

Alexander Colsmann

**Ladungstransportschichten  
für effiziente organische  
Halbleiterbauelemente**





Alexander Colsmann

**Ladungstransportschichten für effiziente  
organische Halbleiterbauelemente**



# Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente

von  
Alexander Colsmann



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2008

## Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2009  
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-332-7





# Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTOR-INGENIEURS**

von der Fakultät für  
Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Fridericiana Karlsruhe  
genehmigte

**DISSERTATION**

von

Dipl.-Phys. Alexander Colsmann  
geb. in Berlin-Wilmersdorf

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Februar 2008  
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer  
Koreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée



## Zusammenfassung

Nachdem sich organische Leuchtdioden (OLEDs) in den letzten Jahren bereits ihren Platz auf dem Displaymarkt erkämpft haben, befinden sich Solarzellen aus organischen Materialien noch immer im Forschungsstadium. Besonderes Augenmerk gilt dabei neben der Effizienzoptimierung der preiswerten und großflächigen Prozessierbarkeit. Ob der Markteintritt der organischen Solarzellen in der Zukunft mit flüssigprozessierten/gedruckten oder vakuumsublimierten Solarzellen vollzogen wird, gilt derzeit als offen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden optimierte, sowohl flüssig- als auch vakuumprozessierte, organische Solarzellen und Leuchtdioden vorgestellt. Verbesserungen der Bauelemente wurden dabei im Wesentlichen durch eine Optimierung der Elektroden und den gezielten Einsatz geeigneter Ladungstransportschichten erreicht, wobei den elektrisch dotierten Schichten besondere Aufmerksamkeit galt.

Teil dieser Arbeit war der Aufbau der Technologie zur organischen Dünnschichtdeposition unter Reinraumbedingungen sowohl aus der Flüssigphase unter Schutzgas als auch im Vakuum. Diese Aufgabe beinhaltete den Aufbau einer integrierten Charakterisierungsumgebung für organische Solarzellen und Leuchtdioden mitsamt einer geeigneten Steuersoftware.

Durch Optimierung des Flüssigphasen-Applikationsprozesses für Solarzellen aus dem Mischsystem Poly-(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric-acid-methyl-ester (PCBM) sowie anschließende thermische Nachbehandlung der Schichten konnten Polymersolarzellen mit einer Effizienz von über 3% hergestellt werden.

Als bestes Material zur Herstellung einer Kathode für P3HT:PCBM-Solarzellen wurde das reaktive Kalzium identifiziert. Um eine flexiblere Auswahl der Kathode zu ermöglichen, wurden erstmals die Flüssigphasen-Deposition und die Vakuumsublimation organischer Materialien bei der Herstellung organischer Solarzellen kombiniert. Polymersolarzellen mit Kathoden aus dem stabileren Aluminium mit höherer Austrittsarbeit zeigten ähnlich gute Leistungsdaten, wenn zwischen der aktiven Schicht und der Kathode eine n-dotierte Schicht aus vakuumsublimiertem, Lithium dotiertem Bathophenanthrolin (BPhen:Li) aufgebracht wurde.

Aus den Versuchen mit anderen vakuumprozessierten Elektronenleitern anstelle des technisch aufwändig herzustellenden BPhen:Li hob sich 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (BuPBD) hervor. Dieses nominell undotierte Material erhöhte wie zuvor BPhen:Li die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  der Solarzelle. Untersuchungen der Solarzellenoberfläche mit einem Rasterkraftmikroskop (REM) zeigten jedoch, dass BuPBD stark zur Kristallisation neigt und die Zelle daher schnell degradiert. Stabilere Zellen, die ähnliche elektrische Eigenschaften wie die Solarzellen mit einer aufgedampften BuPBD-Schicht zeigten, konnten mit einer Mischung aus P3HT:PCBM und BuPBD hergestellt werden. Da diese für organische Solarzellen neuartige Misch-Architektur von aktiver Schicht und Elektronenleiter gänzlich auf die Vakuumsublimation organischer Materialien verzichtet, ist die Herstellung außerdem preiswerter und schneller realisierbar.

Anodenseitig wurde im Wechselspiel mit optischen Simulationen die Lichteinkopplung durch die Anode in die Polymersolarzelle untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass sich das Absorptionsvermögen der Solarzelle in Abhängigkeit der Dicke des verwendeten lochleitenden Polymers Poly(3,4-ethyldioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PE-

DOT:PSS) aufgrund von Dünnschichtinterferenzen am Schichtsystem des Bauelementes verändern kann. Als einfachster Weg, das Absorptionsvermögen der untersuchten Standard-Polymersolarzelle zu verbessern, erwies sich die Applikation einer möglichst dünnen PEDOT:PSS-Schicht.

In einem weiteren Schritt gelang es, im Hinblick auf vollständig druckbare Solarzellen die vakuumprozessierte und daher kostenintensive ITO/PEDOT:PSS-Anode vollständig durch ein hoch-leitfähiges Derivat des Polymers PEDOT:PSS zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurden Leitfähigkeiten verschiedener PEDOT:PSS-Gemische und die zugehörigen Applikationsprozesse untersucht. Zur Strukturierung der PEDOT:PSS-Anode wurde ein Trockenätz-Verfahren erprobt. Polymersolarzellen dieser Architektur zeigten eine Effizienz von über 2%.

Auf Seiten der vakuumprozessierbaren organischen Halbleiter konnten aus dem Materialsystem Kupferphthalocyanin und  $C_{60}$ (CuPc/ $C_{60}$ ) Solarzellen mit einer Effizienz von knapp 2% in der Zweischicht- und der Mischschicht-Heterostruktur (engl. Bilayer Heterojunction bzw. Bulk Heterojunction) hergestellt werden. Die Bulk Heterojunction Architektur wurde dabei mittels elektrisch dotierter Ladungstransportschichten zur PIN-Solarzelle erweitert (p-Dotierung, instrinsischer Bereich, n-Dotierung).

Durch die geeignete Wahl elektrisch dotierter Zwischenschichten gelang es, diese beiden weitgehend komplementär absorbierenden Materialsysteme, P3HT:PCBM und CuPc/ $C_{60}$ , zu monolithisch verschalteten Tandem-Solarzellen zu kombinieren. Es wurde sowohl eine Architektur aus der CuPc/ $C_{60}$ -Subzelle *auf* der P3HT:PCBM-Subzelle hergestellt als auch eine technisch aufwändigere Abscheidung der flüssig-prozessierten P3HT:PCBM-Subzelle auf der *zuvor* vakuumsublimierten CuPc: $C_{60}$ -Subzelle realisiert. Hierbei wurden Effizienzen von etwa 1 bzw. 2% erzielt. Begleitende optische Simulationen zur Identifikation der besten Bauelement-Architektur bestätigten, dass sich - anders als bei anorganischen Tandemzellen - zur Effizienzoptimierung die Subzelle mit der kleineren Bandlücke an vorderer Stelle befinden muss.

Auf Basis einer flüssigapplizierten, n-dotierten Schicht aus Rhodamin B dotiertem PCBM (PCBM:RhB) konnten semitransparente Solarzellen hergestellt werden. Die Bauelementarchitektur erforderte die Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens, wobei zunächst auf zwei Substraten (Kathode und Anode) gearbeitet wurde, die dann thermisch aufeinander laminiert wurden. Durch Charakterisierung dieser Solarzellen mittels Light Beam Induced Current (LBIC) Messungen, konnte die Qualität der laminierten Zellen überwacht werden. Dieses Herstellungsverfahren zeigt einen weiteren möglichen Weg für künftige Druckverfahren bei der Herstellung organischer Solarzellen auf.

Schließlich wurden die Erkenntnisse über dotierte elektrische Halbleiter und Ladungstransportschichten genutzt, um effiziente, grün emittierende organische Leuchtdioden (OLEDs) mit sehr niedrigen Einsatzspannungen (2,5-2,8 eV) auf Basis einer doppelten Emissionsschicht herzustellen. Die Effizienzen dieser Leuchtdioden konnten zu 14 lm/W und 21 cd/A bei 100 cd/m<sup>2</sup> sowie 10 lm/W und 20 cd/A bei 1000 cd/m<sup>2</sup> ermittelt werden. Aufgrund der technisch bedingten Limitierung auf vier organische Ausgangsmaterialien, wurde eine neue OLED-Architektur entworfen und in allen Bereichen des Bauelementes optimiert, die auf funktionell vielseitig nutzbare Ausgangsstoffe zurückgreift.

---

## Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind die folgenden Veröffentlichungen entstanden:

- **Structures for Light Emitting Organic FETs**  
Alexander Colsmann, Martin Reufer, Uli Lemmer, Ulrich Scherf, Jochen Feldmann  
*European conference on Organic Electronics and Related Phenomena (ECOER'03)*,  
Wye/Kent (UK), 2003
- **Optimization of electron transport and cathode materials for efficient organic solar cells**  
Alexander Colsmann, Johannes Junge, Thomas Wellinger, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*SPIE-Europe Conference Proceedings, Strasbourg*, 2006, Vol. 6192, 619220-1
- **Organic tandem solar cells**  
Alexander Colsmann, Johannes Junge, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*European conference on Hybrid and Organic Solar Cells (ECHOS'06)*, Paris, 2006
- **Efficient hybrid organic solar cells**  
Alexander Colsmann, Johannes Junge, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*European conference on Hybrid and Organic Solar Cells (ECHOS'06)*, Paris, 2006
- **Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule sub-cells**  
Alexander Colsmann, Johannes Junge, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 89, pp203506
- **Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule sub-cells**  
Alexander Colsmann, Johannes Junge, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*EMRS Spring Meeting*, Strasbourg, 2007
- **Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule sub-cells**  
Alexander Colsmann, Jürgen Silbereisen, Johannes Junge, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*SPIE Optics and Photonics*, San Diego, 2007
- **Efficiency improvement of polymer solar cells by electron transport layers**  
Alexander Colsmann, Johannes Junge, Dietmar Kohler, René Webinger, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*SPIE Optics and Photonics*, San Diego, 2007
- **Drying of thin film polymer solar cells**  
Benjamin Schmidt-Hansberg, Hung Do, Alexander Colsmann, Uli Lemmer, Wilhelm Schabel  
*European Physics Journal*, akzeptiert

- **Inverted organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule subcells**  
Alexander Colsmann, Jürgen Silbereisen, Uli Lemmer  
*Advanced Materials*, in Vorbereitung
- **BuPBD as an electron transport material for organic solar cells**  
Alexander Colsmann, Dietmar Kohler, Christian Kayser, Uli Lemmer  
*Applied Physics Letters*, in Vorbereitung
- **Laminated semi-transparent organic solar cells incorporating solution-processed n-doped layers**  
Alexander Colsmann, Gerhard Balthasar, Hung Do, Uli Lemmer  
*Thin Solid Films*, in Vorbereitung
- **New triphenylene-dyes for blue organic light emitting diodes**  
Henning Wettach, Sigurd Höger, Alexander Colsmann, Uli Lemmer, Klaus Meerholz  
in Vorbereitung

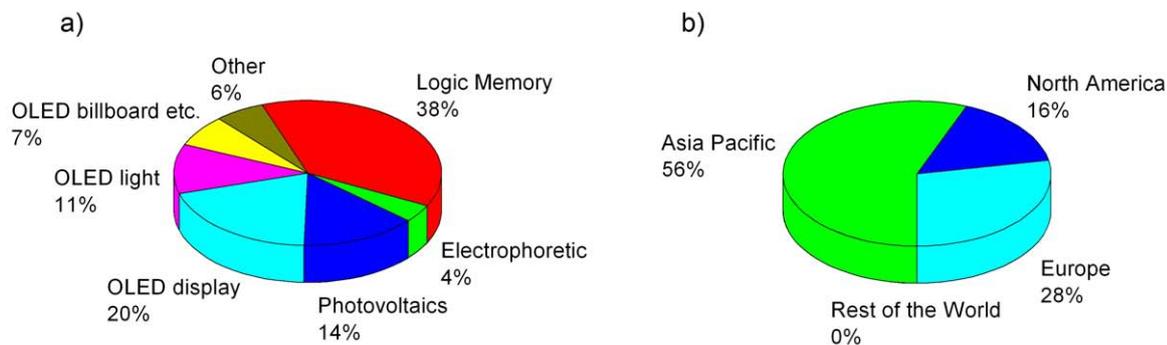
# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Ladungstransport in organischen Halbleitern . . . . .	5
2.2	Konjugierte Polymere . . . . .	8
2.3	Small Molecules . . . . .	9
2.4	Elektroden . . . . .	10
2.5	Ladungsträger-Transportschichten . . . . .	12
2.6	Ladungsträger- und Exzitonen-Blockschichten . . . . .	13
2.7	Elektrisch dotierte organische Halbleiter . . . . .	14
2.8	Solarzellen . . . . .	18
2.8.1	Aufbau . . . . .	18
2.8.2	Kenngößen einer Solarzelle . . . . .	20
2.8.3	Ursprung der Leerlaufspannung . . . . .	23
2.8.4	Absorption des Sonnenlichtes . . . . .	24
2.8.5	Tandemsolarzellen . . . . .	27
2.9	Leuchtdioden . . . . .	29
2.9.1	Aufbau . . . . .	29
2.9.2	Guest/Host-Systeme . . . . .	30
2.9.3	Triplet-Emitter . . . . .	31
2.9.4	Kenngößen einer OLED . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Präparationstechniken</b>	<b>37</b>
3.1	Konzeption eines Glovebox-Clusters . . . . .	37
3.2	Probengeometrien . . . . .	39
3.3	Substratvorbereitung . . . . .	43
3.4	Flüssigprozessierung durch Spincoating . . . . .	45
3.5	Flüssigprozessierung durch Rakeln . . . . .	47
3.6	Vakuumsublimation . . . . .	48
3.7	Schichtdickenmessung und -kalibration . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Aufbau eines Charakterisierungsmessplatzes</b>	<b>53</b>
4.1	Konzeption des Messplatzes . . . . .	53
4.2	Kalibration des Spektrometers . . . . .	55
4.3	Kalibration des Solarsimulators . . . . .	56
4.4	Entwicklung der Messsoftware . . . . .	57
4.5	Messung von Flächenwiderständen . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Effiziente organische Solarzellen</b>	<b>69</b>
5.1	Optimierung von Polymersolarzellen . . . . .	69
5.1.1	Einflüsse auf die Morphologie der absorbierenden Schicht . . . . .	69
5.1.2	Kathodenoptimierung für Polymersolarzellen . . . . .	76
5.1.3	Anodenoptimierung für Polymersolarzellen . . . . .	77
5.2	Polymer-Anoden aus PEDOT:PSS . . . . .	80

---

5.3	Optimierung von vakuumprozessierten Solarzellen . . . . .	84
5.3.1	Bilayer Heterojunction Solarzellen . . . . .	84
5.3.2	Bulk Heterojunction Solarzellen . . . . .	87
5.3.3	PIN-Solarzellen . . . . .	91
5.4	Elektronenleiter für Polymersolarzellen . . . . .	93
5.4.1	Vakuumprozessierte Elektronenleiter . . . . .	93
5.4.2	Ein Mischsystem aus Elektronenleiter und Absorber . . . . .	99
5.5	Flüssigprozessierte semitransparente Solarzellen . . . . .	102
5.6	Tandemsolarzellen . . . . .	106
5.6.1	Hybride aus Aufdampf- und Polymerzellen . . . . .	106
5.6.2	Invertierte Hybrid-Tandemzellen . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Ladungstransportschichten für OLEDs</b>	<b>115</b>
6.1	Ein OLED-Referenzsystem . . . . .	115
6.2	Effiziente OLEDs mit niedrigen Betriebsspannungen . . . . .	116
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Materialverzeichnis</b>	<b>125</b>
A.1	Polymere . . . . .	125
A.2	Small Molecules . . . . .	126
A.3	Tabellarische Aufstellung von HOMO/LUMO-Werten . . . . .	132
A.4	Komplexe Brechungsindizes für optische Simulationen . . . . .	134
<b>B</b>	<b>Verzeichnisse</b>	<b>135</b>
<b>C</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>153</b>
<b>D</b>	<b>Formelsymbole</b>	<b>154</b>
<b>E</b>	<b>Betreute Arbeiten</b>	<b>155</b>
<b>F</b>	<b>Danksagung</b>	<b>157</b>

# 1 Einleitung



**Abbildung 1:** (a) Der geschätzte Markt für organische Elektronik im Jahr 2027, aufgeteilt nach den Anteilen der verschiedenen Technologien. (b) Der territoriale Absatzmarkt im Jahr 2007 [1].

Der organischen („Plastik-“) Elektronik steht eine rosige Zukunft bevor. Beträgt das Weltmarktvolumen im Jahr 2007 noch US\$ 1,18 Mrd., so wird es bis zum Jahr 2027 auf US\$ 330 Mrd. angewachsen sein. Während derzeit Displays auf Basis organischer Leuchtdioden (OLEDs) noch fast 60 % des Weltmarktes ausmachen, werden in 20 Jahren auch andere Technologien erhebliche Anteile am Markt haben (Abb. 1a). Betrachtet man den heutigen Weltmarkt, so liegt der europäische Anteil noch vor den USA. Führend ist jedoch der asiatische Raum mit zahlreichen Displayfabriken (Abb. 1b) [1].

OLEDs mit einer hohen Effizienz und einer langen Lebensdauer jenseits von  $10^7$  Stunden sind heute im Labor Stand der Technik [2, 3]. OLEDs werden bereits seit einigen Jahren in Form kleiner Displays in Autoradios, MP3-Playern und Mobiltelefonen eingesetzt, wo seitens des Marktes keine hohen Lebensdauern aber niedrige Herstellungskosten gefordert werden. Derzeit arbeiten die Unternehmen daran, qualitativ hochwertige Displays für Fernseher oder Computerbildschirme zu entwerfen. So wirbt die Firma Sony mit einem 11-Zoll OLED-Farbfernseher mit einem Kontrast von 1.000.000:1 und einer Dicke von 3 mm an der dünnsten Stelle [4]. Seiko Epson berichtet indessen von einem OLED-Display mit einer Lebensdauer jenseits der 50.000 Stunden [5].

Während OLEDs bereits wirtschaftliche Realität sind, ist die organische Photovoltaik im Jahr 2007 noch im Forschungsstadium. Die besten flüssigapplizierten Polymersolarzellen weisen im Labor derzeit eine Effizienz von über 5 % auf [6, 7, 8], die besten vakuumprozessterten organischen Solarzellen 4,2 % [9]. Ein derzeit viel diskutiertes und erfolgversprechendes Konzept zur Steigerung der Effizienz organischer Solarzellen ist die Architektur der Stapel- und Tandemzellen, die durch eine geeignete Wahl von spektral komplementär absorbierenden organischen Subzellen einen breiteren spektralen Bereich des Sonnenlichtes in Strom umsetzen können [10, 11].

Vergleicht heutige organische Solarzellen (Organic Solar Cells, OSCs) mit den etablierten photovoltaischen Systemen, so wird der Aufholbedarf der „Plastik“-Zellen deutlich. Tab. 1 zeigt die organischen Solarzellen im Vergleich mit einer Auswahl anorganischer

Technologie	Effizienz	Test-Center, Datum	Hersteller
Polymer	4,8 %	NREL (7/05)	Konarka
Polymer	3,0 %	Sharp (3/06)	Sharp
Si (kristallin)	24,7 %	Sandia (3/99)	UNSW PERL
Si (multikristallin)	20,3 %	NREL (5/04)	FhG-ISE
Si (amorph)	9,5 %	NREL (4/03)	U. Neuchatel
Si (Dünnschicht)	9,8 %	Sandia (8/06)	CSG Solar
GaAs (kristallin)	25,1 %	NREL (3/90)	Kopin
CIGS	18,8 %	NREL (2/06)	NREL
Farbstoffzelle	10,4 %	AIST (8/05)	Sharp

**Tabelle 1:** Zertifizierte organische Solarzellen im Vergleich mit einer Auswahl anorganischer Bauelemente [12].

Bauelemente. Um sich zu einer wirtschaftlichen Technologie zu entwickeln, die Effizienz der organischen Zellen zu steigern und die Produktionskosten zu senken, müssen in den kommenden Jahren viele Anstrengungen unternommen werden. Da organische Materialien aber grundsätzlich großflächig mit konventionellen Druckverfahren hergestellt werden können, bieten sie ein großes Potential für den Niedrigpreis-Sektor. Eine weitere Marktnische könnte die organische Photovoltaik mit Modulen auf flexiblen Oberflächen füllen, an die sich organische Materialien aufgrund ihrer weitgehend amorphen Struktur und ihrer Abscheidung in dünnen Schichten hervorragend anpassen können. Die Frage der Abschirmung der Sauerstoff-empfindlichen organischen Stoffe gegenüber der Umgebung ist vor allem für flexible Substrate noch ungeklärt.

Aufgrund der Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik in den letzten Jahren und den auch weiterhin zu überwindenden wissenschaftlichen und technischen Hürden, wurde seitens der Politik ein Zeichen gesetzt: Sowohl das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) der Bundesrepublik Deutschland als auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) haben im Jahr 2007 Programme zur gezielten Förderung der Forschung an organischen Solarzellen ins Leben gerufen [13, 14]. Es ist das Ziel, sowohl grundlagenorientiert neue Erkenntnisse zu sammeln als auch die technologischen Herausforderungen auf dem Weg zu einer Massenproduktion zu meistern. Aber auch andere Länder räumen dieser Technologie einen hohen Stellenwert ein. So veröffentlichte das *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* in den USA dieses Jahr einen Entwurf für eine Roadmap zur organischen Photovoltaik [15]. Dieser Entwurf sieht u.a. eine Effizienzsteigerung der organischen Solarzellen auf 12 % bei Degradationsverlusten von maximal 2 % über 1000 Betriebsstunden bis zum Jahr 2020 vor.

Neben der Herausforderung für Chemiker, neue und effizientere Materialien für die Photovoltaik zu entwickeln, arbeiten Ingenieure und Physiker interdisziplinär an neuen Bauelementarchitekturen, um die in der Solarzelle erzeugten elektrischen Ladungen möglichst verlustfrei aus dem Bauelement zu extrahieren. Neue Geometrien werden entwickelt, um Solarzellen effizient miteinander zu verschalten und neue Anwendungen zu identifizieren. Geeignete Ladungstransportschichten können dabei helfen, Ladungsträger aus Bauelementen verlustfrei zu extrahieren, Solarzellen monolithisch zu Tandemzellen zu verschalten oder semitransparente Solarzellen herzustellen. Zu diesen Themen möchte diese Arbeit

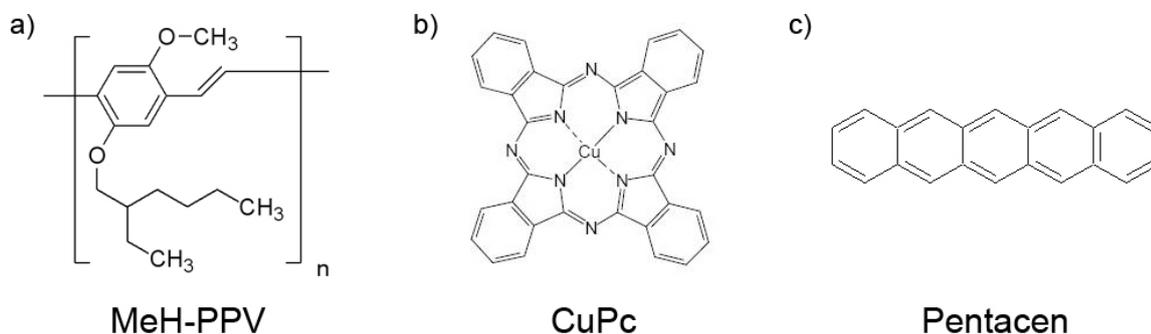
einen Beitrag leisten. Dabei wurde bewusst darauf verzichtet, nur eine der beiden Haupttechnologien zur Herstellung von organischen Bauelementen, die Vakuumprozessierung oder die Filmapplikation aus der Flüssigphase, zu verfolgen, wie es von den meisten Arbeitsgruppen praktiziert wird. In dieser Arbeit werden die Vorteile beider Technologien zusammengebracht. Ferner werden Erkenntnisse aus dem Gebiet der OLEDs auf ähnliche Problemstellungen im Bereich der organischen Solarzellen übertragen und umgekehrt. Beide Arbeitsgebiete, die organischen OLEDs und die Solarzellen, sind einander insbesondere bei Überlegungen zum Thema Ladungstransport sehr ähnlich.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Ladungstransport in organischen Halbleitern

Organische Halbleiter unterscheiden sich grundlegend von anorganischen Halbleitern. Während für anorganische Halbleiter die Atomordnung in Form eines Kristalls zur Ausbildung von Bändern zwingend nötig ist, bilden organische Halbleiter meistens amorphe Strukturen aus. Dementsprechend gibt es hier auch keine Bänder im Sinne klassischer Halbleiter, sondern nur Zustandssammlungen, die aber eine bandähnliche Funktion übernehmen.

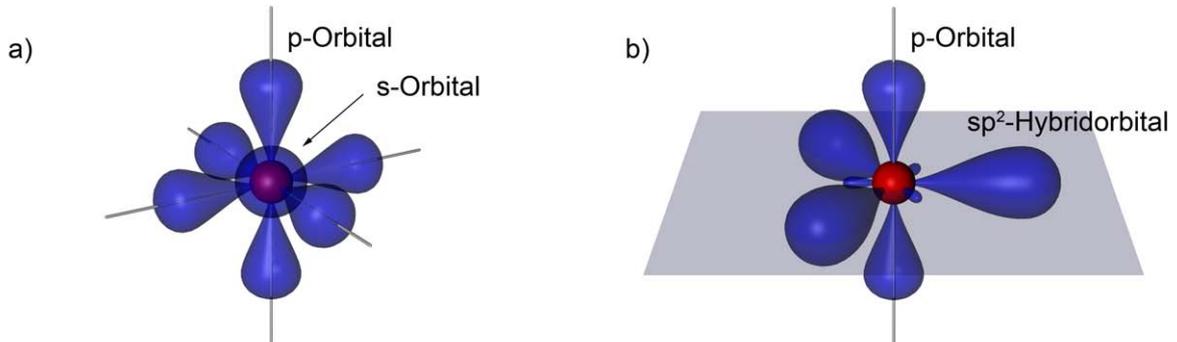


**Abbildung 2:** Typische organische Halbleiter: (a) MeH-PPV, (b) Kupfer(II)-Phthalocyanin und (c) Pentacen.

Die wesentlichen Bestandteile organischer Moleküle sind Kohlenstoff-Atome. Die für die Photovoltaik und OLEDs interessanten organischen Halbleiter lassen sich in drei Gruppen einteilen (Abb. 2):

- **Polymere:** Polymere sind langkettige Moleküle, die aus mehreren hunderttausend identischen Moleküleinheiten bestehen können. MeH-PPV ist eines der bekanntesten halbleitenden organischen Polymere.
- **Small Molecules:** Die so genannten Small Molecules („Kleine Moleküle“) sind wesentlich kompakter. Ein typischer Vertreter ist das Kupfer-(II)-Phthalocyanin.
- **Kristalle:** Es gibt auch organische Materialien, die eine Kristallstruktur bilden können. Hier sind vor allem Anthracen, Tetracen und Pentacen zu nennen.

Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen, die sich im Grundzustand in der Konfiguration  $2s^2p^2$  oder genauer  $2s^2p_x^1p_y^1p_z^0$  befinden (Abb. 3a). Damit ist das  $2s$ -Orbital vollständig besetzt, während von den sechs möglichen Zuständen in den  $p$ -Orbitalen nur zwei besetzt sind. Im Falle einer Bindung geht ein Elektron des  $s$ -Orbitals in das freie  $p_z$ -Orbital über. Zwar benötigt dieser Übergang Energie, der Energiebetrag ist jedoch geringer als die bei der Bindung frei werdende Energie. Darüber hinaus gewinnen die Elektronen durch ihren größeren Abstand und die damit verringerte Abstoßung Energie [16].



**Abbildung 3:** (a) Räumliche Anordnung der Atomorbitale des Kohlenstoff-Atoms, (b) bei der  $sp^2$ -Hybridisierung werden aus einem s- und zwei p-Orbitalen drei Hybridorbitale, die in einer Ebene liegen.

Die vier Valenzelektronen können nun vier Bindungen zu benachbarten Atomen eingehen. Eine Bindung entsteht im Falle der Überlappung von Orbitalen zweier Atome. Es ist dabei auf den ersten Blick nicht ersichtlich, wie das innen liegende s-Orbital mit dem verbleibenden Elektron mit einem Orbital eines anderen Atoms überlappen kann. Um die Bindung zu ermöglichen ist eine Hybridisierung der Orbitale nötig.

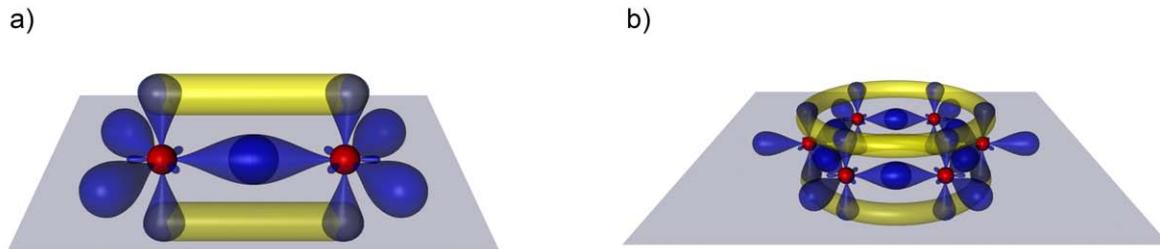
Seien  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  die Wellenfunktionen der Elektronen in den jeweiligen Orbitalen. Diese Wellenfunktionen lösen die Schrödinger-Gleichung genauso wie jede Linearkombination dieser Wellenfunktionen. Die für die Bindungen in organischen Halbleitern notwendige  $sp^2$ -Hybridisierung lässt sich nach [16] mit

$$h_1 = s + \sqrt{2}p_y, \quad h_2 = s + \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y, \quad h_3 = s - \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \quad (1)$$

beschreiben, wobei  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  die Hybrid-Wellenfunktionen der Elektronen sind und damit die Hybridorbitale beschreiben. Diese drei Orbitale liegen in einer Ebene. Das  $p_z$ -Orbital bleibt bei der  $sp^2$ -Hybridisierung unverändert und steht senkrecht auf dieser Ebene (Abb. 3b). Die Hybridorbitale sind nun jeweils auf einer Seite des Atoms lokalisiert, und können so mit den Orbitalen benachbarter Atome überlappen. Eine solche Bindung, bei der die Orbitale entlang der Bindungsachse zwischen den beteiligten Atomen ausgerichtet sind, nennt man  $\sigma$ -Bindung. Im Falle eines Ethen-Moleküls (Abb. 4a), sind die beiden Kohlenstoff-Atome doppelt gebunden. Jeweils ein Hybridorbital der Kohlenstoff-Atome geht eine  $\sigma$ -Bindung ein. Die beiden anderen Hybridorbitale werden mit Wasserstoff abgesättigt. Die verbleibenden  $p_z$ -Orbitale der Atome können nun ebenfalls miteinander wechselwirken. Sie gehen eine sogenannte  $\pi$ -Bindung ein, in dem sie sich seitlich überlappen.

Die einfachste Methode, die Wellenfunktionen bzw. Orbitale von Elektronen in einer Bindung und damit in einem Molekül zu beschreiben ist die *Linearkombination von Atomorbitalen* (LCAO, engl. linear combination of atomic orbitals). Dabei wird davon ausgegangen, dass die resultierende Wellenfunktion sich aus der Summe der jeweiligen Wellenfunktionen eines Elektrons in beiden beteiligten Orbitalen berechnet. Die Wellenfunktion eines Elektrons in einer Bindung ist damit über die beteiligten Atome verteilt.

Die Linearkombination der Wellenfunktionen  $\varphi_A$  und  $\varphi_B$  ergibt zwei mögliche Lösungen:



**Abbildung 4:** (a) In einem Ethen-Molekül überlappen die vormals  $p_z$ -Orbitale benachbarter Atome und bilden ein  $\pi$ -Orbital. (b)  $\pi$ -Orbitale können sich über mehrere Atome eines Moleküls hinweg erstrecken.

$\varphi_A + \varphi_B$  und  $\varphi_A - \varphi_B$ . Zu beiden Lösungen gibt es unterschiedliche Eigenenergien. Elektronen werden sich daher vorzugsweise im energetisch günstigeren  $\pi$ -Orbital aufhalten, sie können aber durch Energiezufuhr in das energetisch höher gelegene  $\pi^*$ -Orbital angeregt werden [17].

Die  $\pi$ -Orbitale können sich auch über mehrere Atome erstrecken. Das einfachste Beispiel hierfür ist der Benzolring (Abb. 4b). Während die  $\sigma$ -Bindungen die Form des Rings vorgeben, überlappen alle senkrecht zur Ringebene stehenden  $p_z$ -Orbitale und bilden somit ein über den ganzen Ring ausgedehntes  $\pi$ -Orbital.

Die möglichen Linearkombinationen der  $p_z$ -Orbitale aller sechs beteiligten Atome sind vielfältig, so daß sich viele mögliche Zustände für die Elektronen ausbilden können. Im nicht angeregten Zustand werden sich die Elektronen in den energetisch günstigsten Zuständen aufhalten. Das in diesem Fall höchste besetzte Niveau wird mit HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) bezeichnet. Das niedrigste nicht besetzte Niveau mit LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital).

Diese Zustandssammlungen treten im organischen Halbleiter an die Stelle von Valenz- und Leitungsband. Viele Beschreibungen der klassischen anorganischen Halbleiter lassen sich in dieses Modell übertragen.

Durch das Fehlen einer kristallbasierten Bandstruktur ist die Beweglichkeit der Ladungsträger in den amorphen organischen Stoffen jedoch wesentlich geringer. Ladungsträger müssen sich durch so genannte *Hopping-Prozesse* von einem Zustand zum nächsten bewegen. Auch der Ladungstransport zwischen zwei benachbarten Molekülen wird von Hopping-Prozessen bestimmt.

Typische Beweglichkeiten von Ladungsträgern in organischen Halbleitern sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Beweglichkeiten sind um mehrere Größenordnungen kleiner als in anorganischen Halbleitern. Demzufolge müssen organische Bauelemente wesentlich dünner gebaut werden, um unter vernünftigen Betriebsbedingungen (wie einer moderaten angelegten Spannung) arbeiten zu können. Die typische Dicke eines organischen Bauelements liegt daher im Bereich von maximal einigen hundert Nanometern.

Stoff	Beweglichkeit Elektronen	Beweglichkeit Löcher
P3HT	$\ll 10^{-7}$ [18]	$10^{-3}$ [18]
CuPc		$10^{-3}$ [19]
Alq <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-6}$ [20]	$2 \cdot 10^{-8}$ [20]
Silizium	1350 [21]	480 [21]
Galliumarsenid	8500 [21]	400 [21]

**Tabelle 2:** Vergleich der Beweglichkeiten von Ladungsträgern (in  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) in organischen und anorganischen Halbleitern.

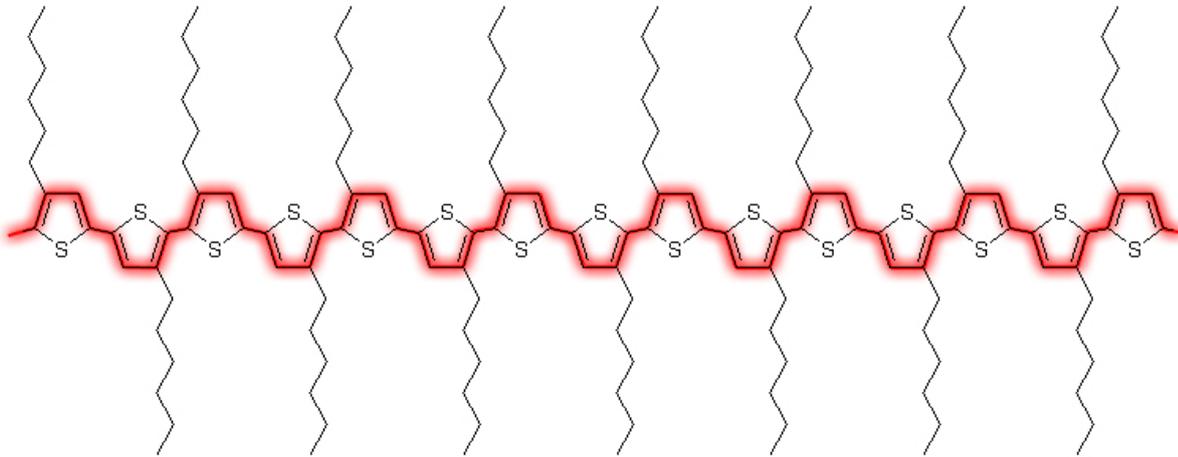
## 2.2 Konjugierte Polymere

Polymere zeichnen sich durch Ihre enorme Molekülgröße aus. Oft wird eine Moleküleinheit (Monomereinheit) 100.000 mal wiederholt. Nur wenige Polymere sind leitfähig. Der bekannte Rohstoff für Plastikflaschen, Polyethylenterephthalat (PET), ist ein hervorragendes Beispiel für ein nicht leitfähiges Polymer. Bei den *Konjugierten Polymeren* wechseln sich (in einer vereinfachten Betrachtungsweise) Einzel- und Doppelbindungen streng ab. Genauer betrachtet stehen im Idealfall entlang der Polymerkette alle  $p_z$ -Atomorbitale senkrecht aus der Kette heraus und bilden zusammen ein großes  $\pi$ -Orbital. Das  $\pi$ -Orbital mit den delokalisierten Elektronen erstreckt sich dann theoretisch über die gesamte Polymerkette (Abb. 5). Konjugierte Polymere leiten im Allgemeinen besser den Strom als die (amorphen) Small Molecules, da die Ladungsträger nicht so oft von Molekül zu Molekül springen müssen. Die Leitfähigkeit der Polymere wird unter anderem von Defekten im Polymer bestimmt. Wurde bei der Synthese an einer Stelle z.B. ein Stickstoff- anstelle eines Kohlenstoff-Atoms eingebaut, so ist das  $\pi$ -Orbital an dieser Stelle unterbrochen. Die Ladungsträger müssen die Fehlstelle ebenfalls wieder überspringen. Ein Maß für die Leitfähigkeit ist damit unter anderem die *Konjugationslänge*. Diese gibt den mittleren Abstand von einem Defekt zum nächsten an, typischerweise etwa 10 Monomereinheiten. Je größer die Konjugationslänge eines Polymers ist, desto langwelliger sind seine Emission und Absorption [17].

Reale Polymere ordnen sich selten so an wie in Abb. 5 dargestellt. Meistens bilden sie mit anderen Polymeren zusammen vollkommen ungeordnete Strukturen.

Besonders hervorzuheben ist das Polymergemisch aus Poly(3,4-ethyldioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). Das Polymer PEDOT wird durch Zugabe von PSS p-dotiert [22]. Der Grad der Dotierung und damit die Leitfähigkeit hängen dabei vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten ab. Mit dem Derivat Baytron PH500 von H.C. Starck ist es möglich, durch geschickte Applikation Leitfähigkeiten von über  $300 \text{ S/cm}$  zu erreichen [23]. PEDOT:PSS wird vom Hersteller meistens in Lösung ausgeliefert. Durch Zugabe von langsam verdunstenden Lösungsmitteln kann eine Verlängerung der Trocknungszeit erreicht werden, so dass sich die Polymere besser ausrichten können und somit die Leitfähigkeit steigt [24].

Im allgemeinen werden Polymere aus einer Lösung aufgebracht. Dabei bestimmen die chemischen Seitengruppen des Polymers, welche Lösungsmittel geeignet sind und wie hoch die Löslichkeit ist. Lange unpolare Ketten deuten auf eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol hin. Seitengruppen, die Sauerstoff enthalten, sind hingegen



**Abbildung 5:** Das  $\pi$ -Orbital erstreckt sich über die gesamte Polymerkette, hier dargestellt am Polymer P3HT.

meist polar und somit in Wasser oder chlorierten Lösungsmitteln (wie Dichlorbenzol) löslich.

Die Notwendigkeit von Lösungsmitteln bedeutet eine sehr starke Limitierung bei der Herstellung organischer Bauelemente unter Verwendung von Polymeren. Es kann keine Schicht auf einer anderen abgeschieden werden, wenn beide Materialien in den gleichen oder ähnlichen Lösungsmitteln löslich sind.

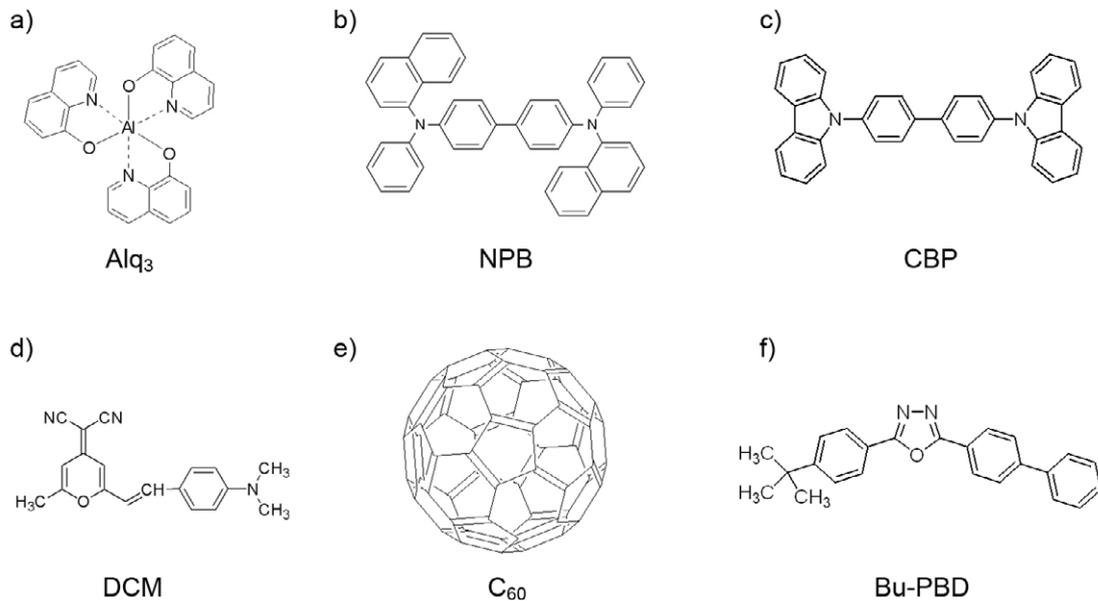
Aufgrund der guten Löslichkeit und der guten elektronischen Eigenschaften sind Konjugierte Polymere im Blickfeld, wenn es um das Drucken von organischen Bauelementen geht.

## 2.3 Small Molecules

Small Molecules (Abb. 6) bieten gegenüber den Polymeren einen Vorteil: Sie können aufgrund ihres verhältnismäßig kleinen Molekulgewichts im Vakuum sublimiert werden [25]. Diese Technik eignet sich besonders zum Herstellen dünner Schichten mit hoher Genauigkeit. Auf der anderen Seite können diese Materialien durch thermische Sublimation auch sehr gut gereinigt werden, da Moleküle mit Defekten einen anderen Sublimationspunkt besitzen und damit beim Heizen eines verunreinigten Materials entweder vor dem gewünschten Material verdampfen oder danach.

Es sind bereits die ersten Inline-Pilotanlagen im Einsatz, die zur Herstellung organischer Bauelemente aus Small Molecules genutzt werden. Ein Nachteil der Vakuumtechnik sind die erheblichen Kosten, ein Vorteil ist die beliebige Anordnung von Schichten in Schichtsystemen. Da die Vakuumsublimation keine Lösungsmittel benötigt, sondern ein „trockener“ Prozess ist, können prinzipiell unbegrenzt viele Schichten aufeinander abgeschieden werden.

Viele Small Molecules sind auch in geeigneten Lösungsmitteln löslich. Sie finden so auch Verwendung als Dotierstoff für Polymere - sei es zum Transport von Ladungsträgern oder auch als Farbstoff in OLEDs [26, 27].

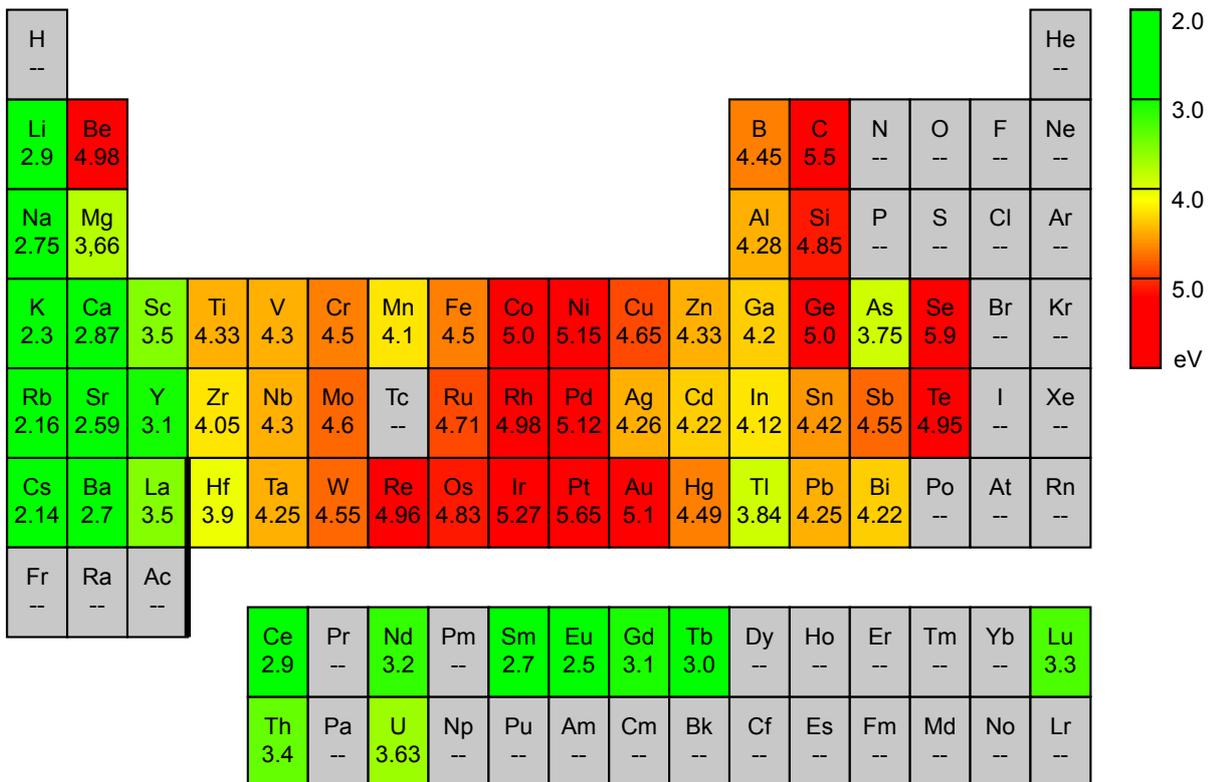


**Abbildung 6:** Beispiele für Small Molecules, die Ihren Einsatz in organischen Solarzellen und Leuchtdioden finden. Auch hier wechseln sich Doppel- und Einfachbindungen ab.

## 2.4 Elektroden

Die Wahl der richtigen Materialien für die Herstellung von Elektroden ist bei organischen Bauelementen ein wichtiges Thema [29]. Metalle unterscheiden sich dabei im Wesentlichen durch Ihre Austrittsarbeit. Die Austrittsarbeit ist diejenige Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus einem Metall auszulösen. Unedle Metalle besitzen eine niedrige Austrittsarbeit und sind daher sehr reaktionsfreudig. Je edler ein Metall ist, desto höher ist auch seine Austrittsarbeit. Abb. 7 gibt die Austrittsarbeiten der Elemente an. Standardmodelle für den Metall/Halbleiter-Kontakt werden in der Literatur beschrieben [21, 30, 31, 32]. Durch das Angleichen des Fermi-niveaus  $E_F$  des Halbleiters und der Austrittsarbeit (identisch Fermi-niveau) des Metalls verbiegen sich Valenz- und Leitungsband bzw. HOMO und LUMO des organischen Halbleiters. Abb. 8 zeigt einen Metall/Halbleiter-Kontakt am Beispiel eines n-Halbleiters. Liegt das Fermi-niveau des n-Halbleiters dabei energetisch oberhalb der Austrittsarbeit des Metalls, so bildet sich eine Barriere aus. Die Injektion von Ladungsträgern vereinfacht sich hingegen, wenn das Fermi-niveau des n-Halbleiters unterhalb der Austrittsarbeit des Metalls liegt. In beiden Fällen ist der Grund für die Verbiegung der Bänder eine Verarmungszone, die Ihren Ursprung darin hat, dass Ladungsträger in der Grenzschicht des Halbleiters in das Metall mit einer höheren Zustandsdichte übergehen. Das Resultat dieser Ladungsverschiebung ist die Angleichung des Fermi-niveaus zwischen Metall und Halbleiter.

Je höher das Fermi-niveau im n-Halbleiter liegt, desto besser lassen sich Elektronen injizieren. Um ein hoch liegendes Fermi-niveau zu erhalten, werden Halbleiter mit Donatoren n-dotiert (siehe Kap. 2.7). Bei starker Dotierung, und demzufolge einer hinreichend



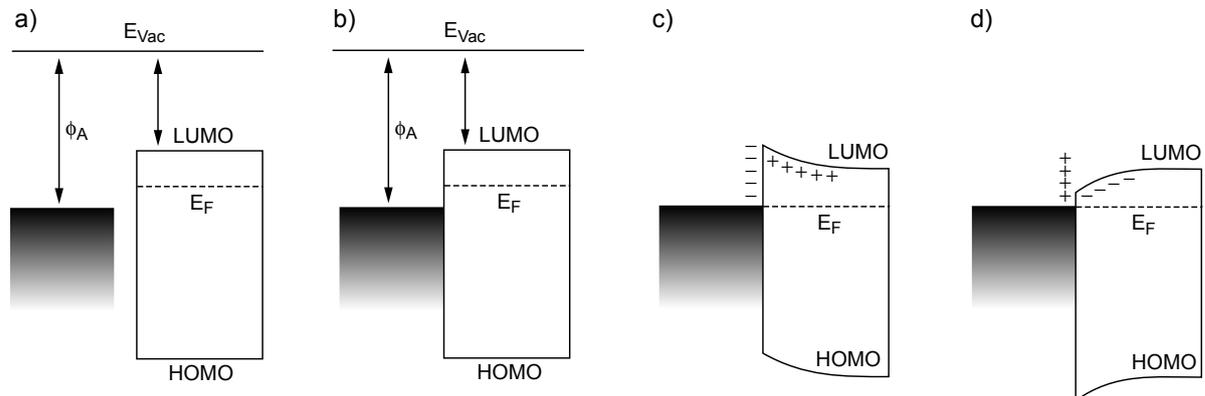
**Abbildung 7:** Die Austrittsarbeiten der Elemente in eV [28]. Grün gefärbte Elemente besitzen eine niedrige Austrittsarbeit und werden daher bevorzugt für Elektroneninjektion bzw. -extraktion benutzt. Rot gefärbte Elemente besitzen eine hohe Austrittsarbeit. Sie finden ihre Verwendung bei der Lochinjektion bzw. -extraktion.

dünnen Injektionsbarriere, werden die Kontakte Ohm'sch.

Für p-Halbleiter und die entsprechende p-Dotierung gilt entsprechendes.

Je niedriger also die Austrittsarbeit eines Metalls ist, desto besser lassen sich Elektronen (Kathode) injizieren. Je höher die Austrittsarbeit ist, desto besser eignet sich das Metall für die Injektion von Löchern (Anode). Das Gleiche gilt auch bei der Extraktion von Ladungsträgern aus einem Bauelement wie z.B. einer Solarzelle oder Photodiode.

Eine gebräuchliche Anode für organische Bauelemente ist Indium-Zinnoxid (ITO). ITO gehört zu den transparenten und leitfähigen Oxiden (engl. Transparent Conducting Oxide, TCO). Es besitzt eine Austrittsarbeit von ungefähr 4.8 eV. Der genaue Wert der Austrittsarbeit sowie die Leitfähigkeit von ITO hängen von der Vorbehandlung ab [29]. ITO zeichnet sich nicht nur durch seine gute Leitfähigkeit aus, sondern auch durch seine Transparenz. Da organische Bauelemente mit Dünnschichttechnologien auf vergleichsweise großen Flächen prozessiert werden, ist eine transparente Elektrode notwendig, um im Fall von OSCs Licht in das Bauelement einzustrahlen bzw. im Fall von OLEDs Licht aus dem Bauelement auszukoppeln. Eine Erhöhung der Transparenz kann jedoch eine Verringerung der Leitfähigkeit zur Folge haben, wie es mathematisch durch die Kramers-Kronig-Relationen beschrieben wird [33, 34]. Da sich der Preis von Indium in den letzten Jahren vervielfacht hat [35], wird verstärkt nach anderen Materialien als Ersatz gesucht. Ein möglicher Er-



**Abbildung 8:** a) Energieniveaus von Metall und (organischem) Halbleiter vor dem Kontakt, b) im Moment des Kontaktes und c) nach Angleichen der Ladungen. Es bildet sich eine Barriere aus, wenn das Fermi-niveau des Halbleiters oberhalb der Austrittsarbeit des Metalls liegt. Ist das Fermi-niveau des Halbleiters geringer als die Austrittsarbeit des Metalls, so bildet sich der in d) gezeigte Bandverlauf. [21]

satz könnte Zinkoxid (ZnO) oder Aluminium- bzw. Fluor-dotiertes ZnO sein. Ebenfalls werden Anoden aus dem leitfähigen Polymergemisch PEDOT:PSS diskutiert [24]. Das Polymergemisch besitzt den Vorteil, dass es preiswert ist und großflächig auf flexiblen Untergründen abgeschieden werden kann. Als Nachteil ist seine eingeschränkte Leitfähigkeit zu nennen. Laut Herstellerangaben können Leitfähigkeiten von über 300 S/cm mit dem PEDOT:PSS-Derivat Baytron PH500 erreicht werden [23] (ITO: typisch  $\approx 6000$  S/cm). Mögliche Abhilfe kann hier ein Metall-Grid schaffen, dass die Leitung des Stromes über größere Distanzen auf dem Trägersubstrat übernimmt [36].

Auch im Fall der Kathode wird ähnlich wie bei der ITO-Anode verstärkt nach Alternativen gesucht. Metalle mit niedrigen Austrittsarbeiten wie Kalzium sind sehr reaktionsfreudig und daher für den Einsatz in der Praxis nur eingeschränkt zu gebrauchen. Die Verwendung stabilerer Metalle mit höheren Austrittsarbeiten wie Aluminium hat eine Verringerung der Effizienz zur Folge. Eine etablierte Alternative ist die Verwendung einer dünnen Zwischenschicht aus Lithiumfluorid (LiF) zwischen einer Aluminium-Kathode und der obersten organischen Schicht [37]. Die Funktionsweise dieser Zwischenschicht ist noch nicht abschließend geklärt. Die beiden vorherrschenden Theorien sind eine n-Dotierung der obersten organischen Schicht mit Lithium [38] oder aber eine Verringerung der Kontaktbarriere durch die Absenkung der elektronischen Zustände in der organischen Schicht [39]. Entscheidend für die Funktion der Zwischenschicht ist ihre Dicke. Sie liegt typischer Weise zwischen 0,5 und 1,0 nm.

## 2.5 Ladungsträger-Transportschichten

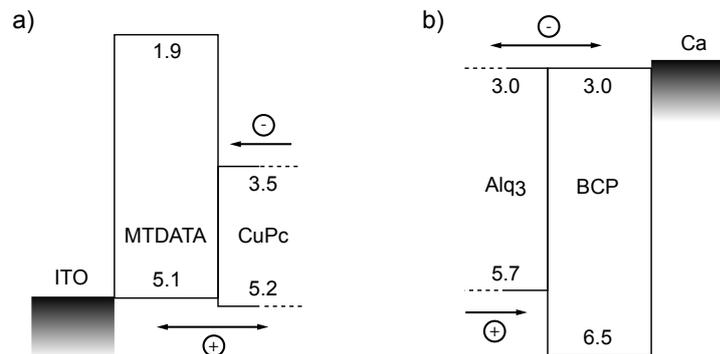
Einige organische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sie die eine Ladungsträger-sorte besser leiten als die andere. Diese Materialien werden benutzt, um Elektronen oder Löcher von den Elektroden einer OLED in das Bauelement hinein zu transportieren, und damit nicht strahlende Rekombination an den Elektroden zu verhindern. Im Allgemeinen

geht man von einer Entfernung von einigen 10 nm aus, ab der die Einflüsse der Elektrode zu vernachlässigen sind. Im Fall einer OSC finden diese Schichten Einsatz, um die Ladungsträger effizienter aus dem Bauelement extrahieren zu können.

Der Zusammenhang zwischen den Transporteigenschaften und dem chemischen Aufbau der Moleküle ist bisher nicht zufriedenstellend verstanden. Es gibt ein paar Anhaltspunkte, um Materialien vorab auszuwählen. Diese Anhaltspunkte sind jedoch im Sinne eines Gesetzes nicht belastbar. Stark oxidierende Molekül-Seitengruppen wie zum Beispiel Fluor-Atome können auf eine erhöhte Elektronenaffinität und damit -leitfähigkeit hinweisen. Fluoriniertes Kupfer-(II)-Phthalocyanin ( $F_{16}CuPc$ ) beispielsweise gilt als guter Elektronenleiter [40, 41], wohingegen das nicht fluorinierte Kupfer-(II)-Phthalocyanin ( $CuPc$ ) als Lochleiter bekannt ist. Auf der anderen Seite gilt auch 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (BuPBD), das eine vollkommen andere chemische Struktur aufweist, als ausgezeichneter Elektronenleiter [42].

Vor allem die Lage des Fermi-niveaus im jeweiligen Material spielt eine Rolle. Diese Daten sind allerdings selten bekannt.

## 2.6 Ladungsträger- und Exziton-Blockschichten



**Abbildung 9:** (a) Eine MTDATA-Schicht hindert die Elektronen am Verlassen des Bauelementes in Richtung Anode, während Löcher weitgehend ungehindert die Anode erreichen. (b) Eine BCP-Schicht hindert umgekehrt die Löcher an der Rekombination mit Elektronen in der Kathode, während es für Elektronen nahezu keine Barriere bildet.

Um zu verhindern, dass Ladungsträger in organischen Bauelementen zu einer bestimmten Elektrode gelangen, werden Blockschichten eingesetzt (Abb. 9). Bei OLEDs ist eine hohe strahlende Rekombinationsrate im Bauelement erwünscht. Daher werden Elektronen bzw. Löcher durch Blockschichten daran gehindert, die Anode bzw. Kathode zu erreichen und dort zu rekombinieren. In einer OSC werden einzelne Ladungsträger durch eine Blockschicht davon abgehalten, zur „falschen“ Elektrode zu wandern. Löcher werden meist dann effizient geblockt, wenn das HOMO des Materials, auf dem sich das Loch befindet, deutlich höher liegt als das HOMO der Blockschicht. Ein Übergang von Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum ( $Alq_3$ ) zu Bathocuproin (BCP) ist für Elektronen beispielsweise möglich, da beide Materialien die gleiche LUMO-Energie besitzen. Für Löcher

hingegen ist der Übergang wegen der großen Differenz der HOMO-Energien nicht möglich. Entsprechendes gilt für das Blocken von Elektronen.

Verfügt das Material zudem über eine große Bandlücke, so eignet es sich auch, um Exzitonen vor einer Rekombination an der Elektrode zu schützen [43, 44]. Exzitonen werden immer dann geblockt, wenn das Material eine größere Bandlücke besitzt als das Material, auf dem sich das Exziton befindet. Ein Übergang des Exzitons auf den Blocker ist ohne Energiezufuhr nicht möglich. Die in Abb. 9 dargestellten Situationen sind somit auch zum Blocken von Exzitonen geeignet.

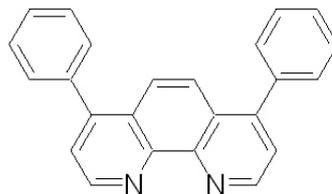
Ein typisches Material zum Blocken von Löchern und Exzitonen ist Bathocuproin (BCP), ein typischer Elektronenblocker ist 4,4',4''-tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)-triphenylamine (MTDATA). BCP zeichnet sich durch ein sehr tief liegendes HOMO ( $E_{\text{HOMO}} \approx 6,5 \text{ eV}$  [45]) aus, während MTDATA ein sehr hoch liegendes LUMO besitzt ( $E_{\text{LUMO}} \approx 1,9 \text{ eV}$  [46]). Diese Barrieren sind für die jeweiligen Ladungsträger nur bei entsprechend hohen angelegten Spannungen zu überwinden.

## 2.7 Elektrisch dotierte organische Halbleiter

In den letzten Jahren haben sich einige Möglichkeiten etabliert, organische Halbleiter im Sinne einer p- bzw. n-Dotierung zu dotieren. Während dies bei anorganischen Stoffen durch den Einbau von Fremdatomen mit Elektronenüberschuss bzw. -mangel in ein Kristallgitter realisiert werden kann, werden im Falle organischer Halbleiter starke Elektronendonatoren oder -Akzeptoren in die amorphe Schicht gemischt.

Während die Wirkung dieser elektrischen Dotierungen nach Außen hin die gleiche ist wie eine Dotierung eines anorganischen Halbleiters, ist die mikroskopische Funktionsweise eine andere. In einem anorganischen Halbleiter entsteht eine Dotierung durch einen Elektronenüberschuss bzw. -mangel beim Aufbau eines Kristallgitters. In einem organischen Halbleiter werden Ladungsträger des Dotanden auf das Matrixmolekül übertragen, wenn sich dort energetisch günstigere Zustände befinden. Somit erhöht sich die Ladungsträgerdichte in der Matrix.

Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahren und Materialsysteme zur elektrischen Dotierung organischer Halbleiter kurz vorgestellt.



**Abbildung 10:** Bathophenanthroline (BPhen).

### BPhen:Li

Lithium dotiertes Bathophenanthrolin (BPhen:Li, Abb. 10) hat sich als n-dotierte Elektronen-Transportschicht in OLEDs bewährt [47]. Beide Materialien können im Vakuum sublimiert und somit gleichzeitig verdampft werden. Eine typische molare Dotierdichte beträgt 1:1.

Es ist nur wenig Energie aufzubringen, um ein Elektron eines Alkalimetalls vom Atomrumpf zu trennen. Daher eignen sich die Alkalimetalle gut als Elektronen-Donatoren. Im Fall von Lithium beträgt die Austrittsarbeit  $\Phi_a=2,9\text{ eV}$  (siehe Abb. 7). Das LUMO des BPhen hingegen liegt  $3,0\text{ eV}$  unterhalb des Vakuumniveaus [2]. Das Elektron des Lithiums geht daher auf einen tieferliegenden und damit energieärmeren Zustand im BPhen LUMO über. Durch die daraus resultierende hohe Elektronendichte im LUMO des BPhen wird das Fermi-niveau in die Nähe des LUMOs angehoben [30]. Der Kontakt zwischen der Kathode und dem organischen Halbleiter bekommt Ohm'schen Charakter. Damit eignet sich die n-dotierte BPhen:Li-Schicht besonders gut als Elektronen-Injektionsschicht.

Auch das große Diffusionsvermögen der Alkalimetalle läßt sich nutzen. Eine n-Dotierung läßt sich nach [48] auch durch Diffusion erzeugen. Dazu wird eine dünne Lithium-Schicht auf einen organischen Halbleiter gedampft. Die Lithium-Atome diffundieren dann ca.  $70\text{ nm}$  tief in die organische Schicht hinein. Durch Diffusion läßt sich so eine Leitfähigkeit von bis zu  $3 \cdot 10^{-5}\text{ S/cm}$  (berechnet) erzeugen [48].

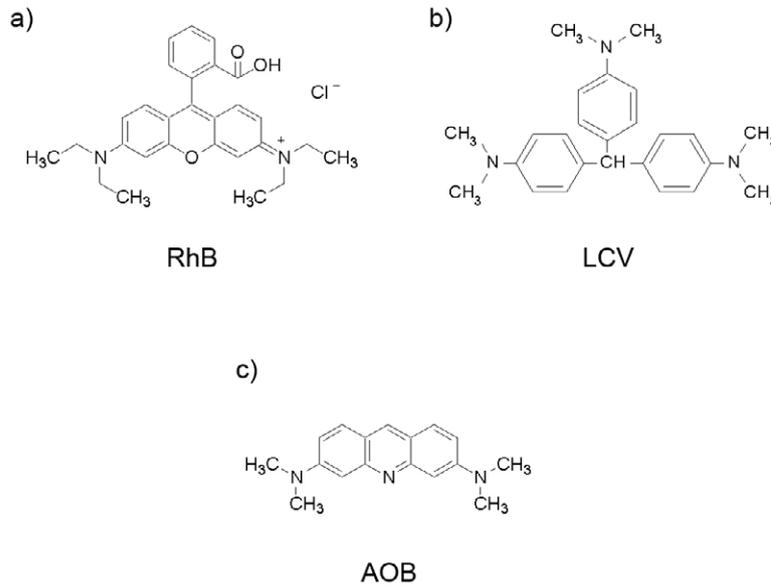
Prinzipiell kommen auch andere Alkalimetalle mit noch geringerer Austrittsarbeit für die Dotierung von BPhen in Frage [49]. Da die Alkalimetalle sehr reaktionsfreudig sind, ist eine Verarbeitung sehr schwierig. Selbst unter Ausschluss von Sauerstoff neigen Alkalimetalle in Verbindung mit einer Stickstoff-Schutzatmosphäre zur Bildung von Nitriden.

### Dotierung durch kationische Farbstoffe

Ein mit weniger Nachteilen besetztes Dotierverfahren zur Herstellung n-dotierter organischer Halbleiter ist die Dotierung mit kationischen Farbstoffen (siehe Abb. 11) wie Rhodamin B (RhB), Pyronin B (PyB), Acridine Orange Base (AOB) oder Leuko Kristall Violett (LCV) [50, 51, 52]. Da es keine stabilen organischen Moleküle gibt, die eine Donator-Funktion in einem Elektronenleiter übernehmen können, wird der Donator hier in-situ erzeugt, wobei die Matrixmoleküle den Farbstoff oxidieren. Beide Moleküle, sowohl die Matrix als auch der Farbstoff, werden bei der Herstellung zunächst gleichzeitig

Matrix	Dotand	Verhältnis (molar)	Leitfähigkeit undot. (S/cm)	Leitfähigkeit dotiert (S/cm)	Quelle
C <sub>60</sub>	RhB	15:1	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	[50]
C <sub>60</sub>	AOB	18:1		$3 \cdot 10^{-2}$	[51]
C <sub>60</sub>	CV	27:1	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-3}$	[52]
NTCDA	PyB	42:1	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	[50]
PTCDA	RhB	50:1	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	[50]
Me-PTCDI	RhB	143:1	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	[50]

**Tabelle 3:** Leitfähigkeit verschiedener kationisch dotierter Elektronenleiter.



**Abbildung 11:** Die kationischen Farbstoffe Rhodamin B (RhB), Leuko Kristall Violett (LCV) und Acridine Orange Base (AOB).

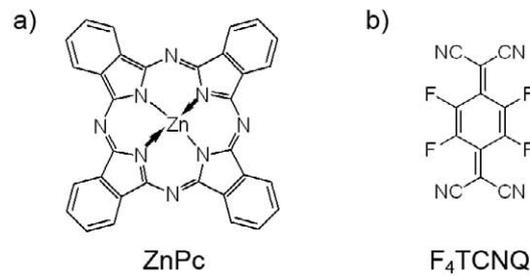
im Vakuum im entsprechenden Verhältnis verdampft. Bei dieser Sublimation geht der Farbstoff zunächst in seine Leukobase über, sofern er nicht bereits als Leukobase vorliegt. Eine Leukobase ist ein reduzierter Farbstoff. Dieser kann dann durch Oxidation im abgeschiedenen Film wieder in das Farbstoffmolekül umgewandelt werden. Dabei erfolgt eine Elektronenabgabe an das Matrixmaterial (Dotierung). Hierfür ist zum Teil Aktivierungsenergie in Form von Wärme (bei AOB) oder Licht (bei LCV) nötig. Im Fall von  $C_{60}$ :LCV wird durch Bestrahlung ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO des LCV-Moleküls angeregt und infolge dessen auf das energetisch günstigere LUMO des Matrixmaterials  $C_{60}$  transferiert. Der Rücktransfer des Elektrons auf das HOMO wird durch die zwischenzeitliche Oxidation (hier: die Abgabe eines Protons) des Leukobase-Radikals unterbunden. Die Dotierung kann durch Kontakt mit Luft zerstört werden. Diese Zerstörung ist jedoch reversibel [52, 53].

Die in der Literatur bekannten Leitfähigkeiten der kationisch dotierten Elektronenleiter ist in Tab. 3 angegeben.

Die signifikante Steigerung der Leitfähigkeit bei  $C_{60}$  durch die Dotierung mit kationischen Farbstoffen ist insbesondere für OSCs von Interesse [54, 55].

### ZnPc:F<sub>4</sub>TCNQ

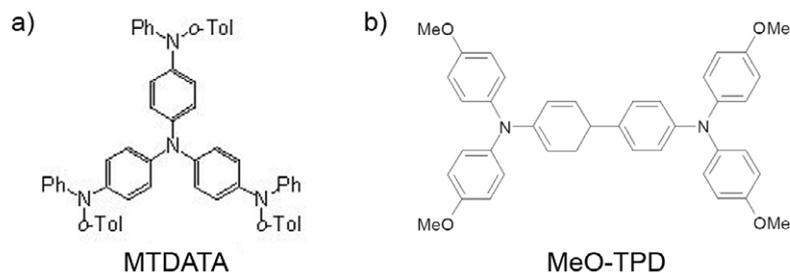
Zur Herstellung einer p-Dotierung ist die Zugabe eines starken Elektronen-Akzeptors notwendig. Ein solcher starker Akzeptor ist das in Abb. 12 dargestellte Tetrafluorotetracyano-Quinodimethan (F<sub>4</sub>TCNQ). Ein geeigneter Lochleiter als zu dotierendes Ma-



**Abbildung 12:** Zink-Phthalocyanin (ZnPc), MeO-TPD und der starke Elektronen-Akzeptor F<sub>4</sub>TCNQ.

terial ist Zink-Phthalocyanin (ZnPc) [56]. ZnPc eignet sich darüber hinaus auch als absorbierendes Material in OSCs [54]. Typische molare Dotierkonzentrationen werden mit 0,3-3,0% angegeben [57].

Da das HOMO des ZnPc mit 5,28 eV im Rahmen der Messgenauigkeit energetisch dem LUMO des F<sub>4</sub>TCNQ gleicht (5,24 eV), ist der Übergang von Elektronen aus dem HOMO des ZnPc auf das LUMO des F<sub>4</sub>TCNQ sehr wahrscheinlich. Das Fermi-niveau in dotiertem ZnPc verschiebt sich auf 0,18 eV oberhalb des HOMOs [57]. Damit eignet sich eine Schicht aus ZnPc:F<sub>4</sub>TCNQ besonders gut zur Injektion von Löchern, da es einen ohmschen Kontakt zur Anode bildet. Die Leitfähigkeit einer mit 0,2 mol% F<sub>4</sub>TCNQ-dotierten ZnPc-Schicht liegt mit 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup> um fünf Größenordnungen über der des undotierten ZnPc [57].



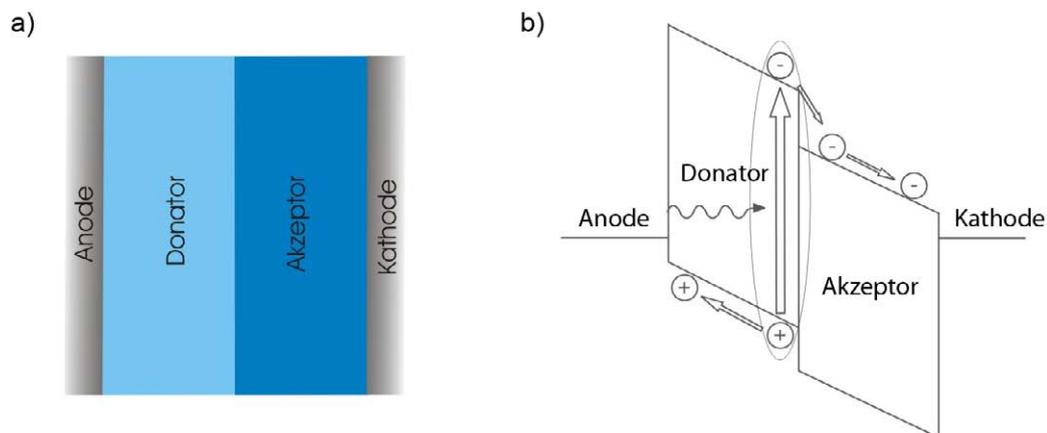
**Abbildung 13:** Die Lochleiter und Elektronenblocker MTDATA und MeO-TPD.

## MeO-TPD:F<sub>4</sub>TCNQ und MTDATA:F<sub>4</sub>TCNQ

Im Gegensatz zu OSCs ist es in OLEDs nur bedingt sinnvoll, stark absorbierende Materialien wie ZnPc einzusetzen. Hier kommen transparente Lochleiter mit großer Bandlücke wie MeO-TPD oder MTDATA (siehe Abb. 13) als Host-Materialien für die F<sub>4</sub>TCNQ-Dotierung zum Einsatz [47]. Beide Materialien weisen ein sehr hoch liegendes LUMO von 1,9 eV auf [46, 2]. Damit sind sie zugleich als Elektronen-Blockschichten interessant und finden als solche ihren Einsatz auch in OSCs [54].

## 2.8 Solarzellen

### 2.8.1 Aufbau



**Abbildung 14:** Das Prinzip einer Bilayer Heterojunction („Zweischicht-Heteroübergang“). Exzitonen diffundieren zur Grenzschicht, um dort durch den Übergang eines Elektrons oder Lochs auf ein anderes Material zu dissoziieren. (a) Schematischer Querschnitt durch die Solarzellen, (b) Banddiagramm [58].

Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen findet der pn-Übergang bei OSCs keine Anwendung (sehr wohl aber das Konzept einer pin-Struktur [55]). Während anorganische Silizium-Solarzellen aus einem pn- oder pin-Homoübergang gefertigt werden können, kommen bei OSCs bisher ausschließlich pin-Heteroübergänge zum Einsatz, also Übergänge zwischen unterschiedlichen Materialien. Dies liegt in dem wesentlichen Unterschied der Exzitonen-Bindungsenergien begründet. Während die Bindungsenergien in anorganischen Solarzellen nur wenige Millielektronenvolt betragen (Mott-Wannier-Exzitonen), liegen diese in OSCs bei 0,4-1,4 eV [59] (Frenkel-Exzitonen). Dissoziieren Exzitonen in anorganischen Solarzellen also schon bei Raumtemperatur fast vollständig, so reicht die thermische Energie in OSCs bei weitem nicht zum Aufbrechen der Exzitonen aus.

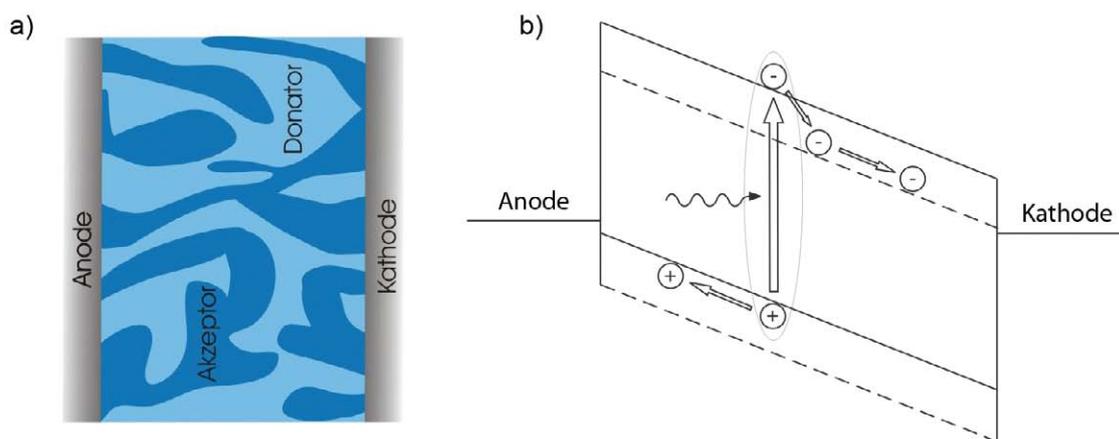
Exzitonen mit derart hohen Bindungsenergien können mit geeigneten Heterostrukturen dissoziiert werden. Werden zwei Materialien mit ausreichend großen Bandabständen

zwischen HOMO-HOMO und LUMO-LUMO in Kontakt gebracht, so können sich die Elektron/Loch-Paare an den Grenzflächen teilen (Abb. 14) [60]. Man nennt diese Architektur eine *Bilayer Heterojunction* („Zweischicht-Heteroübergang“). Ein durch Absorption auf Material 1 erzeugtes Exziton kann über eine bestimmte Strecke diffundieren, bevor es rekombiniert (Diffusionslänge, typisch wenige 10 nm) [61]. Erreicht es in dieser Zeit die Grenzschicht, so kann das Elektron aus dem Exziton auf das energetisch günstigere LUMO des benachbarten Materials 2 übergehen. Voraussetzung hierfür ist, dass die frei werdende Energie durch den Übergang mindestens so hoch wie die Exziton-Bindungsenergie ist. Der Zustand muss also nach dem Übergang energetisch günstiger sein. Wird entsprechend ein Exziton auf Material 2 erzeugt, so kann das Loch aus dem Exziton an der Grenzschicht auf das energetisch günstigere HOMO von Material 1 übergehen. Die Elektronen können dann über Material 1 und die Löcher über Material 2 abgeführt werden. Material 1 wird in diesem Fall auch *Donator* und Material 2 *Akzeptor* genannt, da der Donator ein Elektron abgibt und der Akzeptor eines aufnimmt.

Die Limitierung dieser OSCs liegt im Wesentlichen in der Diffusionslänge der Ladungsträger. Eine Erhöhung der Schichtdicken über die Diffusionslänge hinaus wird trotz der erhöhten Absorption keine Verbesserung der OSC bringen. - Im Gegenteil, die Zelle würde weniger Strom produzieren, da sich die Entstehungszone der Exziton von der Grenzschicht entfernen würde.

Eine etablierte Bilayer Heterojunction ist das System aus CuPc und C<sub>60</sub> [43].

Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass dieses Konzept nach Exzitonblockern (Kap. 2.6) verlangt, um die Rekombination von Exziton an der Kathode zu verhindern [43]. Ferner kommen nur Molekülsysteme aus vakuumsublimierbaren Stoffen in Frage. Flüssigprozesiierte Materialsysteme lassen selten einen mehrschichtigen Aufbau zu.



**Abbildung 15:** Das Prinzip einer Bulk Heterojunction („Misch-Heterostruktur“). Exziton dissoziieren am Ort der Entstehung, Ladungsträger müssen durch das Geflecht der Materialien abgeführt werden. (a) Schematischer Querschnitt durch die Solarzellen, (b) Banddiagramm [58].

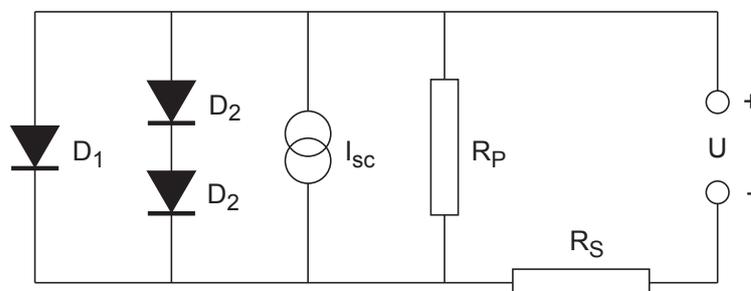
Um das Problem der geringen Diffusionslängen in den Griff zu bekommen, werden *Bulk Heterojunctions* („Misch-Heterostrukturen“) verwendet (Abb. 15) [62, 63, 64]. Donator

und Akzeptor werden in dieser Bauform bei der Herstellung miteinander gemischt, so dass überall im Bauelement Grenzflächen vorhanden sind, die ein Aufbrechen der Exzitonen ermöglichen. Exzitonen müssen folglich nur noch kurze Strecken zu einer Grenzfläche diffundieren. Sie dissoziieren quasi am Entstehungsort. Die getrennten Ladungsträger müssen nun entlang der interpenetrierenden Moleküldomänen abgeführt werden.

Diese Bauform eignet sich besonders für flüssigprozessierte Materialsysteme. Das etablierteste System ist eine Mischung aus dem Donator-Polymer Poly-(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und dem Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-butyric-acid-methyl-ester (PCBM). Aber auch vakuumprozessierte Mischsysteme aus CuPc und C<sub>60</sub> gehören heute zu den Standardsystemen der organischen Photovoltaik [65].

Bedingt durch das Konzept des Mischens zweier Materialien ergeben sich weitere Freiheitsgrade, die die Solarzellenleistung erheblich beeinflussen können. Als entscheidender Punkt für die effiziente Funktionsweise einer Solarzelle auf Basis eines Mischsystems wurde schon mehrfach die (Nano-)Morphologie der P3HT:PCBM-Mischsysteme identifiziert [66, 67, 68, 69]. Je größer die interpenetrierenden Strukturen der beteiligten Materialien sind, desto besser ist der Ladungstransport aus der Zelle heraus. Bei zu kleinen Strukturen besteht die Gefahr von abgeschlossenen Materialdomänen, aus denen Ladungsträger gar nicht abfließen können. Andererseits ist die Effizienz der Exzitonendissoziation bei kleineren Strukturen höher, da die Exzitonen überall einer Grenzschicht begegnen. Die Morphologie des Gemisches und somit die Beschaffenheit der Grenzschicht zwischen Donator und Akzeptor lassen sich auf unterschiedliche Art beeinflussen. Eine Möglichkeit ist die Wahl des Lösungsmittels [70], eine andere ist die thermische Nachbehandlung der Zellen durch Heizen der fertigen OSCs auf über 100°C. Bei hohen Temperaturen sind die Moleküle in der Lage, im Gemisch zu diffundieren und Domänen zu bilden [6]. Kim et. al schlagen in [71] darüber hinaus eine teilweise Phasentrennung von P3HT und PCBM vor, wobei sich P3HT bei der thermischen Nachbehandlung vorzugsweise an der PEDOT:PSS-Anode sammelt und damit eine effizientere Leitung der Ladungsträger zu den jeweiligen Elektroden ermöglicht.

### 2.8.2 Kenngrößen einer Solarzelle



**Abbildung 16:** Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Eine Stromquelle liefert den Photostrom  $I_{sc}$ ,  $D_1$  bestimmt den Dunkelstrom und  $D_2$  repräsentiert die Rekombinationsverluste an Störstellen.  $R_S$  und  $R_P$  stellen den Serien- bzw. Parallelwiderstand dar.

Zur elektronischen Beschreibung von Solarzellen eignet sich das 2-Dioden-Modell [72]. Demnach lässt sich der Strom durch eine Solarzelle unter Bestrahlung mathematisch als Summe aus dem Strom einer unbeleuchteten Diode und einer Stromquelle schreiben. Ferner müssen der Serien- und der Parallelwiderstand sowie die Verluste durch Rekombination berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned}
 I = & \underbrace{I_1 \left[ \exp \left( \frac{e(U - IR_S)}{k_B T} \right) - 1 \right]}_{\text{Dunkelstrom}} + \underbrace{I_2 \left[ \exp \left( \frac{e(U - IR_S)}{2k_B T} \right) - 1 \right]}_{\text{Rekombination}} \\
 & + \underbrace{I_{sc}}_{\text{Photostrom}} + \underbrace{\frac{U - IR_S}{R_P}}_{\text{Widerstände}}
 \end{aligned} \tag{2}$$

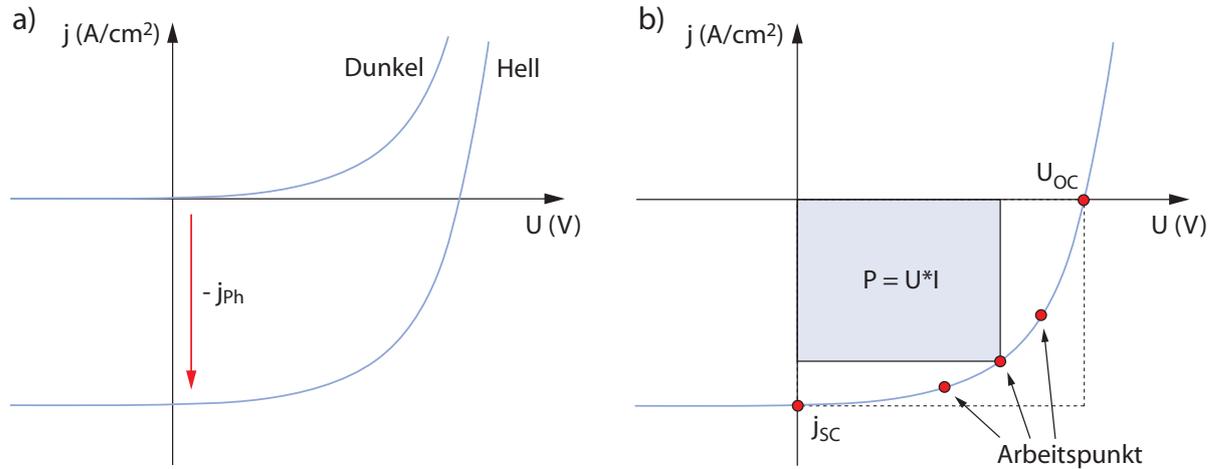
$I$  ist der Strom durch die gesamte Zelle,  $U$  die angelegte Spannung,  $R_S$  der Serienwiderstand,  $R_P$  der Parallelwiderstand,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Das Ersatzschaltbild einer solchen Solarzelle ist in Abb. 16 dargestellt.

Bei genauerer Betrachtung des Rekombinationsprozesses, muss der Faktor 2 im Exponenten durch den sogenannten Idealitätsfaktor  $n$  ersetzt werden, der üblicherweise einen Wert zwischen 1 und 2 annimmt [73].

$$\begin{aligned}
 I = & I_1 \left[ \exp \left( \frac{e(U - IR_S)}{k_B T} \right) - 1 \right] + I_2 \left[ \exp \left( \frac{e(U - IR_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right] \\
 & + I_{sc} + \frac{U - IR_S}{R_P}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Der Idealitätsfaktor  $n$  hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit des Donator/Akzeptor-Grenzschicht, also dessen Morphologie, ab [18]. Diese Morphologie ändert sich im Fall von flüssigprozessierten Bulk Heterojunctions zum Beispiel durch den Einsatz eines anderen Lösungsmittels, das die Beschaffenheit der Grenzfläche ändert. Solarzellen, die mithilfe des gleichen Lösungsmittels hergestellt wurden, haben den gleichen Idealitätsfaktor [74]. Im Wesentlichen entspricht die UI-Kennlinie einer Solarzelle damit einer um den Photostrom nach unten verschobenen Dunkelkennlinie einer Diode (Abb. 17a). Diese Betrachtungsweise setzt allerdings voraus, dass sich die Widerstände und Rekombinationsraten nicht durch die Bestrahlung mit Licht verändern.

Die Leistungsentnahme aus einer Solarzelle wird vom Verbraucher gesteuert. Je nach Widerstand des Verbrauchers ändert sich die an der Solarzelle anliegende Spannung. Alle Strom/Spannung-Wertepaare liegen dabei auf der Kennlinie der Solarzelle. Diese Punkte werden auch als *Arbeitspunkte* bezeichnet (Abb. 17b). Die der Solarzelle entnommene Leistung ist  $P = U \cdot I$ . Der Arbeitspunkt mit der maximal möglichen Leistung wird auch als *Maximum Power Point* (MPP) bezeichnet. Die maximal an der Solarzelle abgreifbare Spannung wird auch als *Offene Klemmenspannung* ( $U_{oc}$  oder  $V_{oc}$ , engl. Open circuit voltage) bezeichnet. Da in diesem Fall aber kein Strom fließt, beträgt die verfügbare Leistung Null. Der maximale Strom einer Solarzelle wird *Kurzschlussstrom* ( $I_{sc}$ , engl. Short circuit current) genannt.



**Abbildung 17:** (a) Die UI-Kennlinie einer Solarzelle entspricht im Wesentlichen einer um den Photostrom nach unten verschobenen Dunkelkennlinie einer Diode. (b) Wichtige Kennzahlen einer Solarzelle.

Die Effizienz  $\eta$  einer Solarzelle berechnet sich aus dem Verhältnis von abgegriffener elektrischer Leistung und der Leistung des einfallenden Lichtes zu

$$P = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_{Licht}} \quad (4)$$

wobei  $U_{MPP}$  und  $I_{MPP}$  die Spannung und den Strom am Maximum Power Point repräsentieren.

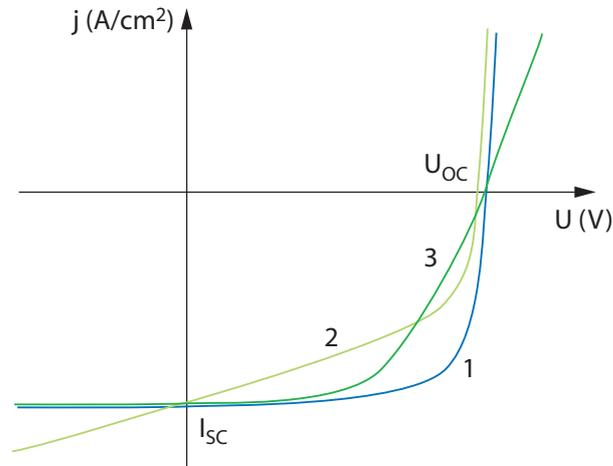
Entscheidend für die elektrische Qualität einer Solarzelle sind die Parallel- und Serienwiderstände  $R_P$  und  $R_S$  [72]. Im Idealfall besitzt eine Solarzelle einen verschwindenden Serienwiderstand und einen unendlich hohen Parallelwiderstand. In der Realität wird dieses Optimum allerdings nicht erreicht. Ein endlicher Parallelwiderstand bewirkt eine zur Spannung proportionale Verschiebung der Kennlinie zu kleineren Spannungen. Ein erhöhter Serienwiderstand hingegen bewirkt eine dem Strom proportionale Verschiebung der Kennlinie zu kleineren Spannungen (Abb. 18). Der Parallelwiderstand hängt zudem von der Bestrahlungsstärke ab [18].

Der Serienwiderstand kann anhand einer UI-Kennlinie aus der reziproken Steigung bei „hohen“ Spannungen abgeleitet werden, da er dann das limitierende Element ist (vgl. Ersatzschaltbild Abb. 16). Der Parallelwiderstand ist entsprechend am besten aus der reziproken Steigung im Bereich  $U \leq 0$  abzuschätzen, bevor die Diode durchbricht.

Beide Widerstände bewirken eine Abflachung der UI-Kennlinie und damit eine Abnahme der Leistung und der Effizienz der Zelle. Ein Maß für die Qualität der Zelle ist der *Füllfaktor* (FF). Er berechnet sich zu

$$FF = \frac{P_{MPP}}{P_{max}} = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{U_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (5)$$

und gibt damit an, welcher Anteil der Leistung gegenüber der möglichen Leistung  $P = U_{oc} \cdot I_{sc}$  der Solarzelle zur Verfügung steht.



**Abbildung 18:** Die ideale Solarzelle besitzt einen verschwindenden Serienwiderstand und einen unendlichen Parallelwiderstand (1). (2) Kennlinie im Falle eines endlichen Parallelwiderstandes. (3) Kennlinie im Falle eines erhöhten Serienwiderstandes. [72]

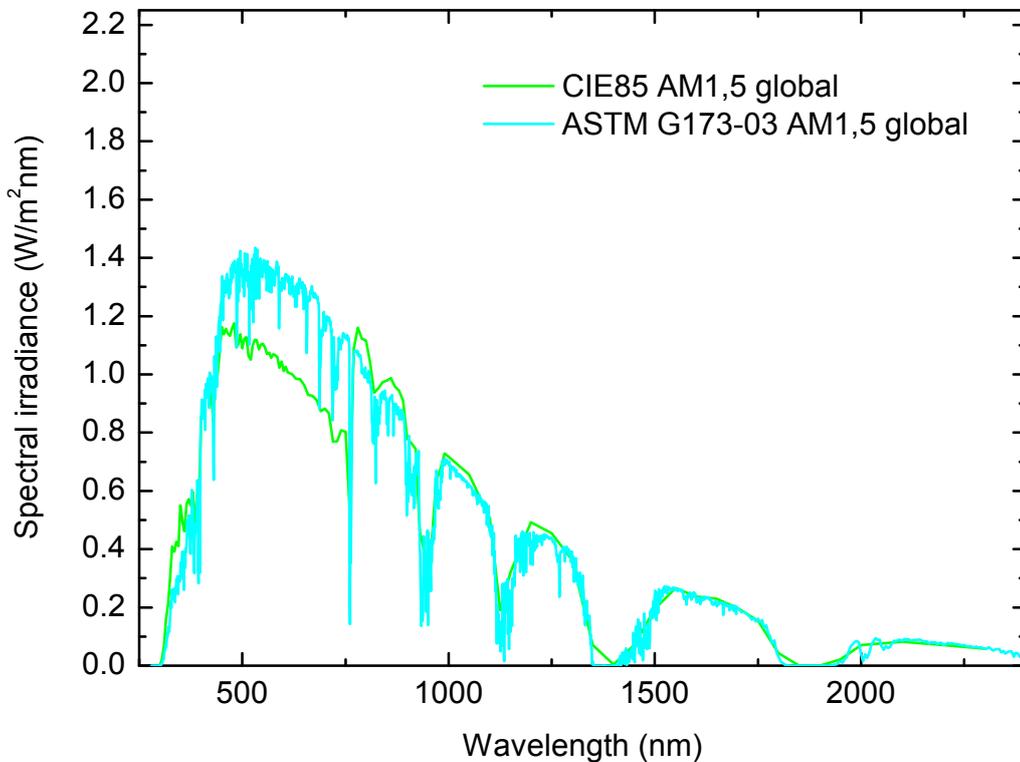
### 2.8.3 Ursprung der Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung (Offene Klemmenspannung,  $U_{oc}$  oder  $V_{oc}$ ) einer OSC ist die Spannung zwischen Anode und Kathode, wenn dem Bauelement kein Strom entnommen wird. Sie ist von vielen Faktoren abhängig, z.B. vom Material und der Bauelementarchitektur. Wie aus dem Ersatzschaltbild der Solarzelle in Abb. 16 hervor geht, rekombinieren Ladungsträger im Fall der offenen Klemmen im Wesentlichen über den Parallelwiderstand. Eine Limitierung der Leerlaufspannung ergibt sich damit aus dem Parallelwiderstand, dem unter anderem Defekte im Bauelement zugrunde liegen.

Snaith et al. konnten an Bulk Heterojunctions aus Polyfluorenen (PFB und F8BT) eine geringere Leerlaufspannung als an vergleichbaren Bilayer Heterojunctions nachweisen [75]. Das interpenetrierende System von Molekülen führt für die jeweiligen Ladungsträger zu einer Verbindung zwischen Anode und Kathode und damit zu einem verringerten Parallelwiderstand. Eine Möglichkeit, diese Verbindung zwischen den Elektroden zu unterbrechen ist das Einfügen einer Lochblockschicht unter der Kathode, wie Uchida et al. an einer Bulk Heterojunction aus Kupferphthalocyanin/ $C_{60}$  gezeigt haben [64].

Untersuchungen an MDMO-PPV:PCBM-Solarzellen haben gezeigt, dass die maximale Leerlaufspannung einer OSC in erster Linie von der Differenz zwischen dem HOMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors abhängt, wohingegen die Wahl des Kathodenmaterials nur geringe Auswirkungen auf die Leerlaufspannung zeigt. Dies wird vor allem auf ein Fermi-Level-Pinning zwischen dem aktiven Material und der Kathode zurückgeführt [76]. Experimente mit dem Polyfluoren-Gemisch PFB:F8BT ließen hingegen eine deutliche (lineare) Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Austrittsarbeit der Kathode erkennen. Metalle mit einer geringeren Austrittsarbeit als die Elektronenaffinität des Akzeptors (LUMO-Niveau), werden auf das LUMO-Niveau des Akzeptors „gepinnt“ [77].

Ferner hängt die Leerlaufspannung der Solarzelle von der eingestrahlten Lichtintensität



**Abbildung 19:** Vergleich der Sonnenspektren AM1,5 nach ASTM und CIE85.

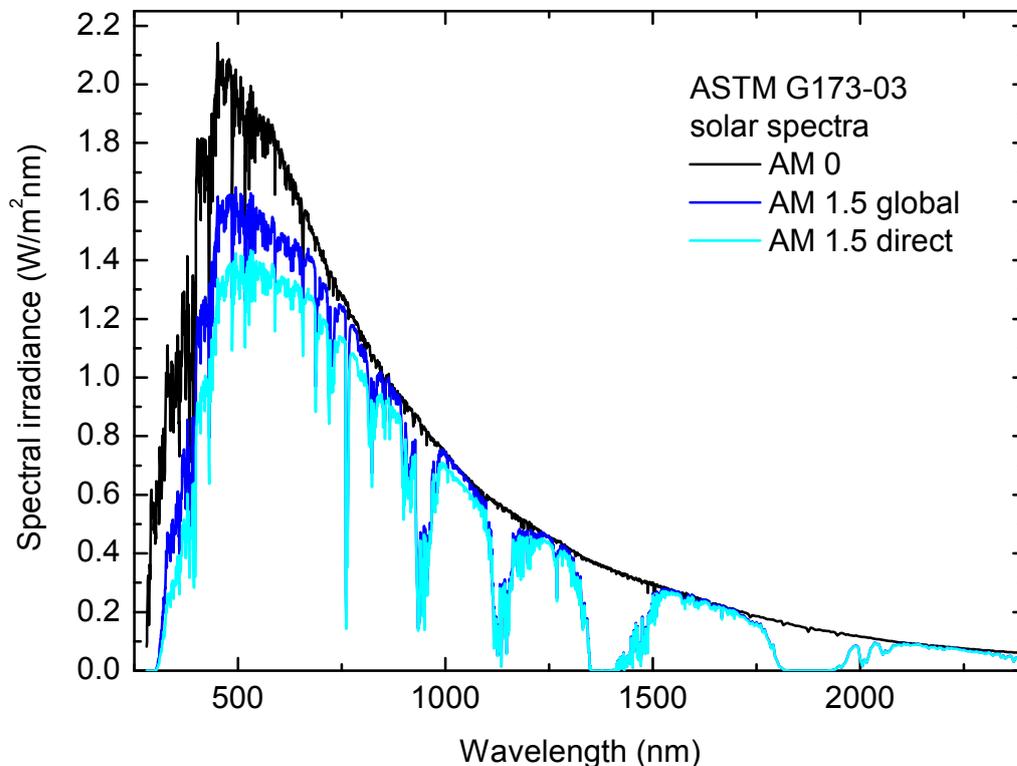
ab. Bildlich gesprochen verschiebt eine höhere Einstrahlungsintensität die Kennlinie einer Solarzelle weiter nach unten. Dabei verschiebt sich der Schnittpunkt der Kennlinie mit der Spannungsachse zu höheren Werten - die Leerlaufspannung steigt.

#### 2.8.4 Absorption des Sonnenlichtes

Unsere Sonne lässt sich als Schwarzer Strahler der Temperatur  $T=5785\text{ K}$  beschreiben [78]. Die abgestrahlte spektrale Energiedichte beträgt nach dem Planckschen Strahlungsgesetz [79]

$$E_{\lambda}(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \quad (6)$$

Von dieser von der Sonne abgestrahlten Energie erreicht die Erde an ihrer äußeren Atmosphäre eine Bestrahlungsstärke von  $1370\text{ W/m}^2$  (Solarkonstante) [78]. Auf dem Weg durch die Atmosphäre wird das Licht wellenlängenabhängig geschwächt. Moleküle wie Wasser, Sauerstoff oder Kohlendioxid absorbieren dabei mit hohem Wirkungsquerschnitt bestimmte Wellenlängenbereiche, so dass das auf der Erdoberfläche gemessene Sonnen-



**Abbildung 20:** Vergleich der Sonnenspektren nach ASTM mit unterschiedlichem Air-Mass-Index.

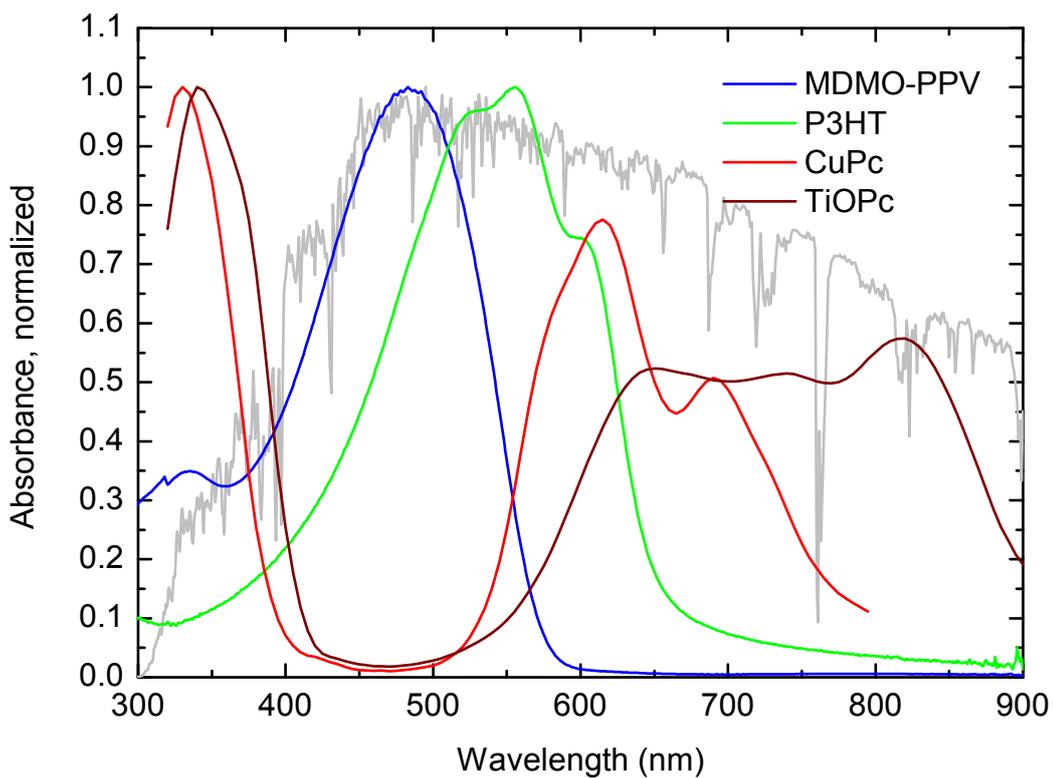
spektrum deutlich von dem eines Schwarzen Strahlers abweicht. Die Stärke der Veränderung hängt dabei von der Länge des Weges des Sonnenlichtes durch die Atmosphäre ab. Schräg einfallendes Licht in Europa (der maximale Sonnenstand in der Mitte Deutschlands beträgt je nach Jahreszeit etwa 17 bis 63 Grad) muss einen deutlich längeren Weg durch die Atmosphäre zurücklegen als am Äquator.

Es gibt zwei international anerkannte Standards, nach denen das Sonnenlicht spezifiziert wird (siehe Abb. 19), die europäische Norm CIE 85 (Commission Internationale de l'Eclairage) [80] und das amerikanische Pendant ASTM G173-03 (American Society for Testing and Materials Standards) [81]. Beide Normen unterscheiden Sonnenspektren entsprechend dem AM-Index (Air Mass). Dieser Index gibt an, welchen Weg das Licht der Sonne zuvor in der Atmosphäre durchlaufen hat. AM0 spezifiziert das Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre, AM1 das Sonnenspektrum bei senkrechtem Lichteinfall und AM1,5 beschreibt das Spektrum der Sonne bei schrägem Einfall nach dem Durchlaufen von 1,5 Atmosphärenmassen (siehe Abb. 20). Der Wesentliche Unterschied der beiden Normen liegt in der integralen Energieeinstrahlung im sichtbaren Bereich des Lichtes.

Hier beschreibt die ASTM-Norm eine signifikant höhere Energiedichte als die CIE-Norm. Über das gesamte elektromagnetische Spektrum beträgt die Energieeinstrahlung bei der ASTM-Norm etwa  $1000 \text{ W/m}^2$ , bei der CIE-Norm hingegen sind es nur  $850 \text{ W/m}^2$ . Die Unterschiede rühren im Wesentlichen von unterschiedlichen Modellannahmen über die optische Dichte der Atmosphäre, deren Wasser- und Ozongehalt sowie der Bodenreflektivität her.

Ferner unterscheidet man *direkte* und *globale* Sonneneinstrahlung. Das globale Sonnenspektrum beschreibt das direkt einfallende Sonnenlicht *und* das an der Atmosphäre und den Wolken diffus gestreute Licht, während das direkte Sonnenspektrum Umgebungseinflüsse nicht berücksichtigt.

Zur Charakterisierung von Solarzellen wird im Allgemeinen das Sonnenspektrum *AM 1,5 global* nach ASTM oder CIE verwendet.



**Abbildung 21:** Absorption einiger gängiger Materialien der organischen Photovoltaik im Vergleich zum Sonnenspektrum ASTM global.

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, die alles Licht mit einer Energie größer als die Bandlücke des Halbleiters absorbieren können, absorbieren organische Halbleiter aufgrund ihrer elektronischen Struktur immer nur bestimmte Banden des elektro-

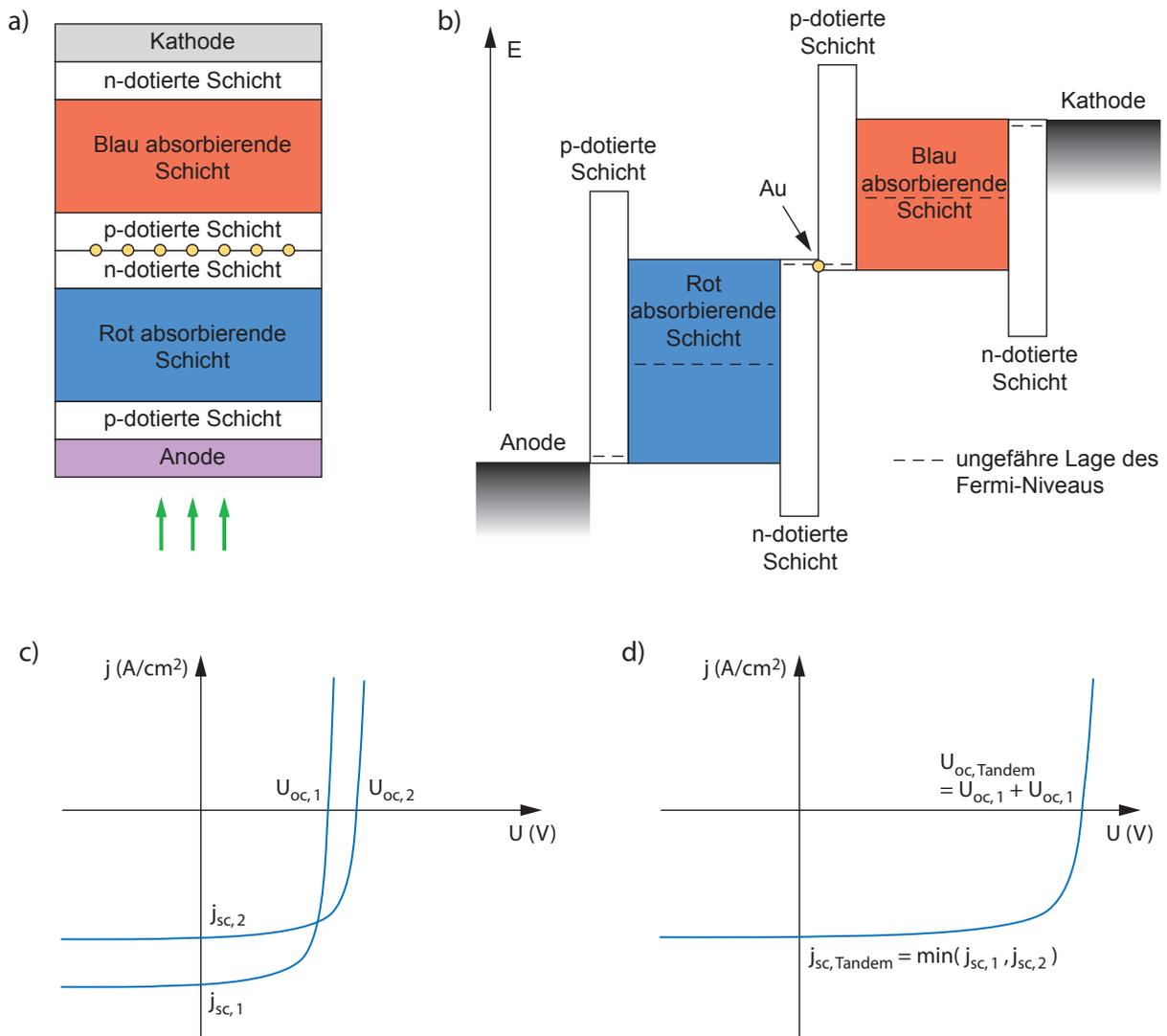
magnetischen Spektrums (siehe Abb. 21). Das für Polymerzellen etablierte Polymer P3HT beispielsweise absorbiert im Wesentlichen zwischen 400 und 600 nm, während das Standardmaterial für Aufdampfsolarzellen CuPc zwischen 550 und 750 nm absorbiert. Alle Materialien haben eines gemeinsam: Sie absorbieren weitgehend nur sichtbares Licht. Das Sonnenspektrum in Abb. 19 zeigt jedoch deutlich, dass im sichtbaren Bereich des Spektrums nur etwa 40 % der Sonnenenergie abgestrahlt werden. So hat es in den vergangenen Jahren ein paar Vorstöße gegeben, Materialien mit einer kleineren Bandlücke und damit einer in das Infrarote verschobenen Absorption herzustellen und zu untersuchen [45, 82, 83]. In [45] beschreiben Rand et al. eine Solarzelle aus Zinn-Phthalocyanin (SnPc) mit einer Absorption von 550 bis 950 nm und einer Effizienz von 1,0 %. Peet et al. demonstrieren in [84] eine Solarzelle aus dem Polymer poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) mit einer Absorption von 500 bis 900 nm und einer Effizienz von 5,5 %.

### 2.8.5 Tandemsolarzellen

Eine Möglichkeit, die Effizienz von Solarzellen zu steigern, ist das Konzept der Tandemzelle. Bedingt durch die im Vergleich zu anorganischen Halbleitern schmalbandige Absorption organischer Materialien (siehe Kap. 2.8.4) absorbieren organische Solarzellen nur einen kleinen Teil des Sonnenspektrums. Werden jedoch zwei Solarzellen mit unterschiedlichem Absorptionsprofil aufeinander gebaut und in Serie geschaltet (Abb. 22a,b), so läßt sich die Absorption der Gesamtzelle gegenüber einer einzelnen Zelle spektral erweitern. Die Spannung beider Zellen muss das gleiche Vorzeichen tragen. Durch die Serienschaltung addieren sich die Spannungen beider Subzellen zu einer Gesamtspannung (Abb. 22c,d) [72]. Nach Möglichkeit, sollten Metallkontakte zwischen den Zellen vermieden werden, da diese Licht absorbieren. Daher ist eine monolithische Verschaltung der beiden Zellen wünschenswert.

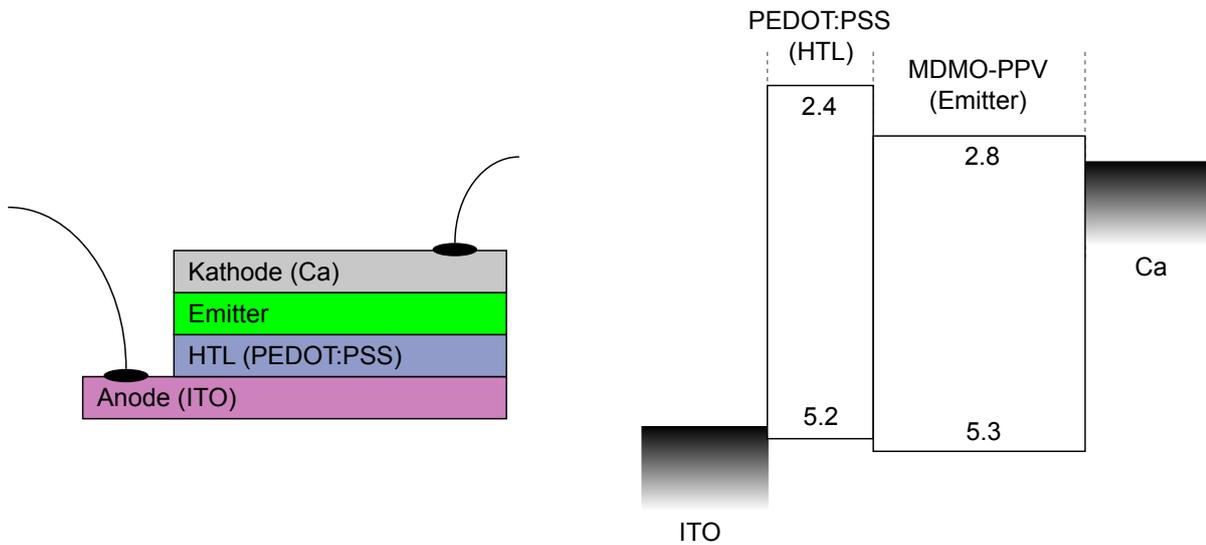
Wie in Abb. 22b gezeigt ist, werden bei einer monolithischen Verschaltung die n-Seite der vorderen und die p-Seite der hinteren Zelle in Kontakt gebracht, so dass die Ladungsträger rekombinieren können. Um die Energieverluste bei der Rekombination möglichst gering zu halten und damit eine Reduktion der Spannung der Tandemsolarzelle zu vermeiden, sollten n- und p-dotierte Schichten an der Kontaktstelle zwischen den beiden Zellen verwendet werden [55]. Es wurden allerdings auch schon Tandemzellen ohne Dotierung am Rekombinationskontakt realisiert [10, 85]. Beide Zellen müssen den gleichen Strom liefern, damit die Rekombination möglichst effizient ablaufen kann und sich keine Raumladungen an der Rekombinationsschicht aufbauen. Edelmetall-Cluster aus Gold [11] oder Silber [10] mit hohen Zustandsdichten zwischen den Zellen vereinfachen die Rekombination.

In anorganischen Tandemzellen muss die vordere Zelle das Material mit der größeren Bandlücke enthalten, da anorganische Materialien wie Silizium alle Strahlung mit einer höheren Energie als die Bandlücke absorbieren. Würde die vordere Zelle aus dem Material mit der kleineren Bandlücke gebaut, so könnte die dahinter liegende Zelle kein Licht mehr absorbieren. Die überschüssige Photonenenergie  $h\nu - E_G$  wird bei der Ladungsträger-Relaxation thermalisiert. Da organische Halbleiter die zuvor beschriebene eingeschränkte Absorption zeigen, spielt es zunächst keine Rolle, welches von zwei komplementär absor-



**Abbildung 22:** Tandemsolarzellen: (a) Schematische Schichtaufbau, (b) Banddiagramm, (c) UI-Kennlinien der Subzellen, (d) UI-Kennlinie der Tandemzelle.

bierenden Materialien in der vorderen Zelle verwendet wird. Durch den Bau einer organischen Zelle als Dünnschichtzelle müssen aber Dünnschichtinterferenzen berücksichtigt werden. Licht mit einer kürzeren Wellenlänge hat sein Interferenzmaximum näher an der spiegelnden Kathode als langwelliges Licht. Daher ist es sinnvoll, die Tandemzelle so zu konstruieren, dass die kurzwellig absorbierende Subzelle näher an der Kathode ist als die langwellig absorbierende [10].



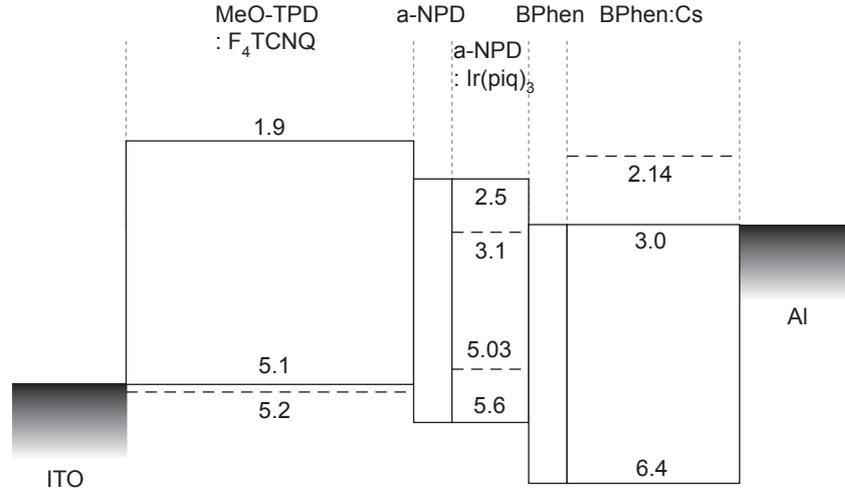
**Abbildung 23:** Beispiel für einen Aufbau und das dazugehörige Banddiagramm einer einfachen Polymer-LED aus dem Lochleiter PEDOT:PSS und dem rot emittierenden Polymer MDMO-PPV.

## 2.9 Leuchtdioden

### 2.9.1 Aufbau

Abb. 23 zeigt den Aufbau einer einfachen polymerbasierten OLED (PLED). Ein ITO-beschichtetes Glassubstrat wird zunächst mit einer lochleitenden Schicht (HTL = engl. Hole Transport Layer, hier PEDOT:PSS) gefolgt von einer aktiven Schicht (z.B. MDMO-PPV) überzogen. Eine vakuumsublimierte Elektrode aus einem Metall mit niedriger Austrittsarbeit (z.B. Kalzium) schließt die OLED ab. Bauelemente aus Polymeren sind in ihrer Komplexität sehr stark eingeschränkt, da sie aus der Flüssigphase abgeschieden werden müssen. Polymere, die sich in den gleichen Lösungsmitteln lösen, können daher nicht aufeinander abgeschieden werden. Sofern keine vernetzenden Polymere zum Einsatz kommen, müssen nacheinander orthogonale Lösungsmittel verwendet werden. Dem wasserlöslichen Lochleiter PEDOT:PSS folgt beispielsweise die Toluol-lösliche Schicht aus MDMO-PPV.

Komplexere Schichtfolgen und weitere funktionelle Schichten lassen sich hingegen durch Vakuumsublimation von Small Molecules realisieren. Abb. 24 zeigt als Beispiel das Banddiagramm einer stabilen Aufdampf-OLED [3]. Die emittierende  $\alpha$ -NPD : Ir(piq)<sub>3</sub>-Schicht wird kathodenseitig von einer lochblockenden BPhen-Schicht begrenzt. Es folgt eine elektronenleitende (n-dotierte) Schicht aus BPhen:Li. Anodenseitig werden die Elektronen durch die MeO-TPD-Schicht geblockt, die gleichzeitig als p-dotierte Schicht einen Ohm'schen Kontakt zur Anode bildet und damit eine ausgezeichnete Lochinjektion ermöglicht. Durch die Einschränkung der Verlustmechanismen wie z.B. Blindströme haben diese OLEDs eine Lebensdauer von mehr als 10<sup>7</sup> Stunden bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup>. Ferner resultieren geringe Blindströme und reduzierte Injektionsbarrieren in niedrigen Einsatzspannungen und somit effizienteren OLEDs.



**Abbildung 24:** Banddiagramm einer aufwändigeren Aufdampf-OLED. Die Emitterschicht wird von Ladungsträger-Blockschichten umgeben. Ladungstransportschichten führen die Ladungsträger in das Bauelement-Innere. Die gestrichelten Linien beschreiben das Donatorniveau von Cs (Austrittsarbeit) bzw. das Akzeptorniveau (LUMO) von F<sub>4</sub>TCNQ.

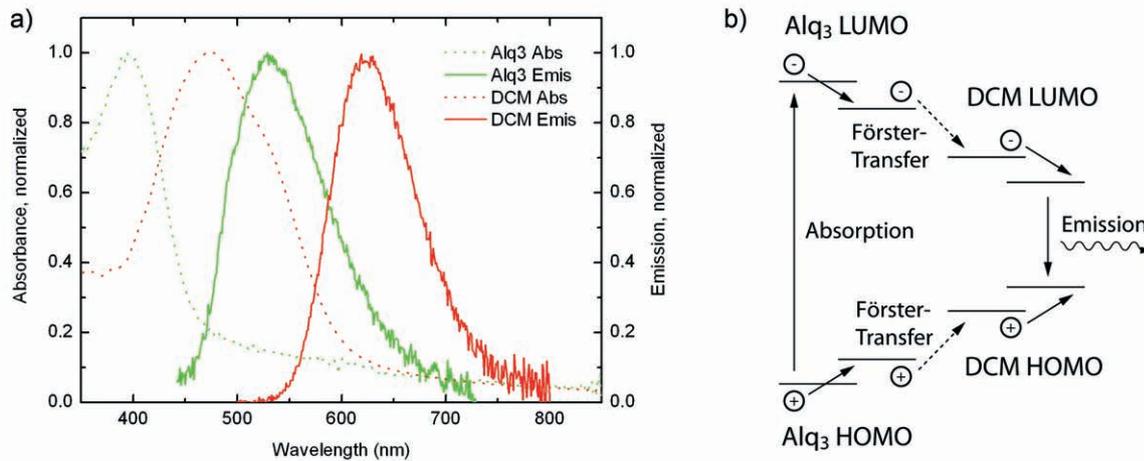
### 2.9.2 Guest/Host-Systeme

Die Effizienz einer OLED lässt sich durch eine Dotierung der emittierenden Schicht vergrößern, wenn die elektronische Struktur des Matrixmaterials (Host) und des Dotanden (Guest) aufeinander abgestimmt sind. Exzitonen wechseln dann in die energetisch günstigeren Zustände auf dem Dotanden, um dort strahlend zu rekombinieren. Diese Zustände sind stark lokalisiert, sofern die Dotierkonzentration die Grenze für die Bildung von Perkolationspfaden nicht überschreitet.

Der zugrunde liegende physikalische Prozess ist der *Förster Transfer*, der auf einer resonanten Dipol/Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien beruht [86]. Je stärker dabei das Emissionsspektrum der Matrix (Donator) und das Absorptionsspektrum des Dotanden (Akzeptor) übereinstimmen, desto effizienter ist der Übergang (Abb. 25). Der Übergang ist dabei nicht strahlend. Die Transferrate hängt ferner sehr stark vom Abstand der beteiligten Moleküle ab ( $k \propto R^{-6}$ ) [87]:

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (7)$$

wobei  $\tau$  die Lebensdauer des angeregten Zustandes auf dem Donator und  $R_0$  der effektive Förster-Radius sind. Im Abstand  $R = R_0$  vom Donator entspricht die Transferrate also etwa der Rate für spontane Emission auf dem Matrixmaterial. Für das Standardsystem Alq<sub>3</sub>:DCM beträgt  $R_0=32,5 \text{ \AA}$ , also etwa den dreifachen Radius eines Alq<sub>3</sub>-Moleküls [87]. Nimmt der durchschnittliche Abstand des roten Farbstoff-Moleküls DCM von einem angeregten Alq<sub>3</sub>-Molekül ab - verändert man also die Konzentration des Farbstoffes - so werden weniger Exzitonen auf das DCM-Molekül übertragen und die (in diesem Fall grüne) strahlende Rekombination auf dem Alq<sub>3</sub>-Molekül nimmt zu. Auf diese Weise lässt



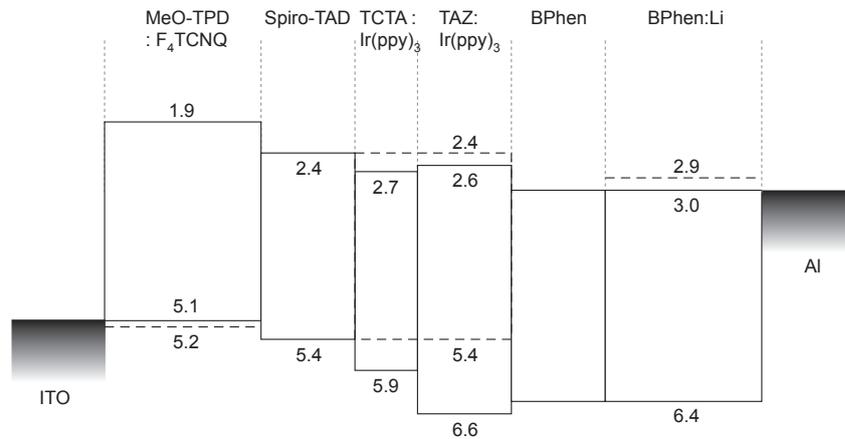
**Abbildung 25:** Der Förster-Transfer am Beispiel von DCM dotiertem Alq<sub>3</sub>. (a) Der Förster-Transfer ist umso effizienter, je mehr das Emissionsspektrum des Matrixmaterials (Host) und das Absorptionsspektrum des Dotanden (Guest) überlappen. (b) Energieschema des Förster-Transfers. Angeregte Exzitonen im Matrixmaterial relaxieren auf den energetisch günstigsten Zustand, werden dann auf den Dotanden übertragen und rekombinieren dort schließlich strahlend.

sich die Farbe der OLED zwischen der Emissionsfarbe der Matrix und der Emissionsfarbe des Dotanden einstellen [88]. Dieses Verfahren ist nicht auf die Verwendung von Small Molecules beschränkt. In [89] wurde das Einstellen der Emissionsfarbe in einem System aus Polymer und Farbstoff gezeigt. Eine zu hohe Konzentration des Farbstoffes hingegen kann aufgrund von Farbstoffansammlungen zu Exzimerbildungen führen. Exzimer zerfallen weniger effizient strahlend, was zu einer Verringerung der Lichtausbeute führt [90].

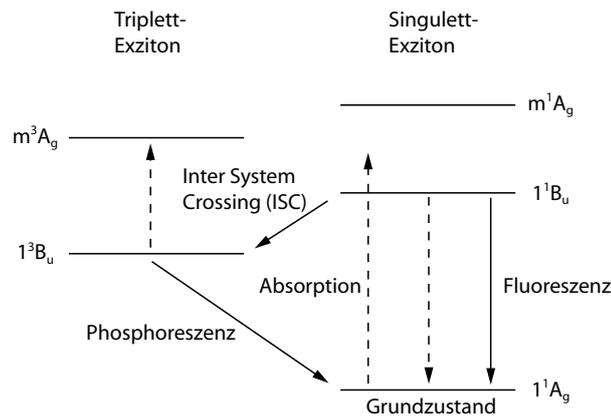
Eine Verbesserung der Effizienz einer mit Farbstoffen dotierten OLED lässt sich über das Prinzip der Doppel-Emissionsschicht erreichen (Abb. 26) [2]. Hierbei werden sowohl ein Elektronen- als auch ein Lochleiter mit einem Farbstoff (hier Ir(ppy)<sub>3</sub>) dotiert. Oft sammeln sich Ladungsträger im Fall einer einzelnen dotierten Emitterschicht an den Grenzflächen zwischen Ladungsträger- und Emitterschicht. Dabei treten Rekombinationsverluste auf. Die Doppel-Emissionsschicht bietet den Ladungsträgern die Möglichkeit, an und vor der Grenzschicht auf den Farbstoff zu wechseln und sich durch Hopping-Prozesse auf dem Farbstoff weiter zu bewegen, um dann mit einem entgegengesetzt geladenen Ladungsträger ein Exziton zu bilden und anschließend zu rekombinieren.

### 2.9.3 Triplett-Emitter

Exzitonen werden auf einem Molekül durch Absorption angeregt oder durch bipolaren Ladungszufluss geformt. Nur Exzitonen mit einem Gesamtspin  $S=0$  (Singulett-Exzitonen) können typischerweise strahlend rekombinieren (Fluoreszenz). Besitzt das Exziton einen Gesamtspin  $S=1$  (Triplett-Exziton), so ist die Rekombination „verboten“ (sehr unwahrscheinlich), da der Spin als eine Form des Drehimpulses eine Erhaltungsgröße ist und bei



**Abbildung 26:** Banddiagramm einer vakuumsublimierten OLED mit doppelter Emissionsschicht nach [2].

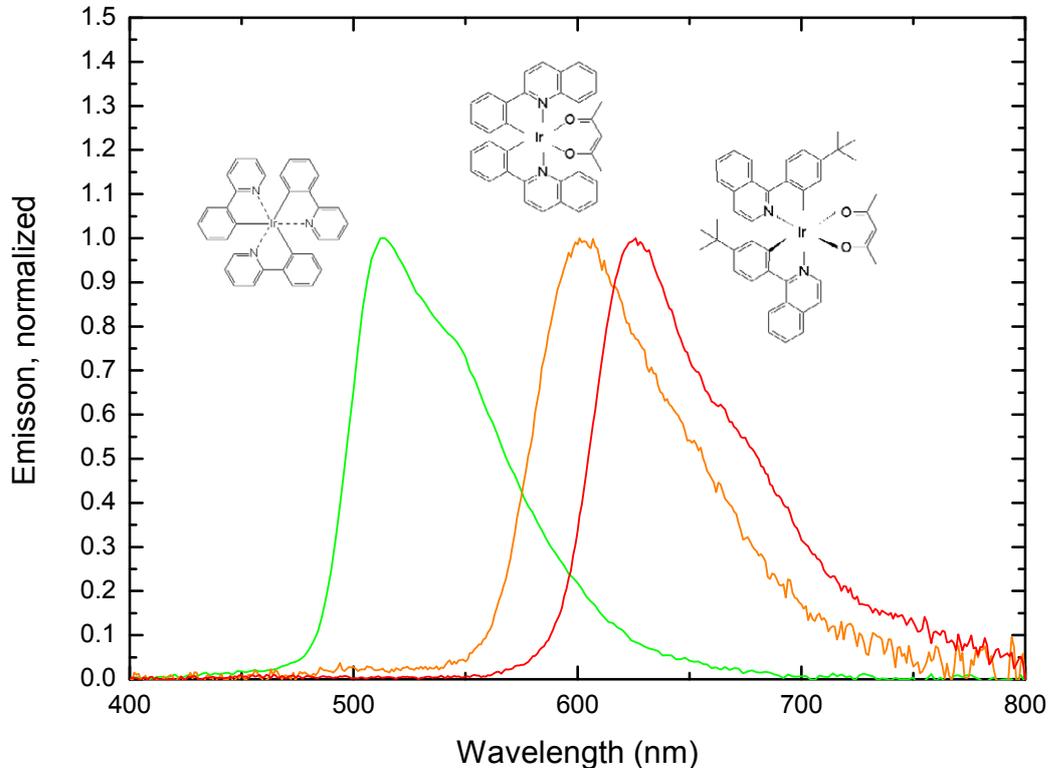


**Abbildung 27:** Vereinfachtes Energieschema eines  $\pi$ -konjugierten Moleküls oder Polymers mit grundlegenden Elektronenübergängen nach [19].

der Rekombination nicht geändert werden kann. Triplett-Exzitonen zerfallen im Allgemeinen daher über große Zeiträume nicht strahlend. Auch im Fall von optischer Anregung eines Singulett-Exzitons ist ein Zerfall zu einem energetisch günstigeren Triplett-Exziton hin möglich (Inter System Crossing, Abb. 27).

In den meisten organischen LEDs findet man entsprechend der Spin-Statistik dreimal so viele Triplett- wie Singulett-Exzitonen [91, 17]. Wenngleich es Hinweise darauf gibt, dass in manchen  $\pi$ -konjugierten Molekülen wie MeH-PPV immerhin 25-50% der durch elektrische Injektion erzeugten Exzitonen Singulett-Exzitonen sind [92, 93], so ist der Verlust durch nichtstrahlende Triplett-Übergänge in einer OLED doch signifikant.

Eine Möglichkeit, strahlende Rekombination von Triplett-Exzitonen zu erhalten, ist der Einbau von Atomen mit großer Masse, wie die Seltenen Erden Iridium oder Europium. Diese Atome besitzen eine starke Spin/Bahn-Kopplung [91], so dass der Spindrehimpuls auf den Bahndrehimpuls des Atoms übertragen werden kann und damit ein strahlender

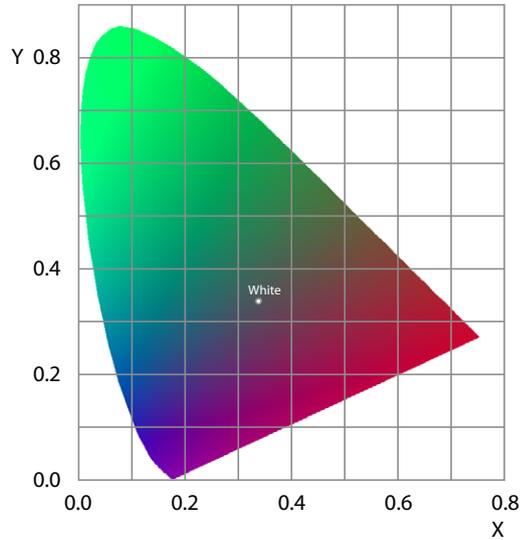


**Abbildung 28:** Die Emissionsspektren der Triplett-Emitter Ir(ppy)<sub>3</sub> (grün), Bis(2-phenyl-chinolin)-1,3-pentandionate-iridium-complex (orange) und Bis-(1-(4'-tert.-butyl-phenyl)-isochinolin)-1,3-pentandionate-iridium-complex (rot).

Zerfall (Phosphoreszenz) möglich wird. OLEDs mit diesen phosphoreszenten Farbstoffen sind daher effizienter als diejenigen mit rein fluoreszierenden Farbstoffen. Die Emissionsspektren der drei gängigen Triplett-Emitter Ir(ppy)<sub>3</sub> (grün), Bis(2-phenyl-chinolin)-1,3-pentandionate-iridium-complex (orange) und Bis-(1-(4'-tert.-butyl-phenyl)-isochinolin)-1,3-pentandionate-iridium-complex (rot) sind in Abb. 28 dargestellt.

#### 2.9.4 Kenngrößen einer OLED

Zur Charakterisierung einer OLED werden neben einer Strom/Spannungs-Kennlinie verschiedene physikalische und lichttechnische Größen herangezogen. Eine Möglichkeit, diese Größen zu bestimmen, ist die Auswertung eines kalibrierten Emissionsspektrums einer OLED.



**Abbildung 29:** Die CIE 1931 Normwertfarbtabelle. Auf dem äußeren Bogen sind die spektral reinen Farben von Blau über Grün und Gelb bis Rot aufgetragen. Die Farbsättigung nimmt bis zur Mitte des Dreiecks bei den Koordinaten (0,33/0,33) hin ab („unbunt“).

Die *Farbe* einer Lichtquelle wird üblicherweise als Ort auf der in Abb. 29 dargestellten CIE-Normwertfarbtabelle angegeben [94]. Ist die (relative) spektrale Strahlungsfunktion  $\phi(\lambda)$  einer Lichtquelle gegeben, so berechnen sich die Normfarbwerte  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  zu

$$X = k \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

$$Y = k \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

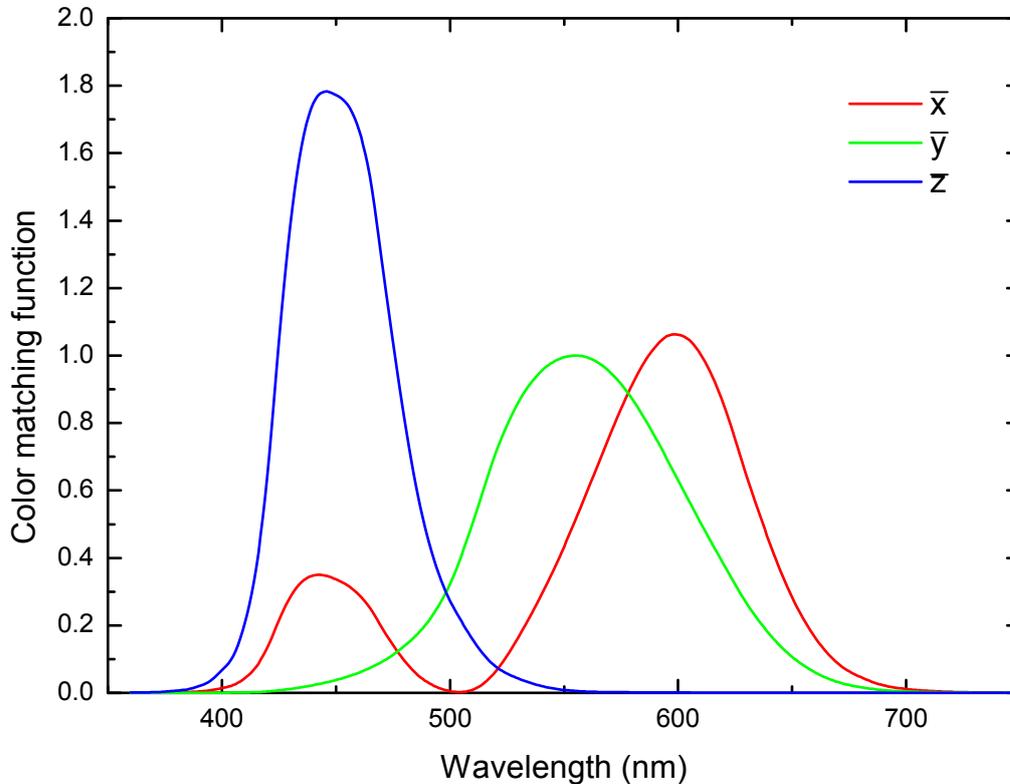
$$Z = k \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

wobei  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  und  $\bar{z}(\lambda)$  die standardisierten Normspektralwertfunktionen nach [95, 96] sind (Abb. 30).  $k$  ist eine geeignete Normierungskonstante. Die Farbtabellekoordinaten  $x$  und  $y$  entsprechen den auf  $x+y+z=1$  normierten Normfarbwerten  $X$  und  $Y$  [97].

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (11)$$

Die wenig intuitiven Normfarbwerte  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  können mittels einer Matrix-Transformation in andere Farbräume abgebildet werden. Für den Adobe-RGB Farbraum gilt beispielsweise [98]:

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,04148 & -0,969258 & 0,0134455 \\ -0,564977 & 1,87599 & -0,118373 \\ -0,344713 & 0,0415557 & 1,01527 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (12)$$



**Abbildung 30:** Die Normspektralwertfunktionen.  $\bar{y}$  entspricht dabei der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tageslicht  $V(\lambda)$ .

Analog zu  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sollten auch die RGB-Werte normiert werden:  $r+g+b=1$ . Diese Zahlentripel geben an, in welchem Verhältnis man die Grundfarben Rot, Grün und Blau miteinander mischen muss, um die jeweilige Farbe zu erhalten.

Die *Helligkeiten* von Lichtquellen können sowohl im physikalischen als auch im für Anwendungen relevanten lichttechnischen Wertesystem angegeben werden. Tab. 4 stellt die physikalischen und lichttechnischen Messgrößen einander gegenüber. Die lichttechnischen Größen berücksichtigen dabei die unterschiedliche Empfindlichkeit des menschlichen Auges für verschiedene Wellenlängen. Entsprechend ist der Lichtstrom definiert durch:

$$\Phi = K_m \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{e\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (13)$$

wobei  $K_m = 683 \text{ lm/W}$  und  $\lambda_1 = 380 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda_2 = 780 \text{ nm}$  die Grenzen des sichtbaren Bereiches sind.  $V(\lambda)$  beschreibt die spektrale Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tageslicht und ist identisch zu  $\bar{y}$ . Der Mensch nimmt also grüne Leuchtmittel heller wahr als rote oder blaue mit der gleichen physikalischen Strahlungsleistung.

Die Leuchtdichte  $L$  ist mit dem Lichtstrom  $\Phi$  durch

Radiometrisch	Einheit	Photometrisch	Einheit
Strahlungsleistung $\Phi_e$	W	Lichtstrom $\Phi$	lm
Strahldichte $L_e$	W/m <sup>2</sup> sr	Leuchtdichte L	cd/m <sup>2</sup>
Strahlstärke $I_e$	W/sr	Lichtstärke I	cd
Bestrahlungsstärke $E_e$	W/m <sup>2</sup>	Beleuchtungsstärke E	lx=lm/m <sup>2</sup>

**Tabelle 4:** Gegenüberstellung der physikalischen und der lichttechnischen Messgrößen einer Lichtquelle [97].

$$L = \frac{d^2\Phi}{d\Omega dA \cos \epsilon} \quad (14)$$

verknüpft, wobei  $d^2\Phi$  den von der Fläche  $dA$  in den Raumwinkel  $d\Omega$  abgestrahlten Lichtstrom beschreibt.  $\epsilon$  ist der Winkel zwischen der Betrachtungsrichtung und der Flächennormalen der leuchtenden Fläche. Umgekehrt lässt sich der Lichtstrom aus einer bekannten Leuchtdichte verteilen ableiten. Der einfachste Fall ist der eines Lambert'schen Strahlers, bei dem die Leuchtdichte nicht vom Blickwinkel des Betrachters abhängt. Es gilt dann für die Abstrahlung einer leuchtenden Fläche  $A$  in den Halbraum:

$$\Phi = \pi \cdot A \cdot L \quad (15)$$

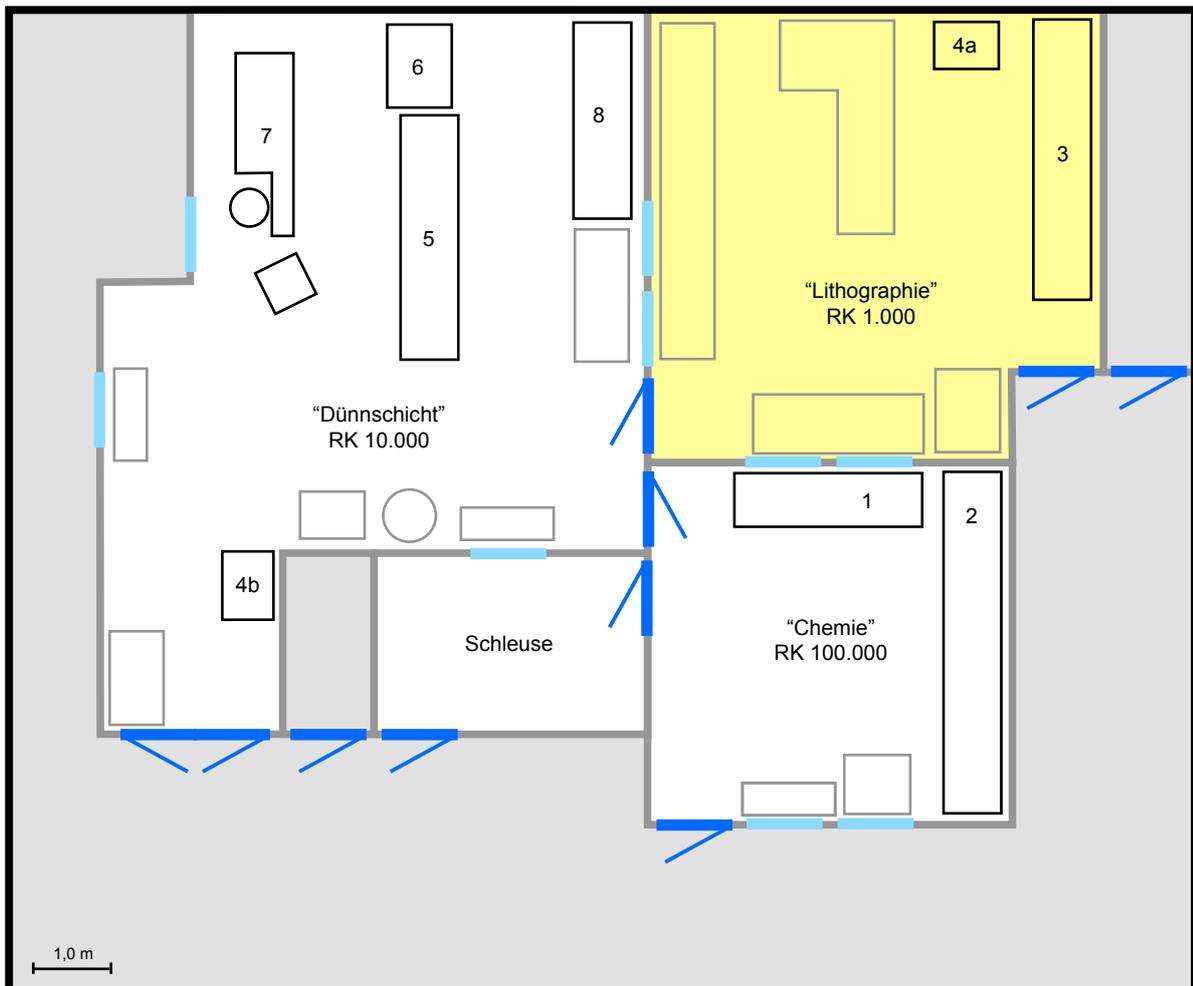
Die Annahme eines Lambert'schen Strahlers ist für eine OLED genau genommen nicht möglich. Da Dünnschichtbauelemente im Allgemeinen gleichzeitig einen Wellenleiter bilden, wird das in der OLED erzeugte Licht nicht vollständig aus der Frontfläche des Bauelementes ausgekoppelt. Licht, das unterhalb des Totalreflexionswinkels auf die Glasfläche trifft, koppelt in den Wellenleiter ein und wird zur Seite aus dem Substrat abgestrahlt. Der absolute Lichtstrom einer OLED ist daher nur schwer zu messen.

Aus den in Tab. 4 aufgeführten lichttechnischen Größen, können Effizienzen für Lichtquellen abgeleitet werden. Üblicherweise werden die *Power Efficiency* (in lm/W) und die *Current Efficiency* (in cd/A) angegeben<sup>1</sup>. Letztere hängt nicht von der Spannung ab und ermöglicht im Fall einer OLED somit eine Beurteilung des Bauelementes unabhängig von Injektionsverlusten, die sich in höheren Spannungen niederschlagen. Die *Current Efficiency* stellt damit eine Art (mit  $V(\lambda)$ ) gewichtete Quanteneffizienz dar.

<sup>1</sup>Die Bezeichnungen für die Effizienzen in lm/W bzw. cd/A sind weder in der deutschen noch in der englischen Literatur einheitlich gewählt. Oft findet man auch die Bezeichnungen *Luminous Efficiency* oder *Efficacy* für die Effizienzen wahlweise in lm/W oder cd/A. In dieser Arbeit werden die Bezeichnungen *Power Efficiency* und *Current Efficiency* benutzt, weil sie dem Namen nach einen guten Rückschluss auf die technische Bedeutung zulassen. Im Deutschen wird für die *Power Efficiency* oft der Begriff *Lichtausbeute* verwendet, für die Effizienz in cd/A hingegen existiert keine deutsche Übersetzung.

### 3 Präparationstechniken

#### 3.1 Konzeption eines Glovebox-Clusters



**Abbildung 31:** Layout des Reinraumlabor am LTI. Die Prozessstationen eines organischen Halbleiterbauelements sind nummeriert.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Infrastruktur zu Prozessierung von organischen Halbleiterbauelementen im neuen Reinraum des Lichttechnischen Institutes geplant und aufgebaut. Hierbei galt es, die folgenden Randbedingungen zu beachten:

- Organische Halbleiter sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff. Alle Prozesse, an denen organische Halbleiter direkt oder indirekt beteiligt sind, müssen daher unter Schutzgas ( $N_2$ ) stattfinden.
- Die Prozesse sollten in möglichst sauberer Umgebung stattfinden, da selbst noch Staubkörner in Mikrometergröße ein Nano-Bauelement sofort zerstören.

- Die Wege zwischen den einzelnen Prozessstationen sollten minimal sein, um Verunreinigungen zu vermeiden.
- Die Charakterisierung muss unter Schutzgas erfolgen.

Die Schutzgas-Atmosphäre wird durch die Verwendung von Gloveboxen (Handschuhboxen) sichergestellt. Die Entscheidung fiel auf Stickstoff als Schutzgas, da Argon im Dauerbetrieb zu kostspielig geworden wäre und auch die Anschaffung der Boxen erheblich höhere finanzielle Mittel erfordert hätte.

Die Einbettung des Prozesses in den Reinraum ist in Abb. 31 dargestellt. Die Prozessstationen sind dabei in der Reihenfolge der Probenherstellung nummeriert:

1. **Glas-Schneideplatz:** Glas- und ITO-beschichtete Substrate werden hier zugeschnitten. Da das Schneiden von Glas eigentlich ein Reinraum-untauglicher Prozess ist, findet er im Raum mit der schlechtesten Reinraumklasse (RK) statt. Aufgrund der Sauberkeitsverhältnisse im Grauraum, stellt das Schneiden des Glases außerhalb des Reinraums keine Alternative dar. Das Schneidegerät (Eigenbau) wurde direkt neben einem Digestorium im „Chemie“-Raum (RK 100.000) aufgestellt.
2. **ITO-Strukturierung:** Da die ITO-Strukturierung mit Salzsäure erfolgt, muss ein Abzug zur Verfügung stehen.
3. **Reinigung:** Die Reinigung der Substrate erfolgt im saubersten Raum („Lithographie“, RK 1.000) an einer Naßbank.
4. **Plasmabehandlung:** Unmittelbar nach der Reinigung der Substrate erfolgt eine Aktivierung der Oberflächen im Sauerstoffplasma. Der ursprüngliche Plasmaverascher (MRC 100, Firma Cambridge Technologies) (a) musste wegen eines technischen Defektes nach einiger Zeit ausgemustert werden. Das Ersatzgerät (Firma Plasma Technology) ließ sich aus technischen Gründen nicht in der Nähe der Naßbänke aufbauen, sondern musste im „Dünnschicht“-Raum (RK 10.000) installiert werden (b).
5. **Glovebox zu Flüssigprozessierung:** Die Glovebox für die Flüssigprozessierung organischer Halbleiter (Sonderanfertigung Firma Mecalab) wurde in zwei Teile gegliedert, die unabhängig voneinander betrieben werden können. Im Fall der Wartung einer der beiden Boxen bleibt die andere somit in Betrieb. Im einen Teil befinden sich ein Kühlschrank (4°C) zur Lagerung wärmeempfindlicher Substanzen, eine Feinwaage (Sartorius CP225D, Genauigkeit 0,01 mg) sowie ein kleiner Vorrat an Lösungsmitteln. Im anderen Teil befinden sich ein Spincoater (RC-5, Firma Suss Microtec), ein Vakuumofen, ein UV-Belichter (Eigenbau) für photovernetzende Schichten sowie eine Schleusenkammer zur Aufdampfanlage (6). Dieser Teil der Glovebox verfügt außerdem über einen laminaren Gasstrom, der die Reinraumklasse 100 in dieser Box garantiert. Zur Adsorption verdunsteter Lösungsmittel wird das umgewälzte Schutzgas durch einen Aktivkohlefilter geleitet.

6. **Aufdampfanlage für Elektronenstrahl-Verdampfung und ITO-Sputter-Prozesse:** Über die Schleusenkammer aus der Glovebox (5) können Proben ohne Kontamination mit Sauerstoff oder Wasser in diese Anlage (Univex 350, Firma Leybold) eingebracht werden. Die Elektronenstrahl-Verdampfung eignet sich besonders für Materialien mit hohen Schmelzpunkten wie Platin oder für viele Dielektrika.
7. **Aufdampfanlage für Metalle und organische Schichten:** (Spectros, Firma Lesker) Hier können flüssigprozessierte OLEDs oder OSCs mit Kathoden versehen werden. Außerdem stehen vier Effusionszellen für das Verdampfen organischer Materialien im Hochvakuum (HV) bis 600°C zur Verfügung. Die Aufdampfanlage ist an eine Glovebox angeschlossen und kann durch diese beladen werden.
8. **Charakterisierung:** In dieser Box steht ein vollautomatisches Messsystem (Eigenbau, siehe Kap. 4.1) zur Charakterisierung von OLEDs, OSCs und organischen Photodetektoren (OPDs) zur Verfügung. Teil dieses Equipments ist ein Solarsimulator (300 W, Firma Oriol), mit dem das Sonnenspektrum zur Bestrahlung der Solarzellen möglichst naturgetreu nachgebildet werden kann.

Der Transport der Proben zwischen den Gloveboxen unter Schutzgas erfordert sauerstoff- und wasserdichte Behälter. Als einfachste und kostengünstigste Lösung haben sich Frühstückboxen bewährt. Da Kunststoffbehälter grundsätzlich keine gute Sauerstoffbarriere bilden, werden die Proben schnellstmöglich von einer Glovebox zur nächsten befördert. Die beste Dichtigkeit zeigten bei eingehenden Tests mit Sauerstoffempfindlichen Kalzium-Schichten die Behälter vom Typ „Lock-Lock“ der Firma Hana Cool.

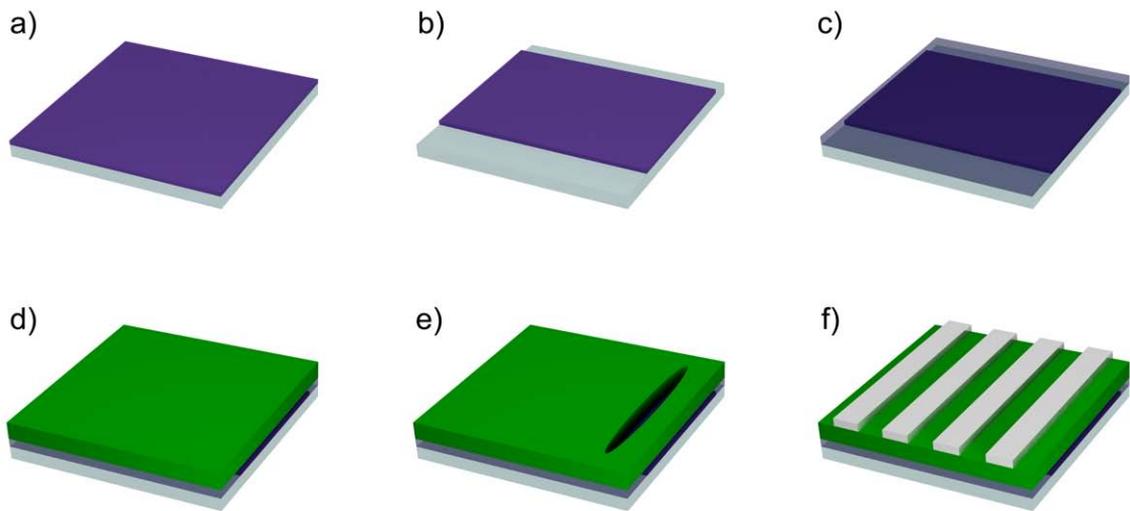
Ein automatisches Filmziehgerät (ZAA 2300, Firma Zehntner) mit einer Universalrakel (ZUA 2000, Spalthöhe 5-3000  $\mu\text{m}$  einstellbar) steht zur Verwendung unter einem Abzug im „Chemie“-Raum zur Verfügung. Für erste Versuche zur Substratbeschichtung mit einer Rakel wurde auf die Schutzgas-Atmosphäre vorübergehend verzichtet.

### 3.2 Probengeometrien

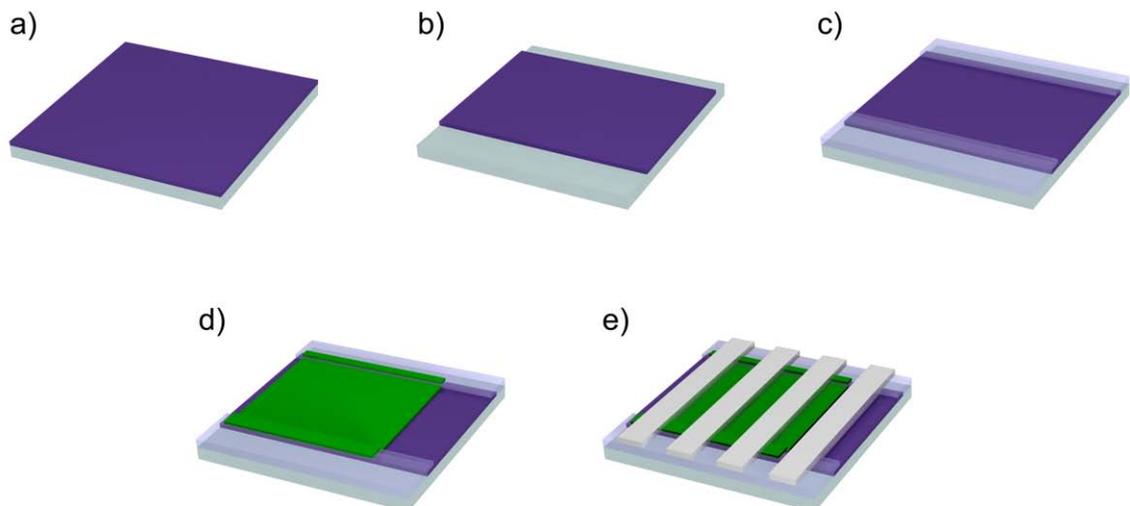
Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden vier unterschiedliche Proben- bzw. Substratlayouts für OLEDs und OSCs entworfen und verwendet.

Die einfachste Geometrie steht für die Polymersolarzellen zur Verfügung (Abb. 32). Auf einem 16x16 mm<sup>2</sup> großen Substrat wird die ITO-Anode strukturiert. Darauf werden per Spincoating die Lochtransportschicht aus PEDOT:PSS und die absorbierende Schicht aufgetragen. Bevor die Kathoden durch eine Schattenmaske in der Vakuumkammer aufgedampft werden, müssen die Polymerschichten unter dem rechten Metallkontakt entfernt werden (Kratzen), damit über die abgeschiedene Metallschicht später die ITO-Anode kontaktiert werden kann. Zum Vermessen können nun mit einer geeigneten Klemme alle vier Kontakte (1 Anode, 3 Kathoden) auf einmal kontaktiert und mit Hilfe eines Multiplexers nacheinander alle drei Kathoden gegen die Anode vermessen werden. Diese Vorgehensweise spart viel Zeit und erhöht somit den Durchsatz.

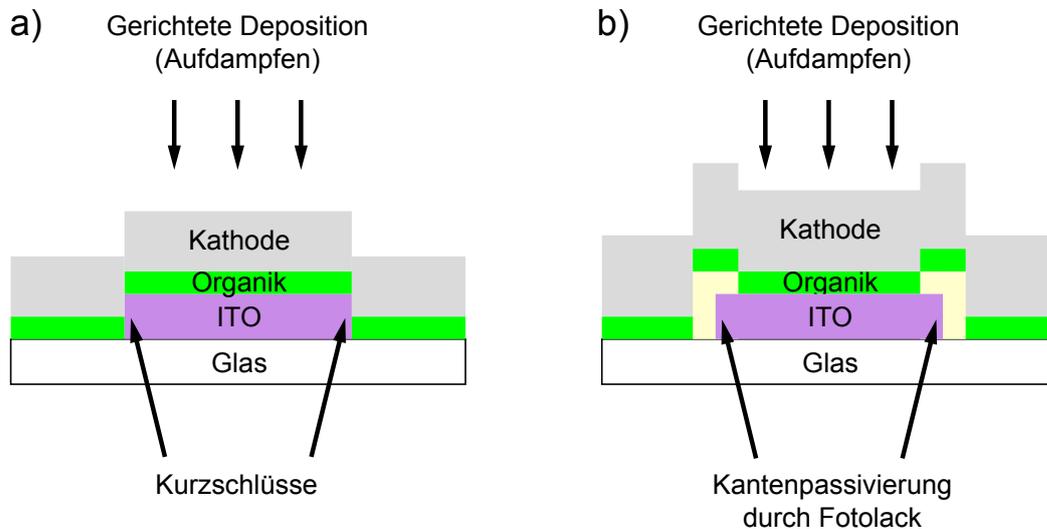
Im Fall von vakuumprozessierten OSCs gibt es eine zusätzliche Anforderung an die Substrate: Bei einem etwa 100 nm dicken Bauelement und einer 125 nm hohen ITO-Kante



**Abbildung 32:** Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymersolarzellen. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) Beschichtung mit PEDOT:PSS, (d) Beschichtung aktive Schicht, (e) Freilegen des Anodenkontaktes und (f) Deposition der Kathode. Substratgröße:  $16 \times 16 \text{ mm}^2$ .



**Abbildung 33:** Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten vakuumprozessierten Solarzellen. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) ITO-Kanten-Passivierung mit einem transparenten Lack, (d) Verdampfung der aktiven Schicht durch eine Schattenmaske und (e) Deposition der Kathode. Substratgröße:  $16 \times 16 \text{ mm}^2$ .

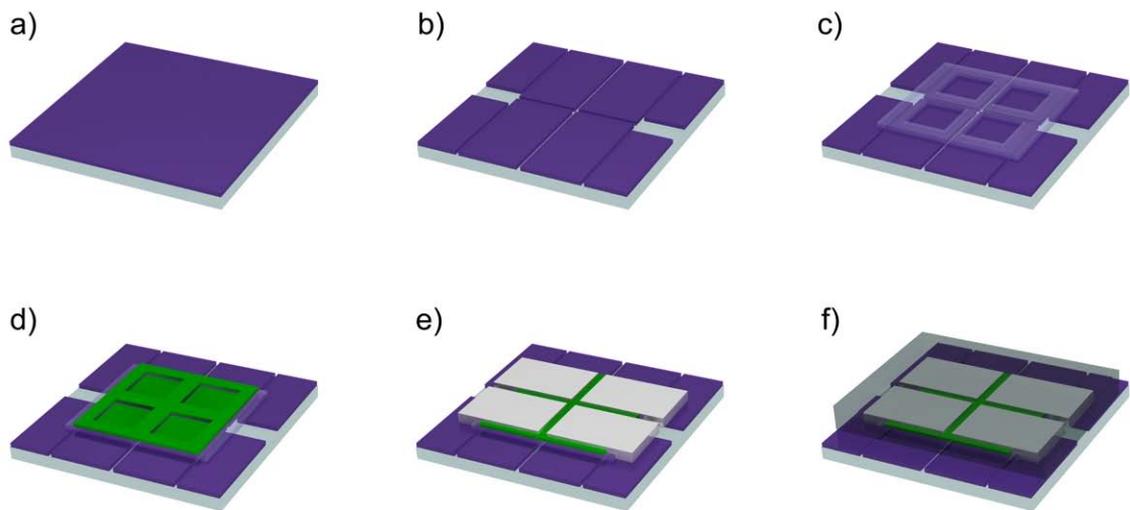


**Abbildung 34:** Schematischer Querschnitt durch eine OLED oder OSC. a) Beim Aufdampfen dünner organischer Schichten (typ. < 100 nm) auf eine vergleichsweise dicke ITO-Schicht (125 nm) entstehen Kurzschlüsse an der Strukturierungskante des ITO. b) Kurzschlüsse können durch die Passivierung der Kante mit Fotolack vermieden werden.

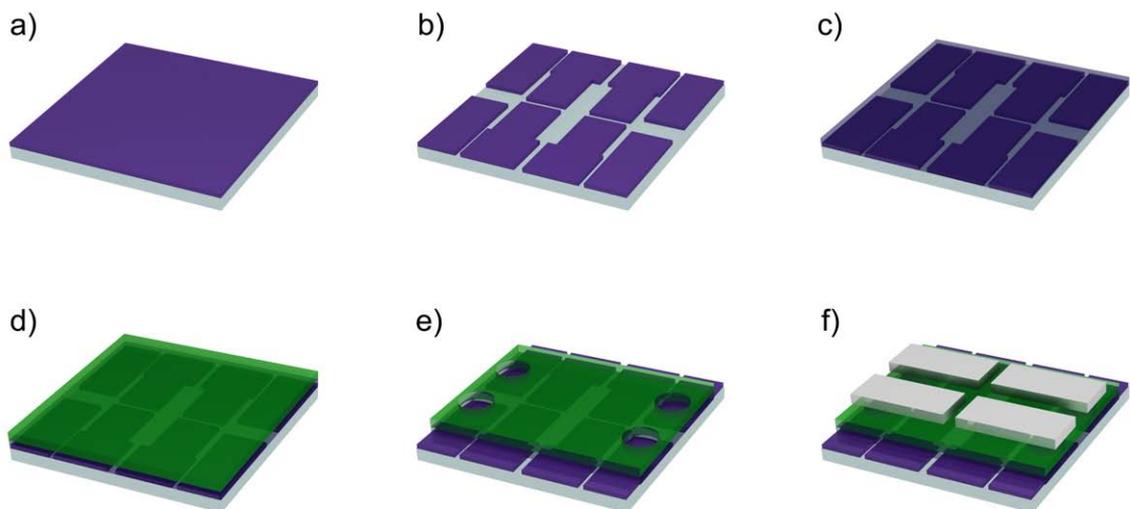
kommt es im späteren Betrieb zwischen diesen Kanten und den Kathoden unweigerlich zu Feldüberhöhungen und zu Kurzschlüssen. Dementsprechend müssen die Kanten mit einem Lack in einem zusätzlichen Schritt passiviert werden (Abb. 34). Diese Passivierung ist bei Polymerbauelementen nicht nötig, da die Flüssigkeit beim Auftragen den Höhenunterschied zwischen der ITO-Schicht und dem Glas ausgleicht.

Beim Bau von OLEDs müssen nochmals weitere Rahmenbedingungen beachtet werden. Die aktive leuchtende Fläche der OLEDs wäre bei dem OSC-Layout zu klein, um eine zuverlässige Charakterisierung mit dem geplanten Messaufbau (Kap. 4.1) durchzuführen. Somit muss ein größeres Substrat (25x25 mm<sup>2</sup>) gewählt werden. Ferner sollen die OLEDs verkapselt werden können, um sie ohne Beschädigung auch außerhalb der Schutzgas-Atmosphäre betreiben zu können. Dabei ist wiederum darauf zu achten, dass nur ITO-Kontakte aus einer verkapselten OLED nach außen geführt werden können. Aluminium- oder gar Kalzium-Kontakte bieten dem Sauerstoff der Umgebung eine Möglichkeit, in das Bauelement hinein zu diffundieren und es zu zerstören. Die Probengeometrie für vakuumprozessierte OLEDs ist in Abb. 35 dargestellt. Die mittleren vier ITO-Finger übernehmen die Funktion der Anode. Die äußeren vier Finger stellen den Kontakt zur Kathode her. Ein weiterer Vorteil dieser Geometrie ist, dass nun auch die Anoden aller Bauelemente auf einem Substrat unabhängig voneinander sind und nicht wie im OSC-Layout durch nur einen Kontakt erreicht werden. Abb. 37 zeigt Fotos von OLEDs im Betrieb, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden.

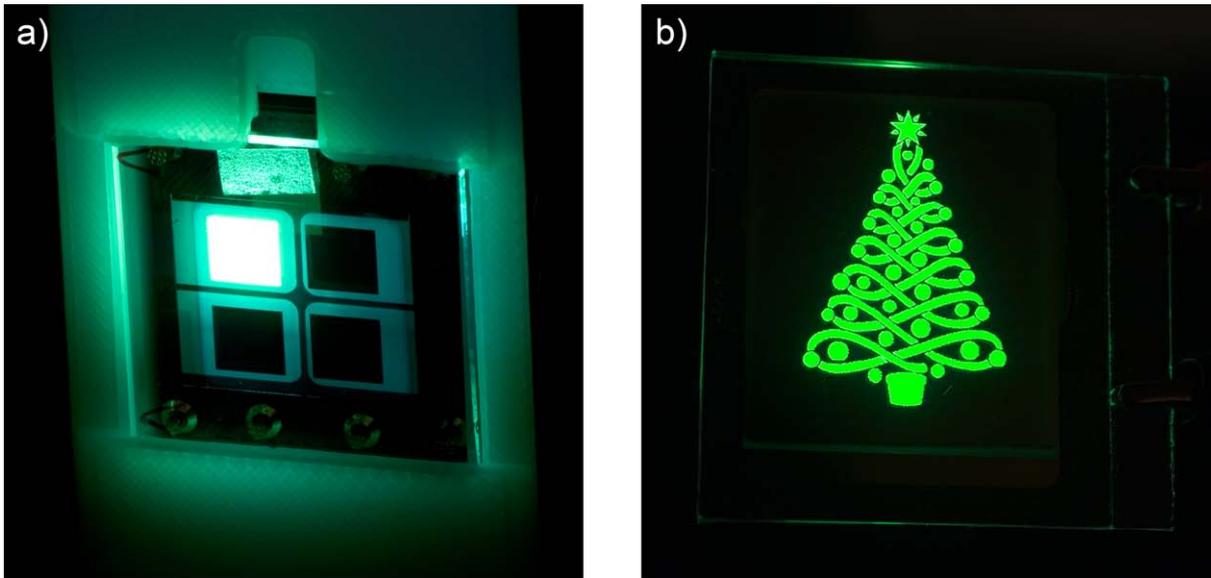
Für flüssigprozessierte OLEDs vereinfacht sich die Geometrie insofern wieder, dass keine ITO-Kanten-Passivierung mit Lacken vorgenommen werden muss (Abb. 36). Da die abgeschiedenen Filme prinzipbedingt aber das ganze Substrat bedecken, müssen die Kontaktstellen zwischen den äußeren ITO-Fingern und den Kathoden vor dem Aufdampfen



**Abbildung 35:** Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten vakuumprozessierten OLEDs. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) ITO-Kanten-Passivierung mit einem transparenten Lack, (d) Verdampfung der aktiven Schicht durch eine Schattenmaske, (e) Deposition der Kathode und (f) VerkapSELUNG. Substratgröße:  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ .



**Abbildung 36:** Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymer-OLEDs. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) Beschichtung mit PEDOT:PSS, (d) Beschichtung aktive Schicht, (e) Freilegen des Anodenkontaktes und (f) Deposition der Kathode. Eine VerkapSELUNG ist analog zur VerkapSELUNG von Aufdampf-OLEDs möglich. Substratgröße:  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ .



**Abbildung 37:** (a) Photo einer aufgedampften OLED mit  $\text{CBP:Ir(ppy)}_3$  als Emitterschicht im Messaufbau. (b) Durch geeignete Strukturierung des Passivierungslackes lässt sich nahezu jede Form einer leuchtenden Fläche herstellen.

der Kathoden von den organischen Materialien befreit werden. Zum Verkapseln sind die Polymer-OLEDs grundsätzlich nur bedingt geeignet, da der Polymerfilm aus der Versiegelung heraus reichen würde und Sauerstoff durch ihn eindiffundieren könnte.

Grundsätzlich eignen sich beide OLED-Geometrien auch zur Herstellung von Solarzellen. Wenn die Solarzellen verkapselt werden sollen, so muss auch für OSCs die OLED-Struktur verwendet werden. Da für OSCs im Labor zur Charakterisierung aber eine kleinere Fläche ausreicht, wäre die Verwendung der  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  großen Substrate eine Verschwendung von ITO-Glas. Außerdem fiel die praktische Kontaktierung der OSCs mit nur einer Klemme weg.

### 3.3 Substratvorbereitung

Basis der in dieser Arbeit hergestellten organischen Bauelemente sind mit 125 nm Indium-Zinnoxid (ITO) beschichtete Glassubstrate der Firma Merck, Typ 300 735 XO, mit einem vom Hersteller spezifizierten Oberflächenwiderstand von  $< 20 \Omega/\square$  (typisch:  $13 \Omega/\square$ ). Die Strukturierung der ITO-Oberfläche erfolgt durch fünfminütiges Ätzen in Salzsäure (37%ig) unter Zugabe von Zinkpulver. Die Bereiche des ITOs, die dabei nicht entfernt werden sollen, werden durch Fotolack (Prozess siehe Tab. 5) geschützt. Die Belichtung der Lackschicht erfolgt durch eine Schatten-Folienmaske auf einem UV-Platinenbelichter. Mögliche Salzsäurereste auf den Substraten wurden unmittelbar nach dem Ätzvorgang unter fließendem Reinstwasser entfernt. Bei der Herstellung von OSCs kann das Abdecken des ITOs während des Ätzvorgangs der einfacheren Struktur wegen mit Tesafilm erfolgen. Eventuell verbleibende Kleberückstände auf dem Substrat nach Abziehen des Tesafilms werden mit Toluol entfernt.

Schritt	Details
Reinigen	15 min Aceton, 15 min Isopropanol
Substrat dehydrieren	20 min/150°C
Plasmareinigung	2 min, 300 W, O <sub>2</sub> -Fluss 30 sccm
Belackung	Spincoater: 1,4 ml Lack mit gleichmäßig verteilen 350 U/min, Ramp 9, 5 s 2400 U/min, Ramp 9, 30 s (für 1,6 μm Lackdicke)
Prebake	90 s/100°C
Belichten	60 s bei 1,5 mW/cm <sup>2</sup> (UV)
Entwicklung	Entwickler ma-D 331 35 s (+5 s je weiterer Entwicklung)
Stop-Bad	Entwicklung in Wasser abrechen
Spülen	mit Wasser abspülen
Trocknen	mit Stickstoff trocknen
Postbake	180 s/100°C
Ätzen	5 min in 37 %iger Salzsäure unter Zugabe von Zinkpulver
Spülen	mit Wasser abspülen
Lack entfernen	im Aceton-Bad

**Tabelle 5:** Lithographie-Prozess zur Strukturierung von ITO-Substraten mit dem Positiv-Fotolack ma-P 1215.

Wenn die Substrate für vakuumprozessierbare Bauelemente verwendet werden sollen, so muss die geätzte Kante des ITO passiviert werden (Kap. 3.2). Diese Passivierung erfolgt mit dem Fotolack SU-8 (Firma MicroChem Corporation, MCC). Dieser Lack zeichnet sich durch eine extrem hohe Beständigkeit aus. Der detaillierte Prozess ist in Tab. 6 dargestellt. Die Substrate müssen nach allen Heizschritten unbedingt langsam abkühlen, da der Lack sonst unter Spannung gerät und reißt.

Da diese Prozesse sehr aufwendig sind, hat es sich im Sinne eines höheren Durchsatzes bewährt, neun bzw. sechzehn Substrate zunächst als ein Substrat zu prozessieren und erst später auseinander zu schneiden.

Die Substrate werden unmittelbar vor der weiteren Verarbeitung für jeweils 15 Minuten in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Bei SU-8-belackten Proben wird die Reinigung mit Aceton ausgesetzt, da Beschädigungen des Lackes durch Aceton nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnten.

Im Anschluss werden die Proben für 120 s einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt (Leistung 300 W, Sauerstoff-Fluss 30 sccm), um letzte organische Rückstände auf der Substratoberfläche zu entfernen und die Oberfläche zu aktivieren. Die Aktivierung geschieht durch Anlagerung von Sauerstoff an die ITO-Oberfläche, wodurch diese polar/hydrophil wird. Infolge dessen erhöht sich die Benetzbarkeit der Oberfläche durch wasserbasierte Lösungen wie PEDOT:PSS. Ein positiver Nebeneffekt der Sauerstoff-Anlagerung ist die Erhöhung der Austrittsarbeit des ITOs, was bei OLEDs im Allgemeinen zu einer geringeren Injek-

Schritt	Details
Reinigen	15 min Aceton, 15 min Isopropanol
Substrat dehydrieren	Hotplate, 20 min/150°C
Plasmareinigung	2 min., 250W, O <sub>2</sub> -Fluss 30 sccm
Belackung	Spincoater: 2,2 ml Lack gleichmäßig verteilen 500 U/min, Ramp 5, 5 s 4000 U/min, Ramp 5, 30 s
Prebake	120 s/65°C, 240 s/96°C Lackspritzer auf Rückseite mit Aceton entfernen
Belichtung	35 s bei 1,5 mW/cm <sup>2</sup> (UV)
Postbake	80 s/65°C, 80 s/96°C
Entwicklung	Entwickler mr-Dev 600, 60 s
Stop-Bad	Entwicklung in Isopropanol abrechen und anschließend mit Isopropanol abspülen
Trocknung	mit Stickstoff trocknen
Reflow	180 s/125°C
Hardbake	60 s/65°C, 80 s/96°C, 120 s/180°C

**Tabelle 6:** Prozess zur Kantenpassivierung von ITO-Substraten mit dem Negativ-Fotolack SU-8 (der Prozess wurde gegenüber den Herstellerempfehlungen angepasst).

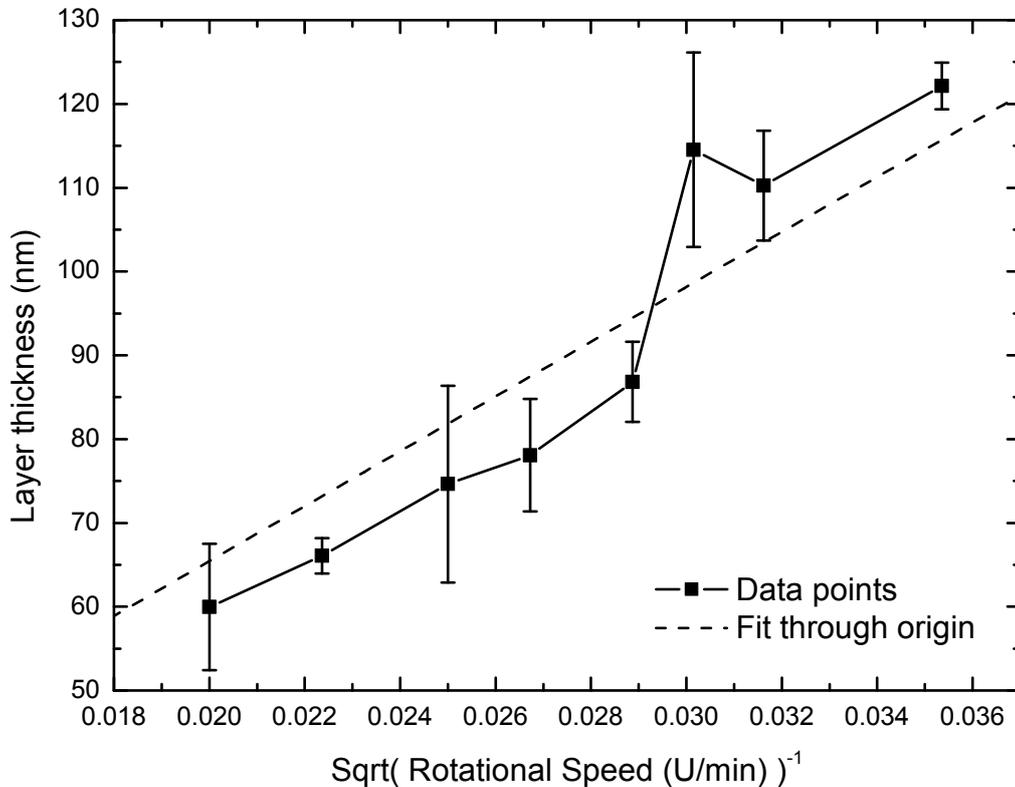
tionsbarriere führt. In einer OSC können Löcher entsprechend leichter extrahiert werden [99].

Im Fall von vakuumsublimierten Bauelementen erfolgt anschließend eine Behandlung der Oberfläche mit Phosphorsäure. Phosphorsäure passiviert die Oberfläche des ITOs und schafft damit ideale Grenzflächenbedingungen für Phthalocyanine [100].

### 3.4 Flüssigprozessierung durch Spincoating

Für die Experimente in dieser Arbeit wurde ein in eine Glovebox eingebauter Spincoater der Marke Suss MicroTec RC-5 verwendet. Die Glovebox verfügt über einen Laminarflow, um die Verunreinigungen durch Staub beim Spincoaten zu minimieren. Der Spincoater selbst besitzt einen Deckel, um den Prozessraum gegenüber der Umgebung abzuschließen. Das Trocknen der Schichten erfolgt damit unter Lösungsmittelatmosphäre.

Das Herstellen von organischen Bauelementen durch Spincoating unterliegt einer Beschränkung durch die verwendeten Lösungsmittel. Werden zwei Schichten aufeinander aufgebracht, so muss darauf geachtet werden, dass das Lösungsmittel der oberen Schicht nicht die darunter liegende Schicht wieder an- bzw. ablöst. Eine Verträglichkeit der Lösungsmittel kann erreicht werden, wenn die Schichten abwechselnd aus polaren (z.B. Wasser, Alkohole) und unpolaren (z.B. Toluol, Xylol) Lösungsmitteln abgeschieden werden. Die Polarität von Lösungsmitteln geht auf die atomare Zusammensetzung der Moleküle zurück. Haben zwei benachbarte Atome in einem Molekül signifikant voneinander abweichende Elektronegativitäten, so verschieben sich die Bindungselektronen zu dem Atom mit der höheren Elektronegativität und es entsteht ein elektrischer Dipol. Moleküle, die ebenfalls elektrische Dipole oder Ladungen besitzen lösen sich im Allgemeinen in pola-



**Abbildung 38:** Ermittelte Abhängigkeit der Schichtdicke von P3HT:PCBM von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spincoaters.

ren Lösungsmitteln. Moleküle ohne elektrische Dipole wechselwirken über Van-der-Waals-Kräfte besser mit unpolaren Lösungsmitteln.

Der Übergang zwischen polaren und unpolaren Lösungsmitteln ist fließend, da Dipole in unterschiedlichen Stärken auftreten können. Eine Vorhersage über die Löslichkeit eines Moleküls in einem Lösungsmittel ist nur bedingt möglich. Meistens lässt sich das optimale Lösungsmittel nur experimentell ermitteln.

Zur Herstellung einer flüssigprozessierten organischen Solarzelle wird die Oberfläche eines in Kap. 3.3 beschriebenen Substrates im Plasmaverascher aktiviert. Unmittelbar nach der Plasmabehandlung der ITO-Anode wird das p-leitende PEDOT:PSS aus einer 1:1 verdünnten wässrigen Lösung aufgetragen. Die durch das Plasma polarisierte Substratoberfläche bewirkt hierbei eine gute Benetzbarkeit durch die wässrige Lösung. PEDOT:PSS (Baytron VP AI 4083 oder Baytron PH 500) wird bereits in Lösung vom Hersteller geliefert. Um Lösungsmittelreste aus dem PEDOT:PSS-Film zu entfernen, werden die beschichteten Substrate im Vakuumofen bei 120°C für 30 Minuten ausgeheizt. Es folgt die Beschichtung des Substrates mit der absorbierenden Schicht aus

P3HT:PCBM. Beide Stoffe sind im Verhältnis 1:0.9 [101] in 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Die Konzentration des Feststoffes im Lösungsmittel bestimmt die Schichtdicke. Erfahrungen haben gezeigt, dass 40-50 mg/ml gut gelöst werden können. Bei höheren Konzentrationen ist die Lösung übersättigt und Feststoff fällt aus.

Neben der Konzentration hängt die resultierende Schichtdicke empfindlich von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spincoaters ab, wie Abb. 38 im Fall von P3HT:PCBM aus 1,2-Dichlorbenzol zeigt. Empirisch lässt sich der folgende Zusammenhang zwischen der Schichtdicke  $d$  und der Rotationsgeschwindigkeit  $U$  bzw. Konzentration  $k$  ableiten (siehe Regressionsgerade in Abb. 38):

$$d \propto \frac{k_{mg/ml}}{\sqrt{U}} \quad (16)$$

Ein Vorschleudern der Schicht bei niedrigen Umdrehungszahlen begünstigt eine bessere Verteilung der Lösung über das Substrat.

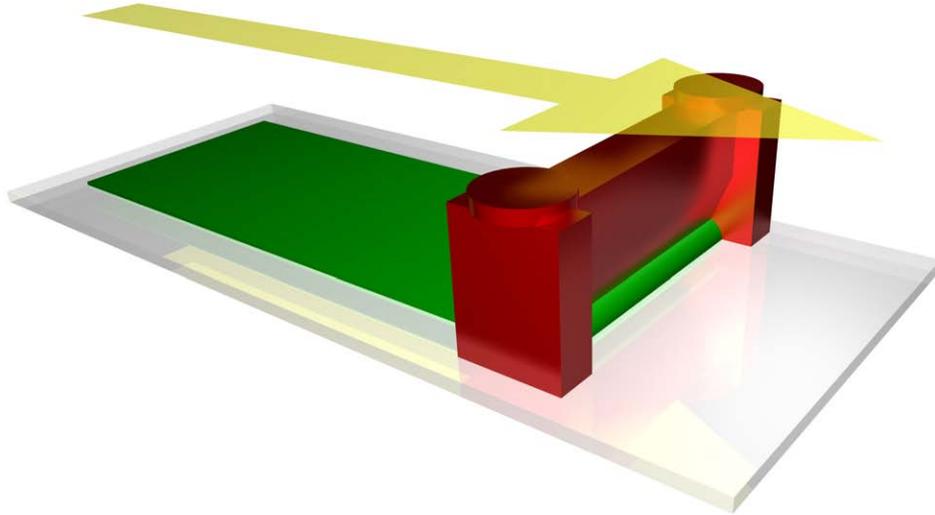
Abschließend wird eine Kathode aufgebracht. Hierzu werden die Substrate in der Aufdampfanlage (HV,  $5 \times 10^{-7}$  mbar) zuerst mit 50 nm Kalzium und dann mit 200 nm Aluminium (als Schutzschicht für das Kalzium) bedampft (siehe Kap. 3.6). Um die ITO-Anode später kontaktieren zu können, werden die organischen Schichten zuvor unter dem rechten Kontakt entfernt (Kratzen). Der rechte Kontakt stellt damit die Verbindung zur Anode her.

### 3.5 Flüssigprozessierung durch Rakeln

Beim Spincoaten bilden sich am Rand des Substrates aufgrund der auf die Flüssigkeiten wirkenden Adhäsionskräfte Materialwülste. Diese Wülste können bei weiteren Prozessschritten störend sein. Ferner müssen Substrate beim Spincoating sequentiell prozessiert werden, was diesen Prozess für einen höheren Produktionsdurchsatz unbrauchbar macht. Näher an den Prozessen einer möglichen Solarzellenproduktion ist das Rakel-Verfahren (Abb. 39). Schichten werden aus der Flüssigphase durch einen dünnen Spalt, der sich über das Substrat bewegt, appliziert. In dieser Arbeit kam das Filmziehergerät ZAA-2300 der Firma Zehntner zusammen mit dem Universal-Applikator ZUA-2000 zum Einsatz. Die Spalthöhe des Applikators lässt sich im Bereich von 5-3000  $\mu\text{m}$  einstellen.

Experimente haben gezeigt, dass sich die dünnen organischen Schichten am besten mit sehr geringen Zieh-Geschwindigkeiten aufbringen lassen (2 mm/s) [102]. Die Schichtdicke lässt sich am besten über die Konzentration der Lösung einstellen. Die Spalthöhe des Applikators wirkt sich nur bedingt auf die Dicke des Nassfilms aus.

Dieses Verfahren ermöglicht es, eine große Zahl *gleicher* Substrate auf einmal herzustellen. Für die Variation von Parametern ist es hingegen eher ungeeignet, da sich einzelne Substrate in den hier verwendeten Größen von 16x16 oder 25x25 mm<sup>2</sup> kaum sinnvoll beschichten lassen. ITO-Platten werden daher für mehrere Proben vorstrukturiert, gereinigt und auf Substratgröße angeritzt. Die Vereinzelung der Substrate erfolgt erst nach der Beschichtung. Dabei wird vorne und hinten (in Applikationsrichtung) ein zusätzlicher Bereich vorgesehen, um den Applikator anzusetzen und anzuhalten. Da sich in diesen Bereichen keine definierten Schichten bilden, werden diese Streifen nach der Beschichtung



**Abbildung 39:** Beim Rakeln wird der Nassfilm durch einen dünnen Schlitz zwischen der Rakel und dem Substrat aufgetragen. Zur fehlerfreien Applikation des Films wird beim Ziehen der Rakel immer eine Flüssigkeitswalze vor dem Applikator her geschoben.

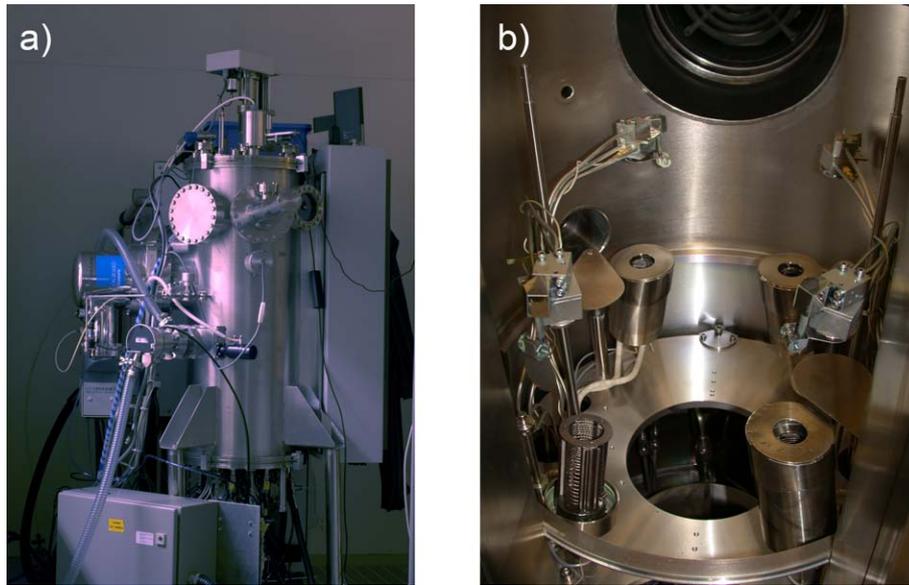
entfernt. Der Applikator wird bei der Beschichtung auf neben dem Substrat montierten ITO-Streifen geführt, da der Applikator auf der plasmagereinigten Substratoberfläche selbst nicht mehr gleiten kann. Zur Kontrolle der Trocknungszeit des applizierten Nassfilms wird das Substrat mit einem Becherglas abgedeckt. Die Trocknung erfolgt somit unter einer gesättigten Lösungsmittelatmosphäre und dauert daher bis zu 30 min. Die Elektroden werden wie im Kapitel 3.4 beschrieben aufgedampft.

Durch die großflächige Beschichtung bleiben keine Materialwülste am Rand der Substrate zurück. Das Rakel-Verfahren erzielt gegenüber dem Spincoaten eine wesentlich bessere Materialausbeute. Beim Spincoaten wird fast die gesamte Lösung von der Substratoberfläche weggeschleudert. Beim Rakeln ist hingegen gerade nur soviel Material nötig, dass sich beim Rakeln vor dem Applikator permanent eine Flüssigkeitswalze bilden kann. Während beim Spincoating von P3HT:PCBM ca.  $50 \mu\text{l}$  einer  $40 \text{ mg/ml}$ -Lösung pro  $16 \times 16 \text{ mm}^2$ -Substrat gebraucht wird, sind es beim Rakeln nur  $200 \mu\text{l}$  für 12 Proben.

### 3.6 Vakuumsublimation

Zur Herstellung organischer Aufdampfschichten wird das in Abb. 40a abgebildete Hochvakuumsystem des Typs Lesker Spectros verwendet. Die Vakuumkammer ist mit einem dreistufigen Pumpsystem, bestehend aus einer Drehschieberpumpe, einer Turbomolekularpumpe (Leybold HiCone60) und einer Cryo-Pumpe (Cryogenics), ausgestattet und erreicht einen Enddruck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar.

Im Rezipienten sind vier temperaturgeregelte organische Effusionszellen (Radak II Typ K, Kapazität  $10 \text{ cm}^3$ ,  $50\text{-}600^\circ\text{C}$ , siehe Abb. 40b) eingebaut, von denen maximal zwei zur gleichen Zeit betrieben werden können (Co-Verdampfung). Jede Effusionszelle verfügt über



**Abbildung 40:** (a) Hochvakuum-Aufdampfanlage Typ Lesker Spectros und (b) Innenraum des Rezipienten mit vier organischen Effusionsquellen.

einen eigenen Schichtdickenmonitor (Schwingquarz). Die organischen Materialien werden entweder aus Quarz- oder aus Aluminiumoxid- ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -)Tiegeln verdampft. Neben den organischen Quellen verfügt die Anlage über zwei stromgeregelte Widerstandsverdampfer (0-400 Ampère) zur Sublimation von Metallen. Da Metalle nicht so empfindlich auf thermische Übersteuerung reagieren wie organische Materialien, ist hier eine Temperaturregelung nicht von Nöten. Die Verdampfung von Metallen erfolgt aus Keramik-Tiegeln, die in Heizbleche aus Wolfram eingefasst werden. Die Standard-Tiegel für die meisten Materialien bestehen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Für das Verdampfen von Aluminium haben sich Tiegel aus Titandiborid ( $\text{TiB}_2$ ) als die beste Wahl herausgestellt. Aluminium neigt dazu, aus dem Tiegel herauszulaufen, in den Wolfram-Heizer einzulegieren und diesen zu zerstören. Es hat sich gezeigt, dass die Benetzung von  $\text{TiB}_2$  schlechter ist. Ferner sind die  $\text{TiB}_2$ -Tiegel etwas höher. Zur Verdampfung von Gold werden Wolfram-Schiffchen benutzt, da der Siedepunkt von Gold zu hoch liegt, als dass er mit Keramik-Tiegeln erreicht werden könnte. Das Metall Lithium wird aus einer organischen Effusionszelle verdampft, da es einen sehr geringen Siedepunkt hat und als Dotiermaterial sehr genau auf Rate gehalten werden muss. Zur Kontrolle der Dicke der Metallschichten steht ein Schwingquarz auf Probenhöhe zur Verfügung. Ein weiterer Schwingquarz auf der gleichen Höhe misst die Dicke von dielektrischen Schichten (z.B. Lithiumfluorid,  $\text{LiF}$ ), die ebenfalls aus Keramik-Tiegeln verdampft werden müssen<sup>2</sup>. Erfahrungen haben gezeigt, dass Schichten aus Dielektrika und Metallen nicht mit dem gleichen Schwingquarz gemessen werden können. Die zu bedampfenden Proben werden kopfüber am an der Decke des Rezipienten montierten Probenmanipulator befestigt. Um eine bessere Homogenität der Schichten zu erhal-

<sup>2</sup>Die meisten Dielektrika haben einen zu hohen Siedepunkt, um überhaupt mit Widerstandsverdampfern sublimiert werden zu können. Üblicherweise verdampft man diese Materialien mit einem Elektronenstrahl.

ten, ist der Probenmanipulator drehbar. Die Homogenität der Schichten in diesem System beträgt über die maximal bedampfbare Fläche von  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  etwa 90 % [103]. Die Strukturierung der Schichten erfolgt durch Aluminium-Schattenmasken. Diese Masken werden mit Magneten auf dem Substrathalter befestigt. Zusätzlich können die Masken seitlich mit Schienen versehen werden. Dies ermöglicht das Wechseln der Masken im Vakuum mit einem eingebauten Greifer, der aus einem Seitenflansch ausgefahren werden kann. Oberhalb der Substrate befindet sich am Probenmanipulator ein kleines Regalsystem, in dem die Masken abgelegt werden können. In einem Prozess stehen maximal zwei Masken zur Verfügung. Der Greifer kann auch zur Bewegung eines zusätzlichen Proben-Shutters verwendet werden. Dieser kommt zum Einsatz, wenn innerhalb eines Aufdampfvorgangs eine Schichtdicke variiert werden soll. Allerdings geht diese Funktion auf Kosten der Rotation und damit der Homogenität der Schichten. Ein Wechseln von Masken ist dann ebenfalls nicht mehr möglich.

### 3.7 Schichtdickenmessung und -kalibration

Die In-Situ-Messung der Dicken aufgedampfter Schichten erfolgt mit Schwingquarzen. Dabei versetzt ein Quarz ein dünnes Gold-Plättchen in Schwingungen. Die Eigenfrequenz der Schwingung hängt von der Masse des Plättchens ab. Wird nun Material auf dem Plättchen abgeschieden, so ändert sich die Eigenfrequenz. Aus dieser Änderung bestimmt das angeschlossene Steuergerät die Massenzunahme, die wiederum in eine Schichtdicke umgerechnet werden kann. Voraussetzung für diese Umrechnung ist bei bekannter Messfläche die Vorgabe der Materialdichte und eines sogenannten *Z-Ratios*, der auf materialabhängigen Scherkräften beruht. Für gängige anorganische Materialien können die Dichte und der Z-Ratio der Standardliteratur entnommen werden [104]. Da Schwingquarze in einer Vakuumanlage meistens nicht direkt neben den Proben montiert sind, müssen auch geometrische Fehler bei der Messung Berücksichtigung finden. Das geschieht durch den sogenannten *Tooling-Faktor*.

Da in aller Regel weder die Dichte noch der Z-Ratio von organischen Materialien bekannt sind, werden diese Parameter auf eins gesetzt. Die Kalibration erfolgt nur durch den Tooling-Faktor. Diese Vorgehensweise kann allerdings bei längeren Betriebsdauern der Metall-Plättchen zu deutlichen Abweichungen führen, da sich die durch den Z-Ratio repräsentierten Scherkräfte vor allem bei stark beschichteten Plättchen bemerkbar machen [104].

Zur Kalibrierung des Tooling-Faktors wird mit den Standardparametern (Dichte=1, Z-Ratio=1, Tooling=10) eine Testschicht von ca. 100 nm über eine Schattenmaske aufgedampft. Die Schichtdicke wird anschließend mit einem Profiler (Dektak 8000) vermessen. Ist die Schicht zu weich, so dass die Messspitze das Material bei der Messung beschädigt, so wird die Schicht mit einer dünnen (30 nm) Aluminium-Schicht überzogen. Der zuvor angenommene Tooling-Faktor 10 ist dann für künftige Messungen mit dem Verhältnis aus tatsächlicher Schichtdicke und gemessener Schichtdicke zu multiplizieren.

Bei der Co-Verdampfung zweier Materialien müssen die Aufdampfraten zweier organischer Quellen aufeinander abgestimmt werden. Entscheidend für die spätere Funktionsweise eines Bauelementes ist das molare Verhältnis der beiden Materialien, also das Verhältnis der Anzahl  $n$  ihrer Moleküle. Dieses Verhältnis lässt sich unter Berücksichtigung der mola-

ren Molekülmassen in ein Massenverhältnis umrechnen. Da Schwingquarze prinzipbedingt Massen messen, und diese später nur in Schichtdicken umrechnen (s.o.), können Massenverhältnisse direkt bestimmt werden. Im Fall einer Dotierung ( $n_{\text{Dotand}} \ll n_{\text{Matrix}}$ ) wird zunächst das Matrix Material aus beiden beteiligten Quellen verdampft und der Tooling-Faktor bestimmt. Da Dichte und Z-Ratio aufgrund des identischen Materials nicht voneinander abweichen, ist der Tooling-Faktor in diesem Fall wieder ein rein geometrischer Parameter und die gemessene Schichtdicke ist direkt proportional zur abgeschiedenen Masse. Der so für die Dotanden-Quelle ermittelte Tooling-Faktor wird nun auch bei der Verdampfung des Dotanden benutzt. Das Verhältnis der Aufdampfraten ist dann gleichzeitig ein Verhältnis der Massen-Raten und somit ein Maß für die Massen-Zusammensetzung der Schicht. Die Schichtdicke wird bei kleinen Dotierverhältnissen im Wesentlichen von dem Matrixmaterial bestimmt. Der Dotand kann vernachlässigt werden. Zu größeren Dotierverhältnissen hin wächst bei diesem Verfahren der Fehler in der gemessenen Schichtdicke. Eine reine Addition der Schichtdicken beider Materialien zu einer Gesamtschichtdicke ist nicht möglich, da aufgrund der Kalibration der Dotanden-Quelle mit dem Matrixmaterial der Schichtdickenbeitrag des Dotanden nicht abgelesen werden kann. Hinzu kommt eine mögliche Änderung der Morphologie des Matrixmaterials durch den Dotanden. Diese Morphologieänderung kann eine Änderung der Dichte und damit der Schichtdicke bewirken. Bei Mischverhältnissen nahe 50% gibt nur eine nachträgliche Untersuchung (z.B. mit dem Profiler) Aufschluss über die tatsächliche Schichtdicke.



## 4 Aufbau eines Charakterisierungsmessplatzes

### 4.1 Konzeption des Messplatzes

Zur Charakterisierung von OLEDs, OSCs und OPDs wurde in Zusammenarbeit mit meinem Kollegen Martin Punke ein Messplatz konzipiert, gebaut, integriert und in Betrieb genommen. Während sich Martin Punke schwerpunktmäßig um den Aufbau der Hardware kümmerte, lag mein Schwerpunkt auf der Gestaltung der Steuersoftware.

Die Anforderungen an den Messplatz wurden im Vorfeld wie folgt spezifiziert:

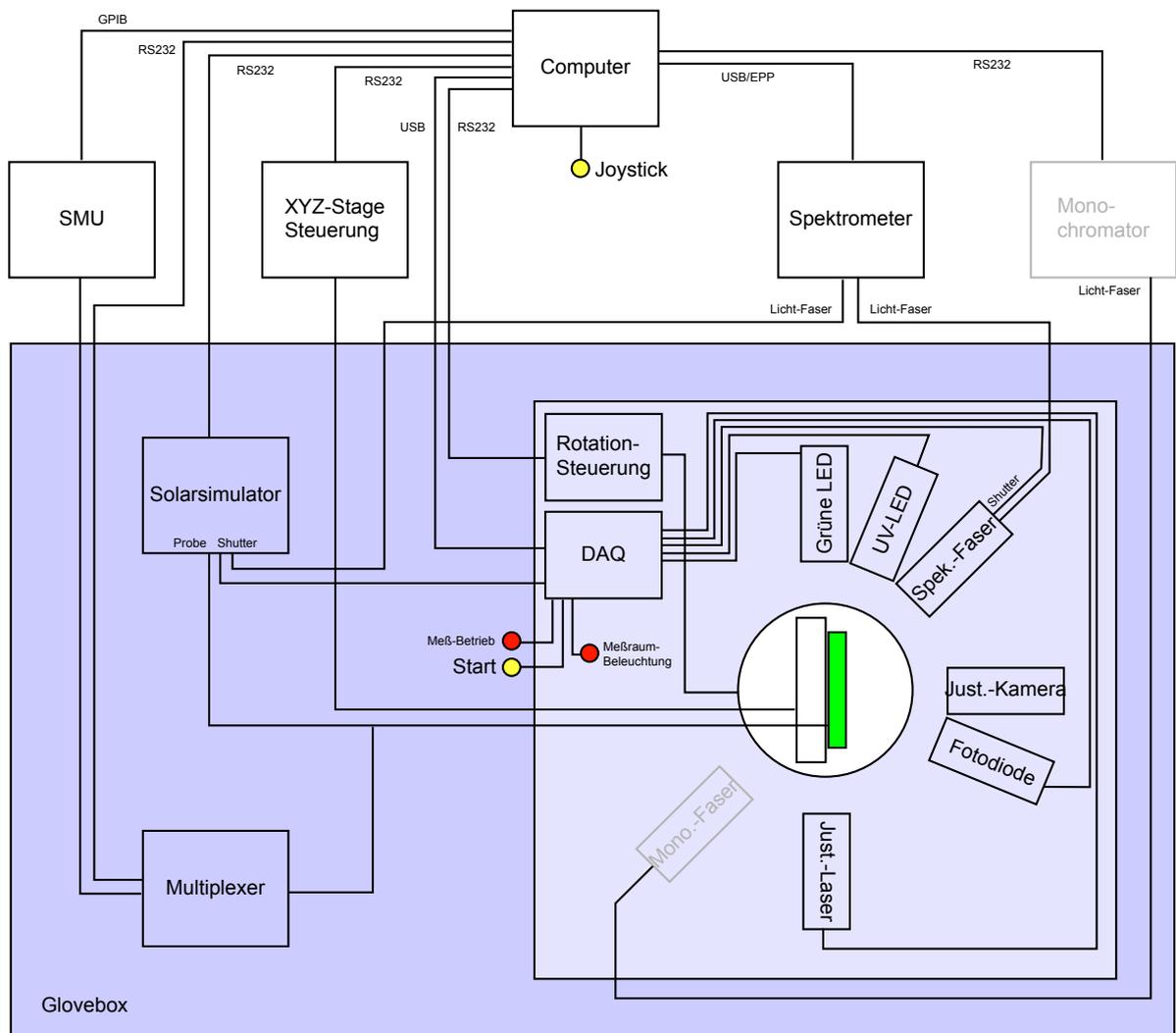
- Aufnahme eines kalibrierten Spektrums von OLEDs, Messung muss winkelabhängig erfolgen können, Berechnung der relevanten lichttechnischen Größen aus dem Spektrum
- Lebensdauermessung einer OLED mit einer Photodiode
- Photolumineszenzspektren von organischen Schichten unter Beleuchtung mit einer UV-Lichtquelle
- Referenzmessung der Beleuchtungsstärke des Solarsimulators
- Grüne LED als universelle Lichtquelle
- Quanteneffizienz-Messungen für OSCs und OPDs
- Aufnahme von Strom/Spannungs-Kennlinien
- Automatisches Vermessen mehrerer OLEDs/OSCs auf einem Substrat
- Alle Messungen sollten unter Schutzgas ( $N_2$ ) durchgeführt werden können.
- Der Messaufbau soll auch bei Umgebungslicht zu benutzen sein.

Ein Schema des Messplatzes ist in Abb. 41 dargestellt.

Der beschränkte Platz in der Glovebox erfordert es, Steuergeräte so weit möglich außerhalb der Glovebox aufzustellen, und Steuerleitungen ggf. in die Box zu führen. Die große Bauform des Solarsimulators zwang uns dazu, die Messung der UI-Kennlinien von bestrahlten OSCs aus dem eigentlichen Charakterisierungsmessplatz auszugliedern.

Aufgrund der Anforderung einer winkelabhängigen Messung haben wir uns entschieden, die zu vermessenden Proben auf einer Rotation-Stage anzubringen und alle Messgeräte im Kreis um die Stage herum aufzustellen. Diese Geometrie ermöglicht neben der winkelabhängigen Messung *aller* Charakterisierungsgrößen auch eine sehr kompakte Bauweise.

Um die Vermessung mehrerer Bauelemente auf einem Substrat zu ermöglichen, ist der Probenhalter in allen drei Raumrichtungen (die x/y-Ebene entspricht der Substratebene) verstellbar. Ferner wurde ein Multiplexer gebaut, um zwischen den elektrischen Kontakten eines Substrates umschalten zu können. Dieser Multiplexer kann entweder mit dem Messstand am Solarsimulator oder mit dem OLED-Messplatz verbunden werden. Die Messleitungen des Multiplexers kontaktieren alle Kontakte gleichzeitig und werden intern



**Abbildung 41:** Schematischer Aufbau des Messplatzes zum Charakterisieren von OLEDs, OSCs und OPDs.

so umgeschaltet, dass immer ein Kontaktpaar mit der signalgebenden Source Meter Unit (SMU) verbunden ist

Um den verschiedenen Probengeometrien Rechnung zu tragen, wurde der Substrathalter modular konzipiert. Die Probenhalter mit Federkontaktstiften können je nach vorliegender Probengeometrie ausgetauscht werden.

Für kalibrierte optische Messungen ist es zwingend nötig, dass die Bauelemente immer den gleichen Abstand zu den jeweiligen Messgeräten haben. Ferner muss für winkelabhängige Messungen sichergestellt sein, dass die Rotationsachse der Rotation-Stage genau in der Substratebene liegt. Die z-Achse des Substrathalters muss demnach passend zum eingebauten Probenhalter justiert werden. Hierzu wird eine reflektierende Oberfläche in die Substratebene gebracht. Ein Justagelaser leuchtet nun unter einem Winkel von  $45^\circ$  auf

diesen Spiegel. Eine Kamera, die einen Winkel von  $90^\circ$  mit dem Laser bildet, sieht den Laserpunkt genau dann, wenn die Achse der Rotation-Stage in der Substratebene liegt. Um die Ergonomie bei der Arbeit zu verbessern, wurde ein Joystick zur Steuerung der x/y-Verschiebung des Probenhalters vorgesehen. Ein Startknopf innerhalb der Glovebox ermöglicht das Starten von Messungen in der Glovebox.

## 4.2 Kalibration des Spektrometers

Aus einem kalibrierten Spektrum lassen sich viele der für OLEDs relevanten Messgrößen ableiten (siehe Kap. 2.9.4). Das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer EPP2000 der Firma StellarNet liefert beim Auslesen des CCD-Arrays lediglich die Anzahl der detektierten Photonen  $n_\lambda$  im Wellenlängenintervall  $d\lambda$  um  $\lambda$ .  $d\lambda$  entspricht dabei der Breite eines CCD-Elementes. Für Messungen an leuchtenden Flächen wie OLEDs ist jedoch die spektrale Strahlungsleistung  $\Phi_{e\lambda}$  (in W/nm, siehe Kap. 2.9.4) von Interesse. Unter der Annahme, dass die detektierte Zahl von Photonen in einem Array-Element linear mit der Integrationszeit der Messung skaliert, gilt:

$$\Phi_{e\lambda} = c_\lambda \cdot \frac{n_\lambda}{\Delta t} \quad (17)$$

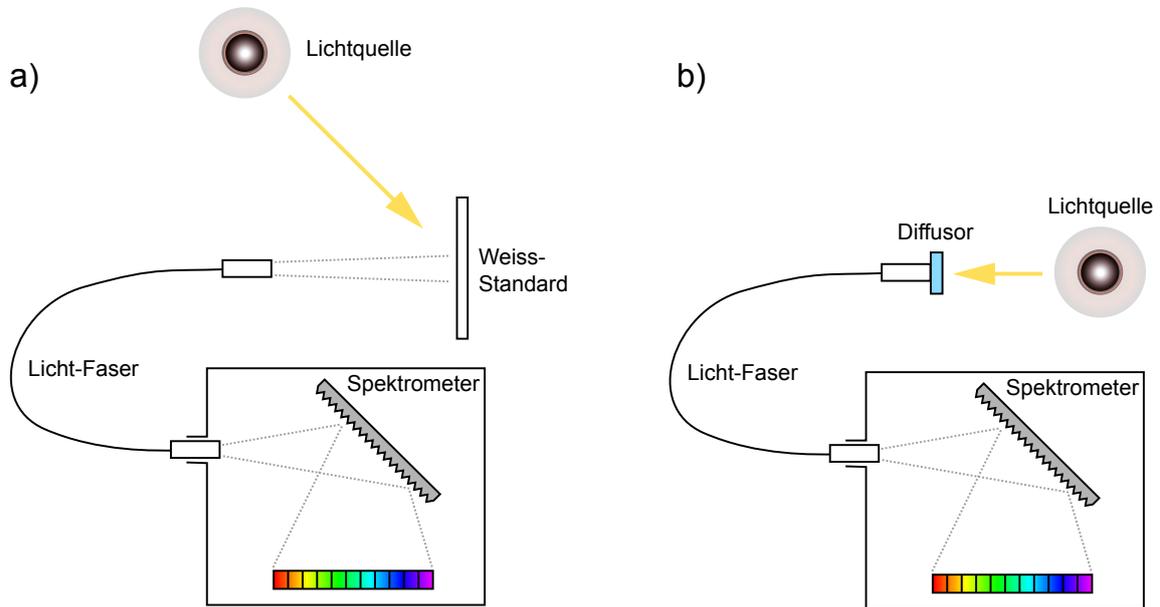
wobei  $\Delta t$  der Integrationszeit entspricht.  $c_\lambda$  ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Zahl der detektierten Photonen  $n_\lambda$  und der spektralen Strahlungsleistung  $\Phi_{e\lambda}$ . Da CCD-Chips auf Photonen unterschiedlicher Wellenlängen unterschiedlich empfindlich reagieren, hängt die Proportionalitätskonstante  $c_\lambda$  ebenfalls von der Wellenlänge ab.

Als Referenzlichtquelle steht eine vom Deutschen Kalibrierdienst kalibrierte Quarzhalogenleuchte FEL-1000 W der Firma Gigahertz-Optik zur Verfügung. Das kalibrierte Spektrum im Abstand von 70 cm zu dieser Lampe ist bekannt. Aus dem Vergleich des dokumentierten Referenzspektrums der Lichtquelle mit einer Messung des Spektrums mit dem Spektrometer lässt sich  $c_\lambda$  bestimmen. Künftige Messungen mit dem Spektrometer können dann mit Gleichung 17 kalibriert werden.

Bei der Kalibration ist zu berücksichtigen, dass spätere Messungen durch eine Glasfaser erfolgen, die vom Messaufbau innerhalb der Glovebox zum Spektrometer außerhalb führt. Bei der Kalibrierung müssen die gleichen Glasfasern benutzt werden, die auch für die Messung verwendet werden. Eine Fehlerquelle hierbei ist die Biegung der Fasern. Der Lichtverlust ist bei einer stärker gebogenen Faser größer. Somit müssen die Fasern sowohl bei der Kalibration wie auch bei der späteren Messung möglichst gerade ausgestreckt liegen.

Da das Spektrometer sowohl für die Messung der lichttechnischen Größen einer OLED wie auch zur Überprüfung der Bestrahlungsstärke des Solarsimulators zum Einsatz kommt, werden zwei Kalibrationen durchgeführt.

- **OLEDs:** Auf dem der Probe zugewandten Ende der Glasfaser befindet sich ein Kollimator, der den Akzeptanzwinkel der Glasfaser verringert. Im Messaufbau werden nur etwa  $2 \text{ mm}^2$  der leuchtenden Fläche einer OLED eingefangen. Entsprechend wird zur Kalibration eine leuchtende Fläche eingesetzt. Hier findet ein Weißstandard Verwendung, der das Licht der Referenzquelle spektral nicht verändert. Nur eine für



**Abbildung 42:** Aufbau zur Kalibrierung des Spektrometers für (a) den OLED-Messaufbau und (b) die Kontrollmessungen der Beleuchtungsstärke des Solarsimulators.

alle Wellenlängen gleichmäßige relative Abschwächung durch die Oberfläche und den Einstrahlwinkel der Referenzlichtquelle muss berücksichtigt werden. Der Weißstandard hat zur Faser den gleichen Abstand wie eine OLED im Messaufbau. Der Abstand zwischen Referenzlichtquelle und Weißstandard entspricht den vorgeschriebenen 70 cm (siehe Abb. 42a).

- **Solarsimulator:** Zum Überprüfen und Einstellen des Solarsimulator-Spektrums (siehe Kap. 4.3) wird ein Diffusor direkt vor der Glasfaser beleuchtet. Entsprechend wird der Diffusor auch bei der Kalibrierung mit dem Referenzspektrum bestrahlt. Der Abstand entspricht hierbei wieder den vorgegebenen 70 cm (siehe Abb. 42b).

### 4.3 Kalibrierung des Solarsimulators

Solarsimulatoren geben mit hinreichender Genauigkeit ein Licht der spektralen Verteilung des Sonnenlichtes ab. Ein großer Teil der Experimente in dieser Arbeit wurde jedoch vor der Anschaffung eines Solarsimulators getätigt. Bei den ersten Experimenten stand als Lichtquelle eine Metallhalogenid Lampe, Philips Master Color CDM-R/830, zur Verfügung. Die integrierte Bestrahlungsintensität dieser Lichtquelle wurde zuvor einmalig mit einem Power-Meter auf Silizium-Basis bestimmt. Die Solarzellen wurden dann entsprechend Abb. 44a in dem Abstand unter der Lampe montiert, der einer Bestrahlung mit  $1000 \text{ W/m}^2$  entsprach. Eine Silizium-Zelle ist eigentlich nicht zur Bestimmung einer spektral verteilten Beleuchtungsintensität geeignet, da sie nicht zwischen unterschiedlichen Wellenlängen unterscheiden kann. Das Power-Meter war zum damaligen Zeitpunkt

die einzige Möglichkeit, die Bestrahlungsintensität abzuschätzen.

Nach Aufbau des Solarsimulators und der spektralen Monitorfunktion stellte sich heraus, dass die tatsächliche Bestrahlung durch die Metallhalogenid-Lampe etwa 30% über dem angenommenen Wert lag und somit die Effizienzen der Solarzellen etwa um 30% zu hoch geschätzt wurden. Diese Abweichung ändert jedoch nichts an den relativen Effekten und Effizienzen. Abb. 43 zeigt die Emissionsspektren des Solarsimulators und der Metallhalogenid-Lampe im Vergleich zum Sonnenspektrum AM1.5 nach CIE 85.

Wie sich gezeigt hat, gibt der Solarsimulator in guter Näherung paralleles Licht ab. Die Faser mit Diffusor zur Messung der Bestrahlungsintensität des Solarsimulators wurde daher einige Zentimeter unterhalb der Halterung für die Solarzellen montiert (siehe Abb. 44b). Das zuvor kalibrierte Spektrometer (siehe Kap. 4.2) nimmt computergesteuert ein Spektrum des Solarsimulators auf. Dieses Spektrum wird nun computergestützt mit dem AM1.5-Sonnenspektrum nach CIE oder ASTM verglichen. Dazu werden in einem zu definierenden Wellenlängenbereich (z.B. 400-700 nm) die integrierten Bestrahlungsintensitäten des gemessenen und des AM1.5-Spektrums miteinander verglichen. Welcher Wellenlängenbereich für den Vergleich sinnvoll ist, hängt vom verwendeten Material und dessen Absorptionseigenschaften ab. Wenn andere Umgebungsbedingungen simuliert werden sollen, so können die Referenzspektren auch ausgetauscht werden.

Beim Vergleich der Spektren kommen drei Kriterien zum Einsatz.

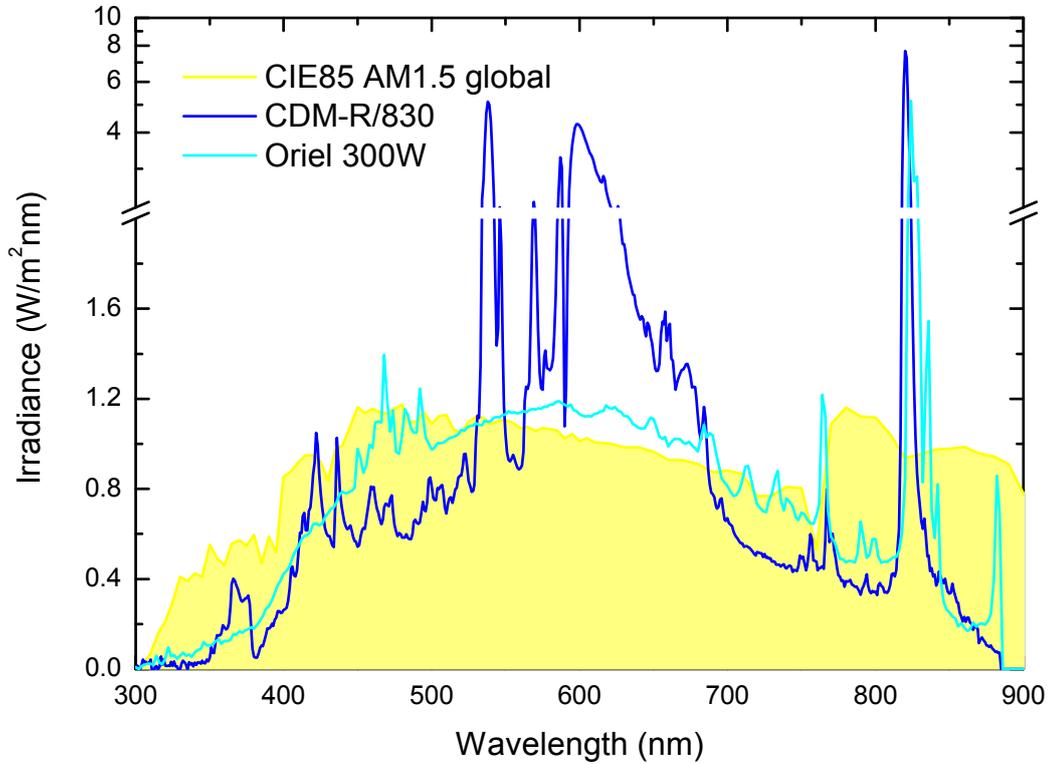
1. Der Benutzer kann die beiden Spektren am Computer grafisch miteinander vergleichen und subjektiv entscheiden, ob die Spektren sich ausreichend ähneln.
2. Der Computer vergleicht die integrierten Bestrahlungsintensitäten des aufgenommenen Spektrums und des Referenzspektrums im angegebenen Wellenlängenintervall. Im Idealfall sind beide Integrale identisch.
3. Der Computer berechnet die Standardabweichung der beiden Kurven voneinander im angegebenen Wellenlängenintervall. Im Idealfall ist die Abweichung minimal.

Bei Abweichungen der beiden Spektren voneinander wird die Leistung (und damit die Helligkeit der Lampe) des Solarsimulators entweder am Gerät oder computergestützt durch den Benutzer nachgeregelt. Ständiges Messen des Solarsimulator-Spektrums bietet eine stets aktuelle Bewertungsgrundlage.

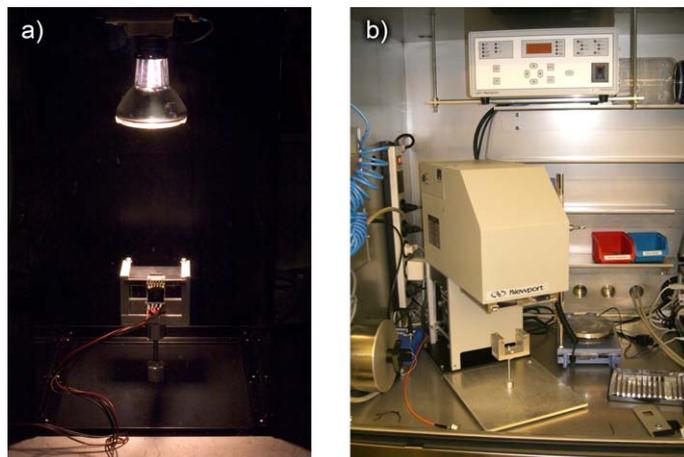
Alle zum Monitoring des Solarsimulator-Spektrums notwendigen Algorithmen wurden im Rahmen der Entwicklung der Messsoftware implementiert (siehe Kap. 4.4).

## 4.4 Entwicklung der Messsoftware

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Software zur Ansteuerung des in Kapitel 4.1 beschriebenen Messsystems für OLEDs, OSCs und OPDs unter C++ in Visual Studio 2005 entwickelt. Angesteuert bzw. ausgelesen werden dabei die in Tab. 7 aufgeführten Messgeräte und Steuerungen (siehe auch Abb. 41). Die im zweiten Teil der Tabelle aufgeführten Geräte dienen nicht als Mess- oder Steuergerät, sondern liefern ausschließlich Informationen oder kommen als Schalter zum Einsatz.



**Abbildung 43:** Spektrum des Oriel 300 W-Solarsimulators und der Metallhalogenid-Lampe Philips Master Color CDM-R/830 im Vergleich mit dem Sonnenspektrum AM1,5 global nach CIE85.



**Abbildung 44:** Messaufbau mit Beleuchtung durch (a) die Lampe Philips Master Color CDM-R/830 und (b) den Solarsimulator.

Da völlig unterschiedliche Messungen mit dem System möglich sein sollten und auch künftige Anforderungen nach Möglichkeit keine neue Programmierung erfordern sollten, galt es, eine möglichst flexible Programmierung der Messungen zu erstellen.

Gerät	Hersteller	Port	Daten	Typ
SMU 238	Keithley	GPIO	In/Out	X,Y,XY,P
Multiplexer	Eigenbau	RS232	In/Out	X,P
Spektrometer EPP 2000	StellarNet	USB/EPP	In/Out	XY,(Y)
Rotation-Stage Mercury Contr.	PI	RS232	In/Out	X,P
XYZ-Stage ESP 300	Newport	RS232	In/Out	X,P
NI-DAQ6008	Nat. Instr.	USB	In/Out	-
UV-LED	-	DAQ/Digital	Out	S
Grüne LED	-	DAQ/Digital	Out	S
Fotodiode	-	DAQ/Analog	In	Y
Solarsimulator	Newport	RS232	In/Out	I
Messraum- Beleuchtung	IKEA	DAQ/Digital	Out	S
Justagelaser	-	DAQ/Analog	Out	S
Startknopf	-	DAQ/Digital	In	I
Diode	-	DAQ/Digital	Out	S
„Messung läuft“ Shutter	-	DAQ/Digital	Out	S
Spektrometer Shutter	Newport	DAQ/Digital	Out	S
Solarsimulator Joystick	Speedlink	USB	In/Out	I

**Tabelle 7:** Anzusteuernde Geräte und Klassifizierung.

Eine Messung besteht immer aus einer Vorgabe (x-Koordinate) und einem Messwert (y-Koordinate). Einige Geräte eignen sich, um einen x-Wert vorzugeben (X), andere, um einen Messwert aufzunehmen (Y), und wieder andere, um eine vollständige Messung zu liefern (XY). Ein X-Objekt ist beispielsweise der Winkel der Rotation-Stage. Das dazugehörige Y-Objekt könnte die Leuchtdichte sein, die aus dem Spektrum der OLED berechnet werden kann. Das Aufnehmen eines Spektrums hingegen liefert sowohl den x- (Wellenlänge) als auch den y-Wert (Amplitude) der Messung (XY). Das Schalten eines Kontaktes hat in allen drei Beispielen den Charakter eines zusätzlichen Parameters (P). Es kann aber auch vorkommen, dass der Kontakt ein X-Objekt ist, wenn der Benutzer einen Effekt in Abhängigkeit des Kontaktes (oder seiner Position) messen möchte. Für viele Messgeräte ist die Zuordnung zu X, Y, XY oder P nicht eindeutig. Insbesondere die SMU kommt für alle Objekte in Frage, da sie eine UI-Kennlinie messen (XY), Strom oder Spannung vorgeben (X) oder messen (Y) oder auch einen Strom oder eine Spannung als Parameter (P) für eine andere Messung liefern kann.

Unter Berücksichtigung zusätzlicher logischer Strukturen wie Wiederholungen oder Pausen, lassen sich damit die in Tabelle 8 aufgeführten Messobjekte aus den Geräten in Tab. 7 und ihren Klassifikationen ableiten.

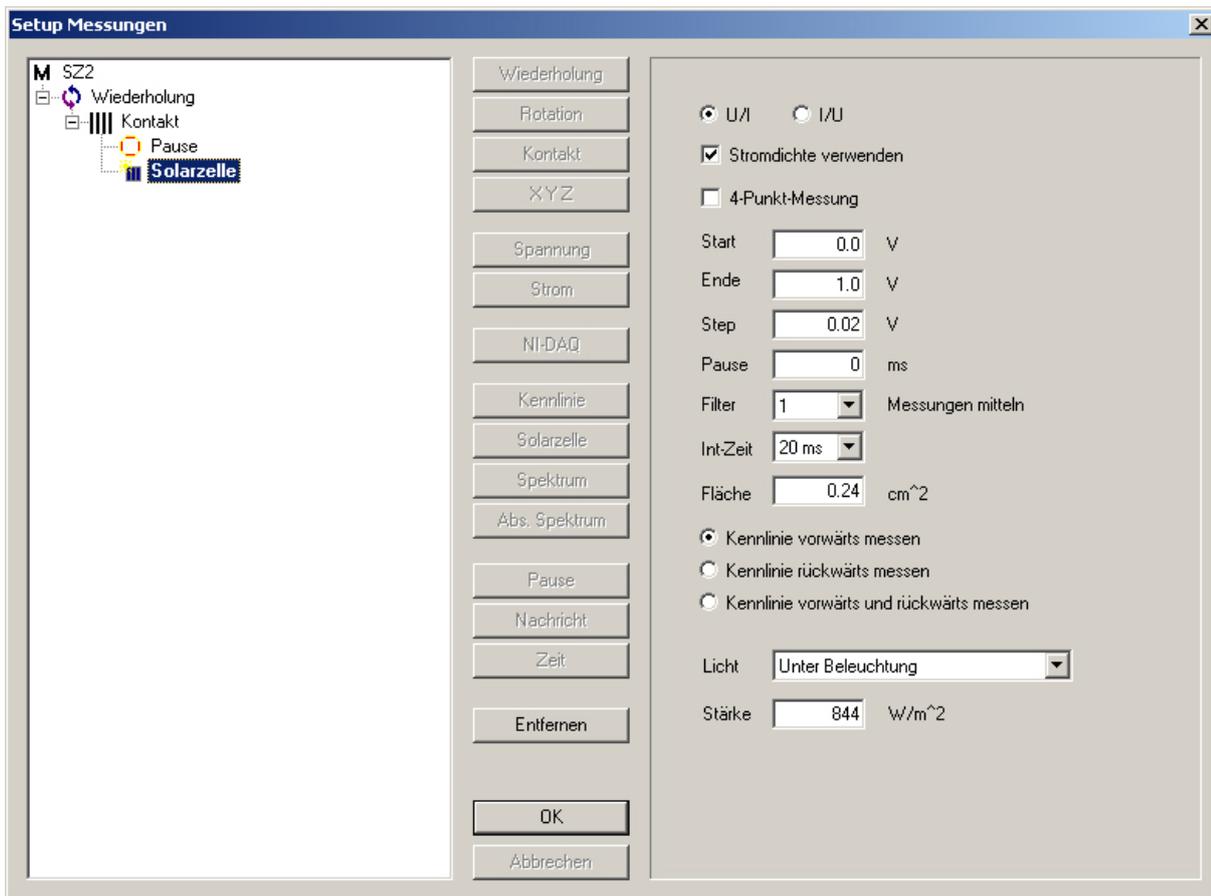
Messobjekt	Gerät	Typ
Wiederholung	-	X,P
Rotation	Rotation-Stage	X,P
XYZ	XYZ-Stage	X,P
Kontakt	Multiplexer	X,P
Spannung	SMU	X,Y,P
Strom	SMU	X,Y,P
NI-DAQ	NI-DAQ	Y,S
Kennlinie	SMU	XY
Solarzelle	SMU	XY,Y
Spektrum	Spektrometer	XY,Y
Pause	-	-
Nachricht	-	-
Zeit	-	-

**Tabelle 8:** Abgeleitete Messobjekte und ihre Klassifizierung.

Aus diesen Objekten lassen sich nun durch geeignete Kombinationen Messungen zusammenstellen (Abbildung 45). Jedem X-Objekt muss ein Y-Objekt untergeordnet werden. Sind zwei X-Objekte einander untergeordnet, so wird das übergeordnete X-Objekt automatisch zum P-Objekt. Einem XY- und einem Y-Objekt können keine Messanweisungen mehr untergeordnet werden, da die Messung mit Aufnahme eines y-Wertes abgeschlossen ist.

Die Anforderungen an die Messobjekte sind im einzelnen:

- **Wiederholung:** Die Zahl der Wiederholungen kann vorgegeben werden. Die Wiederholungen können unmittelbar nach der vorhergehenden Messung erfolgen oder nach einer zu spezifizierenden Pause.
- **Rotation:** Die Positionierung der Rotation-Stage kann absolut im Koordinatensystem der Stage erfolgen oder relativ zu einem Messgerät (z.B. Spektrometer). Start- und Endwert der Positionierschleife sowie die Intervallgröße können angegeben werden.
- **XYZ:** Aufgrund der technischen Voraussetzungen ist nur eine relative Positionierung möglich. Startwert, Endwert und Intervallgröße der Positionierschleife sind anzugeben.
- **Kontakt:** Die Anoden und Kathoden 1 bis 4 können wahlweise als beliebige Kombinationen oder paarweise geschaltet werden.
- **Spannung:** Als Y-Objekt wird die Spannung gemessen und als X-Objekt wird sie als Schleife mit Start, Ende und Intervallgröße durchlaufen. Als P-Objekt kann



**Abbildung 45:** Benutzeroberfläche zum Zusammenstellen von Messungen.

neben der Schleife auch eine konstante Spannung ausgegeben werden. Die Spannungsschleife kann auch rückwärts durchlaufen werden.

- **Strom:** Es gilt das gleiche wie für das Spannungsobjekt.
- **NI-DAQ:** Der NI-DAQ dient in erster Linie im Messbetrieb zum Schalten (S) der Dioden und Shutter und ist damit weder X-, Y-, XY- noch P-Objekt. Ausnahme: Im Falle des Auslesens der Fotodiode wird der NI-DAQ zum Y-Objekt.
- **Kennlinie:** Hier wird eine UI-Kennlinie mit der SMU vollautomatisch gemessen. Start, Ende, Intervallgröße, Pause und Integrationszeit können angegeben werden. Die einzelnen Messpunkte können wiederholt gemessen und gemittelt werden. Neben einer Umschaltung auf Vierpunktmessung ist auch eine Umschaltung auf eine IU-Kennlinie (Strom wird vorgegeben) möglich. Die Kennlinie kann vorwärts, rückwärts oder vorwärts/rückwärts gemessen werden.
- **Solarzelle:** Es wird eine Kennlinie wie im Kennlinienobjekt aufgenommen. Die Kennlinie wird aber direkt als eine Solarzelle ausgewertet (Leerlaufspannung, Kurz-

schlussstrom, Füllfaktor, Effizienz, MPP). Neben den Hellkennlinien können auch automatisch Dunkelkennlinien aufgenommen werden.

- **Spektrum:** Der zu messende Wellenlängenbereich, die Auflösung und die Integrationszeit sind anzugeben. Da das Spektrometer nur dann sinnvolle Messungen ausgibt, wenn es permanent ausgelesen wird (andernfalls sammelt sich offensichtlich Datenmüll auf dem CCD-Chip, der Hersteller gab hierüber keine Auskunft), besteht die Möglichkeit, vor der Messung Blindspektren abzufragen, die dann verworfen werden. Es kann über mehrere Spektren gemittelt werden. Das Spektrum kann kalibriert werden. Eine Auswertungsroutine liefert bei kalibrierten Spektren alle lichttechnischen und physikalischen Größen, die aus dem Spektrum ermittelt werden können: Leuchtdichte, Lichtstrom, CIE-Farbkoordinaten, Adobe sRGB-Koordinaten, Peak-Wellenlänge und Peak-Höhe.
- **Pause:** Pause bis zum weiteren Ausführen der nächsten Messung.
- **Nachricht:** Nachricht an den Benutzer.
- **Zeit:** Pause bis angegebenes Datum bzw. angegebene Zeit erreicht wird.

Abb. 46a zeigt die Objektstruktur, die der Umsetzung der Messobjekte und ihren Abhängigkeiten zugrunde gelegt wurde. Messobjekte können einander unter- oder gleichgeordnet sein. Untergeordnete („Kind“-) Objekte werden ausgeführt, während das übergeordnete Objekt einen bestimmten Zustand hat (z.B. eine Spannung ausgibt). Gleichgeordnete Objekte werden nacheinander (sequentiell) ausgeführt. D.h., ein vorhergehendes Objekt geht erst wieder in einen neutralen Zustand, bevor das nachfolgende ausgeführt wird.

Programmiertechnisch wurde dieses Konzept mit einer Baumstruktur realisiert, deren Objekte über Zeiger dynamisch miteinander verbunden sind, wobei aus einer virtuellen Basisklasse die verschiedenen Messobjekte abgeleitet werden.

Abb. 46b zeigt den schematischen Aufbau der Basisklasse. Die Zeiger `Nächster` und `Kind` verweisen auf den Nachfolger bzw. das erste untergeordnete Objekt (Kind) des Messobjektes. Anhand dieser Zeiger ist ein rekursives Navigieren und Ordnen innerhalb der Baumstruktur möglich. In `Eigenschaften` ist messobjektabhängig abgelegt, welchen Status (X,Y,XY,P) das Objekt annehmen kann. Während der Zusammenstellung einer Messung durch den Benutzer überprüft die Funktion `AutoStatus` unter Berücksichtigung von `Eigenschaften` automatisch, welchen `Status` das Objekt in der zusammengestellten Baumstruktur hat. Wird das Objekt als Y-Objekt identifiziert, so zeigt der Zeiger `XObjekt` auf das zugehörige X-Objekt. Hier kann später der zur Messung gehörige Abszissenwert abgerufen werden.

Zu Beginn einer Messung werden zunächst die `Start`-Funktionen aller Messobjekte rekursiv aufgerufen, damit sich die Objekte initialisieren können. Die rekursive Messung erfolgt in der `Messen`-Funktion. Die drei Funktionen `Start`, `Messen` und `Ende` sind rein virtuell und müssen damit in einer abgeleiteten Klasse (also einem abgeleiteten Messobjekt) auf das entsprechende Objekt angepasst werden. Das Verhalten der Funktion `Messen` hängt vom aktuellen `Status` des Objektes ab:

Spielt das Objekt die Rolle eines X-Objektes, so wird in `XWert` der aktuelle Abszissenwert



abgelegt. Üblicherweise wird hier eine Schleife durchlaufen (z.B. Spannungen von 0-1 V in 0,1 V-Schritten). Nach dem Setzen von `XWert` werden die untergeordneten Objekte aufgerufen. Diese können dann den aktuellen `XWert` über eine Memberfunktion des Messobjektes auslesen und der Messung zuordnen.

Spielt das Objekt hingegen die Rolle eines Y-Objektes, so wird die Messung durchgeführt (z.B. Strom gemessen) und der dazugehörige Abszissenwert über den Zeiger `XObjekt` abgefragt. Die Ergebnisse der Messungen, also die Datenpaare (X,Y) werden in `Datensatz` gespeichert.

Handelt es sich bei dem Messobjekt um ein XY-Objekt, so wird die Messreihe ohne Beteiligung anderer Objekte durchgeführt (z.B. Aufnahme eines Spektrums).

Entsprechend dem Messobjekt und ggf. dem X-Objekt werden den Datensätzen Einheiten und Achsenbeschriftungen übergeben. Am Ende einer Messung erfolgt der rekursive Aufruf aller `Ende`-Funktionen, damit sich die Objekte wieder deinitialisieren und die in `Datensatz` gesammelten Messdaten an die globale Datensatzliste übergeben werden.

Das Speichern der Messroutinen erfolgt in einem Tag-Dateiformat ähnlich dem TIFF-Bildformat der Firma Aldus Corporation [105]. Dieses Konzept ermöglicht eine ständige Erweiterung des Dateiformates, ohne dass alte Dateien nicht mehr zu lesen sind. Im Wesentlichen werden bei einem Tag-Dateiformat die Daten eines Messobjektes jeweils mit einem Identifier gespeichert. Beim Auslesen kann dann anhand des Identifiers eine Zuordnung zu den Variablen erfolgen. Kommen neue Variablen hinzu, so erhalten sie einen eigenen Identifier. Werden alte Daten nicht mehr benötigt, so werden nach Überprüfen des Identifiers ignoriert.

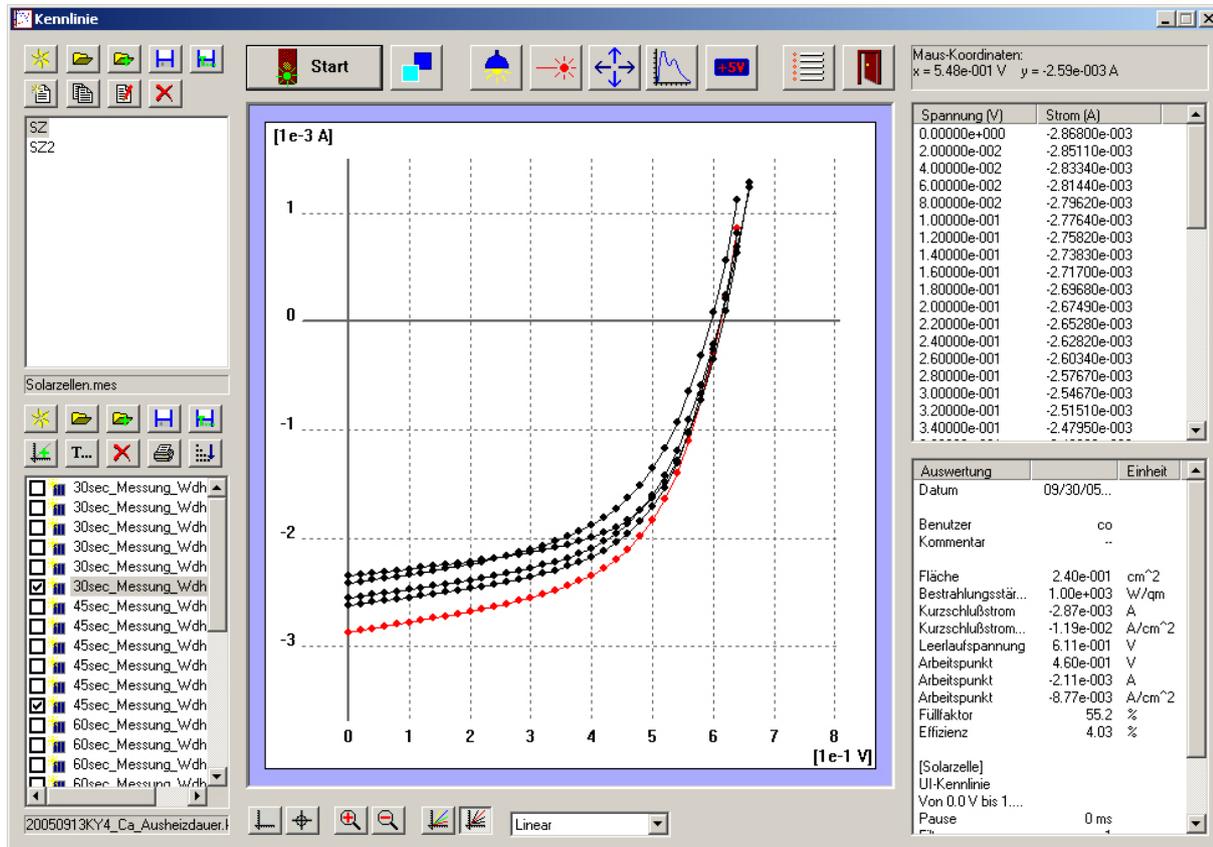
Die dynamische Baumstruktur verlangt eine dynamische Verlinkung der Objekte innerhalb der Datei. Die Zeiger `Nächster` und `Kind` werden durch Referenzen auf Positionen innerhalb der Datei ersetzt.

Die programminterne Verwaltung der gemessenen Daten erfolgt auf ähnliche Weise. Je nachdem, ob eine UI-Kennlinie, eine Solarzelle, ein Spektrum oder ein anderer Datensatz gemessen wurde, sind unterschiedliche Darstellungen und Auswertungen von Interesse. Auch hier gibt es ein Basisobjekt, von dem die spezifischeren Datensätze abgeleitet werden. Das Speichern der Daten erfolgt ebenfalls wieder mit Hilfe von Tags. Eine Exportfunktion in das von Origin oder Microsoft Excel lesbare CSV-Dateiformat ist implementiert (das Speichern der Datensätze im nativen Tag-Format ist jedoch empfehlenswert, da die Daten dann auch weiterhin in der Messumgebung angesehen und bearbeitet werden können). Die Verwaltung der Messdaten ist jedoch gegenüber den Messobjekten insofern einfacher, als dass die mehrdimensionale Baumstruktur durch eine eindimensionale dynamische Liste ersetzt werden kann.

Für die Datenobjekte wurden Funktionen implementiert, um diese mathematisch verarbeiten zu können. Datensätze können addiert, subtrahiert und dividiert werden. Es gibt weiterhin u.a. eine Interpolationsfunktion (linear, nach Lagrange und kubische Splines [106]) sowie Integral- und Faltungsfunktionen.

Alle Datensätze werden in einer Liste im Programm angezeigt.

Die grafische Darstellung der gemessenen Datensätze erfolgt in Abhängigkeit des gewählten Datensatzes (Abb. 47). Alle Datensätze, die die gleichen Einheiten auf den Koordinatenachsen haben, werden zur gleichen Zeit angezeigt. Dabei gibt es zwei Darstellungsmodi.



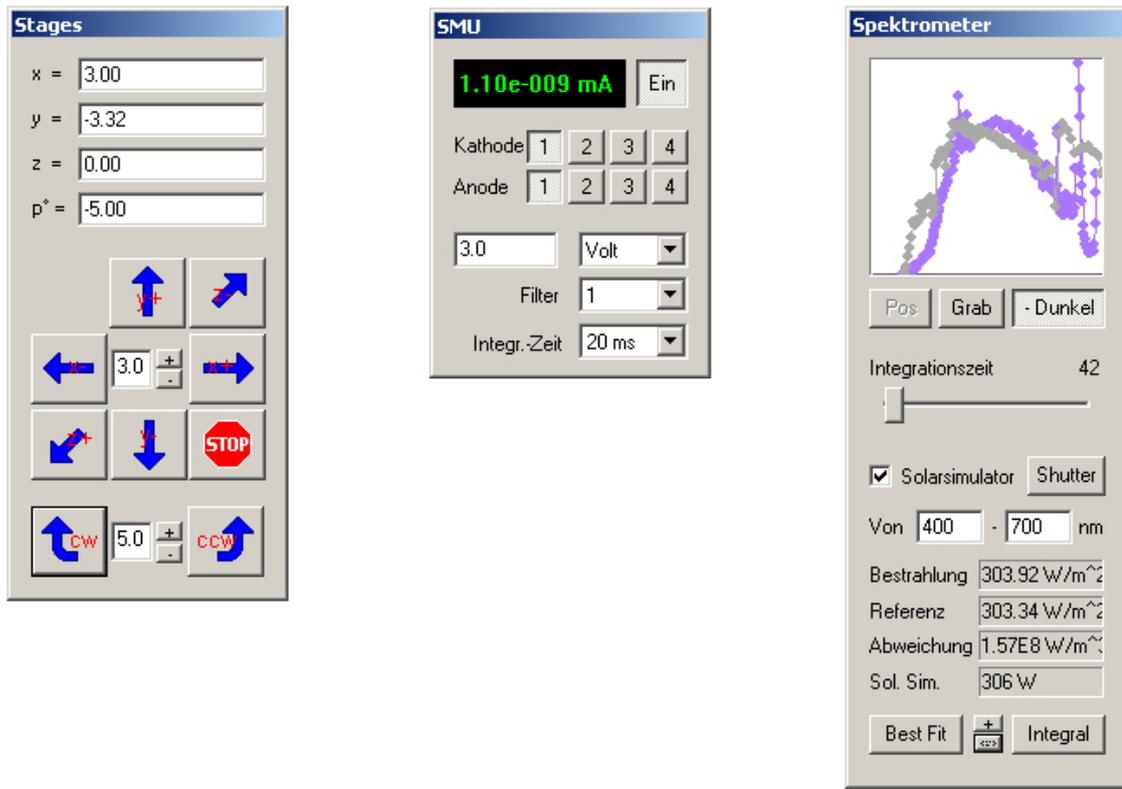
**Abbildung 47:** Benutzeroberfläche des Messprogramms und Darstellung der gemessenen Graphen.

Entweder werden die Kurven in unterschiedlichen Farben angezeigt oder wahlweise kann der selektierte Datensatz rot hervorgehoben werden, während alle anderen schwarz erscheinen. Durch Anwählen eines Graphen kann der dazugehörige Datensatz selektiert werden und umgekehrt. Die Darstellung erfolgt wahlweise auf einer linearen oder einer logarithmischen Skala. Einzelne Datensätze können ausgeblendet werden. Die Auswertungen werden je nach Datensatz automatisch angezeigt. Zu einzelnen Datensätzen können Datenblätter auf einem Drucker ausgegeben werden, die einen Plot der Kurve, die Messparameter und die Auswertung enthalten. Im Falle eines Spektrums besteht zudem die Möglichkeit, sich den Farbort im CIE-Farbdreieck anzeigen zu lassen. Zoom- und Navigationsfunktionen in der Darstellung der Graphen sind vorhanden.

Zur schnellen Evaluierung der Bauelemente und zur Überprüfung der korrekten Funktionsweise der Geräte wurden neben der Makrosteuerung für Messaufgaben auch direkte manuelle Steuerungen implementiert (Abb. 48).

So können Spannungen und Ströme an definierten Kontakten ausgegeben und gemessen werden. Auf diese Weise lassen sich Bauelemente schnell auf Defekte und Funktion überprüfen.

In einem weiteren Fenster befindet sich eine manuelle Steuerung der Verschiebe- und Rotation-Stage. Verbunden mit dem eingebauten Justierlaser können hier die zu vermes-



**Abbildung 48:** Interaktive, direkte Steuerung der Messgeräte zur schnellen Evaluierung von Bauelementen.

senden Stellen der Proben an die richtige Position gefahren werden. Zur vereinfachten X/Y-Steuerung stehen ein Joystick und eine Messraum-Innenbeleuchtung zur Verfügung. Die absoluten Positionen der Stages werden dabei jederzeit zur Kontrolle angezeigt.

Das Monitorfenster des Spektrometers dient gleichzeitig zur Überprüfung der Bestrahlungsleistung des Solarsimulators wie in Kapitel 4.3 beschrieben.

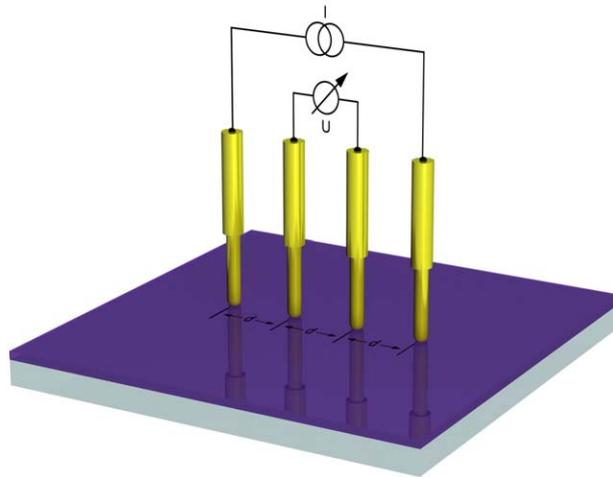
Werden mehrere gleichartige Bauelemente nacheinander vermessen, so kommt der Startknopf zum Starten einer Messung innerhalb der Glovebox zum Einsatz. Er wird ständig in einem eigenen Hintergrund-Thread vom Programm überwacht. Wird er vom Benutzer gedrückt, so startet die Messung automatisch. Die Namen der Messungen werden dabei fortlaufend nummeriert. Es entfällt das ständige Wechseln aus der Glovebox hin zum Computer und zurück. Während der Messung wird eine Leuchtdiode innerhalb der Glovebox eingeschaltet, die die Durchführung einer Messung signalisiert.

Beim Start der Messsoftware werden alle Geräte initialisiert. Mögliche Fehler bei der Initialisierung oder nicht vorhandene (ggf. auch ausgeschaltete) Geräte werden dem Benutzer angezeigt, so dass dieser sofort Maßnahmen einleiten kann.

Mit dem Werkzeug der bedingten Compilierung unter C++ wird bei der Compilierung außer dem Messprogramm noch ein Programm zum Betrachten der Messdaten (Viewer) erstellt. Dieses Programm beinhaltet alle Funktionen außer den gerätespezifischen Steue-

rungen. Damit ist es möglich, Datensätze von jedem anderen Arbeitsplatz zu betrachten und zu analysieren. Das Messprogramm würde an einem anderen Arbeitsplatz ohne die angeschlossenen Geräte nicht richtig funktionieren, da für den Messbetrieb notwendige Sicherheitsabfragen die Verwendung wesentlicher Programmteile blockieren würden.

## 4.5 Messung von Flächenwiderständen



**Abbildung 49:** Bestimmung des Oberflächenwiderstandes durch Vier-Punkt-Messung. Sind alle vier Messspitzen äquidistant auf einer Geraden angeordnet, so vereinfacht sich die Berechnung des Oberflächenwiderstandes einer unendlich ausgedehnten Schicht.

Eine charakteristische Größe zur Beschreibung der Leitfähigkeit einer Schicht ist der Flächenwiderstand  $R_{\square}$ . Dem Flächenwiderstand liegt die Tatsache zu Grunde, dass ein Quadrat unabhängig von seiner Größe immer den gleichen Widerstand besitzt. Ein Rechteck der Breite  $W$ , der Länge  $L$  und der Dicke  $d$  besitzt einen Widerstand von (Quadrat  $\rightarrow W=L$ )

$$R_{\square} = \frac{\rho L}{Wd} \stackrel{W=L}{=} \frac{\rho}{d}, \quad (18)$$

wobei  $\rho$  der spezifische Widerstand des Materials, gemessen in  $\Omega\text{cm}$ , ist. Die Einheit des Flächenwiderstandes  $R_{\square}$  wird mit  $\Omega/\square$  („Ohms per square“) angegeben [107].

Die Bestimmung des Flächenwiderstandes erfolgt mit einer Vierpunktmessung. Hierzu wird zwischen zwei Messspitzen ein Strom eingepreßt und an zwei weiteren Messspitzen der Spannungsabfall in der Schicht gemessen. Je nach Schichtgeometrie und Anordnung der Spitzen kann die Berechnung des tatsächlichen Flächenwiderstandes aus den Messdaten sehr kompliziert sein [108]. Im Fall von äquidistant angeordneten Messspitzen und einer unendlich ausgedehnten Fläche (gegenüber der Schichtdicke), vereinfacht sich die Messung erheblich (siehe Abb. 49). Wird an den beiden äußeren Messspitzen der Strom

eingeprägt und an den beiden inneren die Spannung gemessen, so berechnet sich der Flächenwiderstand nach [107] zu

$$R_{\square} = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} = 4,53 \cdot \frac{U}{I} \quad (19)$$

Kompliziertere Geometrien und endliche Schichtausdehnung erfordern Korrekturfaktoren [109, 110]. Möchte man anstelle einer Schicht in einem Bauelement ein Material charakterisieren, so ist der Schichtwiderstand ungeeignet, da er von der Schichtdicke abhängt. In diesem Fall verwendet man die Schichtleitfähigkeit  $\sigma$  (in [S/cm]), die sich aus dem Schichtwiderstand zu

$$\sigma = \frac{1}{R_{\square} d} \quad (20)$$

berechnet. Theoretisch ist eine SMU in der Lage, die Schichtwiderstands-Messungen durchzuführen. Die Praxis hat aber gezeigt, dass geringe Schichtwiderstände am besten mit zwei entkoppelten SMUs gemessen werden - eine für die Vorgabe des Stromes und die andere für die Messung der Spannung. Das Ergebnis kann ebenfalls verbessert werden, wenn eine Messung in Vorwärtsrichtung und eine zweite Messung in Rückwärtsrichtung erfolgt und die Ergebnisse anschließend gemittelt werden.

## 5 Effiziente organische Solarzellen

Die Grundlage für die erfolgreiche Herstellung von neuartigen organischen Solarzellen wie Tandemsolarzellen oder transparenten Bauelementen setzt eine getestete und optimierte Standardarchitektur voraus. In diesem Sinne, werden in den folgenden beiden Kapiteln 5.1 und 5.3 zunächst polymerbasierte bzw. vakuumprozessierte Standardarchitekturen charakterisiert und optimiert. Dabei ist es keinesfalls selbstverständlich, dass Prozesse aus der Literatur einfach übernommen werden können, da die Ergebnisse oftmals stark von der Prozessführung und -umgebung abhängen, die technisch bedingt in vielen Laboren unterschiedlich sind.

### 5.1 Optimierung von Polymersolarzellen

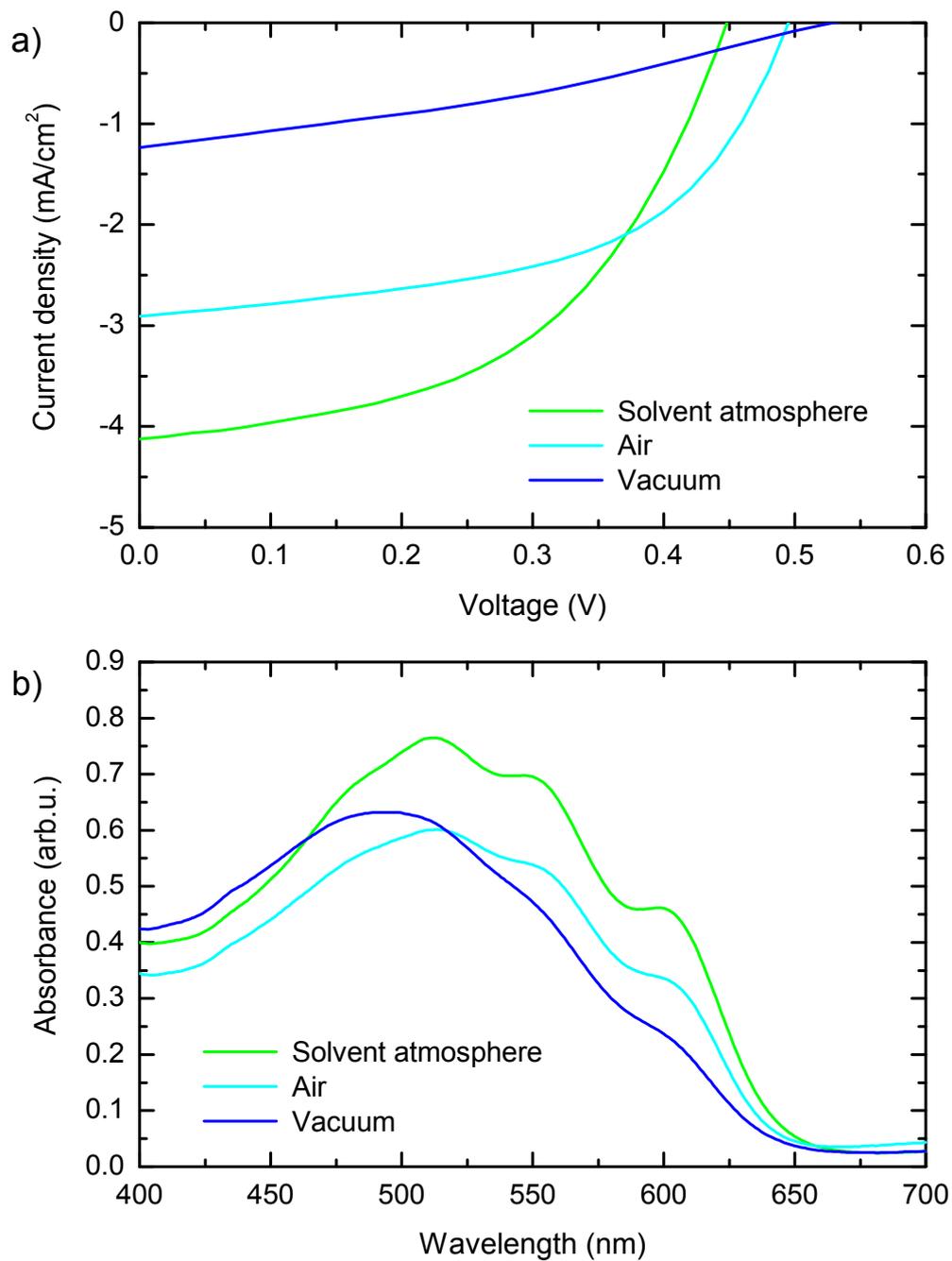
Zur Optimierung einer Polymersolarzelle müssen aufgrund des einfachen Aufbaus im Wesentlichen drei Bereiche betrachtet werden: Entscheidend für die Absorption des Lichtes und die Ladungstrennung ist die absorbierende Schicht, die in dieser Arbeit aus dem etablierten Polymer/Fulleren-Gemisch P3HT:PCBM hergestellt wird. Polymersolarzellen auf Basis von Bilayer Heterojunctions werden hier nicht untersucht, da sie in der Praxis bisher kaum Relevanz besitzen. Die Effizienz der Ladungsextraktion wird durch die Beschaffenheit der Kathode auf der einen Seite und der Anode auf der anderen Seite des Bauelementes gesteuert.

#### 5.1.1 Einflüsse auf die Morphologie der absorbierenden Schicht

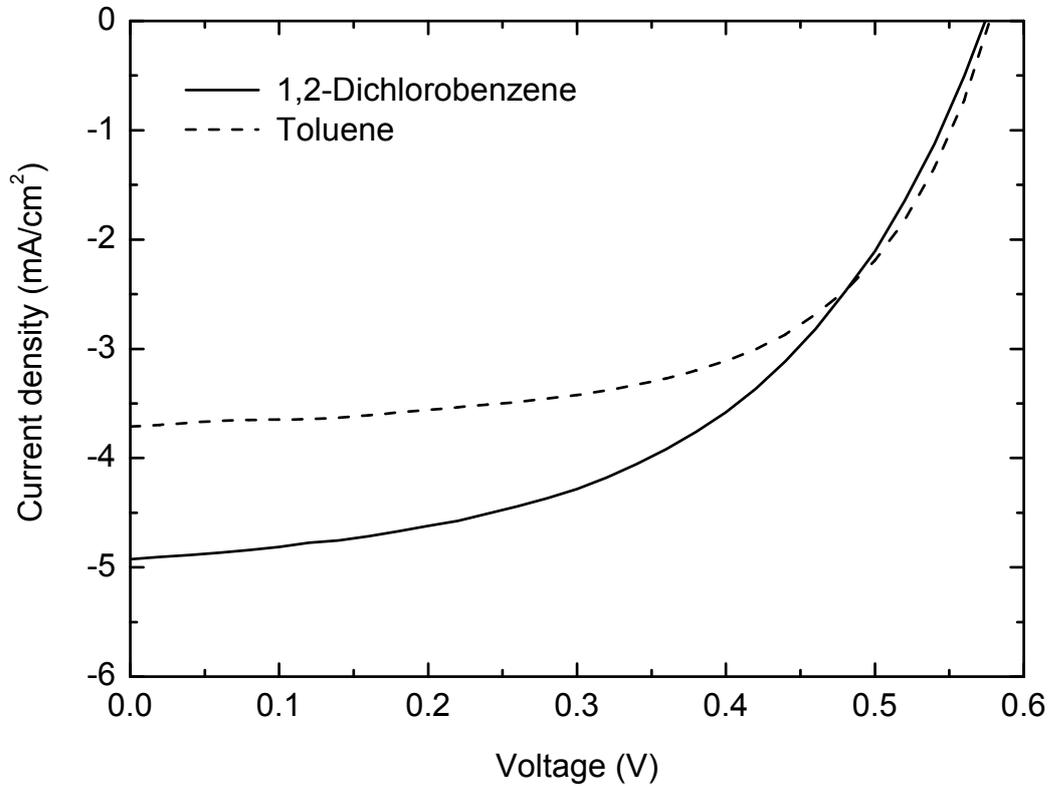
Die Qualität von Polymersolarzellen wird erheblich von der Morphologie der absorbierenden Schicht bestimmt. In den hier beschriebenen Experimenten hat sich gezeigt, dass diese Morphologie empfindlich von einer Reihe von Parametern abhängt, und dass diese Parameter wiederum nicht voneinander unabhängig sind. Insbesondere die Trocknungsbedingungen der organischen Nassfilme haben sich als eine wichtige Randbedingung bei der Bildung der absorbierenden Schicht herausgestellt.

Eine Möglichkeit, die Trocknung zu beeinflussen, ist die Veränderung der Trocknungsgeschwindigkeit (Abb. 50a). Vergleicht man die Kenngrößen von Standardsolarzellen aus Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/200 nm Al, deren Nassfilme an Luft, im Vakuum (schnell) oder unter Lösungsmittelatmosphäre (langsam) getrocknet wurden, so zeigt die Solarzelle, die am langsamsten getrocknet wurde, die besten Resultate. Die unter Vakuum schnell getrocknete Solarzelle liefert die schlechtesten Ergebnisse. Je langsamer eine Zelle trocknet, desto höher ist der Photostrom. Die Leerlaufspannung nimmt mit zunehmender Trocknungszeit ab. Abb. 50b zeigt eine deutlich voneinander abweichende Absorption der drei unterschiedlich schnell getrockneten aktiven Schichten. Diese Abweichung kann direkt mit der Morphologie des Absorbers in Verbindung gebracht werden. Je langsamer eine Schicht trocknet, desto länger haben die Moleküle die Möglichkeit, sich zu ordnen und zu Domänen zusammen zu finden. Eine Umordnung der Moleküle kann eine Veränderung der mittleren Konjugationslänge des Polymers und damit eine spektral veränderte Absorption mit sich führen.

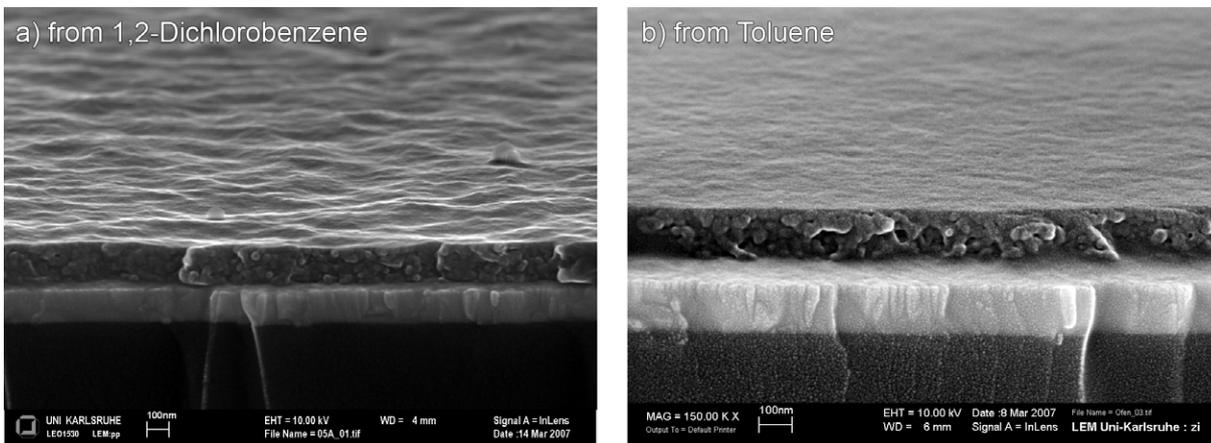
Eine weitere Möglichkeit, die Trocknungsgeschwindigkeit des aktiven Materials zu beeinflussen, ist die Wahl des Lösungsmittels. Flüchtige Lösungsmittel wie Chloroform, Benzol



**Abbildung 50:** Vergleich der (a) JI-Kennlinien und der (b) Absorptionsspektren unterschiedlich schnell getrockneter Solarzellen (Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/200 nm Al). Abweichende Absorptionseigenschaften deuten auf andere Morphologien des Mischsystems hin.



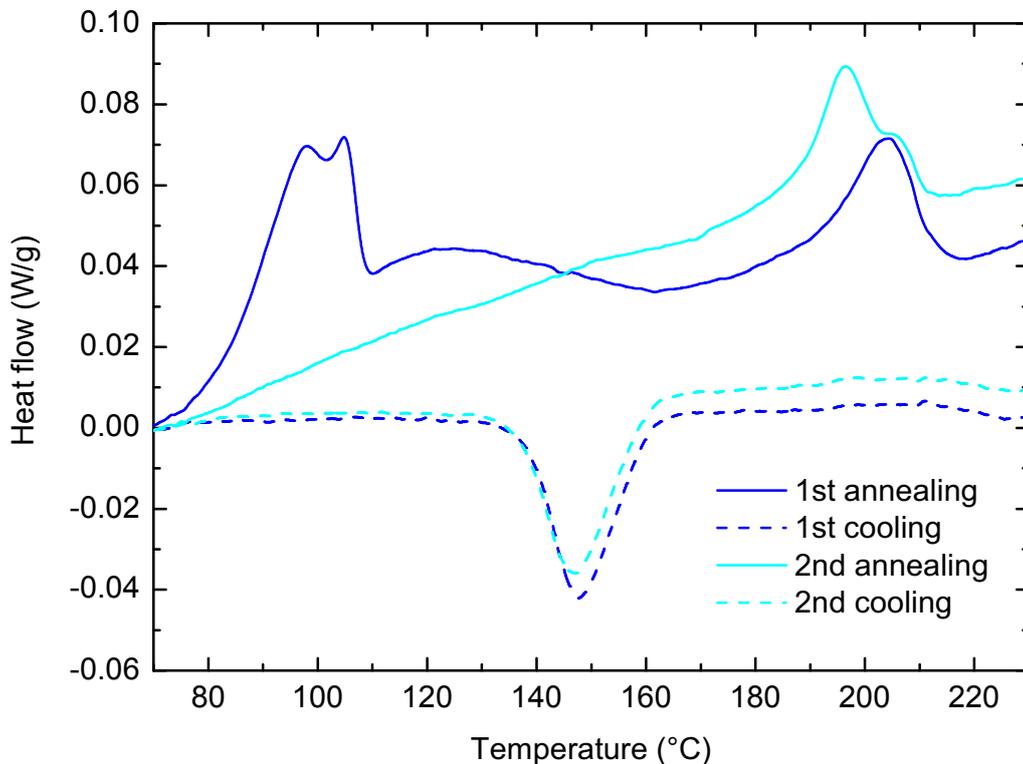
**Abbildung 51:** UI-Kennlinien von Polymersolarzellen bei der Abscheidung des Absorbers aus Toluol und 1,2-Dichlorobenzol.



**Abbildung 52:** Aus 1,2-Dichlorobenzol (a) und Toluol (b) hergestellte Absorberschichten unter dem Elektronenmikroskop.

oder Toluol lassen den Molekülen weniger Zeit, sich zu ordnen, als Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt wie Dichlorbenzol. Wie Abb. 51 deutlich zeigt, liefern Solarzellen mit einer auf 1,2-Dichlorbenzol-Basis hergestellten absorbierenden Schicht einen signifikant höheren Strom als Solarzellen aus einer Toluol-basierten Abscheidung. Weiter ist zu beobachten, dass auch hier die Leerlaufspannung der aus der langsam trocknenden Lösung hergestellten Solarzelle wieder etwas niedriger ist.

Beide Schichten zeigen beim Blick auf die Bruchkanten unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) eine nahezu identische Struktur und keine Auffälligkeiten in der Schichtbildung (Abb. 52). Dennoch liegt aufgrund der unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften die Vermutung nahe, dass sich auch hier morphologische Unterschiede herausgebildet haben, die allerdings auf einer Größenskala unterhalb des Auflösungsvermögens des REMs liegen. Damit unterscheiden sich P3HT:PCBM-Schichten (typisches Mischungsverhältnis 1:0,9) deutlich von Schichten aus MDMO-PPV:PCBM (typisches Mischungsverhältnis 1:4), an denen eine gut sichtbare Phasentrennung der beteiligten Materialien bei der Abscheidung aus einer Toluol-Lösung nachgewiesen wurde [67].



**Abbildung 53:** Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messung an P3HT:PCBM. Beim ersten Erhitzen des Gemischs über 100°C wird Energie zur Umordnung der Moleküle aufgenommen.

Um die Morphologie der Solarzelle - und damit ihre elektrischen Eigenschaften - nachträglich zu beeinflussen, können die Solarzellen thermisch nachbehandelt werden.

*Differential Scanning Calorimetry* (DSC) Messungen<sup>3</sup> zeigen beim Hochheizen des P3HT:PCBM-Gemisches bei ca. 100°C einen deutlichen Anstieg der Energieaufnahme (Abb. 53). Diese Energieaufnahme ist nicht mehr zu beobachten, wenn die Solarzelle wieder abkühlt und dann ein zweites Mal erhitzt wird. Das lässt den Schluss zu, dass hier eine einmalige Umordnung der Moleküle stattfindet. Offensichtlich befinden sich die Moleküle nach der Flüssigphasenabscheidung trotz des langsam trocknenden Lösungsmittels noch immer in einem weitgehend ungeordneten Zustand. Um die Auswirkungen der thermischen Nachbehandlung auf die Leistungsdaten der Solarzellen zu untersuchen, wurden im Folgenden Polymersolarzellen aus P3HT:PCBM systematisch auf Temperaturen von über 100°C erhitzt.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, organische Solarzellen thermisch nachzubehandeln: Den *Pre-* und den *Postbake*. Im ersten Fall wird die Solarzelle vor der Abscheidung der Kathode behandelt, im zweiten Fall danach.

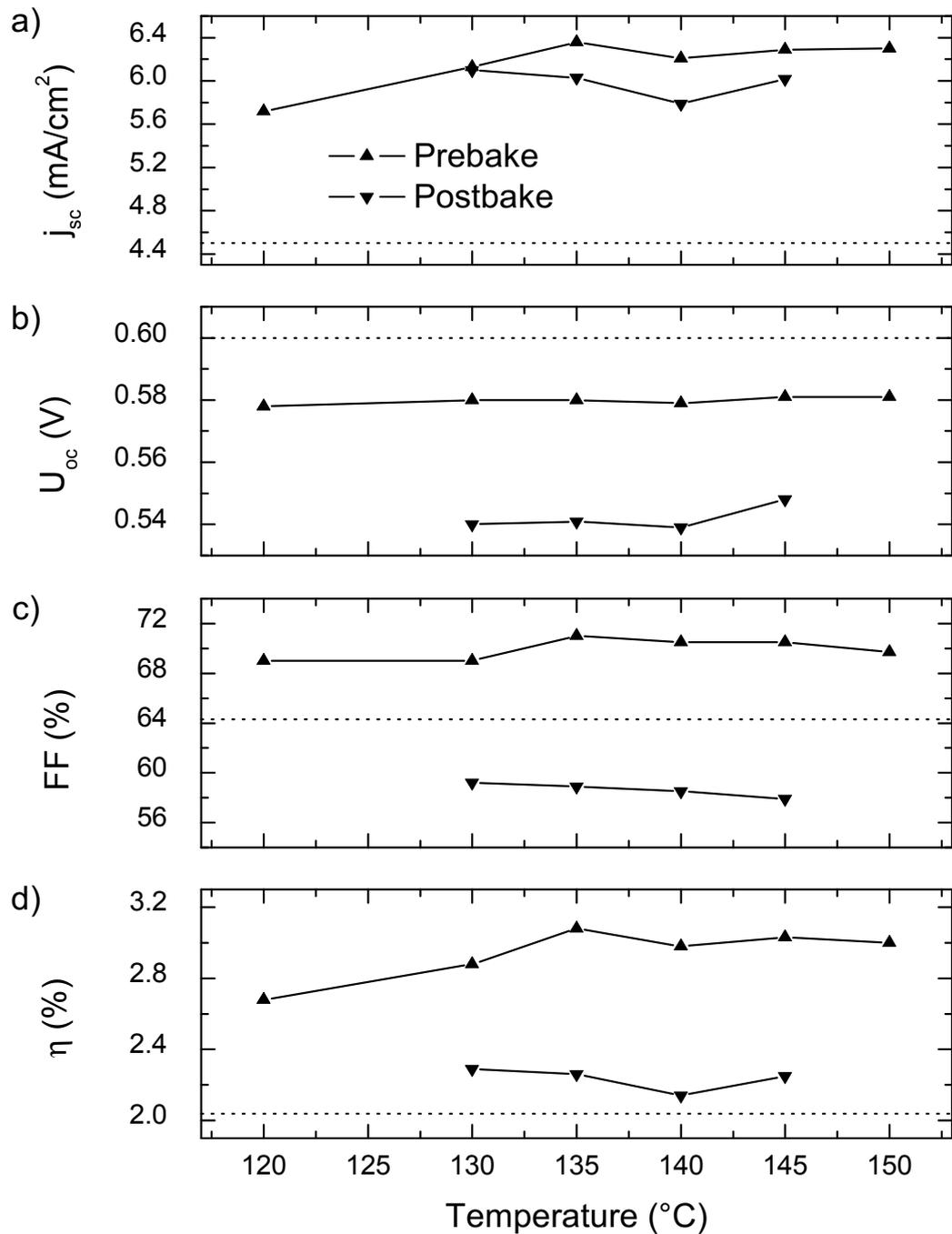
Eine typische nicht wärmebehandelte Solarzelle weist eine Effizienz von ca. 2 %, eine Leerlaufspannung von 600 mV und einen Kurzschlussstrom von 4 mA/cm<sup>2</sup> auf. Abb. 54 zeigt die Abhängigkeit der Solarzelleneigenschaften von der Heiztemperatur bei einer konstanten Behandlungsdauer von 5 min und Verwendung einer Kalzium-Kathode. Im Fall des Prebakes steigen der Strom und folglich die Effizienz der Zelle mit der Temperatur an, um dann oberhalb von ca. 135°C zu sättigen. Beim Postbake ist diese Sättigung des Stromes schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Erneut ist zu beobachten, dass die Leerlaufspannung durch das Verändern der Morphologie reduziert wird, während der Strom ansteigt. Leerlaufspannung und Füllfaktor sind im Fall des Prebakes größer. Damit haben die vor der Kathodendeposition ausgeheizten Zellen einen höheren Wirkungsgrad als die nachträglich behandelten. Diese Erkenntnis steht im Widerspruch zu [111], wo bei einer vergleichbaren Struktur die Postbake-Zellen eine geringfügig bessere Effizienz aufwiesen. Betrachtet man die in Abb. 55 dargestellten Veränderungen der Kenngrößen in Abhängigkeit der Dauer der thermischen Behandlung bei 135°C, so zeigt sich, dass sowohl beim Pre- als auch beim Postbake der Strom mit der Heizdauer zunimmt, während sich die Leerlaufspannung wiederum verringert. Ein Optimum der von beiden Größen abhängigen Effizienz hat sich bei einer Heizdauer von 5 min eingestellt. Auch hier lässt sich wieder festhalten, dass Leerlaufspannung und Füllfaktor bei den vor der Kathodendeposition ausgeheizten Proben deutlich höher sind.

Ein Grund für die niedrigeren Leerlaufspannungen und die geringeren Füllfaktoren der Postbake-Zellen könnte die reaktive Kalzium-Kathode sein, die durch die Erwärmung mit Lösungsmittelresten oder anderen in der aktiven Schicht gebundenen Verunreinigungen reagieren kann und dabei eine Extraktionsbarriere formt.

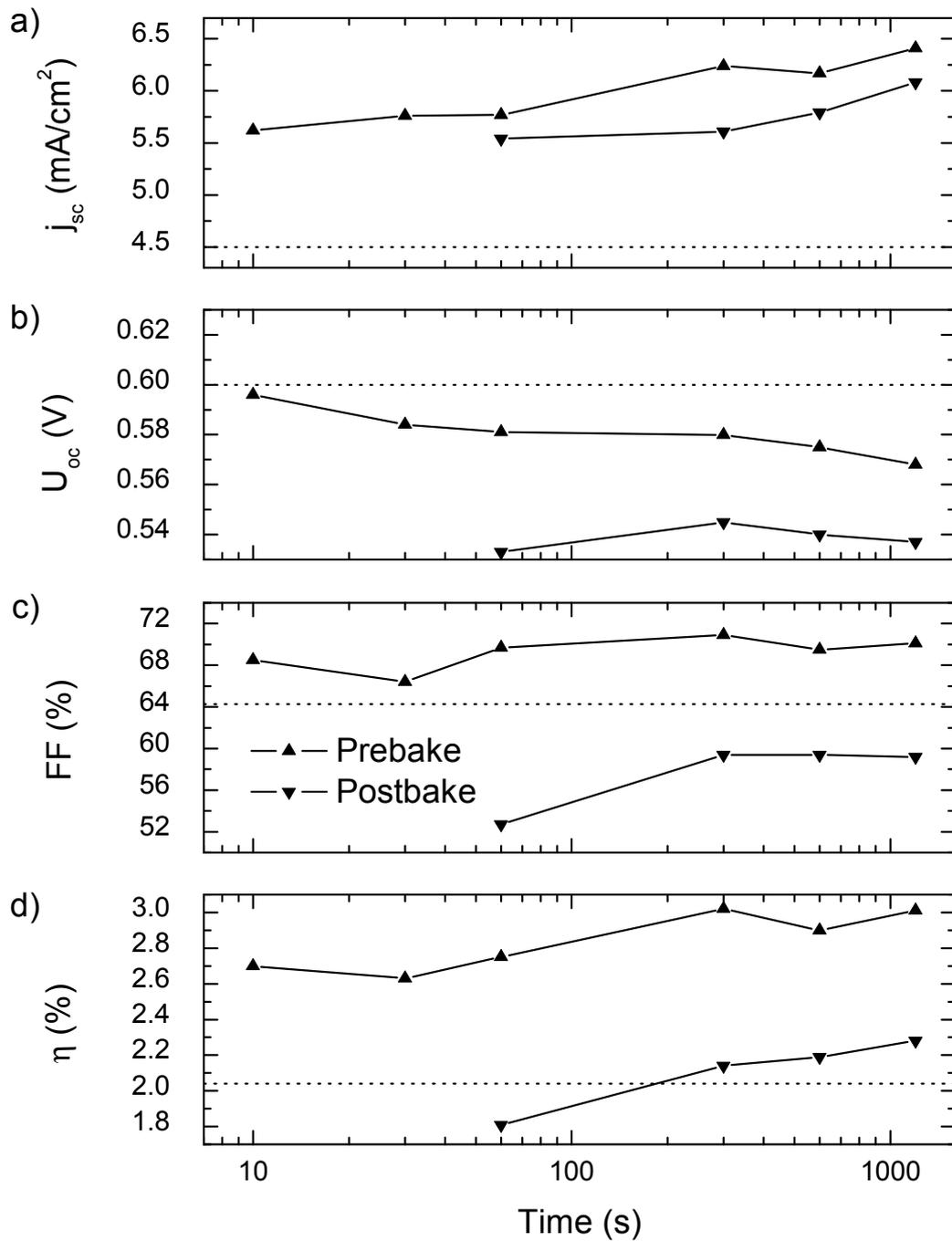
Alle Experimente, die die Änderung der Morphologie der aktiven Schicht als Ziel hatten, haben eine Erkenntnis zu Tage gefördert: Durch das Umordnen von Molekülen steigt der Strom der Zelle, während die Leerlaufspannung reduziert wird. Je mehr Zeit die Moleküle zum Umordnen haben (durch langsame Trocknung oder nachträgliches Erhitzen), desto

---

<sup>3</sup>Die DSC-Messungen wurden von unseren Kooperationspartnern Benjamin Schmidt-Hansberg und Wilhelm Schabel am benachbarten Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt und zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 54:** Einfluss thermischer Behandlung auf die Leistungsdaten einer Polymersolarzelle (Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/200 nm Al) bei Variation der Temperatur. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Leistungsdaten einer typischen unbehandelten Solarzelle.



**Abbildung 55:** Einfluss auf die Leistungsdaten einer Polymersolarzelle (Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/200 nm Al) durch thermische Behandlung bei 135°C und unterschiedlicher Behandlungsdauer. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Leistungsdaten einer typischen unbehandelten Solarzelle.

besser können Domänen ausgebildet werden und umso effizienter können Ladungsträger aus dem Bauelement extrahiert werden. Die verbesserten Ladungstransport-Eigenschaften der größeren Moleküldomänen führen aber auch zu einer höheren Leitfähigkeit des Bauelementes insgesamt, so dass die Spannung aufgrund eines niedrigeren Parallelwiderstandes sinkt.

Bei der Abscheidung der Schicht lassen sich also durch die geeignete Wahl von Lösungsmittel und Trocknungsbedingungen sowie mittels thermischer Nachbehandlung die Morphologie der Solarzellen und damit ihre Kenngrößen und Effizienzen beeinflussen. Es hat sich gezeigt, dass mit den vielfachen Einflussmöglichkeiten oftmals eine starke Streuung der Messwerte einher geht. Diese Streuung wurde bei den meisten Experimenten durch die thermische Nachbehandlung deutlich reduziert. Solarzellen mit schlechten Leistungsdaten konnten so nachträglich erheblich verbessert werden. Es konnte aber auch das Gegenteil beobachtet werden: Weit überdurchschnittliche Solarzellen wurden durch Wärmeeinfluss schlechter.

Offensichtlich gibt es eine Art „Idealmorphologie“, die auf verschiedenen Wegen erreicht werden kann. Das zeigen die hier beschriebenen Erfahrungen mit unterschiedlichen Prozessvarianten.

### 5.1.2 Kathodenoptimierung für Polymersolarzellen

Kathode	$\Phi_a$ (eV)	$U_{oc}$ (mV)	Beobachtungen
Al	4,3	450-600	geringe Reproduzierbarkeit
Mg	3,7	600±20	-
Ca	2,9	620±20	beste Reproduzierbarkeit der getesteten Materialien und höchste Effizienzen der Solarzellen
Sm	2,7	620±20	verhältnismäßig niedrige Parallelwiderstände und Ströme
LiF/Al	(4,3)	620±20	stabile Elektrode, geringe Reproduzierbarkeit
LiF/Ca	(2,9)	620±20	keine Verbesserung gegenüber Kalzium-Kathoden

**Tabelle 9:** Kathoden für Polymerzellen mit ihren Austrittsarbeiten  $\Phi_a$ , unter der Metallhalogenid-Lampe gemessenen Leerlaufspannungen  $U_{oc}$  sowie Beobachtungen bei der Präparation und den Messungen.

Eine geeignete und reproduzierbar herstellbare Kathode ist für eine effiziente Extraktion von Elektronen aus der Solarzelle unerlässlich (siehe Kap. 2.4). Je geringer die Austrittsarbeit des Metalls ist, desto besser eignet es sich als Kathode. Oft sind Materialien mit niedrigen Austrittsarbeiten wie Kalzium jedoch sehr reaktiv. Tab. 9 fasst die wichtigsten Ergebnisse der Experimente mit verschiedenen Kathoden auf Polymersolarzellen zusammen. Die besten Solarzellen mit einer Effizienz von  $\eta=3,1\%$  wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Kalzium-Kathoden gebaut. Die Metalle Kalzium und Samarium, deren Austrittsarbeit  $\Phi_a$  geringer ist als die Elektronenaffinität (LUMO, 3,8 eV) von PCBM, liefern

die höchsten Leerlaufspannungen. In diesem Fall gehen Elektronen aus dem Metall in die PCBM-Grenzschicht über und erzeugen dort lokal eine n-Dotierung. Die Kathoden bilden dann einen Ohm'schen Kontakt mit der PCBM-Schicht. Solarzellen mit Kathoden aus Samarium besitzen einen niedrigeren Parallelwiderstand und liefern einen geringeren Photostrom als alle anderen getesteten Bauelemente. Ursache hierfür ist vermutlich die Diffusion von Samarium-Atomen in das Bauelement und damit die Erzeugung von Rekombinationszentren. Die Austrittsarbeit von Magnesium  $\Phi_a=3,7\text{ eV}$  liegt ungefähr auf dem gleichen Niveau wie das LUMO des PCBM, so dass eine nahezu verlustfreie Extraktion von Elektronen möglich ist. Die Leerlaufspannung dieser Bauelemente liegt nur wenig unter dem maximal erreichten Wert. Der Vorteil von Magnesium gegenüber Kalzium ist seine Stabilität an Luft. Aluminium-Kathoden lieferten nur selten reproduzierbare Ergebnisse. Aufgrund der hohen Austrittsarbeit von  $\Phi_a=4,3\text{ eV}$  erwartet man im Vergleich zu den anderen Kathoden eine niedrigere Leerlaufspannung der Solarzellen. Das konnte im Mittel auch bestätigt werden, jedoch wurden immer wieder Solarzellen gefunden, die eine Leerlaufspannung von  $U_{oc}=600\text{ mV}$  besaßen. Wie in [76] beschrieben, lässt sich dieser Effekt auf ein Fermi-Level-Pinning, also ein Ausrichten des Metall-Ferminiveaus (Austrittsarbeit) an Oberflächenzustände im organischen Halbleiter zurückführen. Offensichtlich hängen diese Oberflächenzustände aber empfindlich von den Prozessparametern wie Sauberkeit oder Prozess Temperatur ab, was eine breite Streuung der Leerlaufspannungen zur Folge hat.

Die Verwendung einer 0,5 nm dünnen Kontaktbarriere aus Lithiumfluorid (LiF) zwischen der aktiven Schicht und der Kathode (siehe Kap. 2.4) konnte die Leerlaufspannung bei der Verwendung einer Aluminium-Kathode deutlich verbessern. Leider stellte sich diese Methode ebenfalls als schlecht reproduzierbar heraus. Die Ursache hierfür könnte technischer Natur sein. Der Schichtdickensensor zur Messung von LiF-Schichtdicken in der Aufdampfanlage hängt schräg hinter dem Substratshutter. Bereits die Zeit des Verfahrens des Shutters beim Öffnen und Schliessen könnte bei derart dünnen Schichten zu einer Verfälschung der Schichtdickenmessung führen. Eine Verwendung von LiF unter Kalzium-Elektroden brachte keine signifikante Verbesserung der Solarzellenkenngrößen.

### 5.1.3 Anodenoptimierung für Polymersolarzellen

So wie Kathodenmaterialien eine geringe Austrittsarbeit aufweisen müssen, kommen für Anoden nur Stoffe mit hoher Austrittsarbeit in Frage. Da die Auswahl an transparenten Anodenmaterialien jedoch sehr beschränkt ist, werden hier nur Anoden aus ITO/PEDOT:PSS (und später aus reinem PEDOT:PSS) untersucht und optimiert.

Bei der Herstellung der Anode müssen zwei wesentliche Einflüsse berücksichtigt werden: Zum einen gilt es, die Elektrode hinsichtlich einer effizienten Extraktion von Löchern zu optimieren. Zum anderen sind die optischen Eigenschaften der Anode wichtig, da das Licht durch die transparente Anode in die organische Solarzelle eingestrahlt wird.

Die Standardanode aus PEDOT:PSS-beschichtetem ITO kann im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften als weitgehend optimiert angesehen werden. Während ITO den lateralen Abtransport der Ladungsträger übernimmt, sorgt PEDOT:PSS für eine optimale Extraktion der Löcher aus dem Bauelement. Da die PEDOT:PSS-Schicht in dieser Anodenarchitektur normalerweise sehr dünn (einige 10 nm) aufgetragen wird, ist es nicht

notwendig, „hoch leitfähige“ PEDOT:PSS-Derivate zu benutzen. Für diese Zwecke wird vom Hersteller die Verwendung des PEDOT:PSS-Derivates Baytron VP AI 4083 empfohlen.

Als optimierungsbedürftig haben sich im Gegensatz zu den elektrischen jedoch die optischen Eigenschaften der ITO/PEDOT:PSS-Anoden herausgestellt.

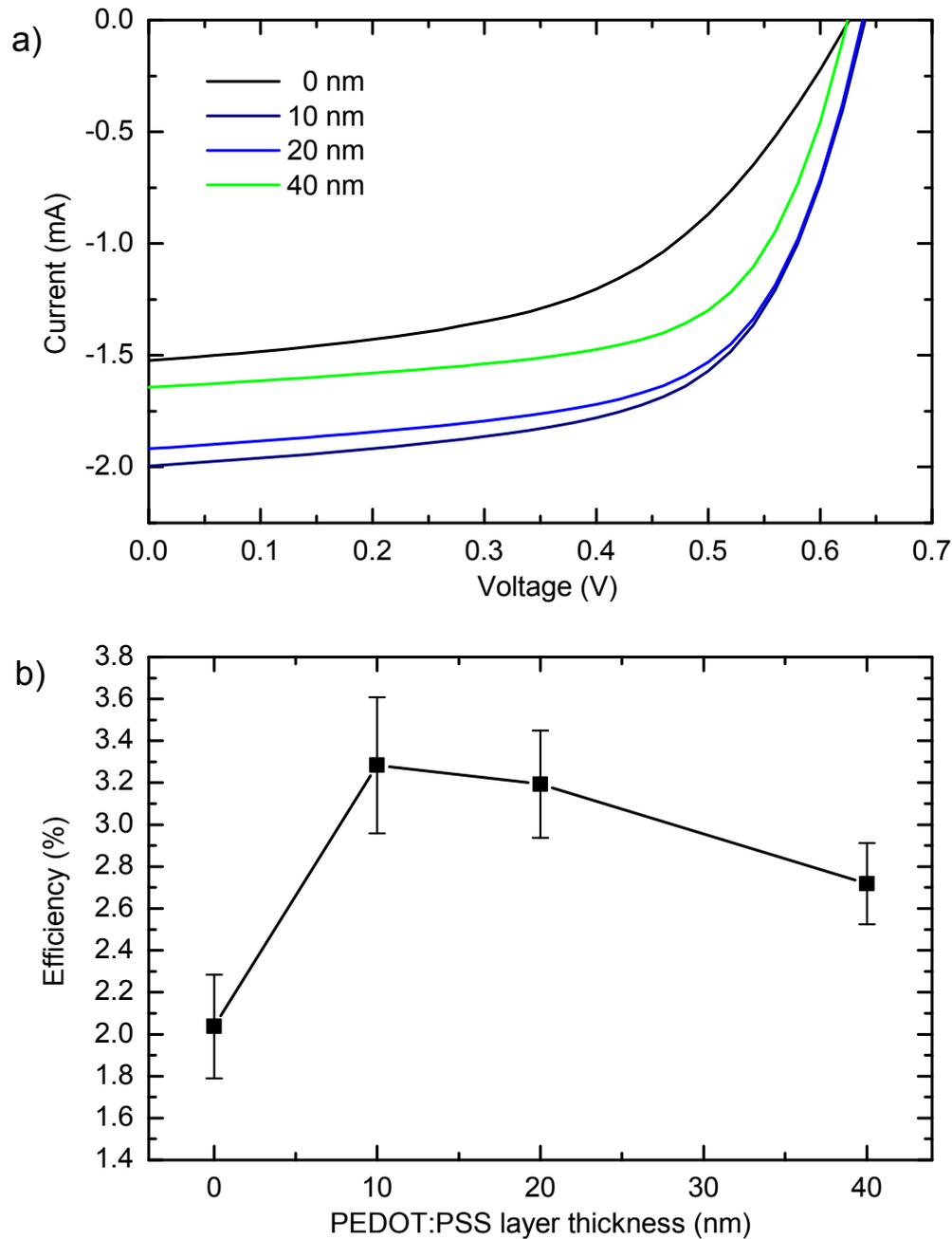
Abb. 56a zeigt die UI-Kennlinien von Solarzellen aus Glas/125 nm ITO/PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/150 nm Al mit unterschiedlich dicken PEDOT:PSS-Schichten (0, 10, 20, 40 nm). Abb. 56b zeigt die Abhängigkeit der Effizienz der Solarzelle von der Schichtdicke des PEDOT:PSS-Films. Die Variation der Schichtdicke wurde durch eine geeignete Verdünnung der PEDOT:PSS-Lösung mit Wasser erreicht.

Die Effizienz der Solarzellen nimmt mit abnehmender Schichtdicke zu, da der Zellstrom zunimmt. Der veränderte Serienwiderstand der Zelle durch die dickere PEDOT:PSS-Schicht scheidet als Ursache für die Änderung des Stromes aus, da der Serienwiderstand dieser Solarzellen für alle PEDOT:PSS-Schichtdicken unverändert  $R_S \approx 20 \Omega$  ist (die UI-Kennlinien besitzen für  $U \geq U_{oc}$  die gleichen Steigungen). Da auch das weniger leitfähige PEDOT:PSS-Derivat VP AI 4083 noch besser den Strom leitet als die anderen organischen Schichten des Bauelementes, limitiert es den Strom nicht. Erst bei einem völligen Verzicht auf PEDOT:PSS (0 nm) erhöht sich der Serienwiderstand aufgrund eines schlechteren Kontaktes zwischen Absorberschicht und ITO-Anode auf  $R_S \approx 60 \Omega$ , verbunden mit einem niedrigeren Zellstrom. Das Weglassen der PEDOT:PSS-Schicht ist demnach nicht empfehlenswert.

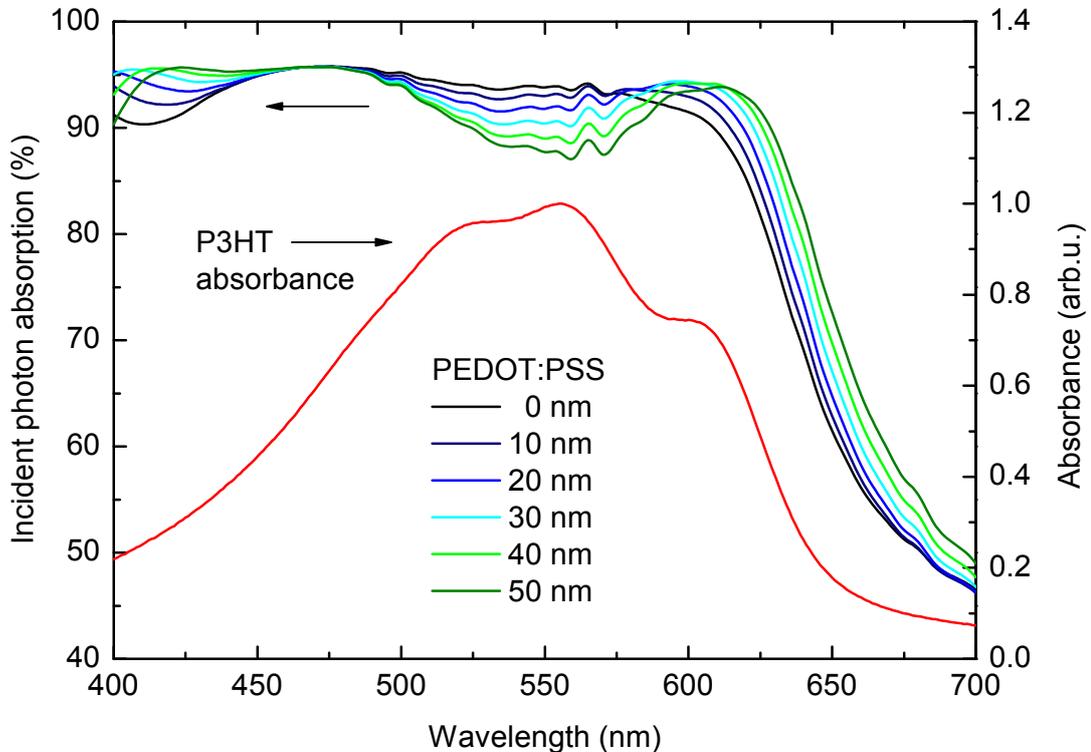
Die Ursache für das Zunehmen des Zellstromes bei abnehmender PEDOT:PSS-Schichtdicke ist in den optischen Eigenschaften des Bauelementes begründet. Abb. 57 zeigt die simulierte<sup>4</sup> Absorption des hier vorgestellten Bauelementes in Abhängigkeit der PEDOT:PSS-Schichtdicke. Die für diese Simulation verwendeten komplexen Brechungsindizes der Schichten sind in Anhang A aufgeführt. Im Bereich  $\lambda > 600$  nm wächst die Absorption der Solarzelle mit der Schichtdicke aufgrund der nicht verschwindenden Absorption von PEDOT:PSS. Das durch PEDOT:PSS absorbierte Licht ist in einer OSC jedoch nicht elektrisch nutzbar. Im Wellenlängenbereich  $500 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$  hingegen nimmt die Absorption des Bauelementes mit steigender PEDOT:PSS-Schichtdicke ab, die eingestrahlte Leistung wird zu größeren Anteilen reflektiert. Dieser Effekt lässt sich auf Dünnschichtinterferenzen im Bauelement zurückführen. Eine Beeinflussung der Absorption der Solarzelle ist daher auch durch passive Schichten wie die hier verwendete Lochtransportschicht PEDOT:PSS möglich. Aus diesem Grund muss bei der Planung einer Solarzellenarchitektur immer das gesamte Bauelement betrachtet werden. In dem in dieser Arbeit vorgestellten Standardaufbau für Polymersolarzellen muss PEDOT:PSS so dünn wie möglich appliziert werden, um negative Einflüsse auf die Absorptionseigenschaften durch Dünnschichtinterferenzen zu vermeiden.

---

<sup>4</sup>Für die Simulation der optischen Eigenschaften wurde eine von Felix Glöckler entwickelte Software verwendet. Die Grundlage der implementierten Algorithmen ist die in [112] beschriebene Transfermatrix-Methode.



**Abbildung 56:** (a) UKennlinien von Solarzellen aus Glas/125 nm ITO/PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/150 nm Al mit unterschiedlich dicken PEDOT:PSS-Schichten. (b) Dünnere PEDOT:PSS-Schichten führen zu höheren Solarzellen-Effizienzen. Eine geringere Schichtdicke wurde hier durch Verdünnung der PEDOT:PSS-Lösung mit Wasser erreicht.

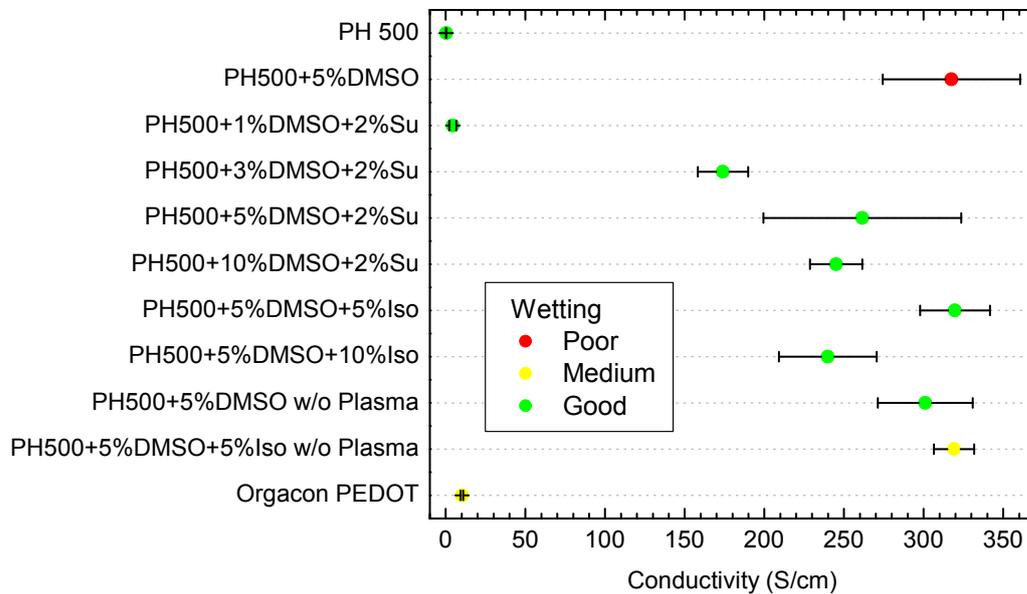


**Abbildung 57:** Die simulierte Absorption einer Solarzelle aus Glas/125 nm ITO/PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/150 nm Al in Abhängigkeit der PEDOT:PSS-Schichtdicke im Vergleich zur Absorption von P3HT.

## 5.2 Polymer-Anoden aus PEDOT:PSS

Wie in Kap. 5.1.3 bereits gezeigt wurde, eignet sich PEDOT:PSS zusammen mit der ITO-Anode hervorragend zur Extraktion von Löchern aus OSCs. Während PEDOT:PSS mit ITO einen Ohm'schen Kontakt bildet und somit die Energieverluste bei der Extraktion der Löcher verringert, übernimmt die ITO-Schicht den Abtransport der Ladungsträger. Beide Materialien eignen sich unter anderem deshalb für organische Bauelemente, da sie im sichtbaren Spektralbereich weitgehend transparent sind. Im Zuge der Entwicklung von vollständig druckbaren Zellen sucht man jedoch nach flüssigprozessierbaren und preiswerteren Alternativen als ITO. In diesem Sinne wird in diesem Kapitel untersucht, inwiefern die „hoch leitfähigen“ Derivate von PEDOT:PSS auch für den lateralen Stromtransport anstelle von ITO genutzt werden können, und es wird ein Prozess zur Strukturierung einer PEDOT:PSS-Anode entwickelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die PEDOT:PSS-Produkte Baytron VP AI 4083 und das „hoch leitfähige“ Baytron PH 500 der Firma H.C. Starck sowie die Druckpaste Or-



**Abbildung 58:** Leitfähigkeiten verschiedener PEDOT:PSS-Varianten auf Glas. Die Zugabe von langsam verdampfenden Lösungsmitteln (DMSO) kann die Leitfähigkeit der Schicht erhöhen. Die Zugabe des Tensids Surfynol oder von Alkohol verbessert die Benetzung. Grüne Punkte markieren gute, gelbe mittelmäßige und rote schlechte Benetzung.

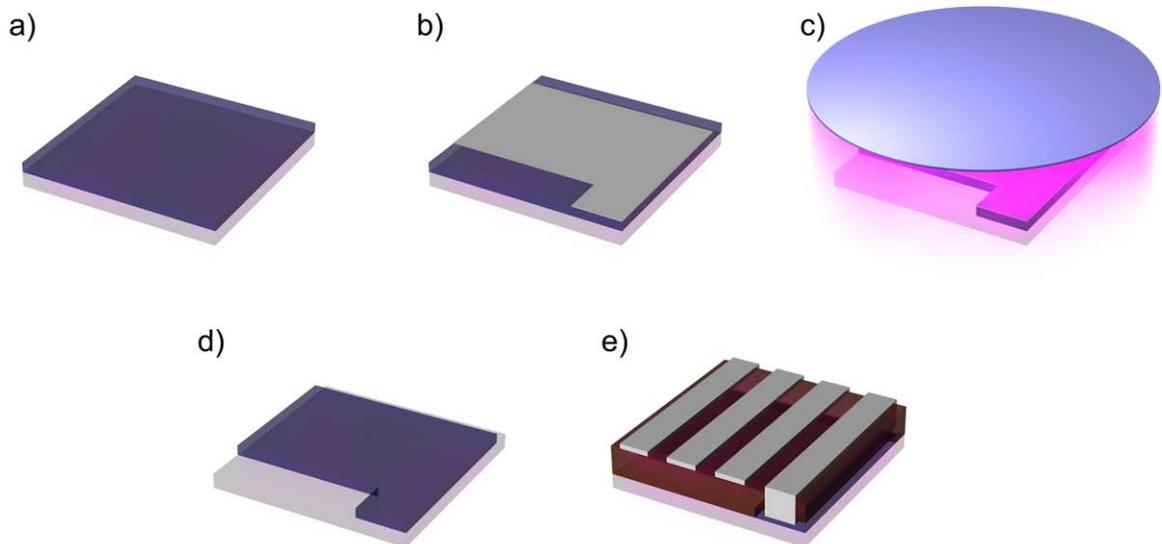
gacon EL-P3040 der Firma Agfa entsprechend den in Kap. 4.5 beschriebenen Methoden auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Die Leitfähigkeiten der Schichten wurden aus den gemessenen Schichtwiderständen entsprechend den Gleichungen 19 und 20 berechnet und in Abb. 58 zusammengestellt. Die hier eingehenden Schichtdicken wurden jeweils mit einem Profiler bestimmt. Zum Vergleich: Eine ITO-Schicht mit einem Schichtwiderstand von  $13\Omega/\square$  und einer Schichtdicke von 125 nm, wie sie hier benutzt wird, besitzt eine Leitfähigkeit von etwa 6000 S/cm.

Um die Leitfähigkeit des PEDOT:PSS-Derivates PH 500 über eine verlangsamte Trocknung weiter zu steigern, wurde der Lösung Dimethylsulfoxid (DMSO), ein Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, in unterschiedlichen Konzentrationen beigemischt. Da diese Beimischung eine schlechte Benetzung der durch Plasmabehandlung polarisierten Oberfläche zur Folge hatte, wurden den Lösungen testweise außerdem 2 vol% des Tensids Surfynol (Su) oder 5-10 vol% Isopropanol (Iso) zugesetzt. Beide Zusätze beeinflussten die Benetzbarkeit zum Positiven hin. Außerdem wurde der Prozessschritt der Plasmabehandlung auszusetzen, um eine unpolare Oberfläche zu erhalten.

Die besten Leitfähigkeiten werden in Übereinstimmung mit der Literatur beim Zusatz von 5 % DMSO erzielt. Da das Aussetzen der Plasmabehandlung zwar zu guten Ergebnissen führt, die Substratoberfläche jedoch unter Umständen nicht vollständig gereinigt wird, ist

der Verwendung von Surfynol bzw. Isopropanol zur Verbesserung der Benetzung klar der Vorzug zu geben. Während sich der Zusatz von Surfynol negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt, bleibt die Zugabe von 5 % Isopropanol weitgehend ohne Nebenwirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht.

Die von Agfa gelieferte Paste Orgacon EL-P3040 stellte sich aufgrund ihrer Zähflüssigkeit als schwer prozessierbar heraus. Ein geeignetes Lösungsmittel, um die Paste zu verdünnen, konnte nicht ausfindig gemacht werden. Applizierte Filme trockneten nur sehr langsam und die resultierenden Schichten waren sehr inhomogen. Die erzielten Leitfähigkeiten waren daher im Vergleich zu den anderen getesteten Materialsystemen weit unterdurchschnittlich.

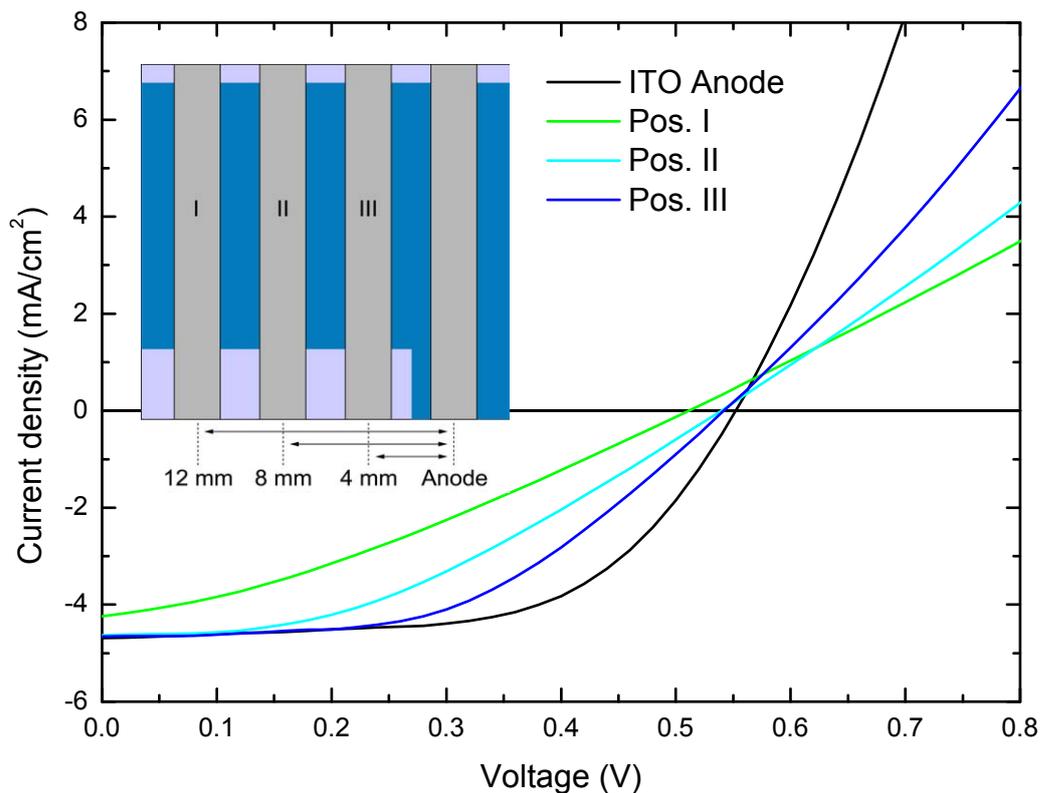


**Abbildung 59:** Strukturierung einer PEDOT:PSS-Anode mit einem Sauerstoff-Plasma. (a) Deposition der PEDOT:PSS-Schicht, (b) der applizierte PEDOT:PSS-Film wird durch eine aufliegende Metallmaske geschützt, die zu entfernenden Bereiche liegen offen, (c) das Plasma „brennt“ das freiliegende PEDOT:PSS weg, (d) die strukturierte PEDOT:PSS-Anode, (e) die vollständige Solarzelle.

Um zu untersuchen, wie gut sich PEDOT:PSS trotz seiner eingeschränkten Querleitfähigkeit für die Herstellung von Anoden eignet, wurden Substrate mit jeweils drei Solarzellen hergestellt, die sich in unterschiedlichem Abstand zur Anodenkontaktierung befanden und nur durch die PEDOT:PSS-Schicht verbunden waren. Solarzelle I war 12 mm, Solarzelle II 8 mm und Solarzelle III 4 mm von der Anodenklemme entfernt.

Eine Anode aus leitfähigem PEDOT:PSS muss genauso wie eine ITO-Anode strukturiert werden, um Kurzschlüsse zur Kathode zu vermeiden. Hierzu wurde ein neues Verfahren entwickelt: Die Strukturierung erfolgt durch Trockenätzen mittels eines Sauerstoff-Plasmas (Abb. 59). Ein auf Glas applizierter PEDOT:PSS-Film wird dabei mit einer Metallmaske abgedeckt, die nur die Stellen des Filmes freigibt, die entfernt werden sol-

len. Der so maskierte Film wird für 3 min einem Sauerstoff-Plasma (300 W) ausgesetzt. Das vollständige Entfernen der Schicht wird durch Leitfähigkeitsmessungen überprüft. Im Anschluss daran wird die Probe im Vakuumofen ausgeheizt, um eingelagerten Sauerstoff oder adsorbiertes Wasser zu entfernen. Im Weiteren wird die Probe entsprechend dem in Kap. 3.4 beschriebenen Standardprozess fertig prozessiert.



**Abbildung 60:** Kennlinien und Probenlayout von Solarzellen in unterschiedlichem Abstand zur PEDOT:PSS-Kontaktierung: Solarzelle I  $\hat{=}$  12 mm, Solarzelle II  $\hat{=}$  8 mm und Solarzelle III  $\hat{=}$  4 mm.

Abb. 60 zeigt typische Kennlinien der drei auf einem Substrat befindlichen Solarzellen. Tab. 10 beschreibt die Kenngrößen dieser Solarzellen. Der Serienwiderstand der Zellen wurde aus der Tangente an die Kennlinie bei  $U=1$  V abgeschätzt. Der Serienwiderstand nimmt mit der Entfernung der Zellen zur Anodenklemme stark zu. Infolge dessen nehmen der Füllfaktor und die Effizienz ab. Dennoch ist bemerkenswert, dass die Solarzelle III im Abstand von 4 mm zur Anodenkontaktierung nahezu die gleiche Leistung liefert wie die in der gleichen Charge gefertigte Referenzzelle mit einer ITO-Schicht zur Unterstützung der Querleitung. Über wenige Millimeter kann PEDOT:PSS also zur Querleitung benutzt werden. Bei Entfernungen darüber hinaus ist ein Material mit höherer Leitfähigkeit nötig.

Solarzelle	$\eta$ (%)	FF (%)	$R_s$ ( $\Omega$ )
Position I	0,8	32	370
Position II	1,2	40	250
Position III	1,5	50	130
ITO-Anode	1,8	60	40
Beste PEDOT:PSS-Anode	2,2	62	50

**Tabelle 10:** Kenngrößen von Polymersolarzellen mit einer reinen PEDOT:PSS-Anode (Baytron PH 500).

Denkbar wäre auch eine Unterstützung der PEDOT:PSS-Anode durch ein Metallgrid. Im Rahmen dieses Experimentes konnte auch eine Solarzelle mit einer Effizienz von 2,2% und einem Serienwiderstand von lediglich 50  $\Omega$  hergestellt werden. Hierzu wurde eine PEDOT:PSS-Schicht mit doppelter Schichtdicke durch zweimaliges Spincoaten appliziert. Dabei ist anzumerken, dass diese Zelle einer anderen Charge angehörte. Es ist nicht zu erwarten, dass die PEDOT:PSS-Anode bessere Ergebnisse liefert als die Referenzanode aus ITO. Leider ist es aufgrund der hohen Absorption von PEDOT:PSS nicht möglich, die Schichten noch dicker herzustellen. Das würde zwar die Leitfähigkeit der Schicht noch weiter erhöhen - durch das fehlende Licht in der aktiven Schicht würden aber der Photostrom und in Folge dessen die Effizienz stark reduziert.

### 5.3 Optimierung von vakuumprozessierten Solarzellen

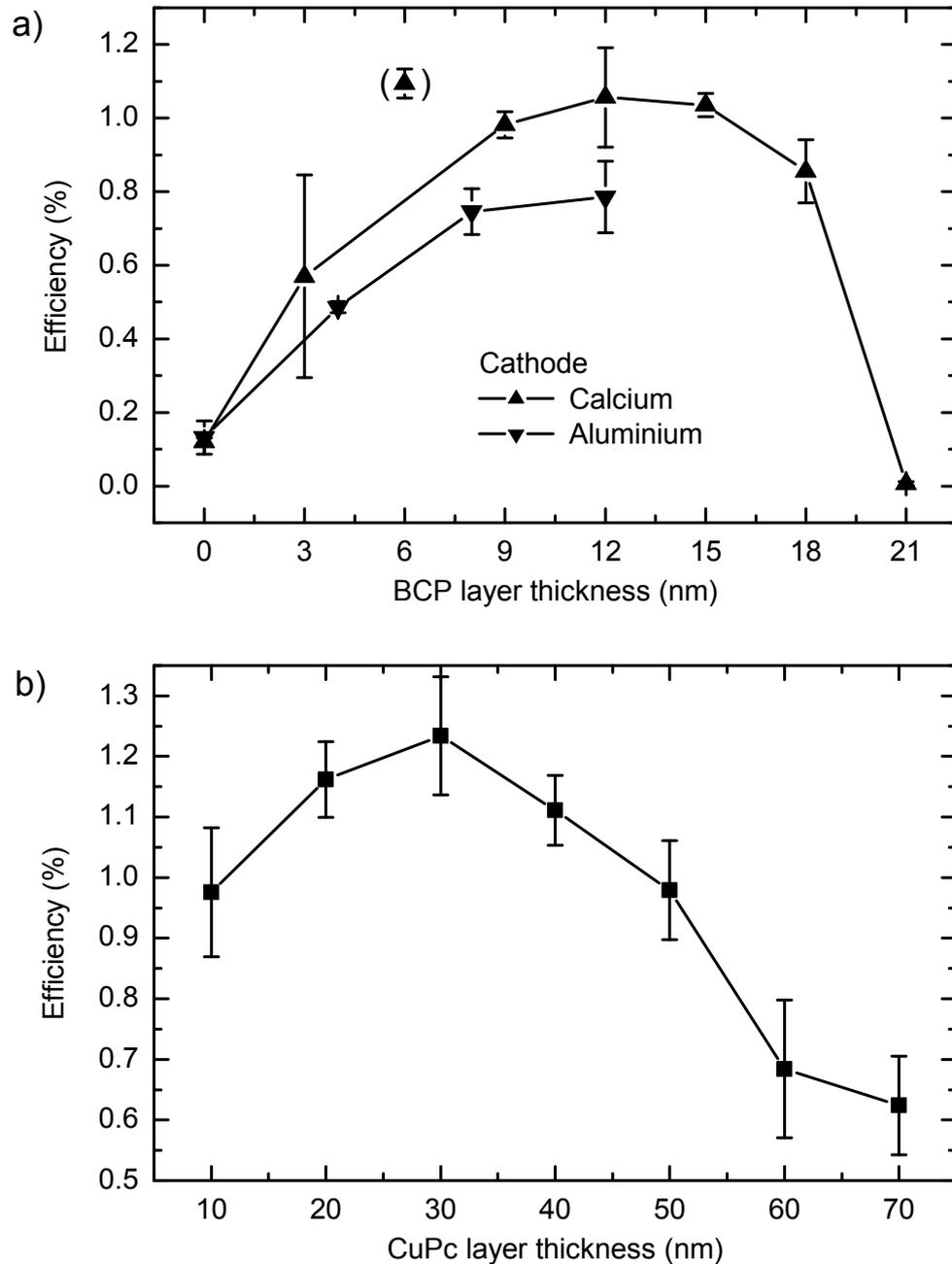
Die organischen Aufdampfzellen sind wesentlich vielfältiger als die Polymersolarzellen, da die Vakuumdeposition viel komplexere Schichtfolgen erlaubt. Ferner zeigen bei Vakuumprozessierten Solarzellen die Bauelemente auf Basis einer Bilayer bzw. einer Bulk Heterojunction in der Literatur gleich gute Effizienzen, was beide Architekturen gleich interessant erscheinen lässt. Schließlich gibt es im Gegensatz zu den Polymersolarzellen auch die Möglichkeit, PIN-Architekturen zu fertigen, die insbesondere für die später in dieser Arbeit vorgestellten Tandemzellen von großem Interesse sein werden.

#### 5.3.1 Bilayer Heterojunction Solarzellen

Bei der Herstellung von Bilayer Heterojunction Solarzellen wurde die von Peumans et. al. [43] veröffentlichte Solarzelle aus Kupferphthalocyanin (CuPc) und  $C_{60}$  zugrunde gelegt. Das Banddiagramm der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuPc/ $C_{60}$ -Bilayer-Zelle ist in Abb. 62 (Einsatz) dargestellt.

Anstelle der in Kap. 3.3 beschriebenen ITO-Kantenpassivierung wurde die ITO-Anode hier mit einer PEDOT:PSS-Schicht überzogen. Es hat sich gezeigt, dass PEDOT:PSS bei der Abscheidung aus der Lösung den Höhenunterschied an der ITO-Kante ab einer nominellen Dicke von ca. 30-40 nm ausgleicht und somit Kurzschlüsse verhindert. Gleichzeitig dient es als Lochtransportschicht.

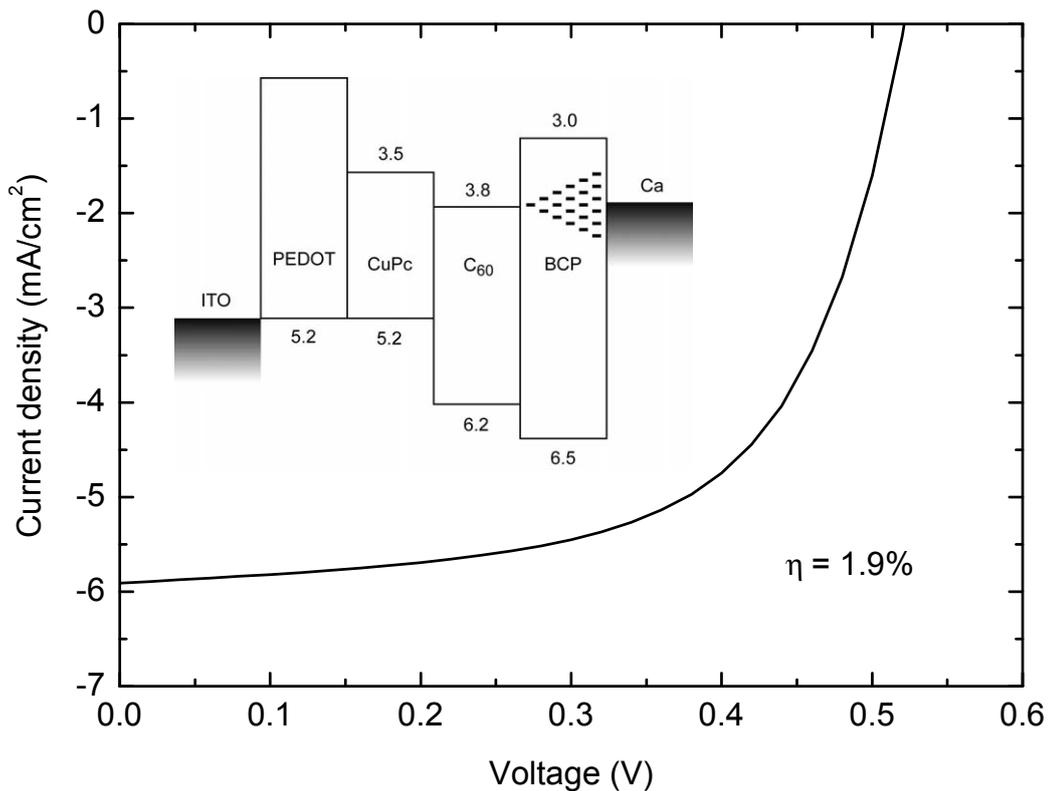
Zur Optimierung der Extraktion von Elektronen wurden unterschiedliche Schichtdicken des Exziton- und Lochblockers BCP auf einem Zweischichtsystem aus 15 nm



**Abbildung 61:** (a) Bis zu einer Dicke von ca. 15 nm nimmt die Blockwirkung der BCP-Schicht und damit die Solarzellen-Effizienz zu. Darüberhinaus erreichen die Elektronen die Kathode nicht mehr. (b) Variation der Schichtdicke von CuPc in einer Bilayer Heterojunction mit einer  $C_{60}$ -Schichtdicke von 10 nm. Die optimale CuPc-Schichtdicke liegt bei ca. 30 nm.

CuPc/15 nm C<sub>60</sub> untersucht. Die Kathode wurde dabei sowohl aus Aluminium (wie in [43] beschrieben) als auch aus Kalzium gefertigt. Solarzellen mit einer Kalzium-Elektrode erwiesen sich als effizienter als Solarzellen mit einer Aluminium-Kathode (Abb. 61a). Diese Steigerung der Effizienz durch die Kalzium-Kathode hat ihre Ursache in einem höheren Zellstrom. Die Leerlaufspannungen sind in beiden Fällen identisch.

Für die Absorption des Lichtes hingegen ist im Wesentlichen die CuPc-Schicht verantwortlich. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Blockwirkung der BCP-Schicht bis zu einer optimalen Schichtdicke von 12 nm zu. Da weniger Exzitonen an der Kathode rekombinieren, steigt der Zellstrom. Zu höheren Schichtdicken hin fällt die Effizienz der Solarzelle wieder rapide ab. Beim Aufdampfen werden im BCP oberflächennahe Zustände erzeugt, über die die Elektronen das Bauelement verlassen können. Ist die Schicht zu dick ( $d > 15$  nm), so erreichen Elektronen aus der aktiven Schicht diese Zustände nicht, verbleiben im Bauelement und rekombinieren.

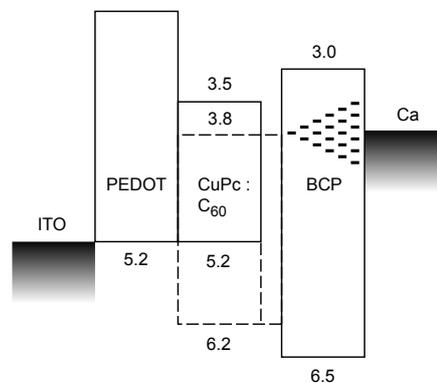


**Abbildung 62:** Kennlinie der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzelle basierend auf einer Bilayer Heterojunction unter Beleuchtung mit der Metallhalogenid-Lampe:  $\eta=1,9\%$ ,  $U_{oc}=521$  mV,  $j_{sc}=5,9$  mA/cm<sup>2</sup>, FF=61 %. Aufbau der Zelle: Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/40 nm CuPc/30 nm C<sub>60</sub>/12 nm BCP/50 nm Ca/200 nm Al.

Die Messung der Solarzelleneffizienz in Abhängigkeit der CuPc-Schichtdicke in Abb. 61b zeigt, dass die optimale Dicke der absorbierenden CuPc-Schicht bei ca. 30 nm liegt. Hier liefert die Solarzelle auch den maximalen Strom. Eine dickere Schicht absorbiert zwar mehr Licht, die Exzitonen erreichen jedoch die Dissoziationsgrenze zum C<sub>60</sub> nicht und rekombinieren. Die optimale Schichtdicke von 30 nm erscheint insofern plausibel, als dass die Exzitonendiffusionslänge in CuPc in der Literatur mit 10-70 nm angegeben wird [61, 113]. Da aber auch die C<sub>60</sub>-Schicht etwas Licht absorbiert, und dabei mit dem CuPc um Licht konkurriert, kann sich die optimale Schichtdicke des CuPc in Abhängigkeit der C<sub>60</sub>-Schichtdicke etwas verschieben. Zwar ist C<sub>60</sub> kein guter Absorber, aber aufgrund der leichten Überlappung der beiden Absorptionsspektren, muss dieser Effekt berücksichtigt werden.

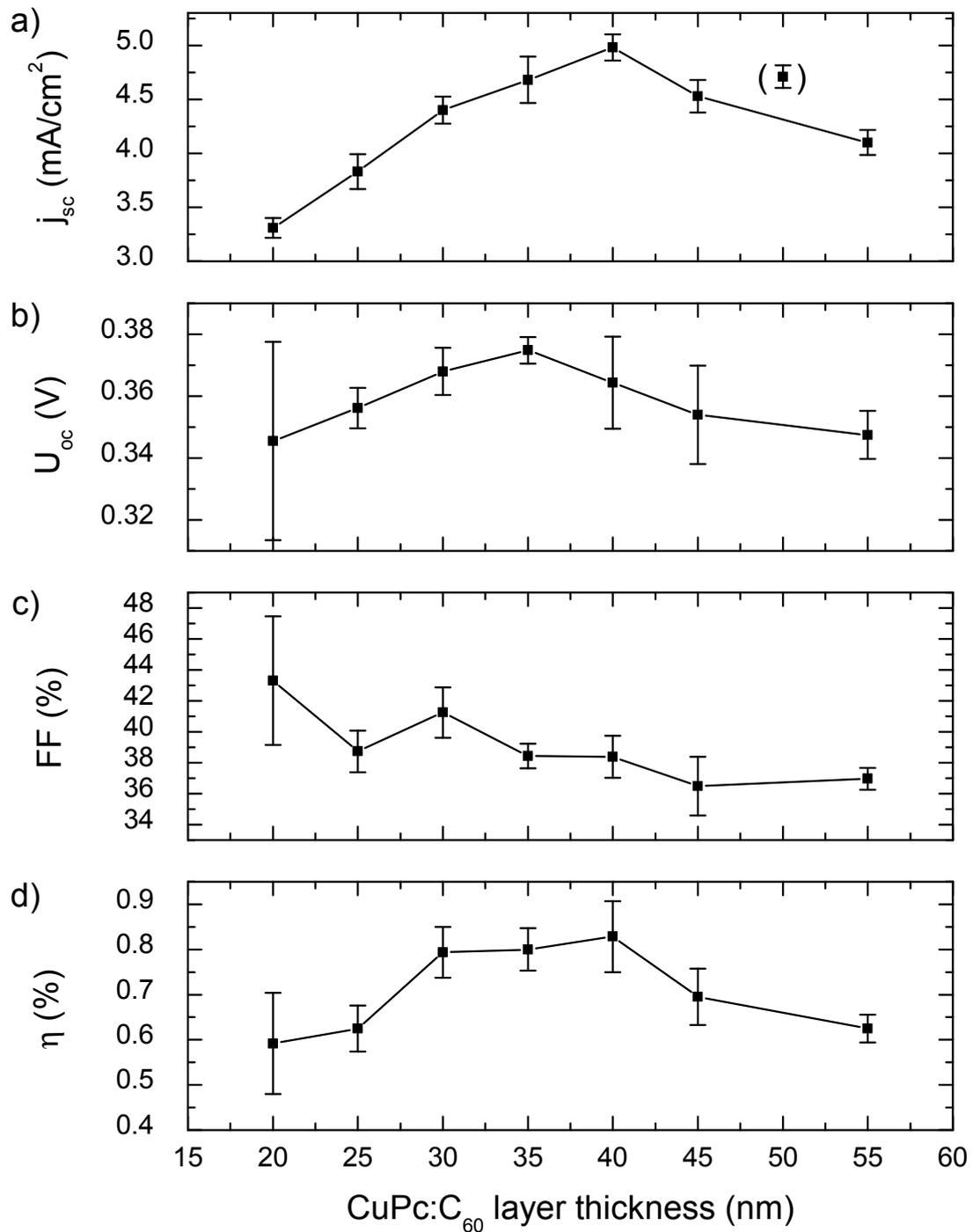
Die beste Solarzelle auf Basis einer Bilayer Heterojunction zeigte unter Beleuchtung mit der Metallhalogenid-Lampe eine Effizienz von ca. 1,9 % (Abb. 62). Damit liegt die hier erzielte Effizienz um etwa den Faktor 2 unter den besten in der Literatur angegebenen Werten von 3,6 % [43, 61]. Diese Diskrepanz kann auf die Herstellung der Zellen im Hochvakuum (HV) zurückgeführt werden. Bessere Zelleigenschaften lassen sich im Ultrahochvakuum (UHV), also durch Deposition bei einem Restgasdruck von 10<sup>-9</sup> mbar, erreichen. Ferner wurden nicht alle verwendeten Materialien vor der Benutzung aufgereinigt. Verunreinigungen schaffen Störstellen und Rekombinationszentren im Bauelement.

### 5.3.2 Bulk Heterojunction Solarzellen



**Abbildung 63:** Banddiagramm der in dieser Arbeit durch Aufdampfen hergestellten Bulk Heterojunction Solarzellen.

Abb. 63 zeigt das Banddiagramm der in dieser Arbeit hergestellten Bulk Heterojunction Solarzellen aus CuPc und C<sub>60</sub>. Dazu wurde der CuPc/C<sub>60</sub>-Absorber der in Kap. 5.3.1 hergestellten Bilayer Heterojunction Solarzellen durch ein Mischsystem (molares Verhältnis 1:1) der beiden Moleküle ersetzt. Die optimale Schichtdicke der Mischschicht wurde wie in Abb. 64 dargestellt zu ca. 40 nm ermittelt. Das Maximum der Effizienz der Solarzelle ist dabei im Wesentlichen mit dem Zellstrom korreliert. Die Zunahme des Stromes bei Schichtdicken bis 40 nm lässt sich auf eine steigende Anzahl absorbierter Photonen zu dickeren Schichten hin zurückführen. Die Abnahme des Stromes jenseits der Schichtdicke



**Abbildung 64:** Die optimale Schichtdicke der CuPc:C<sub>60</sub>-Mischschicht beträgt bei einem molaren Verhältnis von 1:1 etwa 40 nm. Die Effizienz wird hauptsächlich vom Photostrom des Bauelementes bestimmt.

von 40 nm lässt hingegen Rückschlüsse auf eine Zunahme der Rekombination von Löchern auf dem CuPc und Elektronen auf dem C<sub>60</sub> zu. Dieser Prozess gewinnt u.a. deshalb zu dicken Schichten hin an Bedeutung, weil die Wahrscheinlichkeit wächst, dass die für den Transport einer Ladungsträgersorte notwendigen Domänen ohne Kontakt zur Elektrode enden. Damit stimmt die hier ermittelte optimale Schichtdicke mit der in [64] beschriebenen optimalen Schichtdicke für eine CuPc:C<sub>60</sub>-Mischstruktur gut überein.

Da die Exzitonen in einer Bulk Heterojunction im Gegensatz zu einer Bilayer Heterojunction nicht erst zur Grenzschicht diffundieren müssen sondern sofort nach der Absorption dissoziiert werden, reicht eine dünnere Exzitonenblockschicht aus. Die beste Zelleffizienz wird mit einer 8 nm dicken Blockschicht erreicht (siehe Abb. 65). Auch dieser Wert deckt sich mit den Literaturangaben [65].

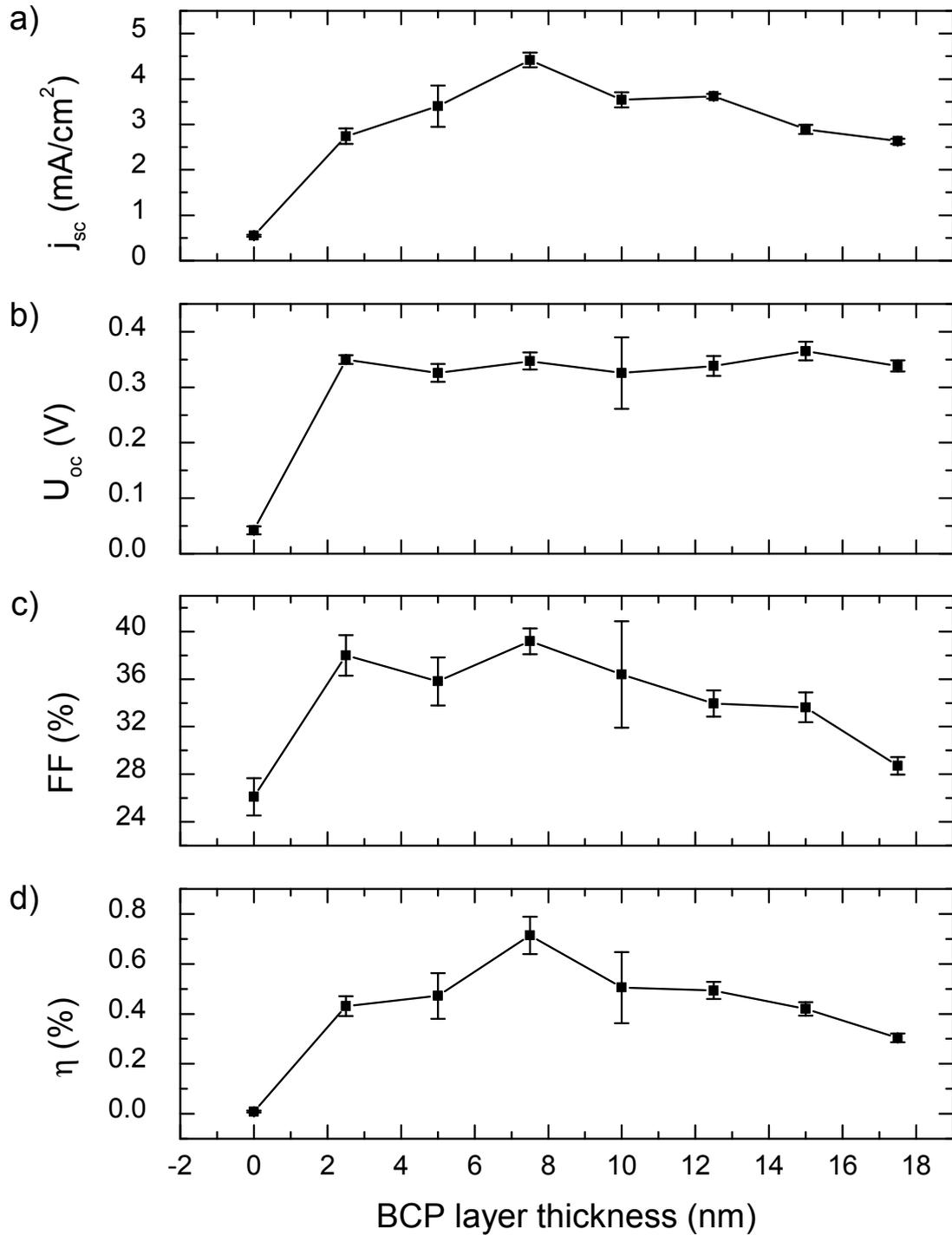
Zwischenschicht		$\eta$	FF	U <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>
CuPc	C <sub>60</sub>	(%)	(%)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )
0 nm	0 nm	0,48	36	376	3,01
5 nm	0 nm	0,5	37,3	405	2,75
0 nm	5 nm	0,53	34,8	390	3,29
5 nm	5 nm	0,52	35	419	3,03

**Tabelle 11:** Kenngrößen von Aufdampfzellen mit Zwischenschichten für den Ladungsträgertransport.

Wie schon in [64] beschrieben wurde, kann eine Zwischenschicht aus reinem C<sub>60</sub> eine weitere Verbesserung der Leistungsdaten der Solarzellen bewirken. Daher wurden im Folgenden verschiedene Kombinationen von Zwischenschichten aus C<sub>60</sub> und CuPc.

Bei den Bauelementen, deren Kenngrößen in Tab. 11 dargestellt sind, wurden zwischen PEDOT:PSS und die Absorberschicht bzw. zwischen die Absorberschicht und BCP dünne Zwischenschichten aus reinem CuPc bzw. reinem C<sub>60</sub> eingebracht. Die höhere Leerlaufspannung durch die zusätzliche CuPc-Schicht deutet auf ein Blocken von Elektronen vor der PEDOT:PSS/ITO-Anode hin. Während Löcher effizient durch die BCP-Schicht von der Kathode ferngehalten werden, besteht bei Fehlen der CuPc-Schicht für die Elektronen ein Pfad von der Kathode zur Anode. Dieser Pfad wird durch die CuPc-Schicht unterbrochen, der Parallelwiderstand der Solarzelle wird größer und die Leerlaufspannung steigt (siehe Kap. 2.8.3). Als Nebeneffekt sinkt durch diese weitere Schicht der Zellstrom, so dass quasi kein Effizienzgewinn zu verzeichnen ist. Das Einbringen der zusätzlichen C<sub>60</sub>-Schicht bewirkt bei leicht sinkender Leerlaufspannung einen höheren Strom, was Rückschlüsse auf eine bessere Elektronenextraktion zulässt. Das Ergebnis ist ein geringer Nettogewinn bei der Effizienz. Die Effizienz einer Solarzelle auf Basis einer Bulk Heterojunction lässt sich demnach durch eine zusätzliche Schicht aus reinem C<sub>60</sub> verbessern.

In jedem Fall ist zu bemerken, dass die Leerlaufspannung der Solarzellen mit einer Bulk Heterojunction ( $\approx 400$  mV) nicht an die Leerlaufspannung von Solarzellen mit einer Bilayer Heterojunction ( $\approx 500$  mV) heranreicht. Die Begründung hierfür liegt wieder im durchdringenden Netzwerk aus CuPc und C<sub>60</sub> das die beiden Elektroden miteinander verbindet, so dass der Parallelwiderstand der Bulk Heterojunction Solarzellen geringer ist als der von Bilayer Heterojunction Solarzellen und die Leerlaufspannung damit gerin-



**Abbildung 65:** Die besten Solarzellen werden bei der Bulk im Gegensatz zur Bilayer Heterojunction lediglich mit einer ca. 8 nm dicken BCP-Schicht erzielt.

ger ausfällt. Aufgrund der besseren Exzitonendissoziation liefert die Bulk Heterojunction Solarzelle jedoch einen höheren Strom.

### 5.3.3 PIN-Solarzellen

Um einen besseren Kontakt der Solarzelle zur Anode und eine bessere Extraktion der Ladungsträger zu gewährleisten, wurden die in Kap. 5.3.2 vorgestellten Bulk Heterojunction Solarzellen noch einmal mit p- bzw. n-dotierten Transportschichten hergestellt. Die Solarzellen erhielten damit den Aufbau einer PIN-Architektur (p-Dotierung, intrinsischer Bereich, n-Dotierung).

In einem ersten Schritt ersetzte eine aufgedampfte, p-dotierte Schicht aus 12 nm CuPc:F<sub>4</sub>TCNQ (molares Dotierverhältnis 1:1) das zuvor verwendete PEDOT:PSS. Die ITO-Oberfläche wurde dazu nach der Reinigung durch das Sauerstoffplasma mit verdünnter Phosphorsäure (10%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) wie in Kap. 3.3 beschrieben passiviert, um den Phthalocyanin-Molekülen ideale Kontaktbedingungen zu bieten.

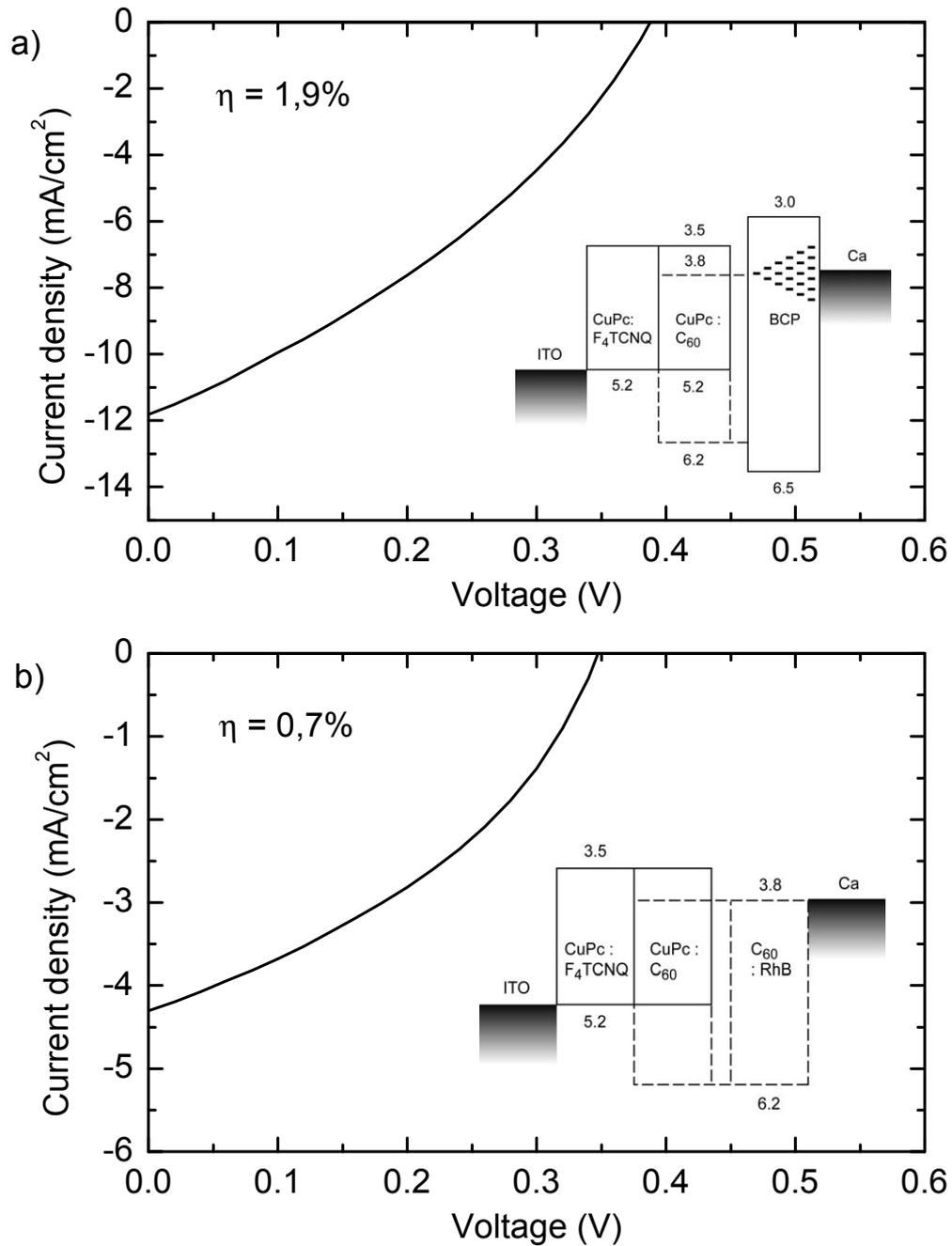
Die UI-Kennlinie der so hergestellten Solarzelle ist in Abb. 66a dargestellt. Diese Solarzelle liefert verglichen mit der in Kap. 5.3.2 diskutierten Solarzellen etwa den doppelten Kurzschlussstrom. Die Effizienz ist mit  $\eta = 1,9\%$  dementsprechend signifikant höher und markiert damit die beste im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Aufdampfsolarzelle<sup>5</sup>.

Im nächsten Schritt wurde dann wie in Abb. 66b dargestellt der Exzitonblocker BCP auf der Kathodenseite durch eine n-dotierte Schicht aus C<sub>60</sub>:RhB ersetzt. Auf diese Weise stellt sich zwar der angestrebte Ohm'sche Kontakt zur Kathode ein, jedoch werden Exzitonen nicht mehr effizient geblockt und die Effizienz der Zelle sinkt auf 0,7%. Dass sich ein Ohm'scher Kontakt zwischen der n-dotierten Schicht und einem Kathodenmaterial nahezu beliebiger Austrittsarbeit ausbildet, zeigt sich, wenn die Kathode aus Gold hergestellt wird (Austrittsarbeit  $\Phi_a \approx 5,1$  eV, Daten hier nicht gezeigt). Die Leistungsdaten von PIN-Solarzellen bleiben auch in der Literatur hinter den Leistungsdaten von Solarzellen mit einem Exzitonblocker zurück [54]. Dennoch bringt diese Bauelementarchitektur den wichtigen Vorteil mit sich, dass die Leerlaufspannung der Solarzelle nicht mehr von der Wahl des Metalls bzw. dessen Austrittsarbeit beeinflusst wird. Diese Eigenschaft ist für den Bau von Tandemzellen (siehe Kap. 5.6.1) von großer Bedeutung.

Weitergehende Experimente haben gezeigt, dass der nahliegende Versuch, BCP- und C<sub>60</sub>:RhB-Schichten in einem Bauelement zu kombinieren, und damit die guten Eigenschaften beider Schichten auszunutzen, keinen Erfolg hat. Auf der BCP-Schicht muss zwingend eine Kathode abgeschieden werden, damit die zur Elektronenextraktion notwendigen oberflächennahen Zustände erzeugt werden.

---

<sup>5</sup>Anmerkung: Die in Abb. 62 dargestellte Solarzelle auf der Basis einer CuPc/C<sub>60</sub>-Bilayer Heterojunction zeigte zwar die gleiche Effizienz, sie wurde jedoch unter der Metallhalogenid-Lampe vermessen, deren Betrachtungsstärke etwa 30% zu hoch ist.



**Abbildung 66:** (a) Kennlinie der vakuumprozessierten Bulk Heterojunction Solarzelle mit der besten Effizienz im Rahmen dieser Arbeit:  $\eta = 1,9\%$ ,  $U_{oc} = 388 \text{ mV}$ ,  $j_{sc} = 11,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF = 34\%$ . (b) Kennlinie der PIN Bulk Heterojunction Solarzelle:  $\eta = 0,7\%$ ,  $U_{oc} = 347 \text{ mV}$ ,  $j_{sc} = 4,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF=38\%$ .

## 5.4 Elektronenleiter für Polymersolarzellen

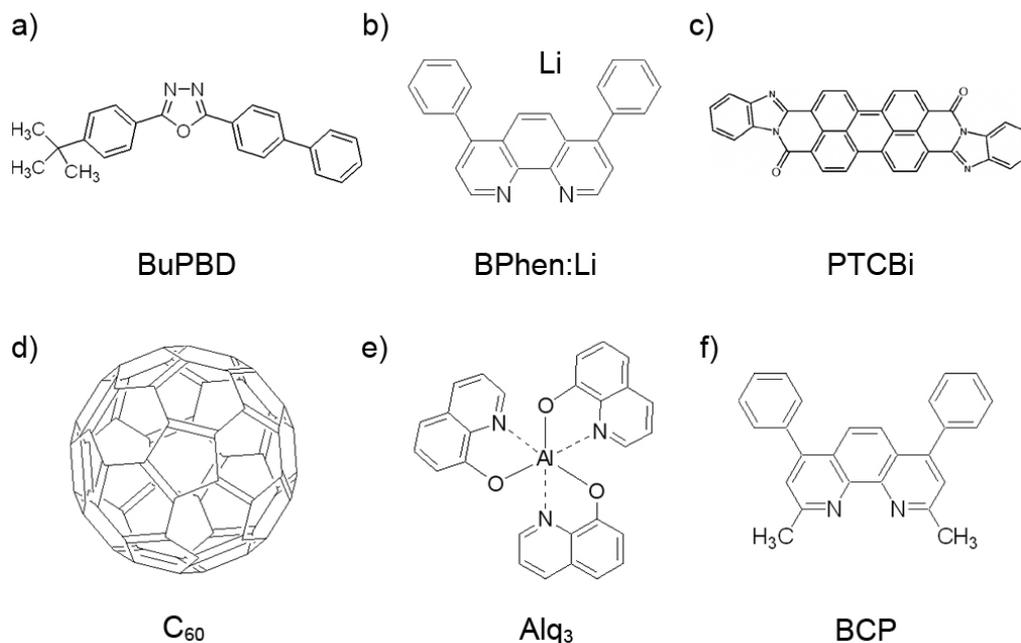
Die Verwendung von Kalzium-Elektroden erfordert eine inerte Prozessumgebung, da Kalzium sehr stark mit Sauerstoff reagiert. Ziel der Experimente in diesem Kapitel ist es, die Kalzium-Elektrode durch eine Kombination aus einem geeigneten Elektronenleiter und einer verhältnismäßig stabilen Aluminium-Elektrode zu ersetzen.

Ferner ist es für die später vorgestellten Tandemsolarzellen notwendig, die Architektur einer Polymersolarzelle um eine weitere Zelle zu erweitern. Hierfür sind zuverlässige Elektronenleiter zum Verbinden der beiden Zellen zwingend erforderlich.

### 5.4.1 Vakuumprozessierte Elektronenleiter

Elektronenleiter werden in der Literatur im Wesentlichen nur für vakuumprozessierte Solarzellen diskutiert, da sich bei der Vakuumdeposition beliebige Schichtfolgen aufeinander sublimieren lassen. Wie in Kap. 3.4 beschrieben lassen sich organische Schichten nur dann aus der Flüssigphase aufeinander abscheiden, wenn sich die Materialien in orthogonalen Lösungsmitteln lösen. In Ermangelung von wasserlöslichen Elektronenleitern, war das Abscheiden eines Elektronenleiters oder einer Lochblockschicht auf der absorbierenden P3HT:PCBM-Schicht aus der Flüssigphase bisher nicht möglich.

Die Idee ist daher, die Vorteile beider Materialsysteme zu kombinieren und die Effizienz der etablierten Polymersolarzellen zunächst durch eine zusätzliche elektronenleitende Aufdampfschicht zu verbessern.



**Abbildung 67:** Die Elektronenleiter (a) BuPBD, (b) BPhen:Li, (c) PTCBi, (d) C<sub>60</sub>, (e) Alq<sub>3</sub> und der (f) Exzitonen-/Lochblocker BCP.

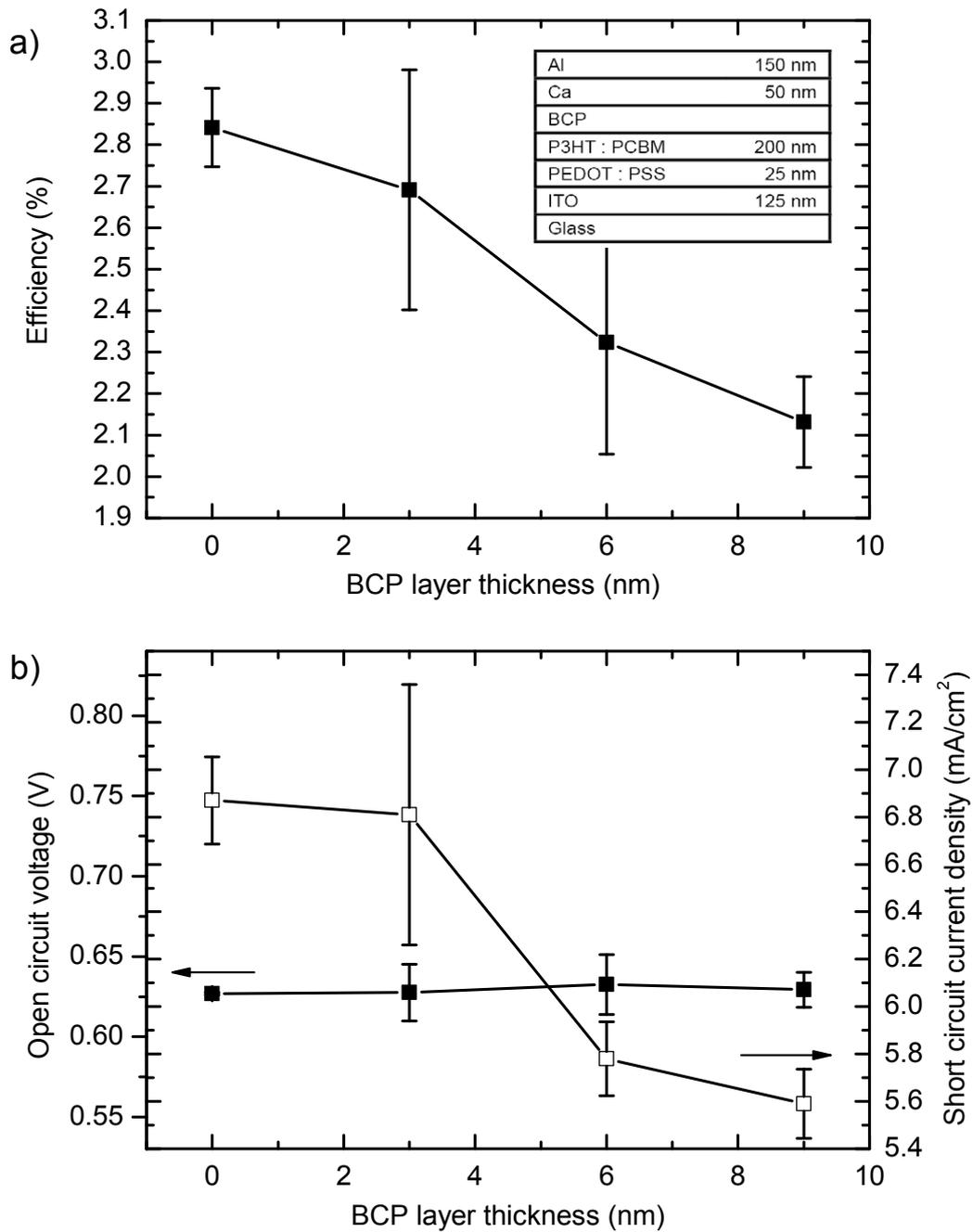
Diesem Ansatz folgend wurden die Auswirkungen einer zusätzlichen Schicht aus den Elektronenleitern  $C_{60}$ , PTCBi,  $Alq_3$ , BuPBD, BPhen:Li und dem Exzitonen- und Lochblocker BCP (siehe Abb. 67) auf die Kenngrößen einer Polymersolarzelle aus P3HT:PCBM untersucht.

Wie in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 gezeigt wurde, ist die Verwendung eines Exzitonenblockers für Bilayer und Bulk Heterojunction Solarzellen aus CuPc und  $C_{60}$  zwingend notwendig. Diese Erkenntnis motiviert die Frage, ob sich eine BCP-Schicht auch bei einer Polymerzelle positiv auf die Leistungsdaten auswirkt. Wie Abb. 68 zeigt, werden der Kurzschlussstrom und die Effizienz einer Polymersolarzelle bereits mit einer dünnen BCP-Schicht deutlich reduziert. Die Leerlaufspannung ändert sich nicht. Das gleiche Bild bietet sich, wenn das Experiment mit dem mit BCP strukturell und chemisch verwandten BPhen durchgeführt wird. Daraus lässt sich schließen, dass weder Löcher noch Exzitonen die Grenzschicht zwischen Absorber und Kathode erreichen. Bei einer Schichtdicke von 200 nm und einer starken Absorption des Materials ist dies auch nicht überraschend. Die meisten Exzitonen werden in der Nähe der Anode erzeugt und aufgrund der Mischstruktur von Donator (P3HT) und Akzeptor (PCBM) sofort dissoziiert. Ein Exzitonenblocker erscheint somit nicht notwendig. Zusätzliche Schichten aus BCP oder BPhen behindern offensichtlich nur den Abfluss der Elektronen.

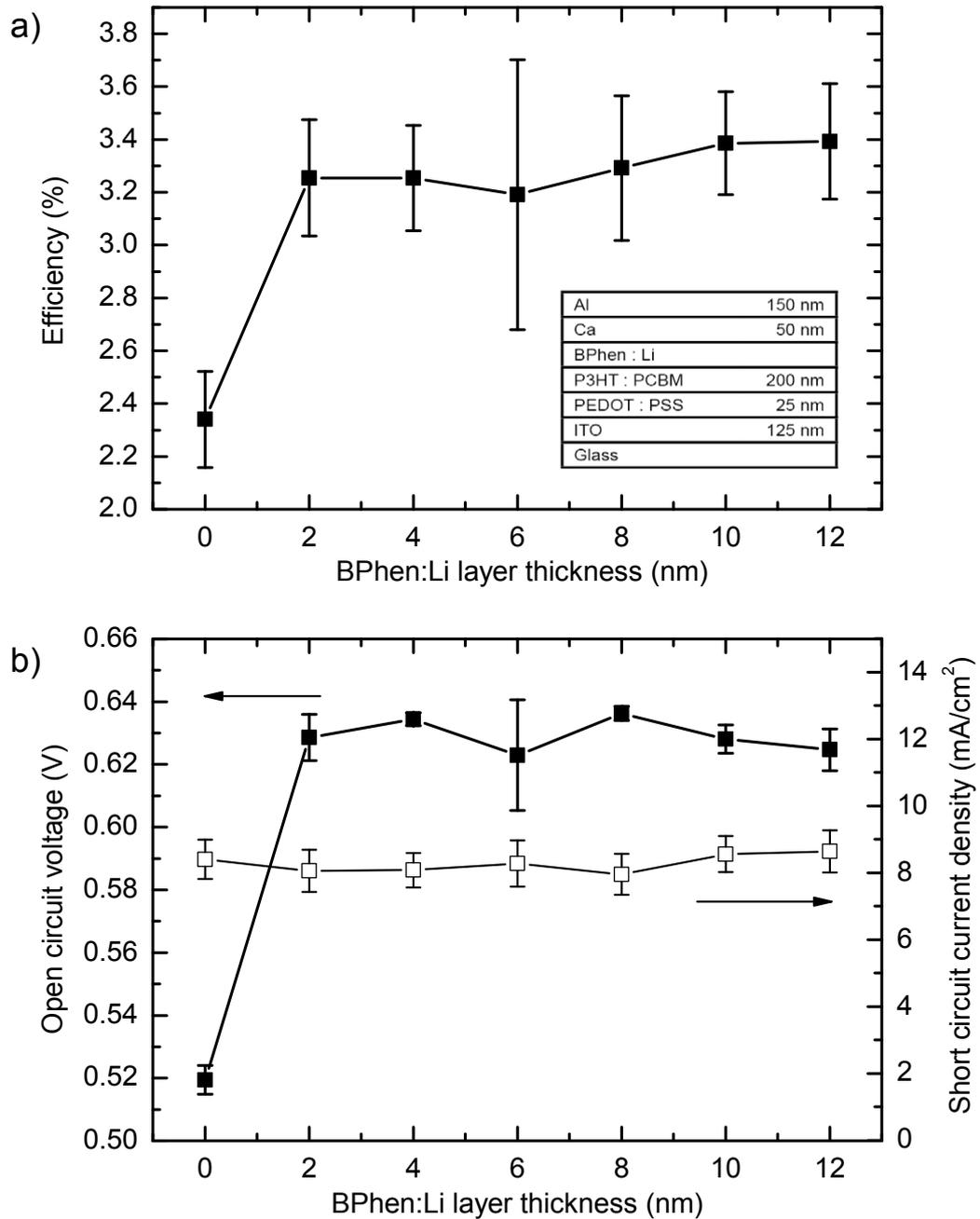
Ganz andere Ergebnisse erzielt man jedoch, wenn man eine Lithium dotierte BPhen-Schicht (n-Dotierung) auf der Polymerzelle aufbringt. Bereits eine sehr dünne Schicht von wenigen Nanometern BPhen:Li lässt die Leerlaufspannung einer Solarzelle mit Aluminium-Kathode reproduzierbar auf Werte um 630 mV ansteigen (Abb. 69a). Über den gemessenen Schichtdickenbereich bis hin zu 12 nm bleibt die Spannung konstant hoch (Abb. 69b). Wie in Kap. 5.1.2 gezeigt wurde, ist diese hohe Leerlaufspannung mit einer einfachen Aluminium-Kathode nicht reproduzierbar zu erzielen. Versuche mit Kalzium-Elektroden auf BPhen:Li-Schichten (Messwerte hier nicht dargestellt) haben keinen Unterschied zu Aluminium-Elektroden gezeigt. Polymerzellen mit Kalzium-Kontakten wiesen hingegen in den vorangegangenen Experimenten ohne n-dotierte Zwischenschichten gegenüber Aluminium immer die besseren Leistungsdaten aus (siehe Kap. 5.1). BPhen:Li stellt also einen optimalen Kontakt zur Kathode her. Hieraus kann man ableiten, dass die Austrittsarbeit der Kathodenmaterialien bei Verwendung einer n-Dotierung aus BPhen:Li nahezu keine Rolle spielt, da sich die Austrittsarbeit des Metalls dem hoch liegenden Fermi-niveau der n-dotierten Schicht angleicht. BPhen:Li ist daher ein aussichtsreiches Material, um die Anode (mit niedriger Austrittsarbeit) einer zweiten Zelle zu kontaktieren und eine Tandemzelle herzustellen.

Trotz der vorteilhaften Eigenschaften der BPhen:Li-Schicht bleiben einige Anforderungen unerfüllt. Die Lithiumatome in der BPhen-Schicht sind noch reaktiver als eine Kalzium-Elektrode und die Herstellung der BPhen:Li-Schicht ist technologisch aufwändig. Daher wäre eine einfacher herzustellende Schicht ein weiterer Fortschritt.

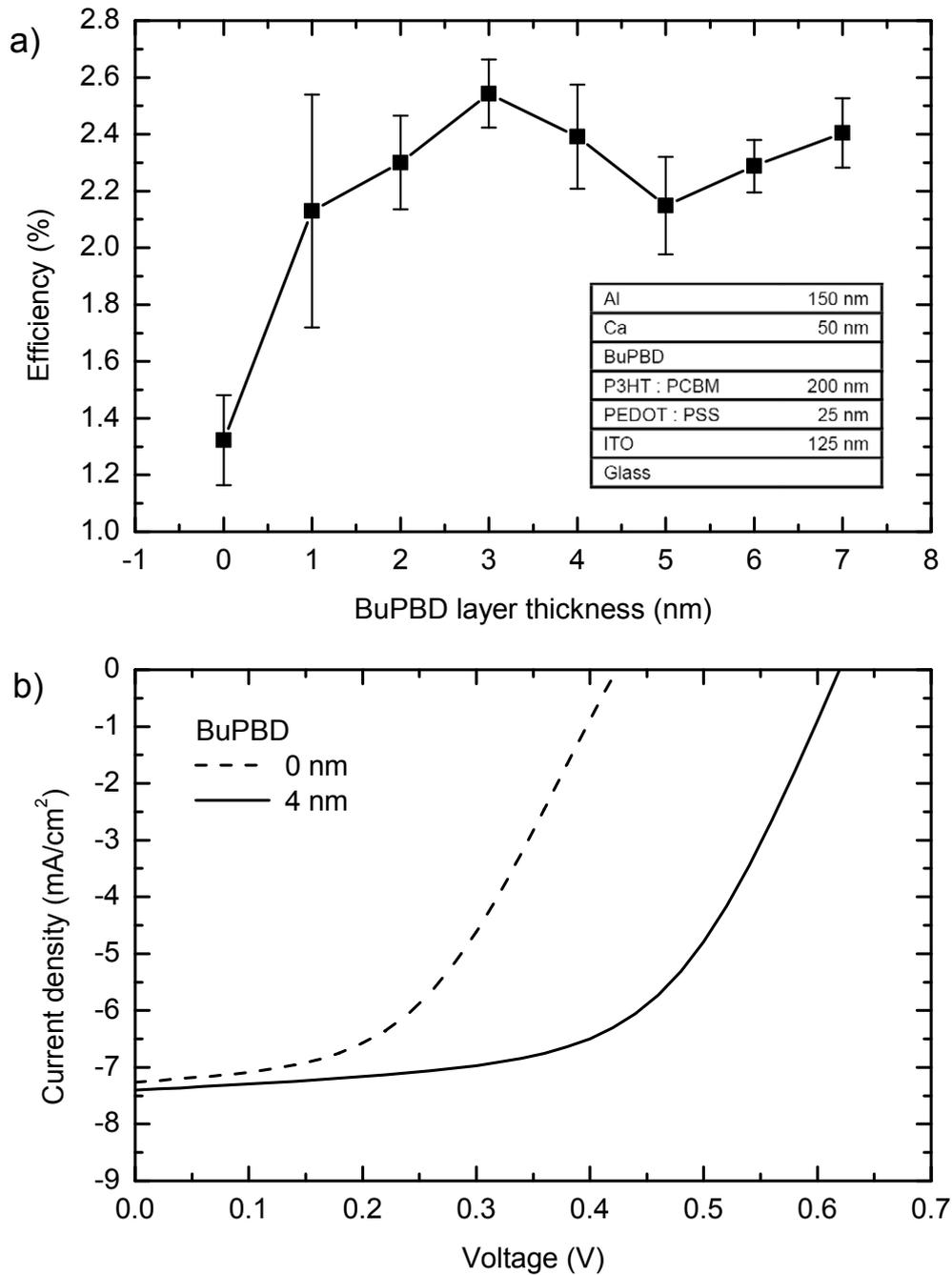
Ein ähnliches Verhalten wie eine BPhen:Li-Schicht zeigt auch eine technologisch einfacher zu realisierende Schicht aus dem Elektronenleiter BuPBD zwischen dem Absorber P3HT:PCBM und der Aluminium-Kathode. Wie aus Abb. 70 zu entnehmen ist, wird durch die Steigerung der Leerlaufspannung auf ebenfalls ca. 630 mV die Effizienz der Zelle ebenfalls signifikant erhöht. Der Anstieg der Leerlaufspannung und der Effizienz mit der Schichtdicke ist jedoch langsamer als bei BPhen:Li. BuPBD-Schichten mit einer Dicke



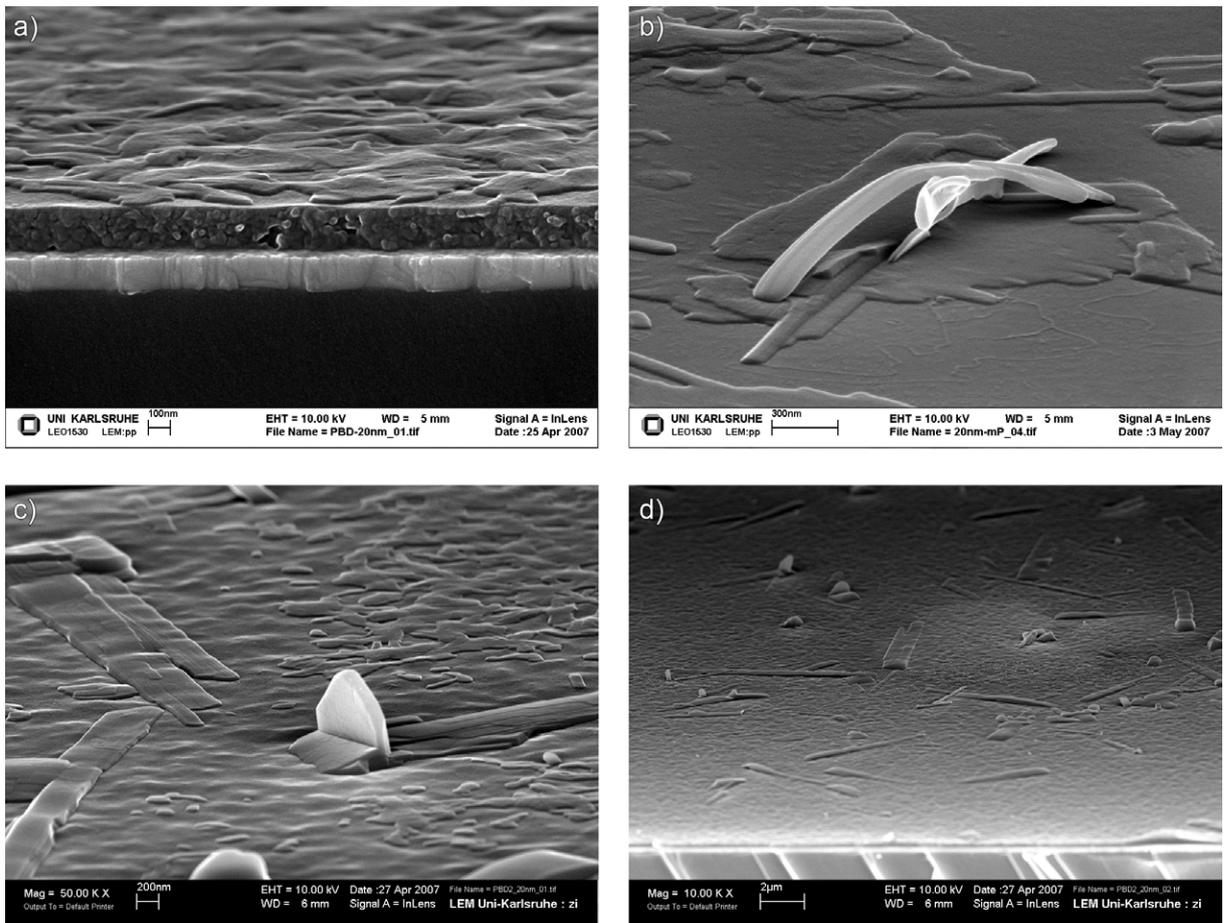
**Abbildung 68:** (a) Die Verwendung des Exzitonenblockers BCP verringert die Effizienz einer P3HT:PCBM-Solarzelle (Messungen unter der Metallhalogenid-Lampe). (b) Diese Abnahme basiert im Wesentlichen auf einer Reduktion des Zellstromes.



**Abbildung 69:** Auswirkungen einer Lithium dotierten BPhen-Schicht (n-Dotierung) zwischen der absorbierenden P3HT:PCBM-Schicht und der Aluminium-Kathode auf (a) die Effizienz und (b) die Leerlaufspannung bzw. den Kurzschlussstrom. Die Messungen wurden unter Beleuchtung mit der Metallhalogenid-Lampe durchgeführt.



**Abbildung 70:** (a) Effizienz der Solarzellen mit einer BuPBD-Schicht in Abhängigkeit der Dicke des Elektronenleiters gemessen unter der Metallhalogenid-Lampe. (b) Kennlinie einer P3HT:PCBM-Solarzelle mit einer zusätzlichen elektronenleitenden Schicht aus BuPBD. Die Leerlaufspannung wird signifikant erhöht.



**Abbildung 71:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aufgedampften BuPBD-Schichten auf einer P3HT:PCBM-Solarzelle. (a) Eine typische, inhomogene, 20 nm dicke Schicht, (b) BuPBD formt auf Glas Kristalle, (c) und (d) nach 24 Stunden haben sich aus der BuPBD-Schicht Kristalle gebildet.

von weit mehr als 10 nm (hier nicht dargestellt) reduzieren die Effizienz wieder. Die in Abb 71a abgebildeten Aufnahmen der BuPBD-Schicht auf P3HT:PCBM mit dem REM belegen, dass BuPBD keine homogene Schicht auf P3HT:PCBM bildet, sondern Inselwachstum zeigt. Ferner hat sich gezeigt, dass Schichten aus BuPBD sehr instabil sind. Nach wenigen Tagen ist die Effizienz der Solarzellen deutlich gesunken. REM-Aufnahmen von gealterten BuPBD-Schichten auf Glas (Abb. 71b) und der Solarzellenoberfläche (Abb. 71c und 71d) zeigen, dass BuPBD dazu neigt, Kristalle zu bilden und somit die Bedeckung der Oberfläche wieder zu reduzieren.

Eine Erklärung des Verhaltens einer Solarzelle mit einer Elektronentransportschicht aus BuPBD fällt insbesondere unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus anderen Experimenten dieser Arbeit schwer:

Das Inselwachstum von BuPBD ist möglicherweise eine Erklärung für den langsameren Anstieg der Leerlaufspannung. Da die Oberfläche nicht vollständig bedeckt ist, gibt es lokal einen direkten Kontakt zwischen der Kathode und der absorbierenden Schicht. Der

Elektronenleiter ist also lokal kurzgeschlossen.

Die hohe Leerlaufspannung von Solarzellen mit einer elektronenleitenden Schicht aus BuPBD wäre durch eine intrinsische n-Dotierung des Materials erklärbar. Gegen eine n-Dotierung spricht, dass die hohe Leerlaufspannung nicht mit einer Gold-Kathode nachgewiesen werden konnte. Im Fall einer n-Dotierung würde man auch keinen Abfall der Solarzelleneffizienz zu BuPBD-Schichtdicken  $>10$  nm erwarten, da n-dotierte Schichten im Allgemeinen eine gute Leitfähigkeit besitzen. Gegen eine n-Dotierung sprechen ferner die Ergebnisse aus den Experimenten mit Tandemzellen (Kap. 5.6.1) und die in Kap. 5.4.2 vorgestellten Resultate (siehe dort).

Oberflächenzustände im BuPBD könnten ein Fermi-Level-Pinning der Aluminium-Kathode bewirken und somit einen guten Kontakt zwischen der Aluminium-Kathode und der BuPBD-Schicht ermöglichen. Allerdings bleibt in dieser Überlegung ungeklärt, wie die Elektronen die Barriere vom mehr als 1 eV vom PCBM in das BuPBD überwinden können.

Ferner wäre denkbar, dass durch die Kathodendeposition Oberflächenzustände im BuPBD erzeugt werden, über die die Elektronen das Bauelement verlassen können. Dieser Effekt ist von den Exzitonblockschichten aus BCP oder BPhen in vakuumprozessierten Solarzellen bekannt. Er erklärt sowohl das langsame Ansteigen der Leerlaufspannung bei kleinen Schichtdicken wie auch das Absinken der Effizienz zu hohen Schichtdicken hin. Wie zuvor allerdings gezeigt wurde, verbessern diese mit oberflächennahen Zuständen behafteten Exzitonblockschichten die Effizienz von Polymersolarzellen nicht, so dass nicht ersichtlich ist, warum BuPBD im gleichen Kontext bessere Ergebnisse ermöglicht.

Diese Experimente mit dem Elektronenleiter BuPBD zeigen, dass die Effizienz von Polymersolarzellen durch geeignete Elektronenleiter verbessert werden können. Leider ist BuPBD aufgrund seines Kristallisationsverhaltens nicht für langzeitstabile Anwendungen geeignet.

Die gleichen Experimente wurden auch mit den Elektronenleitern PTCBi, Alq<sub>3</sub> und C<sub>60</sub> durchgeführt. Besonderes Augenmerk galt dabei dem Akzeptor C<sub>60</sub> da er in Form des löslichen Derivates PCBM ohnehin in der Polymerzelle enthalten ist. Es konnte jedoch kein positiver Effekt dieser Materialien auf die Eigenschaften der Solarzelle nachgewiesen werden.

#### 5.4.2 Ein Mischsystem aus Elektronenleiter und Absorber

Die Ergebnisse der Experimente mit dem Elektronenleiter BuPBD aus Kapitel 5.4.1 und die in [26, 27] von Yang et al. veröffentlichten Ergebnisse über hocheffiziente OLEDs auf Basis von Mischsystemen aus Polymeren und Ladungstransportmaterialien motivieren das folgende Experiment: Der Elektronenleiter BuPBD wird direkt zu 0, 2, 5, 10 bzw. 20 gew% in die P3HT:PCBM-Mischung eingebracht und somit zusammen mit der Absorberschicht aufgetragen. Als Kathode dient eine Aluminium-Elektrode. Dieses Verfahren vereinfacht die Herstellung gegenüber den in Kapitel 5.4.1 vorgestellten Solarzellen mit einer separat aufgedampften BuPBD-Schicht.

Da einerseits zu vermuten ist, dass die Beimischung von BuPBD die Morphologie der P3HT:PCBM-Schicht verändert, und da andererseits aus dem Experimenten in Kap. 5.1.1 bekannt ist, dass die thermische Behandlung der Solarzellen die Leistungsdaten beein-

flusst, werden die in diesen Experimenten hergestellten Solarzellen kontrolliert Temperatureinflüssen ausgesetzt und die Änderungen der elektrischen Eigenschaften beobachtet. Wie in Abb. 72a dargestellt, weist eine Solarzelle ohne Beimischung von BuPBD einen moderaten Photostrom und eine verhältnismäßig niedrige Leerlaufspannung auf. Eine thermische Behandlung der Solarzellen für 5 min bei einer Temperatur von 135°C (hier: Ausheizen vor der Kathodendeposition) erhöht den Zellstrom durch die aus Kap. 5.1.1 bekannte Beeinflussung der Zellmorphologie. Die Leerlaufspannung bleibt beim Heizen der Zelle ohne Kathode weitgehend unbeeinflusst.

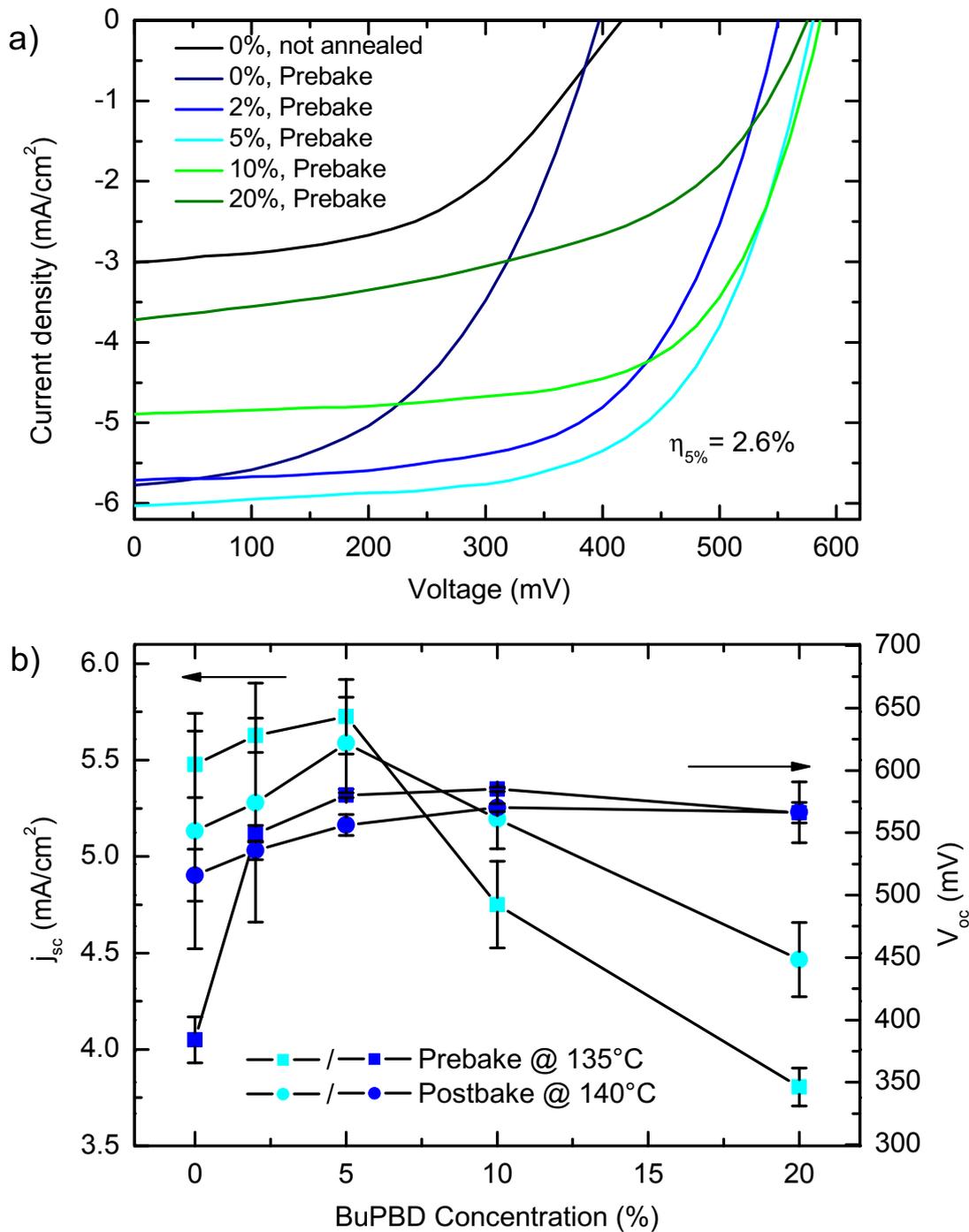
Durch die Zugabe von BuPBD erhöht sich die Leerlaufspannung auf annähernd 600 mV (Abb. 72b). Eine derart hohe Leerlaufspannung wurde bei einem reinen Aluminium-Kontakt auf einer P3HT:PCBM-Schicht im Rahmen dieser Arbeit (siehe Kap. 5.1.2) niemals zuverlässig reproduzierbar erreicht. Die erhöhte Leerlaufspannung kann damit auf die Zugabe von BuPBD zurückgeführt werden. Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei einer nach der Kathodendeposition ausgeheizten Solarzelle (Abb. 72b). Jedoch ist der Effekt geringer ausgeprägt, da der Kontakt der Kathode wie in Kap. 5.1.2 mit der organischen Schicht durch die Temperaturbehandlung ohnehin besser wird. Der Kurzschlussstrom der Solarzelle steigt bis zu einer Beimischung von 5 gew% BuPBD an und fällt zu höheren Konzentrationen hin deutlich ab. Ursächlich hierfür dürfte das mit der BuPBD-Konzentration wachsende BuPBD-Netzwerk sein, das mit steigender Konzentration von der Ableitung der Elektronen aus dem Bauelement verbessert. Eine Vergrößerung des Netzwerkes über 5 gew% hinaus führt jedoch neben einer Verringerung des absorbierenden P3HT:PCBM-Gehaltes der Schicht möglicherweise zur Zerstörung der P3HT:PCBM-Morphologie.

Damit entspricht das Verhalten einer Solarzelle mit einer BuPBD durchsetzten P3HT:PCBM-Schicht qualitativ dem Verhalten einer Zelle mit zusätzlich aufgedampfter BuPBD-Schicht zwischen der aktiven Schicht und der Aluminium-Kathode. Der Verdacht liegt nahe, dass sich nicht nur ein BuPBD-Netzwerk ausbildet, sondern BuPBD auch als dünne Schicht beim Trocknungsvorgang oben aufschwimmt.

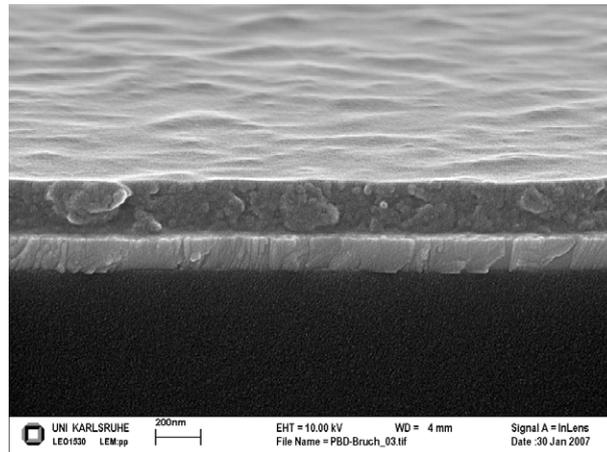
Aufnahmen mit dem REM (Abb. 73) zeigen jedoch auf einer Skala von einigen 10 nm keine morphologischen Veränderungen der P3HT:PCBM-Schichten durch das Einmischen von BuPBD. Eine Kristallisation von BuPBD wie bei reinen BuPBD-Schichten (Kap. 5.4.1) wurde bei geringen BuPBD-Konzentrationen ( $\leq 10$  wt%) ebenfalls nicht beobachtet. Es liegen demnach offensichtlich gut durchmischte Schichten vor und keine Aufschwämmungen oder Entmischungen.

Um die Zusammensetzung der P3HT:PCBM:BuPBD-Schicht weiter zu untersuchen, wurden *Secondary Ion Mass Spectroscopy* (SIMS) Messungen durchgeführt. Ein Ionenstrahl trägt hierbei nacheinander sehr dünne Schichten des Bauelements ab. Die dabei entstehenden Moleküle und Molekülfragmente werden in einem Massenspektrometer auf Ihre Zusammensetzung hin überprüft. Das Resultat ist ein Tiefenprofil der chemischen Schichtzusammensetzung. Leider blieben diese Messungen ohne Aussage über die tatsächliche Zusammensetzung, da die Anzahl der auf das BuPBD zurückzuführenden Molekülfragmente an der Nachweisgrenze lagen.

Anzumerken ist, dass auch dieses Experiment wieder ein Indiz dafür ist, dass BuPBD keine intrinsische n-Dotierung besitzt wie in Kap. 5.4.1 bereits diskutiert wurde. Wäre BuPBD n-dotiert, so wäre das Bauelement kurzgeschlossen, da dann im Gemisch gut leitfähige Pfade für die Ladungsträger zwischen den Elektroden bestünden.



**Abbildung 72:** (a) U/I-Kennlinien von thermisch behandelten Solarzellen mit unterschiedlicher BuPBD-Konzentration. Das Ausheizen der Zellen erfolgte vor der Deposition der Aluminium-Kathode. (b) Das Verhalten der Leerlaufspannung und des Kurzschlussstromes von vor- und nachgeheizten P3HT:PCBM:BuPBD-Solarzellen in Abhängigkeit der BuPBD-Beimischung.



**Abbildung 73:** REM-Aufnahme einer P3HT:PCBM:BuPBD-Schicht auf einem ITO/PEDOT:PSS-Substrat. Der BuPBD-Zusatz beträgt 10%. Es ist weder eine Entmischung noch eine Kristallisation des BuPBD zu beobachten.

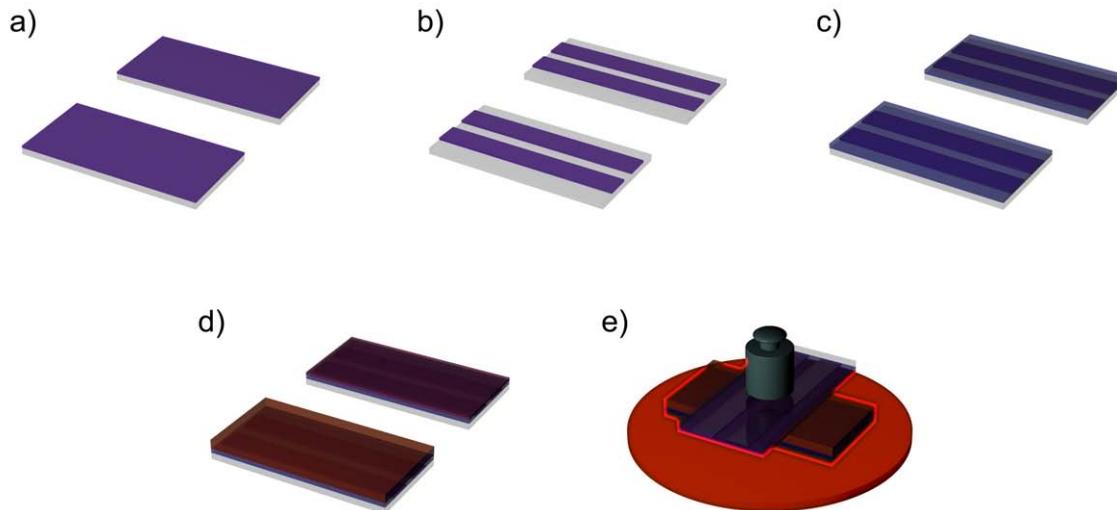
Auch wenn es derzeit nicht möglich ist, eine detaillierte Erklärung für das Verhalten des Elektronenleiters BuPBD in einer organischen Solarzelle zu geben, so zeigen doch die Ergebnisse aus diesem Experiment einen neuen, alternativen Weg, um geeignete Elektronenleiter in Polymersolarzellen zu verwenden. Das bisher bestehende Problem, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um die elektronenleitende Schichten auf der aktiven Schicht abscheiden zu können, wurde so umgangen.

## 5.5 Flüssigprozessierte semitransparente Solarzellen

Die bisherigen Optimierungen von Solarzellen sowie die Ergebnisse aus den Experimenten mit Ladungstransportschichten erlauben einen völlig neuen Ansatz zur Herstellung semitransparenter Bauelemente.

Zur Herstellung semitransparenter Solarzellen (transparent mit Ausnahme der absorbierenden Schicht) ist neben der transparenten ITO-Anode auch eine transparente Kathode notwendig. Grundsätzlich lassen sich TCOs wie ITO auf organischen Schichten durch Kathodenzerstäubung („Sputtern“) abscheiden - die darunter liegende organische Schicht wird dabei jedoch in den allermeisten Fällen beschädigt. ITO eignet sich im direkten Kontakt mit einer undotierten organischen Schicht aufgrund seiner hohen Austrittsarbeit ( $\approx 4,8\text{-}5,0\text{ eV}$ ) allerdings nur als Anode zur Extraktion von Löchern. Die Idee ist nun, eine n-dotierte Schicht zwischen das aktive Material und die ITO-Kathode zu bringen und damit eine Angleichung des Fermi-niveaus der n-dotierten Schicht und der ITO-Austrittsarbeit zu erreichen, um ITO trotz hoher Austrittsarbeit als Kathode nutzen zu können. Abb. 75a (Einsatz) zeigt das Banddiagramm der in diesem Versuch hergestellten semitransparenten organischen Solarzellen.

Die n-Dotierung wird dabei in diesem Experiment in Anlehnung an die Dotierung mit kationischen Farbstoffen (Kap. 2.7) durch eine Rhodamin B dotierte PCBM-Schicht

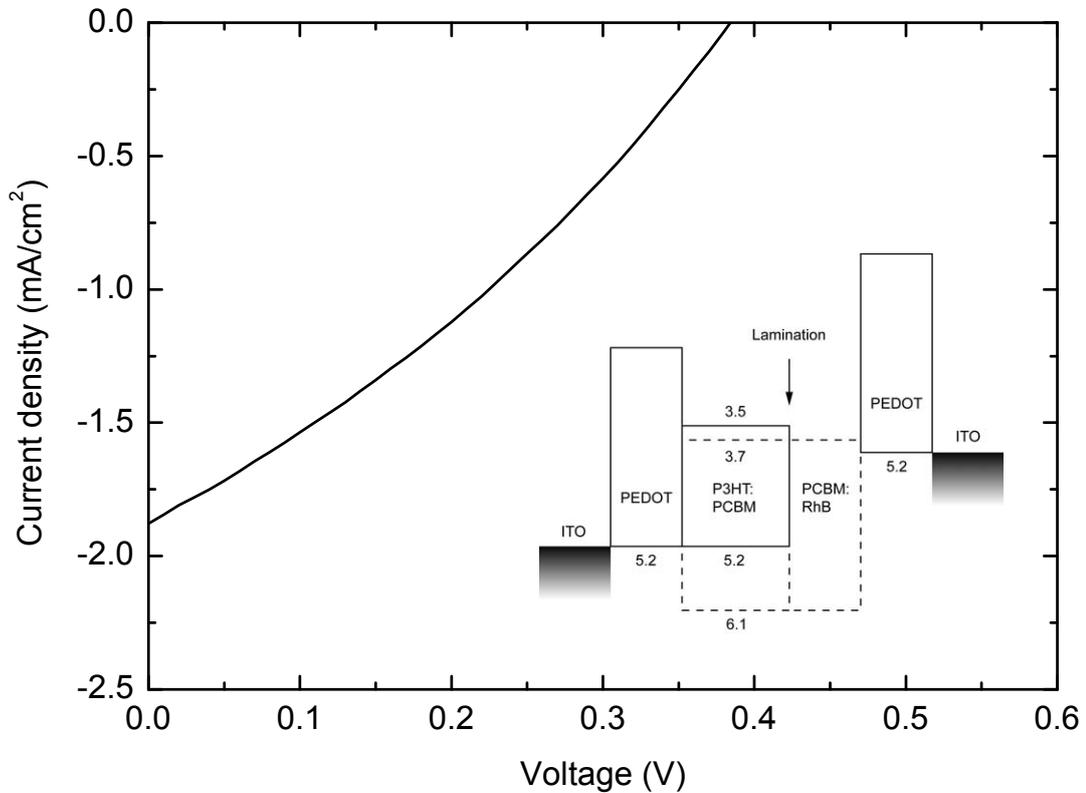


**Abbildung 74:** Laminieren von Solarzellen. (a) ITO-Substrate, (b) Strukturierung der Elektroden im ITO, (c) Beschichtung der Elektroden mit PEDOT:PSS und (d) dem Absorber bzw. der PCBM:RhB-Mischung, (e) Aufeinanderlaminieren der beiden Substrate.

(PCBM:RhB, molares Verhältnis 15:1) realisiert. Damit wird hier zum ersten Mal eine n-Dotierung mit kationischen Farbstoffen aus der Flüssigphase demonstriert.

Da sich der Absorber P3HT:PCBM und das Gemisch aus PCBM:RhB in den gleichen Lösungsmitteln lösen, und somit nicht aufeinander aus der Flüssigphase abscheiden lassen, wurde hier ein für OSCs das in Abb. 74 dargestellte neue Herstellungsverfahren erprobt, das gleichzeitig die Probleme der Sputterschädigung umgeht: Die Solarzelle wird aus zwei Teilen hergestellt und zusammen laminiert. Hierzu werden die Elektroden (Anode und Kathode!) in eine ITO-Schicht hinein strukturiert und mit 40 nm PEDOT:PSS beschichtet. Das eine Substrat erhält nun eine 200 nm dicke Beschichtung aus dem Absorber P3HT:PCBM, während auf das andere Substrat ein etwa 100 nm dicker Film aus RhB dotiertem PCBM (molares Verhältnis 1:15) appliziert wird. Anschließend werden beide Substrate mit der beschichteten Seite zusammen gebracht und unter Druck und fünfminütigem Erhitzen auf 135°C verklebt. Da kleinste Unebenheiten das Zusammenlaminieren unmöglich machen, müssen alle Filme durch Rakeln abgeschieden werden, da beim Spincoaten am Rand des Substrates ein Wulst entsteht. Man beachte, dass, abgesehen von der Herstellung der ITO-Substrate, hier keine Vakuumprozesse zur Fertigung der Solarzellen benötigt wurden.

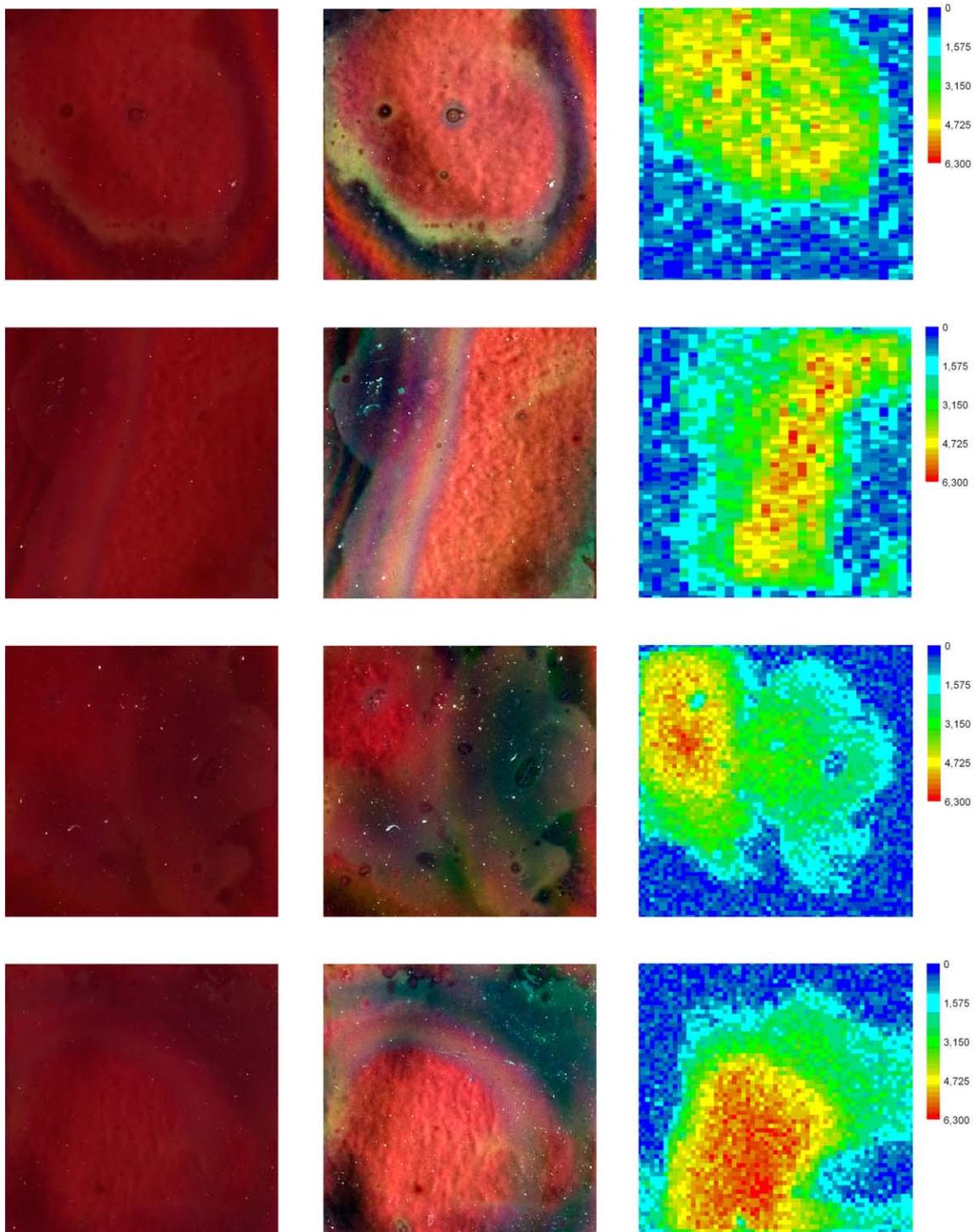
Die Leistungsdaten der so hergestellten Solarzellen weisen eine sehr große Streuung auf. Abb. 75 zeigt die UI-Kennlinie der besten Solarzelle ( $\eta = 0,27\%$ ) aus diesem Experiment. Die Leerlaufspannung von knapp 400 mV belegt die Funktion der n-dotierten Schicht. Ausgedehnte Versuche, eine funktionierende Solarzelle mit einer reinen PCBM-Schicht anstelle einer n-dotierten PCBM:RhB-Schicht herzustellen, blieben ohne Erfolg. Dieses steht in Einklang mit den Ergebnissen aus Kap. 5.4.1, wo eine Schicht aus  $C_{60}$  auf der



**Abbildung 75:** UI-Kennlinie der hier vorgestellten semitransparenten Solarzellen. Abgesehen von der Herstellung der ITO-Substrate sind die Zellen vollständig flüssigprozessiert.

aktiven P3HT:PCBM-Schicht ebenfalls zu einer Verschlechterung der Solarzelle führte. Die n-Dotierung von C<sub>60</sub> durch RhB ist demnach wesentlich.

Die moderate Effizienz der Solarzellen lässt sich darauf zurückführen, dass der Kontakt zwischen den beiden aufeinander laminierten Substraten nicht überall gegeben ist. Zum Nachweis wurde der Photostrom der Solarzelle orts aufgelöst mittels der *Light beam induced current* (LBIC) Methode aufgenommen. Hierbei wird der Photostrom der Solarzelle gemessen, während eine Laserstrahl die Oberfläche der Solarzelle abrastert. Die Ergebnisse sind in Abb. 76 dargestellt. Die erste Spalte zeigt Photos von vier Solarzellen mit Effizienzen von 0,04/0,05/0,16/0,20 %. In der zweiten Spalte wurden die Photos grafisch nachbearbeitet. Dabei wurde der überall vorherrschende Anteil rotbrauner Farbe aus den Bildern entfernt, so dass nur die unterschiedlichen Farbnuancen zurückblieben. Die kontrastverstärkten Nuancen lassen beispielsweise Newton'sche Ringe deutlich hervor treten, die auf einen Luftspalt zwischen den Substraten schließen lassen. Die dritte Spalte zeigt die Ergebnisse der LBIC-Messungen in geeigneten Einheiten. Rote Bereiche liefern einen signifikanten Photostrom, während blaue Bereiche keinen Beitrag leisten. Die Korrelation zwischen den roten Bereichen und den sauber geklebten Stellen auf den Photos ist evident.



**Abbildung 76:** Vergleich von vier laminierten semitransparenten Solarzellen. Die erste Spalte zeigt eine Fotografie der Solarzellen, die zweite Spalte zeigt die gleichen Bilder grafisch nachbearbeitet und die dritte Spalte das Ergebnis der LBIC-Messungen.

Die niedrige Effizienz der hier präsentierten Solarzellen ist also hauptsächlich auf ein verbesserungswürdiges Laminationsverfahren zurückzuführen. Eine statistische Auswertung der LBIC-Messung der vierten Zelle zeigt, dass nur 10 % der Pixel über dem durchschnittlichen Photostrom liegen. Es liefern also etwa 10 % der Pixel 50 % des Solarzellenstromes. Legt man nun die Effizienz von 0,2 % zugrunde, so hätte diese Solarzelle bei besserer Ausnutzung der Kontaktfläche ein Effizienzpotential von  $\eta \approx 1,0\%$ . Ferner besitzt diese Solarzelle mit  $R_S \approx 360 \Omega$  einen auffallend hohen Serienwiderstand und mit  $R_P \approx 1500 \Omega$  einen verhältnismäßig geringen Parallelwiderstand (typische Werte für Polymersolarzellen dieser Größe sind  $R_S = 6-8 \Omega$  und für  $R_P$  einige  $k\Omega$ ). Der hohe Serienwiderstand kann auf einen schlechten Kontakt der beiden Substrate zurückgeführt werden, während der niedrige Parallelwiderstand seine Ursache in dem Aufeinanderpressen der Substrate und den dabei erzeugten Schichtdefekten haben dürfte. Bei weiterer Optimierung der Prozessparameter und des Laminationsprozesses sind somit deutliche Effizienzsteigerungen zu erwarten. Bei der Bewertung der Effizienz muss außerdem berücksichtigt werden, dass das Licht die Solarzelle durch die transparente Kathode wieder verlässt. In einer herkömmlichen Zelle wird das Licht an der Kathode reflektiert und ein zweites Mal durch die Solarzelle geführt. Prinzipbedingt ist die Zahl der absorbierten Photonen, und folglich auch die Effizienz, in einer Solarzelle mit transparenten Kontakten also niedriger.

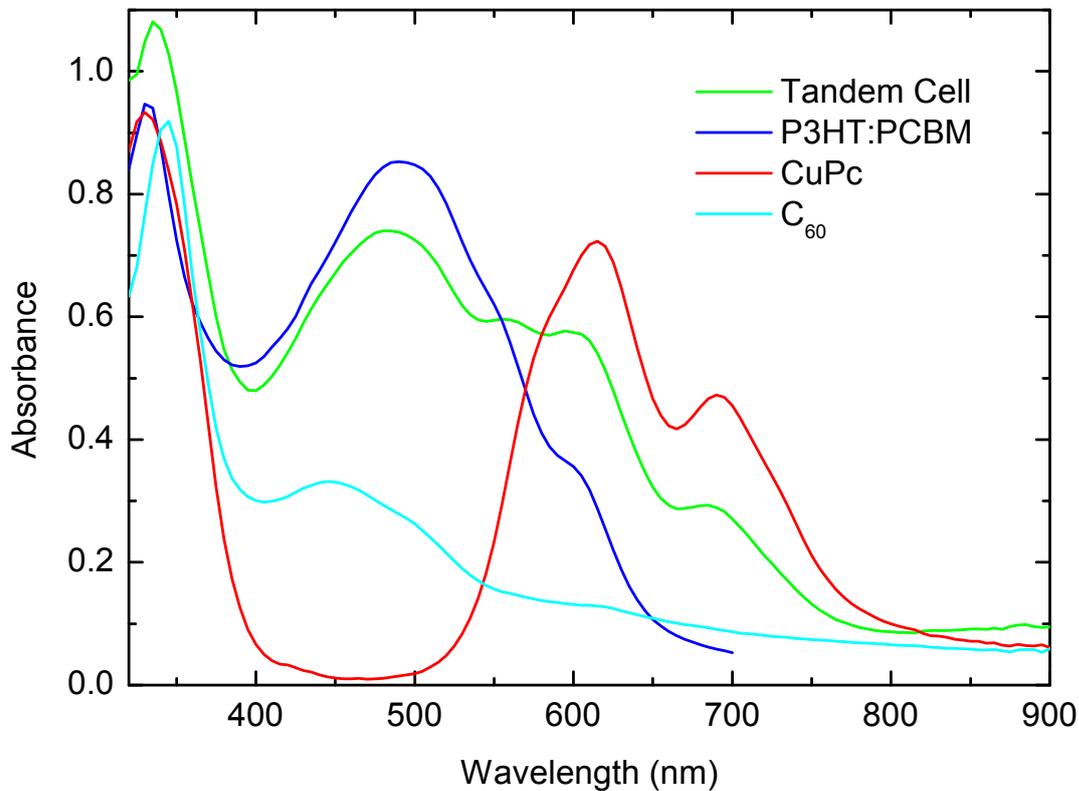
## 5.6 Tandemsolarzellen

### 5.6.1 Hybride aus Aufdampf- und Polymerzellen

Alle bisher vorgestellten organischen Solarzellen besitzen eine gemeinsame Schwachstelle: Sie absorbieren nur in einem begrenzten Bereich des sichtbaren Spektrums. Ein Konzept, um die begrenzte spektrale Absorption der organischen Solarzellen zu erweitern und somit mehr Licht elektrisch nutzbar zu machen ist die Tandemsolarzelle. Hierbei werden zwei Solarzellen aus spektral unterschiedlich absorbierenden Materialien aufeinander gebaut (siehe Kap. 2.8.5).

Die etabliertesten Materialsysteme für organische Solarzellen sind P3HT:PCBM in der Flüssig- und CuPc/C<sub>60</sub> in der Vakuumprozessierung. Wie Abb. 77 zeigt, absorbiert P3HT im Wesentlichen blaues und grünes Licht, während CuPc den roten Spektralbereich abdeckt. Diese beiden Materialien eignen sich daher gut zur Fertigung einer (Hybrid-) Tandemzelle. Hierzu wird zunächst die Polymerzelle hergestellt und dann die CuPc/C<sub>60</sub>-Zelle im Vakuum aufgedampft. Die Schichtfolge und das Banddiagramm der Tandemsolarzelle sind im Abb. 78 dargestellt. Beide Zellen sind durch eine Rekombinationszone monolithisch miteinander verbunden. Hier findet die Rekombination der Elektronen aus der P3HT:PCBM-Zelle und der Löcher aus der CuPc-Zelle statt. Die n- und p-dotierten Ladungstransportschichten aus BPhen:Li bzw. MTDATA:F<sub>4</sub>TCNQ wurden ausgewählt, weil sie verlustfreie Ohm'sche Kontakte mit der dazwischen liegenden Goldschicht bilden. Aufgrund der großen Bandlücke sind sie ferner für das sichtbare Licht transparent, so dass sie bei der Absorption nicht mit der aktiven Schicht konkurrieren.

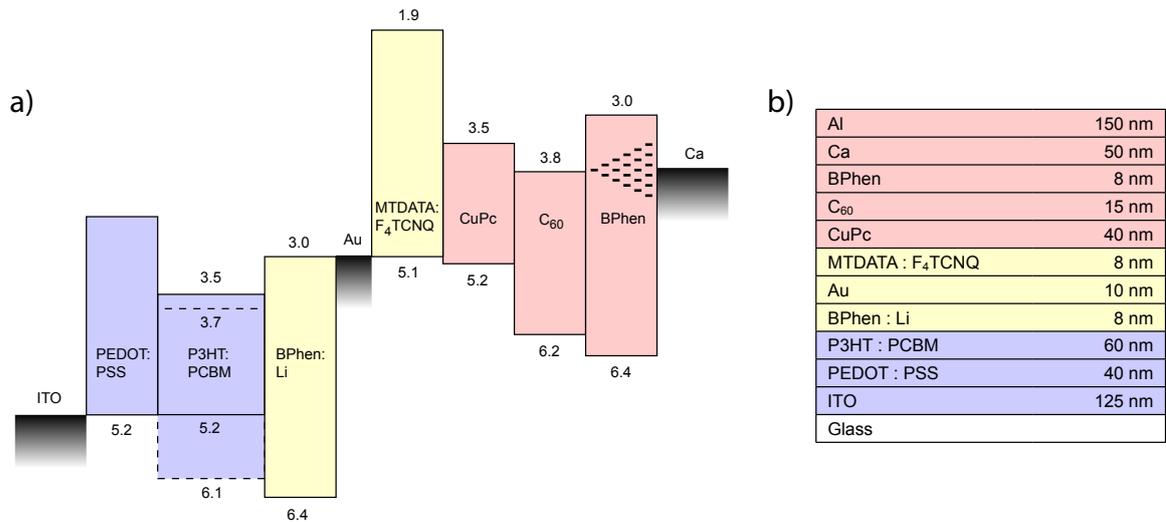
Gold eignet sich aufgrund seiner hohen Zustandsdichte und chemischen Stabilität sehr gut als Rekombinationszentrum für Elektronen und Löcher. Da Gold Inselwachstum zeigt, liegen nominell dünne Goldschichten ( $\leq 10$  nm) allerdings selten als geschlossene Schichten



**Abbildung 77:** Gemessene Absorptionseigenschaften einer P3HT:PCBM- bzw. CuPc/C<sub>60</sub>-Zelle im Vergleich zur Tandemzelle.

vor. Ferner kann die hier verwendete Goldschicht von 10 nm nicht mehr als vollkommen transparent angenommen werden, so dass die optischen Eigenschaften der Tandemzelle durch die Goldschicht beeinflusst werden (s.u.). Experimente haben allerdings gezeigt, dass die Tandemsolarzelle bei nominellen Gold-Schichtdicken unter 10 nm nicht funktionieren.

Wie bereits in Kap. 2.8.5 beschrieben müssen die Ströme der beiden Zellen aneinander angepasst werden, um einen effizienten Betrieb der Solarzelle zu gewährleisten. Da eine dünnere Schicht weniger Photonen absorbiert als eine dicke und somit weniger Strom liefert, kann diese Anpassung des Stromes durch eine Anpassung der Schichtdicken der beiden Zellen erreicht werden. Da CuPc/C<sub>60</sub>-Zellen im Allgemeinen (und so auch in dieser Arbeit) geringere Effizienzen aufweisen als Polymerzellen und es außerdem trotz der unterschiedlichen Absorption der Materialien einen nicht zu vernachlässigenden Überlapp der Absorptionsspektren gibt, wird die Polymerzelle erheblich dünner (ca. 60 nm) als für optimierte P3HT:PCBM-Zellen üblich (ca. 200 nm) präpariert.



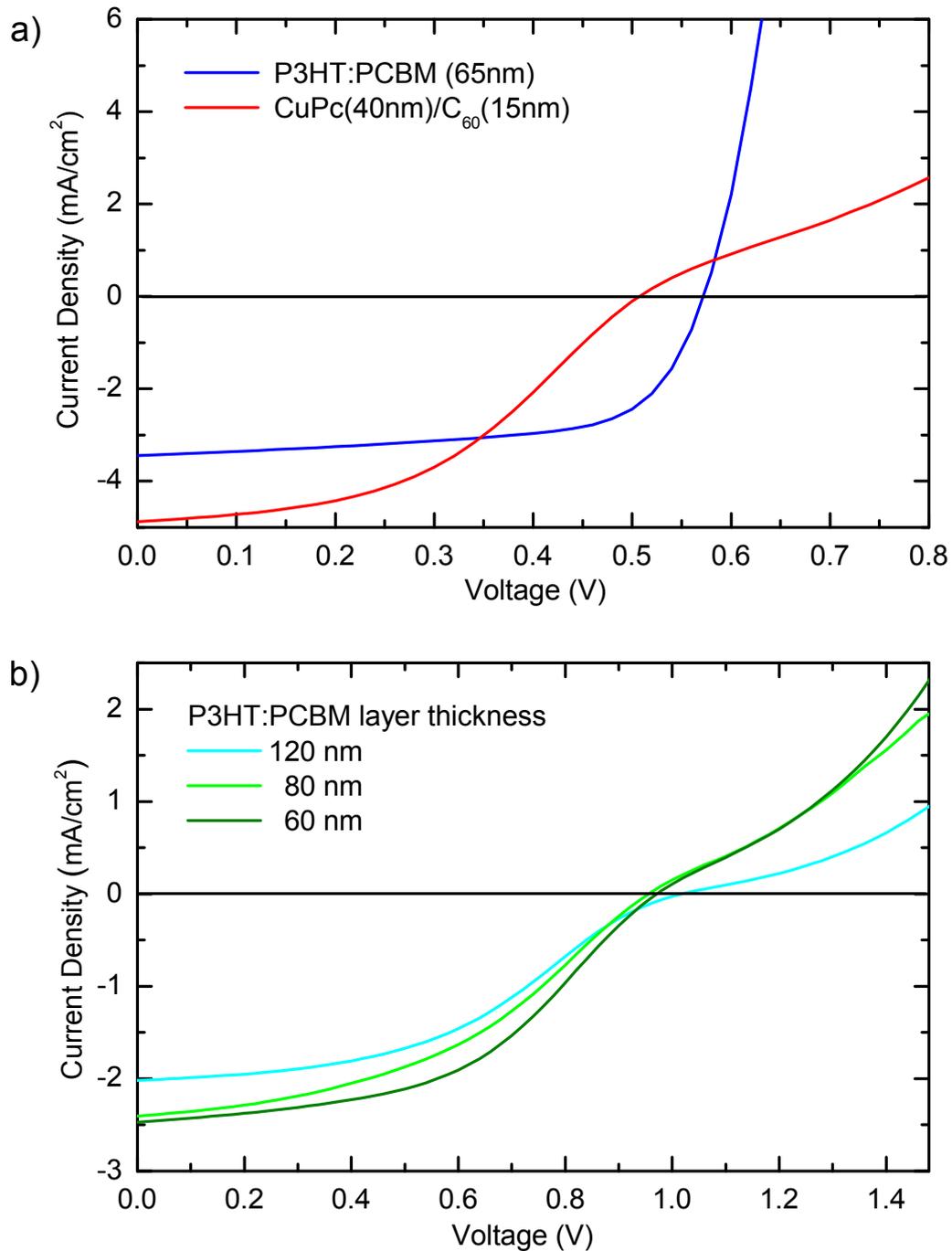
**Abbildung 78:** (a) Banddiagramm und (b) Schichtaufbau der Tandemzelle. Die Polymerzelle ist blau, die Aufdampfzelle rot und die Rekombinationszone gelb hinterlegt.

Zelltyp	$U_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT-Zelle:</b>				
ITO/PEDOT/P3HT:PCBM(65nm)/Ca/Al	572	3.4	65	1.5
<b>CuPc-Zelle:</b>				
ITO/PEDOT/CuPc(40nm)/C <sub>60</sub> (10nm)/BCP/Ca/Al	512	4.9	44	1.1
<b>Tandem Zelle:</b>				
ITO/PEDOT/P3HT:PCBM(60nm)/BPhen:Li/Au/... .../MTDATA:F <sub>4</sub> TCNQ/CuPc(40nm)/C <sub>60</sub> (10nm)/... .../BPhen/Ca/Al	992	2.5	47	1.2

**Tabelle 12:** Elektrische Eigenschaften der Hybrid-Tandemzelle und den zugrunde liegenden Einzel-Solarzellen auf Basis von P3HT bzw. CuPc. Die angegebenen Werte wurden unter der Metallhalogenid-Lampe gemessen und über vier, acht bzw. sechs Messwerte gemittelt.

Abb. 79a zeigt die UI-Kennlinien einzelner P3HT:PCBM- bzw. CuPc/C<sub>60</sub>-Solarzellen unter Beleuchtung mit der Metallhalogenid-Lampe. Die elektrischen Eigenschaften der Bauelemente sind in Tab. 12 zusammengefasst. Die Änderung der Krümmungsrichtung der Kennlinie der CuPc/C<sub>60</sub>-Zelle kann auf eine schlechte Ladungsträgerextraktion an der BPhen-Schicht zurückgeführt werden. Dieser Effekt tritt auch in der Tandemzelle zu Tage.

Abb. 79b zeigt die UI-Kennlinien von Tandemzellen mit unterschiedlich dicken Polymer-Teilzellen (60 nm, 80 nm und 120 nm). Die Addition der Leerlaufspannungen der Einzelzellen zu ca. 1 V in der Tandemzelle belegt die korrekte Funktion der Tandemzelle (Kap. 2.8.5). Die Schichtdickenvariation der Polymersolarzelle zeigt eine Verbesserung



**Abbildung 79:** (a) Kennlinien je einer P3HT:PCBM- bzw. CuPc/C<sub>60</sub>-Zelle gemessen unter der Metallhalogenid-Lampe, (b) Kennlinien der Tandemzellen mit verschiedenen P3HT:PCBM-Schichtdicken. Die Addition der Leerlaufspannungen auf 1 V belegt die korrekte Funktionsweise der Tandemzelle.

der Kurzschlussströme zu dünneren P3HT:PCBM-Schichten hin. Während man normalerweise aufgrund der höheren Absorption größere Ströme bei dickeren Zellen erwartet, weicht das Verhalten dieser Tandemzellen davon ab. Möglicherweise bauen zu hohe Ströme Raumladungen in der Rekombinationszone auf, da die in der P3HT:PCBM-Zelle generierten Elektronen nicht durch Löcher aus der CuPc/C<sub>60</sub>-Zelle kompensiert werden können. Diese Raumladungen behindern die Funktion der Tandemzelle, da die angesammelten negativen Ladungen in der Rekombinationszone die CuPc-Zelle in Rückwärtsrichtung betreiben.

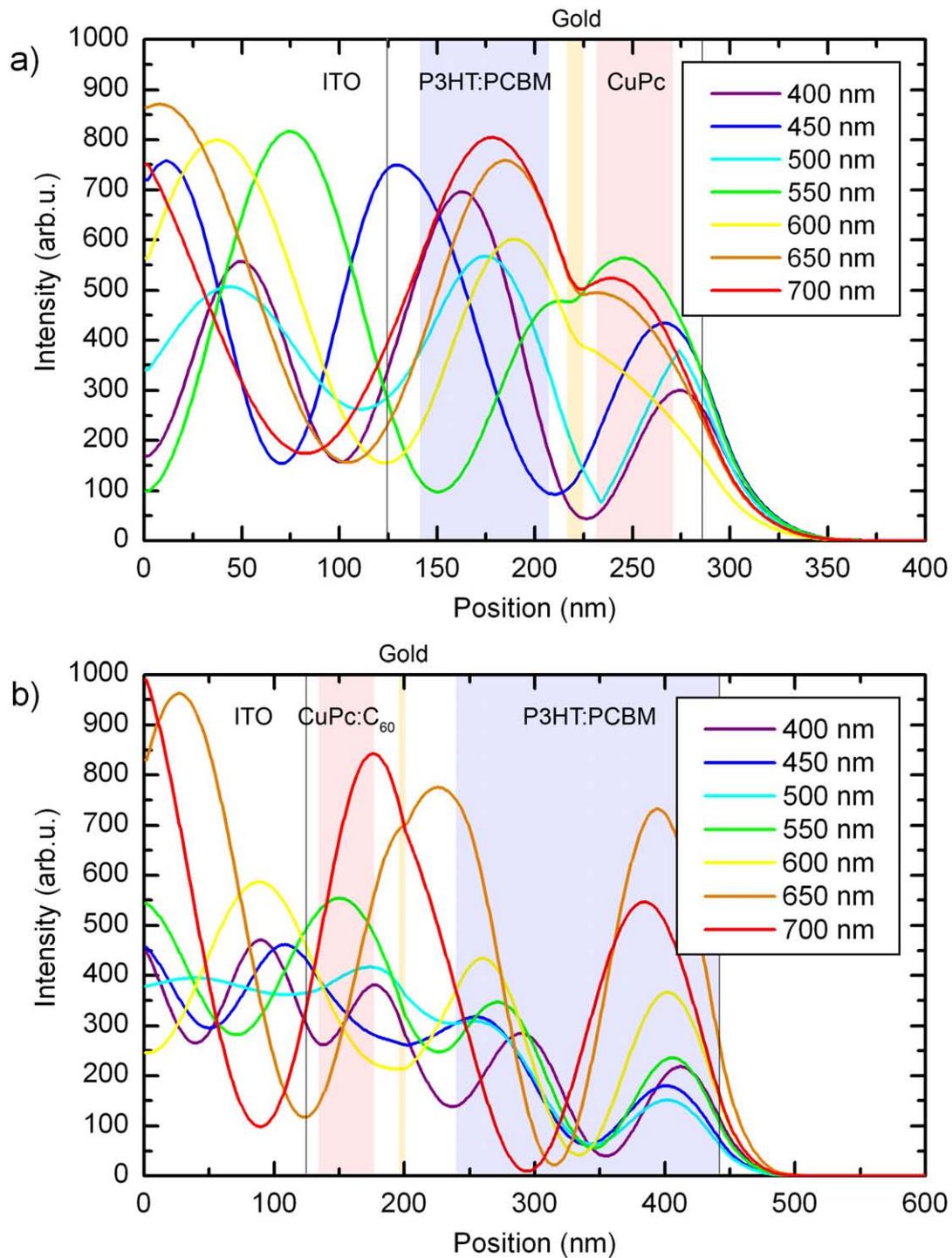
Experimente mit nicht dotierten Ladungstransportschichten (MTDATA, TPD, BuPBD) in der Rekombinationszone haben gezeigt, dass sich die Leerlaufspannungen der Einzelzellen nicht addieren. Gleiches wurde im Fall des ersatzlosen Entfernens der dotierten Schichten beobachtet. Diese Erkenntnis steht in Widerspruch zu [114], wo ähnliche Tandemzellen auch ohne dotierte Ladungstransportschichten gebaut wurden.

Abb. 80a zeigt eine qualitative Analyse der Absorptionseigenschaften der Tandemsolarzelle auf Basis von Simulationen nach der Transfermatrix-Methode. Die zugrunde gelegten optischen Eigenschaften (komplexe Brechungsindizes) der Schichten sind in Anhang A aufgelistet. Die Grafik zeigt die Intensität des von links einfallenden Lichtes unterschiedlicher Wellenlängen in Abhängigkeit der Position im Bauelement. Durch die Reflexion an Schichtgrenzen und vor allem der Kathode treten Interferenzen innerhalb des Schichtsystems auf, so dass das Licht einer bestimmten Wellenlänge nicht überall gleich gut absorbiert werden kann. Die x-Achse beschreibt den Abstand zur Grenzfläche Glas/ITO. Die Lage der P3HT:PCBM-Schicht ist blau und die Position der CuPc-Schicht rot hinterlegt. Das Licht der Wellenlängen  $650 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$  wird gut von CuPc absorbiert, das Maximum der Intensität liegt jedoch in der P3HT:PCBM-Schicht. Auch der Wellenlängenbereich des Lichtes um  $600 \text{ nm}$ , um den beide Subzellen konkurrieren, zeigt sein Intensitätsmaximum in der P3HT:PCBM-Zelle. Die ohnehin schwächere CuPc-Subzelle wird also nicht optimal mit Licht versorgt und liefert daher verhältnismäßig niedrige Ströme. Die P3HT:PCBM-Subzelle hingegen wird sehr effizient mit Licht der Wellenlängen  $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 550 \text{ nm}$  versorgt, so dass auch in den Simulationen die CuPc-Zelle die limitierende ist. Ferner tritt deutlich hervor, dass die Goldschicht von  $10 \text{ nm}$  zwischen den beiden Zellen die optischen Eigenschaften auffallend beeinflusst. Unter optischen Gesichtspunkten birgt diese Tandemzelle daher Verbesserungspotential.

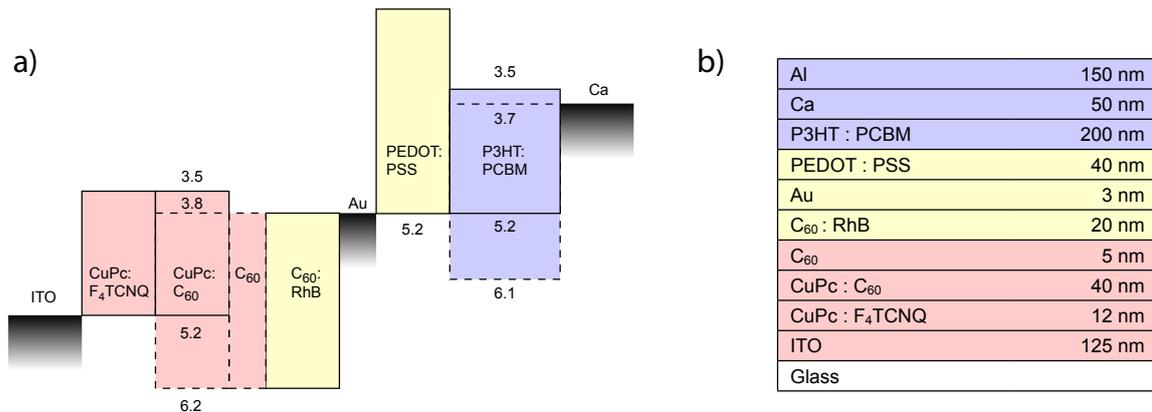
### 5.6.2 Invertierte Hybrid-Tandemzellen

Wie die optischen Simulationen gezeigt haben, birgt die in Kapitel 5.6.1 hergestellte Tandemzelle Potential für Verbesserungen. Um eine Verbesserung der Tandemsolarzelle zu erzielen muss vor allem die schwächere CuPc-Zelle gestärkt werden, da sie den Gesamtstrom des Bauelementes limitiert. Insbesondere aufgrund des Überlapps der beiden Absorptionsspektren von P3HT und CuPc und der daraus folgenden Konkurrenzsituation der beiden Subzellen um Licht der Wellenlängen um  $\lambda = 600 \text{ nm}$  liegt es nahe, die schwächere CuPc-Zelle an vorderer Stelle zu platzieren.

Abb. 80b zeigt die optische Simulation einer invertierten Tandemzelle, bei der die P3HT:PCBM-Subzelle hinter der CuPc-Subzelle angeordnet ist. Durch die Wahl einer geeigneten Schichtdicke des hinteren Absorbers P3HT:PCBM kann der Abstand zwischen



**Abbildung 80:** Simulation der spektralen Lichtverteilung in den Tandemsolarzellen. (a) Eine CuPc/C<sub>60</sub>- auf einer P3HT:PCBM-Subzelle. (b) Invertierte Struktur mit der P3HT:PCBM- auf der CuPc:C<sub>60</sub>-Solarzelle.

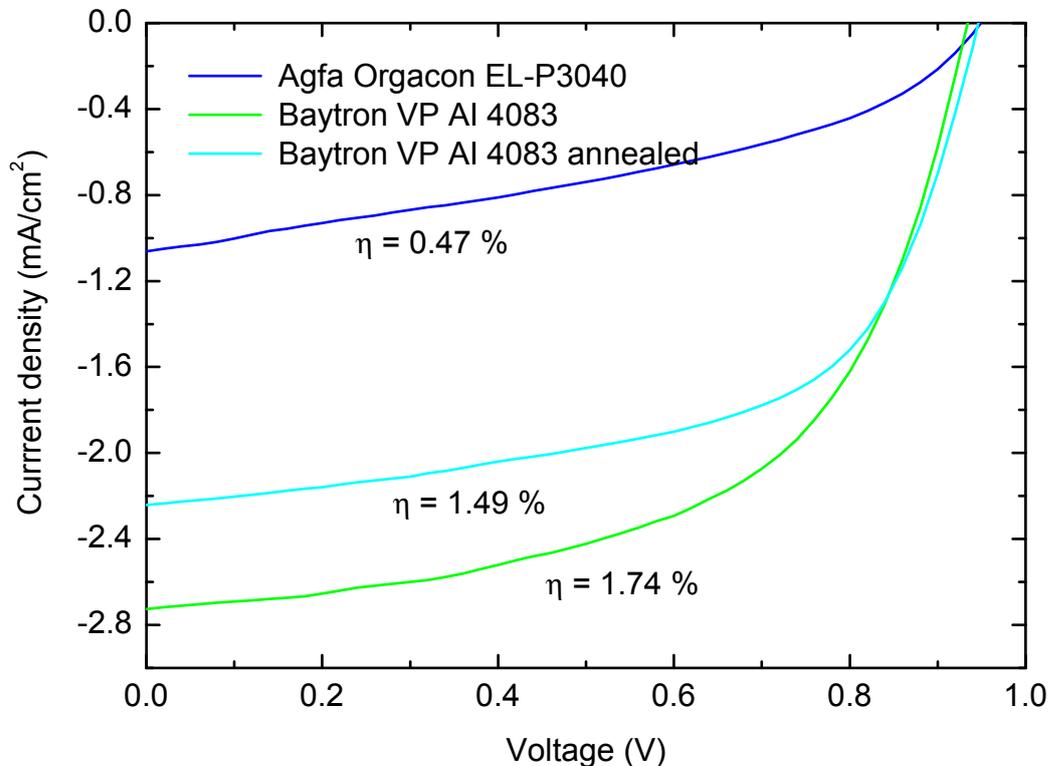


**Abbildung 81:** (a) Banddiagramm und (b) Schichtaufbau der invertierten Tandemzelle.

der Kathode und der CuPc-Zelle eingestellt werden. Dieser Abstand legt gleichzeitig die Lage der CuPc-Subzelle gegenüber den Interferenzmaxima der geeigneten Absorptionswellenlängen ( $\approx 600\text{-}700\text{ nm}$ ) fest. Für die hier gezeigte Simulation wurde eine Schichtdicke von  $200\text{ nm}$  für die P3HT:PCBM-Schicht gewählt, die CuPc/C<sub>60</sub>-Bilayer Heterojunction wurde durch eine CuPc:C<sub>60</sub>-Bulk Heterojunction ersetzt, und die Goldschicht auf  $3\text{ nm}$  verringert (s.u.).

Die Simulation zeigt in dieser Bauelementarchitektur eine sehr gute Versorgung der CuPc:C<sub>60</sub>-Zelle mit den relevanten Absorptionswellenlängen von  $650\text{ bis }700\text{ nm}$ . Der Wellenlängenbereich um  $\lambda=600\text{ nm}$ , um den beide Zellen konkurrieren, wird zwar zu einem gewissen Anteil von der CuPc:C<sub>60</sub>-Subzelle absorbiert, er spielt aber eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der großen Dicke der P3HT:PCBM-Schicht ist die Versorgung dieser Subzelle in jeder Hinsicht gewährleistet.

Die Herausforderung bei dieser Tandemzellenarchitektur liegt nun in der Herstellung. Es gilt, die P3HT:PCBM-Zelle aus der Flüssigphase auf der aufgedampften CuPc:C<sub>60</sub>-Zelle abzuscheiden, ohne die CuPc:C<sub>60</sub>-Zelle dabei zu beschädigen. Für den Austausch der beiden absorbierenden Zellen werden sowohl die Zwischenschicht zur Rekombination von Elektronen und Löchern als auch die Ladungstransportschichten zu den Elektroden neu konzipiert. Abb. 81 zeigt die schematische Schichtarchitektur der invertierten Tandemsolarzelle und das dazugehörige Banddiagramm. Für die CuPc:C<sub>60</sub>Subzelle wird auf die Architektur der PIN-Solarzellen aus Kap. 5.3.3 zurückgegriffen. Zwischen CuPc:C<sub>60</sub> (molar 1:1 gemischt) und der ITO-Anode wird eine dünne, p-dotierte Schicht CuPc:F<sub>4</sub>TCNQ aufgebracht, um einen Ohm'schen Kontakt zwischen der aktiven Schicht und der Anode herzustellen. Auf die CuPc:C<sub>60</sub>-Schicht wird zunächst eine  $5\text{ nm}$  dicke Schicht aus C<sub>60</sub>, gefolgt von einer  $20\text{ nm}$  dicken n-dotierten Schicht aus mit Rhodamin B dotierten Fullerenen (C<sub>60</sub>:RhB, molares Verhältnis von 15:1) aufgedampft. Seitens der rückwärtigen Zelle wird PEDOT:PSS als p-dotierte Schicht verwendet. Zum Einsatz kamen das für organische Bauelemente übliche PEDOT:PSS VP AI 4083 der Firma H.C. Starck und das Lösungsmittel basierte, pH-neutrale Orgacon EL-P3040 der Firma Agfa. Die Applikation der PEDOT:PSS-Schicht hat sich erwartungsgemäß als kritischster Schritt bei der Herstellung dieser Tandemzellen erwiesen. VP AI 4083 beschädigt beim Spincoaten die darunter



**Abbildung 82:** Vergleich der Kennlinien von invertierten Tandemsolarzellen mit unterschiedlichen PEDOT:PSS-Derivaten.

liegenden Schichten am Rand. EL-P3040 beeinflusst die bereits applizierten Schichten des Bauelementes nicht sichtbar. Es ergibt aufgrund seiner Zähflüssigkeit aber sehr dicke und inhomogene Schichten beim Spincoaten. Alle PEDOT:PSS-Schichten wurden im Vakuumofen über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wird die Tandemsolarzelle durch die Prozessierung einer Standardpolymerzelle auf der PEDOT:PSS-Schicht, die nun als Schutz für die darunter liegenden Schichten fungiert, fertiggestellt.

Zwischen der n-dotierten Schicht aus  $C_{60}$ :RhB und der p-dotierten Schicht aus PEDOT:PSS kommt eine dünne „Schicht“ aus nominell 3 nm Gold zur Verbesserung der Rekombination von Elektronen aus der CuPc: $C_{60}$ -Subzelle und Löchern aus der P3HT:PCBM-Subzelle zum Einsatz. Die Reduzierung der Dicke der Goldschicht auf 3 nm gegenüber den in Kap. 5.6.1 hergestellten Zellen wurde durch die Verzehnfachung der Aufdampfrate auf 3-5 Å/s möglich. Mutmaßlich formen sich beim schnelleren Bedampfen der Proben andere Gold-Strukturen, die eine bessere Rekombination ermöglichen. Es wäre auch denkbar, dass Goldatome aufgrund der höheren kinetischen Energie bei höheren Aufdampfraten in die oberen Bereiche der  $C_{60}$ :RhB-Schicht „hinein geschossen“ werden,

und damit einen besseren Kontakt zu unteren Subzelle ermöglichen. Aufschluss hierüber könnten Untersuchungen des Goldes unter einem hochauflösenden REM bringen. Die in diesem Kapitel beschriebene Architektur ermöglicht im Gegensatz zu der in Kap. 5.6.1 vorgestellten Bauweise auch eine Herstellung von Tandemzellen ohne Gold-Zwischenschicht. Die hohe Leerlaufspannung und damit die prinzipielle Funktion der Tandemzelle bleibt auch in diesem Fall erhalten. Jedoch zeigt die UI-Kennlinie einen deutlichen Knick um  $U_{oc}$  herum, was auf eine nicht optimale Rekombination und den Aufbau von Raumladungen schließen lässt.

Abb. 82 zeigt die U/I-Kennlinien von Tandemzellen mit Orgacon EL-P4030 und VP AI 4083 im Vergleich. Trotz der Beschädigung der unteren Solarzelle am Rand, liefern die Tandemzellen mit VP AI 4083 die besseren Ergebnisse.

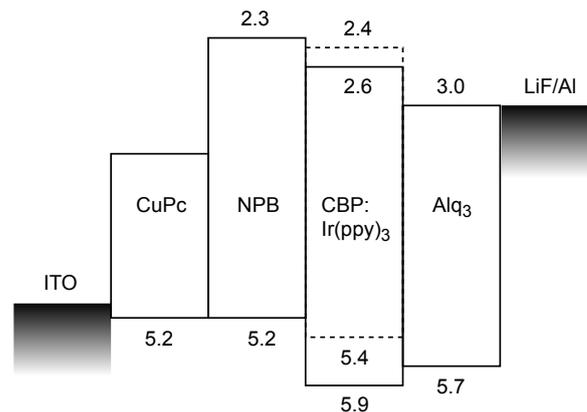
Durch nachträgliches Heizen der Solarzellen für 5 min bei  $80^{\circ}\text{C}$  konnte die Effizienz auf maximal 1,7% gesteigert werden. Verglichen mit den Parametern der üblichen Temperaturnachbehandlung (siehe Kap. 5.1.1) ist die Temperatur für den nachträglichen Heizschritt hier bedeutend niedriger. Es hat sich gezeigt, dass die Tandemzellen bei der Nachbehandlung mit höheren Temperaturen schnell ihre Funktionsfähigkeit einbüßen. Diese Anfälligkeit gegenüber hohen Temperaturen kann auf die niedrigen Sublimationstemperaturen der Dotanden  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  und RhB zurückgeführt werden.

Beachtet man, dass die hier vorgestellten Tandemsolarzellen unter dem kalibrierten Solarsimulator vermessen wurden, während die in Kap. 5.6.1 realisierten Zellen unter der um 30% helleren Metallhalogenid-Lampe charakterisiert wurden, so wurde die Effizienz der Zellen durch reine Umstrukturierung der absorbierenden Schichten etwa verdoppelt. Die hier zum ersten Mal demonstrierte Fertigung der invertierten Tandemzellenarchitektur und die Ergebnisse aus [11, 115], wo durch die geeignete Wahl von Lösungsmitteln Tandem- und Tripel-Solarzellen nur durch Flüssigphasendeposition gebaut wurden, zeigen, dass technisch nahezu jede Tandemzellenarchitektur realisierbar ist - egal, ob Vakuumprozesse oder Flüssigphasendeposition zum Einsatz kommen sollen. Die Herstellung setzt lediglich eine geschickte Wahl der Materialien (vor allem für die Transportschichten) und Lösungsmittel voraus.

## 6 Ladungstransportschichten für effiziente organische Leuchtdioden

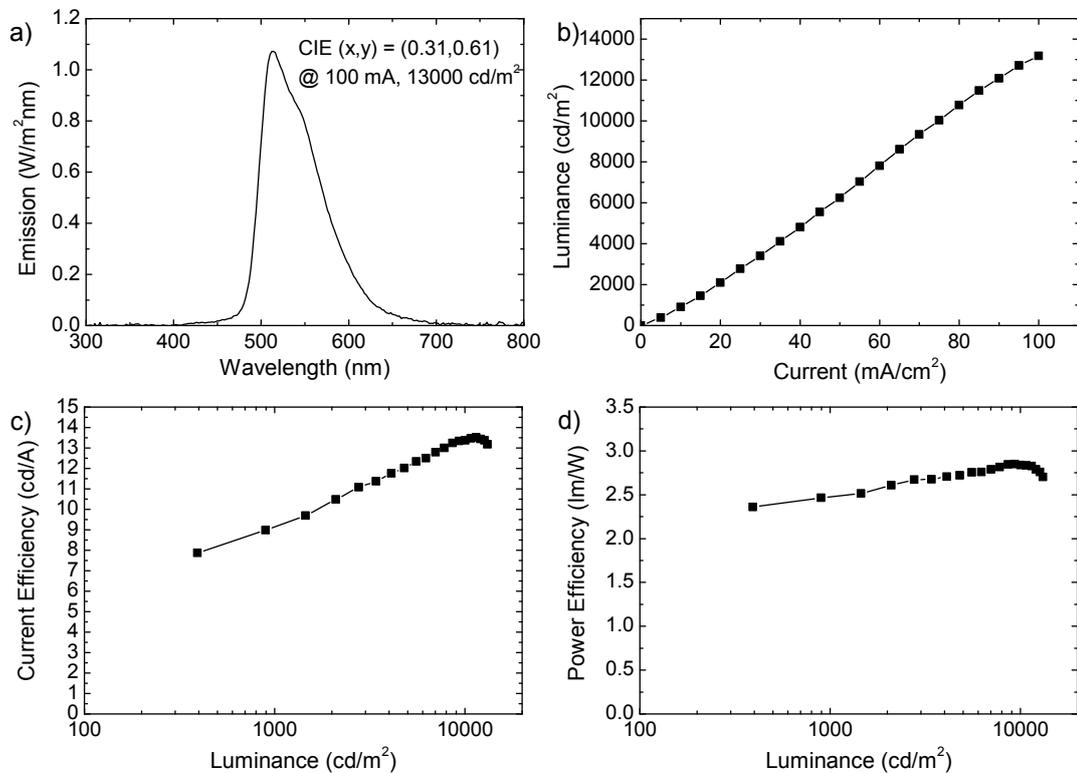
Geeignete Ladungstransport- und Blockschichten verbessern nicht nur die Extraktion von Ladungsträgern aus Solarzellen. Sie sind auch für die Injektion von Elektronen und Löchern in OLEDs von großer Bedeutung. Viele der hier vorgestellten Konzepte wie die transparenten Bauelemente oder das Prinzip der Tandemzelle lassen sich deshalb auch auf OLEDs übertragen. Die Qualität der Ladungsträgerinjektion kann vor allem an der Betriebsspannung und der Effizienz einer OLED abgelesen werden. Bei nicht optimierten Ladungsträger-Injektionsschichten treten entsprechende Injektionsbarrieren auf, die sich in einer höheren Betriebsspannung äußern. Eine optimierte Injektion lässt sich demnach an einer niedrigen Betriebsspannung (niedrige Einsatzspannung, hohe Effizienz) ablesen.

### 6.1 Ein OLED-Referenzsystem



**Abbildung 83:** Banddiagramm des hier verwendeten Referenzsystems, das in dieser oder abgewandelter Form oft in der Literatur beschrieben wird.

Aus der Literatur sind OLED-Standardsysteme mit dem Farbstoff Ir(ppy)<sub>3</sub> bekannt (siehe Kap. 2.9.3). Um einen Vergleich ziehen zu können, welche Effizienzen auf Basis der vorhandenen technischen Möglichkeiten mit Standardarchitekturen erreicht werden können, wurde die in Abb. 83 gezeigte OLED hergestellt. Die technische Limitierung durch vier organische Effusionszellen in der Aufdampfzelle wurde bei dieser Architektur durch die Nutzung eines Widerstandsdampfers als Quelle für die Verdampfung von CuPc umgangen. Die Leistungsdaten dieser OLED sind in Abb. 84 zusammengefasst. Das in Abb. 84a gezeigte Emissionsspektrum entspricht dem typischen Ir(ppy)<sub>3</sub>-Emissionsspektrum. Wie in Abb. 84c dargestellt ist, zeigt die OLED mit 8-13 cd/A eine gute Effizienz, was die Umwandlung von Ladungsträgern in Licht betrifft. Betrachtet man jedoch in Abb. 84d die Lichtausbeute der OLED, so ist die Effizienz in der Größenordnung von 2,5 lm/W sehr moderat. Da in die Power efficiency (gemessen in lm/W) im Gegensatz zur Current efficiency (gemessen in cd/A) die Spannung eingeht, kann eine hohe Betriebsspannung



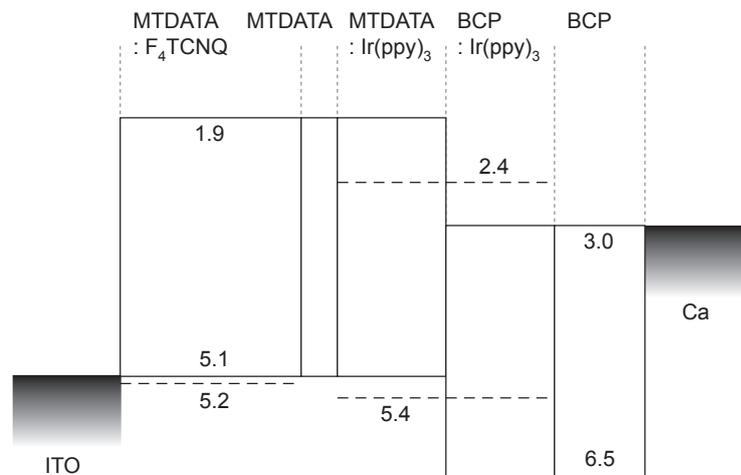
**Abbildung 84:** Kenngrößen der Referenz-OLED aus 125 nm ITO/5 nm CuPc/70 nm NPB/20 nm CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>/20 nm Alq<sub>3</sub>/50 nm Ca/200 nm Al.

eindeutig als Ursache für die moderate Effizienz der OLED identifiziert werden. Daraus lässt sich folgern, dass die Energiekonversion in der OLED zwar sehr gut funktioniert, aber dass bei der Injektion von Ladungsträgern hohe Barrieren überwunden werden müssen und die Injektion somit stark verbesserungswürdig ist.

Ferner ist zu beobachten, dass die Effizienz dieses Referenzsystems mit der Leuchtdichte und somit auch mit dem Strom und der Spannung steigt. Dieses Verhalten ist mit einer nicht ausgeglichenen Ladungsträgerinjektion durch nicht angepasste Energieniveaus zu erklären. Vermutlich wird der Strom bei geringen Spannungen nur von Löchern getragen, da die Barrieren beim Transport von Elektronen höher sind. Erst mit steigender Spannung werden ausreichend Elektronen in die aktive Schicht injiziert, um Elektrolumineszenz zu zeigen.

## 6.2 Effiziente OLEDs mit niedrigen Betriebsspannungen

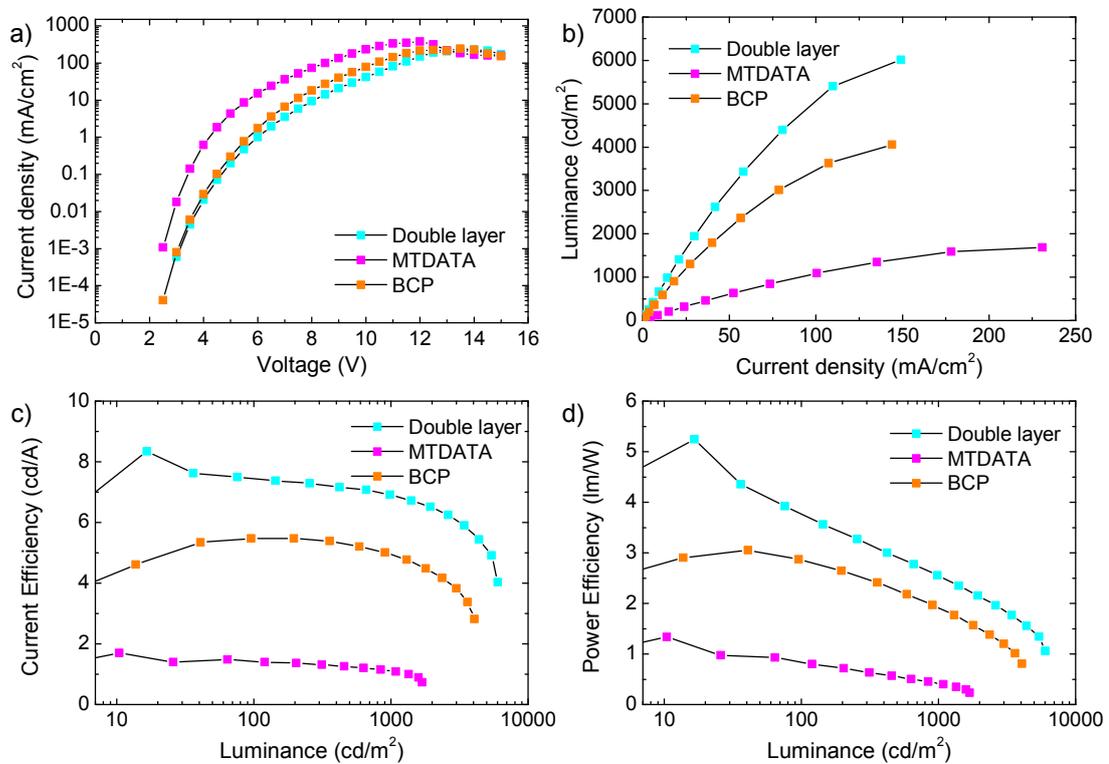
Die Effizienz einer OLED kann durch die geschickte Wahl von Injektions- und Transportschichten verbessert werden. Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten OLEDs



**Abbildung 85:** Banddiagramm einer in dieser Arbeit hergestellten OLED mit einer Einsatzspannung von 2,8 V.

der technisch bedingten Limitierung auf vier organische Ausgangsmaterialien unterlagen, konnte die in Kap. 6.1 vorgestellte Referenzstruktur nicht einfach durch Hinzufügen geeigneter Transportschichten verbessert werden. Vielmehr musste eine andere Bauelementarchitektur bzw. ein anderes Materialsystem entwickelt werden. Um eine niedrigere Einsatzspannung und somit eine höhere Effizienz zu erreichen, wurde die in Abb. 85 dargestellte Bauelementarchitektur untersucht, die in dieser Form in der Literatur bis dato nicht beschrieben ist. Die Wahl fiel auf dieses Materialsystem, da es nur auf vier organische Ausgangsstoffe zurück greift und damit mit den vier in der Vakuumkammer zur Verfügung stehenden Effusionszellen prozessiert werden kann. Die Beschränkung auf vier organische Ausgangsmaterialien erfordert eine Wahl von möglichst vielseitigen Materialien: Die Entscheidung fiel auf den Lochtransporter MTDATA, der als (F<sub>4</sub>TCNQ-dotierte, p-Dotierung wie in Kap. 2.7 beschrieben) Lochinjektionsschicht, als Lochtransportschicht und als Matrixmaterial zum Einsatz kommt, sowie das lochblockende BCP als Matrixmaterial und Transportschicht. Als Emitterfarbstoff wurde Ir(ppy)<sub>3</sub> ausgewählt. Bei der Bauelementkonzeption wurde ferner das in Kap. 2.9.2 beschriebene Konzept der doppelten Emissionsschicht verfolgt.

Abb. 86 zeigt die Leistungsdaten von den in Abb. 85 dargestellten OLEDs mit einer doppelten Emissionsschicht aus Ir(ppy)<sub>3</sub> dotiertem MTDATA *und* BCP im Vergleich zu OLEDs mit einer einzelnen Emissionsschicht aus Ir(ppy)<sub>3</sub> dotiertem MTDATA *oder* BCP. Die Transportschichten aus MTDATA:F<sub>4</sub>TCNQ und MTDATA anodenseitig bzw. aus BCP kathodenseitig sind bei allen drei Bauelementen gleich. Es zeigt sich, dass die OLEDs mit einem Emittersystem aus BCP:Ir(ppy)<sub>3</sub> deutlich effizienter als die OLEDs mit einer Emittersystem aus MTDATA:Ir(ppy)<sub>3</sub> sind. Noch effizienter werden die OLEDs bei der Verwendung der doppelten Emissionsschicht. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten bietet das Banddiagramm der OLEDs. Den in die BCP-Schicht injizierten Elektronen muss etwa doppelt soviel Energie zugeführt werden, um das LUMO des Farbstoffes zu erreichen, wie den in das MTDATA injizierten Löchern, um in das HOMO

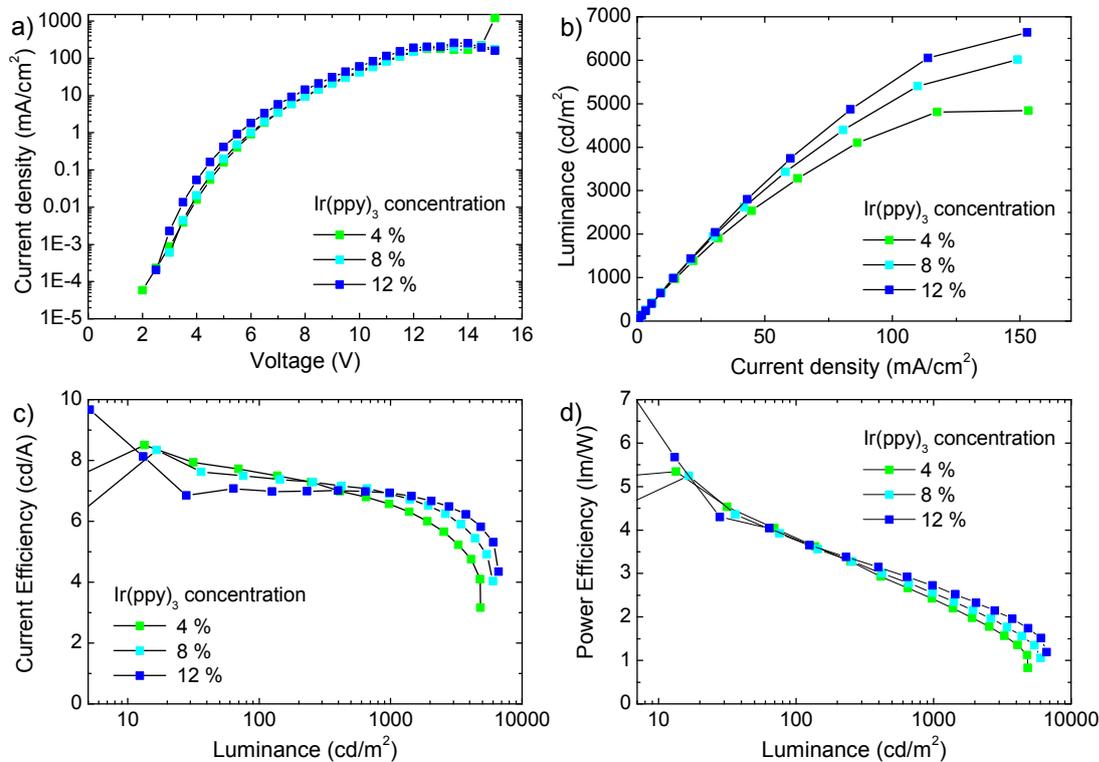


**Abbildung 86:** Vergleich der Leistungsdaten von OLEDs mit Emissionsschichten aus MTDATA:Ir(ppy)<sub>3</sub>, BCP:Ir(ppy)<sub>3</sub> und der Doppelschicht aus MTDATA:Ir(ppy)<sub>3</sub>/BCP:Ir(ppy)<sub>3</sub>. Die Dotierkonzentration beträgt in allen drei Fällen 8 gew%.

des Farbstoffes zu gelangen. Die Weiterleitung der Ladungsträger an den Farbstoff kann in beiden Fällen nur an der Grenzschicht zwischen MTDATA und BCP erfolgen. Im Fall der doppelten Emissionsschicht können die Ladungsträger von beiden Seiten schon vor der Grenzschicht auf das Farbstoffmolekül wechseln, sich auf den Perkolationspfaden der Farbstoffmoleküle bewegen, Exzitonen bilden und strahlend rekombinieren.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger auf den Perkolationspfaden der Farbstoffmoleküle hängt wesentlich von der Dotierkonzentration ab wie Abb. 87 zeigt. Es ist bekannt, dass der Farbstoff Ir(ppy)<sub>3</sub> ab einer Dotierkonzentration von etwa 8 gew% Perkolationen ermöglicht [49]. Bei einer Dotierkonzentration von 4 gew% gibt es in einem gut durchmischtem System keine Perkolation. Dementsprechend ist die Effizienz der OLEDs mit geringer Farbstoffdotierung niedriger. Bei zu hohen Dotierkonzentrationen droht Lumineszenzquenching [90]. Dennoch konnte die Effizienz der OLEDs durch eine Dotierung mit 12 gew% Ir(ppy)<sub>3</sub> weiter geringfügig gesteigert werden.

Bauelemente dieser Architektur besitzen eine Einsatzspannung (das erste für das mensch-

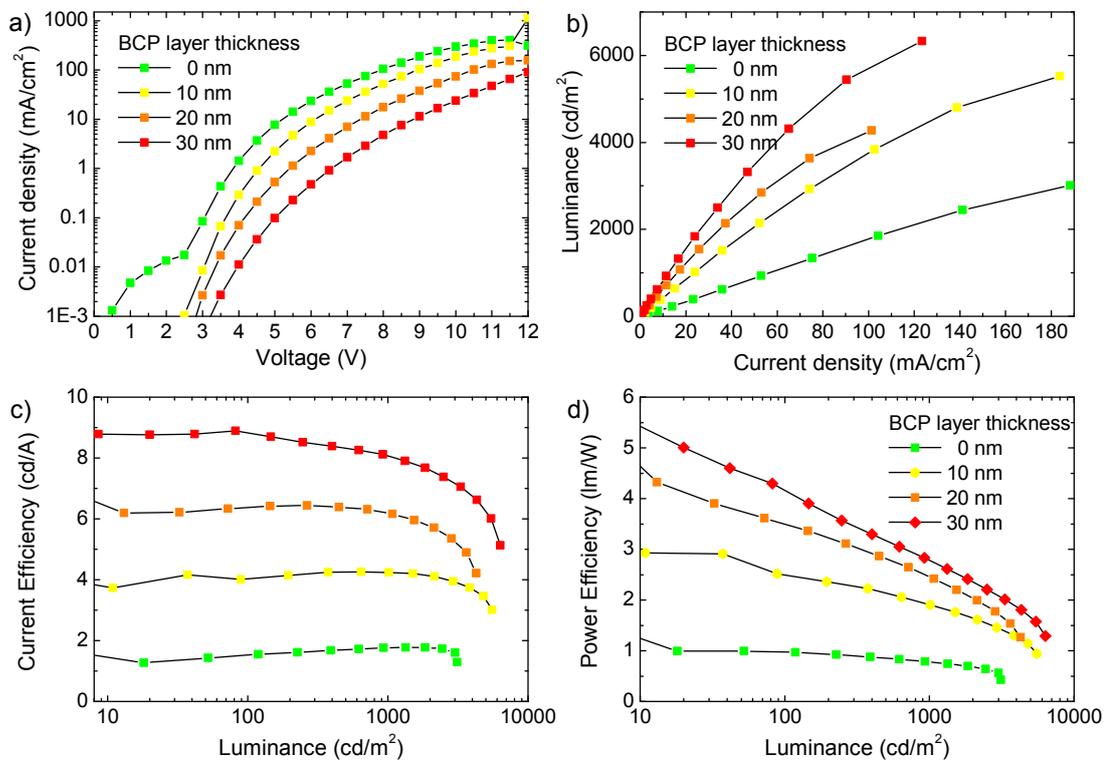


**Abbildung 87:** Leistungsdaten von OLEDs mit einer Doppemissionsschicht aus MTDATA:Ir(ppy)<sub>3</sub>/BCP:Ir(ppy)<sub>3</sub> bei variierenden Dotierkonzentrationen.

liche Auge sichtbare Glimmen der OLEDs) von lediglich 2,8 V. Das Emissionsmaximum des Farbstoffs Ir(ppy)<sub>3</sub> in diesen OLEDs liegt bei 518 nm bzw. 2,4 eV. Die Energieverluste sind also sehr gering.

Für eine geringe Einsatzspannung sind optimale Grenzschichten zwischen den organischen Halbleitern und den Elektroden unerlässlich. Eine genauere Untersuchung der gut leitfähigen, p-dotierten Lochinjektionsschicht aus MTDATA:F<sub>4</sub>TCNQ hat gezeigt, dass eine Variation der Schichtdicke im untersuchten Bereich bis 40 nm keinen Einfluss auf die Effizienz der OLED hat. Die Dicke der Schicht zeigte ebenfalls keinen Einfluss auf die Einsatzspannung der OLED. Neben einer verlustfreien Lochinjektion eignet sich die p-Dotierung damit erwartungsgemäß dazu, den Abstand der Rekombinationsschichten von der Anode nahezu beliebig im Bauelement einzustellen, um beispielsweise Lumineszenzquenching an der Anode zu verhindern. Ein Lumineszenzquenching durch die Anode konnte in dieser OLED-Architektur bei zu geringem Abstand der Rekombinationszone zur Anode jedoch nicht nachgewiesen werden.

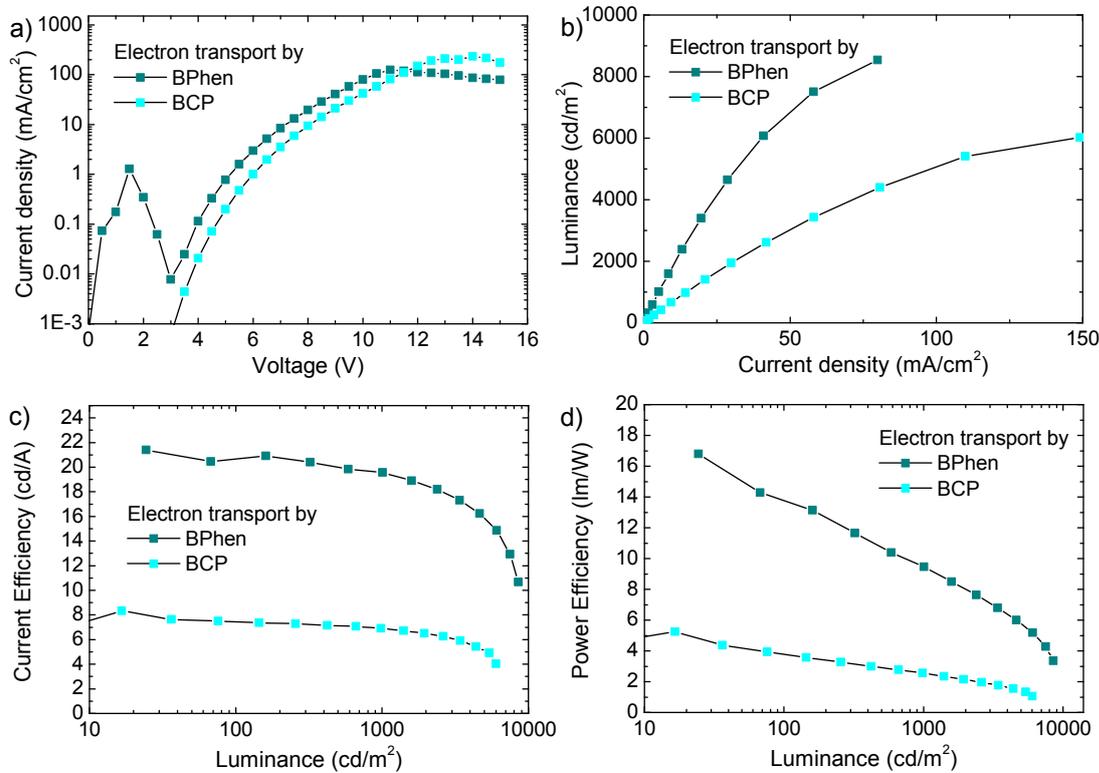
Der hingegen deutliche Einfluss der undotierten BCP-Schicht ist aus Abb. 88 ersichtlich. Je dicker die Schicht ist, desto weiter entfernt ist die Rekombinationszone von der Kathode. Mit steigender Entfernung nimmt die Effizienz der OLED zu, da das Lumi-



**Abbildung 88:** Einfluss der BCP-Schichtdicke auf die Effizienz einer OLED. Trotz geringeren Stromes bei dickeren BCP-Schichten steigt die Effizienz der OLED aufgrund des verringerten Lumineszenzquenchings durch die Kathode.

neszenzquenching durch die Kathode reduziert wird. Dieser Effekt ist so dominant, dass selbst der aufgrund der Schichtdicke geringere Strom durch das Bauelement nicht ins Gewicht fällt. Mit der Verringerung des OLED-Stromes bei steigender Schichtdicke steigt auch die Einsatzspannung der OLED. Ohne BCP-Schicht wurde eine Einsatzspannung von 2,3 V beobachtet, die kontinuierlich auf 2,8 V bei einer Schichtdicke von 30 nm stieg.

Die deutlichen Auswirkungen der BCP-Schichtdicke auf die Stromdichte, die Effizienz und die Einsatzspannung der OLED, legen die Verwendung von BPhen anstelle von BCP nahe. Beide Moleküle besitzen bis auf zwei Methyl-Seitengruppen die gleiche chemische Struktur und damit ähnliche elektronische Eigenschaften. HOMOs und LUMOs sind in beiden Materialien ähnlich. Allerdings besitzt BPhen eine um ca. zwei Größenordnungen höhere Elektronenbeweglichkeit ( $\mu_e = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $10^5 \text{ V/cm}$  [116]) als BCP ( $\mu_e = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$  [117]). Abb. 89 zeigt die Leistungsdaten einer OLED, die der zuvor beschriebenen Architektur folgt, bei der aber BCP durch BPhen ersetzt wurde. Der Austausch von BPhen gegen BCP bewirkt eine Verdopplung der OLED-Effizienzen.



**Abbildung 89:** OLEDs mit einer BPhen- anstelle einer BCP-Schicht sind deutlich effizienter.

Vergleicht man die in diesem Kapitel hergestellten OLEDs mit dem Referenzsystemen aus Kap. 6.1, so fällt vor allem das unterschiedliche Verhalten der Effizienz auf. Im Gegensatz zum Referenzsystem ist die Effizienz zu höheren Leuchtdichten (Strömen, Spannungen) konstant oder fällt ab. Zusammen mit der niedrigen Einsatzspannung lässt dieser Befund Rückschlüsse auf eine ausgeglichene Ladungsträgerinjektion schon bei geringen Spannungen zu. Zu höheren Spannungen hin nimmt die Effizienz ab, da Ladungsträger in diesem Fall über die Blockschichten hinweg gehoben werden und damit nicht mehr im Bauelement rekombinieren.

Die Verwendung von geeigneten Injektions- und Transportschichten erlaubt also die Herstellung von effizienten OLEDs auf Basis geringer Injektionsbarrieren mit Ohm'schen Verhalten und ausgeglichenen Elektronen- bzw. Löchströmen. Trotz der technischen Limiterung auf vier organische Materialien konnten OLEDs mit Einsatzspannungen von ca. 2,5 V und Effizienzen von 14 lm/W und 21 cd/A bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> hergestellt werden.



## 7 Ausblick

Nachdem organische Leuchtdioden bereits seit einigen Jahren in Nischenanwendungen auf dem Markt erhältlich sind und gegen Ende des Jahres 2007 sogar der erste kommerzielle Fernseher auf Basis organischer Materialien erhältlich sein wird [4], wenden sich Forscher in aller Welt nun aufwändigeren Produkten wie der „Leuchttapete“ zu. In einigen Jahren werden organische Leuchtdioden möglicherweise einen Teil der Innenraumbeleuchtung stellen, sind sie doch aufgrund ihrer flachen Bauform für die Decken- und Wandmontage prädestiniert. Neben einer hohen Effizienz und einer langen Lebensdauer, spielen hier vor allem die Stabilität und Regelung der Farbe (vor allem Weisstöne) eine Rolle. Die großflächige Herstellung der OLEDs verlangt außerdem nach einer hochpräzisen Fertigung, da der kleinste Defekt ein großes Modul unbrauchbar machen kann.

Auch mit einem Markteintritt der organischen Solarzellen für Nischenanwendungen ist in den nächsten Jahren zu rechnen. Inwieweit sich Solarzellen aus organischen Materialien allerdings zur grossflächigen Energieversorgung eignen werden, ist zum heutigen Tage noch offen. Konkurrenz erhalten die potentiell flexiblen und einfach herzustellenden organischen Materialsysteme vor allem von druckbaren Silizium-Pasten, mit denen sich die Herstellung von amorphen Silizium-Solarzellen deutlich vereinfacht. Eine ähnlich Technik wird derzeit auch für Solarzellen aus Kupfer-Indiumdiselenid diskutiert.

Damit Solarzellen aus organischen Materialien wirtschaftlich konkurrenzfähig werden, wird ständig über die Verbesserung und Beschleunigung der Produktionsprozesse nachgedacht. Auch hier ist nach wie vor offen, ob Vakuumprozesse oder aber die Flüssigphasenabscheidung die wirtschaftlichere Alternative sind. Wenn es gelingt, organische Bauelemente im großen Maßstab über Druckverfahren herzustellen, so ist sicherlich fraglich, ob teure Vakuumprozesse preiswerter sein können. Auf der anderen Seite würden die Kosten eines Vakuumprozesses bei hinreichend großem Durchsatz gegenüber den Materialkosten in den Hintergrund treten.

Bedingt durch die nach wie vor niedrigen Effizienzen der Bauelemente und das Fehlen effizienter Absorber im nahen Infrarot wird die Frage, ob sich diese Solarzellen zu einem Massenprodukt entwickeln werden, zuallererst in den Chemielaboren der Welt bei der Suche nach besseren Materialien entschieden.

Auf Seiten der Bauelementarchitektur einer organischen Solarzelle hebt sich aufgrund der spektral eingeschränkten Absorption der organischen Materialien immer stärker das Konzept der Tandemsolarzelle ab. Während diese Arbeit entstand, gab es neben den hier präsentierten Ergebnissen weitere Veröffentlichungen zu diesem Thema [114, 11, 115, 118, 119, 120]. Bei den derzeit diskutierten Tandemzellenarchitekturen spielen sowohl die flüssigprozessierbaren als auch die vakuumsublimierbaren Materialsysteme eine Rolle. Die derzeit beste monolithisch verschaltete organische Tandemsolarzelle weist eine Effizienz von  $\eta=6,5\%$  auf [120]. Es werden aber auch andere Architekturen als die monolithische Verschaltung, wie beispielsweise gefaltete Tandemsolarzellen, diskutiert [119].

Ein großer Kostenfaktor bei der Herstellung von organischen Solarzellen wie sie derzeit im Labor gefertigt werden, ist die Anode aus Indium-Zinnoxid. Daher wird es in Zukunft eine wesentliche Aufgabe sein, dieses durch alternative Materialien oder Materialsysteme zu ersetzen.

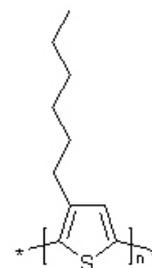
In Zeiten der Klimaerwärmung und der Verknappung fossiler Energieträger steht den Solarzellen eine sonnige Zukunft bevor. Wenn für die Kernprobleme der Forschung an organischen Solarzellen in den nächsten Jahren zuverlässige Lösungen entwickelt, so wird auch diese Technologie ihren wirtschaftlichen Anteil am Solarzellenmarkt erringen können.

## A Materialverzeichnis

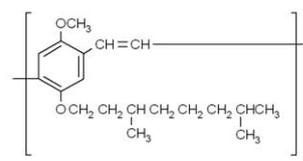
In diesem Abschnitt findet sich eine Verzeichnis der Materialien, die in dieser Arbeit benutzt oder referenziert wurden. Die Materialien sind dabei nach flüssigprozessierbaren Stoffen und aufdampfbar Small Molecules sortiert. Viele Small Molecules sind jedoch ebenso gut aus der Flüssigphase abzuscheiden.

### A.1 Polymere

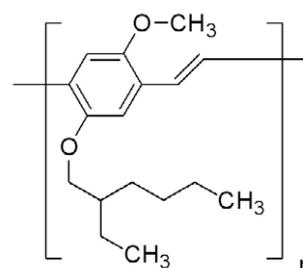
Trivial-Name	<b>P3HT</b>
Name	<b>Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)</b>
Cas-Nr.	104934-50-1
Bezugsquelle	Rieke Metals
Verwendung	Absorption in OSZ
Löslichkeit	1,2-Dichlorbenzol, Toluol
Bemerkungen	Reinheit: Electronic Grade



Trivial-Name	<b>MDMO-PPV</b>
Name	<b>Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]</b>
Cas-Nr.	177716-59-5
Bezugsquelle	Sigma Aldrich
Verwendung	Emission in PLEDs, Absorption in OSZ
Löslichkeit	Toluol
Bemerkungen	-

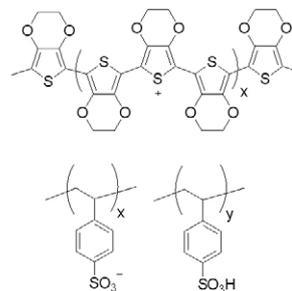


Trivial-Name	<b>MEH-PPV</b>
Name	<b>Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]</b>
Cas-Nr.	138184-36-8
Bezugsquelle	Sigma Aldrich
Verwendung	Emission in PLEDs, Absorption in OSZ
Löslichkeit	1,2-Dichlorbenzol
Bemerkungen	$M_n=150.000-200.000$



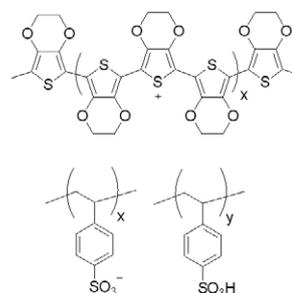
Trivial-Name **PEDOT:PSS, Baytron P VP AI 4083**  
Name **Poly(3,4-ethyldioxythiophene):  
poly(styrenesulfonate)**

Cas-Nr. 155090-83-8  
Bezugsquelle H.C. Starck  
Verwendung Lochtransport  
Löslichkeit Wasser  
Bemerkungen -



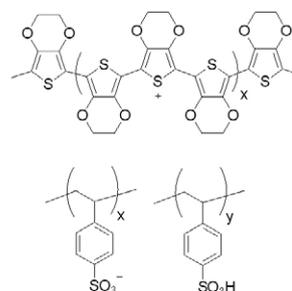
Trivial-Name **PEDOT:PSS, Baytron PH 500**  
Name **Poly(3,4-ethyldioxythiophene):  
poly(styrenesulfonate)**

Cas-Nr. 155090-83-8  
Bezugsquelle H.C. Starck  
Verwendung Lochtransport  
Löslichkeit Wasser  
Bemerkungen Mischungsverhältnis PEDOT  
zu PSS 1:6, Leitfähigkeit bis  
zu 500 S/cm



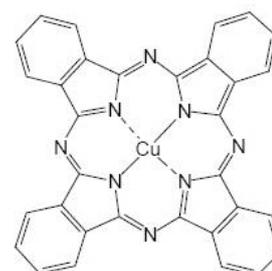
Trivial-Name **PEDOT:PSS, Orgacon EL-P3040**  
Name **Poly(3,4-ethyldioxythiophene):  
poly(styrenesulfonate)**

Cas-Nr. 155090-83-8  
Bezugsquelle Agfa  
Verwendung Lochtransport  
Löslichkeit unbekannt  
Bemerkungen Sehr viskos, hoch-leitfähig

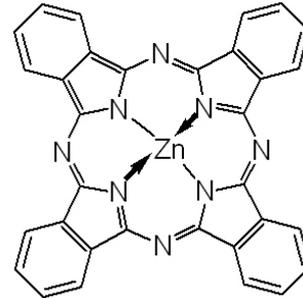


## A.2 Small Molecules

Trivial-Name **CuPc**  
Name **Kupfer(II)-Phthalocyanin**  
Formel  $C_{32}H_{16}CuN_8$   
Cas-Nr. 147-14-8  
 $m_{Mol}$  576,07 u  
Bezugsquelle Sigma-Aldrich / Sensient  
Verwendung Absorption in OSZ, Lochin-  
jektion OLEDs  
Bemerkungen -



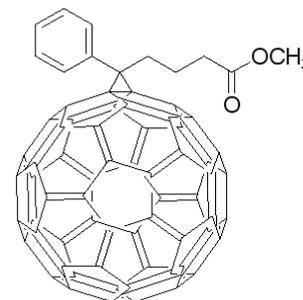
Trivial-Name **ZnPc**  
 Name **Zink-Phthalocyanin**  
 Formel  $C_{32}H_{16}ZnN_8$   
 Cas-Nr. 14320-04-8  
 $m_{Mol}$  577,91 u  
 Bezugsquelle Sigma-Aldrich  
 Verwendung Absorption in OSZ  
 Bemerkungen -



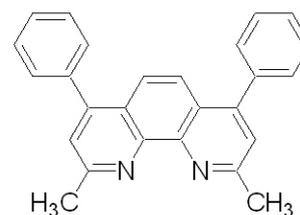
Trivial-Name **C<sub>60</sub>**  
 Name **Buckminsterfulleren**  
 Formel  $C_{60}$   
 Cas-Nr. 99685-96-8  
 $m_{Mol}$  720,64 u  
 Bezugsquelle Sigma-Aldrich  
 Verwendung Absorption in OSZ,  
 Elektronen-Transport in  
 OSZ  
 Bemerkungen Schmelzpunkt > 280°C



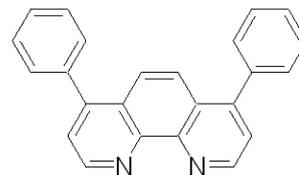
Trivial-Name **PCBM**  
 Name **[6,6]-Phenyl-C61-butyric-acid-methyl-ester**  
 Formel  $C_{72}H_{14}O_2$   
 Cas-Nr. 160848-21-5  
 $m_{Mol}$  910,88 u  
 Bezugsquelle Nano-C, Solenne  
 Verwendung Absorption in OSZ,  
 Elektronen-Transport in  
 OSZ  
 Bemerkungen -



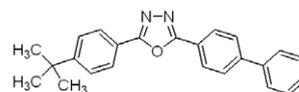
Trivial-Name **BCP, Bathocuproin**  
 Name **2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline**  
 Formel  $C_{26}H_{20}N_2$   
 Cas-Nr. 4733-39-5  
 $m_{Mol}$  360,45 u  
 Bezugsquelle Sigma-Aldrich  
 Verwendung Loch- & Exzitonen-Blocker  
 Bemerkungen -



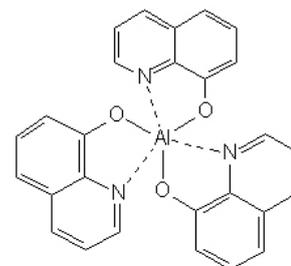
Trivial-Name **BPhen, Bathophenanthrolin**  
 Name **4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline**  
 Formel  $C_{24}H_{16}N_2$   
 Cas-Nr. 1662-01-7  
 $m_{Mol}$  332,40 u  
 Bezugsquelle Sigma-Aldrich  
 Verwendung Loch- & Exzitonen-Blocker  
 Bemerkungen -



Trivial-Name **BuPBD**  
 Name **2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole**  
 Formel  $C_{24}H_{22}N_2O$   
 Cas-Nr. 15082-28-7  
 $m_{Mol}$  354,44 u  
 Bezugsquelle Sigma-Aldrich  
 Verwendung Elektronenleiter  
 Bemerkungen -



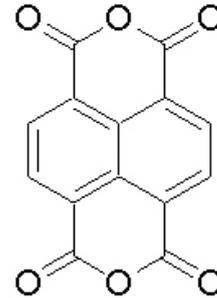
Trivial-Name **Alq<sub>3</sub>**  
 Name **Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum**  
 Formel  $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$   
 Cas-Nr. 2085-33-8  
 $m_{Mol}$  459,43 u  
 Bezugsquelle Syntec-Sensient, Sigma-Aldrich  
 Verwendung Matrix-Material, Elektronenleiter  
 Bemerkungen -



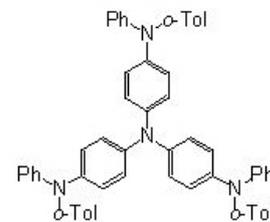
Trivial-Name **PTCBI**  
 Name **Bisbenzimidazo[2,1-a:1',2'-b']anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-6,11-dione**  
 Formel  $C_{36}H_{16}N_4O_2$   
 Cas-Nr. 55034-81-6, 55034-79-2  
 $m_{Mol}$  536,54 u  
 Bezugsquelle Syntec-Sensient  
 Verwendung Elektronenleiter  
 Bemerkungen Mischung cis-/trans-Isomere



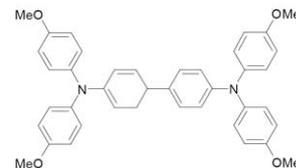
Trivial-Name	<b>NTCDA</b>
Name	<b>1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride</b>
Formel	$C_{14}H_4O_6$
Cas-Nr.	81-30-1
$m_{Mol}$	268.18 u
Bezugsquelle	Sigma-Aldrich
Verwendung	Elektronenleiter
Bemerkungen	-



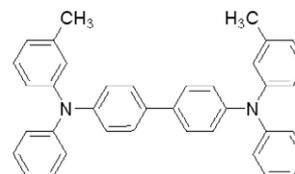
Trivial-Name	<b>MTDATA</b>
Name	<b>4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)triphenylamine</b>
Formel	$C_{57}H_{45}N_4$
Cas-Nr.	124729-98-2
$m_{Mol}$	789,03 u
Bezugsquelle	Syntec-Sensient
Verwendung	Lochleiter, Elektronenblocker
Bemerkungen	-



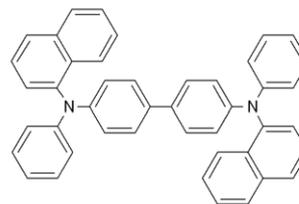
Trivial-Name	<b>MeO-TPD</b>
Name	<b>N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine</b>
Formel	.
Cas-Nr.	.
$m_{Mol}$	. u
Bezugsquelle	-
Verwendung	Lochleiter, Elektronenblocker
Bemerkungen	-



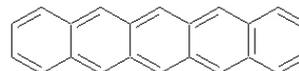
Trivial-Name	<b>TPD</b>
Name	<b>N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine</b>
Formel	$[-C_6H_4 - 4 - N(C_6H_4CH_3)C_6H_5]_2$
Cas-Nr.	65181-78-4
$m_{Mol}$	516,67 u
Bezugsquelle	Sigma-Aldrich
Verwendung	Lochleiter
Bemerkungen	-



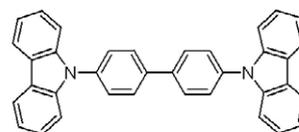
Trivial-Name **NPB,  $\alpha$ -NPD**  
 Name **N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-  
 benzidine**  
 Formel  $C_{44}H_{32}N_2$   
 Cas-Nr. 123847-85-8  
 $m_{Mol}$  588.74 u  
 Bezugsquelle Syntec-Sensient  
 Verwendung Lochleiter  
 Bemerkungen -



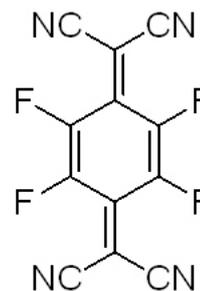
Trivial-Name **Pentacen**  
 Name **Pentacen**  
 Formel  $C_{22}H_{14}$   
 Cas-Nr. 135-48-8  
 $m_{Mol}$  278.35 u  
 Bezugsquelle -  
 Verwendung Transportschicht  
 Bemerkungen Formt Einkristalle, hohe  
 Leitfähigkeit



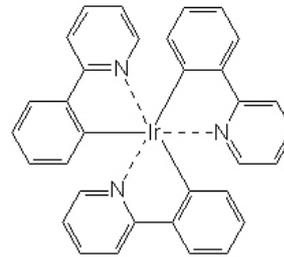
Trivial-Name **CBP**  
 Name **4,4'-Bis(9-carbazolyl)-1,1'-biphenyl /  
 4,4'-N, N'-Dicarbazole-1,1'-biphenyl**  
 Formel  $C_{36}H_{24}N_2$   
 Cas-Nr. 58328-31-7  
 $m_{Mol}$  484,59 u  
 Bezugsquelle Syntec-Sensient  
 Verwendung Matrix-Material  
 Bemerkungen -



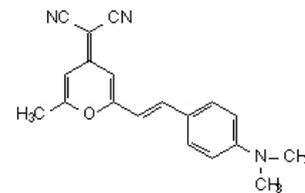
Trivial-Name **F<sub>4</sub>TCNQ**  
 Name **(2,3,5,6-Tetrafluoro-2,5-  
 cyclohexadiene-1,4-  
 diylidene)dimalononitrile /  
 7,7,8,8-Tetracyano-2,3,5,6-  
 tetrafluoroquinodimethane**  
 Formel  $C_{12}F_4N_4$   
 Cas-Nr. 29261-33-4  
 $m_{Mol}$  276,15 u  
 Bezugsquelle Sigma-Aldrich  
 Verwendung Starker Elektronenakzeptor  
 Bemerkungen Dotiermaterial für p-Dot.



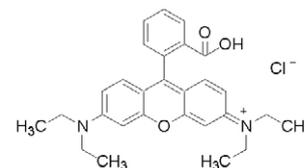
Trivial-Name **Ir(ppy)<sub>3</sub>**  
 Name **Iridium,**  
**tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]**  
 Formel C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>IrN<sub>3</sub>  
 Cas-Nr. 94928-86-6  
 m<sub>Mol</sub> 654,78 u  
 Bezugsquelle Syntec-Sensient  
 Verwendung Grüner phosphoreszenter  
 Farbstoff  
 Bemerkungen -



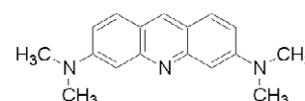
Trivial-Name **DCM**  
 Name **4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran**  
 Formel C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O  
 Cas-Nr. 51325-91-8  
 m<sub>Mol</sub> 303,36 u  
 Bezugsquelle Lambda-Chrome  
 Verwendung Roter Farbstoff  
 Bemerkungen -



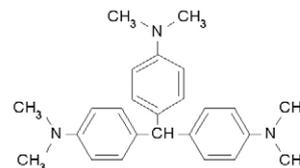
Trivial-Name **Rhodamin B**  
 Name **Tetraethylrhodamine**  
 Formel C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>C<sub>1</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Cas-Nr. 81-88-9  
 m<sub>Mol</sub> 479,01 u  
 Bezugsquelle Acros, Sigma-Aldrich  
 Verwendung Farbstoff, n-Dot. von C<sub>60</sub>  
 Bemerkungen -



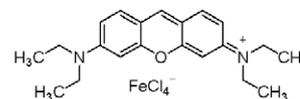
Trivial-Name **Acridine Orange Base (AOB)**  
 Name **Acridine Orange Base**  
 Formel C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>C<sub>1</sub>N<sub>3</sub>  
 Cas-Nr. 489-38-2  
 m<sub>Mol</sub> 265,36 u  
 Bezugsquelle Sigma-Aldrich  
 Verwendung Farbstoff, n-Dot. von C<sub>60</sub>  
 Bemerkungen -



Trivial-Name	<b>Leucocrystal Violet (LCV)</b>
Name	<b>4,4',4''-Methyldynetris(N,N-dimethylaniline)</b>
Formel	$\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$
Cas-Nr.	603-48-5
$m_{\text{Mol}}$	373,53 u
Bezugsquelle	Acros
Verwendung	Farbstoff, n-Dot. von $\text{C}_{60}$
Bemerkungen	-



Trivial-Name	<b>Pyronin B</b>
Name	<b>Pyronin B</b>
Formel	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_2$
Cas-Nr.	2150-48-3
$m_{\text{Mol}}$	1042,22 u
Bezugsquelle	-
Verwendung	Farbstoff, n-Dot. von $\text{C}_{60}$
Bemerkungen	-



### A.3 Tabellarische Aufstellung von HOMO/LUMO-Werten

In der folgenden Tabelle sind Literatur-Werte für HOMOs und LUMOs wichtiger organischer Materialien zusammengestellt. Da in der Literatur teilweise signifikante Unterschiede zu finden sind, werden ggf. zu einzelnen Materialien mehrere Werte angegeben.

Material	LUMO (eV)	HOMO (eV)	Bandlücke (eV)	Quelle
Alq3	3,0	5,7	2,7	[121]
BCP	3,5	7,0	3,5	[43, 61]
BCP	3,0	6,5	3,5	[45]
BPhen	2,4	6,1	3,7	[122]
BPhen	3,0	6,4	3,4	[2]
C <sub>60</sub>	4,5	6,2	1,7	[43, 61, 45]
C <sub>60</sub>	3,8	6,1	2,3	[123]
CBP	2,6	5,9	3,3	[124]
CBP	2,8	6,1	3,3	[125]
CuPc	3,5	5,2	1,7	[43, 61]
CuPc	3,6	5,3	1,7	[45]
F <sub>16</sub> CuPc	4,8	6,3	1,5	[126]
F <sub>4</sub> TCNQ	5,24	8,34	3,1	[57]
Ir(ppy) <sub>3</sub>	2,4	5,4	3,0	[2]
MTDATA	1,9	5,1	3,2	[46]
NPB	2,2	5,2	3,0	[121]
NPB	2,3	5,2	2,9	[46]
BuPBD	2,6	6,2	3,6	[127]
BuPBD	2,4	5,9	3,5	[42]
BuPBD	2,6	6,3	3,7	[128]
PbPc	3,2	5,3	2,1	[129]
PCBM	3,75	6,1	2,4	[130]
TPD	2,2-2,4	5,4-5,5	3,2	[42]
TPD	2,4	5,4-5,5	3,0	[128]
MeO-TPD	1,9	5,1	3,2	[2]
PTCBI	4,4	6,1	1,7	[61]
SnPc	4,0	5,2	1,2	[45]
SnPc	3,2	5,3	2,1	[129]
Spiro-TAD	2,4	5,4	3,0	[2]
TAZ	2,6	6,6	4,0	[2]
TCTA	2,7	5,9	3,2	[2]
TiOPc	4,0	5,7	1,7	[131]
TPBi	2,8	6,2	3,4	[121]
ZnPc	3,78	5,17	1,39	[132]
MDMO-PPV	2,8	5,3	2,5	[123]
P3HT	3,53	5,2	1,7	[130]
PEDOT		5,2		[23]
PEDOT		5,3		[61]
PEDOT	2,4	5,2		[133]
PVK	2,3	5,7	3,4	[132]

## A.4 Komplexe Brechungsindizes für optische Simulationen

Die folgende Tabelle zeigt die in den optischen Simulationen benutzten komplexen Brechungsindizes  $n+ik$ .

Material	$\lambda$	400	450	500	550	600	650	700	Ref.
P3HT:PCBM (1:1)	n	1,70	1,60	1,90	2,10	0,52	0,45	0,35	[134]
	k	0,26	0,40	0,57	0,35	0,20	0,00	0,00	*1
CuPc	n	2,00	1,80	1,65	1,50	1,40	1,80	2,10	[135]
	k	0,20	0,15	0,00	0,10	0,75	0,65	0,60	[135]
C <sub>60</sub>	n	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	
	k	0,20	0,22	0,15	0,07	0,05	0,02	0,00	[136]
CuPc:C <sub>60</sub> (1:1)	n	2,00	1,90	1,80	1,75	1,70	1,90	2,05	*2
	k	0,20	0,19	0,07	0,08	0,40	0,31	0,30	*2
MTDATA	n	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	
	k	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	*3
BPhen	n	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	[137]
	k	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	*3
ITO	n	1,98		1,87		1,75			
	k	0,01		0,05		0,05			
PEDOT:PSS	n	1,54			1,48				
	k	0,02			0,02				
Kalzium	n	0,59		0,60		0,64		0,68	[138]
	k	1,40		2,00		2,30		2,75	[138]
Aluminium	n	0,40	0,49	0,62	0,76	0,97	1,24	1,55	
	k	3,92	4,32	4,80	5,32	6,00	6,60	7,00	

(\*1) gemessen für ein Mischungsverhältnis von 1:0,9. Die Referenz-Schicht wurde bei 800 U/min mit dem Spincoater appliziert und nicht thermisch nachbehandelt. Bei Verwendung anderer Herstellungs-Parameter sind teilweise deutliche Abweichungen der Daten zu erwarten.

(\*2) Da keine Werte für das Materialgemisch CuPc:C<sub>60</sub> existieren, wurden die Werte für die beiden zugrunde liegenden Substanzen behelfsweise gemittelt.

(\*3) Die Materialien können aufgrund ihrer großen Bandlücke im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrum als transparent angenommen werden (keine Absorption).

Die Brechungsindizes dotierter Schichten (MTDATA:F<sub>4</sub>TCNQ, CuPc:F<sub>4</sub>TCNQ und BPhen:Li) werden in Ermangelung anderer Daten mit den Werten der Matrixmaterialien angesetzt.

## B Verzeichnisse

### Abbildungsverzeichnis

1	(a) Der geschätzte Markt für organische Elektronik im Jahr 2027, aufgeteilt nach den Anteilen der verschiedenen Technologien. (b) Der territoriale Absatzmarkt im Jahr 2007 [1]. . . . .	1
2	Typische organische Halbleiter: (a) MeH-PPV, (b) Kupfer(II)-Phthalocyanin und (c) Pentacen. . . . .	5
3	(a) Räumliche Anordnung der Atomorbitale des Kohlenstoff-Atoms, (b) bei der $sp^2$ -Hybridisierung werden aus einem s- und zwei p-Orbitalen drei Hybridorbitale, die in einer Ebene liegen. . . . .	6
4	(a) In einem Ethen-Molekül überlappen die vormals $p_z$ -Orbitale benachbarter Atome und bilden ein $\pi$ -Orbital. (b) $\pi$ -Orbitale können sich über mehrere Atome eines Moleküls hinweg erstrecken. . . . .	7
5	Das $\pi$ -Orbital erstreckt sich über die gesamte Polymerkette, hier dargestellt am Polymer P3HT. . . . .	9
6	Beispiele für Small Molecules, die Ihren Einsatz in organischen Solarzellen und Leuchtdioden finden. Auch hier wechseln sich Doppel- und Einfachbindungen ab. . . . .	10
7	Die Austrittsarbeiten der Elemente in eV [28]. Grün gefärbte Elemente besitzen eine niedrige Austrittsarbeit und werden daher bevorzugt für Elektroneninjektion bzw. -extraktion benutzt. Rot gefärbte Elemente besitzen eine hohe Austrittsarbeit. Sie finden ihre Verwendung bei der Lochinjektion bzw. -extraktion. . . . .	11
8	a) Energieniveaus von Metall und (organischem) Halbleiter vor dem Kontakt, b) im Moment des Kontaktes und c) nach Angleichen der Ladungen. Es bildet sich eine Barriere aus, wenn das Fermi-niveau des Halbleiters oberhalb der Austrittsarbeit des Metalls liegt. Ist das Fermi-niveau des Halbleiters geringer als die Austrittsarbeit des Metalls, so bildet sich der in d) gezeigte Bandverlauf. [21] . . . . .	12
9	(a) Eine MTDATA-Schicht hindert die Elektronen am Verlassen des Bauelementes in Richtung Anode, während Löcher weitgehend ungehindert die Anode erreichen. (b) Eine BCP-Schicht hindert umgekehrt die Löcher an der Rekombination mit Elektronen in der Kathode, während es für Elektronen nahezu keine Barriere bildet. . . . .	13
10	Bathophenanthroline (BPhen). . . . .	14
11	Die kationischen Farbstoffe Rhodamin B (RhB), Leuko Kristall Violett (LCV) und Acridine Orange Base (AOB). . . . .	16
12	Zink-Phthalocyanin (ZnPc), MeO-TPD und der starke Elektronen-Akzeptor $F_4TCNQ$ . . . . .	17
13	Die Lochleiter und Elektronenblocker MTDATA und MeO-TPD. . . . .	17

14	Das Prinzip einer Bilayer Heterojunction („Zweischicht-Heteroübergang“). Exzitonen diffundieren zur Grenzschicht, um dort durch den Übergang eines Elektrons oder Lochs auf ein anderes Material zu dissoziieren. (a) Schematischer Querschnitt durch die Solarzellen, (b) Banddiagramm [58]. . . . .	18
15	Das Prinzip einer Bulk Heterojunction („Misch-Heterostruktur“). Exzitonen dissoziieren am Ort der Entstehung, Ladungsträger müssen durch das Geflecht der Materialien abgeführt werden. (a) Schematischer Querschnitt durch die Solarzellen, (b) Banddiagramm [58]. . . . .	19
16	Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Eine Stromquelle liefert den Photostrom $I_{sc}$ , $D_1$ bestimmt den Dunkelstrom und $D_2$ repräsentiert die Rekombinationsverluste an Störstellen. $R_S$ und $R_P$ stellen den Serien- bzw. Parallelwiderstand dar. . . . .	20
17	(a) Die UI-Kennlinie einer Solarzelle entspricht im Wesentlichen einer um den Photostrom nach unten verschobenen Dunkelkennlinie einer Diode. (b) Wichtige Kennzahlen einer Solarzelle. . . . .	22
18	Die ideale Solarzelle besitzt einen verschwindenden Serienwiderstand und einen unendlichen Parallelwiderstand (1). (2) Kennlinie im Falle eines endlichen Parallelwiderstandes. (3) Kennlinie im Falle eines erhöhten Serienwiderstandes. [72] . . . . .	23
19	Vergleich der Sonnenspektren AM 1,5 nach ASTM und CIE85. . . . .	24
20	Vergleich der Sonnenspektren nach ASTM mit unterschiedlichem Air-Mass-Index. . . . .	25
21	Absorption einiger gängiger Materialien der organischen Photovoltaik im Vergleich zum Sonnenspektrum ASTM global. . . . .	26
22	Tandemsolarzellen: (a) Schematische Schichtaufbau, (b) Banddiagramm, (c) UI-Kennlinien der Subzellen, (d) UI-Kennlinie der Tandemzelle. . . . .	28
23	Beispiel für einen Aufbau und das dazugehörige Banddiagramm einer einfachen Polymer-LED aus dem Lochleiter PEDOT:PSS und dem rot emittierenden Polymer MDMO-PPV. . . . .	29
24	Banddiagramm einer aufwändigeren Aufdampf-OLED. Die Emitterschicht wird von Ladungsträger-Blockschichten umgeben. Ladungstransportschichten führen die Ladungsträger in das Bauelement-Innere. Die gestrichelten Linien beschreiben das Donatorniveau von Cs (Austrittsarbeit) bzw. das Akzeptorniveau (LUMO) von $F_4TCNQ$ . . . . .	30
25	Der Förster-Transfer am Beispiel von DCM dotiertem $Alq_3$ . (a) Der Förster-Transfer ist umso effizienter, je mehr das Emissionsspektrum des Matrixmaterials (Host) und das Absorptionsspektrum des Dotanden (Guest) überlappen. (b) Energieschema des Förster-Transfers. Angeregte Exzitonen im Matrixmaterial relaxieren auf den energetisch günstigsten Zustand, werden dann auf den Dotanden übertragen und rekombinieren dort schließlich strahlend. . . . .	31
26	Banddiagramm einer vakuumsublimierten OLED mit doppelter Emissionsschicht nach [2]. . . . .	32
27	Vereinfachtes Energieschema eines $\pi$ -konjugierten Moleküls oder Polymers mit grundlegenden Elektronenübergängen nach [19]. . . . .	32

28	Die Emissionsspektren der Triplett-Emitter Ir(ppy) <sub>3</sub> (grün), Bis(2-phenylchinolin)-1,3-pentandionate-iridium-complex (orange) und Bis-(1-(4'-tert.-butyl-phenyl)-isochinolin)-1,3-pentandionate-iridium-complex (rot). . . . .	33
29	Die CIE 1931 Normwertfarbtafel. Auf dem äußeren Bogen sind die spektral reinen Farben von Blau über Grün und Gelb bis Rot aufgetragen. Die Farbsättigung nimmt bis zur Mitte des Dreiecks bei den Koordinaten (0,33/0,33) hin ab („unbunt“). . . . .	34
30	Die Normspektralwertfunktionen. $\bar{y}$ entspricht dabei der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tageslicht $V(\lambda)$ . . . . .	35
31	Layout des Reinraumlabor am LTI. Die Prozessstationen eines organischen Halbleiterbauelements sind nummeriert. . . . .	37
32	Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymersolarzellen. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) Beschichtung mit PEDOT:PSS, (d) Beschichtung aktive Schicht, (e) Freilegen des Anodenkontaktes und (f) Deposition der Kathode. Substratgröße: 16×16 mm <sup>2</sup> . . . . .	40
33	Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten vakuumprozessierten Solarzellen. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) ITO-Kanten-Passivierung mit einem transparenten Lack, (d) Verdampfung der aktiven Schicht durch eine Schattenmaske und (e) Deposition der Kathode. Substratgröße: 16×16 mm <sup>2</sup> . . . . .	40
34	Schematischer Querschnitt durch eine OLED oder OSC. a) Beim Aufdampfen dünner organischer Schichten (typ. < 100 nm) auf eine vergleichsweise dicke ITO-Schicht (125 nm) entstehen Kurzschlüsse an der Strukturierungskante des ITO. b) Kurzschlüsse können durch die Passivierung der Kante mit Fotolack vermieden werden. . . . .	41
35	Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten vakuumprozessierten OLEDs. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) ITO-Kanten-Passivierung mit einem transparenten Lack, (d) Verdampfung der aktiven Schicht durch eine Schattenmaske, (e) Deposition der Kathode und (f) Verkapselung. Substratgröße: 25×25 mm <sup>2</sup> . . . . .	42
36	Architektur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymer-OLEDs. (a) ITO-Substrat, (b) strukturiertes ITO, (c) Beschichtung mit PEDOT:PSS, (d) Beschichtung aktive Schicht, (e) Freilegen des Anodenkontaktes und (f) Deposition der Kathode. Eine Verkapselung ist analog zur Verkapselung von Aufdampf-OLEDs möglich. Substratgröße: 25×25 mm <sup>2</sup> . . . . .	42
37	(a) Photo einer aufgedampften OLED mit CBP:Ir(ppy) <sub>3</sub> als Emitterschicht im Messaufbau. (b) Durch geeignete Strukturierung des Passivierungslackes lässt sich nahezu jede Form einer leuchtenden Fläche herstellen. . . . .	43
38	Ermittelte Abhängigkeit der Schichtdicke von P3HT:PCBM von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spincoaters. . . . .	46
39	Beim Rakeln wird der Nassfilm durch einen dünnen Schlitz zwischen der Rakel und dem Substrat aufgetragen. Zur fehlerfreien Applikation des Films wird beim Ziehen der Rakel immer eine Flüssigkeitswalze vor dem Applikator her geschoben. . . . .	48

40	(a) Hochvakuum-Aufdampfanlage Typ Lesker Spectros und (b) Innenraum des Rezipienten mit vier organischen Effusionsquellen. . . . .	49
41	Schematischer Aufbau des Messplatzes zum Charakterisieren von OLEDs, OSCs und OPDs. . . . .	54
42	Aufbau zur Kalibration des Spektrometers für (a) den OLED-Messaufbau und (b) die Kontrollmessungen der Beleuchtungsstärke des Solarsimulators. . . . .	56
43	Spektrum des Oriel 300 W-Solarsimulators und der Metallhalogenid-Lampe Philips Master Color CDM-R/830 im Vergleich mit dem Sonnenspektrum AM1,5 global nach CIE85. . . . .	58
44	Messaufbau mit Beleuchtung durch (a) die Lampe Philips Master Color CDM-R/830 und (b) den Solarsimulator. . . . .	58
45	Benutzeroberfläche zum Zusammenstellen von Messungen. . . . .	61
46	(a) Dynamische Struktur zur Abbildung einer komplexen Messung. (b) Schematische Darstellung eines einzelnen Messobjektes. . . . .	63
47	Benutzeroberfläche des Messprogramms und Darstellung der gemessenen Graphen. . . . .	65
48	Interaktive, direkte Steuerung der Messgeräte zur schnellen Evaluierung von Bauelementen. . . . .	66
49	Bestimmung des Oberflächenwiderstandes durch Vier-Punkt-Messung. Sind alle vier Messspitzen äquidistant auf einer Geraden angeordnet, so vereinfacht sich die Berechnung des Oberflächenwiderstandes einer unendlich ausgedehnten Schicht. . . . .	67
50	Vergleich der (a) UI-Kennlinien und der (b) Absorptionsspektren unterschiedlich schnell getrockneter Solarzellen (Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/200 nm Al). Abweichende Absorptionseigenschaften deuten auf andere Morphologien des Mischsystems hin. . . . .	70
51	UI-Kennlinien von Polymersolarzellen bei der Abscheidung des Absorbers aus Toluol und 1,2-Dichlorbenzol. . . . .	71
52	Aus 1,2-Dichlorbenzol (a) und Toluol (b) hergestellte Absorberschichten unter dem Elektronenmikroskop. . . . .	71
53	Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messung an P3HT:PCBM. Beim ersten Erhitzen des Gemischs über 100°C wird Energie zur Umordnung der Moleküle aufgenommen. . . . .	72
54	Einfluss thermischer Behandlung auf die Leistungsdaten einer Polymersolarzelle (Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/200 nm Al) bei Variation der Temperatur. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Leistungsdaten einer typischen unbehandelten Solarzelle. . . . .	74
55	Einfluss auf die Leistungsdaten einer Polymersolarzelle (Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/200 nm Al) durch thermische Behandlung bei 135°C und unterschiedlicher Behandlungsdauer. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Leistungsdaten einer typischen unbehandelten Solarzelle. . . . .	75

56 (a) UKennlinien von Solarzellen aus Glas/125 nm ITO/PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/150 nm Al mit unterschiedlich dicken PEDOT:PSS-Schichten. (b) Dünnere PEDOT:PSS-Schichten führen zu höheren Solarzellen-Effizienzen. Eine geringere Schichtdicke wurde hier durch Verdünnung der PEDOT:PSS-Lösung mit Wasser erreicht. . . . . 79

57 Die simulierte Absorption einer Solarzelle aus Glas/125 nm ITO/PEDOT:PSS/200 nm P3HT:PCBM/50 nm Ca/150 nm Al in Abhängigkeit der PEDOT:PSS-Schichtdicke im Vergleich zur Absorption von P3HT. . . . . 80

58 Leitfähigkeiten verschiedener PEDOT:PSS-Varianten auf Glas. Die Zugabe von langsam verdampfenden Lösungsmitteln (DMSO) kann die Leitfähigkeit der Schicht erhöhen. Die Zugabe des Tensids Surfynol oder von Alkohol verbessert die Benetzung. Grüne Punkte markieren gute, gelbe mittelmäßige und rote schlechte Benetzung. . . . . 81

59 Strukturierung einer PEDOT:PSS-Anode mit einem Sauerstoff-Plasma. (a) Deposition der PEDOT:PSS-Schicht, (b) der applizierte PEDOT:PSS-Film wird durch eine aufliegende Metallmaske geschützt, die zu entfernenden Bereiche liegen offen, (c) das Plasma „brennt“ das freiliegende PEDOT:PSS weg, (d) die strukturierte PEDOT:PSS-Anode, (e) die vollständige Solarzelle. 82

60 Kennlinien und Probenlayout von Solarzellen in unterschiedlichem Abstand zur PEDOT:PSS-Kontaktierung: Solarzelle I  $\hat{=}$  12 mm, Solarzelle II  $\hat{=}$  8 mm und Solarzelle III  $\hat{=}$  4 mm. . . . . 83

61 (a) Bis zu einer Dicke von ca. 15 nm nimmt die Blockwirkung der BCP-Schicht und damit die Solarzellen-Effizienz zu. Darüberhinaus erreichen die Elektronen die Kathode nicht mehr. (b) Variation der Schichtdicke von CuPc in einer Bilayer Heterojunction mit einer C<sub>60</sub>-Schichtdicke von 10 nm. Die optimale CuPc-Schichtdicke liegt bei ca. 30 nm. . . . . 85

62 Kennlinie der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzelle basierend auf einer Bilayer Heterojunction unter Beleuchtung mit der Metallhalogenid-Lampe:  $\eta=1,9\%$ ,  $U_{oc}=521\text{ mV}$ ,  $j_{sc}=5,9\text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=61\%$ . Aufbau der Zelle: Glas/125 nm ITO/20 nm PEDOT:PSS/40 nm CuPc/30 nm C<sub>60</sub>/12 nm BCP/50 nm Ca/200 nm Al. . . . . 86

63 Banddiagramm der in dieser Arbeit durch Aufdampfen hergestellten Bulk Heterojunction Solarzellen. . . . . 87

64 Die optimale Schichtdicke der CuPc:C<sub>60</sub>-Mischschicht beträgt bei einem molaren Verhältnis von 1:1 etwa 40 nm. Die Effizienz wird hauptsächlich vom Photostrom des Bauelementes bestimmt. . . . . 88

65 Die besten Solarzellen werden bei der Bulk im Gegensatz zur Bilayer Heterojunction lediglich mit einer ca. 8 nm dicken BCP-Schicht erzielt. . . . . 90

66 (a) Kennlinie der vakuumprozessierten Bulk Heterojunction Solarzelle mit der besten Effizienz im Rahmen dieser Arbeit:  $\eta = 1,9\%$ ,  $U_{oc} = 388\text{ mV}$ ,  $j_{sc} = 11,8\text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 34\%$ . (b) Kennlinie der PIN Bulk Heterojunction Solarzelle:  $\eta = 0,7\%$ ,  $U_{oc} = 347\text{ mV}$ ,  $j_{sc} = 4,3\text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=38\%$ . . . . . 92

67	Die Elektronenleiter (a) BuPBD, (b) BPhen:Li, (c) PTCBi, (d) C <sub>60</sub> , (e) Alq <sub>3</sub> und der (f) Exzitonen-/Lochblocker BCP. . . . .	93
68	(a) Die Verwendung des Exzitonenblockers BCP verringert die Effizienz einer P3HT:PCBM-Solarzelle (Messungen unter der Metallhalogenid-Lampe). (b) Diese Abnahme basiert im Wesentlichen auf einer Reduktion des Zellstromes. . . . .	95
69	Auswirkungen einer Lithium dotierten BPhen-Schicht (n-Dotierung) zwischen der absorbierenden P3HT:PCBM-Schicht und der Aluminium-Kathode auf (a) die Effizienz und (b) die Leerlaufspannung bzw. den Kurzschlussstrom. Die Messungen wurden unter Beleuchtung mit der Metallhalogenid-Lampe durchgeführt. . . . .	96
70	(a) Effizienz der Solarzellen mit einer BuPBD-Schicht in Abhängigkeit der Dicke des Elektronenleiters gemessen unter der Metallhalogenid-Lampe. (b) Kennlinie einer P3HT:PCBM-Solarzelle mit einer zusätzlichen elektronenleitenden Schicht aus BuPBD. Die Leerlaufspannung wird signifikant erhöht. . . . .	97
71	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aufgedampften BuPBD-Schichten auf einer P3HT:PCBM-Solarzelle. (a) Eine typische, inhomogene, 20 nm dicke Schicht, (b) BuPBD formt auf Glas Kristalle, (c) und (d) nach 24 Stunden haben sich aus der BuPBD-Schicht Kristalle gebildet. . . . .	98
72	(a) U/I-Kennlinien von thermisch behandelten Solarzellen mit unterschiedlicher BuPBD-Konzentration. Das Ausheizen der Zellen erfolgte vor der Deposition der Aluminium-Kathode. (b) Das Verhalten der Leerlaufspannung und des Kurzschlussstromes von vor- und nachgeheizten P3HT:PCBM:BuPBD-Solarzellen in Abhängigkeit der BuPBD-Beimischung. 101	101
73	REM-Aufnahme einer P3HT:PCBM:BuPBD-Schicht auf einem ITO/PEDOT:PSS-Substrat. Der BuPBD-Zusatz beträgt 10%. Es ist weder eine Entmischung noch eine Kristallisation des BuPBD zu beobachten. 102	102
74	Laminieren von Solarzellen. (a) ITO-Substrate, (b) Strukturierung der Elektroden im ITO, (c) Beschichtung der Elektroden mit PEDOT:PSS und (d) dem Absorber bzw. der PCBM:RhB-Mischung, (e) Aufeinanderlaminieren der beiden Substrate. . . . .	103
75	UI-Kennlinie der hier vorgestellten semitransparenten Solarzellen. Abgesehen von der Herstellung der ITO-Substrate sind die Zellen vollständig flüssigprozessiert. . . . .	104
76	Vergleich von vier laminierten semitransparenten Solarzellen. Die erste Spalte zeigt eine Fotografie der Solarzellen, die zweite Spalte zeigt die gleichen Bilder grafisch nachbearbeitet und die dritte Spalte das Ergebnis der LBIC-Messungen. . . . .	105
77	Gemessene Absorptionseigenschaften einer P3HT:PCBM- bzw. CuPc/C <sub>60</sub> -Zelle im Vergleich zur Tandemzelle. . . . .	107
78	(a) Banddiagramm und (b) Schichtaufbau der Tandemzelle. Die Polymerzelle ist blau, die Aufdampfungszelle rot und die Rekombinationszone gelb hinterlegt. . . . .	108

79	(a) Kennlinien je einer P3HT:PCBM- bzw. CuPc/C <sub>60</sub> -Zelle gemessen unter der Metallhalogenid-Lampe, (b) Kennlinien der Tandemzellen mit verschiedenen P3HT:PCBM-Schichtdicken. Die Addition der Leerlaufspannungen auf 1 V belegt die korrekte Funktionsweise der Tandemzelle. . . . .	109
80	Simulation der spektralen Lichtverteilung in den Tandemsolarzellen. (a) Eine CuPc/C <sub>60</sub> - auf einer P3HT:PCBM-Subzelle. (b) Invertierte Struktur mit der P3HT:PCBM- auf der CuPc:C <sub>60</sub> -Solarzelle. . . . .	111
81	(a) Banddiagramm und (b) Schichtaufbau der invertierten Tandemzelle. . .	112
82	Vergleich der Kennlinien von invertierten Tandemsolarzellen mit unterschiedlichen PEDOT:PSS-Derivaten. . . . .	113
83	Banddiagramm des hier verwendeten Referenzsystems, das in dieser oder abgewandelter Form oft in der Literatur beschrieben wird. . . . .	115
84	Kenngößen der Referenz-OLED aus 125 nm ITO/5 nm CuPc/70 nm NPB/20 nm CBP:Ir(ppy) <sub>3</sub> /20 nm Alq <sub>3</sub> /50 nm Ca/200 nm Al. . . . .	116
85	Banddiagramm einer in dieser Arbeit hergestellten OLED mit einer Einsatzspannung von 2,8 V. . . . .	117
86	Vergleich der Leistungsdaten von OLEDs mit Emissionsschichten aus MTDATA:Ir(ppy) <sub>3</sub> , BCP:Ir(ppy) <sub>3</sub> und der Doppelemissionsschicht aus MTDATA:Ir(ppy) <sub>3</sub> /BCP:Ir(ppy) <sub>3</sub> . Die Dotierkonzentration beträgt in allen drei Fällen 8 gew%. . . . .	118
87	Leistungsdaten von OLEDs mit einer Doppelemissionsschicht aus MTDATA:Ir(ppy) <sub>3</sub> /BCP:Ir(ppy) <sub>3</sub> bei variierenden Dotierkonzentrationen. .	119
88	Einfluss der BCP-Schichtdicke auf die Effizienz einer OLED. Trotz geringeren Stromes bei dickeren BCP-Schichten steigt die Effizienz der OLED aufgrund des verringerten Lumineszenzquenchings durch die Kathode. . . .	120
89	OLEDs mit einer BPhen- anstelle einer BCP-Schicht sind deutlich effizienter.	121

## Tabellenverzeichnis

1	Zertifizierte organische Solarzellen im Vergleich mit einer Auswahl anorganischer Bauelemente [12]. . . . .	2
2	Vergleich der Beweglichkeiten von Ladungsträgern (in cm <sup>2</sup> /Vs) in organischen und anorganischen Halbleitern. . . . .	8
3	Leitfähigkeit verschiedener kationisch dotierter Elektronenleiter. . . . .	15
4	Gegenüberstellung der physikalischen und der lichttechnischen Messgrößen einer Lichtquelle [97]. . . . .	36
5	Lithographie-Prozess zur Strukturierung von ITO-Substraten mit dem Positiv-Fotolack ma-P 1215. . . . .	44
6	Prozess zur Kantenpassivierung von ITO-Substraten mit dem Negativ-Fotolack SU-8 (der Prozess wurde gegenüber den Herstellerempfehlungen angepasst). . . . .	45
7	Anzusteuernde Geräte und Klassifizierung. . . . .	59
8	Abgeleitete Messobjekte und ihre Klassifizierung. . . . .	60

9	Kathoden für Polymerzellen mit ihren Austrittsarbeiten $\Phi_a$ , unter der Metallhalogenid-Lampe gemessenen Leerlaufspannungen $U_{oc}$ sowie Beobachtungen bei der Präparation und den Messungen. . . . .	76
10	Kenngrößen von Polymersolarzellen mit einer reinen PEDOT:PSS-Anode (Baytron PH 500). . . . .	84
11	Kenngrößen von Aufdampfzellen mit Zwischenschichten für den Ladungsträgertransport. . . . .	89
12	Elektrische Eigenschaften der Hybrid-Tandemzelle und den zugrunde liegenden Einzel-Solarzellen auf Basis von P3HT bzw. CuPc. Die angegebenen Werte wurden unter der Metallhalogenid-Lampe gemessen und über vier, acht bzw. sechs Messwerte gemittelt. . . . .	108

## Literatur

- [1] Raghu Das and Peter Harrop. Organic & Printed Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2007-2027, 2007.
- [2] Gufeng He, Martin Pfeiffer, Karl Leo, Michael Hofmann, Jan Birnstock, Robert Pudlich, and Josef Salbeck. High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers. *Applied Physics Letters*, 85(17):3911, 2004.
- [3] Rico Meerheim, Karsten Walzer, Martin Pfeiffer, and Karl Leo. Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers. *Applied Physics Letters*, 89:061111, 2006.
- [4] Sony. Sony Launches World's First OLED TV. Pressemitteilung, 2007.
- [5] Seiko Epson. Epson Develops Long-life OLED Display System Capable of Reproducing 'The Ultimate Black'. Pressemitteilung, 2007.
- [6] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A.J. Heeger. Thermal Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials*, 15:1617, 2005.
- [7] M. Rayes-Rayes, K. Kim, and D.L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly-(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)-C61 blends. *Applied Physics Letters*, 87:083506-1, 2005.
- [8] Kyungkon Kim. Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 90, 2007.
- [9] Jiangeng Xue, Soichi Uchida, Barry P. Rand, and Stephen R. Forrest. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Applied Physics Letters*, 84(16):3013, 2004.

- 
- [10] J. Xue, S. Uchida, P. Rand, and S.R. Forrest. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 85(23):5757, 2004.
- [11] A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, and P.W.M. Blom. Solution-Processed Organic Tandem Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 16:1897, 2006.
- [12] Martin A. Green<sup>1</sup>, Keith Emery, David L. King, Yoshihiro Hishikawa, and Wilhelm Warta. Solar Cell Efficiency Tables (Version 29). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15, 2007.
- [13] Bundesministerium für Bildung und Forschung. 360 Millionen Euro für Revolution in der Photovoltaik. Pressemitteilung, 2007.
- [14] TU Dresden. Forschung an organischen Solarzellen. Pressemitteilung, 2007.
- [15] Dave Ginley. National Solar Technology Roadmap: Organic PV (Draft), 2007.
- [16] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, dritte edition, 2001.
- [17] Uli Lemmer. Vorlesung Plastic Electronics. Technical report, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [18] Christoph Waldauf, Pavel Schilinsky, Jens Hauch, and Christoph J. Brabec. Material and device concepts for organic photovoltaics: towards competitive efficiencies. *Thin Solid Films*, 451-452:503, 2004.
- [19] Joseph Shinar and Vadim Savvateev. Introduction to Organic Light-Emitting Devices. In *Organic light-emitting devices, a survey*. Springer-Verlag, New York, 2004.
- [20] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, and P.A. Cahill. Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum. *Applied Physics Letters*, 66(26), 1995.
- [21] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, fünfte edition, 1980.
- [22] L. “Bert“ Groenendaal, Friedrich Jonas, Dieter Freitag, Harald Pielartzik, and John R. Reynolds. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future. *Advanced Materials*, 12(7), 2000.
- [23] Firma H.C. Starck. <http://www.baytron.com>, 2007.
- [24] Andreas Elschner, Friedrich Jonas, Stephan Kirchmeyer, Wilfried Lövenich, Norbert Koch, Karsten Fehse, Martin Pfeiffer, Karsten Walzer, and Karl Leo. High-Conductive PEDOT/PSS for ITO-substitution in OLEDs. In *IDW-06, Proc. of the 13th Int. Display Workshop, Otsu, Japan*, 2006.

- 
- [25] S.R. Forrest. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chemical reviews*, 97(6):1793, 1997.
- [26] Xiaohui Yang, Dieter Neher, Dirk Hertel, and Thomas K. Däubler. Highly Efficient Single-Layer Polymer Electrophosphorescent Devices. *Advanced Materials*, 16(2):161, 2004.
- [27] Xiaohui Yang and Dieter Neher. Polymer electrophosphorescence devices with high power conversion efficiencies. *Applied Physics Letters*, 84(14):2476, 2004.
- [28] Herbert B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729, 1977.
- [29] Aleksandra B. Djurišić and Chung Yin Kwong. The Influence of the Electrode Choice on the Performance of Organic Solar Cells. In *Organic Photovoltaics*. CRC Press, Taylor & Francis, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, USA, 2005.
- [30] Harald Ibach and Hans Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin, fünfte edition, 1999.
- [31] S.M. Sze. *Semiconductor Devices, Physics and Technology*. John Wiley & Sons, New York, erste edition, 1985.
- [32] Andreas Klein. Halbleitergrenzflächen. Technical report, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, 2006.
- [33] John David Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, zweite edition, 1983.
- [34] Thorsten Fliessbach. *Elektrodynamik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik II*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, zweite edition, 1997.
- [35] U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey (USGS). Mineral Commodity Summaries 2007, 2007.
- [36] Russel Gaudiana, Alan Montello, and Edmund Montello. Method of preparing electrode, 2007.
- [37] L.S. Hung, C.W. Tang, and M. G. Mason. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Applied Physics Letters*, 70(2), 1997.
- [38] Vi-En Choong, Song Shi, Jay Curless, and Franky So. Bipolar transport organic light emitting diodes with enhanced reliability by LiF doping. *Applied Physics Letters*, 76(8), 2000.
- [39] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga. Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminum/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 73(19), 1998.

- [40] Zhenan Bao, Andrew J. Lovinger, and Janelle Brown. New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 120:207, 1998.
- [41] Jun Wang, Haibo Wang, Xuanjun Yan, Haichao Huang, Di Jin, Jianwu Shi, Yanhong Tang, and Donghang Yan. Heterojunction Ambipolar Organic Transistors Fabricated by a Two-Step Vacuum Deposition Process. *Advanced Functional Materials*, 16:824, 2006.
- [42] Y. Kawabe and J. Abe. Electron mobility measurement using exciplex-type organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 81(3):493, 2002.
- [43] P. Peumans and S.R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C<sub>60</sub> photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 79(1):126, 2001.
- [44] M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M.Ch. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos. On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 89:163501, 2006.
- [45] B.P. Rand, J. Xue, F. Yang, and S.R. Forrest. Organic solar cells with sensitivity extending into the near infrared. *Journal of Applied Physics*, 87:233508, 2005.
- [46] Guan-Ting Chen, Shui-Hsiang Su, and Meiso Yokoyama. Improving Electrical and Optical Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes by Using Double Buffer Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4), 2006.
- [47] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Liu. Low voltage organic electroluminescent devices using pin-structures. *Applied Physics Letters*, 80(1):139, 2002.
- [48] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, and S.R. Forrest. Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials. *Journal of Applied Physics*, 89(9):4986, 2001.
- [49] Gregor Schwartz, Karsten Fehse, Martin Pfeiffer, Karsten Walzer, and K. Leo. Highly efficient white organic light emitting diodes comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions. *Applied Physics Letters*, 89:083509, 2006.
- [50] A.G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo. Pyronin B as a donor for n-type doping of organic thin films. *Applied Physics Letters*, 82(25):4495, 2003.
- [51] Fenghong Li, Martin Pfeiffer, Ansgar Werner, Kentaro Harada, and Karl Leo. Acridine orange base as a dopant for n doping of C<sub>60</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*, 100:023716, 2006.
- [52] Fenghong Li, Ansgar Werner, Martin Pfeiffer, and Karl Leo. Leuco Crystal Violet as a Dopant for n-Doping of Organic Thin Films of Fullerene C<sub>60</sub>. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:17076, 2004.

- [53] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chemical review*, 107:1233, 2007.
- [54] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N.S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, and J. Parisi. Organic p-i-n solar cells. *Applied Physics A*, 79:1, 2004.
- [55] J. Drechsel, B. Maennig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, and H. Hoppe. Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport materials. *Applied Physics Letters*, 86:244012, 2005.
- [56] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D.M. Alloway, P.A. Lee, and N.R. Armstrong. Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels. *Organic Electronics*, 2(2):97, 2001.
- [57] Weiyang Gao and Antoine Kahn. Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study. *Applied Physics Letters*, 79(24):4040, 2001.
- [58] Johannes Junge. Organische Tandemsolarzellen. Master's thesis, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [59] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, and R.A. Pascal Jr. Charge-separation energy in films of  $\pi$ -conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters*, 327, 2000.
- [60] C.W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183, 1986.
- [61] P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693, 2003.
- [62] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270:1789, 1995.
- [63] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258:1474, 1992.
- [64] S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand, and S.R. Forrest. Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine/C<sub>60</sub> active layer. *Applied Physics Letters*, 84(21):4218, 2004.
- [65] P. Peumans, S. Uchida, and S.R. Forrest. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using smallmolecular-weight organic thin films. *Nature*, 425:158, 2003.
- [66] Sean E. Shaheen, Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, Franz Padinger, Thomas Fromherz, and Jan C. Hummelen. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 78(6):841, 2001.

- 
- [67] Harald Hoppe and N. Serdar Sariciftci. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 16:45, 2006.
- [68] Harald Hoppe, N. Serdar Sariciftci, and D. Meissner. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Optical constants of polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells*, 385:233, 2002.
- [69] Christoph J. Brabec. Organic photovoltaics:technology and market. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83:273, 2004.
- [70] Jie Liu, Yijian Shi, and Yang Yang. Solvation-Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer-Based Photovoltaic Devices. *Advanced Functional Materials*, 11(6), 2001.
- [71] Youngkyoo Kim, Stelios A. Choulis, Jenny Nelson, Donal D.C. Bradley, Steffan Cook, and James R. Durrant. Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene. *Applied Physics Letters*, 86, 2005.
- [72] Peter Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum, Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, zweite edition, 2000.
- [73] J. Cabestany and L. Castañer. Evaluation of solar cell parameters by nonlinear algorithms. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 16:2547, 1983.
- [74] Christoph Waldauf, Marcus C. Scharber, Pavel Schilinsky, Jens A. Hauch, and Christoph J. Brabec. Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications. *Journal of Applied Physics*, 99:104503, 2006.
- [75] Henry J. Snaith, Neil C. Greenham, and Richard H. Friend. The Origin of Collected Charge and Open-Circuit Voltage in Blended Polyfluorene Photovoltaic Devices. *Advanced Materials*, 16(18):1640, 2004.
- [76] Christoph J. Brabec, Antonio Cravino, Dieter Meissner, N. Serdar Sariciftci, Thomas Fromherz, Minze T. Rispens, Luis Sanchez, and Jan C. Hummelen. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 11(5):374, 2001.
- [77] C.M. Ramsdale, J.A. Barker, A.C. Arias, J.D. MacKenzie, and Richard H. Friend. The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics*, 92(8):4266, 2002.
- [78] Joachim Herrmann. *dtv-Atlas zur Astronomie*. Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, München, zehnte edition, 1990.
- [79] Albrecht Unsöld and Bodo Baschek. *Der neue Kosmos*. Springer Verlag, Berlin, sechste edition, 1999.
- [80] CIE. Solar Spectral Irradiance, Publication No. CIE 85. Technical report, Commission Internationale de L'Éclairage, 1989.

- [81] ASTM. Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. Technical report, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2003.
- [82] Eva Bundgaard and Frederik C. Krebs. Low-Band-Gap Conjugated Polymers Based on Thiophene, Benzothiadiazole, and Benzobis(thiadiazole). *Macromolecules*, 39:2823, 2006.
- [83] David Mühlbacher, Markus Scharber, Mauro Morana, Zhengguo Zhu, David Waller, Russel Gaudiana, and Christoph Brabec. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Advanced Materials*, 18(21):2884, 2006.
- [84] J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, and G.C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials*, 6, 2007.
- [85] K. Triyanaa, T. Yasudaa, K. Fujitaa, and T. Tsutsui. Tandem-type organic solar cells by stacking different heterojunction materials. *Thin Solid Films*, 477:198, 2005.
- [86] Paul A. Lane. Polyfluorene Electroluminescence. In *Organic Light Emitting Devices, A Survey*. Springer, New York, 2005.
- [87] V.G. Kozlov, V. Bulović, P.E. Burrows, M. Baldo, V.B. Khalfin, G. Parthasarathy, and S.R. Forrest. Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films. *Journal of Applied Physics*, 84(8):4096, 1998.
- [88] V. Bulović, A. Shoustikov, M.A. Baldo, E. Bose, V.G. Kozlov, M.E. Thompson, and S.R. Forrest. Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts. *Chemical Physics Letters*, 287:455, 1998.
- [89] P. Haring Bolivar, G. Wegmann, R. Kersting, M. Deussen, U. Lemmer, R.F. Mahrt, H. Bässler, E.O. Göbel, and H. Kurz. Dynamics of excitation transfer in dye doped  $\pi$ -conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, 245:534, 1995.
- [90] F. Pschenitzka and J.C. Sturm. Excitation mechanisms in dye-doped organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 79(26), 2001.
- [91] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, Berlin, erste edition, 1996.
- [92] Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, and J. L. Brédas. Singlet and Triplet Exciton Formation Rates in Conjugated Polymer Light-Emitting Diodes. *Phys. Rev. Lett.*, 84(1):131–134, Jan 2000.
- [93] Ji-Seon Kim, Peter K. H. Ho, Neil C. Greenham, and Richard H. Friend. Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: Implications for device efficiency calculations. *Journal of Applied Physics*, 88(2):1073–1081, 2000.

- 
- [94] CIE. Commission Internationale de l'Eclairage Proceedings 1931. Technical report, Commission Internationale de l'Eclairage, Cambridge, 1932.
- [95] W.D. Wright. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours. *Transactions of the Optical Society*, 30, 1928.
- [96] J. Guild. The colorimetric properties of the spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A230, 1931.
- [97] Siegfried Kokoschka. Script zur Vorlesung Grundlagen der Lichttechnik. Technical report, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [98] Bruce Lindbloom. <http://www.brucelindbloom.com>, 2007.
- [99] Zhong Zhi You and Jiang Ya Dong. Surface properties of treated ITO anodes for organic light-emitting devices. *Applied Surface Science*, 249, 2005.
- [100] B. Johnev, M. Vogel, K. Fostiropoulos, B. Mertesacker, M. Rusu, M.-C. Lux-Steiner, and A. Weidinger. Monolayer passivation of the transparent electrode in organic solar cells. *Thin Solid Films*, 488:270, 2005.
- [101] Thomas Wellinger. Efficiency Improvements of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Photovoltaic cells. Technical report, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2005.
- [102] Hung Do. Herstellung großflächiger Solarzellen. Master's thesis, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [103] Marc Stroisch. *Organische Halbleiterlaser auf Basis Photonischer Kristalle*. PhD thesis, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [104] Firma Leybold. XTC/C, XTC/2 User Guide. Bedienungsanleitung, 1997.
- [105] Aldus Corporation. TIFF, Revision 6.0, 1992.
- [106] William H. Press, William T. Vetterling, Saul A. Teukolsky, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in C++*. Cambridge University Press, Cambridge, zweite edition, 2002.
- [107] P. Fischer. Vorlesung Bauelemente und Layout, VLSI Design 03/04. Technical report, Universität Mannheim, 2003.
- [108] L.B. Valdes. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceedings of the I-R-E*, 42, 1954.
- [109] A Uhler Jr. The potentials of infinite systems of sources and numerical solutions of problems in semiconductor engineering. *The Bell System Technical Journal*, 34, 1955.
- [110] F.M. Smits. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *The Bell System Technical Journal*, 37, 1958.

- [111] Gang Li, Vishal Shrotriya, Yan Yao, and Yang Yang. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*, 98, 2005.
- [112] Martina Gerken and David A.B. Miller. Multilayer thin-film structures with high spatial dispersion. *Applied Optics*, 42(7):1330, 2003.
- [113] Thomas Stübinger and Wolfgang Brütting. Exciton diffusion and optical interference in organic donor–acceptor photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics*, 90(7), 2001.
- [114] Gilles Dennler, Hans-Jürgen Prall, Robert Koeppel, Martin Egginger, Robert Autengruber, and Niyazi Serdar Sariciftci. Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 89:073502, 2006.
- [115] Jan Gilot, Martijn M. Wienk, and Rene A.J. Janssen. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. *Applied Physics Letters*, 90:143512, 2007.
- [116] Shigeki Naka, Hiroyuki Okada, Hiroyoshi Onnagawa, and Tetsuo Tsutsui. High electron mobility in bathophenanthroline. *Applied Physics Letters*, 76(2), 2000.
- [117] Yanqing Li, Man Keung Fung, Zhiyuan Xie, Shuit-Tong Lee, Liang-Sun Hung, and Jianmin Shi. An Efficient Pure Blue Organic Light-Emitting Device With Low Driving Voltages. *Advanced Materials*, 14(18), 2002.
- [118] A.G.F. Janssen, T. Riedl, S. Hamwi, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky. Highly efficient organic tandem solar cells using an improved connecting architecture. *Applied Physics Letters*, 91, 2007.
- [119] Kristofer Tvingstedt, Viktor Andersson, Fengling Zhang, and Olle Inganäs. Folded reflective tandem polymer solar cell doubles efficiency. *Applied Physics Letters*, 91, 2007.
- [120] Jin Young Kim, Kwanghee Lee, Nelson E. Coates, Daniel Moses, Thuc-Quyen Nguyen, Mark Dante, and Alan J. Heeger. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science*, 317, 2007.
- [121] Zhang Zhi-lin, Jiang Xue-yin, Zhu Wen-qing, Zhang Bu-xin, and Xu Shao-hong. A white organic light emitting diode with improved stability. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 2001.
- [122] D.Y. Kondakov. Voltammetric study of BPhen electron-transport layer in contact with LiF/Al cathode in organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 99, 2006.
- [123] Steffi Sensfuss, Maher Al-Ibrahim, Alexander Konkin, Gulnara Nazmutdinova, Uladzimir Zhokhavets, Gerhard Gobsch, Daniel A.M. Egbe, Elisabeth Klemm, and Hans-Klaus Roth. Characterization of potential donor acceptor pairs for polymer

- solar cells by ESR, optical, and electrochemical investigations. *Proceedings of SPIE*, 5215, 2004.
- [124] Sung Hyun Kim, Jyongsik Jang, and Jun Yeob Lee. Relationship between host energy levels and device performances of phosphorescent organic light-emitting diodes with triplet mixed host emitting structure. *Applied Physics Letters*, 91, 2007.
- [125] Vadim I. Adamovich, Steven R. Cordero, Peter I. Djurovich, Arnold Tamayo, Mark E. Thompson, Brian W. D'Andrade, and Stephen R. Forrest. New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. *Organic Electronics*, 4:77, 2003.
- [126] Chongfei Shen and Antoine Kahn. Electronic structure, diffusion, and p-doping at the Au/F<sub>16</sub>CuPc interface. *Applied Physics Letters*, 90(9), 2001.
- [127] C.-H. Kim and J. Shinar. Bright small molecular white organic light-emitting devices with two emission zones. *Applied Physics Letters*, 80(12), 2002.
- [128] Jan Kalinowski, Massimo Cocchi, Piergiulio Di Marco, Waldemar Stampor, Gabriele Giro, and Valeria Fattori. Impact of high electric fields on the charge recombination process in organic light-emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33, 2000.
- [129] Yuexing Zhang, Xue Cai, Xianxi Zhang, Hui Xu, Zhongqiang Liu, and Jianzhang Jiang. Time-Dependent Density Functional Theory Studies of the Electronic Absorption Spectra of Metallophthalocyanines of Group IVA. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107, 2006.
- [130] Maher Al-Ibrahim, H.-Klaus Roth, Uladzimir Zhohavets, Gerhard Gobsch, and Steffi Sensfuss. Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 85(12), 2004.
- [131] Hisao Yanagi, Siying Chen, Paul A. Lee, Ken W. Nebesny, Neal R. Armstrong, and Akira Fujishima. Dye-Sensitizing Effect of TiOPc Thin Film on n-TiO<sub>2</sub> (001) Surface. *Journal of Physical and Chemistry*, 100, 1996.
- [132] J.C. Bernède, H. Derouiche, and V. Djara. Organic photovoltaic devices: influence of the cell configuration on its performances. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87, 2005.
- [133] Frank Nüesch, Gregory Tornare, Libero Zuppiroli, Fanshun Meng, Kongchang Chen, and He Tian. Interface modification to optimize charge separation in cyanine heterojunction photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87, 2005.
- [134] Florent Monestier, Jean-Jacques Simon, Philippe Torchio, Ludovic Escoubas, François Flory, Sandrine Bailly, Remi de Bettignies, Stéphane Guillerez, and Christophe Defranoux. Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91(5), 2007.

- [135] A.B. Djurišića, C.Y. Kwonga, T.W. Laua, W.L. Guoa, E.H. Lia, Z.T. Liub, H.S. Kwokb, L.S.M. Lamc, and W.K. Chanc. Optical properties of copper phthalocyanine. *Optics Communications*, 205, 2002.
- [136] James D. Lindberg, Rex E. Douglass, and Dennis M. Garvey. Imaginary refractive index of buckyballs. *Applied Optics*, 32(21), 1993.
- [137] Zhaoxin Wu, Liduo Wang, Gangtie Lei, and Yong Qiu. Investigation of the spectra of phosphorescent organic light-emitting devices in relation to emission zone. *Journal of Applied Physics*, 97, 2005.
- [138] C.M. Ramsdale and N.C. Greenham. The optical constants of emitter and electrode materials in polymer light-emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 2003.

## C Abkürzungen

ASTM	American Society for Testing and Materials standards
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Gew%	Gewichts-Prozent
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, valenzbandähnliche Zustandssammlung im organ. Halbleiter
HTL	Hole Transport Layer, lochleitende Schicht
HV	Hoch-Vakuum
ISC	Inter System Crossing
LBIC	Light Beam Induced Current
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals, Linearkombination von Orbitalen
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, leitungsbandähnliche Zustandssammlung im organ. Halbleiter
Mol%	Mol-Prozent, molarer bzw. molekularer Anteil
MPP	Maximum Power Point, Arbeitspunkt mit maximaler Leistung einer Solarzelle
OLED	Organic Light Emitting Diode, Organische Leuchtdiode
OPD	Organic Photodetector, Organischer Photodetektor
OSC	Organic Solar Cell, Organische Solarzelle
PIN	Schichtfolge: <b>p</b> -dotiert, <b>i</b> ntrinsisch, <b>n</b> -dotiert
PLED	Polymer Light Emitting Diode
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCLC	Space Charge Limited Current, Raumladungsbegrenzter Strom
SMU	Source Measure Unit
TCO	Transparent Conducting Oxide
Vol%	Volumen-Prozent

## D Formelsymbole

$d$	(nm)	Schichtdicke
$E_F$	(eV)	Ferminiveau
$E_\lambda$	(W/(m <sup>2</sup> nm))	spektrale Energiedichte
FF	(%)	Füllfaktor
$I_{MPP}$	(mA)	Strom am Maximum Power Point
$I_{sc}$	(mA)	Short circuit current, Kurzschlussstrom
$j_{sc}$	(mA/cm <sup>2</sup> )	Short circuit current density, Kurzschlussstromdichte
$k$	(1/s)	Rate
$k_{mg/ml}$	(mg/ml)	Konzentration eines Materials in Lösung
$L$	(cd/m <sup>2</sup> )	Leuchtdichte
$n$	(1)	Idealitätsfaktor
$n_\lambda$	(1)	Anzahl der Photonen der Wellenlänge $\lambda$
( $n, k$ )		komplexer Brechungsindex
$R_P$	( $\Omega$ )	Parallelwiderstand
$R_S$	( $\Omega$ )	Serienwiderstand
$R_0$	(nm)	Förster-Transfer-Radius
$R_\square$	( $\Omega_\square$ )	Oberflächenwiderstand
( $R, G, B$ )		Farbwerte im Adobe-RGB Farbraum
( $r, g, b$ )		normierte Farbwerte im Adobe-RGB Farbraum
$\Delta t$	(s)	Integrationszeit
$U$	(U/min)	Rotationsgeschwindigkeit
$U_{oc}/V_{oc}$	(V)	Open circuit voltage, Leerlaufspannung
$U_{MPP}$	(V)	Spannung am Maximum Power Point
$V(\lambda)$		spektrale Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges
$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$		standardisierte Normspektralwertfunktion
( $X, Y, Z$ )		Normfarbwerte
$\eta$	(%)	Effizienz einer Solarzelle
$\lambda$	(nm)	Wellenlänge
$\mu_e$	(cm <sup>2</sup> /Vs)	Elektronenbeweglichkeit
$\mu_h$	(cm <sup>2</sup> /Vs)	Löcherbeweglichkeit
$\rho$	( $\Omega$ cm)	spezifischer Widerstand
$\Phi$	(lm)	Lichtstrom
$\Phi_a$	(eV)	Austrittsarbeit
$\Phi_e$	(W)	Strahlungsleistung
$\Phi_{e\lambda}$	(W/nm)	spektrale Strahlungsleistung
$\phi(\lambda)$		spektrale Strahlungsfunktion
$\tau$	(s)	Lebensdauer
$\Omega/\square$		„Ohms per square“, Einheit des Flächenwiderstandes

## E Betreute Arbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Diplom- und Studienarbeiten betreut. Die angegebenen Jahreszahlen beziehen sich auf das Abgabedatum der jeweiligen Arbeit.

- **Lateral strukturierte organische Fotodioden**  
Heiko Schultz, Diplomarbeit (Elektrotechnik), 2005
- **Efficiency Improvements of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Photovoltaic cells**  
Thomas Wellinger, Studienarbeit (Elektrotechnik), 2005
- **Effizienzsteigerung von Polymersolarzellen**  
Clemens Wall, Studienarbeit (Maschinenbau), 2005
- **Optimierung von weißen organischen Leuchtdioden**  
Simon Bubel, Diplomarbeit (Elektrotechnik), 2006
- **Organische Tandemsolarzellen**  
Johannes Junge, Diplomarbeit (Physik), 2006
- **Entwicklung von Röntgendetektoren aus lumineszenten Partikeln und organischen Halbleitern**  
Rohan Dreyer, Diplomarbeit (Physik), 2007
- **Morphologie von Polymersolarzellen**  
Dietmar Kohler, Diplomarbeit (Physik), 2007
- **Herstellung von großflächigen Solarzellen**  
Hung Do, Masterarbeit (Elektrotechnik), 2007
- **Organische Solarzellen und Leuchtdioden**  
René Webinger, Praktikum (Elektrotechnik, FH Fulda), 2007
- **Optimierung organischer Tandemsolarzellen**  
Jürgen Silbereisen, Diplomarbeit (Elektrotechnik), 2007
- **Flüssigprozessierte, semitransparente organische Solarzellen**  
Gerhard Balthasar, Studienarbeit (Elektrotechnik), 2008
- **Bau eines Sublimationsofens zur Reinigung organischer Materialien**  
Johannes Sartiono, Studienarbeit (Maschinenbau), 2008
- **PEDOT:PSS als Ersatz für ITO-Anoden in organischen Solarzellen**  
Florian Stenzel, Studienarbeit (Maschinenbau), 2008



## F Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer für die Möglichkeit, am Lichttechnischen Institut meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen. Insbesondere habe ich es immer geschätzt, selbständig und eigenverantwortlich arbeiten zu können.

Frau Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée danke ich für die Übernahme des Koreferats und den damit verbundenen Aufwand.

Christian Kayser, Thorsten Feldmann und Claudia Major danke ich für den vorbildlichen Betrieb des Reinraums, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Hervorheben möchte ich die stets gute Zusammenarbeit mit meinen Diplomanden und Studienarbeitern, namentlich Johannes Junge, Thomas Wellinger, Jürgen Silbereisen, Hung Do, Dietmar Kohler, Gerhard Balthasar, René Webinger, Johannes Sartiono, Florian Stenzel, Clemens Wall, Heiko Schultz und Simon Bubel. Ohne Euch hätten wir die organischen Bauelemente niemals so weit ausbauen können. Das gleiche gilt auch für alle HiWis, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, Martin Janich, Sebastian Valouch und Andreas Pütz.

Ein besonderer Dank geht an unsere sehr patienten Kollegen der Werkstatt, Mario Sütsch, Hans Vögele und Klaus Ochs, die uns bei technischen Problemen oftmals schnell und unkompliziert aus der Patsche geholfen haben. Auch unser Glasbläser, Bernd Kleiner, ist hier zu nennen. Herzlichen Dank auch an unsere guten Seelen aus dem Sekretariat, Astrid Dittrich, Hermine Henkel und Claudia Holeisen für die hervorragende organisatorische Arbeit und das Behalten den Überblicks über die Rechnungen und Projekte.

Ich danke meinen Mit-Doktoranden Sven Schellinger, Marc Stroisch, Martin Punke, Ulf Geyer, Jan Brückner, Boris Riedel, Christian Gärtner, Sabine Peters und Julian Hauß sowie allen anderen Kollegen am Lichttechnischen Institut für die gute Zusammenarbeit und das immer hervorragende Arbeitsklima. Besonders hervorheben möchte ich Felix Glöckler, der eine große Unterstützung bei den optischen Simulationen war.

Erik Ahlswede und Jonas Hanisch vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Stuttgart danke ich für die gute Zusammenarbeit, die Hilfe bei den LBIC- und SIMS-Messungen, viele fruchtbare Diskussionen und viele nette Stunden beim Abendprogramm auf Konferenzen.

Benjamin Schmidt-Hansberg und Wilhelm Schabel vom Institut für thermische Verfahrenstechnik danke ich für das Bereitstellen einer DSC-Messung, Andrej Vincze vom SIMSlab ILC Bratislava für die SIMS-Messungen an unseren P3HT:PCBM-Proben.

Man kann nicht gut arbeiten, wenn man nicht von Zeit zu Zeit die grauen Zellen ein wenig lüftet. In diesem Sinne danke ich Unai Baquero, Julian Skrotzki, Bernd Ebenhoch, Marcel Engel und Moritz Seyfried für viele spannende und lustige Freizeitaktivitäten in

dieser Zeit.

Zu guter Letzt bedanke ich mich herzlich bei meiner Mutter und meinen engsten Freunden, Marc und Sabine Streit, Daniel Platz, Christian Mackenrodt, René Webinger, Simon Alles, Markus Schuster und allen anderen, für die fortwährende moralische Unterstützung. Ihr habt einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.





Organische Leuchtdioden (OLEDs) und Solarzellen haben in den letzten Jahren aufgrund Ihrer potentiell kostengünstigen Herstellung ein großes Interesse in der Forschung und in der Industrie geweckt. In dieser Arbeit werden flüssigprozessierte und vakuumsublimierte Ladungstransportschichten für organische Halbleiterbauelemente erforscht, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf den n- und p-dotierten Materialsystemen liegt. Diese Schlüsseltechnologie erlaubt die Verwendung von nahezu beliebigen Elektrodenmaterialien - darunter auch druckbare Polymerelektroden. Während elektrisch dotierte Transportschichten gewöhnlich nur in vakuumprozessierten Bauelement-Architekturen zum Einsatz kommen, wird hier auch ihre Rolle in Polymersolarzellen untersucht. Auf Basis dieser Transportschichten werden vielfältige Bauelementarchitekturen wie Tandemsolarzellen, transparente Solarzellen und effiziente OLEDs diskutiert, hergestellt und charakterisiert.