschnitt besprochen.

2.3.2 Strom-Spannungskennlinien

Beim Messen der Strom-/Spannungskennlinie einer Solarzelle wird parallel zur Solarzelle mit angeschlossenem Strommessgerät eine Spannungsquelle geschaltet, die der Polung der Solarzelle entgegen gerichtet ist (siehe Abb. 2.6 (links)). Der üblicherweise untersuchte Messbereich geht von 0 V, hier wird der sogenannte Kurzschlussstrom I_{SC} gemessen, bis zur Open-Circuit-Voltage U_{OC} , das ist die Spannung, bei der der fließende Strom auf Null sinkt.

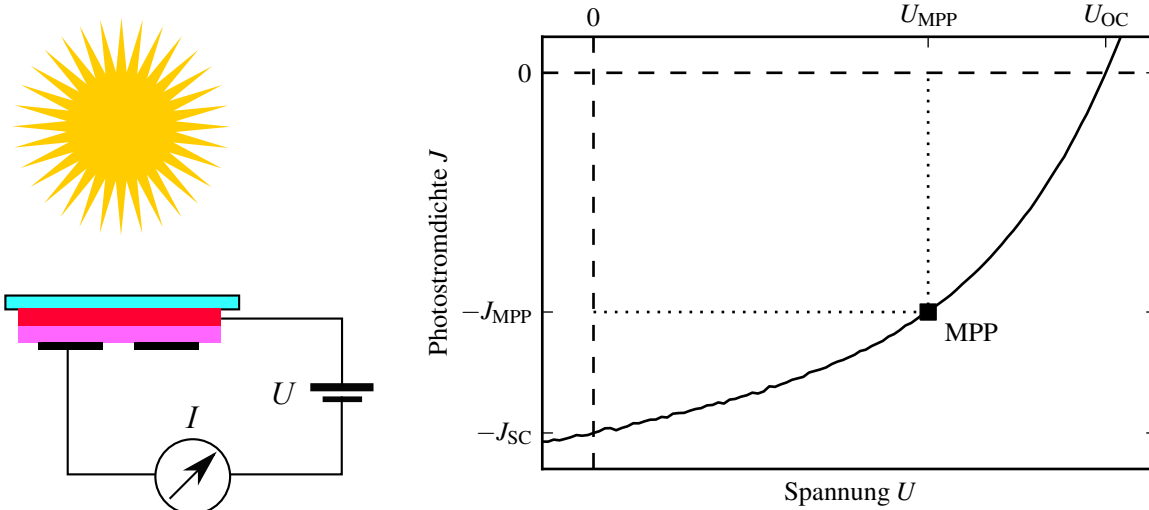


Abbildung 2.6 — links: Schematischer Aufbau bei IV-Kennlinien-Messungen. rechts: Beispiel für eine IV-Kennlinie (hier eine DIP / C₆₀ / BCP-Zelle). An den Achsen sind die Parameter gezeigt, die aus dieser Messung entnommen werden. Aus diesen lässt sich die Leistungseffizienz und der Füllfaktor berechnen (siehe Text).

Die aufgenommene Kurve beschreibt den Leistungsbereich der Solarzelle. Das Beispiel einer IV-Kennlinie ist in Abb. 2.6 (rechts) zu sehen. Außerdem ist der „Maximum Power Point“ (MPP) mit den zugehörigen Stromdichten- und Spannungswerte (J_{MPP} und U_{MPP}) gezeigt, der angibt, wann die Zelle die höchste Leistung liefert.

Die Leistungseffizienz berechnet sich aus dem MPP, nach

$$\eta_P = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{I}, \quad (2.3)$$

wobei I hier der Leistungsfluss des einfallenden Lichtes ist. Die Form der Kennlinie wird über den Füllfaktor beschrieben, dessen Definition ist

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{SC} \cdot U_{OC}}. \quad (2.4)$$

Der Füllfaktor ist ein einfach zugängliches Maß für die Diodengüte der Solarzelle, die über die Anpassung einer Diodenkennlinie an die Messung erhalten werden kann.

Bei Messungen über einen ausgedehnten Spannungsbereich finden sich zudem Signaturen der verschiedenen p/n-Übergängen in der U/I-Kurve. Außerdem ist die Untersuchung der Beleuchtungsabhängigkeit des Stromes interessant, da sie Informationen über das Transportverhalten und Zellbaufehler wie Kurzschlüsse und hohe Widerstände in den Zuleitungen und Kontakten liefert.

Das für die Photovoltaikmessungen verwendete Keithley-Elektrometer verfügt über eine integrierte Spannungsquelle, mit der IV-Kennlinien unter monochromatischer Beleuchtung aufgenommen werden konnten. Für die Messungen unter einer Standard-Sonne

(Spektrum AM1.5) mit 0.1 W/cm^2 wurde der Sonnensimulator des Instituts für Physikalische Elektronik (IPE) genutzt, der das Sonnenspektrum über die Kombination einer XBO-Hochdrucklampe mit Halogen-Glühlampen simuliert. Durch geeignete Filter wird die Beleuchtung dem Sonnenspektrum nachempfunden.

Der für den IPCE-Aufbau entworfene Probenhalter wurde so konzipiert, dass die Probe ohne neue Kontaktierung an allen Aufbauten gemessen werden konnte.

2.4 Optische Charakterisierung

2.4.1 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der UV/Vis-Spektroskopie wird die Absorption einer Probe spektral gemessen. Hierzu wird die Intensität (I) eines monochromatischen Lichtstrahls nach Passieren einer Probe gemessen und mit der Intensität (I_0) eines Referenzstrahls verglichen. Der Proben- und der Referenzstrahl wurden vor der Messung bezüglich der Intensität aufeinander kalibriert. Der Effekt des verwendeten Substrates kann beim Messen an Dünnschichten eliminiert werden, indem ein identisches Substrat ohne organische Schichten in den Referenzstrahl gestellt wird. Direkt bestimmt wird die sogenannte Transmission $T = I/I_0$, aus der die optische Dichte (OD) und, bei Kenntnis der Probendicke d , die Absorptionskonstante α bestimmt werden kann:

$$\frac{I}{I_0} = T = 1 - 10^{-OD} = 1 - \exp\{-\alpha d\} \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{OD}{d} \cdot \ln(10) = \frac{-\ln\left(1 - \frac{I}{I_0}\right)}{d} \quad (2.6)$$

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein Perkin-Elmer Lambda16 Spektrometer genutzt, welches im Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm mit einer Auflösung von 0.4 nm messen kann. Um diesen Bereich abzudecken, nutzt es zwei verschiedene Lichtquellen, eine Deuterium-Hochdrucklampe für den UV-Bereich und eine Halogen-Glühlampe für den sichtbaren und den nah-infraroten Bereich.

Durch den direkten Vergleich mit dem Referenzstrahl ist das Spektrometer sehr empfindlich gegenüber Verkippungen der Substrate. Außerdem ist der Messbereich durch die verwendeten Glas-Substrate eingeschränkt, da normales Glas stark im Ultravioletten absorbiert. Unterhalb von 270 nm hat es eine optische Dichte von 2, gegenüber einer optischen Dichte von maximal 1 bei den verwendeten organischen Schichten. Daher kommt es bei kürzeren Wellenlängen zunehmend zu Messungenauigkeiten.

2.4.2 Exzitonen-Quenching-Experimente

Wie in Abschnitt 1.3 auf Seite 38 ausgeführt, kann die Exzitonendiffusionslänge in dünnen Filmen durch die Beobachtung des Exziton-Quenchings untersucht werden.

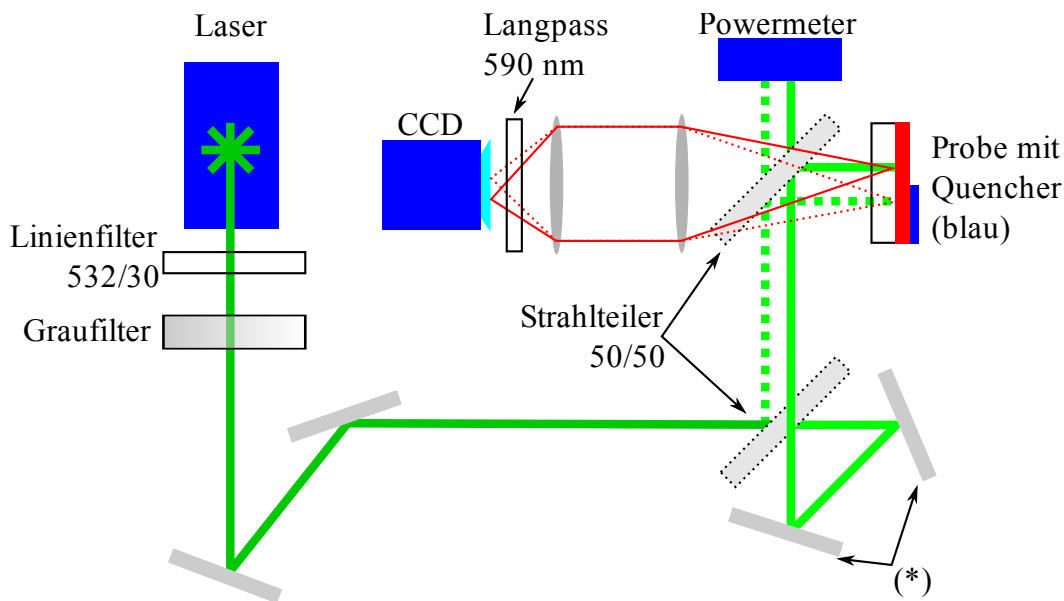


Abbildung 2.7 — Schematischer Aufbau bei PLQ-Kennlinien-Messungen. Mit Hilfe der durch (*) markierten Spiegel wird der durchgezogene Teilstrahl aus der Zeichenebene herausgehoben und parallel zum zweiten, gepunkteten Teilstrahl ausgerichtet. In der Zeichnung sind diese nebeneinander dargestellt. Dadurch können die beide Probenteile mit und ohne Quenching-Schicht gleichzeitig beleuchtet und der Effekt zeitlicher Schwankungen eliminiert werden.

Hierzu ist es nötig, Probenbereiche mit und ohne Quenching-Schicht zur Photolumineszenz (PL) anzuregen und den Effekt des Quenchers abhängig von der Probendicke lokal aufgelöst zu bestimmen.

Der Versuchsaufbau ist in Abb 2.7 dargestellt. Im Anregungsspektrum — im Experiment wurde ein He-Ne-Laser ($\lambda = 543 \text{ nm}$, 1.4 mW , cw) und ein Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 3 mW , cw) benutzt — werden durch einen 532/30 Bandpass die höher harmonischen Moden unterdrückt.

Mit einem 50/50-Strahlteilerwürfel wird ein Teil des Strahls abgetrennt. Der transmittierte Teil wird über die optische Ebene gelenkt und zum ersten Teilstrahl parallelisiert. Ein weiterer Strahlteiler lenkt beide Teilstrahlen auf die Probe, die sich je nach Messung an Luft oder in einem Kryostaten befindet. Die Transmission am letzten Strahlteiler kann zur Kontrolle der Intensität beider Teilstrahlen genutzt werden, da diese vom idealen 50/50-Verhältnis durch den ersten Strahlteiler und die beiden zusätzlichen Spiegel im oberen Strahlengang voneinander abweichen können.

Beide Teilstrahlen erzeugen eine Photolumineszenz, die gegenüber der Anregung rotverschoben ist. Diese wird nach Passieren eines passenden Langpass-Filters von einer CCD-Kamera (Typ Pentamax 512 EFT/1, 512×512 Pixel, 12 Bit Graustufen, 5 MHz readout, gekühlter CCD-Chip) im Imaging-Mode, d.h. als Realbild aufgenommen. Die Abbildung der Photolumineszenz auf den CCD-Chip ist in der Zeichnung mit dünnen roten Linien dargestellt. Um den Messbereich der Kamera optimal auszunutzen und

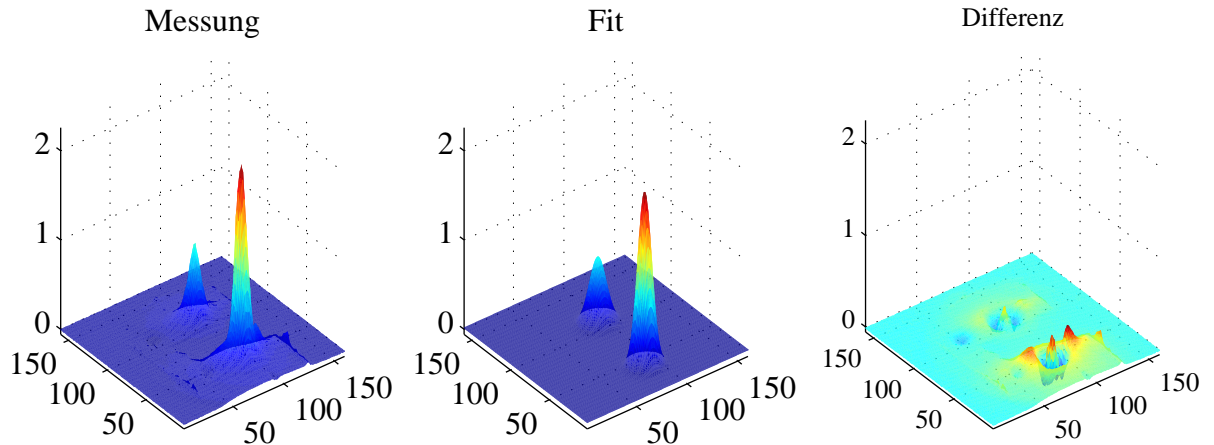


Abbildung 2.8 — Beispiel einer PL-Quenching-Messung. Aufgetragen ist die PL-Intensität über den Koordinaten des CCD-Chips. Im linken Teilbild ist die vom Untergrund bereinigte und auf die Laserleistung normierte Messung zu sehen. Das mittlere Teilbild stellt einen Fit mit zwei zweidimensionalen Gaußkurven dar, und im rechten Teilbild ist die Differenz von Messung und Fit zu sehen.

Veränderungen am Gain des CCD-Verstärkers zu vermeiden, wurde die Laserintensität mit einem Graufilter und die Belichtungszeit der Kamera reguliert.

Zur differenzierteren Untersuchung der PL und der Wirkung des Quenchers wäre eine Messung mit einem Spektrometer notwendig, dabei kann aber immer nur ein Probesteil abwechselnd untersucht werden, sodass es zu störenden Effekten durch Temperatur- und Laserintensitätsschwankungen kommen kann.

Die gemessenen Bilder der beiden PL-Punkte konnten gut durch Anfitzen zweidimensionaler Gauß-Profile (mit elliptischem Querschnitt) quantifiziert werden, wie in Abb. 2.8 gezeigt.

2.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie („X-Ray-Diffractometry“, XRD) ist eine zerstörungsfreie Methode, mit der die Kristallstruktur und die Schichtmorphologie untersucht werden kann. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstanten liegt und auf die räumliche Variation der Elektronendichte (entweder durch die Gitterebenen oder durch unterschiedliche Materialien bei Kleinwinkelmessungen) in der Probe sensitiv ist. Im verwendeten Siemens D500-Spektrometer wird die Cu_α -Linie mit einer Wellenlänge von 1.5418 \AA genutzt.

Bragg-Messungen

Bei Röntgenuntersuchungen in Bragg-Brentano-Geometrie wird die Interferenz an periodischen Variationen der Elektronendichte durch die Gitterebenen genutzt, um auf den

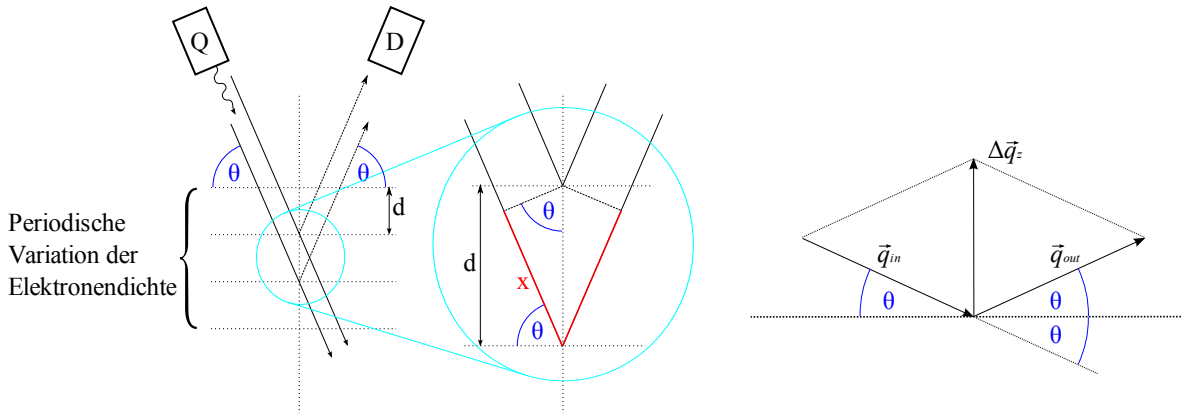


Abbildung 2.9 — Skizze zur Entstehung von Bragg-Reflexen.

links: Röntgenstrahlung aus der Quelle (Q) trifft unter dem Glanzwinkel Θ auf die Probe und wird an Variationen der Elektronendichte gestreut. Der Detektor (D) steht ebenfalls unter dem Glanzwinkel Θ . Es kommt zu konstruktiver Interferenz, wenn der Gangunterschied zweier an aufeinander folgenden Ebenen gestreuter Strahlen (rot markiert) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Der Richtung des eintreffenden Strahls und die Detektionsrichtung schließen den Winkel 2Θ ein, daher auch der Begriff $\Theta - 2\Theta$ -Geometrie.

rechts: Wellenvektordiagramm der einfallenden Strahlung (\vec{q}_{in}), der austretenden (\vec{q}_{out}) und der Differenz ($\Delta\vec{q}_z$).

Gitterabstand zu schließen (siehe Skizze in Abb. 2.9 (links)). Die Geometrie ist hierbei gewählt, dass sowohl Quelle als auch Detektor im Glanzwinkel Θ zum Substrat stehen. Der Gangunterschied L zwischen zwei aufeinander folgenden Ebenen ist

$$L = 2x = 2d \cdot \sin(\Theta). \quad (2.7)$$

Für $L = n\lambda$, $n = 1, 2, \dots$ ergibt sich konstruktive Interferenz, und damit die „Bragg-Bedingung“:

$$\sin(\Theta_n) = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (2.8)$$

Hierbei gibt Θ_n den Winkel an, unter dem die n -te Ordnung der Interferenz gesehen werden kann.

Da die Angabe des Winkels von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung abhängt, wird oft auch die Änderung des Wellenvektors in z -Richtung $\Delta\vec{q}_z$ angeben, siehe Abb. 2.9 (rechts)². Es gilt:

$$\begin{aligned} q_z &= |\Delta\vec{q}_z| = |\vec{q}_{out} - \vec{q}_{in}| = 2|\vec{q}_{in}| \sin \Theta \\ &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \end{aligned} \quad (2.9)$$

Die Bragg-Bedingung wird also zu

$$q_{z,n} = \frac{2\pi n}{d}. \quad (2.10)$$

²in der Literatur findet sich auch der Begriff „Impulsübertrag“, der sich aber um das Plancksche Wirkungsquantum von der Wellenvektoränderung unterscheidet: $\vec{p} = \hbar\vec{q}$.

2 Experimentelles

Analog zur Beugung am optischen Gitter gilt auch hier, dass der Braggreflex umso schärfer ist, je mehr Streuebenen vorhanden sind. Die Breite des Braggpeaks kann also als Maß für die Anzahl paralleler Ebenen mit festem Abstand gesehen werden, also für die Kristallitgröße in Richtung der Substratnormalen. Je kleiner diese Kristallithöhe ist, desto stärker treten Nebenmaxima auf, die sogenannten „Laue-Oszillationen“. Die Intensitätsverteilung um $q_{z,n}$ bei N Ebenen ist dann

$$I(q_z) \approx \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N(q_z - q_{z,n})d\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}(q_z - q_{z,n})d\right)}. \quad (2.11)$$

Da aber in der Realität nicht alle Kristallite gleich hoch sondern statistisch verteilt sind, kann man Gleichung (2.11) noch mit einer Gaußverteilung falten:

$$I(q_z) \propto \sum_{N=0}^{2N_0} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N(q_z - q_{z,n})d\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}(q_z - q_{z,n})d\right)} \cdot \frac{1}{\Delta N \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(N-N_0)^2}{2\Delta N^2}}. \quad (2.12)$$

Hierbei ist N_0 die mittlere Ebenenzahl und ΔN die Varianz der Verteilung. In der Praxis werden dann alle Vorfaktoren zur Proportionalitätskonstante I_0 zusammengefasst:

$$I(q_z) = I_0 \sum_{N=0}^{2N_0} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N(q_z - q_{z,n})d\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}(q_z - q_{z,n})d\right)} \cdot e^{-\frac{(N-N_0)^2}{2\Delta N^2}} \quad (2.13)$$

Sind die Nebenmaxima hinreichend klein, so dass nur das Hauptmaximum eindeutig zu erkennen ist, kann die Kristallithöhe auch mit der Scherrer-Formel[Sch18] bestimmt werden:

$$H = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{\cos(\Theta)\Delta 2\Theta} \approx \frac{0.94\lambda}{\cos(\Theta)\Delta 2\Theta} \quad (2.14)$$

Kleinwinkel- („Kiessig“-) Messungen

Bei Bestrahlung einer Dünnschichtprobe in Bragg-Brentano-Geometrie unter kleinen Winkeln kann es zur Interferenz zwischen Strahlen, die an der Schichtoberfläche, und solchen, die an einer tiefer liegenden Grenzfläche reflektiert werden. Hierfür muss der Dünnschicht hinreichend glatt sein — in der Regel bis zu einer mittleren Rauigkeit von $\sigma_{\text{RMS}} \approx 10$ nm — und die Elektronendichte sich von der des Substrates bzw. der darunter liegenden Schicht unterscheiden.

Diese Interferenzen werden als Kiessig-Oszillationen bezeichnet. Ein Beispiel für ein Spektrum einer Kiessigmessung ist in Abb. 2.10 (links) gezeigt. Je glatter die Schicht ist, desto ausgeprägter sind die Oszillationen, die Periode ist umgekehrt proportional zur Schichtdicke d :

$$d = \frac{\Delta n \lambda}{\Delta(2\Theta)} = \frac{2\pi \Delta n}{\Delta q_z} \quad (2.15)$$

Hierbei ist $\Delta(2\Theta)$ die Breite von Δn Oszillationen (analog Δq_z).

Mit dem Parratt-Formalismus[Par54] kann man auch Mehrschichtsysteme simulieren und so durch das Anpassen an die Messdaten genaue Informationen zu Schichtdicken, Rauigkeiten und Elektronendichten erhalten. Ein Fit für eine C_{60} -Einzelschicht ist in Abb. 2.10 (links) gezeigt.

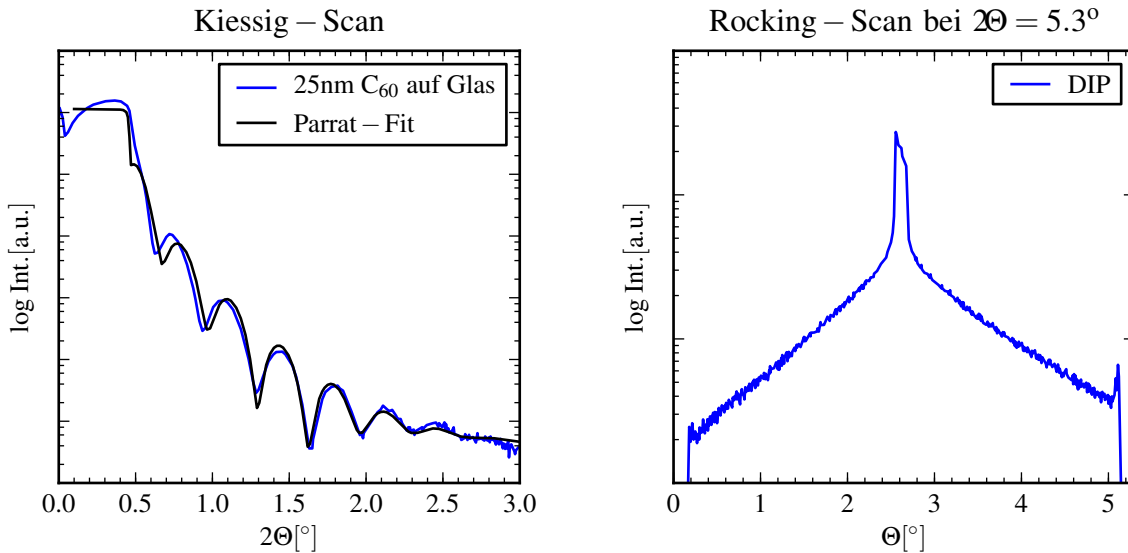


Abbildung 2.10 — links: Beispiel für eine Kiessigmessung an einer 25 nm dicken C_{60} -Schicht. Die experimentellen Daten wurden durch einen Parratfit angepasst. rechts: Beispiel für einen Rockingscan einer DIP-Schicht. $2\Theta = 5.3^\circ$ wurde hier auf den ersten Braggpeak der σ -Phase des DIPs fixiert. Neben dem spekulären Peak sind zusätzlich der diffuse Untergrund und die Bereiche der Totalreflexion (Yoneda-Wings[Yon63]) zu sehen.

Rocking-Messungen

Bei Rocking-Messungen wird der Winkel zwischen Quelle und Detektor fest auf $2\Theta_n$ eingestellt und der Winkel Θ' zwischen Probenoberfläche und eintreffender Strahlung variiert. Diese Geometrie ist in Abb. 2.11 dargestellt. Auf diese Weise wird die Orientierung der Kristallite einer bestimmten Gitterkonstante (festgelegt über $2\Theta_n$) zur Substratnormalen untersucht.

Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abb. 2.10(rechts) gezeigt. Die hier untersuchte DIP-Schicht hat eine sehr ausgeprägte Orientierung entlang der Oberflächennormalen, wie an der kleinen Halbwertsbreite $\Delta 2\Theta = 0.15^\circ$ zu erkennen ist.

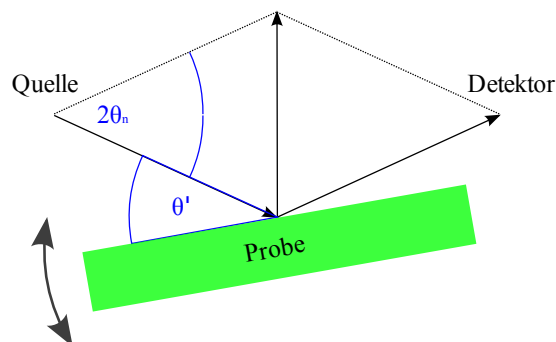


Abbildung 2.11 — Geometrie einer Rocking-Messung

3 Ergebnisse

3.1 Photolumineszenz-Quenching-Experimente an DIP

Die Auswertung der externen Quanteneffizienz von Solarzellen mit DIP als Donator zeigte eine sehr hohe Exzitonendiffusionslänge in der Größenordnung von 100 nm [KP08, Neu05]. Um diese Diffusionslänge genauer zu untersuchen, wurden Experimente zum Exziton-Quenching durchgeführt. Zur Beschreibung der Theorie siehe Abschnitt 1.3, das Experiment ist in Abschnitt 2.4.2 dargestellt.

3.1.1 Raumtemperaturmessungen

Eine erste Untersuchung zur Exzitonendiffusionslänge in DIP wurde an einer stufenförmigen Probe, bei der auf der einen Hälfte abschließend PdPc als Quencher aufgebracht wurde, durchgeführt. Durch die Schichtdickenvariation mit einem Linear-Shutter während der DIP-Deposition wurde sichergestellt, dass die Wachstumsbedingungen bei allen Schichtdicken gleich sind. Das Probenlayout in Abb. 3.1(links) gezeigt.

Eine fotografische Aufnahme der Photolumineszenz ist in Abb. 3.1(rechts) zu sehen. Für dieses Bild wurde die Probe durch die Substratseite flächig mit monochromatischem Licht ($\lambda = 550$ nm) beleuchtet und ebenfalls durch die Substratseite durch einen 590 nm-Langpassfilter mit einer Digitalkamera fotografiert. Der Effekt des Quenchers in der unteren Hälfte ist eindeutig sichtbar. Bei den dünneren Schichten zeigt sich ein sehr starkes Quenching (d.h. dunkles PL-Signal), aber auch bei der 400 nm dicken Schicht ist der Effekt des Quenchers noch deutlich erkennbar. Demnach erreicht auch bei dieser dicksten Schicht noch ein großer Teil der Exzitonen die Quencherschicht.

Zur quantitativen Messung wurde die Probe mit einem 532 nm-Nd:YAG Laser (3 mW, cw) beleuchtet, bei diesen ersten Messungen wich der Aufbau allerdings etwas gegenüber dem in Abschnitt 2.4.2 auf Seite 68 beschriebenen ab. Der anregende Laser wurde von Hand abwechselnd auf den quenchenden und den nicht-quenchenden Teil der Probe gelenkt und die PL jeweils mit Einzelbildern aufgenommen. Die daraus erhaltenen Daten sind in Abb. 3.2 gezeigt. Drei Besonderheiten gegenüber den Beispielen in Abb. 1.17 und 1.19 sind hier zu erkennen:

- Das relative Quenching geht für kleine Schichtdicken nicht gegen Null, d.h. auch in der Probenhälfte mit Quencher wird bei dünnen Schichten Photolumineszenz beobachtet. Dies kann als Indiz für nicht-ideales Quenching gewertet werden.
- Die Messdaten ändern sich nicht monoton mit der DIP-Schichtdicke, dies deutet auf Interferenzeffekte hin.

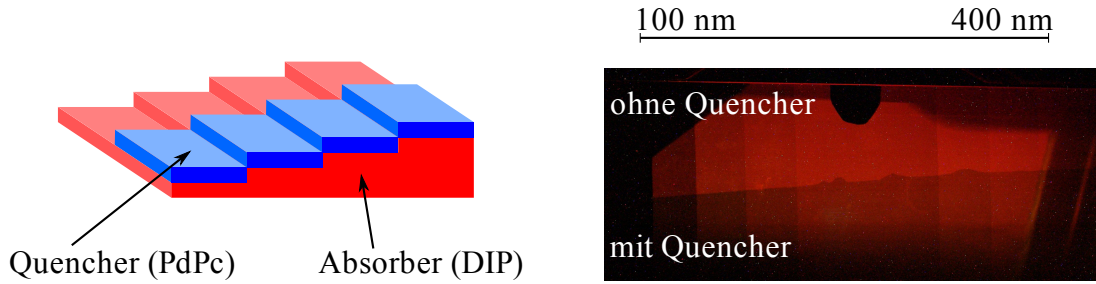


Abbildung 3.1 — links: Probenlayout der Raumtemperaturproben. rechts: Fotografie einer flächig beleuchteten Probe mit dem beschriebenen Layout. Der Quenching Effekt ist auch bei hohen Schichtdicken (rechter Bereich der Dickskala) noch deutlich sichtbar.

- Selbst für große Schichtdicken geht das relative Quenching nicht gegen Eins, das heißt, dass auch bei einer 400 nm-Schicht noch etwa 50% der Exzitonen den Quencher erreichen.

Um dieses Verhalten genauer zu verstehen, wurde ein Modell entwickelt, das Interferenz innerhalb der Probe und eine endliche Quennergüte berücksichtigt. Dieses ist in Abschnitt 1.3 beschrieben. Anhand dieses Modells wurden für drei verschiedene Szenarien Kurven an die Messergebnisse angepasst. Die Fitparameter der drei in Abb. 3.2 gezeigten Kurven sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	V	β^{-1} [nm]	ρ_Q	ρ_{NQ}	δ_Q [rad]	δ_{NQ} [rad]
Modell V-Interf.	0.71	402	0.61	0.70	-0.42	1.18
Modell V, $d < 100$ nm	0.62	22				
Modell V, $d \geq 100$ nm	0.63	563				

Hier bezeichnet „Modell V“ das Modell mit Berücksichtigung des nicht-idealem Quenchings, „Modell V-Interf“ berücksichtigt zusätzlich noch Reflexion und damit die Interferenz des anregenden Lichtes mit dem an der Rückseite reflektierten.

Vor allem die großen Reflektivitäten und der Unterschied der Phasendifferenz von etwa $\frac{\pi}{2}$ legt den Schluss nahe, dass hier Effekte das photolumineszente Verhalten beeinflussen, welche in den beschriebenen Modellen noch nicht identifiziert und angemessen berücksichtigt werden. So beschreiben die bisher vorgestellten Modelle nur die Exzitonendiffusion in eindimensionalen, homogenen Medien. Hiervon kann nur in perfekt einkristallinen oder in komplett amorphen Materialien ausgegangen werden. DIP-Filme, die bei Raumtemperatur auf Glas abgeschieden wurden, zeigen eine hohe Kristallinität, allerdings ist die Kristallithöhe bei DIP-Schichten, die dicker als 160 nm sind, kleiner als die Schichtdicke (siehe Tab. 3.1). Daher können auch Korngrenzen das Diffusionsverhalten beeinflussen.

Um die Messungen und den möglichen Einfluss der Kristallitgrößen besser zu verstehen, wurde ein weiterer Satz Proben hergestellt, die temperaturabhängig gemessen

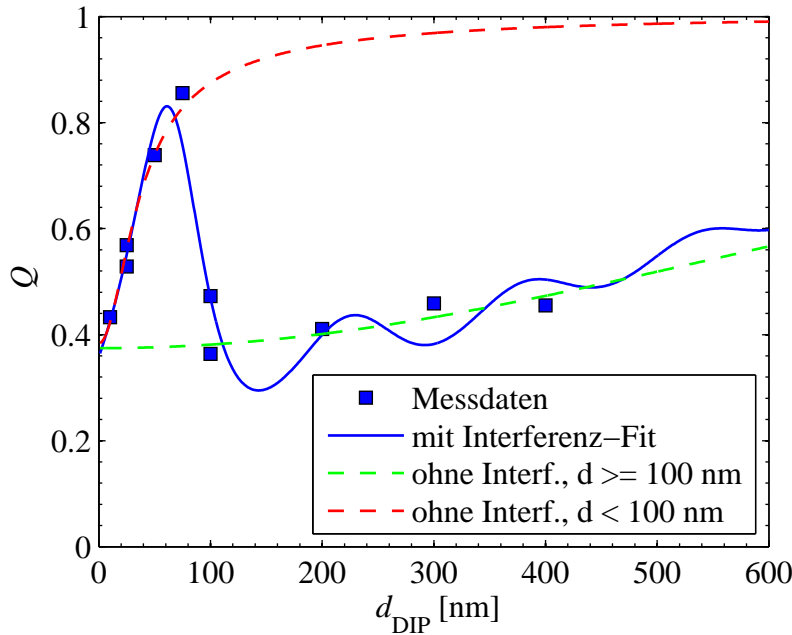


Abbildung 3.2 — Relatives Quenching bei Raumtemperatur als Funktion der nominellen DIP-Schichtdicke einer Probe mit PdPc als Quencher. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit unter Berücksichtigung der Interferenz und nicht-idealem Quenching. Die gestrichelten Linien berücksichtigen nicht-ideales Quenching, vernachlässigt aber die Interferenz. Bei der grünen Kurve wurden nur Schichtdicken kleiner als 100 nm berücksichtigt, bei der roten Kurve nur größer als 100 nm.

wurden. Dies ist im folgenden Abschnitt beschrieben. Ziel der Untersuchung war auch festzustellen, ob die Diffusion der Exzitonen über Korngrenzen thermisch aktiviert ist und ob sich das Quenchingverhalten mit der Temperatur ändert.

3.1.2 Tieftemperaturmessungen

Probenherstellung und strukturelle Untersuchung

Die Proben für die Tieftemperaturmessungen wurden ähnlich hergestellt wie die Raumtemperaturproben, mit dem Unterschied, dass sie vor dem Bedampfen in Streifen geschnitten wurden, die einzeln auf dem Probenhalter befestigt wurden. Dies war nötig, da der Kryostat zu klein für eine komplette „Stufenprobe“ gewesen wäre. Außerdem wurde noch ein Referenzsubstrat aufgebracht, das dieselbe Bedampfung durchlief wie die Proben.

An diesen Proben wurden Bragg-Messungen durchgeführt, die eine sehr hohe Kristallinität der Schichten ergaben. Um die Kristallhöhen möglichst genau zu bestimmen, wurde der erste Braggpeak in den Röntgenbeugungsexperimenten an den Dünnschichten untersucht. Bei den dünneren Proben waren ausgeprägte Laue-Oszillationen zu sehen, diese wurden mit dem in Abschnitt 2.5 beschriebenen Verfahren angepasst. Ein Beispiel für eine nominelle 120 nm-Schicht ist in Abb. 3.3 gezeigt. Für die dickeren Schichten

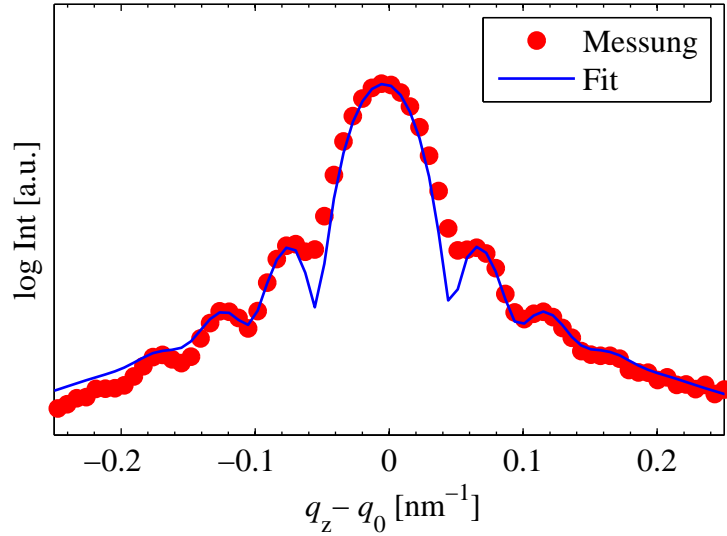


Abbildung 3.3 — Laue-Oszillation an einer 120 nm-Schicht DIP, die für die Tieftemperaturmessungen benutzt wurde. Die erhaltenen Fitparameter sind: Kristallhöhe: 125 nm, Gaußbreite der Höhenverteilung: 20 nm

wurde die Kristallhöhe über die Scherrer-Formel bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Bis zu einer Schichtdicke von etwa 160 nm sind die Schichten im Mittel einkristallin, erst bei dickeren Schichten ist die Kristallhöhe kleiner als die Schichtdicke. Diese Werte liegen unter der auflösungsbedingt maximal messbaren Kristallhöhe von 200 nm [Sch08]. Es ist zu vermuten, dass die Exzitonendiffusion durch die hohe Kristallinität positiv beeinflusst wird, da Korngrenzen Potentialbarrieren oder Fallen darstellen können, wie dies z.B. auch für den Einzelladungstransport der Fall ist [KF01].

Schichtdicke [nm]	Kristallhöhe [nm]	
	Laue	Scherrer
20	20 (4)	-
70	66 (12)	-
120	125 (20)	121
160	-	157
230	-	175

Tabelle 3.1 — Kristallhöhe senkrecht zur Substratoberfläche, gemessen an den DIP-Proben, die für die Tieftemperaturmessungen verwendet wurden. Bei Schichtdicken bis 120 nm konnten Laue-Oszillationen beobachtet werden, die Varianz der Kristallhöhe ist in Klammern angegeben.

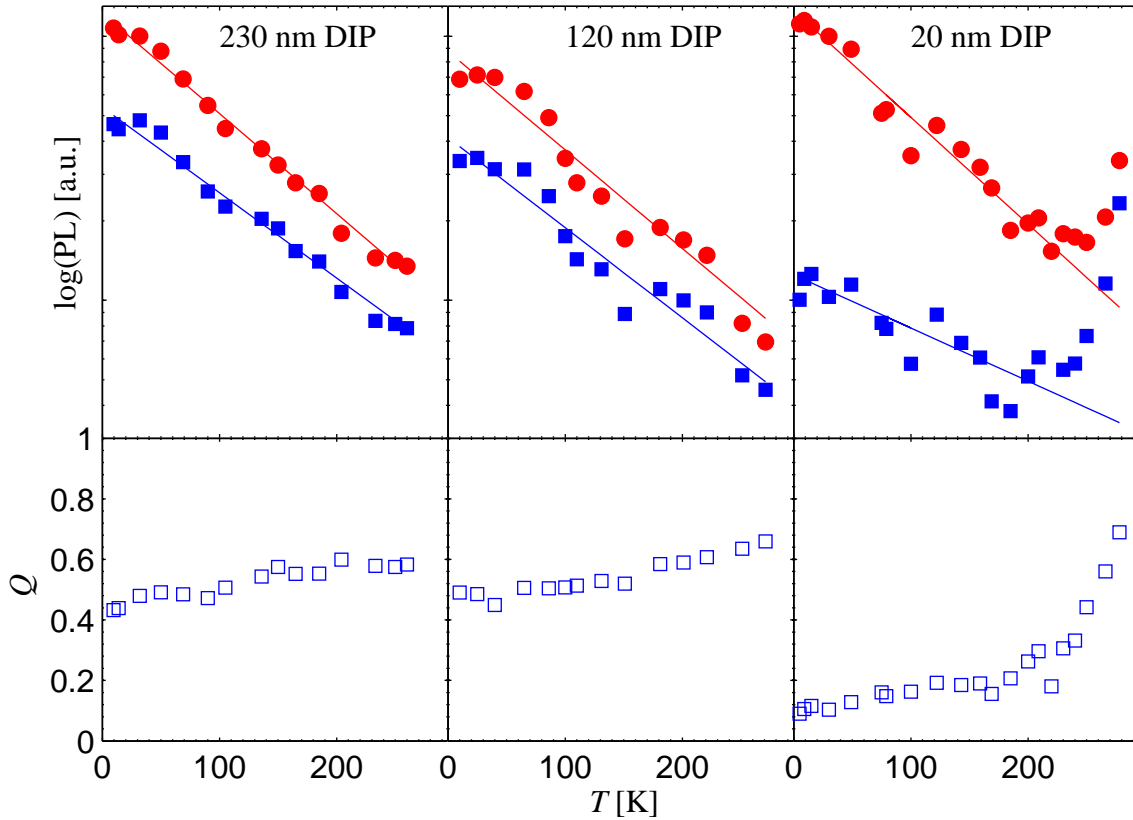


Abbildung 3.4 — **oben:** Photolumineszenz abhängig von der Temperatur (rote Kreise: PL^{nQ} , blaue Quadrate: PL^Q) für drei verschiedenen DIP-Schichtdicken. Außerdem ist ein einfach exponentieller Fit gezeigt, bei der 20 nm DIP-Probe wurde für den Fit nur der Temperaturbereich bis 200 K berücksichtigt.

unten: Verhältnis der Photolumineszenz $Q = PL^Q/PL^{nQ}$

Optische Untersuchung

Die Proben wurden nun in den Kryostaten eingebaut und die Photolumineszenz wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben gemessen. Der Verlauf der PL dreier Proben jeweils für den quencheden und den nicht-quencheden Teil ist in Abb. 3.4(oben) gezeigt. Es ist ersichtlich, dass der Verlauf der PL mit und ohne Quencher für die dickeren Proben eine gleiche Steigung, sprich Aktivierungsenergie, aufweist, während dies bei der 20 nm-Schicht nicht der Fall ist.

Die aus den Messungen erhaltenen Werte für das relative Quenching sind in Abb. 3.5 gezeigt. Die Werte für die 0 K-Kurve wurden aus den einfach exponentiellen Fitkurven wie in Abb. 3.4 extrapoliert.

Mit sinkender Temperatur sinkt auch die Wahrscheinlichkeit, dass Exzitonen durch Wechselwirkung mit Phononen oder Vibronen strahlungslos rekombinieren. Die Lebensdauer der Exzitonen wird somit erhöht und damit prinzipiell auch deren intrinsische Diffusionslänge. Mit der steigenden Diffusionslänge erhöht sich aber auch die Wahrchein-

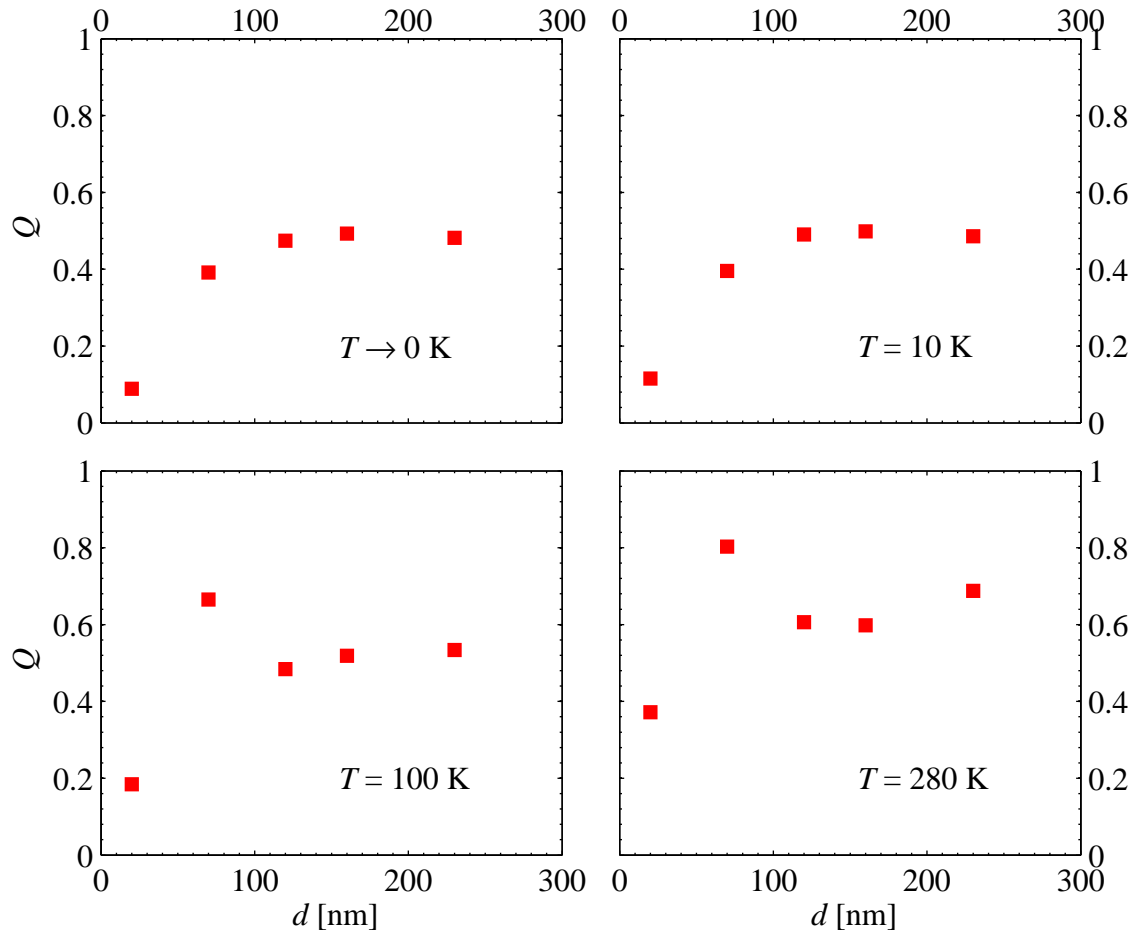


Abbildung 3.5 — Relatives Quenching für vier ausgewählte Temperaturen, wobei die 0 K-Kurve aus den exponentiellen Fits wie in Abb. 3.4 extrapoliert ist.

lichkeit, dass Exzitonen in dem Proben teil mit Quencherschicht diese erreichen und nicht zur Photolumineszenz beitragen. Dies bedeutet, dass das Verhältnis $Q = PL^Q/PL^{nQ}$ mit sinkender Temperatur auch kleiner wird. Wie im unteren Teil der Abb. 3.4 zu sehen ist, trifft dies aber nur für kleine Schichtdicken zu. Dies ist auch in Abb. 3.5 zu sehen, wo Q für vier ausgewählte Temperaturen als Funktion der Schichtdicke gezeigt ist. Eine maßgeblicher Anstieg von Q kann nur bei den Proben mit DIP-Schichtdicken < 100 nm beobachtet werden.

Bei Proben mit DIP-Schichtdicken > 100 nm steigt das relative Quenching Q nur in geringem Maße mit der DIP-Schichtdicke und der Temperatur.

Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass

- nur bei Proben mit DIP-Schichtdicken < 100 nm die Quencherschicht einen Einfluss auf das relative Quenching Q hat, und dass

- bei Proben mit DIP-Schichtdicken > 100 nm außer der Rekombination auf Grund der Wechselwirkung mit Phononen oder der Quencherschicht ein weiterer Prozess stattfinden muss, da immer noch etwa 40% der Exzitonen gequenchet werden.

Unter der weiteren Annahme, dass bei kleinen Schichtdicken die Interferenz keine bedeutende Rolle spielt und dass die Quenchergüte nicht von der Temperatur abhängt, gilt für das relative Quenching

$$Q \xrightarrow{d \rightarrow 0} 1 - V \text{ (monoton in } d\text{)}. \quad (3.1)$$

Aus der Messungen an der Probe mit der kleinsten Schichtdicke ($d = 20$ nm) kann geschlossen werden, dass die Quenchergüte mindestens 0.9 ist.

Abb. 3.6 zeigt ein mögliches Modell, das diese beiden Beobachtungen erklärt. Nach diesem Szenario wird angenommen, dass bei Schichtdicken, die kleiner sind als die maximale Kristallhöhe, die einzelnen Kristallite eine geschlossene Schicht bilden, sodass die Entfernung des Quenchers vom Substrat als konstant angenommen werden kann. Hier verhält sich die Exzitonendiffusion bei Raumtemperatur wie die rot gestrichelte Kurve in Abb 3.2. Bei tiefen Temperaturen steigt die Exzitonendiffusionslänge und damit sinkt das Verhältnis $Q = PL^Q/PL^{nQ}$.

Für größere Schichtdicken ist die bedeckende Quencherschicht nicht mehr maßgeblich an der Exzitonenauslöschung beteiligt. Durch die größere Verteilung der Kristallhöhen (siehe Tabelle 3.1) wird auch die Oberflächenrauigkeit größer. Dürr et al. beschreiben das Wachstum von DIP auf SiO_2 als „rapid roughening“ [DSR⁺03], die dort gezeigten AFM-Aufnahmen entsprechen den Darstellungen in Abb. 3.6. Unter der Annahme, dass die Quencher entlang der Korngrenzen eindiffundieren können, können die Exzitonen auch durch Diffusion in der Substratebene an Quenchermoleküle gelangen. Dies entspricht der Exzitonendiffusion innerhalb der (a,b)-Ebene der Moleküle. In dieser Richtung ist der Überlapp der π -Orbitale größer, und der molekulare Dipol steht senkrecht zur Bewegungsrichtung. Dies spricht für eine erhöhte Exzitonendiffusion innerhalb der Substratebene. Außerdem ist die Beweglichkeit von Löchern in dieser Richtung etwa eine Größenordnung höher als in Richtung der langen Molekülachse ([TP06, Mü01, Kar03]), wobei beachtet werden muss, dass bei den zitierten Messungen die Kristallstruktur nicht identisch ist und die Löcherbeweglichkeiten nur bedingt vergleichbar sind.

Die Exzitonendiffusion in dieser (a,b)-Ebene wurde bisher nicht direkt untersucht. Lediglich Lunt et al. haben in [LGB⁺09] die Exzitonendiffusion in einer Dünnschicht mit stehenden (σ -Phase) und mit liegenden (λ -Phase) DIP-Molekülen gemessen. Allerdings zeigen die Bragg-Spektren in dieser Veröffentlichung, dass es sich eher um einen polykristallinen Film handelt, so ist die Größe des $\lambda(02)$ -Bragg-Peaks ($2\Theta = 21.0^\circ$ [DKK⁺03]) bei den Proben mit stehenden und (vermeintlich) liegenden DIP-Molekülen etwa gleich groß. Lunt et al. haben eine Exzitonendiffusionslänge für die Diffusion in der (a,b)-Ebene von $L_{D,\lambda} = 21.8$ nm gemessen, diese ist um etwa 30% größer als in der c' -Richtung ($L_{D,\sigma} = 16.5$ nm).

Nach dieser Überlegung kommt zum normalen relative Quenching noch ein Korrekturfaktor hinzu, der das Quenching durch laterale Exzitonendiffusion zu eindiffundierten

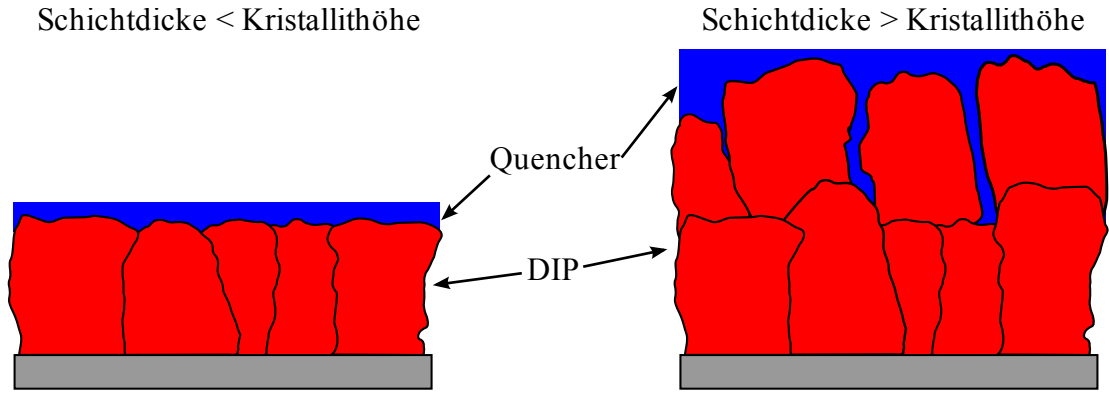


Abbildung 3.6 — Skizze zur Quencherdiffusion abhängig von der Schichtdicke.

Quencheratomen berücksichtigt. In erster Näherung wurde folgende Korrektur verwendet:

$$Q' = Q \cdot \left[R + (1 - R) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{d - d_0}{\sigma} \right) \right] \quad (3.2)$$

Hier ist R der Grenzwert des relativen Quenching für große Schichtdicken. Die Schichtdickenabhängigkeit der Korrektur wird durch die komplementäre Errorfunction „erfc“ beschrieben, die auf die Integration über die gaußförmige Kristallhöhenverteilung zurückzuführen ist.

In Abb. 3.7 ist ein solcher Fit dargestellt, hierbei wurde keine Interferenz angenommen, die Parameter der Anpassung sind:

V	β^{-1} [nm]				d_0 [nm]	σ [nm]	R
	$T \rightarrow 0$ K	$T = 10$ K	$T = 100$ K	$T = 280$ K			
0.95	50	49	29	15	106	19	0.62

Die aus diesem Modell erhaltene Exzitonendiffusionslänge in c' -Richtung bei Raumtemperatur ist also $L_D = 15$ nm. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem von Lunt veröffentlichten von 16.5 nm [LGB⁺09].

Für eine weitere Überprüfung der gemachten Annahmen könnte die laterale Kristallinität des DIP-Films mit *in-plane*-Messungen und die Diffusion der Quencheratome mit „Rutherford Backscattering Spectrometry“ (RBS) untersucht werden.

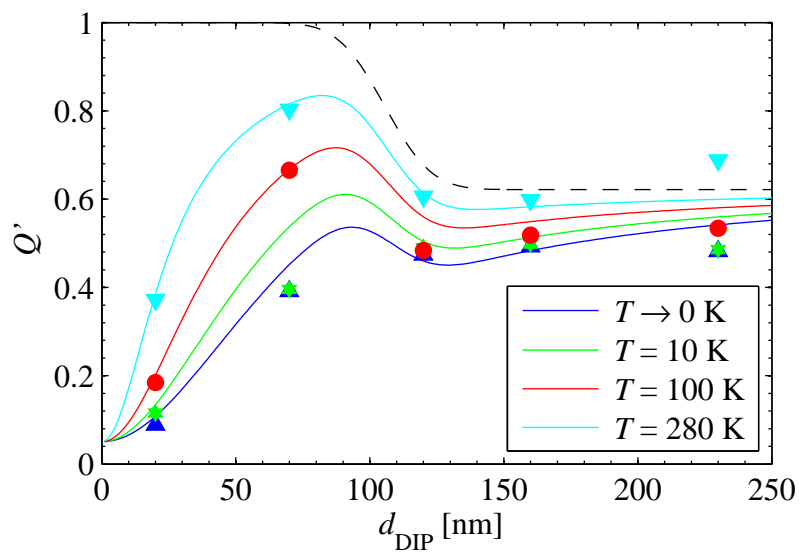


Abbildung 3.7 — Fit an die in Abb. 3.5 gezeigten relative Quenching-Kurven. Außer den Fits ist der Effekt der Quencherdiffusion gezeigt (schwarz gestrichelt).

3.2 C₆₀ als Akzeptor für DIP

Um die Funktion von DIP als Akzeptor in Solarzellen zu untersuchen, fiel die Wahl u.a. auf C₆₀. Dieses Material wurde schon mehrfach erfolgreich in Solarzellen eingesetzt [PF01, XURF04b, XRUF05, WMR⁺09]. Wie unten beschrieben, passen die Energieniveaus zu denen von DIP, sodass Exzitonen an der DIP/C₆₀-Grenzfläche getrennt werden können, wobei der Abstand LUMO(Akzeptor)-HOMO(Donator) noch groß genug ist, um eine hohe Open-Circuit-Voltage zu ermöglichen.

3.2.1 Strukturelle Untersuchungen

An den in diesem Abschnitt vorgestellten Organik-Heterostrukturen wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen vorgenommen, welche in Abb. 3.8 dargestellt sind.

Im linken Schaubild sind die Kiessig-Messungen gezeigt. Hier ist erkennbar, dass eine reine C₆₀-Schicht einen sehr glatten Film bildet. Durch Anpassung mit dem Parratt-Formalismus ergeben sich eine Dicke der Schicht von 25.3 ± 0.5 nm und eine Rauigkeit von $\sigma = 1.5 \pm 0.3$ nm. Wird DIP auf eine solche C₆₀-Schicht aufgedampft, zeigt sich im Röntgenspektrum eine zweite Periodizität. Dies lässt darauf schließen, dass erstens auch die DIP-Schicht glatt genug ist, um Kiessig-Interferenzen zu zeigen, und zweitens der Unterschied der Elektronendichte zwischen DIP und C₆₀ hinreichend groß ist, um beide Lagen zu trennen. Die Massendichte von C₆₀ ist etwa 25% größer als die des DIP, in einem ähnlichen Verhältnis wird sich auch die Elektronendichte bewegen.

Das Bragg-Spektrum von DIP auf C₆₀ (rechte Seite der Abb. 3.8 zeigt eine sehr geringe Kristallinität. Eine sehr hohe Kristallinität liegt hingegen im Spektrum von DIP direkt

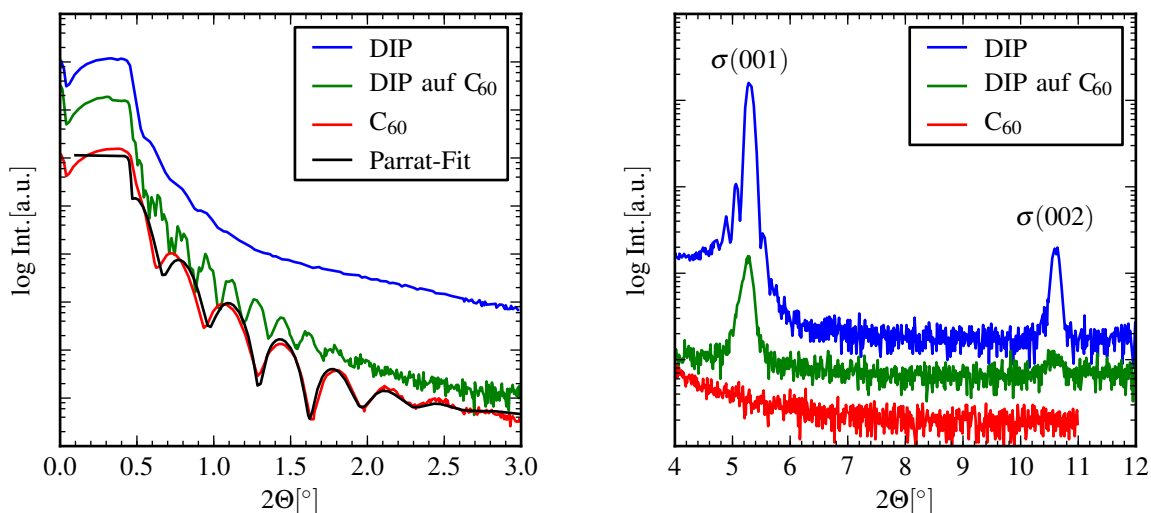


Abbildung 3.8 — XRD Spektren der C₆₀- und DIP-Schichten, links ist das Kleinwinkelspektrum gezeigt (Kiessig-Messung), rechts das Bragg-Spektrum. Alle Schichten wurden auf Glassubstrate aufgedampft, die Schichtdicken betragen: 54 nm DIP; 160 nm DIP auf 60 nm C₆₀; 25 nm C₆₀.

auf Glas vor, hier kann der Bragg-Reflex bis zur 6. Ordnung beobachtet werden (dargestellt sind nur die ersten beiden Ordnungen). Diese Kombination zeigt dafür aber keine ausgeprägten Kiessig-Oszillationen. Die reine C_{60} -Schicht zeigt keine Bragg-Reflexe, wie ebenfalls im rechten Teilbild zu sehen ist.

3.2.2 Photovoltaische Untersuchungen der DIP/ C_{60} -Zellen

Aufbau

Bei diesem Zellkonzept wurde C_{60} als Akzeptor und DIP als Donator gewählt. Aus Gründen des zu erwartenden Grenzflächendipols und des endlichen Exzitonenuenchings an der ITO/DIP-Grenzfläche wurde eine PEDOT:PSS-Schicht zwischen ITO und DIP aufgebracht. Wie aus dem Energiediagramm in Abb. 3.9 ersichtlich ist, werden sowohl die im DIP als auch die im C_{60} erzeugten Exzitonen an der DIP/ C_{60} -Grenzfläche getrennt. Nach der Trennung werden die Elektronen über den Silber-, die Löcher über den ITO-Kontakt abgeführt.

Um die Grenzflächeneffekte weiter zu untersuchen, wurde zusätzlich eine Lage BCP als Exzitonblocker zwischen die Kontakte eingefügt, wie in Abb. 3.9 gezeigt. Diese sollen verhindern, dass Exzitonen an den Kontakten unkontrolliert dissoziieren oder rekombinieren. Der vorrangige Nutzen von BCP zwischen C_{60} und Silber ergibt sich nicht aus der Energiedifferenz der am Transport beteiligten LUMOs, sondern aus der Beobachtung, dass diese Schicht als Diffusionsbarriere für das thermisch aufgedampfte Silber dient und so mögliche Kurzschlüsse mit den tiefer liegenden Lagen unterbindet.

Außerdem wurde zum Vergleich eine Zelle ohne PEDOT:PSS hergestellt, sodass das DIP direkt in Kontakt mit ITO kam.

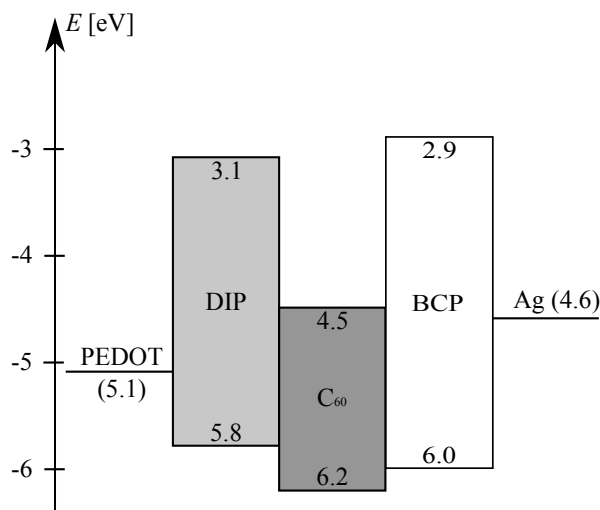


Abbildung 3.9 — Energiediagramm aller am DIP/ C_{60} -System beteiligten Materialien. DIP ist hier der Donator, C_{60} der Akzeptor, BCP dient als Exzitonblocker.

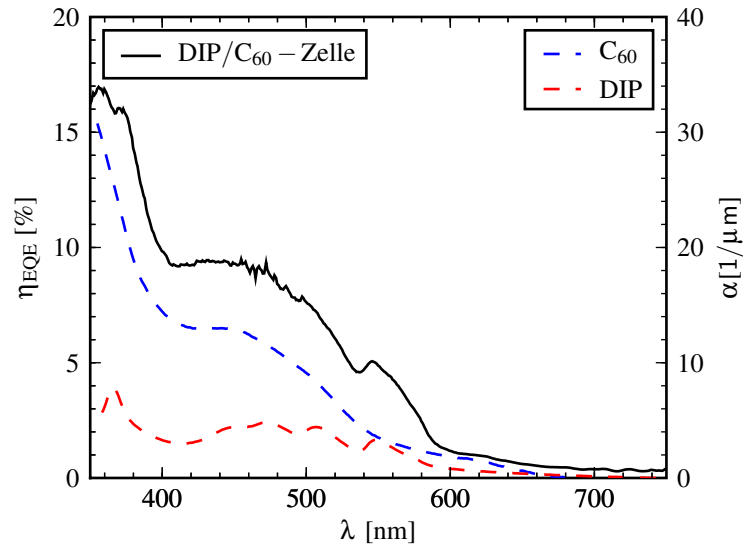


Abbildung 3.10 — Spektraler Photostrom einer ITO / PEDOT:PSS / DIP(144 nm) / C₆₀(20 nm) / Ag-Zelle, beleuchtet durch die ITO-Grenzfläche. Die externe Quanteneffizienz (durchgezogene Linie) ist auf die linke Achse bezogen, außerdem sind die Absorptionslinien (gestrichelt und punkt-gestrichelt) der photoaktiven Materialien gezeigt (rechte Achse).

Spektraler Photostrom

Die spektrale Photostromantwort einer ITO / PEDOT:PSS / DIP / C₆₀ / Ag-Zelle ist in Abb. 3.10 gezeigt. Offensichtlich liefert sowohl die C₆₀- als auch die DIP-Schicht einen Beitrag zum Photostrom, wie am Vergleich der externen Quanteneffizienz mit den Absorptionskurven der beiden Materialien ersichtlich ist. Die stark Signatur des C₆₀-Spektrums zeigt, dass die Energiedifferenz von nur 0.4 eV zwischen dem HOMO des C₆₀ und dem HOMO des DIP ausreicht, um die im C₆₀ erzeugten Exzitonen zu trennen.

Der Beitrag des DIPs fällt im Verhältnis dazu gering aus, nur der S_{1,0-0}-Übergang bei $\lambda = 550$ nm ist im Photostrom zu erkennen. Dies kann auf die geringe Absorption von kristallinem DIP in der vorliegenden molekularen Orientierung zurückgeführt werden (Vergl. Abschnitt 3.3.2).

IV-Charakteristik

In Abb. 3.11 ist die Strom-Spannungscharakteristik einer ITO / PEDOT:PSS / DIP / C₆₀ / Ag-Zelle dargestellt. Die Messungen wurden bei variierter Beleuchtungsintensität durchgeführt, um den Verlauf von J_{SC} und U_{OC} zu untersuchen. Hier sind der Übersichtlichkeit halber nur die Kurven bei 100% und bei 50% Intensität einer AM1.5-Beleuchtung gezeigt. Die Form der Kurve entspricht einer um den Kurzschlussstrom nach unten verschobenen Diodenkennlinie, die die Abszisse bei der Open-Circuit-Spannung schneidet.

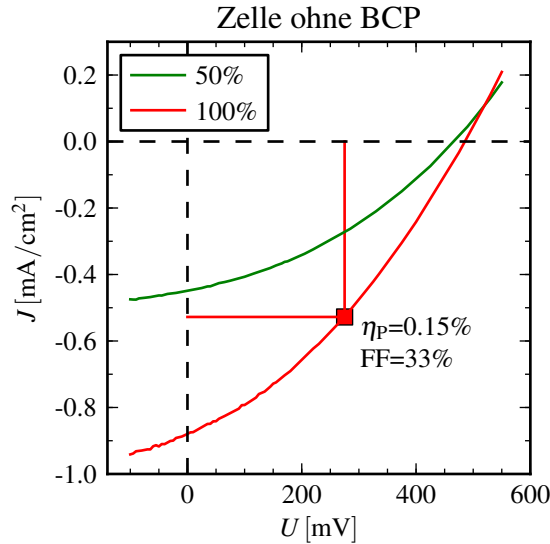


Abbildung 3.11 — Strom-Spannungskennlinie einer ITO / PEDOT:PSS / DIP(144 nm) / C_{60} (20 nm) / Ag-Zelle unter Beleuchtung mit dem AM1.5-Spektrum bei verschiedenen Beleuchtungsstärken. Außerdem ist der Punkt maximaler Leistung (MPP) durch ein Quadrat gezeigt.

	U_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF	η_P
ohne BCP	486	0.88	33%	0.15%
14 nm BCP	504	0.89	40%	0.18%
23 nm BCP	452	0.80	43%	0.16%

Tabelle 3.2 — Photovoltaik-Parameter aus den IV-Kennlinien einer ITO / PEDOT:PSS / DIP(144 nm) / C_{60} (20 nm) / BCP / Ag-Zelle unter Beleuchtung mit dem AM1.5-Spektrum.

Die aus den IV-Kennlinien erhaltenen Solarzellenparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst, dort sind zur Übersicht auch die Messwerte der Zellen mit BCP als Blockinglayer aufgeführt.

Untersuchung der Grenzfläche zwischen C_{60} und Ag

Um die Wirkung der C_{60} /Ag-Grenzfläche zu untersuchen, wurde BCP als Exzitonenblocker zwischen diesen beiden Schichten aufgedampft. Der Effekt auf die Solarzellenparameter ist sehr gering, wie an den IV-Kennlinien in Abb. 3.12 zu sehen ist. Die Solarzellenparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Eine Vergrößerung des Füllfaktors ist erkennbar, aber die Leistungseffizienz wird bei der dickeren BCP-Schicht durch den geringeren Strom wieder reduziert. Dies entspricht den Beobachtungen von Huang et al.[HYLJ09], die bei ihren Solarzellen eine optimale BCP-Schichtdicke von 10 nm festgestellt haben.

In Abb. 3.13 sind U_{OC} und J_{SC} bei allen gemessenen Beleuchtungsintensitäten dargestellt. J_{SC} ist bei allen BCP-Schichtdicken nahezu proportional zur Beleuchtungs-

3 Ergebnisse

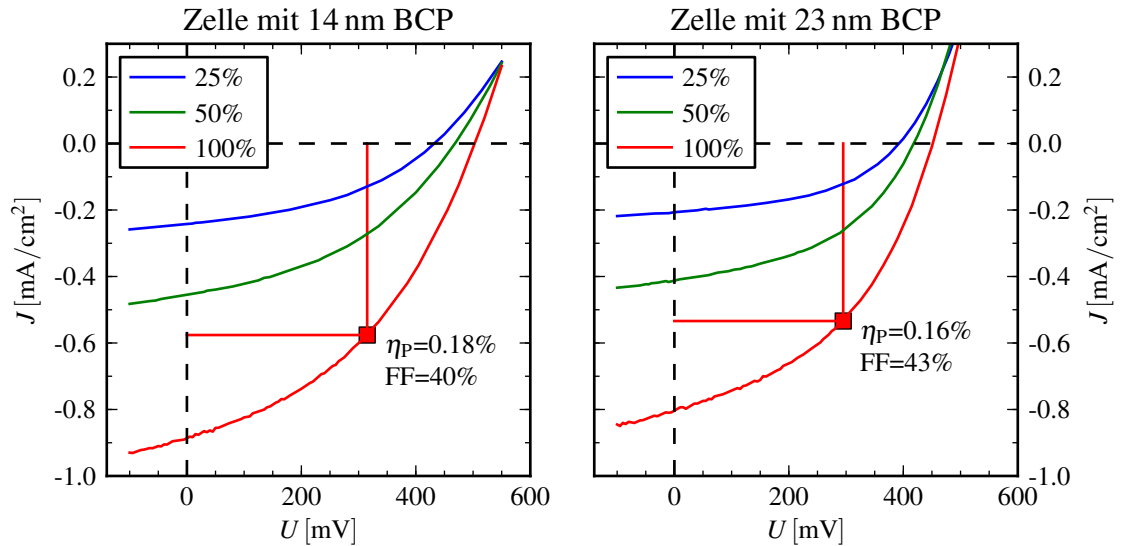


Abbildung 3.12 — Strom-Spannungskennlinien einer ITO / PEDOT:PSS / DIP(144 nm) / C₆₀(20 nm) / BCP / Ag-Zelle bei verschiedenen BCP-Schichtdicken und Beleuchtungsintensitäten (% von AM1.5).

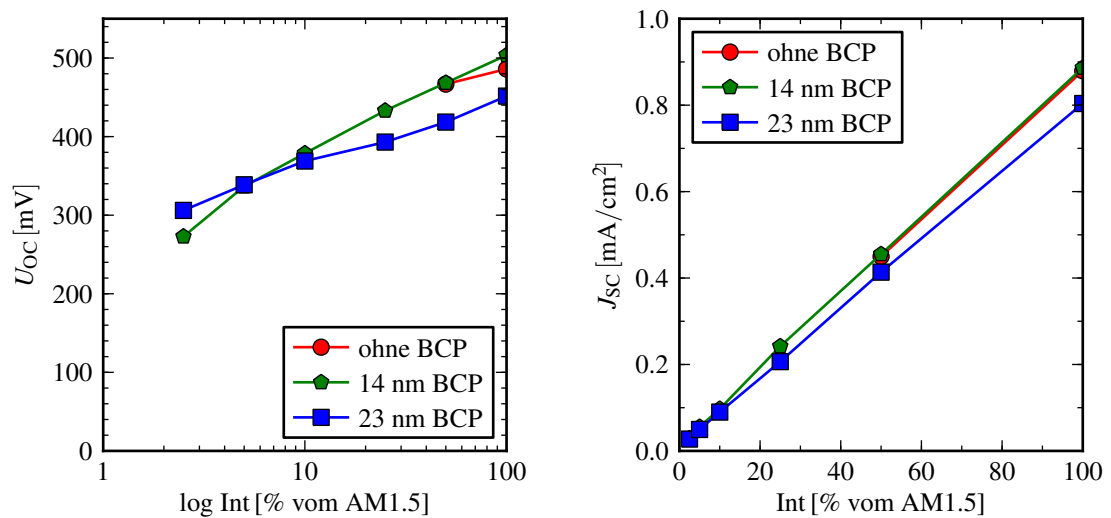


Abbildung 3.13 — Vergleich der U_{OC} und J_{SC} einer ITO / PEDOT:PSS / DIP(144 nm) / C₆₀(20 nm) / BCP / Ag-Zelle bei verschiedenen BCP-Schichtdicken

intensität und somit zur Exzitonenerzeugungsrate. Diese Proportionalität bedeutet, dass keine von der Ladungsträgerkonzentration abhängigen Verlusteffekte auftreten. Die Open-Circuit-Spannung folgt nicht der idealerweise anzunehmenden logarithmischen Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität (siehe Abschnitt 1.4.3). Auf diese Beobachtungen wird unten bei der Modellierung der IV-Kennlinien eingegangen.

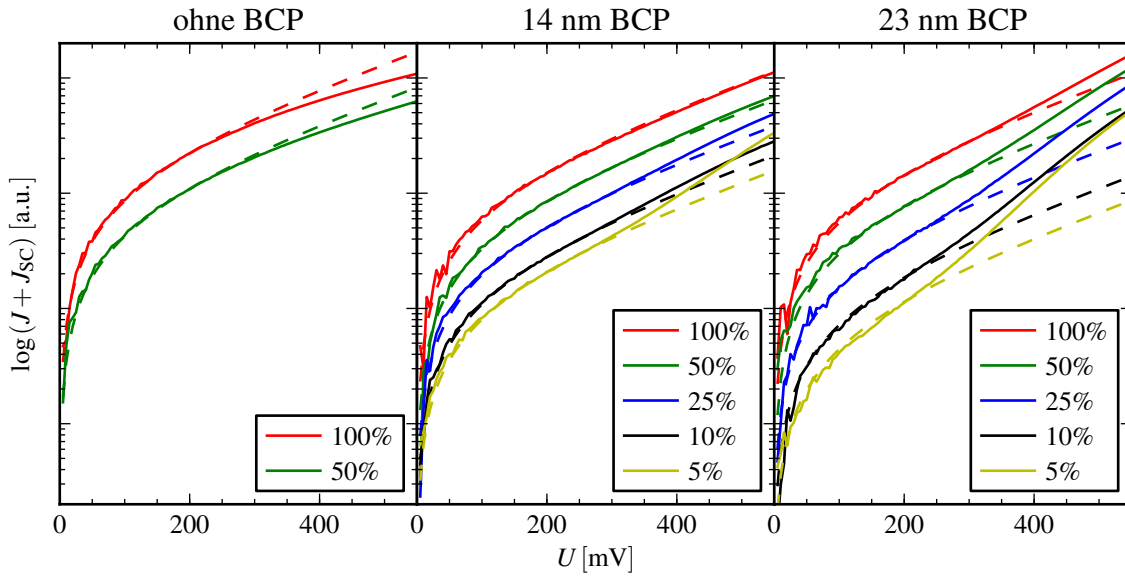


Abbildung 3.14 — Diodenanteil $J_{\text{hell}} + J_{\text{SC}}$ des Photostromes der ITO / PEDOT:PSS / DIP(144 nm) / C_{60} (20 nm) / BCP(var. Dicke) / Ag-Zelle. Dargestellt ist neben den Messkurven bei variiertem Beleuchtung (durchgezogene Linie) ein Fit gemäß der Diodengleichung (3.3) (gestrichelt).

Untersuchung der Grenzfläche zwischen ITO und DIP

Bei einer Probe wurde nur die Hälfte des Glas/ITO-Substrates mit PEDOT:PSS beschichtet, um dessen Effekt auf die Solarzelle zu untersuchen. Allerdings waren trotz mehrerer Versuche alle Zellen ohne PEDOT:PSS kurzgeschlossen. XRD-Untersuchungen ergaben, dass die ca. 100 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht im Gegensatz zu den ITO-Schichten sehr glatt ist. Dadurch gleicht PEDOT:PSS Unebenheiten im ITO aus und verhindert Kurzschlüsse.

Modellierung der IV-Kennlinien

Um das Verhalten der Solarzelle bei variiertem Beleuchtung zu untersuchen, wurden die IV-Kennlinien aus den Abbildungen 3.11 und 3.12 genauer untersucht. In einem ersten Schritt wurde nach Gleichung (1.59) der Diodenanteil

$$J_{\text{hell}} + J_{\text{SC}} = J_{\text{S}} \left(\exp \left(\frac{qU}{nk_{\text{B}}T} \right) - 1 \right) \quad (3.3)$$

der gemessenen Photostromdichte einfach logarithmisch aufgetragen. Dies ist in Abb. 3.14 dargestellt. Im Gegensatz zur Beschreibung im Grundlagenteil wird hier die Stromdichte $J = I/A$ (A ist die beleuchtete Kontaktfläche) an Stelle des Stromes betrachtet, da diese Messgröße direkt vergleichbar ist.

Neben den Messkurven sind in der Abbildung noch Fitkurven nach der Diodengleichung (3.3) gezeigt (gestrichelt). Für diese Untersuchung wurde der Spannungsbereich

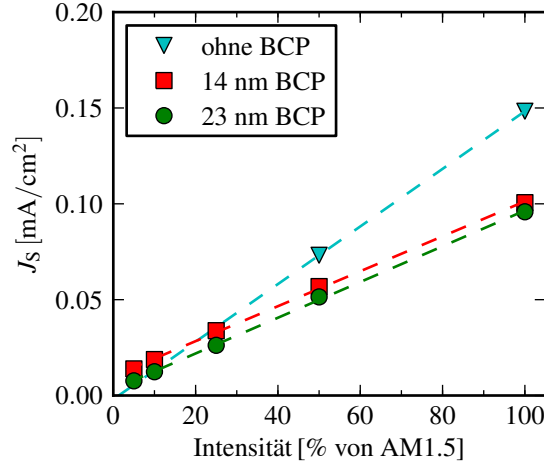


Abbildung 3.15 — Sperrstromdichte, bestimmt aus den in Abb. 3.15 gezeigten Fitkurven (Quadrate). Außerdem sind lineare Fits als gestrichelte Linien dargestellt.

$U = 0$ bis 300 mV gewählt, da die Kurven für höhere Spannungen stark vom normalen Diodenverhalten abweichen. Der stärker ansteigende Strom bewirkt hier auch die Erhöhung des Füllfaktors, wie oben beschrieben wurde (s. Tabelle 3.2).

Für die Fitkurven wurden zunächst die beiden Parameter J_S (Sperrstromdichte) und n (Diodengüte) frei gelassen. n befand sich für alle Kurven im Bereich $n = 8.6 \pm 2.0$. Dieser Parameter wurde in einem zweiten Durchgang bei $n = 8.6$ festgehalten und nur noch J_S angepasst. Die erhaltenen Werte für J_S bei verschiedenen Beleuchtungsstärken sind in Abb. 3.15 dargestellt. Hier ist eindeutig zu sehen, dass außer dem Kurzschlussstrom auch der Sperrstrom linear mit der Beleuchtung ansteigt, die linearen Fitkurven sind gestrichelt dargestellt. Dies kann durch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte unter Beleuchtung erklärt werden. Die Fitparameter nach der linearen Gleichung $J_S = J_{S,0} + P \cdot J_{S,P}$ sind

	$J_{S,P} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$	$J_{S,0} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$
ohne BCP ¹	150	-2.0
14 nm BCP	90	10.0
23 nm BCP	92	3.3

Hierbei ist P die relative Beleuchtungsintensität bezogen auf das AM1.5-Spektrums (also $0 \leq P \leq 1$). Betrachtet man die Steigung der linearen Fits an den Sperrstrom, erhält man einen Wert von

$$m \approx \frac{10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2}{\text{AM1.5}} \cong \frac{6.2 \cdot 10^{14} \text{ Elektronen}}{3.9 \cdot 10^{17} \text{ Photonen}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Elektronen}}{\text{Photon}} \quad (3.4)$$

¹Die Werte für Proben ohne BCP sind nicht zuverlässig, da es nur zwei Messwerte gibt.

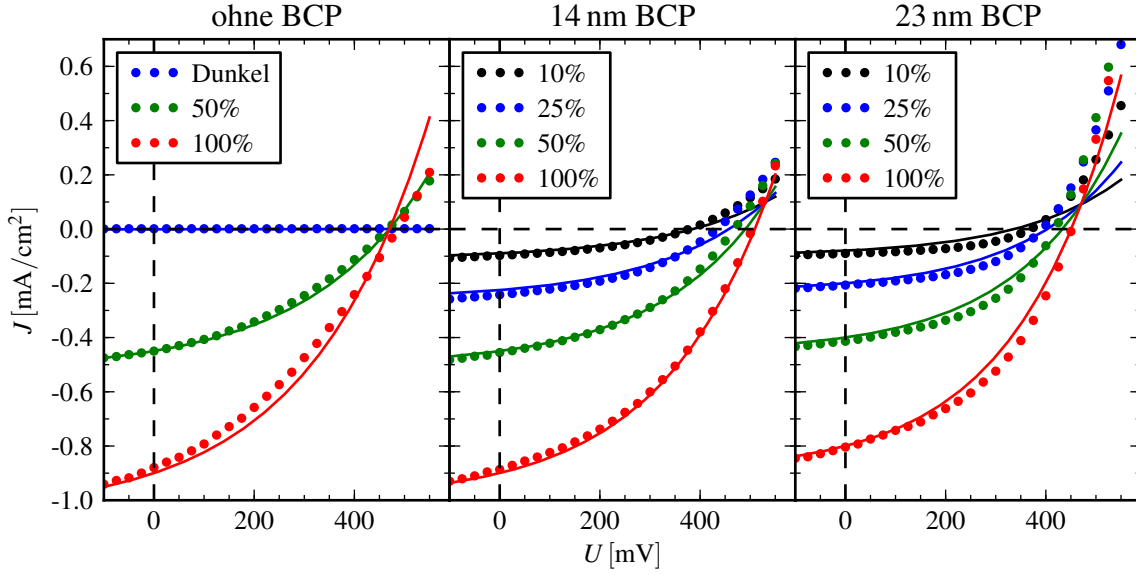


Abbildung 3.16 — Fit an die IV-Kennlinien einer ITO / PEDOT:PSS / DIP(144 nm) / C_{60} (20 nm) / BCP(var. Dicke) / Ag-Zelle bei variabler Beleuchtung.

Diese Werte wurden benutzt, um eine Kurvenanpassung an die gemessenen IV-Kennlinien vorzunehmen (siehe Abb. 3.16). Die für den Fit angenommene Gleichung lautet

$$J_{\text{hell}} = (P \cdot J_{S,P} + J_{S,0}) \cdot \left(\exp\left(\frac{qU}{nk_B T}\right) - 1 \right) - P \cdot J_{SC} \quad , \quad (3.5)$$

die Fitparameter sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	$J_{S,P} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$	$J_{S,0} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$	$J_{SC} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	n
ohne BCP	150	0	90	9.5
14 nm BCP	90	10	90	8.7
23 nm BCP	88	10	80	8.0

Die IV-Kennlinien lassen sich vor allem im Bereich kleiner Spannungen gut mit Gleichung (3.5) beschreiben. Wie aber schon in der logarithmischen Darstellung in Abb. 3.14 zu sehen war, weicht der Photostrom für Spannungen größer als 300 mV von einer rein exponentiellen Form ab. Ungefähr bei dieser Spannung tritt ein Polaritätswechsel des effektiven internen Feldes auf. Unter der Annahme, dass keine Bandverbiegung stattfindet und keine Grenzflächendipole auftreten, liegt die sogenannte *Flat-Band-Condition* bei einer Spannung von $U_{\text{FB}} = (\Phi_{\text{Kathode}} - \Phi_{\text{Anode}}) / q \approx 0.5 \text{ V}$ vor (Φ ist die Austrittsarbeit der Kontakte, q die Elementarladung). Für Spannungen größer als U_{FB} ändert der Driftstromanteil die Polarität (siehe Abschnitt 1.4.3). Da bei den Zellen mit BCP der Strom ab diesem Punkt größer ist als von dem Modell beschrieben, ist dies ein Hinweis auf eine verbessertes Injektionsverhalten an der Ag/BCP-Grenzfläche.

Neben der Umkehrung der Polarität des Driftstromes kommt es außerdem zu einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche, da die La-

dungsträger nun gegen ein Feld zu den Elektroden fließen müssen. Diese erhöhte Ladungsträgerkonzentration erzeugt ein zusätzliches Feld, das der von außen angelegten Spannung entgegen wirkt. Dies ist eine mögliche Ursache für die Abweichung vom normalen Diodenverhalten.

3.2.3 Photovoltaische Untersuchungen der C_{60} /DIP-Zellen

Aufbau

Wie im vorherigen Abschnitt ist hier C_{60} der Akzeptor für das DIP, allerdings ändern sich durch Umkehrung der Schichtreihenfolge die Kontakte und auch die Morphologie des DIPs, da es auf C_{60} vorzugsweise amorph aufwächst (siehe Abschnitt 3.8). Das zugehörige Energiediagramm ist in Abb. 3.17 zu sehen. Die Polung der Zelle sollte für diesen Aufbau genau umgekehrt sein, d.h. die Elektronen werden über das ITO, die Löcher über das Silber abgeführt. Auch hier wurden BCP und α -NPD als Exzitonenblocker eingesetzt, die verhindern sollen, dass Exzitonen an den Kontakten unkontrolliert dissoziieren oder rekombinieren.

IV-Charakteristik

Die an der Zelle ohne α -NPD gemessenen IV-Kennlinien (siehe Abb.3.18) weisen einen charakteristischen Unterschied zu denen der DIP/ C_{60} -Systeme auf. Hier ist die Krümmung umgekehrt, was zu einem geringen Füllfaktor führt. Dies ist ein Indiz für ein starkes gleichrichtendes Verhalten in Gegenrichtung zur üblichen Photodioden-Charakteristik. Außerdem steigen die Kurven für Spannungen größer als U_{OC} gar nicht mehr oder nur sehr gering an. Dieses Verhalten wird unten bei der Beschreibung der Dunkelkennlinien und bei der Modellierung der IV-Kennlinien weiter untersucht.

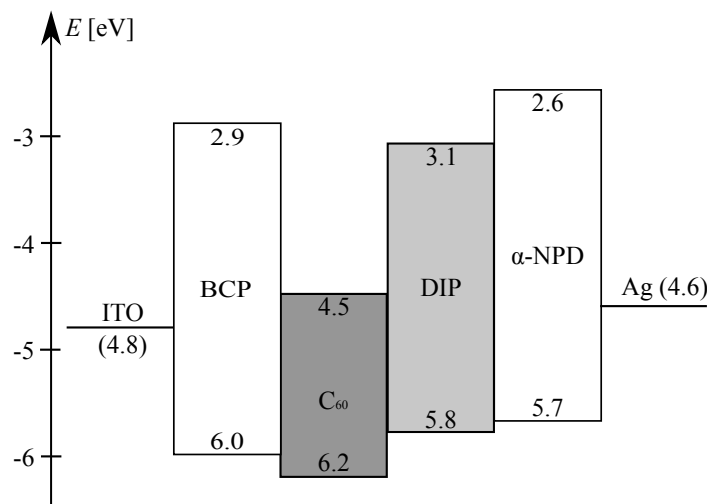


Abbildung 3.17 — Energiediagramm aller am C_{60} /DIP-System untersuchten Materialien. DIP ist hier der Donator, C_{60} der Akzeptor, BCP und α -NPD dienen als Exzitonenblocker.

Auch die Zellen mit α -NPD als Exzitonenblocker zeigen diese Form der IV-Kennlinie, wie Abb. 3.19 entnommen werden kann. Ein Vergleich der aus den Kurven extrahierten Parameter ist in der nachfolgenden Tabelle gezeigt:

α -NPD-Dicke	U_{OC} [mV]	J_{SC} [μ A/cm ²]	FF [%]	η_P [%]
0 nm	570	65.6	12	0.005
15 nm	610	322	16	0.032
35 nm	612	374	17	0.040

Im Vergleich zu den DIP/C₆₀-Zellen zeigt sich eine um 20% höhere U_{OC} , aber durch den viel geringeren Füllfaktor und den Kurzschlussstrom ist die Effizienz η_P bei den C₆₀/DIP-Zellen geringer. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Opencircuit-Spannung nicht von den Elektrodenmaterialien bestimmt wird, sondern hauptsächlich von den Quasiferminiveaus im organischen Donator-/Akzeptor-Paar (siehe Abschnitt 1.4.3). Durch das Einführen von α -NPD als Exzitonenblocker wird vor allem der Kurzschlussstrom signifikant größer, da die DIP/ α -NPD-Grenzfläche die Dissoziation oder die Rekombination der Exzitonen verhindert.

Mit Hilfe des Exzitonenblockers BCP im Zellaufbau ITO / BCP(0, 2.5, 6 nm) / C₆₀(60 nm) / DIP(132 nm) / α -NPD(38 nm) / Ag wurde auch die Elektronenextraktion am C₆₀ modifiziert. BCP wurde in verschiedenen Schichtdicken zwischen ITO und C₆₀ aufgedampft, allerdings konnte keine signifikante Änderung der Zellparameter festgestellt werden.

Außerdem wurde die Oberfläche des ITOs für 10 Minuten mit einem Sauerstoffplasma gereinigt. Das Zellkonzept war hier: ITO / C₆₀(56 nm) / DIP(130 nm) / α -NPD(52 nm)

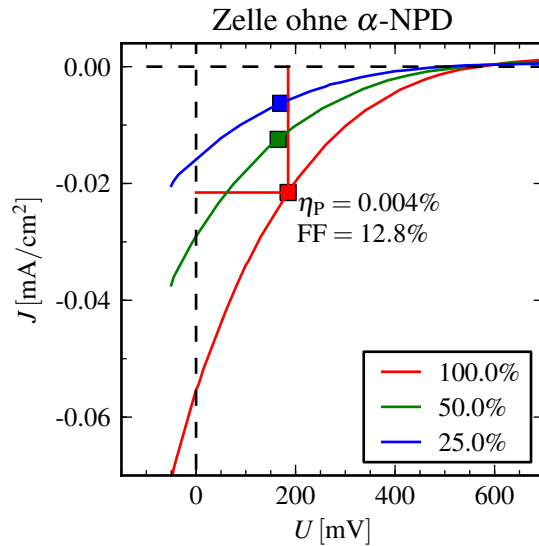


Abbildung 3.18 — Strom-Spannungskennlinien einer ITO / C₆₀(60 nm) / DIP(160 nm) / Ag-Zelle unter Beleuchtung mit dem AM1.5-Spektrum bei verschiedenen Beleuchtungsstärken. Außerdem sind die Punkte maximaler Leistung (MPP) durch Quadrate gezeigt.

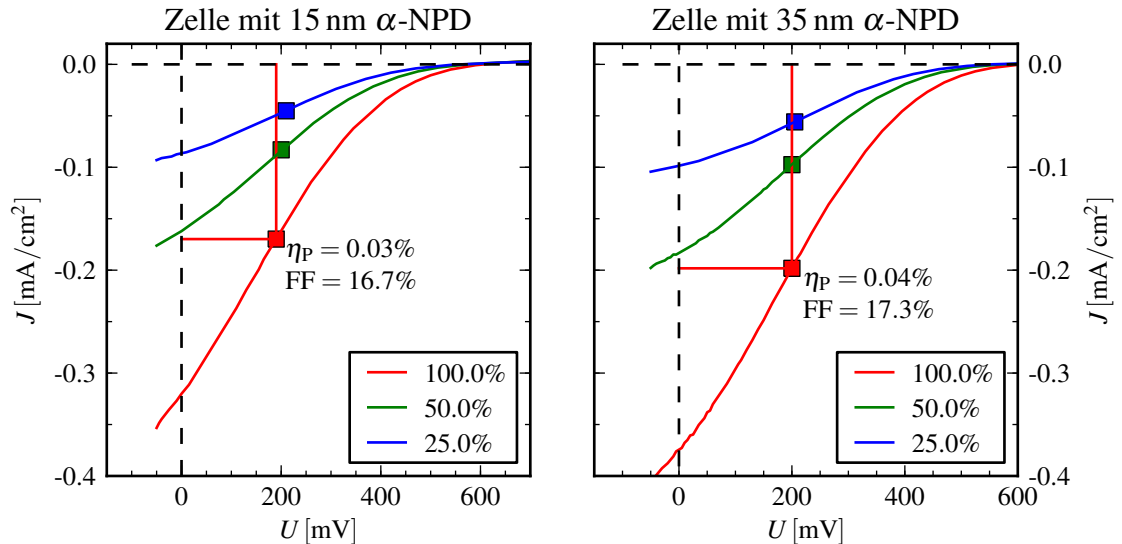


Abbildung 3.19 — Strom-Spannungskennlinien einer ITO / C₆₀(60 nm) / DIP(160 nm) / α -NPD / Ag-Zelle mit verschiedenen α -NPD-Schichtdicken.

/ Ag. Diese Behandlung wirkte sich aber negativ auf die Solarzellenparameter aus, wie der folgenden Tabelle entnommen werden kann:

Herstellung	U_{OC} [mV]	J_{SC} [μ A/cm ²]	FF [%]	η_P [%]
ohne Plasmareinigung	540	230	11	0.015
mit Plasmareinigung	490	130	10	0.007

Die Dunkelkennlinie in Abb. 3.20 zeigt, dass sich die Zelle ohne α -NPD im Dunkeln wie ein Isolator verhält. Mit α -NPD gibt es einen (geringen) Durchlassstrom. Bei diesem Zellkonzept scheint sich mindestens eine Grenzfläche wie ein p/n-Übergang zu verhalten, der allerdings in Sperrichtung geschaltet ist. An diesem Verhalten ist auf jeden Fall die α -NPD-Ag Grenzfläche beteiligt, da die Einführung von α -NPD bei dieser Polung ($U > U_{OC}$) die Injektionsbarriere von Löchern modifiziert.

Bulk Heterojunction Device

In einem weiteren Versuch wurde eine Bulk-Hetero-Junction-Zelle (siehe Abschnitt 1.1.3) hergestellt. Dazu wurde das Zellkonzept dahingehend verändert, dass die vorher aus reinem C₆₀ bestehende 60 nm dicke Schicht durch 20 nm reines C₆₀ und eine 40 nm dicke Mischschicht aus C₆₀ und DIP (etwa im Verhältnis 1:1) ersetzt wurde. Der komplette Zellaufbau ist damit ITO / C₆₀(20 nm) / C₆₀:DIP(40 nm) / DIP(177 nm) / Ag. Die

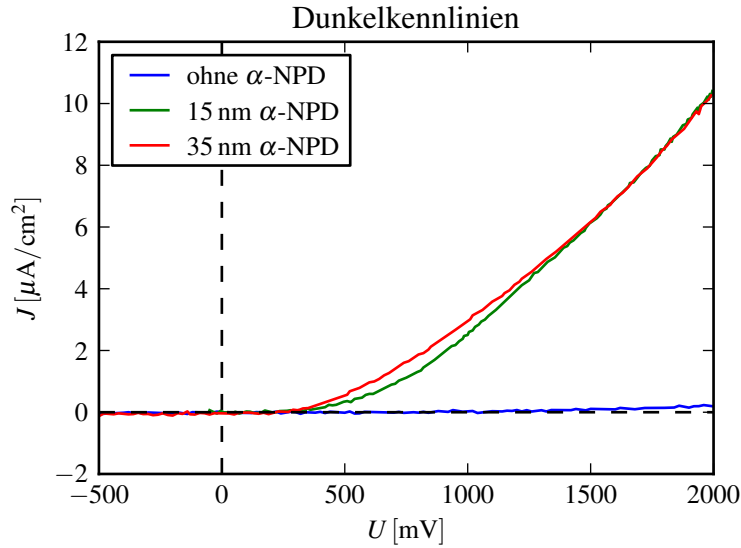


Abbildung 3.20 — Strom-Spannungskennlinie einer ITO / C₆₀(60 nm) / DIP(160 nm) / α-NPD(var. Dicke) / Ag-Zelle in Dunkelheit

aus den IV-Kennlinien erhaltenen Parameter und die Verbesserung gegenüber der Flat-Hetero-Junction-Zelle sind:

$U_{OC} = 618 \text{ mV}$	+8 %
$J_{SC} = 167 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	+155 %
$FF = 16 \%$	+33 %
$\eta_P = 0.017 \%$	+240 %

Diese Zelle ist also bei allen Parametern besser als die herkömmliche Zelle mit glatter Grenzfläche. Der höhere Strom kann der größeren effektiven Grenzfläche zwischen DIP und C₆₀ zugeordnet werden. Dies ist dadurch begründet, dass ein Exziton, das in der Mischschicht erzeugt wird, einen kürzeren Weg zurücklegen muss, um an die Donator/Akzeptor-Grenzfläche zu gelangen (siehe Abschnitt 1.1.3).

Die höhere Open-Circuit-Spannung kann als Folge des höheren Stromes interpretiert werden, da eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration auch ein erhöhtes Quasi-Fermi-Niveau bedeutet (s. Abschnitt 1.4.3).

Spektraler Photostrom

Die Messungen des spektralen Photostroms für verschiedene Schichtdicken der α-NPD-Schicht sind in Abb. 3.21 gezeigt. Wie auch schon die Strom-Spannungskennlinien zeigten, ist der Strom bei der Probe mit der dicksten α-NPD-Schicht am größten. Obwohl bei der Beleuchtung durch ITO das DIP ein symbatisches Verhalten aufweisen sollte, ist die Signatur des zugehörigen Absorptionsspektrums im Photostrom schwächer als

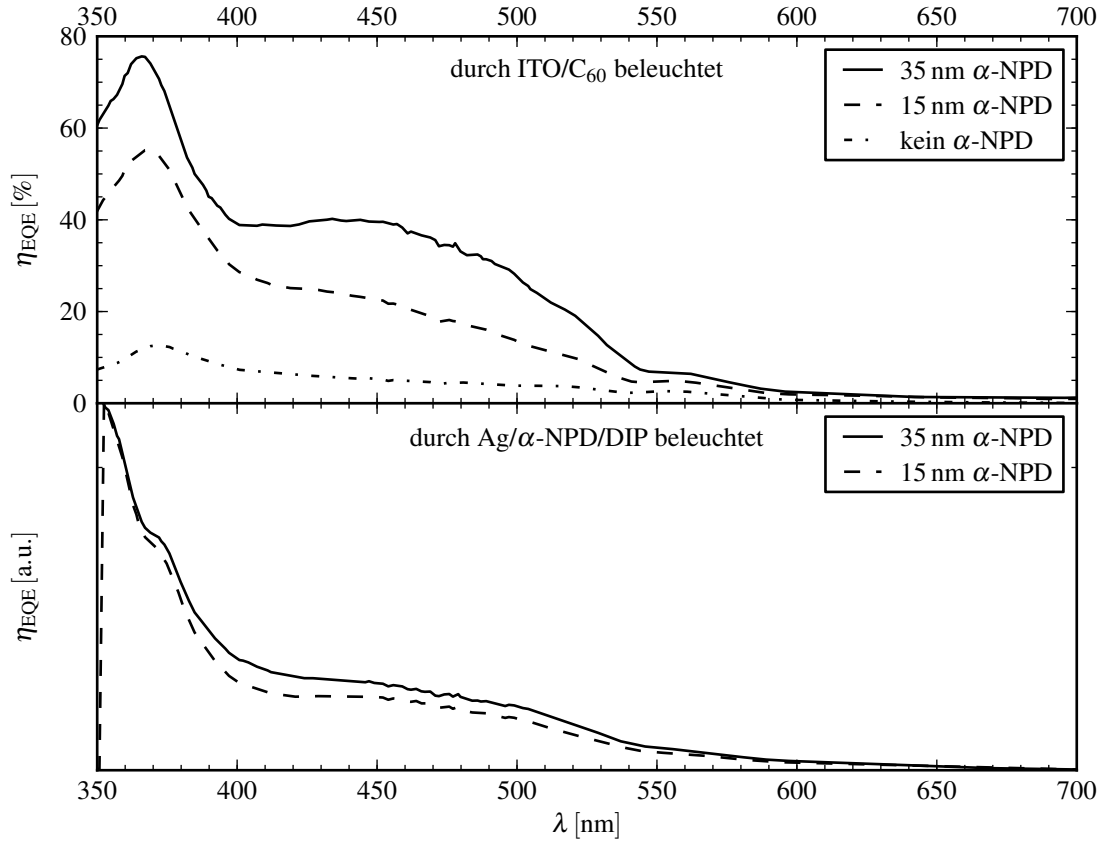


Abbildung 3.21 — Spektrale Photostromspektren einer ITO / C₆₀(60 nm) / DIP(160 nm) / α -NPD(var. Dicke) / Ag-Zelle. Das obere Schaubild zeigt die externe Quanteneffizienz bei Beleuchtung durch die ITO/C₆₀-Kontaktgrenzfläche, das untere bei Beleuchtung durch Ag/DIP. Da bei Beleuchtung durch den Ag-Kontakt die Eichung der Messung durch die starke Reflexion am Ag sehr fehlerbehaftet ist, erfolgt die Angabe in relativen Einheiten.

bei der DIP/C₆₀-Zelle. Nur bei $\lambda = 365$ nm ($S_{2,0-0}$ -Übergang im DIP) ist ein deutlicher symbatischer Peak im Photostromspektrum zu detektieren.

Auch das photophysikalische Verhalten dieser Probe wurde mit Feng-Ghosh-Fits angepasst. Wie in Abb. 3.22 für die Zelle mit 35 nm α -NPD gezeigt ist, wirkt sich das Absorptionsverhalten von C₆₀ im Bereich von 400 bis 530 nm stärker auf den Photostrom aus, als bei größeren Wellenlängen. Beim Feng-Ghosh-Fit können sich Absorptionsmerkmale im symbatischen Bereich nicht verstärken, d.h.

$$\alpha(\lambda_1) > \alpha(\lambda_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{\alpha(\lambda_1)}{\alpha(\lambda_2)} \geq \frac{J(\lambda_1)}{J(\lambda_2)}. \quad (3.6)$$

Eine mögliche Erklärung findet sich in der Interferenz. Die Exzitonen trennende Grenzfläche ist bei dieser Probe $d = 195$ nm von der reflektierenden Silberelektrode entfernt. Für einen Brechungsindex $n = 1.7$ und eine Wellenlänge (in Luft) $\lambda = 442$ nm, folgt $d = \frac{3}{4} \cdot \frac{\lambda}{n}$. Für diese Wellenlänge befindet sich die Grenzfläche also an einem Interferenzbauch, während sie für $\lambda = 663$ nm an einem Knoten liegt. Dieser Effekt ist in

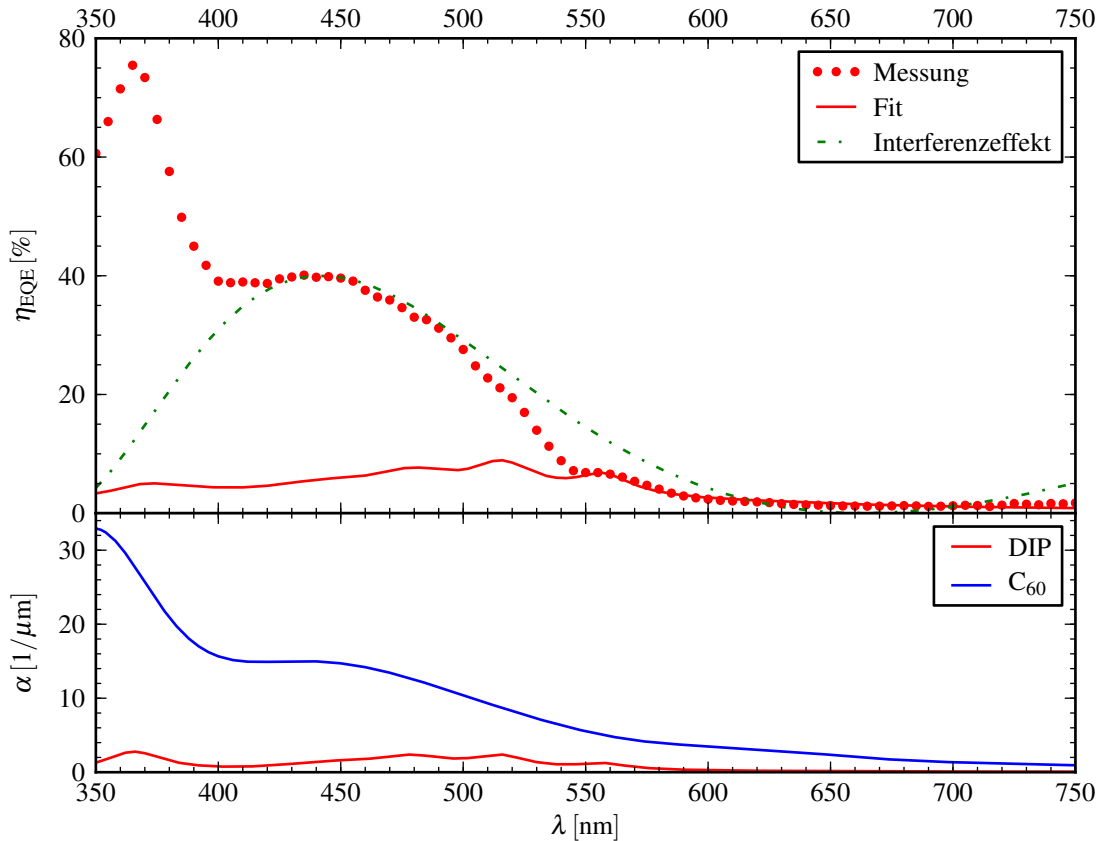


Abbildung 3.22 — Feng-Ghosh-Fit der ITO / C_{60} (60 nm) / DIP(160 nm) / α -NPD(35 nm) / Ag-Zelle (oben) und Absorptionsspektren der Materialien (unten). Außerdem ist im oberen Schaubild gezeigt, wie sich Interferenz wellenlängenabhängig bemerkbar macht (grüne Punkt-Strich-Kurve).

Abb. 3.22(oben) als grüne punkt-gestrichelte Linie gezeigt. Um das System genauer zu beschreiben, müsste das Feng-Ghosh-Modell also um Interferenzeffekte erweitert werden.

Dass die α -NPD-Schichtdicke bei diesem Interferenzeffekt eine Rolle spielt, erklärt auch, warum sich die Form der Photostromspektren bei unterschiedlichen α -NPD-Schichtdicken ändert, wie in Abb. 3.21(oben) zu sehen ist. Bei der Beleuchtung durch Silber sind die Photostromspektren für beide α -NPD-Schichtdicken nahezu gleich, da hier die reflektierende Metallelektrode fehlt. Die Absorption des α -NPD kann für Wellenlängen > 400 nm vernachlässigt werden.

Bei einer weiteren Untersuchung wurde die C_{60} -Schichtdicke variiert. Das Zellkonzept ist ITO / C_{60} (var Dicke) / DIP(160 nm) / Ag. Die Probenserie ergab die in Abb. 3.23 gezeigten Photostromspektren. Wie ersichtlich ist, beeinflusst die C_{60} -Schichtdicke die Polarität des Stromes, der im wesentlichen von den in der DIP-Schicht erzeugten Exzitonen stammt.

Das Verhalten im Falle einer 20 nm dicken C_{60} -Schicht entspricht einem Verlauf, der entweder durch den direkten Kontakt zwischen DIP und ITO entsteht, oder dadurch,

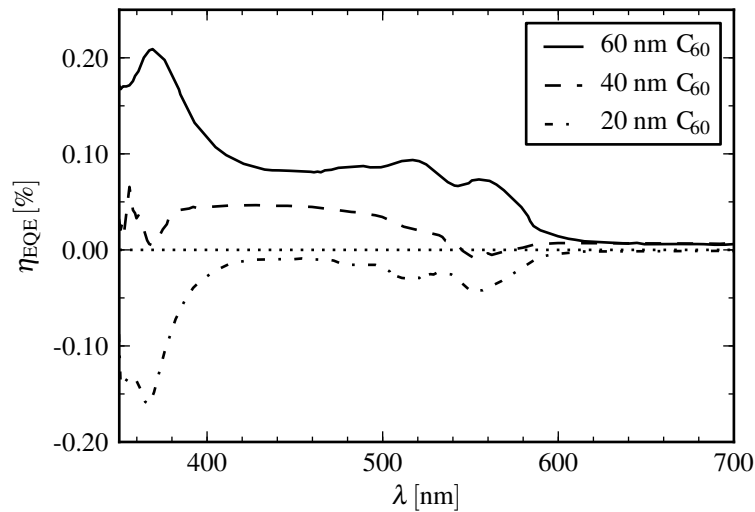


Abbildung 3.23 — Spektrale Photostromantwort einer ITO / C₆₀(var Dicke) / DIP(160 nm) / Ag-Zelle, bei der in Abhängigkeit von der C₆₀-Schichtdicke die im DIP erzeugten Ladungsträger zu unterschiedlichen Elektroden fließen.

dass die Exzitonen durch einen wegen rauem ITO dünneren Bereich in der C₆₀-Schicht tunneln können. Dieser Effekt ist bei der 40 nm-Schicht geringer, bei 60 nm C₆₀ kommt es nur zur gewünschten Stromrichtung.

Da bei der dünnen C₆₀-Schicht offensichtlich mehr Löcher aus dem DIP in den ITO-Kontakt als in das Ag fließen, muss davon ausgegangen werden, dass die Exzitonentrennung an der DIP/ITO-Grenzfläche sehr effizient ist.

Modellierung der IV-Kennlinien

Wie auch schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, sind die C₆₀/DIP-Zellen mit umgekehrter Elektrodenkonfiguration aufgebaut (d.h. $|\Phi_{\text{Anode}}| < |\Phi_{\text{Kathode}}|$) und haben somit starke Injektionsbarrieren für einen dem photogenerierten entgegengesetzten Strom. Diese Injektionsbarriere wird im folgenden durch eine der Solarzelle („Diode 1“) entgegen geschaltete Diode („Diode 2“) simuliert. Das Ersatzschaltbild ist in Abb. 3.24(oben rechts) gezeigt. Da die beiden Dioden in Reihe geschaltet sind, fließt durch beide der gleiche Strom J . Die Spannung, die an jeweiligen Dioden abfällt, sei U_1 bzw. U_2 . Daraus ergeben sich folgende Diodengleichungen:

$$\text{Diode 1:} \quad J = P \cdot J_{S1} \cdot \left[\exp\left(\frac{qU_1}{n_1 k_B T}\right) - 1 \right] - P \cdot J_{SC1} \quad (3.7)$$

$$\text{Diode 2:} \quad J = -J_{S2} \cdot \left[\exp\left(-\frac{qU_2}{n_2 k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.8)$$

$$\text{Die gemessene Spannung ist} \quad U = U_1 + U_2. \quad (3.9)$$

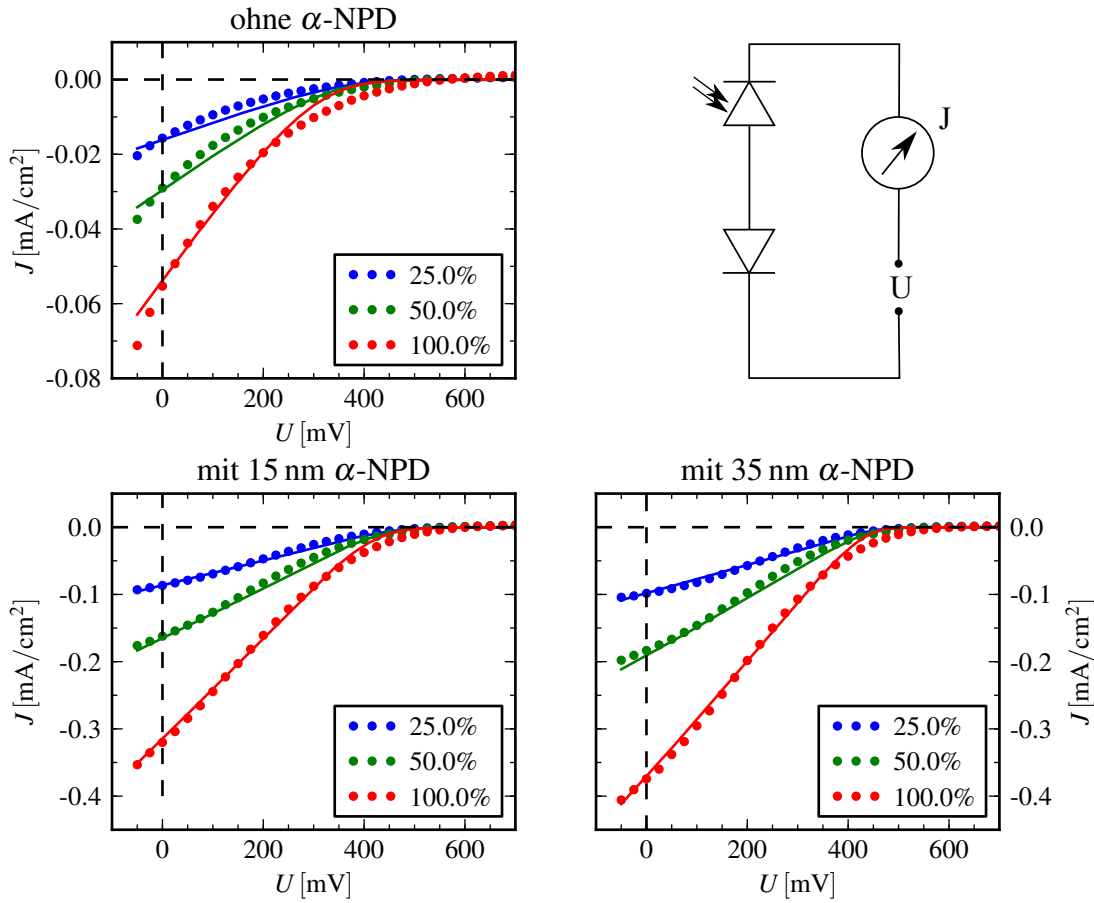


Abbildung 3.24 — Gezeigt ist der Fit an die IV-Messungen an einer ITO / C_{60} (60 nm) / DIP(160 nm) / α -NPD(var. Dicke) / Ag-Zelle und das dem Fit zu Grunde liegende Ersatzschaltbild (oben rechts).

Aus diesem Gleichungssystem lässt sich im Allgemeinen kein analytischer Ausdruck für J als Funktion der Spannung U aufstellen, es kann aber eine Funktion $U(J)$ bestimmt werden. Die folgenden Kurvenanpassungen wurden daher mit dieser Umkehrfunktion bestimmt.

In Abb. 3.24 sind Fits mit den Gleichungen (3.7) bis (3.9) an die auf Seite 92 vorgestellten IV-Messungen der ITO / C_{60} (60 nm) / DIP(160 nm) / α -NPD(var. Dicke) / Ag-Zelle dargestellt. Die Fitparameter lauten:

α -NPD-Dicke	J_{S1} [mA/cm ²]	J_{SC1} [mA/cm ²]	n_1	J_{S2} [mA/cm ²]	n_2
0 nm	0.71	0.32	176	$7 \cdot 10^{-17}$	1.6
15 nm	0.48	0.97	55	$2 \cdot 10^{-18}$	1.2
35 nm	1.01	0.90	69	$1 \cdot 10^{-17}$	0.77

Wie der Abbildung und der Parameter-Tabelle zu entnehmen ist, ist die Anpassung der Kurven durch dieses Modell noch nicht ideal. Das Sperrverhalten ist vor allem bei der

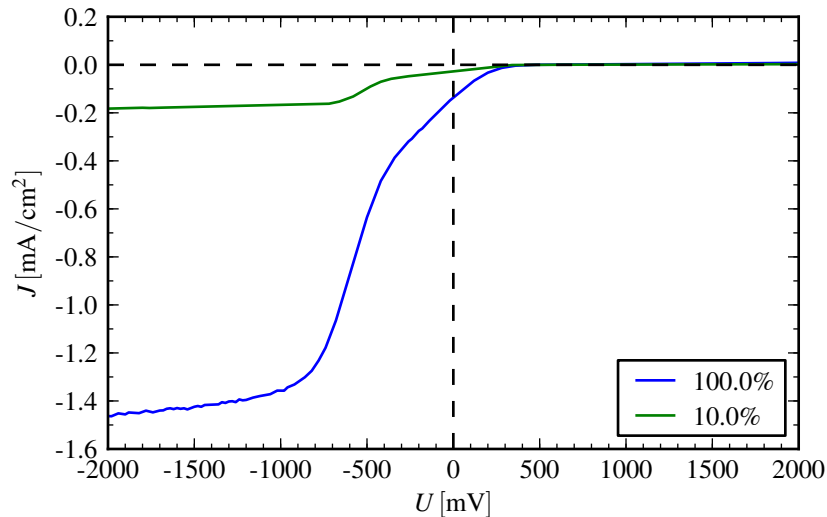


Abbildung 3.25 — IV-Kennlinie in einem erweiterten Spannungsbereich an einer ITO / C₆₀(56 nm) / DIP(130 nm) / α -NPD(52 nm) / Ag-Zelle bei Beleuchtung von 100% und 10% einer Standardsonne.

Probe ohne BCP stark ausgeprägt. Auch die Dunkelkennlinie für diese Probe in Abb 3.20 zeigt bereits ein ausgeprägtes Sperrverhalten, wobei die α -NPD-Schicht offensichtlich die Löcherinjektion unterstützt.

Der Vergleich der Fitparameter für den Kurzschlussstrom J_{SC1} mit den direkt aus dem Graphen abgelesenen Werten (siehe Tabelle auf Seite 93) zeigt, dass die gegengeschaltete Diode den Photostrom maßgeblich reduziert. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden an einer ITO / C₆₀(56 nm) / DIP(130 nm) / α -NPD(52 nm) / Ag-Zelle IV-Kennlinien in einem größeren Spannungsbereich gemessen. Diese sind in Abb. 3.25 dargestellt. In dieser Graphik ist folgendes zu erkennen:

1. Im Bereich mit $U < -1$ V ist deutlich zu sehen, wie der Stromverlauf sich einem Wert $-(J_{SC} + J_S) \approx -1.6$ mA/cm² annähert. Dies entspricht der Erwartung an eine photovoltaische Zelle ohne Injektionsbarriere.
2. Für Spannungen $U > 0.5$ V sperrt die Zelle. Auch hier ist die Injektionsbarriere zu hoch, um einen positiven Stromfluss zu ermöglichen.
3. Der Kurzschlussstrom, der aus dem J-Achsenabschnitt hervorgeht, ist wegen der Injektionsbarriere kleiner als der theoretisch erreichbare von ≈ 1.4 mA/cm².
4. Bei $U \approx -400$ mV tritt ein Knick in der Kurve auf, wie auch schon bei der umgekehrt aufgebauten Zelle bei $U \approx +300$ mV (siehe Abb. 3.14).

Die Punkte 1-3 unterstützen die vorgeschlagene Beschreibung des beobachteten Verhaltens durch eine gegengeschaltete Diode.

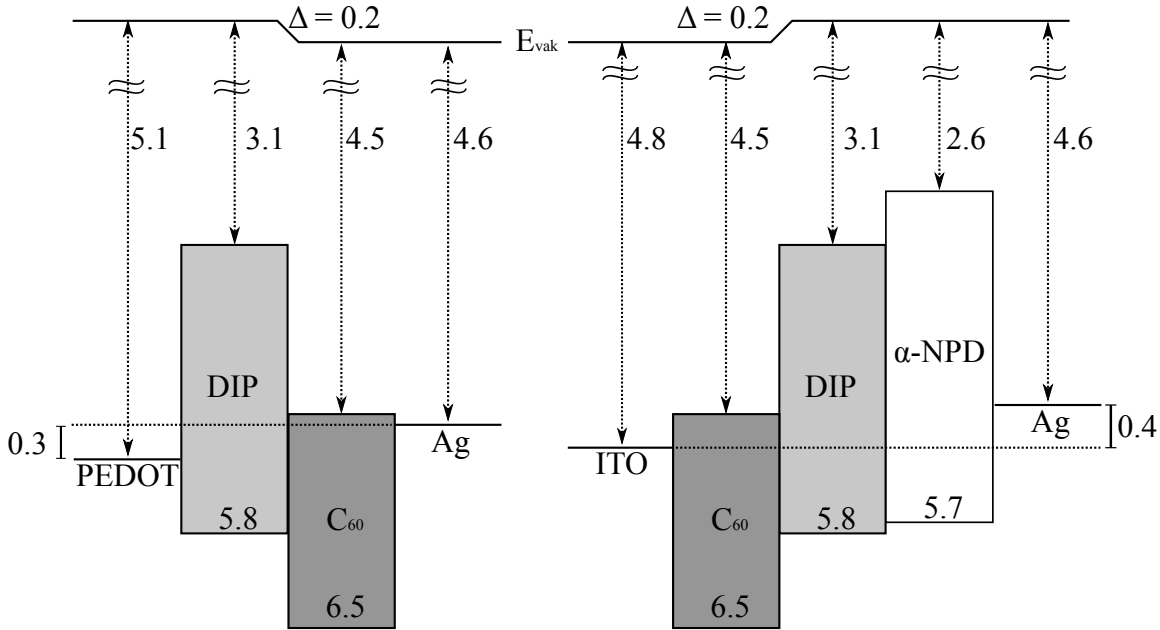


Abbildung 3.26 — Modell zur Erklärung der Knickstellen in den IV-Kennlinien der DIP/ C_{60} -Zellen (linkes Diagramm) bzw. der C_{60} /DIP-Zellen (rechtes Diagramm). Alle Energieangaben sind in eV.

Der vierte Punkt, das heißt die Abweichung der IV-Kennlinie vom erwarteten Verhalten bei ca. -0.5 V kann als Effekt der *Flat-Band-Condition* aufgefasst werden. An diesem Punkt ändert der Driftstrom seine Polarität und damit sein Injektionsverhalten, daher kann es in der Kurve zu einer signifikanten Erhöhung des Stroms kommen. Analog zur Betrachtung der Abweichungen bei den DIP/ C_{60} -Zellen auf Seite 91 müsste die *Flatband-Condition* bei dieser Zelle bei $U_{FB} = -0.2$ V liegen. Aufgrund der Spannungen, bei denen die Abweichungen auftreten und der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien wird ein Dipol von ≈ 0.2 eV vorgeschlagen. Ein Bandschema mit diesem Dipol ist in Abb. 3.26 dargestellt. Aufgrund der Ungenauigkeit der Austrittsarbeiten kann der Dipol allerdings nur als Richtwert angesehen werden. Für eine genauere Untersuchung wären z.B. UPS-Messungen, wie sie gegenwärtig in der Gruppe von N. Koch (FU Berlin) vorgesehen sind, nötig.

3.3 BPE-PTCDI als Akzeptor für DIP

Bi-Phenyl-Ethylen-PTCDI (BPE-PTCDI) wurde aufgrund seiner Energieniveaus und seiner breiten Absorption zwischen 400 und 700 nm als Akzeptor für DIP ausgewählt. Bevor die photovoltaischen Ergebnisse vorgestellt werden, wird im Folgenden erst auf grundlegende Untersuchungen der Materialien und des Wachstumsverhaltens von DIP auf BPE-PTCDI eingegangen.

3.3.1 Strukturelle Untersuchungen

Die XRD-Charakterisierung der BPE-PTCDI-Schichten ergab, dass sich komplett amorphe Filme bilden, es sind keine Bragg-Reflexe im Bereich bis $q_z = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ (das entspricht $2\Theta = 30^\circ$) sichtbar. Die Kleinwinkelmessung zeigt sehr schwach ausgebildete Kiessig-Oszillationen, was auf eine große Oberflächenrauigkeit schließen lässt (siehe Abb. 3.27).

Wird auf eine BPE-PTCDI-Schicht DIP aufgedampft, so wächst dieses ebenfalls amorph auf. Es reicht schon ein dünner BPE-PTCDI-Film von ca. einem Nanometer, um auch bei dicken DIP-Schichten bis zu 285 nm die Ausbildung einer kristallinen Phase komplett zu unterbinden. Dies ist überraschend, da bis jetzt noch nicht von solch einer amorphen Phase berichtet wurde.

Eine temperaturabhängige Röntgenmessung wurde an einer Probe mit dem Aufbau Glassubstrat / 40 nm BPE-PTCDI / 248 nm DIP(amorph) im Vakuum gemessen. Hierzu wurde die Probe in 5 bis 10 K-Schritten von Zimmertemperatur auf 393 K erhitzt, und bei jeder Temperaturstufe eine Bragg-Messung über den ersten Bragg-Reflex des DIP

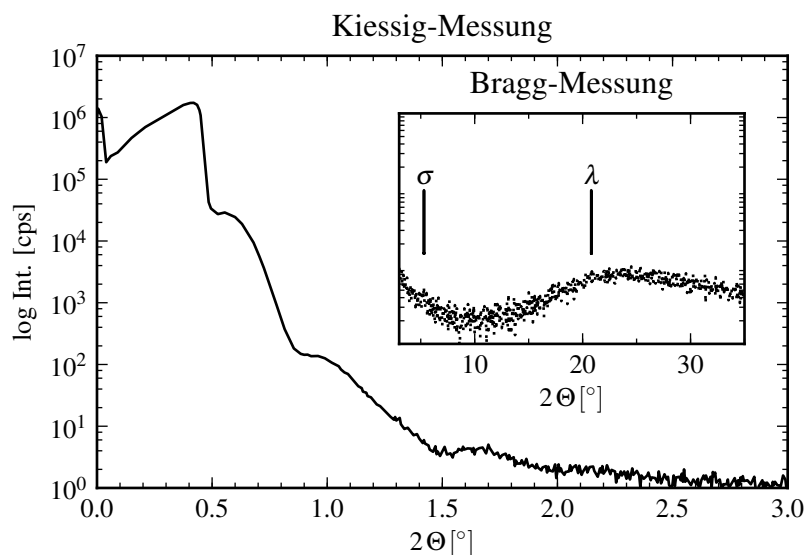


Abbildung 3.27 — XRD-Untersuchungen an einer BPE-PTCDI-Schicht (Dicke 25 nm), es sind schwache Kiessig-Oszillationen zu sehen. Die Bragg-Messung von DIP auf BPE-PTCDI zeigt keine Bragg-Reflexe (Inset). Im Inset sind zusätzlich noch die Winkel markiert, unter denen die Bragg-Reflexe der σ - bzw. der λ -Phase von DIP zu erwarten wären.

durchgeführt. Außerdem wurde die Probe über 12 Stunden auf 343 K gehalten. Bei keiner dieser Messungen konnte die Ausbildung einer kristallinen Phase beobachtet werden. Auf höhere Temperaturen kann ein DIP-Film nicht geheizt werden, da er ab 430 K desorbiert[Mey03].

3.3.2 Optische Untersuchungen

Neben der Kristallinität wurde die Absorption der amorphen DIP-Schichten untersucht und dafür eine Probe hergestellt, bei der auf das Glassubstrat erst BPE-PTCDI in verschiedenen Schichtdicken (0, 1, 3.5, 7, 15 nm), und dann über die ganze Probe DIP in zwei Schichtdicken (88, 163 nm) aufgedampft wurde. Ein Bereich der Probe, der kein BPE-PTCDI enthielt, dient als Referenz für die reine DIP-Schicht.

In Abb. 3.28(links) ist gezeigt, wie die optische Dichte von amorphem DIP bestimmt wurde: Der Differenz der beiden gemessenen optischen Dichten (OD) entspricht der OD von 75 nm amorphem DIP. Da das UV-Vis-Spektrometer sehr empfindlich auf eine leichte Verkippung der Probengläser reagiert, entstand bei dieser Messung ein kleiner Offset, der bewirkt, dass die OD der Differenz im Wellenlängenbereich von 650 bis 700 nm negativ wird. Dies wurde später durch einen Fit mit entsprechenden Lorentzkurven unter Annahme eines konstanten Offsets korrigiert.

Durch die amorphe Phase des DIPs nimmt die Absorption stark zu, wie in Abb. 3.28(rechts) zu sehen ist. Interessant ist, dass dieser Effekt vor allem bei der ersten elektronischen Anregung S_1 (zwischen 600 und 500 nm) zu sehen ist, während er bei der zweiten elektronischen Anregung S_2 teilweise schwächer ausfällt. Um diesen Effekt ver-

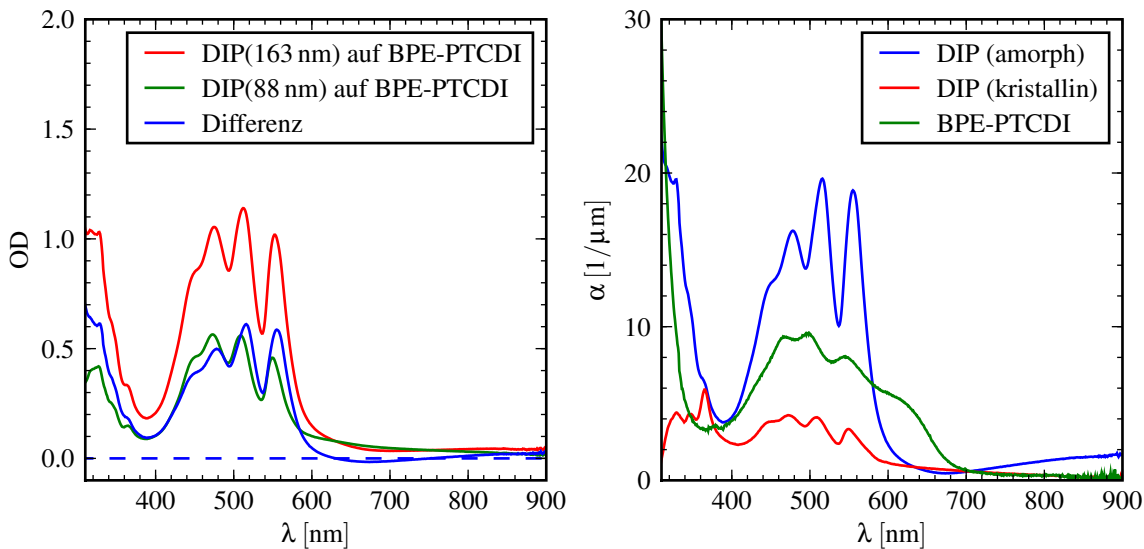


Abbildung 3.28 — links: Bestimmung der optischen Dichte (OD) von amorphem DIP. rechts: Hier ist die Absorption von kristallinem DIP, BPE-PTCDI und von amorphem DIP gezeigt. Die Absorption des amorphen DIPs wurde mit dem aus dem Fit des Spektrums bestimmten Offset von $0.0147/\mu\text{m}$ korrigiert.

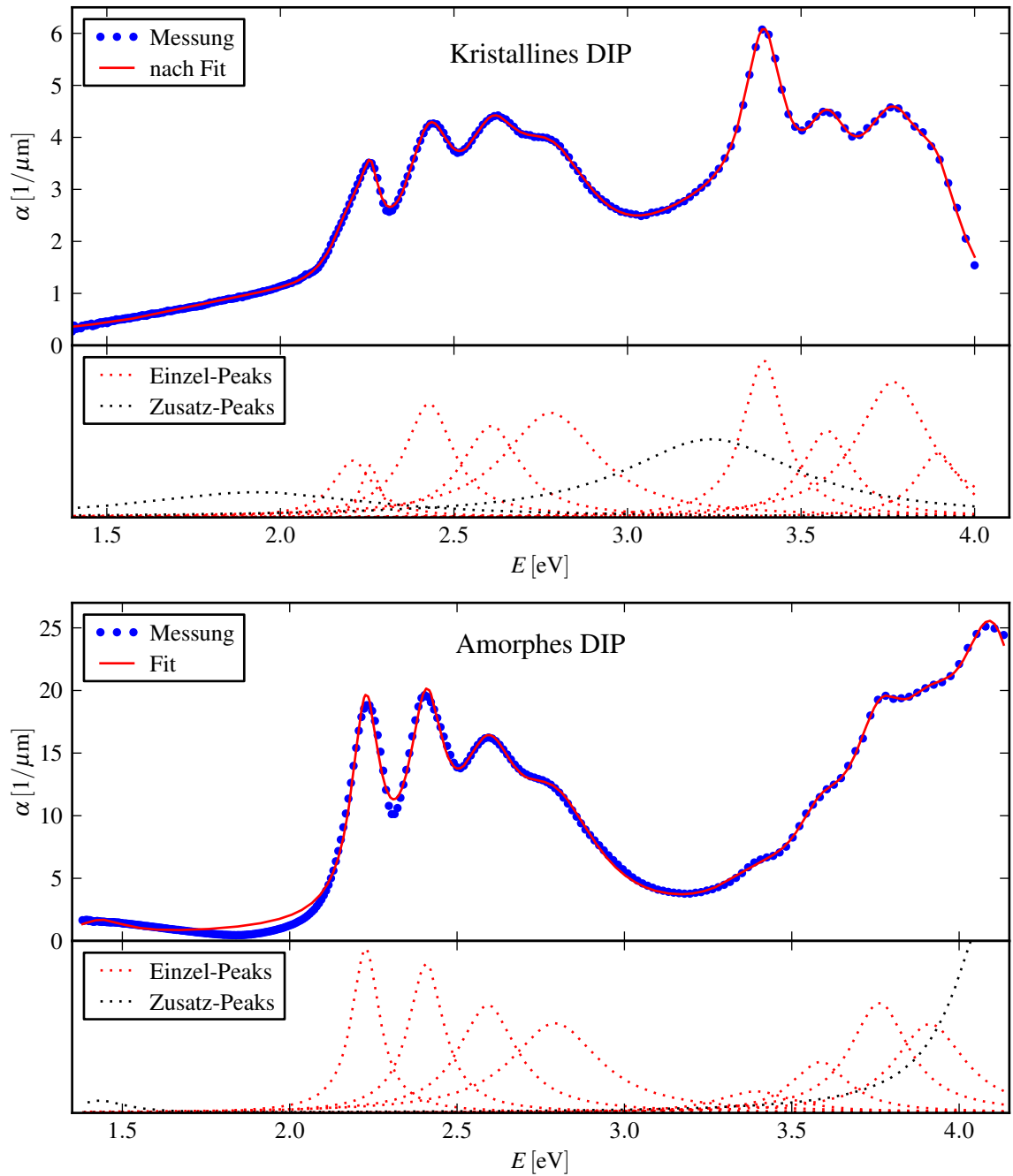


Abbildung 3.29 — Fit der Absorptionsspektren von kristallinem (oben) und amorphem (unten) DIP. Die Messungen und der komplette Fit sind im jeweils oberen Teilschaubild gezeigt, die einzelnen angenommenen Übergänge im unteren Teilschaubild. Zusätzlich zu den eindeutig zuzuordnenden Übergängen mussten weitere Kurven angepasst werden, die im unteren Teilschaubild schwarz gestrichelt dargestellt sind. Hierauf wird im Text gesondert eingegangen.

Übergang	Kristalline Phase					Amorphe Phase				
	E	λ	H	B	α_{int}	E	λ	H	B	α_{int}
S _{1.0-0}	2.26	548	1.22	0.06	0.12	2.23	556	16.28	0.10	2.58
S _{1.0-0'}	2.21	561	1.32	0.14	0.29					
S _{1.0-1}	2.43	510	2.65	0.17	0.70	2.41	514	14.74	0.13	2.97
S _{1.0-2}	2.61	475	2.13	0.20	0.67	2.59	478	10.65	0.21	3.49
S _{1.0-3}	2.78	446	2.43	0.33	1.25	2.79	443	8.86	0.32	4.45
S _{2.0-0}	3.39	365	3.65	0.14	0.81	3.39	365	2.14	0.27	0.92
S _{2.0-1}	3.57	346	2.02	0.17	0.54	3.59	345	5.05	0.20	1.60
S _{2.0-2}	3.77	329	3.15	0.25	1.25	3.76	329	10.87	0.21	3.62
S _{2.0-3}	3.90	318	1.49	0.16	0.36	3.91	316	8.80	0.25	3.48
ohne	1.93	641	0.59	0.81	0.75	1.44	864	1.23	0.19	0.36
Zuordnung	3.24	382	1.82	0.61	1.75	4.10	302	21.28	0.27	9.04

Tabelle 3.3 — Fitparameter für Lorentzfits in Abb. 3.29. Angepasst wurden die mittlere Energie E [eV], die Höhe H [$1/\mu\text{m}$] und die Halbwertsbreite B [eV] des Übergangs. Daraus wurde die Wellenlänge λ [nm] und die integrierte Absorption α_{int} [eV/ μm] bestimmt.

schiedenen Anregungen des DIP-Moleküls in kristalliner und amorpher Phase zuzuordnen zu können, wurden die Absorptionsspektren angepasst. Dazu wurde für jeden bekannten elektronischen Übergang eine Lorentzkurve angepasst (siehe Abb. 3.29). Hier wurde statt der Wellenlängen- die Energie-Skala gewählt, da die Ursache für die Absorptionsspektren in den Energieniveaus der molekularen Festkörper liegt. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Als Maß für die Stärke eines Übergangs wurde die integrierte Absorption α_{int} angegeben. Daraus kann für kristalline DIP-Filme die Oszillatorstärke mit dem Faktor $0.106 \frac{\mu\text{m}}{\text{eV}}$ bestimmt werden. Da für amorphe DIP-Filme keine Dichte bekannt ist, wurde hier davon abgesehen.

Bei der Anpassung der kristallinen Phase mussten zusätzlich zu den eindeutig zuzuordnenden Übergängen drei zusätzliche Kurven angepasst werden. Die erste hat ihr Zentrum bei 2.21 eV (561 nm) und ist in der Tabelle als Übergang S_{1.0-0'} aufgeführt. Sie könnte der niederenergetische Teil der Davydov-Aufspaltung sein (siehe Abschnitt 1.2.2). Dafür spricht auch die Beobachtung, dass die Energie des entsprechenden Übergangs in der amorphen Phase zwischen der des S_{1.0-0} und des S_{1.0-0'}-Übergangs liegt. Neben dieser 2.21 eV-Linie waren zwei weitere zusätzliche Lorentzkurven nötig, eine sehr breite bei 1.93 eV (641 nm) für das flache Auslaufen des Absorptionsspektrums zu langen Wellenlängen und eine bei 3.24 eV (382 nm) zwischen den elektronischen Übergängen.

Auch bei der Anpassung der amorphen Phase waren zwei zusätzliche, nicht zuzuordnende Lorentz-Oszillatoren nötig. Zum einen ein sehr breiter bei 1.44 eV (864 nm) und einer bei 4.10 eV (302 nm), der bei kleinen Wellenlängen den starken Untergrund ausgleicht.

Nach [HSG⁺08] liegt das Übergangsdipolmoment der ersten elektronischen Anregung S₁ entlang der langen Molekülachse. Die geringe Absorption der kristallinen Phase wird also durch die ungünstig ausgerichtete Molekülachse, die laut [DSR⁺03] einen Winkel von

3 Ergebnisse

$\phi_c = 70 - 75^\circ$ mit dem Substrat einschließt, verursacht. Die Absorption ist proportional zum Quadrat des Cosinus dieses Winkels:

$$\alpha_c = \hat{\alpha} \cos^2 \phi_c, \quad (3.10)$$

wobei $\hat{\alpha}$ die maximale Absorption bei paralleler Ausrichtung sei. Für die amorphe Phase gilt

$$\alpha_a = \hat{\alpha} \langle \cos^2 \phi \rangle = 0.5 \hat{\alpha}. \quad (3.11)$$

Für das Verhältnis der Absorption im amorphen und im kristallinen Fall erwartet man also

$$\frac{\alpha_a}{\alpha_c} = \frac{\langle \cos^2 \phi \rangle}{\cos^2 \phi_c} = 4.3 \dots 7.5 \quad (3.12)$$

Zum Vergleich wird für den ersten elektronischen Übergang das Verhältnis der integrierten Absorption aus Tabelle 3.3 zu

$$\frac{\alpha_{a,int}}{\alpha_{c,int}} = 4.45 \quad (3.13)$$

bestimmt. Hierfür wurden die integrierten Absorptionen jeweils für die Übergänge $S_{1,0-0}$ bis $S_{1,0-3}$ (im kristallinen Fall auch $S_{1,0-0'}$) addiert. Diese gute Übereinstimmung lädt zum Vergleich der anderen elektronischen Übergänge ein. In [HSG⁺08] sind berechnete Energien und Oszillatorstärken f für die niedrigsten dipol-aktiven Übergänge von DIP in Lösung aufgeführt. Die im untersuchten Spektralbereich relevanten Übergänge sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Hier sind die B_{1u} -Übergänge $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, bei denen der Übergangsdipol entlang der langen Achse des DIP-Moleküls liegt, wobei die Übergangsdipole der B_{2u} -Übergänge entlang der kurzen Achse in der Molekülebene liegen. Die Rotverschiebung durch den Übergang zum Festkörper beträgt bei der ersten elektronischen Anregung ($1B_{1u}$) etwa 0.11 eV und bei der zweiten ($2B_{2u}$) etwa 0.32 eV.

Durch den geringen Abstand und die vergleichbaren Dipolstärke überlagern sich die vibronischen Progressionen der $2B_{2u}$, $2B_{1u}$ und $3B_{2u}$ -Übergänge. Dadurch lässt sich die geringe Veränderung der integrierten Absorption des $S_{2,0-0}$ -Übergangs beim amorphen

Übergang	E [eV]	λ [nm]	f
$1B_{1u}$	2.347	528	0.764
$1B_{2u}$	2.970	417	0.001
$2B_{2u}$	3.711	334	0.036
$2B_{1u}$	3.944	314	0.051
$3B_{2u}$	3.995	310	0.022
$3B_{1u}$	4.220	294	0.587

Tabelle 3.4 — Berechnete elektronische Übergänge für DIP in Lösung (aus [HSG⁺08]). Angegeben ist die Energie des Übergangs E , die entsprechende Wellenlänge λ und die Oszillatorstärke f .

Film gegenüber dem kristallinen qualitativ erklären. Bei diesem Übergang liegt der Dipol entlang der kurzen Molekülachse, im kristallinen Fall also parallel zum Substrat und optimal ausgerichtet bezüglich der Polarisierung des eingestrahlten Lichts.

Die amorphe Phase des DIP ist sehr interessant für photovoltaische Untersuchungen, da einerseits bei kristallinem, in diesem Fall stehenden DIP Molekülen, die geringe Absorption die Exzitonenerzeugung und damit den Kurzschlussstrom begrenzt, andererseits die hohe Kristallinität der DIP-Filme aber für eine große Exzitonendiffusionslänge sorgt. Dieses Wechselspiel der Einflüsse wird im folgenden Abschnitt näher untersucht. Auch aufgrund der Absorption im langwelligen Spektralbereich eignet sich BPE-PTCDI als Partner für DIP, wie in Abb. 3.28 zu sehen ist.

3.3.3 Photovoltaische Untersuchungen

Aufbau

Die Energiediagramme der untersuchten Zellkonzepte sind in Abb. 3.30 dargestellt. Unter Vernachlässigung möglicher Grenzflächendipole hat das HOMO an der Grenzfläche zwischen BPE-PTCDI und DIP eine Verschiebung von 0.6 eV, das LUMO von 0.7 eV. Beide Energiedifferenzen liegen im Bereich der Exzitonенbindungsenergie in DIP (0.5 eV, siehe Abschnitt 2.1.1) und dürften daher ausreichen, um Exzitonen zu trennen.

Spektraler Photostrom

In Abb. 3.31 ist der spektrale Photostrom einer Zelle mit amorphem DIP dargestellt. An dieser Messung kann die grundlegende Funktion des untersuchten Zellsystems gut veranschaulicht werden:

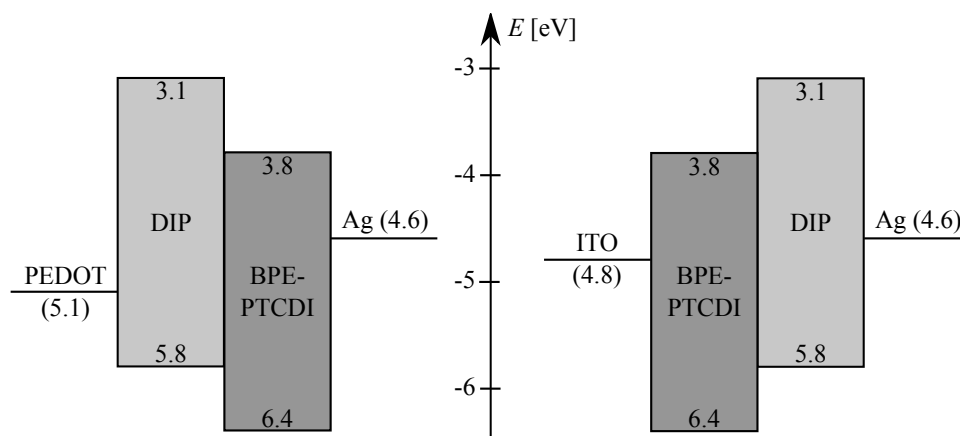


Abbildung 3.30 — Energiediagramme der Zellen mit BPE-PTCDI als Akzeptor. Links der herkömmliche Aufbau (Substrat als Anode und Metallkontakt als Kathode), rechts der umgekehrte Aufbau, der zur Untersuchung des amorphen DIP eingesetzt wurde.

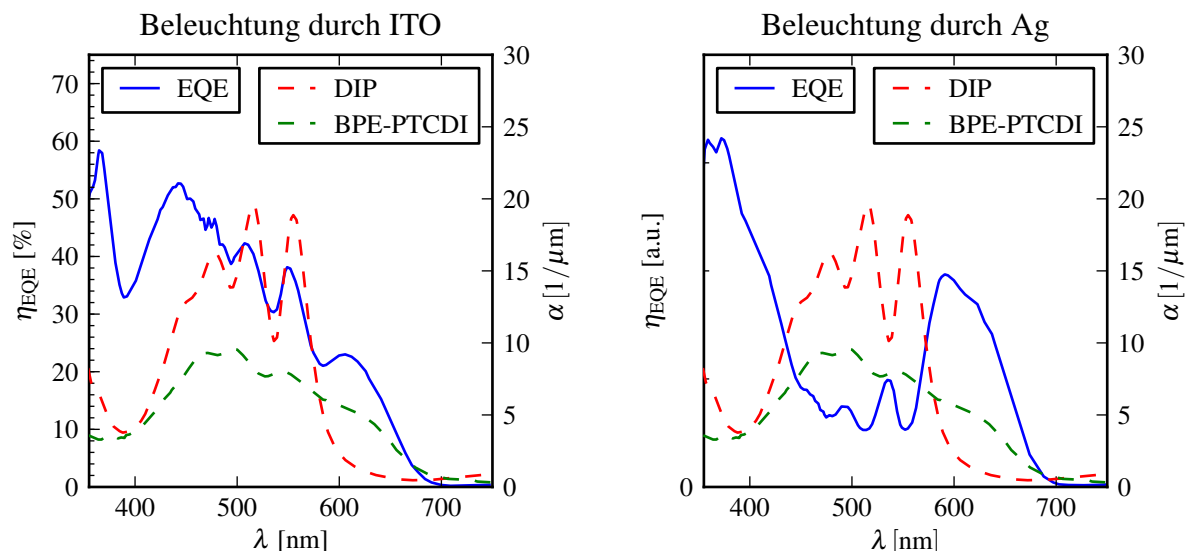


Abbildung 3.31 — Spektrale externe Quanteneffizienz einer ITO / BPE-PTCDI(32 nm) / DIP(248 nm) / Ag-Zelle. Die Zelle wurde sowohl durch das Substrat (links) als auch von der Topkontakt-Seite (rechts) beleuchtet. Außerdem ist die Absorptionskonstante der Organikschichten gezeigt (rot und grün gestrichelt, jew. rechte Y-Skala)

Eindeutig zu sehen ist, dass der Photostrom bei Beleuchtung durch das Substrat der optischen Dichte der Materialien folgt, sich also symbatisch verhält. Bei Beleuchtung durch den Topkontakt liegt beim BPE-PTCDI ein symbatisches Verhalten (600 - 650 nm) vor, während beim DIP ein stark antibatisches Verhalten auftritt. Aufgrund der unbekanntenen Absorption und Reflexion durch die Silber-Schicht kann die externe Quanteneffizienz η_{EQE} nur in relativen Einheiten dargestellt werden. Das Ausbilden von symbatischen und antibatischen Photoströmen lässt erstens darauf schließen, dass die Erzeugung freier Ladungsträger diffusionslimitiert ist. Dies bedeutet, dass nur Exzitonen zum Photostrom beitragen, die in der Nähe der Donator-/Akzeptor-Grenzfläche erzeugt werden. Außerdem kann daraus geschlossen werden, dass nur an der DIP/BPE-PTCDI-Grenzfläche Ladungsträger generiert werden, aber keine an der DIP/Ag-Grenzfläche.

Bei einer Wellenlänge von ungefähr 580 nm liegt im linken Teilbild ein Minimum des Photostromes vor. Ein Minimum kann nur entstehen, wenn bei einem der absorbierenden Materialien ein Minimum der Absorption vorliegt, oder — im stark antibatischen Fall — ein Maximum. Die ebenso gezeigten Absorptionskurven von DIP und BPE-PTCDI fallen oberhalb 580 nm monoton mit der Wellenlänge ab. Für das Photostrom-Minimum kann es zwei Ursachen geben: Erstens könnte es sich um eine Überlagerung von antibatischem Verhalten im BPE-PTCDI bei gleichzeitigem symbatischem Verhalten im DIP handeln, oder um die Tatsache, dass nicht alle anregbaren Übergänge in Energieniveaus enden, aus denen eine Ladungsträgertrennung möglich ist (siehe auch Abschnitt 1.2.3). Hier kann eine Simulation nach dem Feng-Ghosh-Modell Klarheit schaffen.

Daher wurde mit dem in Abschnitt 1.4.1 beschriebenen Verfahren der Versuch unternommen, die Photostromspektren zu simulieren. Die verwendeten Absorptionsspektren

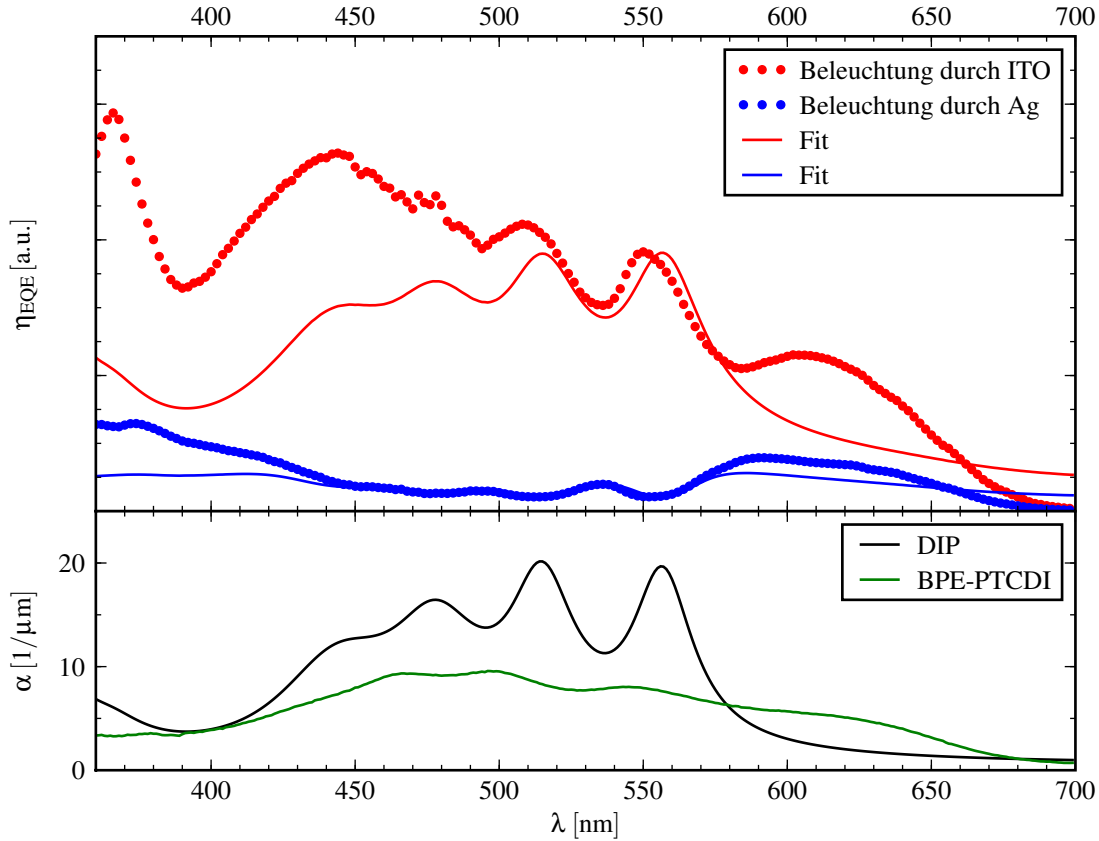


Abbildung 3.32 — Feng-Ghosh-Fit an einer ITO / BPE-PTCDI(32 nm) / DIP(248 nm) / Ag-Zelle (oberes Schaubild). Die Unzulänglichkeit dieser Beschreibung wird vor allem bei 580 bis 650 nm in der Absorption des BPE-PTCDIs bemerkbar. Die Absorptionskurven von BPE-PTCDI und DIP sind im unteren Schaubild dargestellt.

sind die in Abb. 3.28(rechts) dargestellten. Das Resultat ist in Abb. 3.32 zu sehen, die Fitparameter sind:

	d [nm]	η_{IQE} [%]	L_D [nm]
BPE-PTCDI	32	100	5
DIP	250	90	50

Das Spektrum der durch das Silber beleuchteten Probe (blau) ist verhältnismäßig gut nachgebildet, hier sind die Absorptionseigenschaften der dicken DIP-Schicht maßgeblich. Bei der Beleuchtung durch ITO spielt die Absorption des BPE-PTCDI eine bedeutendere Rolle, hier wird deutlich, dass der Feng-Ghosh-Fit die Wirklichkeit nur ungenügend beschreibt. So sind die durch die Absorptionsmaxima des BPE-PTCDI bewirkten Maxima im Photostrom nur ungenügend nachgebildet. Es fällt aber auch auf, dass die von BPE-PTCDI bewirkten Maxima im Photostrom schärfer sind als im Absorptionsspektrum. Durch die übliche Feng-Ghosh-Beschreibung kann aber ein Absorptionspeak im Photostrom nur breiter werden.

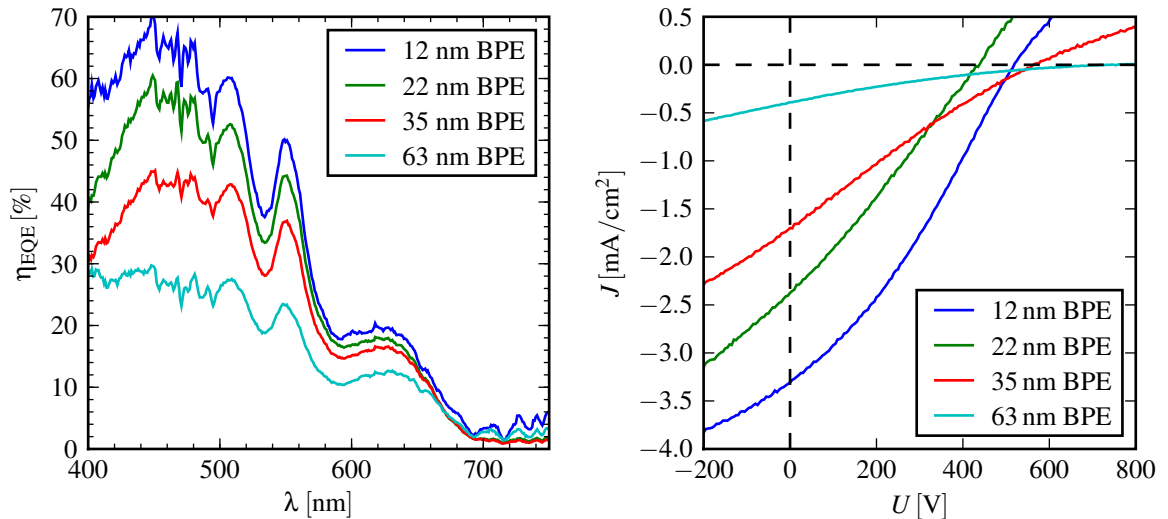


Abbildung 3.33 — links: Spektrale externe Quanteneffizienz einer ITO / BPE-PTCDI (variabel) / DIP(175 nm) / Ag-Zelle bei verschiedenen BPE-PTCDI-Schichtdicken. rechts: IV-Kennlinien der selben Zellen

Ein weiterer Hinweis auf die kleine Exzitonendiffusionslänge von BPE-PTCDI kann außerdem den in Abb. 3.33(links) dargestellten Photostrom-Spektren entnommen werden. Die verwendete Probe besitzt vier Bereiche mit unterschiedlichen BPE-PTCDI-Schichtdicken, der Rest der Probe ist identisch. Die gezeigten Spektren wurden unter Beleuchtung durch das ITO gemessen, das heißt, dass BPE-PTCDI durch die passive Grenzfläche, DIP durch die aktive Grenzfläche beleuchtet wird. Die Zelle mit 12 und mit 63 nm hatte einen geringen Innenwiderstand, wodurch bei der Strommessung ein Offset in Form einer verschobenen Nulllinie entstand. Dies liegt in der Messmethode der Keithley-Elektrometer, die einen Offset ausgeben, wenn der Spannungsabfall in der Zelle in der gleichen Größenordnung liegt wie der interne Spannungsabfall. In der Darstellung wurde dieser Offset von den beiden betroffenen Kurven abgezogen.

Der höchsten Photostrom wurde bei der Probe mit der geringsten BPE-Schichtdicke gemessen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Exzitonendiffusionslänge in BPE-PTCDI in der Größenordnung von wenigen Nanometern liegt, also keine Rolle für das photophysikalische Verhalten spielt. Die kurze Exzitonendiffusionslänge bewirkt, dass Exzitonen, die weit entfernt von der trennenden Grenzfläche im BPE-PTCDI erzeugt werden, nicht zum Photostrom beitragen können.

Strom-Spannungskennlinien

An der im letzten Abschnitt beschriebenen Probe wurden auch IV-Kennlinien unter einer Standard-Sonne (AM1.5) gemessen, die Kurven sind in Abb. 3.33(rechts) dargestellt. Wie aus Abb. 3.30 entnommen werden kann, ist Silber als Kontaktmaterial für DIP elektronisch gesehen nicht so günstig, wie eines mit einer größeren Ionisierungsenergie

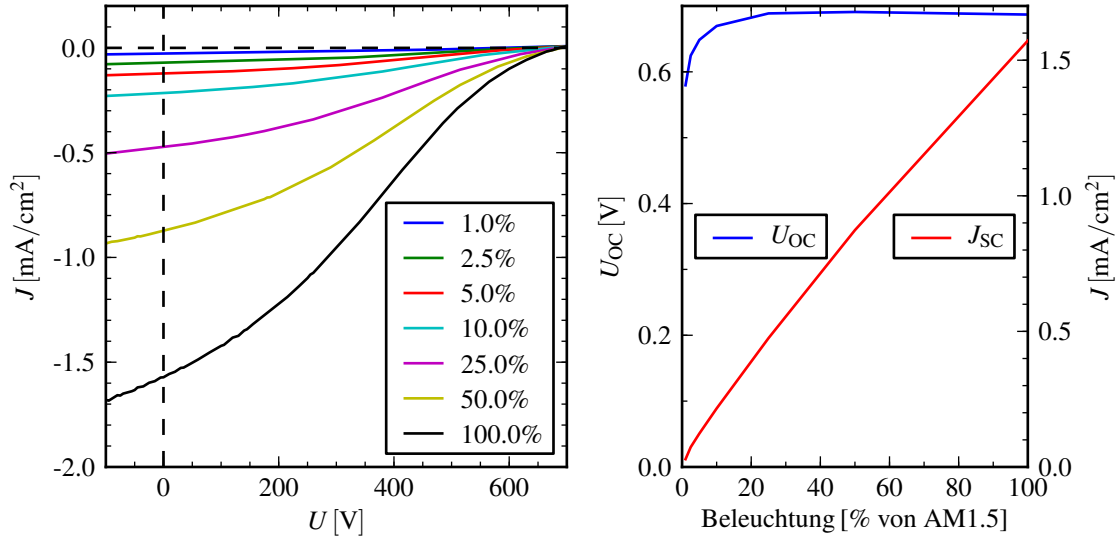


Abbildung 3.34 — links: IV-Kennlinien einer ITO / BPE-PTCDI (12 nm) / DIP (120 nm) / Au-Zelle bei unterschiedlicher Beleuchtung.

rechts: Auftragung der aus dem linken Graphen erhaltenen Open-Circuit-Spannung und des Kurzschlussstromes für verschiedene Beleuchtungen

wie z.B. Gold ($\Phi = 5.3$ eV) wäre. Trotzdem zeigt die Ag-Zelle eine gute Effizienz von bis zu 0.54 % unter AM1.5. Die an dieser Zelle ermittelten Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

BPE-PTCDI-Dicke [nm]	U_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η_P [%]
12	519	3.3	31	0.54
22	438	2.4	26	0.28
35	568	1.6	22	0.20
63	733	0.4	17	0.05

In Abb. 3.34 sind die Strom-Spannungskennlinien einer Zelle mit Goldkontakt gezeigt. Die erhaltenen Parameter bei einer BPE-PTCDI-Schichtdicke von 12 nm sind

U_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η_P [%]
700	0.93	27	0.17

Die Open-Circuit-Spannung ist größer als bei der Probe mit Ag-Kontakten, was wahrscheinlich ein Effekt der höheren Austrittsarbeit von Gold ist. Allerdings ist auch der Strom um einen Faktor drei geringer. Es hat sich gezeigt, dass Gold gut in DIP-Schichten eindiffundieren kann [DSK⁺02, SHK⁺05] und so den Photostrom z.B. durch Rekombination von Exzitonen reduzieren kann.

Außerdem wurde eine weitere Probe mit Aluminium als Topkontakt aufgedampft, diese lieferte aber keinen Photostrom. Dies lässt sich auf die zu niedrige Arbeitsfunktion ($\phi \approx 4.1$ eV) zurückführen. Unter Kurzschlussbedingungen müssen die Ladungsträger

eines an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche getrennten Exzitons gegen eine Potentialdifferenz von $(\Phi_{\text{ITO}} - \Phi_{\text{Al}})/q \approx 0.7 \text{ V}$ fließen.

Ein weiterer Aspekt bei der Messung von Strom-Spannungskennlinien ist die Beleuchtungsabhängigkeit der Parameter. Für die Open-Circuit-Spannung und den Kurzschlussstrom ist die Korrelation in Abb. 3.34(rechts) gezeigt. Man erkennt erstens, dass die Open-Circuit-Spannung ab einer Beleuchtung von 10% AM1.5 praktisch unabhängig von der Beleuchtungsintensität ist, und nicht den erwarteten logarithmischen Verlauf zeigt (s. Abschnitt 1.4.3). Dies wird später bei der Modellierung der Kurven genauer untersucht.

Des weiteren erkennt man, dass der Kurzschlussstrom nahezu proportional zu Beleuchtung ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Transport von Ladungsträgern in diesem Bereich nicht von ihrer Konzentration abhängig ist. Eine Konzentrationsabhängigkeit käme zum Beispiel zum Vorschein, wenn bei einer absorbierenden Schicht an beiden Grenzflächen Exzitonen getrennt werden und dementsprechend unterschiedliche Ladungsträgertypen gegenläufig die Schicht durchqueren. Bei einem höheren Strom haben Löcher und Elektronen dann eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Rekombination. Eine weitere mögliche Ursache für die Konzentrationsabhängigkeit des Ladungsträgertransportes sind Raumladungsbereiche. Die Proportionalität zwischen Strom und Beleuchtung ist somit ein gutes Indiz, dass die erwähnten Probleme nicht auftreten.

Temperaturabhängigkeit der Photovoltaik-Parameter

Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 erwähnt, bleibt ein DIP-Film auf BPE-PTCDI auch unter Erwärmung amorph. Dies motiviert, das Verhalten der Photovoltaik-Parameter unter Erwärmung zu untersuchen. Hierzu wurde die Probe in einem Gehäuse montiert, durch das erhitztes Stickstoff-Gas floss. Die Temperatur wurde mit einem K-Typ-Thermoelement bestimmt, das auf dem Substrat befestigt war.

Vor und nach der Erwärmung wurde die spektrale Quanteneffizienz und die IV-Kennlinie gemessen, während des Temperatursweeps wurde der Photostrom bei $\lambda = 550 \text{ nm}$ gemessen. In Abb. 3.35 sind die zugehörigen Messergebnisse dargestellt. Zwei Effekte sind zu beobachten: Nach der Erwärmung ist der Kurzschlussstrom bzw. die externe Quanteneffizienz verringert, während die Open-Circuit-Spannung größer wurde. Die aus den IV-Kennlinien bestimmten Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

$\lambda = 550 \text{ nm}$	$U_{\text{OC}} [\text{mV}]$	$J_{\text{SC}} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$	FF [%]	$\eta_{\text{P}_{\text{mono}}} [\%]$
vor dem Heizen	560	21.3	27.6	1.9
nach dem Heizen	640	18.8	29.7	2.1

Bei genauerer Betrachtung des Stromverlaufs während eines Temperatursweeps fällt auf, dass mit jedem Temperaturschritt der Strom erst ansteigt, um gleich darauf wieder abzufallen, auch wenn die Temperatur konstant bleibt. Ab 55°C fällt der Strom auf etwa 83% des Ausgangswertes. Dieses Verhalten legt nahe, dass es zwei getrennte Prozesse gibt, die hier konkurrieren. Einer, der sich positiv, und einer, der sich negativ auf den Photostrom auswirkt. Temporär wird bei der Erhöhung der Temperatur sicher der

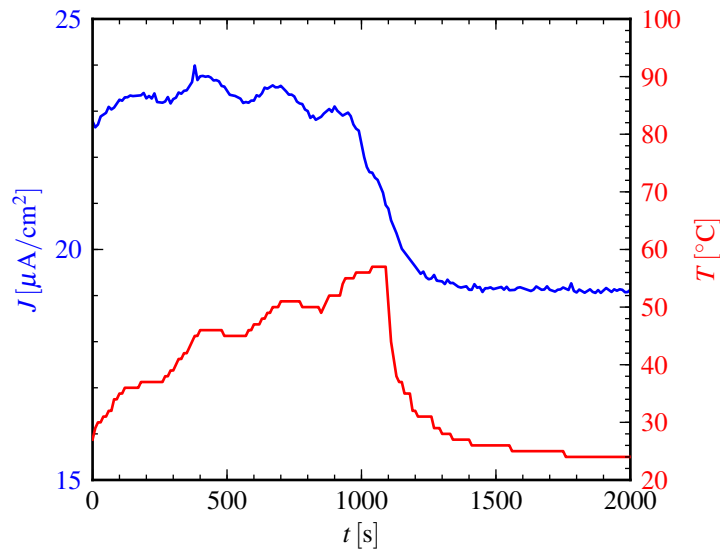
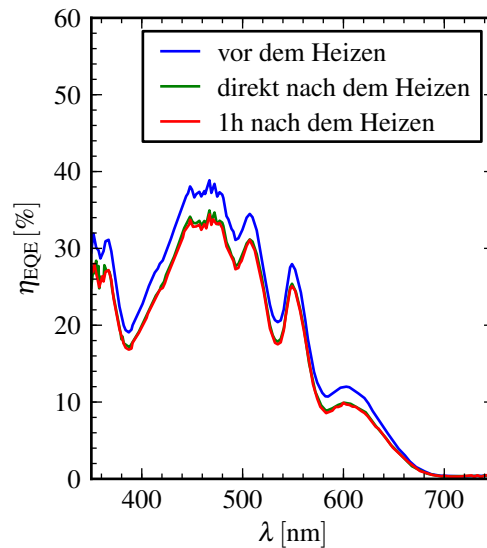
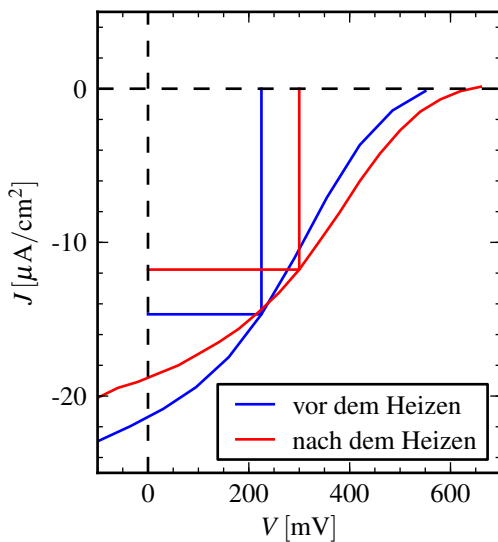


Abbildung 3.35 — Untersuchung der Temperaturabhängigkeit einer ITO / BPE-PTCDI(17 nm) / DIP(285 nm) / Ag-Zelle. Links ist der Verlauf des Kurzschlussstromes bei $\lambda = 550$ nm während dem Temperatursweep gezeigt. Außerdem sind die IV-Kennlinien (unten links) und spektrale externe Quanteneffizienz (unten rechts) vor und nach dem Heizen der Probe bis auf 57°C gezeigt.



Ladungsträgertransport direkt beeinflusst (z.B. positiv bei thermisch aktiviertem Transport oder negativ durch Phononenstöße).

Mögliche irreversible Prozesse sind z.B.:

- Eindiffundieren der Kontaktmaterialien:
Dies kann dazu führen, dass die Zelle anfälliger für Kurzschlüsse wird oder das Metall Rekombinationszentren für die Exzitonen bietet.
- Veränderung der Grenzflächenmorphologie:
Hierdurch können Grenzflächenzustände entstehen oder verschwinden, oder der Grenzflächendipol beeinflusst werden.

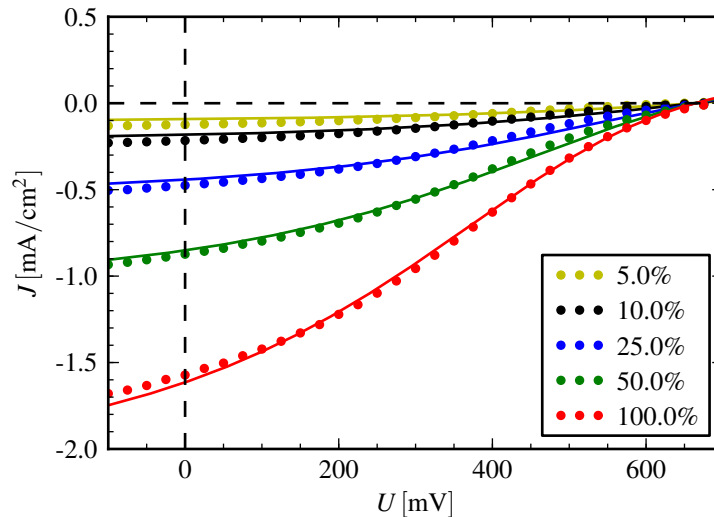


Abbildung 3.36 — Fit an die IV-Kennlinien einer ITO / BPE-PTCDI(12 nm) / DIP(120 nm) / Au-Zelle.

- Ausheilen von Fallen:
Dies führt zu bessern Transporteigenschaften für Exzitonen und einzelne Ladungsträger.

Während sich die Diffusion von Kontaktmaterialien im Allgemeinen negativ auswirkt, kann die Beeinflussung der Grenzflächenmorphologie sowohl einen positiven als auch negativen Effekt haben. So hängt zum Beispiel der Grenzflächen-Dipol von der Elektronenverteilung und damit der Ausrichtung der Moleküle an der Grenzfläche ab. Außerdem kann hierdurch auch die Open-Circuit-Spannung beeinflusst werden. Das Ausheilen von Fallenzuständen in den organischen Materialien erhöht die Ladungsträgerbeweglichkeit und damit den Photostrom.

Modellierung der IV-Kennlinien

Die unter variiertem Beleuchtungsintensität gemessene ITO / BPE-PTCDI (12 nm) / DIP (120 nm) / Au-Zelle (siehe Abschnitt 3.3.3) wurde genauer untersucht, um eine Erklärung für das blockierende Verhalten in der Nähe von U_{OC} zu finden. Wie in Abb. 3.34 zu sehen ist, hat die IV-Kennlinie in der Nähe von U_{OC} einen Wendepunkt und schneidet die X-Achse unter einem flachem Winkel. Anscheinend verhindert ein Teil der Probe positive Ströme und wirkt so wie eine in Gegenrichtung geschaltete Diode. Dieses Verhalten wurde schon bei den C_{60} /DIP-Zellen (Abschnitt 3.2.3) beobachtet, die ebenfalls mit invertierten Kontaktmaterialien aufgebaut waren.

Mit den Annahmen in den Gleichungen (3.7) bis (3.9) konnten auch diese IV-Kennlinien angepasst werden. In Abb. 3.36(links) ist das Ergebnis dieses Fits gezeigt, der die Kurven sehr gut beschreibt. Es bestätigt sich auch hier die lineare Abhängigkeit des Kurzschluss- und des Sperrstromes von der Beleuchtung. Die Fitparameter sind:

J_{S1} [mA/cm ²]	J_{SC1} [mA/cm ²]	n_1	J_{S2} [mA/cm ²]	n_2
0.18	1.90	11	0.15	4.0

Als Grund für das Sperrverhalten der Zelle gegenüber positiven Strömen kann die große Injektionsbarriere an der Grenzfläche zwischen ITO und BPE-PTCDI gesehen werden (vergleiche Abb. 3.17). Wie in Abb. 3.33 zu sehen ist, nimmt das Sperrverhalten mit zunehmender BPE-PTCDI-Schichtdicke stark zu. Bei kleineren Schichtdicken des BPE-PTCDI können aufgrund von Kurzschlüssen Ladungsträger direkt vom ITO in das DIP injiziert werden.

— o —

Wie sich in diesem Kapitel gezeigt hat, ist sowohl BPE-PTCDI als auch C₆₀ als Akzeptor für DIP geeignet. Die Eigenschaften der Materialkombinationen wurden untersucht und die gemessenen Solarzellenparameter konnten durch Modelle den physikalischen Vorgängen zugewiesen werden.

Von großem Nutzen war hier einerseits die Variation der Beleuchtungsintensität beim Messen von IV-Kennlinien, um die Wirkung ohmscher Widerstände von beleuchtungsabhängigen Effekten zu unterscheiden. Des weiteren hat sich die Untersuchung der spektralen externen Quanteneffizienz bei Beleuchtung durch beide Kontakte bewährt, um das symbatische und das antibatische Verhalten zu deuten.

Neben den Materialeigenschaften der organischen Halbleiter wurden die Kontaktmaterialien und vor allem deren Injektionsverhalten als bedeutende Faktoren in der Planung von organischen Solarzellen bestätigt.

4 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, Diindeno-Perylen (DIP) als Absorber für organische Solarzellen zu untersuchen. DIP zeigt eine hohe kristalline Ordnung[DSM⁺02] und eine bipolare Ladungsträgerbeweglichkeit[TP06]. In ersten Solarzellen zeigte DIP eine hohe Exzitonendiffusionslänge[KP08, Neu05], sodass in dieser Arbeit ein großes Augenmerk auf diese — für die organische Photovoltaik kleiner Moleküle besonders wichtige — Größe gelegt wurde.

Für die Probenherstellung wurde zuerst eine Hochvakuum-Anlage aufgebaut und optimiert. Die organischen Filme konnten in dieser bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar mittels der Molekularstrahlepitaxie kontrolliert und ohne degenerative Prozesse aufgebracht werden.

Bestimmung der Exzitonendiffusionslänge in DIP mittels Photolumineszenzquenching

Als eine der wichtigsten Eigenschaften organischer Absorber in der Photovoltaik wurde die Exzitonendiffusionslänge von DIP mit der Photolumineszenzquenching-Methode untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die Messungen nicht mit herkömmlichen Modellen beschrieben werden konnten, die von einem exponentiellen Absorptionsprofil und einem idealen Quenchingverhalten ausgehen. Bis zu einer Schichtdicke von etwa 75 nm folgt die Kurve des relativen Quenchings dem Verlauf, der bei einer Diffusionslänge von 22 nm zu erwarten wäre (siehe Abb. 3.2). Zu größeren Schichtdicken geht das relative Quenching aber wieder auf 0.45 zurück, was bedeutet, dass 55% der Exzitonen immer noch die Quencherschicht erreichen können.

Um dieses Verhalten beschreiben zu können, wurde ein Modell entwickelt und in Abschnitt 1.3 vorgestellt, das die Interferenz innerhalb der Schicht und eine endliche Quenchergüte berücksichtigt. Trotz dieser umfassenden Beschreibung waren weitere Informationen nötig, um die Messungen zu interpretieren. Um einen eventuellen Einfluss der Kristallitgrößen und der Korngrenzen auf das Diffusionsverhalten zu untersuchen, wurde in einem weiteren Experiment das Quenchingverhalten temperaturabhängig von 4.2 bis 300 K untersucht.

Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich der Bereich großer Schichtdicken (> 100 nm) nahezu temperaturunabhängig verhält, während die Exzitonendiffusionslänge für Schichten < 100 nm mit sinkender Temperatur ansteigt. Für dieses Verhalten wurde eine Erklärung basierend auf der Diffusion des Quenchers an der Grenzfläche zur Exzitonentransportschicht vorgeschlagen und diskutiert. Trotz fehlender Informationen über die Eindringtiefe der Quenchemoleküle und die Exzitonendiffusion in der Substratebene konnte die Diffusionslänge in DIP entlang der c' -Richtung, d.h.

der Oberflächennormalen, auf $L_D \approx 15 \text{ nm}$ bei Raumtemperatur und auf $L_D \approx 50 \text{ nm}$ bei $T < 10 \text{ K}$ abgeschätzt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen in [LGB⁺09].

Die amorphe Phase des DIPs

Neben der grundlegenden Untersuchung der Exzitonendiffusionslänge wurde DIP als Donator in Solarzellen eingesetzt und charakterisiert. Hier wurden Bis(Phenyl-Ethylen)-Perylentetracarboxyl Diimid (BPE-PTCDI) und C_{60} aufgrund ihrer Energieniveaus als Akzeptoren gewählt. Bei Voruntersuchungen zur Schichtmorphologie wurde festgestellt, dass DIP auf BPE-PTCDI über einen Schichtdickenbereich bis 250 nm amorph aufwächst. Auch unter Erwärmung auf bis zu 120°C bleibt DIP amorph. Von dieser Phase des DIPs wurde noch nicht in der Literatur berichtet. Für die Photovoltaik ist diese Phase von Interesse, da die Absorption durch die isotrope Verteilung der Molekülausrichtungen bzw. der Übergangsdipolmomente etwa vier bis fünf mal größer ist als in der kristallinen Phase. Die Unterschiede der Absorptionsspektren der amorphen und der kristallinen Phase wurden untersucht und anhand von [HSG⁺08] den individuellen molekularen Übergängen zugeordnet. Bei der kristallinen Phase konnte eine Aufspaltung des $S_{1,0-0}$ -Übergangs um 0.05 eV festgestellt werden, die als Davydov-Splitting interpretiert wurde.

Die Exzitonendiffusionslänge in amorphem DIP kann nicht ohne weiteres mit der Quenchermethode untersucht werden, da zur Initiierung der amorphen Phase eine dünne Amorphisierungsschicht BPE-PTCDI nötig ist, die als starker Quencher wirkt. Außerdem hat BPE-PTCDI eine starke Fluoreszenz im gleichen Spektralbereich wie DIP. Eine Abschätzung aus Solarzellenmessungen konnte aber getroffen werden, wie im folgenden Abschnitt beschrieben.

Untersuchung von DIP als Donator in Solarzellen

Um Solarzellen mit amorphem DIP zu untersuchen, war es nötig, die gewöhnliche Schichtreihenfolge (transparenter Leiter / Donator / Akzeptor / metallischer Kontakt) umzukehren, auch wenn dieser „inverse“ Aufbau aufgrund der Austrittsarbeiten der Kontakte ungünstig ist. Trotz dieses Nachteils und des geringen Innenwiderstandes der Proben zeigten die BPE-PTCDI/DIP-Zellen eine Leistungseffizienz von bis zu 0.54%.

Bei der Untersuchung des spektralen Photostroms stellte sich heraus, dass beide Materialien photoaktiv sind und zum Photostrom beitragen. Das stark antibatistische Verhalten bei Beleuchtung durch die DIP-Schicht deutet darauf hin, dass die Exzitonendiffusionslänge in amorphem DIP maßgeblich kleiner ist als die Schichtdicke von etwa 250 nm. Zur genaueren Untersuchung wurde ein auf Donator-Akzeptor-Zellen erweitertes Feng-Ghosh-Modell angenommen und die spektrale Photostromkurve damit simuliert. Hierbei konnten nicht alle Merkmale des Photostroms nachgebildet werden, weshalb die abgeschätzte Diffusionslänge der Exzitonen in DIP von etwa 50 nm nur als Richtwert gesehen werden kann.

Um den Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien der BPE-PTCDI/DIP-Zellen unter variabler Beleuchtung zu beschreiben, wurde ein Modell vorgeschlagen, das von einer Photodiode mit einer in Gegenrichtung geschalteten Diode ausgeht. Diese „Gegendiode“ beruht physikalisch auf den hohen ladungskonzentrationsabhängigen Injektionsbarrieren des inversen Aufbaus.

Als zweiter Akzeptor für DIP wurde C_{60} untersucht, da die HOMO-Abstände von 0.4 eV und die LUMO-Abstände von 1.4 eV dieser beiden Materialien groß genug sind, um die zu erwartende Exzitonenbindungsenergie aufzubringen und somit die Separation der Exzitonen an den Grenzflächen zu erlauben. Auch wurde C_{60} schon mehrfach erfolgreich in Solarzellen eingesetzt [PF01, XURF04b, XRUF05, WMR⁺09]. Spektrale Photostrommessungen ergaben hier ebenfalls, dass beide Materialien zum Photostrom beitragen. Diese Messungen zeigten auch den Einfluss von Interferenzeffekten durch Reflexion an der Silber-Rückelektrode auf das photophysikalische Verhalten.

Zellen nach dem Aufbau ITO / PEDOT:PSS / DIP / C_{60} / BCP / Ag ergaben eine Effizienz von 0.18%. Die IV-Kennlinien dieser Zellen wurden genauer untersucht und ein Modell für die Abhängigkeit der Kennlinie von der Beleuchtungsintensität vorgeschlagen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Sperrstrom I_S der Diode von der Ladungsträgerkonzentration am Ort des p/n-Übergangs abhängt und daher linear von der Beleuchtungsintensität. Dieses Modell wurde im Spannungsbereich $U < 300$ mV sehr gut durch die Messungen bestätigt.

Auch mit C_{60} als Akzeptor wurden Zelle mit „inversem“ Aufbau untersucht. Hier wurde α -NPD als Exzitonenblocker eingesetzt, der sich positiv auf den Photostrom auswirkte und damit die Leistungseffizienz um beinahe ein Größenordnung erhöhte.

Die offene Klemmenspannung U_{OC} ist um etwa 20% höher als bei dem herkömmlichen Zellaufbau. Dies weist darauf hin, dass U_{OC} nicht durch die Inversion der Elektrodenmaterialien minimiert wird, sondern hauptsächlich von den Quasiferminiveaus des Donator/Akzeptor-Paares abhängt. Durch die hohen Injektionsbarrieren ist allerdings der Füllfaktor der Zellen klein, wie schon bei den BPE-PTCDI/DIP-Zellen. Auch hier wurde das Modell einer „Gegendiode“ und einem linear von der Beleuchtungsintensität abhängigen Sperr- und Kurzschlussstrom angenommen, welches die Experimente sehr gut beschreibt. Bei einer weiteren Untersuchung über einen größeren Spannungsbereich wurde eine ähnliche Abweichung vom erwarteten Diodenverlauf in der IV-Kennlinie festgestellt, wie schon bei der „herkömmlichen“ Zelle. Allerdings lag diese Abweichung bei einer negativen Spannung von $U = -400$ mV. Als Erklärung für die beiden Abweichungen vom Diodenverhalten (+300 mV bei der herkömmlichen, -400 mV bei der inversen Zelle) wurde ein Grenzflächendipol von 0.2 eV zwischen DIP und C_{60} vorgeschlagen, wie er in Abb. 3.26 dargestellt ist.

Ansätze zur weiteren Verbesserung der Solarzellen.

Für eine weitere Verbesserung der Effizienz ergeben sich aus den erzielten Ergebnissen nun zwei Ansatzpunkte:

Möglichkeiten zur Erhöhung des Kurzschlussstromes wurden im Laufe dieser Arbeit bereits exemplarisch untersucht. Bei beiden vorgestellten Akzeptoren für DIP in Solarzellen war der Kurzschlussstrom proportional zur Beleuchtungsintensität. Dies bedeutet, dass Rekombination oder Raumladungseffekte keine Einschränkung für die Funktion der Solarzelle sind, da diese Verlusteffekte mit steigender Ladungsträgerkonzentration ein nicht-lineares Verhalten im Strom hervorrufen müssten. Es müsste also die interne Quanteneffizienz erhöht werden, z.B. mit Ansätzen, wie sie in Abschnitt 1.1.3 vorgestellt wurden. Eine Bulk-Heterojunction-Zelle mit dem Aufbau ITO / C₆₀ / C₆₀:DIP / DIP / Ag zeigte bereits eine Erhöhung der Effizienz auf mehr als das Doppelte, größtenteils durch eine Erhöhung des Kurzschlussstromes. Außerdem wirkte α -NPD als Exzitonblocker zwischen DIP und Ag und reduzierte so die Rekombinationsverluste an der Metallelektrode.

Der zweite Ansatzpunkt ist die Erhöhung der Open-Circuit-Spannung. Hierzu kann einerseits die maximal mögliche Spannung durch Dotierung erhöht werden, da diese von den Ladungsträgerkonzentrationen in Donator und Akzeptor abhängt. Außerdem würde ein tieferes Verständnis der Injektionsbarrieren und der Grenzflächendipole zwischen den verwendeten Materialien helfen, die Spannungsverluste zuzuordnen und gezielt durch den Einsatz geeigneter Elektrodenmaterialien zu reduzieren.

Abschließend kann festgehalten werden, dass sich Diindeno-Perylen als vielversprechender Kandidat in organischen Solarzellen bestätigt hat. Angeregt durch diese Arbeit wurden bereits planare DIP/C₆₀-Bilagen-Zellen mit einer Leistungseffizienz von 2% und 4% hergestellt[Pf09].

Literaturverzeichnis

- [ADLB09] AMERI, TAYEBEH, GILLES DENNLER, CHRISTOPH LUNGENSCHMIED und CHRISTOPH J. BRABEC: *Organic tandem solar cells: A review*. Energy & Environmental Science, 2(4):347–363, 2009.
- [AWA⁺09] ARMSTRONG, NEAL R., WEINING WANG, DANA M. ALLOWAY, DIOGENES PLACENCIA, ERIN RATCLIFF und MICHAEL BRUMBACH: *Organic/Organic' Heterojunctions: Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Devices*. Macromolecular Rapid Communications, 30(9-10):717–731, 2009.
- [BCM⁺01] BRABEC, C. J., A. CRAVINO, D. MEISSNER, N. S. SARICIFTCI, T. FROMHERZ, M. T. RISPENS, L. SANCHEZ und J. C. HUMMELEN: *Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 11(5):374–380, 2001.
- [BDBS09] BEDELOGLU, AYSE, ALI DEMIR, YALCIN BOZKURT und NIYAZI SERDAR SARICIFTCI: *A flexible textile structure based on polymeric photovoltaics using transparent cathode*. Synthetic Metals, 159(19-20):2043–2048, 2009.
- [BF96] BULOVIC, V. und S. R. FORREST: *Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) II. Photocurrent response at low electric fields*. Chemical Physics, 210(1-2):13–25, 1996.
- [BMKM07] BLOM, P. W. M., V. D. MIHAILETCHI, L. J. A. KOSTER und D. E. MARKOV: *Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*. Advanced Materials, 19(12):1551–1566, 2007.
- [BPA08] BRUMBACH, MICHAEL, DIOGENES PLACENCIA und NEAL R. ARMSTRONG: *Titanyl Phthalocyanine/C60 Heterojunctions: Band-Edge Offsets and Photovoltaic Device Performance*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(8):3142–3151, 2008.
- [BRG03] BARKER, J. A., C. M. RAMSDALE und N. C. GREENHAM: *Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices*. Physical Review B, 67(7):075205, 2003.
- [BW71] BRAUN, C. L. und H. C. WOLF: *Naphthalene triplet state interactions: Concentration and polarization dependence of mixed crystal phosphorescence line shapes*. Chemical Physics Letters, 9(3):260–262, 1971.

LITERATURVERZEICHNIS

- [CCC⁺09] CHEN, WEI, SHUANG CHEN, SHI CHEN, YU LI HUANG, HAN HUANG, DONG CHEN QI, XING YU GAO, JING MA und ANDREW THYE SHEN WEE: *Orientation-controlled charge transfer at CuPc/F16CuPc interfaces*. Journal of Applied Physics, 106(6):064910–4, 2009.
- [CIW⁺06] CHIBA, YASUO, ASHRAFUL ISLAM, YUKI WATANABE, RYOICHI KOMIYA, NAOKI KOIDE und LIYUAN HAN: *Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%*. Jpn. J. Appl. Phys., 45:L638, 2006.
- [Dav64] DAVYDOV, A. S.: *The theory of molecular excitons*. Soviet Physics Uspekhi, 7(2):145–178, 1964.
- [DFA⁺07] DENNLER, GILLES, KAREN FORBERICH, TAYEBEH AMERI, CHRISTOPH WALDAUF, PATRICK DENK, CHRISTOPH J. BRABEC, KURT HINGERL und ALAN J. HEEGER: *Design of efficient organic tandem cells: On the interplay between molecular absorption and layer sequence*. Journal of Applied Physics, 102(12):123109–6, 2007.
- [DHS⁺08] DUHM, STEFFEN, GEORG HEIMEL, INGO SALZMANN, HENDRIK GLOWATZKI, ROBERT L. JOHNSON, ANTJE VOLLMER, JÜRGEN P. RABE und NORBERT KOCH: *Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies*. Nat Mater, 7(4):326–332, 2008.
- [DKK⁺03] DÜRR, A. C., N. KOCH, M. KELSCH, A. RÜHM, J. GHIJSEN, R. L. JOHNSON, J.-J. PIREAUX, J. SCHWARTZ, F. SCHREIBER, H. DOSCH und A. KAHN: *Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces*. Physical Review B, 68(11):115428, 2003.
- [DNS⁺06] DÜRR, A.C., B. NICKEL, V. SHARMA, U. TÄFFNER und H. DOSCH: *Observation of competing modes in the growth of diindenoperylene on SiO₂*. Thin Solid Films, 503(1-2):127–132, 2006.
- [DSK⁺02] DÜRR, A.C., F. SCHREIBER, M. KELSCH, H.D. CARSTANJEN und H. DOSCH: *Morphology and Thermal Stability of Metal Contacts on Crystalline Organic Thin Films*. Advanced Materials, 14(13-14):961–963, 2002.
- [DSK⁺03] DÜRR, A. C., F. SCHREIBER, M. KELSCH, H. D. CARSTANJEN, H. DOSCH und O. H. SEECK: *Morphology and interdiffusion behavior of evaporated metal films on crystalline diindenoperylene thin films*. Journal of Applied Physics, 93(9):5201–5209, 2003.
- [DSM⁺02] DÜRR, A. C., F. SCHREIBER, M. MÜNCH, N. KARL, B. KRAUSE, V. KRUPPA und H. DOSCH: *High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene*. Applied Physics Letters, 81(12):2276–2278, 2002.

- [DSR⁺03] DÜRR, A. C., F. SCHREIBER, K. A. RITLEY, V. KRUPPA, J. KRUG, H. DOSCH und B. STRUTH: *Rapid Roughening in Thin Film Growth of an Organic Semiconductor (Diindenoperylene)*. Physical Review Letters, 90(1):016104, 2003.
- [FFK⁺09] FUKUI, ATSUSHI, NOBUHIRO FUKE, RYOICHI KOMIYA, NAOKI KOIDE, RYOHSUKE YAMANAKA, HIROYUKI KATAYAMA und LIYUAN HAN: *Dye-Sensitized Photovoltaic Module with Conversion Efficiency of 8.4%*. Applied Physics Express, 2:082202, 2009.
- [For03] FORREST, S. R.: *Organic–inorganic semiconductor devices and 3, 4, 9, 10 perylenetetracarboxylic dianhydride: an early history of organic electronics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(38):S2599–S2610, 2003.
- [Fre31a] FRENKEL, J.: *On the Transformation of light into Heat in Solids. I*. Physical Review, 37(1):17, 1931.
- [Fre31b] FRENKEL, J.: *On the Transformation of Light into Heat in Solids. II*. Physical Review, 37(10):1276, 1931.
- [GB08] GAUDIANA, RUSSELL und CHRISTOPH BRABEC: *Organic materials: Fantastic plastic*. Nat Photon, 2(5):287–289, 2008.
- [GEHW09] GREEN, MARTIN A., KEITH EMERY, YOSHIHIRO HISHIKAWA und WILHELM WARTA: *Solar cell efficiency tables (Version 34)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17(5):320–326, 2009.
- [GF78] GHOSH, AMAL K. und TOM FENG: *Merocyanine organic solar cells*. Journal of Applied Physics, 49(12):5982–5989, 1978.
- [GH03] GREGG, BRIAN A. und MARK C. HANNA: *Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*. Journal of Applied Physics, 93(6):3605–3614, 2003.
- [Gon05] GONZÁLEZ-LONGATT, FRANCISCO M.: *Model of Photovoltaic Module in Matlab*. In: *2DO Congreso Iberoamericano de Estudiantes de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Computación*, 2005. <http://www.giaelec.org/Articulos/A2006-13.pdf>.
- [Gre96] GREGG, BRIAN A.: *Evolution of Photophysical and Photovoltaic Properties of Perylene Bis(phenethylimide) Films upon Solvent Vapor Annealing*. The Journal of Physical Chemistry, 100(2):852–859, 1996.
- [GSP97] GREGG, BRIAN A., JULIAN SPRAGUE und MARK W. PETERSON: *Long-Range Singlet Energy Transfer in Perylene Bis(phenethylimide) Films*. The Journal of Physical Chemistry B, 101(27):5362–5369, 1997.

LITERATURVERZEICHNIS

- [GVR⁺08] GOMMANS, HANS, BREGT VERREET, BARRY P. RAND, ROBERT MULLER, JEF POORTMANS, PAUL HEREMANS und JAN GENOE: *On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells*. *Advanced Functional Materials*, 18(22):3686–3691, 2008.
- [HCH⁺09] HUANG, YU LI, WEI CHEN, HAN HUANG, DONG CHEN QI, SHI CHEN, XING YU GAO, JENS PFLAUM und ANDREW THYE SHEN WEE: *Ultrathin Films of Diindenoperylene on Graphite and SiO₂*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(21):9251–9255, 2009.
- [Hel09] HELIATEK: *Heliatek: Organische Solarzellen mit 6%-Effizienz-Zertifikat.* http://www.heliatek.de/upload/Heliatek_Pressemitteilung_2009_08_31_de.pdf, 2009.
- [HIKY09] HAN, LIYUAN, ASHRAFUL ISLAM, NAOKI KOIDE und RYOHSUKE YAMANAKA: *Alternative technology enables large-area solar-cell production*. SPIE Newsroom, 2009.
- [HPT⁺07] HEINRICH, MICHAEL A., JENS PFLAUM, ASHUTOSH K. TRIPATHI, WOLFGANG FREY, MICHAEL L. STEIGERWALD und THEO SIEGRIST: *Enantiotropic Polymorphism in Di-indenoperylene*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(51):18878–18881, 2007.
- [HR50] HUANG, KUN und AVRIL RHYS: *Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 204(1078):406–423, 1950.
- [HSG⁺08] HEINEMEYER, U., R. SCHOLZ, L. GISSLEN, M. I. ALONSO, J. O. OSSO, M. GARRIGA, A. HINDERHOFER, M. KYTKA, S. KOWARIK, A. GERLACH und F. SCHREIBER: *Exciton-phonon coupling in diindenoperylene thin films*. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 78(8):085210–10, 2008.
- [HTM97] HUNG, L. S., C. W. TANG und M. G. MASON: *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*. *Applied Physics Letters*, 70(2):152–154, 1997.
- [HW06] HAKEN, HERMANN und HANS C WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Berlin, Heidelberg, New York, 5 Auflage, 2006.
- [HYLJ09] HUANG, JIANG, JUNSHENG YU, HUI LIN und YADONG JIANG: *Detailed analysis of bathocuproine layer for organic solar cells based on copper phthalocyanine and C₆₀*. *Journal of Applied Physics*, 105(7):073105–5, 2009.

- [Inn09] INNOVATIONS, G24: *Dye-Sensitized Solar to Go*. <http://www.g24i.com/news,dye-sensitized-solar-to-go,177.html>, 2009.
- [ISIS99] ISHII, HISAO, KIYOSHI SUGIYAMA, EISUKE ITO und KAZUHIKO SEKI: *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. *Advanced Materials*, 11(8):605–625, 1999.
- [JK09] JEONG, JIN-A und HAN-KI KIM: *Low resistance and highly transparent ITO-Ag-ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(10):1801–1809, 2009.
- [Kar03] KARL, N.: *Charge carrier transport in organic semiconductors*. *Synthetic Metals*, 133-134:649–657, 2003.
- [KB09] KALOWEKAMO, JOSEPH und ERIN BAKER: *Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells*. *Solar Energy*, 83(8):1224–1231, 2009.
- [KF01] KELLEY, TOMMIE W. und C. DANIEL FRISBIE: *Gate Voltage Dependent Resistance of a Single Organic Semiconductor Grain Boundary*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(20):4538–4540, 2001.
- [KHW⁺09] KIM, INHO, HANNA M. HAVERINEN, ZIXING WANG, SIJESH MADAKUNI, YOUNGGU KIM, JIAN LI und GHASSAN E. JABBOUR: *Efficient Organic Solar Cells Based on Planar Metallophthalocyanines*. *Chemistry of Materials*, 21(18):4256–4260, 2009.
- [KJN⁺09] KREBS, FREDERIK C., MIKKEL JØRGENSEN, KION NORRMAN, OLE HAGEMANN, JAN ALSTRUP, TORBEN D. NIELSEN, JAN FYENBO, KAJ LARSEN und JETTE KRISTENSEN: *A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):422–441, 2009.
- [KKG03] KAHN, ANTOINE, NORBERT KOCH und WEIYING GAO: *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(21):2529–2548, 2003.
- [KLC⁺07] KIM, JIN YOUNG, KWANGHEE LEE, NELSON E. COATES, DANIEL MOSES, THUC-QUYEN NGUYEN, MARK DANTE und ALAN J. HEEGER: *Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing*. *Science*, 317(5835):222–225, 2007.
- [KP08] KURRLE, D. und J. PFLAUM: *Exciton diffusion length in the organic semiconductor diindenoperylene*. *Applied Physics Letters*, 92(13):133306–3, 2008.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Kra09] KRAUSE, STEFAN: *Determination of the Transport levels in thin films of organic semiconductors*. Doktorarbeit, Bayrische Julius - Maximilians - Universität Würzburg, Würzburg, 2009.
- [KRIdL04] KOEHLER, M., L. S. ROMAN, O. INGANÄS und M. G. E. DA LUZ: *Modeling bilayer polymer/fullerene photovoltaic devices*. Journal of Applied Physics, 96(1):40–43, 2004.
- [KSJ⁺06] KOCH, N., I. SALZMANN, R.L. JOHNSON, J. PFLAUM, R. FRIEDLEIN und J.P. RABE: *Molecular orientation dependent energy levels at interfaces with pentacene and pentacenequinone*. Organic Electronics, 7(6):537, 2006.
- [KSY09] KUMAR, ANKIT, SRINIVAS SISTA und YANG YANG: *Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells*. Journal of Applied Physics, 105(9):094512–6, 2009.
- [LEF⁺09] LEE, MICHAEL R., ROBERT D. ECKERT, KAREN FORBERICH, GILLES DENNLER, CHRISTOPH J. BRABEC und RUSSELL A. GAUDIANA: *Solar Power Wires Based on Organic Photovoltaic Materials*. Science, 324(5924):232–235, 2009.
- [LEG⁺07] LING, M.-M., P. ERK, M. GOMEZ, M. KOENEMANN, J. LOCKLIN und Z. BAO: *Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors Based on Perylene Diimide Derivatives without Strong Electron Withdrawing Groups*. Advanced Materials, 19(8):1123–1127, 2007.
- [LGB⁺09] LUNT, RICHARD R., NOEL C. GIEBINK, ANNA A. BELAK, JAY B. BENZIGER und STEPHEN R. FORREST: *Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching*. Journal of Applied Physics, 105(5):053711–7, 2009.
- [LI05] LACIC, SASA und OLLE INGANÄS: *Modeling electrical transport in blend heterojunction organic solar cells*. Journal of Applied Physics, 97(12):124901–7, 2005.
- [LZR⁺08] LIU, A., S. ZHAO, S.-B. RIM, J. WU, M. KÖNEMANN, P. ERK und P. PEUMANS: *Control of Electric Field Strength and Orientation at the Donor-Acceptor Interface in Organic Solar Cells*. Advanced Materials, 20(5):1065–1070, 2008.
- [Lü95] LÜTH, H.: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer Berlin, Heidelberg, New York, 3 Auflage, 1995.
- [Mey03] MEYER, STEPHAN: *Molekülkristall-Epitaxie auf einkristallinen anorganischen Isolatoren*. Diplomarbeit, 3. Phys. Inst., Universität Stuttgart, 2003.

- [mLBE⁺07] LING, MANG MANG, ZHENAN BAO, PETER ERK, MARTIN KOENEMANN und MARCOS GOMEZ: *Complementary inverter using high mobility air-stable perylene di-imide derivatives*. Applied Physics Letters, 90(9):093508–3, 2007.
- [MSBS98] MALLIARAS, G. G., J. R. SALEM, P. J. BROCK und J. C. SCOTT: *Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes*. Journal of Applied Physics, 84(3):1583–1587, 1998.
- [Mü01] MÜNCH, MICHAEL: *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*. Doktorarbeit, 3. Phys. Inst., Universität Stuttgart, 2001.
- [Neu05] NEUMANN, PHILIPP: *Photovoltaische Zellen basierend auf organischen Lagern*. Diplomarbeit, 3. Phys. Inst., Universität Stuttgart, 2005.
- [NH79] NOOLANDI, J. und K. M. HONG: *Theory of photogeneration and fluorescence quenching*. The Journal of Chemical Physics, 70(7):3230–3236, 1979.
- [Nil07] NILL, PETER: *Untersuchung des Injektionsverhaltens von Ladungsträgern in organischen Feld-Effekt-Transistoren*. Diplomarbeit, 3. Phys. Inst., Universität Stuttgart, 2007.
- [NRE] NREL: *National Renewable Energy Laboratory*. <http://www.nrel.gov/>.
- [Ons38] ONSAGER, L.: *Initial Recombination of Ions*. Physical Review, 54(8):554, 1938.
- [Par54] PARRATT, L. G.: *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*. Physical Review, 95(2):359, 1954.
- [PF01] PEUMANS, P. und S. R. FORREST: *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 79(1):126–128, 2001.
- [Pfl09] PFLAUM, JENS: *Persönliche Mitteilung*, 2009.
- [PRB⁺09] PARK, SUNG HEUM, ANSHUMAN ROY, SERGE BEAUPRE, SHINUK CHO, NELSON COATES, JI SUN MOON, DANIEL MOSES, MARIO LECLERC, KWANGHEE LEE und ALAN J. HEEGER: *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*. Nat Photon, 3(5):297–302, 2009.
- [PUF03] PEUMANS, PETER, SOICHI UCHIDA und STEPHEN R. FORREST: *Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films*. Nature, 425(6954):158–162, 2003.

LITERATURVERZEICHNIS

- [PYF03] PEUMANS, PETER, AHARON YAKIMOV und STEPHEN R. FORREST: *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*. Journal of Applied Physics, 93(7):3693–3723, 2003.
- [RBA⁺02] RAMSDALE, C. M., J. A. BARKER, A. C. ARIAS, J. D. MACKENZIE, R. H. FRIEND und N. C. GREENHAM: *The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices*. Journal of Applied Physics, 92(8):4266–4270, 2002.
- [RPF04] RAND, BARRY P., PETER PEUMANS und STEPHEN R. FORREST: *Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters*. Journal of Applied Physics, 96(12):7519–7526, 2004.
- [RWK98] RAJAGOPAL, A., C. I. WU und A. KAHN: *Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions*. Journal of Applied Physics, 83(5):2649–2655, 1998.
- [SB01] STÜBINGER, THOMAS und WOLFGANG BRÜTTING: *Exciton diffusion and optical interference in organic donor–acceptor photovoltaic cells*. Journal of Applied Physics, 90(7):3632–3641, 2001.
- [Sch18] SCHERRER, P.: *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918.
- [Sch08] SCHUON, TOBIAS: *Exzitonendiffusion in hochgeordneten Strukturen aus polyaromatischen Molekülen*. Diplomarbeit, 3. Phys. Inst., Universität Stuttgart, 2008.
- [SHK⁺05] SCHARNBERG, M., J. HU, J. KANZOW, K. RÄTZKE, R. ADELUNG, F. FAUPEL, C. PANNEMANN, U. HILLERINGMANN, S. MEYER und J. PFLAUM: *Radiotracer measurements as a sensitive tool for the detection of metal penetration in molecular-based organic electronics*. Applied Physics Letters, 86(2):024104–3, 2005.
- [Sig08] SIGNERSKI, RYSZARD: *On the light intensity dependence of short-circuit current of bilayer organic photovoltaic cells*. Journal of Non-Crystalline Solids, 354(35-39):4465–4468, 2008.
- [SW05] SCHWOERER, MARKUS und HANS C WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [TA75] TANG, C. W. und A. C. ALBRECHT: *Photovoltaic effects of metal–chlorophyll-*a*–metal sandwich cells*. The Journal of Chemical Physics, 62(6):2139–2149, 1975.

- [Tan86] TANG, C. W.: *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 48(2):183–185, 1986.
- [TP06] TRIPATHI, A. K. und J. PFLAUM: *Correlation between ambipolar transport and structural phase transition in diindenoperylene single crystals*. Applied Physics Letters, 89(8):082103–3, 2006.
- [TYZ⁺00] THEANDER, M., A. YARTSEV, D. ZIGMANTAS, V. SUNDSTRÖM, W. MAMMO, M. R. ANDERSSON und O. INGANÄS: *Photoluminescence quenching at a polythiophene/C₆₀ heterojunction*. Physical Review B, 61(19):12957, 2000.
- [vHJL⁺01] HAL, P. A. VAN, R. A. J. JANSSEN, G. LANZANI, G. CERULLO, M. ZAVELANI-ROSSI und S. DE SILVESTRI: *Full temporal resolution of the two-step photoinduced energy-electron transfer in a fullerene-oligothiophene-fullerene triad using sub-10 fs pump-probe spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 345(1-2):33–38, 2001.
- [WCZ⁺09] WANG, YU, XIAOHONG CHEN, YULIN ZHONG, FURONG ZHU und KIAN PING LOH: *Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices*. Applied Physics Letters, 95(6):063302–3, 2009.
- [WMR⁺09] WYNANDS, DAVID, BERT MANNIG, MORITZ RIEDE, KARL LEO, EDUARD BRIER, EGON REINOLD und PETER BÄUERLE: *Organic thin film photovoltaic cells based on planar and mixed heterojunctions between fullerene and a low bandgap oligothiophene*. Journal of Applied Physics, 106(5):054509–5, 2009.
- [Wol71] WOLF, H. C.: *Spectroscopie électronique des molécules polyatomiques et des solides organiques; Excitons, aggregates and defects in organic solids*. Le Journal de Physique Colloques, 32(C5):C5a–101, 1971.
- [Wü05] WÜRFEL, PETER: *Physics of Solar Cells*. Viley-VCH, Berlin, 2 Auflage, 2005.
- [XRUF05] XUE, J., B. P. RAND, S. UCHIDA und S. R. FORREST: *A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell*. Advanced Materials, 17(1):66–71, 2005.
- [XURF04a] XUE, JIANGENG, SOICHI UCHIDA, BARRY P. RAND und STEPHEN R. FORREST: *4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances*. Applied Physics Letters, 84(16):3013–3015, 2004.
- [XURF04b] XUE, JIANGENG, SOICHI UCHIDA, BARRY P. RAND und STEPHEN R. FORREST: *Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions*. Applied Physics Letters, 85(23):5757–5759, 2004.

LITERATURVERZEICHNIS

- [YDK04] YOO, S., B. DOMERCQ und B. KIPPELEN: *Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions*. Applied Physics Letters, 85(22):5427–5429, 2004.
- [Yon63] YONEDA, Y.: *Anomalous Surface Reflection of X Rays*. Physical Review, 131(5):2010, 1963.
- [YZW⁺08] YU, BO, FENG ZHU, HAIBO WANG, GAO LI und DONGHANG YAN: *All-organic tunnel junctions as connecting units in tandem organic solar cell*. Journal of Applied Physics, 104(11):114503–5, 2008.
- [ZBC⁺01] ZERZA, G., C. J. BRABEC, G. CERULLO, S. DE SILVESTRI und N. S. SARICIFTCI: *Ultrafast charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites*. Synthetic Metals, 119(1-3):637–638, 2001.

Tabellenverzeichnis

1.1	Maximal erreichbare Effizienzen bei flachen Bilagen-D/A-Zellen	55
3.1	DIP Kristallhöhe senkrecht zur Substratoberfläche	78
3.2	Photovoltaik-Parameter einer ITO/PEDOT:PSS/DIP/C ₆₀ /BCP/Ag-Zelle	87
3.3	Fitparameter für Lorentzfits in Abb. 3.29	105
3.4	Berechnete elektronische Übergänge für DIP in Lösung	106

TABELLENVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis

1.1	Sonnenspektrum AM0 und AM1.5	18
1.2	Skizze zur Absorbergeometrie für die thermodynamische Betrachtung . .	19
1.3	Thermodynamisch maximaler Wirkungsgrad einer Solarzelle	20
1.4	Funktionsweise einer organischen Bilagen-Donator/Akzeptor-Zelle	21
1.5	Verbesserte D/A-Zellen: Exzitonenblocker und Bulk-Heterojunction . . .	23
1.6	elektronische Struktur im Atom, Molekül und Molekülkristall	26
1.7	Energieniveaus und Bandverbiegung bei Kontakt zweier Materialien . .	28
1.8	Termschema und optische Übergänge in einem Einzelmolekül	30
1.9	Beispiel für die vibronischen Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip	31
1.10	Intensitätsverteilung der Absorption abhängig vom Huang-Rhys-Faktor .	32
1.11	Termschema für ein einzelnes Molekül und einen Molekülkristall	33
1.12	Energieschema des Übergangs von zwei Monomeren zum Dimer	34
1.13	Polarisation der opt. Übergänge für unterschiedlich ausgerichtete Moleküle	35
1.14	Ladungstrennung nach Noolandi und Hong	36
1.15	Schema zur Hetero-Ladungstrennung	37
1.16	Skizze der Probengeometrie für Photolumineszenz-Quenching-Experimente	39
1.17	relative Quenching über der Schichtdicke für verschiedene Diffusionslängen	40
1.18	Diffusionsprofil einer δ -förmigen Exzitonenkonzentration	42
1.19	relatives Quenching für verschiedene Fälle der Interferenz	44
1.20	Exzitonenkonzentration nach dem Feng-Ghosh-Modell	45
1.21	Veranschaulichung des symbatischen und antibatischen Photostromverlaufs	46
1.22	Absorption und Exzitonenkonzentration in einer D/A-Solarzelle	48
1.23	Feng-Ghosh: Kreuzkorrelation der Fitparameter untereinander	49
1.24	Bereiche einer IV-Kennlinie einer Solarzelle	50
1.25	Veranschaulichung zur Entstehung der maximalen Open-Circuit-Spannung	52
1.26	Bestimmung der maximalen Photostromdichte einer C ₆₀ -DIP-Zelle	53
1.27	Modell-IV-Kennlinie für eine DIP-C ₆₀ -Zelle	54
2.1	Chemische Strukturformeln der verwendeten Moleküle	58
2.2	Übersicht der Energieniveaus der verwendeten Materialien	59
2.3	Hochvakuum-Anlage zum Aufdampfen der organischen Schichten	62
2.4	Schema des IPCE-Messaufbaus	64
2.5	Spektrale externe Quanteneffizienz einer ITO/BPE-PTCDI/DIP/Ag-Zelle	65
2.6	Aufbau und Beispielkurve bei IV-Kennlinien-Messungen	67
2.7	Schematischer Aufbau bei PLQ-Kennlinien-Messungen	69
2.8	Beispiel einer PL-Quenching-Messung	70

2.9	Skizze zur Entstehung von Bragg-Reflexen	71
2.10	Beispiele für Kiessig- und Rocking-Messungen	73
2.11	Geometrie einer Rocking-Messung	73
3.1	Probenlayout und Fotografie einer Raumtemperaturprobe	76
3.2	Relatives Quenching bei RT als Funktion der DIP-Schichtdicke	77
3.3	Laue-Oszillation an einer 120 nm-Schicht DIP	78
3.4	PL und PL-Quenching abhängig von der Temperatur	79
3.5	Relatives Quenching für vier ausgewählte Temperaturen	80
3.6	Skizze zur Quencherdiffusion abhängig von der Schichtdicke.	82
3.7	Fit an die in Abb. 3.5 gezeigten relative Quenching-Kurven	83
3.8	XRD Spektren der C ₆₀ - und DIP-Schichten	84
3.9	Energiediagramm aller am DIP/C ₆₀ -System beteiligten Materialien	85
3.10	Spektraler Photostrom einer ITO/PEDOT:PSS/DIP/C ₆₀ /Ag-Zelle	86
3.11	IV-Kennlinie einer ITO/PEDOT:PSS/DIP/C ₆₀ /Ag-Zelle	87
3.12	IV-Kennlinien einer ITO/PEDOT:PSS/DIP/C ₆₀ /BCP/Ag-Zelle	88
3.13	U_{OC} und J_{SC} einer ITO/PEDOT:PSS/DIP/C ₆₀ /BCP/Ag-Zelle	88
3.14	Diodenanteil des Stromes der ITO/PEDOT:PSS/DIP/C ₆₀ /BCP/Ag-Zelle	89
3.15	Sperrstromdichte, bestimmt aus den in Abb. 3.15 gezeigten Fitkurven	90
3.16	Fit an die IV-Kennlinien einer ITO/PEDOT:PSS/DIP/C ₆₀ /BCP/Ag-Zelle	91
3.17	Energiediagramm aller am C ₆₀ /DIP-System untersuchten Materialien	92
3.18	IV-Kennlinien einer ITO/C ₆₀ /DIP/Ag-Zelle	93
3.19	IV-Kennlinien einer ITO/C ₆₀ /DIP/ α -NPD/Ag-Zelle	94
3.20	IV-Kennlinie einer ITO/C ₆₀ /DIP/ α -NPD/Ag-Zelle im Dunkeln	95
3.21	Photostromspektren einer ITO/C ₆₀ /DIP/ α -NPD/Ag-Zelle	96
3.22	Feng-Ghosh-Fit an einer ITO/C ₆₀ /DIP/ α -NPD/Ag-Zelle	97
3.23	Photostromantwort einer ITO/C ₆₀ /DIP/Ag-Zelle	98
3.24	Fit an die IV-Messungen an einer ITO/C ₆₀ /DIP/ α -NPD/Ag-Zelle	99
3.25	IV-Kennlinie einer ITO/C ₆₀ /DIP/ α -NPD/Ag-Zelle(erw. Spannungsbereich)	100
3.26	Modell zur Erklärung der Knickstellen in den IV-Kennlinien	101
3.27	XRD-Untersuchung: BPE-PTCDI und DIP auf BPE-PTCDI	102
3.28	Optische Dichte von BPE-PTCDI, DIP, DIP auf BPE-PTCDI	103
3.29	Fit der Absorptionsspektren von kristallinem und amorphem DIP	104
3.30	Energiediagramme der Zellen mit BPE-PTCDI als Akzeptor	107
3.31	Externe Quanteneffizienz einer ITO/BPE-PTCDI/DIP/Ag-Zelle	108
3.32	Feng-Ghosh-Fit an einer ITO/BPE-PTCDI/DIP/Ag-Zelle	109
3.33	EQE und IV-Kennlinien einer ITO/BPE-PTCDI/DIP/Ag-Zelle	110
3.34	IV-Kennlinien, U_{OC} und J_{SC} einer ITO/BPE-PTCDI/DIP/Au-Zelle	111
3.35	Temperaturabhängigkeit einer ITO/BPE-PTCDI/DIP/Ag-Zelle	113
3.36	Fit an die IV-Kennlinien einer ITO/BPE-PTCDI/DIP/Au-Zelle	114

Danksagung

Hier möchte ich all denjenigen danken, die diese Arbeit möglich gemacht haben, die dazu beigetragen haben, die mich begleitet und unterstützt haben.

Großer Dank gilt Herrn Pr. Dr. Wrachtrup für die freundliche Aufnahme am Institut und die Möglichkeit diese Promotionsarbeit durchzuführen. Desgleichen gilt mein Dank Herrn Pr. Dr. Michler für die Übernahme des Mitberichts.

Herzlichen Dank an Herrn Pr. Dr. Jens Pflaum für die gute Betreuung während dieser Zeit und die intensiven und anregenden Diskussionen. Danke auch für die Übernahme des externen Mitberichts. Jens fand stets die motivierenden Worte, wenn es nicht so funktionierte wie es sollte und nahm sich auch mal die Zeit im Labor mit anzupacken.

Die gute Stimmung und die bereitwillige Mithilfe meiner Kollegen in der Organik-Arbeitsgruppe haben sicher auch das Ihre getan, diese Jahre angenehmer zu gestalten. Vielen Dank an Ashutosh Tripathi, Stephan Meyer, Stephan Hirschmann, Maximilian Nothaft, Bernhard Grotz, Peter Nill, Rainer Stöhr, Tobias Schuon und Christoph Arndt für die gute Zeit! Ganz speziell möchte ich Tobias Schuon für die spannende Zusammenarbeit während seiner Diplomarbeit, und natürlich Stephan Hirschmann für die Unterstützung im Labor und die Aufreinigung der Materialien danken.

Neben der Arbeitsgruppe war aber auch allgemein die Stimmung am Institut immer angenehm und inspirierend, sowohl bei der gegenseitigen experimentellen Hilfe als auch bei gemeinsamen Unternehmungen wie den Skifreizeiten.

Herrn Pr. Dr. Werner und Michael Reuter vom Institut für Physikalische Elektronik sei gedankt für die Erlaubnis an ihrem Sonnensimulator zu messen und die freundliche Unterstützung dabei.

Vielen Dank auch an Silke Götting von Institut für Bildschirmtechnik für das zur Verfügung stellen der ITO-Substrate.

Dank an das Joint Innovation Lab der BASF für die Finanzierung der ersten zwei Jahre und die zur Verfügung gestellten organischen Materialien.

Meiner Familie gebührt großer Dank für die freundliche Unterstützung und Motivation meinen Weg zu gehen. Besonders herzlichen Dank auch an meine Freundin Sarah, die vor allem in der Endphase viel Verständnis und motivierende Worte fand. Aber auch außerhalb der Familie fand ich in meinem Freundeskreis Unterstützung und natürlich auch mal die nötige Ablenkung. Stellvertretend für alle möchte ich hier Tim und Felix hervorheben.